



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Recubrimientos nanoestructurados de Ti-W-Si-N depositados mediante la técnica de co-sputtering magnetrón reactivo**

**Hugo Alejandro Macías Ramírez**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2020

# **Recubrimientos nanoestructurados de Ti-W-Si-N depositados mediante la técnica de co-sputtering magnetrón reactivo**

**Hugo Alejandro Macías Ramírez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctorado en Ingeniería – ciencia y tecnología de materiales**

Director:

Ph.D. John Jairo Olaya Florez

Codirector:

Ph.D. Fis. Willian Aperador Chaparro Ph.D.

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies y Nanomateriales

Grupo de Investigación:

Análisis de Fallas, Integridad y Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2020

---

*(Dedicatoria o lema)*

*A cada uno de los integrantes de mi hermosa familia, en especial a mi querida esposa Vivian y a mi hijo Alejandro.*



## Agradecimientos

Quiero dar un agradecimiento muy especial a cada uno de los miembros de mi familia, por su apoyo y palabras de ánimo cuando lo necesitaba.

Al Doctor Jhon Jairo Olaya, por su asesoría y acompañamiento en este proceso. Al Doctor William Aperador por sus valiosos aportes. Al Doctor Luis Yate, Al doctor Emerson Coy. A Marco Möller.

A mis compañeros de estudio: Ana María Guzmán, Samir Vanegas, Williams Hincapié, Jaime Pérez, Jesús Manuel, Claudia Mejía, Claudia España, Fabio Vallejo, Leidy Julieta, Estrella Borja. Por sus aportes y comentarios para el desarrollo de esta tesis.

Agradecimientos especiales a Hilda, Pilar, Orlando, Nahia, Oier por abrirme las puertas de su hogar durante mi estancia de investigación y hacerme sentir como en casa.

También quiero agradecer al personal de apoyo de los laboratorios de la Universidad Nacional, en especial a Fredy, John, Julieth, Miriam y John Pavas entre otros. Por sus conocimientos y oportuna colaboración para la culminación de este trabajo.

Esta investigación se realizó gracias al soporte tecnológico de la Universidad Nacional de Colombia. También se hace el reconocimiento al centro de investigación cooperativa en Biomateriales, CIC biomaGUNE. Igualmente, a la Universidad de San Buenaventura, Bogotá, a la Universidad Militar Nueva Granada y al centro de nanobiomédica de la Universidad Adam Mickiewicz.



## Resumen

En la presente investigación se estudiaron las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de recubrimientos de TiWSiN. Los recubrimientos se depositaron por el proceso de co-sputtering reactivo utilizando equipos con una configuración de dos y tres blancos. Se fabricaron recubrimientos bajo cuatro condiciones diferentes: i) modificando el contenido de silicio (TiWSi<sub>x</sub>N); ii) variando el contenido de nitrógeno (TiWSiN<sub>x</sub>); iii) aplicando el método Taguchi para encontrar condiciones óptimas de depósito; y iv) utilizando las condiciones óptimas encontradas, variando el contenido de silicio y nitrógeno. También se depositaron recubrimientos comparativos de TiWSi, TiWN, TiSiN y WSiN. Los recubrimientos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y nanoindentación. Se evidenció que el silicio y el nitrógeno tienen efectos importantes en la microestructura, composición química y morfología que inciden en las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de los recubrimientos. Se lograron durezas de 26GPa, bajas tasas de desgaste y bajos coeficientes de fricción. Sin embargo, las propiedades electroquímicas no presentaron un comportamiento significativamente superior al del sustrato.

**Palabras clave:** co-sputtering, recubrimientos nanoestructurados, TiWSiN, dureza, desgaste, corrosión.

---

## Abstract

This thesis studied the mechanical, tribological and electrochemical properties of TiWSiN thin films. The thin films were deposited by reactive magnetron co-sputtering using equipment of two and three targets. Films were produced under four different conditions: i) by modifying the silicon content ( $\text{TiWSi}_x\text{N}$ ); ii) varying the nitrogen content ( $\text{TiWSiN}_x$ ); iii) applying the Taguchi method to find optimal deposition conditions; and iv) under the optimal conditions found, varying the silicon and nitrogen content. Comparative coatings of TiWSi, TiWN, TiSiN and WSiN were also deposited. The coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and nanoindentation. It was found that silicon and nitrogen have effects on the microstructure, chemical composition and morphology, which affect the mechanical, tribological and electrochemical properties of the thin films. Hardness of 26GPa was achieved, as well as low wear rates and low friction coefficients. However, the electrochemical properties did not show improved behavior in comparison with the substrate.

**Keywords:** co-sputtering, nanostructured thin films, TiWSiN, hardness, wear, corrosion

---

# Contenido

	PÁG.
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....</b>	<b>5</b>
1.1 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS Y NANOCOMPOSITOS .....	5
1.2 EXPLICACIÓN DE LA DUREZA EN LOS NANOCOMPOSITOS .....	6
1.3 RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING) .....	9
1.3.1 <i>Sputtering con magnetrón</i> .....	11
1.3.2 <i>Sputtering reactivo</i> .....	12
1.3.3 <i>Co-sputtering</i> .....	13
1.3.4 <i>Efecto de la energía en el proceso de sputtering</i> .....	14
1.3.5 <i>Crecimiento de los recubrimientos</i> .....	15
1.3.6 <i>Esfuerzos residuales</i> .....	18
1.4 NITRUROS METÁLICOS DE TRANSICIÓN .....	19
1.4.1 <i>Nitruros intersticiales</i> .....	20
1.4.2 <i>Nitruro de Titanio</i> .....	23
1.4.3 <i>Nitruro de Tungsteno</i> .....	25
1.4.4 <i>Nitruros covalentes</i> .....	26

1.4.5	Nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ).....	26
1.5	MÉTODO TAGUCHI PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	28
1.6	ESTADO DEL ARTE.....	30
1.7	OBJETIVOS DE LA TESIS.....	37
<b>2.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
2.1	MATERIALES.....	39
2.1.1	Acero AISI 316L.....	39
2.1.2	Acero AISI M2.....	40
2.1.3	Preparación de los sustratos.....	40
2.2	DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	41
2.2.1	Configuración CSMR-2B.....	42
2.2.2	Configuración CSMR-3B.....	43
2.3	TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN.....	44
2.3.1	Difracción de rayos X.....	44
2.3.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	45
2.3.3	Microscopio electrónico de barrido.....	46
2.3.4	Microscopía de fuerza atómica.....	47
2.3.5	Nanoindentación.....	49
2.3.6	Ensayo de desgaste y fricción.....	51
2.3.7	Perfilometría.....	52

---

2.3.8	<i>Adherencia de recubrimientos</i> .....	54
2.3.9	<i>Métodos para el análisis de la corrosión</i> .....	55
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>61</b>
3.1	RECUBRIMIENTOS DE TiWSi, TiWN, TiSiN Y WSiN .....	61
3.1.1	<i>Análisis de composición química</i> .....	62
3.1.2	<i>Análisis de microestructura</i> .....	65
3.1.3	<i>Análisis de morfología</i> .....	67
3.1.4	<i>Propiedades mecánicas</i> .....	69
3.2	RECUBRIMIENTOS DE TiWSiN <sub>x</sub> .....	69
3.2.1	<i>Análisis de composición química de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub></i> .....	70
3.2.2	<i>Análisis de microestructura de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub></i> .....	73
3.2.3	<i>Análisis de morfología de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub></i> .....	76
3.2.4	<i>Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub></i> .....	78
3.2.5	<i>Propiedades tribológicas de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub></i> .....	79
3.3	RECUBRIMIENTOS TiWSi <sub>x</sub> N .....	86
3.3.1	<i>Análisis de composición química de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N</i> .....	86
3.3.2	<i>Análisis de microestructura de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N</i> .....	90
3.3.3	<i>Análisis de morfología de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N</i> .....	92
3.3.4	<i>Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N</i> .....	93
3.3.5	<i>Propiedades tribológicas de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N</i> .....	95

---

3.3.6	<i>Propiedades térmicas de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N.....</i>	<i>101</i>
3.4	RECUBRIMIENTOS DE TiWSiN CON EL MÉTODO TAGUCHI .....	107
3.4.1	<i>Análisis de microestructura.....</i>	<i>109</i>
3.4.2	<i>Análisis de composición química.....</i>	<i>112</i>
3.4.3	<i>Análisis de morfología .....</i>	<i>116</i>
3.4.4	<i>Propiedades mecánicas .....</i>	<i>118</i>
3.4.5	<i>Propiedades tribológicas.....</i>	<i>121</i>
3.4.6	<i>Propiedades electroquímicas .....</i>	<i>124</i>
3.4.7	<i>Condiciones óptimas de depósito .....</i>	<i>125</i>
3.5	RECUBRIMIENTOS DE TiWSiN EN CONDICIÓN ÓPTIMA.....	128
3.5.1	<i>Recubrimientos de TiWSiN en condición óptima variando la relación de flujo de nitrógeno ..</i>	<i>129</i>
3.5.2	<i>Recubrimientos de TiWSiN en condición óptima variando la potencia del blanco de silicio....</i>	<i>156</i>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>173</b>
4.1	CONCLUSIONES.....	173
4.2	RECOMENDACIONES .....	175

## Lista de figuras

	PÁG.
Figura 1-1. Tipos de nanoestructuras en nanocompositos: (a) columnar, (b) nanogranos rodeados por un tejido de otra fase, (c) nanogranos con diferente orientación cristalográfica y (d) nanocapas.....	7
Figura 1-2. Dureza del recubrimiento en función del tamaño de grano “d”.....	8
Figura 1-3. Efecto del choque de partículas en el proceso de sputtering.....	9
Figura 1-4. Esquema del proceso de sputtering magnetrón: (a) balanceado y (b) desbalanceado.....	11
Figura 1-5. Esquema del proceso de sputtering reactivo.....	13
Figura 1-6. Esquema del proceso de co-sputtering.....	14
Figura 1-7. Modelo de zonas de estructura de Thornton.....	17
Figura 1-8. Materiales cerámicos según su tipo de enlace químico.....	21
Figura 1-9. Ejemplo de estructura cristalina de un mononitruro (TiN).....	22
Figura 1-10. Modelo de los orbitales de enlace del nitruro de titanio en el plano (100)...	24
Figura 2-1. Configuración co-sputtering magnetrón reactivo de dos blancos (CSMR-2B): (a) fotografía, (b) esquema operativo del equipo y (c) montaje real de los dos blancos..	42
Figura 2-2. Sistema co-sputtering magnetrón reactivo de tres blancos (CSMR-3B) .....	43
Figura 2-3. Esquema básico del funcionamiento del DRX.....	44

Figura 2-4. Estructura básica de funcionamiento de un SEM.....	46
Figura 2-5. Esquema básico del microscopio de fuerza atómica.....	47
Figura 2-6. Esquema del procedimiento de nanoindentación según el método de Oliver-Pharr.....	49
Figura 2-7. Esquema de un perfil de indentación según el método de Oliver-Pharr.....	50
Figura 2-8. Diagrama esquemático del ensayo de bola sobre disco.....	51
Figura 2-9. Esquema de funcionamiento de un perfilómetro óptico.....	53
Figura 2-10. Esquema del ensayo de adhesión.....	54
Figura 2-11. Reacciones electroquímicas de un sistema sustrato-recubrimiento en un medio corrosivo.....	56
Figura 2-12. Representación del principio de funcionamiento de EIS.....	57
Figura 2-13. Esquema celda electroquímica para ensayos de corrosión.....	58
Figura 2-14. Esquema funcional de horno de oxidación cíclica.....	59
Figura 3-1. Composición química relativa en at.% de los recubrimientos de TiSiN, TiWSi, TiWN, WSiN.....	62
Figura 3-2 Espectros XPS de alta resolución: (a) W 4f, (b) Ti 2p, (c) N 1s y (d) Si 2p para los recubrimientos de TiWSi, TiSiN, WSiN y TiWN. ....	63
Figura 3-3 Patrones de difracción de los recubrimientos de TiWSi, TiSiN, WSiN y TiWN. ....	65
Figura 3-4 Imagen superficial (AFM) de los recubrimientos de: (a) TiSiN, (b) TiWN, (c) WSiN y (d) TiWSi.....	67
Figura 3-5 Sección transversal de los recubrimientos de: (a) TiSiN, (b) TiWN, (c) WSiN y (d) TiWSi.....	68

---

Figura 3-6: Composición química del recubrimiento en función de la relación de flujo de nitrógeno. ....	71
Figura 3-7 Espectros XPS de alta resolución para los elementos de: (a) N 1s, (b) W 4f, y (c) Ti 2p, d) Si 2p.....	71
Figura 3-8 Patrones de difracción de los recubrimientos de TiWSiN <sub>x</sub> . ....	74
Figura 3-9 Sección transversal (SEM) e imagen superficial (AFM) de los recubrimientos de TiWSiN <sub>x</sub> .....	77
Figura 3-10 Dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos de TiWSiN <sub>x</sub> . ....	78
Figura 3-11 Sección transversal e imagen superficial de la huella de nano-desgaste. ...	80
Figura 3-12 Huellas de desgaste de los recubrimientos depositados con diferentes relaciones de flujo de nitrógeno: (a) 4.8%, (b) 9.1%, (c) 16.7% y (d) 33.3%. ....	81
Figura 3-13 Espectro SEM/EDS de las huellas de desgaste en las muestras depositadas a diferentes relaciones de flujo: (a) 4.8% y (b)16.7%.....	83
Figura 3-14 Análisis SEM/EDS de las bolas de alúmina utilizadas en el ensayo de desgaste de los recubrimientos depositados con relaciones de flujo de: (a) 4.8% y (b) 16.7%. ....	84
Figura 3-15. Coeficiente de fricción en función de la relación de flujo de nitrógeno. ....	85
Figura 3-16. Evolución de la composición de los recubrimientos en función de la densidad de corriente de depósito. ....	87
Figura 3-17. Espectros de alta resolución: (a) N 1s, (b) W 4f, (c) Ti 2p y (d) Si 2p.....	87
Figura 3-18. Patrones de difracción de rayos X obtenidos con diferentes densidades de corriente. ....	90
Figura 3-19. Imágenes representativas de la sección transversal de los recubrimientos de TiWSi <sub>x</sub> N depositados con (a) 0mA/cm <sup>2</sup> , (b) 2.47mA/cm <sup>2</sup> y (c) 4.32mA/cm <sup>2</sup> . ....	92

- Figura 3-20. Imágenes representativas de la topografía registrada por los recubrimientos depositados con (a)  $0\text{mA/cm}^2$ , (b)  $2.47\text{mA/cm}^2$  y (c)  $4.32\text{mA/cm}^2$ . ..... 93
- Figura 3-21. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSixN: (a) dureza en función de la profundidad relativa de indentación y (b) dureza y módulo elástico en función de la relación de contenidos Si/N. .... 94
- Figura 3-22. Tasa de desgaste de los recubrimientos en función de la densidad de corriente del blanco de silicio. .... 95
- Figura 3-23. Imágenes SEM representativas de las zonas de desgaste de los recubrimientos depositados con (a)  $0.93\text{mA/cm}^2$ , (b)  $2.47\text{mA/cm}^2$  y (c)  $4.32\text{mA/cm}^2$ . ..... 96
- Figura 3-24. Composición y morfología de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados con (a)  $0\text{mA/cm}^2$ , (b)  $1.85\text{mA/cm}^2$  y (c)  $3.08\text{mA/cm}^2$ . .... 98
- Figura 3-25. Evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos durante el ensayo de desgaste. .... 100
- Figura 3-26. Evolución del cambio de peso por unidad de área ( $\text{mg/cm}^2$ ) de las muestras, luego de 31, 46, 100, 150 y 300 ciclos de oxidación. .... 101
- Figura 3-27. Patrones de difracción de las muestras depositadas con (a)  $0\text{ mA/cm}^2$ , (b)  $1.23\text{ mA/cm}^2$ , y (c)  $3.08\text{ mA/cm}^2$  luego de 31, 100, 150 y 300 ciclos de oxidación. .... 103
- Figura 3-28. Imágenes SEM de las superficies de las muestras depositadas con  $0.93\text{ mA/cm}^2$  (a, b);  $1.85\text{ mA/cm}^2$  (c, d); y  $2.47\text{ mA/cm}^2$  (e, f), luego de 31 y 300 ciclos de oxidación..... 105
- Figura 3-29. Patrones de difracción representativos de las estructuras obtenidas aplicando el método Taguchi. .... 110
- Figura 3-30. Espectros XPS: (a) N 1s, (b) Si 2p, (c) W 4f, y (d) Ti 2p de los recubrimientos depositados en los ensayos 5, 8 y 13. .... 112

---

Figura 3-31. Mapa de composición vs. microestructura de los recubrimientos de TiWSiN depositados aplicando el diseño experimental de Taguchi. ....	114
Figura 3-32. Imágenes AFM en 2D y 3D de las muestras obtenidas en los ensayos: (a) 6, (b) 4, (c) 13, (d) 15 y (e) 2.....	116
Figura 3-33. Imágenes SEM representativas de la sección transversal de las muestras: (a) 10, (b) 6, (c) 7, y (d) 15.....	117
Figura 3-34. Resultados de dureza para los recubrimientos obtenidos por el diseño experimental de Taguchi. ....	118
Figura 3-35. Mapa de composición vs. dureza de las muestras depositadas con el diseño experimental de Taguchi. ....	119
Figura 3-36. Imágenes 2D y 3D seleccionadas de las huellas de desgaste de las muestras depositadas con el diseño de experimentos de Taguchi: (a) ensayo 2, (b) ensayo 11, (c) ensayo 7, y (d) sustrato. ....	121
Figura 3-37. Imágenes SEM-EDS representativas de las muestras sometidas a desgaste. ....	123
Figura 3-38. Curvas características del ensayo de polarización potenciodinámica.....	124
Figura 3-39. Gráfica de señal a ruido (S/N) de los parámetros de depósito, obtenida para la propiedad de dureza.....	127
Figura 3-40. Espectros XPS de alta resolución depositados en condiciones óptimas variando la relación de flujo de nitrógeno. ....	130
Figura 3-41. Patrones de difracción en condiciones óptimas variando la relación de flujo de gases. ....	131
Figura 3-42. Imágenes AFM de la topografía superficial de las muestras variando la relación de flujo $N_2/(Ar + N_2)$ del proceso: (a) 23%, (b) 33%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 75%, y (f) 100%.....	133

---

- Figura 3-43. Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno  $N_2/(Ar+ N_2)$ : (a) 23%, (b) 50%, (c) 75% y (d) 100%.  
..... 134
- Figura 3-44. Huellas de desgaste según el par tribológico y la relación de flujo de nitrógeno.  
..... 136
- Figura 3-45. Mapa del desgaste según el par tribológico de las muestras depositadas variando la relación de flujo de gases. .... 137
- Figura 3-46. Mapa de composición de las huellas de desgaste realizadas con el par tribológico de  $ZrO_2$  sobre las muestras depositadas con una relación de flujo de nitrógeno de: (a) 23% y (b) 50%. .... 137
- Figura 3-47. Curvas de coeficiente de fricción (COF) según el par tribológico de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno. .... 139
- Figura 3-48. Esquema del modo de falla de la mayoría de los recubrimientos en la prueba de adherencia ..... 140
- Figura 3-49. Huellas de rayado de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno. .... 141
- Figura 3-50. Huellas de rayado de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio..... 141
- Figura 3-51. Imágenes SEM de las huellas de rayado en las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) 23% y (b) 100%..... 142
- Figura 3-52. Resultados del ensayo de polarización potenciodinámica de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) tasa de corrosión y (b) curvas de polarización..... 144
- Figura 3-53. Diagramas de Bode de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) 316L, (b) 23%, (c) 33%, (d) 50%, (e) 60%, (f) 75% y (g) 100%... 145

---

Figura 3-54. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) 23%, (b) 33%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 75%, (f) 100%, (g) el sustrato 316L, y comparativo de curvas representativas (h) a una hora y (i) después de 1140h.	148
Figura 3-55. Circuitos equivalentes de EIS utilizados para el análisis de (a) sustrato y (b) recubrimiento .....	149
Figura 3-56. Curvas representativas del comportamiento de $R_{total}$ de acuerdo con el tiempo de inmersión.....	151
Figura 3-57 Comportamiento de $CPE_{dl}$ según el tiempo de inmersión.....	152
Figura 3-58. Aspecto superficial de las muestras al finalizar 1400h de inmersión.....	155
Figura 3-59. Espectros XPS de alta resolución depositados en condiciones óptimas variando la potencia del blanco de silicio.....	157
Figura 3-60. Patrones de difracción en condiciones óptimas variando la potencia del blanco de silicio. ....	158
Figura 3-61. Imágenes AFM de la topografía superficial de las muestras variando la potencia del blanco de silicio: (a) 100W, (b) 125W, y (c) 150W.....	159
Figura 3-62. Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio: (a) 100W, (b) 125W, (c) 150W.....	159
Figura 3-63. Huella de desgaste según el par tribológico y la potencia del blanco de silicio .....	161
Figura 3-64. Mapa del desgaste según el par tribológico de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio.....	162
Figura 3-65. Mapa de composición de las huellas de desgaste realizadas con el par tribológico de $ZrO_2$ sobre las muestras depositadas con una potencia del blanco de silicio de: (a) 125W y (b) 150W. ....	162

---

Figura 3-66. Curvas de coeficiente de fricción (COF) según el par tribológico de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio..... 164

Figura 3-67. Resultados del ensayo de polarización potenciodinámica de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio: (a) tasa de corrosión y (b) curvas de polarización..... 166

Figura 3-68. Diagramas de Bode de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio: (a) 316L, (b) 100W, (c) 125W y (d) 100W..... 166

Figura 3-69. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio: (a) 100W, (b) 125W, (c) 150W, (d) el sustrato 316L, y comparativo de las curvas (e) a una hora y (f) después de 1140h. .... 168

## Lista de tablas

	PÁG.
Tabla 1-1. Cálculo de la desviación media cuadrática según la característica deseada .	29
Tabla 2-1. Composición química en porcentaje medio de los sustratos de acero .....	41
Tabla 2-2. Factores que afectan la medida de $L_c$ en el ensayo de adherencia .....	55
Tabla 3-1 Resultados obtenidos de H, E, H/E y $H^3/E^2$ de los recubrimientos de TiSiN, TiWN, WSiN y TiWSi, depositados sobre silicio (100). .....	69
Tabla 3-2 Resultados obtenidos de H/E, $H^3/E^2$ , nano-desgaste, tasa de desgaste y estrés residual de los recubrimientos de TiWSiN <sub>x</sub> .....	79
Tabla 3-3. Resultados de parámetro de red, tamaño del cristalito, microdeformación, tasa de depósito, $H^3/E^2$ y H/E de los recubrimientos variando la densidad de corriente del blanco de silicio .....	91
Tabla 3-4. Factores y niveles experimentales del proceso .....	108
Tabla 3-5. Matriz ortogonal $L_{16}(4^5)$ para la experimentación .....	108
Tabla 3-6. Composición química y microestructura obtenida en los recubrimientos según la combinación de los niveles de los factores .....	111
Tabla 3-7. Resultado de propiedades mecánicas de los recubrimientos depositados con el diseño Taguchi.....	120

Tabla 3-8. Resultados de volumen de desgaste y propiedades electroquímicas de los recubrimientos depositados con el diseño de experimentos de Taguchi. ....	122
Tabla 3-9. Resultados relación S/N para la dureza. ....	126
Tabla 3-10. Resultados ANOVA para la dureza de los recubrimientos de TiWSiN.....	127
Tabla 3-11. Composición de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de gases .....	129
Tabla 3-12. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSiN depositados variando la relación de flujo de nitrógeno.....	135
Tabla 3-13. Resultados del coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos según la relación de flujo de nitrógeno y el par tribológico.....	138
Tabla 3-14. Resultados del ensayo de adherencia para los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno.....	140
Tabla 3-15. Resultados de la $R_{Total}$ de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno y según el tiempo de inmersión.....	150
Tabla 3-16. Resultados de la $CPE_{dl}$ de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno, según el tiempo de inmersión .....	152
Tabla 3-17. Resultados de la $R_{Po}$ de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno y según el tiempo de inmersión.....	153
Tabla 3-18. Resultados de la $CPE_C$ de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno, según el tiempo de inmersión .....	154
Tabla 3-19. Composición de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio.....	156
Tabla 3-20. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSiN depositados variando la potencia del blanco de silicio .....	160

---

---

Tabla 3-21. Resultados del coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos según la potencia del blanco de silicio y el par tribológico .....	163
Tabla 3-22. Resultados del ensayo de adherencia para los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio.....	165
Tabla 3-23. Resultados de $R_{Total}$ de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión. ....	169
Tabla 3-24- Resultados de la $CPE_{dl}$ de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión. ....	169
Tabla 3-25. Resultados de $R_{Po}$ de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión.....	170
Tabla 3-26. Resultados de la $CPE_C$ de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión .....	171

---

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$a_D$	tasa de depósito		Apartado 1.3.4
$E$	Módulo de elasticidad	GPa	Apartado 2.3.5
$E_{bi}$	Energía de los iones incidentes	J	Ver Ec.2
$E_{fn}$	Energía de las partículas neutras	J	Ver Ec.2
$E_p$	Energía cinética	J	Ver Ec.2
$E_T$	Energía total entregada en el proceso de sputtering	J	Apartado 1.3.4
$E_{sh}$	Energía térmica utilizada en el calentamiento del sustrato.	J	Ver Ec.1
$i_s$	Densidad de corriente de los iones del sustrato		Apartado 1.3.4
$H$	Dureza	GPa	Apartado 2.3.5
$p_{RG}$	Presión parcial de los gases reactivos	Pa	Apartado 1.3.4
$p_T$	Presión total del gas	Pa	Apartado 1.3.4
$t_d$	Tiempo de depósito.	s	Ver Ec.1
$T_s$	Esta es función de la temperatura del sustrato.	K	Ver Ec.1
$U_p$	potencial del plasma		Apartado 1.3.4
$U_s$	Voltaje de bias en el sustrato	V	Apartado 1.3.4
$W_v$	Volumen de desgaste	mm <sup>3</sup>	Apartado 2.3.6
$E_r$	Módulo de elasticidad reducido	GPa	Apartado 2.3.5
$E_i$	Módulo de elasticidad del indentador	GPa	Apartado 2.3.5

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>	<b>Definición</b>
$v_i$	Relación de Poisson del indentador		Apartado 2.3.5
$v_f$	Relación de Poisson del recubrimiento		Apartado 2.3.5
$W_s$	Tasa de desgaste	mm <sup>3</sup> /Nmm	Apartado 2.3.6
$R_{s_0}$	Radios de curvatura del sustrato antes del depósito del recubrimiento		Apartado 2.3.7
$R_s$	Radios de curvatura del sustrato después del depósito del recubrimiento		Apartado 2.3.7
$t_s$	Espesor del sustrato		Apartado 2.3.7
$t_f$	Espesor del recubrimiento		Apartado 2.3.7
$E_s$	Módulo de elasticidad del sustrato		Apartado 2.3.7
$u_s$	Relación de Poisson del sustrato		Apartado 2.3.7
$W_i$	masa inicial de las muestras	mg	Apartado 2.3.9
$W_f$	masa final de las muestras en mg	mg	Apartado 2.3.9
$T_m$	es la temperatura de fusión del recubrimiento		
$R_{ct}$	Resistencia de transferencia de carga		Apartado 0
$R_s$	Resistencia de la solución salina		Apartado 0
$R_{Po}$	Resistencia del recubrimiento		Apartado 0
$CPE_c$	Elemento de fase constante del recubrimiento		Apartado 0
$CPE_{dl}$	Elemento de fase constante de la doble capa		Apartado 0

## Subíndices

<b>Subíndice</b>	<b>Término</b>
corr	corrosión
TM	Metal de transición
N	Nitrógeno

## Superíndices

### Superíndice Término

---

*n* Exponente, potencia

## Abreviaturas

### Abreviatura Término

---

*ANOVA* Análisis de la varianza  
*S/N* Señal a ruido  
*uma* Unidad de masa atómica  
*FCC* Estructura cúbica centrada en las caras  
*BCC* Estructura cúbica centrada en el cuerpo  
*CVD* Deposición química en fase vapor  
*OFAT* Diseño de experimentos con un solo factor  
*DMC* Desviación media cuadrática  
*SEM* Microscopía electrónica de barrido  
*XRD* Difracción de rayos X  
*XPS* Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X  
*AFM* Microscopía de fuerza atómica  
*EIS* Espectroscopía de impedancia electroquímica  
*N* Nitrógeno  
*Ti* Titanio  
*W* Tungsteno  
*Si* Silicio

# Introducción

La protección superficial es un asunto que requiere bastante atención en la industria. Se estima que las pérdidas de un país industrializado por causa de desgaste y corrosión, fenómenos asociados a un bajo cuidado superficial, equivalen a un 4,5% de su producto interno bruto PIB [1]. Esto se debe a que los elementos o partes de máquinas son susceptibles de deterioro debido al contacto que tienen con otros elementos o agentes ambientales durante su funcionamiento. Por ejemplo, la carencia en la protección de las superficies de aquellos mecanismos que componen una máquina, con el tiempo traerá problemas de funcionamiento como ruido o vibraciones, deterioro de la calidad del producto final, reducción de su vida útil o consumo energético excesivo. En otras palabras, proteger la superficie equivale a alargar la vida útil de un producto, con lo cual se aprovechan mejor la energía y los recursos naturales disponibles, que en algunos casos, pueden no ser renovables. Esto significa que el cuidado de la superficie en la industria contribuye, de una u otra manera, en aspectos tecnológicos, ambientales y/o económicos de sus procesos. Por ese motivo, una de las necesidades actuales de la industria se centra en contar con materiales que tengan un buen acabado superficial, ofrezcan resistencia a condiciones de desgaste y fricción, y que sean resistentes a la corrosión y oxidación.

Desde la ciencia y tecnología de los materiales, una de las estrategias para proteger la superficie ha sido mediante el uso de recubrimientos. De acuerdo con Holmberg [2], los recubrimientos evitan la degradación prematura de un material generada por fenómenos como el desgaste, la corrosión y/o la oxidación, entre otros. Esto se traduce en la extensión de la vida útil de la superficie de los materiales, con lo cual se logra el ahorro de tiempo, recursos y energía. Adicionalmente, contribuye en aspectos estéticos para hacer más atractivo un producto al consumidor. Por lo anterior, los recubrimientos cada vez son más solicitados en la industria para la fabricación de productos de altas prestaciones como instrumental médico, herramientas de corte, moldes, envases, entre otros.

En los años recientes, se ha incrementado el estudio y desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones en recubrimientos. Lo que se busca con estos materiales es mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas y/o electroquímicas para soportar condiciones de uso industrial. Igualmente, tecnologías modernas como la deposición física y química de vapor se han convertido en alternativas eficientes para el logro de este objetivo. Por ejemplo, los recubrimientos de TiN depositados mediante deposición física de vapor (PVD) han sido unos de los más estudiados. Incluso, industrialmente son los más aplicados debido a que presentan buenas propiedades mecánicas y tribológicas. Sin embargo, investigaciones han demostrado que la adición del elemento silicio para formar el sistema TiSiN contribuye aún más al mejoramiento de tales propiedades. Recientemente, han surgido nuevas investigaciones donde se exploran los efectos de la adición de otro metal de transición (Cr, Nb, V y Zr) al sistema TiSiN con la intención de formar nitruros de tipo multifase que incidan positivamente en las propiedades del material. Los recubrimientos de TiZrSiN, TiVSiN, TiCrSiN y TiNbSiN obtenidos hasta el momento se han caracterizado por su elevada dureza (26-54 GPa) buena resistencia al desgaste y, en algunos casos, mejoras en las propiedades electroquímicas.

A pesar de los avances y de que el estudio de este tipo de sistemas es un tema vigente, no se han encontrado investigaciones que aborden el estudio incorporando el elemento tungsteno. Lo interesante es que este metal se caracteriza por su alta resistencia mecánica (550 MPa) y elevado punto de fusión (3410°C); motivos por los cuales es utilizado en la fabricación de aceros especiales o dispositivos para trabajo en condiciones de alta temperatura como, por ejemplo, las herramientas de corte. Bajo este análisis, se puede considerar que la incorporación de dicho elemento para la síntesis de un recubrimiento nanoestructurado de TiWSiN puede dar como resultado un sistema con buenas prestaciones mecánicas, tribológicas y/o electroquímicas. Al respecto, investigaciones previas en recubrimientos de WSiN, han demostrado mejor resistencia a la oxidación que el sistema WN. Igualmente, se ha encontrado que el reemplazo del Si por el Ti registra una dureza muy útil en recubrimientos para herramientas [3]. Con base en lo anterior, la presente investigación tiene como propósito la fabricación y estudio de recubrimientos nanoestructurados TiWSiN. Se espera que este recubrimiento presente propiedades mecánicas, tribológicas y anticorrosivas mejoradas.

Para el desarrollo de la investigación, se inició con la adecuación de un equipo de sputtering de un blanco, a otro de co-sputtering con dos blancos. Con este equipo, ubicado en la Universidad Nacional de Colombia, se fabricaron recubrimientos de TiWSiN, modificando el contenido de silicio. También se utilizó un equipo de co-sputtering, ubicado en el Centro Internacional Cooperativo en Biomateriales CIC biomaGUNE, con el que se depositaron recubrimientos TiWSiN variando el contenido de nitrógeno, recubrimientos comparativos de TiWSi, TiWN, TiSiN y WSiN, recubrimientos aplicando el método Taguchi para encontrar condiciones óptimas y recubrimientos en condiciones óptimas variando el contenido de silicio y nitrógeno.

Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados principalmente utilizando técnicas como difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Igualmente, para evaluar sus propiedades mecánicas y tribológicas se aplicaron los ensayos de nanoindentación, adherencia y desgaste. Se obtuvieron datos como dureza, módulo de elasticidad, adherencia y coeficiente de fricción, entre otras. Para la evaluación de sus propiedades electroquímicas, se utilizó polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Para el desarrollo de este proyecto se utilizaron los equipos de los que disponen los grupos de investigación de Ciencia de Materiales y Superficies, y AFIS (Análisis de Fallas, Integridad y Superficies) de la Universidad Nacional de Colombia; y VOLTA de la Universidad Militar Nueva Granada. Este trabajo también se complementó con la ayuda del Centro Internacional Cooperativo en Biomateriales - CIC biomaGUNE, de San Sebastián, España y el centro de Nanobiomedicina de la Universidad Adam Mickiewicz en la ciudad de Poznan-Polonia.

Se espera que los resultados de la investigación trasciendan hacia el sector industrial y que sean implementados en procesos para la fabricación de herramientas, partes o elementos de máquinas. Igualmente, se espera que el nuevo conocimiento contribuya al mejoramiento científico y tecnológico nacional y se aproxime aún más al nivel de los países desarrollados.



# 1. Fundamentación teórica

## 1.1 Materiales nanoestructurados y nanocompositos

Un material nanoestructurado es aquel que resulta de la combinación de dos o más materiales distintos a escala nanométrica para obtener uno nuevo. La nanoestructura del nuevo material se refiere a las características de espesor de la nanocapa en materiales nanomulticapas o al tamaño del nanograno para nanocompositos [4]. Gracias a la nanoestructura, estos materiales evidencian propiedades físicas interesantes que les permiten ser utilizados en aplicaciones de alta tecnología como la fabricación de biosensores, dispositivos de almacenamiento de datos, componentes electrónicos y recubrimientos duros, entre otros.

Un nanocomposito es un material compuesto cuya combinación de elementos es del orden de los  $10^{-9}$  m [5]. Desde el punto de vista microestructural, los nanocompositos se encuentran conformados por lo menos por dos fases separadas con una estructura cristalina o amorfa [6]. Los elementos que conforman el nanocomposito, sumados a su microestructura, morfología y características interfaciales, son los responsables de las propiedades del material. Gracias a la gran variedad de materiales que existen en la naturaleza, la combinación de elementos para conformar nanocompositos es muy amplia. Por esta misma razón, se ha convenido su clasificación de la siguiente manera [7]:

- Nanocompositos de matriz metálica: en este tipo de material pueden encontrarse nanomateriales dispersos como por ejemplo nanotubos de carbono de manera continua o no continua en el metal [7].

- Nanocompositos de matriz cerámica: en su mayoría son óxidos, nitruros, boruros y siliciuros con partículas metálicas dispersas. Una de sus características principales es que mejoran algunas de las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, tribológicas y electroquímicas de los materiales [7].
- Nanocompositos de matriz polimérica: existen varios tipos de acuerdo con el tamaño de las partículas dispersadas. Son de baja densidad, pero producen un significativo incremento de las propiedades mecánicas del compuesto, caracterizándose por su buena estabilidad dimensional [7].

Para la producción de nanocompositos existen diferentes técnicas, no obstante, el sputtering magnetrón evidencia las siguientes ventajas [8]:

- Es un proceso de no equilibrio desde una perspectiva atómica, donde el calentamiento del sustrato es reemplazado por el bombardeo de una partícula. Por lo tanto, fácilmente se pueden depositar aleaciones y sus compuestos.
- Los átomos condensados en el sustrato poseen alta energía, lo que permite formar fases de alta temperatura sin necesidad de calentar demasiado el sustrato y formar nanocompositos de nitruros con metales tales como el titanio o el zirconio.
- Por último, es un proceso que se puede escalar fácilmente a nivel industrial

Se han identificado tres configuraciones básicas para depositar nanocompositos mediante la técnica de sputtering [6]: utilizando un blanco aleado con un solo magnetrón, utilizando dos magnetrones con blancos de material puro o aleado, y utilizando un magnetrón dual (co-sputtering).

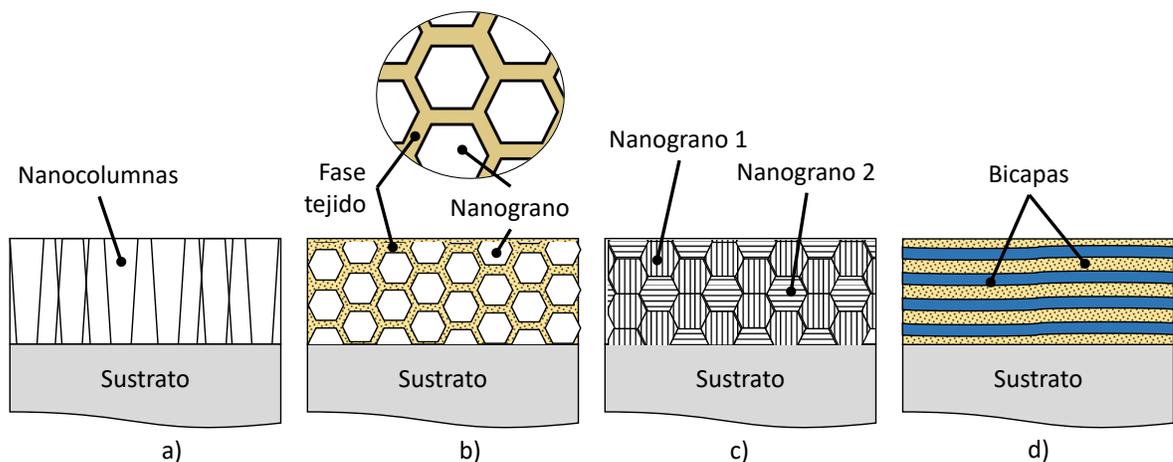
## **1.2 Explicación de la dureza en los nanocompositos**

Los nanocompositos pueden alcanzar valores de dureza superiores a los 80GPa. De hecho, se ha generado una clasificación de este tipo de materia en tres categorías de acuerdo con esta propiedad [9]. La primera corresponde a los nanocompositos duros, cuyos valores son inferiores a los 40GPa. En seguida, se encuentran los superduros con

---

un rango de dureza entre 40-80 GPa. Por último, están los ultraduros con durezas superiores a los 80 GPa. Se considera que existen cuatro grupos de nanoestructuras responsables del incremento de la dureza en nanocompositos [9]: (i) microestructura columnar, cuyos granos, como su nombre lo indica, se apilan en forma de columnas; (ii) nanogranos rodeados finamente por otra fase; (iii) una mezcla de nanogranos cuya orientación cristalográfica o fase cambian de uno a otro; y (iv) bicapas separadas por distancias nanométricas. En la Figura 1-1, se presenta un esquema de dichas nanoestructuras.

Figura 1-1. Tipos de nanoestructuras en nanocompositos: (a) columnar, (b) nanogranos rodeados por un tejido de otra fase, (c) nanogranos con diferente orientación cristalográfica y (d) nanocapas.

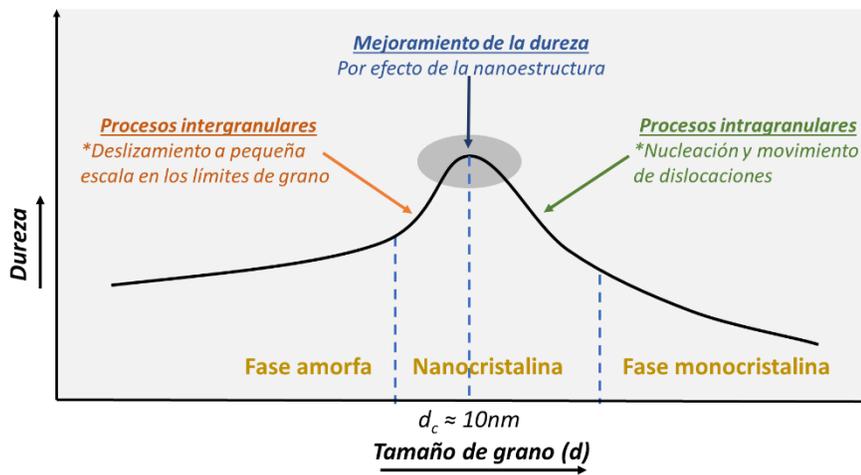


Fuente: Adaptado de J. Musil [9]

Los factores responsables del mejoramiento de la dureza de los nanocompositos son [9]: (i) deformación plástica inducida por dislocaciones, la cual es dominante en materiales donde las dislocaciones pueden generarse y propagarse, es decir, aquellos con  $d \geq 10\text{nm}$ ; (ii) nanoestructura del material, que es dominante en aquellos materiales con  $d \leq 10\text{nm}$ ; (iii) endurecimiento por solución sólida; (iv) fuerzas de cohesión entre los átomos de los granos cercanos; y (v) estrés compresivo generado durante el proceso de depósito del material. De acuerdo con Musil [9], existe un tamaño de grano crítico ( $d_c \approx 10\text{nm}$ ) en el cual se alcanza la máxima dureza del recubrimiento. Dicho valor corresponde a una zona de transición en la cual convergen procesos intergranulares e intragranulares (Figura 1-2). En el

intergranular, el tamaño del grano es inferior al tamaño crítico ( $d_c$ ) y está dominado por el deslizamiento de los límites de grano o por la interacción entre los átomos de los granos o fases vecinas. En el intragranular, el tamaño del grano es mayor al tamaño crítico, lo que permite la presencia de un mayor número de dislocaciones y, además, se puede cumplir la relación de Hall-Petch, donde la dureza aumenta con el refinamiento del grano.

Figura 1-2. Dureza del recubrimiento en función del tamaño de grano “d”



Fuente: Adaptado de J. Musil [9]

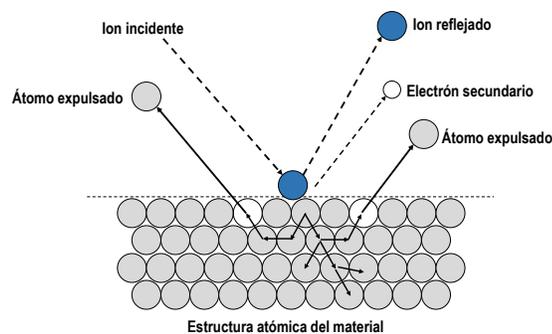
Los nanocompositos pueden originarse en regiones de transición durante el proceso de depósito. Por ejemplo, en el sputtering reactivo se pueden presentar tres regiones de transición bajo diferentes condiciones del proceso [9]: (i) transición de un material cristalino a uno amorfo; (ii) transiciones entre dos fases cristalinas de diferente material; y (iii) transición entre dos orientaciones cristalográficas del mismo material.

Los nanocompositos abren nuevas alternativas para el desarrollo de productos de uso industrial, médico y/o doméstico con altas prestaciones. Según su composición y morfología, los nanocompositos pueden presentar características eléctricas, mecánicas, ópticas, antimicrobiológicas, catalíticas y reactivas superiores a la de otros materiales [10].

### 1.3 Recubrimientos depositados por pulverización catódica (Sputtering)

La técnica de pulverización catódica (en inglés, sputtering) se basa en el desprendimiento de los átomos a través de la transferencia de momento que produce un bombardeo de partículas energizadas de tamaño atómico sobre la superficie de un material. Las partículas usualmente son iones de material gaseoso acelerados en un campo eléctrico [11]. El campo eléctrico aumenta la aceleración de las partículas ionizadas, que chocan fuertemente contra el material objetivo denominado blanco. Cuando la partícula golpea la superficie, el proceso que sigue al impacto depende de su energía, de su ángulo de incidencia, de la energía de enlace de los átomos superficiales y de las masas de las partículas en colisión [12]. En la Figura 1-3, se presenta un esquema del proceso, donde se observa cómo un ion es atraído por un campo eléctrico y golpea la superficie del material transfiriendo su momento, con lo cual se puede presentar el desprendimiento de sus átomos o partículas atómicas, tales como electrones secundarios.

Figura 1-3. Efecto del choque de partículas en el proceso de sputtering



Fuente: elaborado por el autor

Este proceso presenta algunas variables que lo afectan como la energía y ángulo de las partículas incidentes, así como su tamaño. Dependiendo de la energía del choque, se puede presentar o no desprendimiento. Si su valor es bajo (menor a 5eV), la partícula podrá ser reflejada o absorbida por la superficie, mientras que, si ésta se ubica en el rango

de los 10eV a 30eV, los átomos de la superficie pueden llegar a ser dislocados o expulsados [12]. Igualmente, el ángulo de incidencia de las partículas sobre la superficie del blanco al momento del choque también tiene un efecto importante en la cantidad de átomos pulverizados, que repercutirá en la eficiencia del proceso. Dependiendo del ángulo de incidencia, se requerirá mayor o menor cantidad de impactos para provocar la expulsión de los átomos superficiales [12].

Por último, la masa de las partículas repercute sobre la eficiencia del proceso debido al efecto que tiene sobre la transferencia de energía y momento durante la colisión. De ahí que elementos como el criptón (84 uma) y el xenón (131 uma) sean atractivos para realizar procesos de sputtering [11]. Tradicionalmente, el argón Ar (40 uma) es utilizado por ser un gas inerte y de bajo costo. Se pueden realizar mezclas de argón con otros gases como oxígeno, nitrógeno, metano o acetileno para la formación de óxidos, nitruros y/o carburos.

Una vez que los átomos son desprendidos de la superficie del blanco viajan hasta encontrarse con la superficie del sustrato y empiezan a condensarse, formando una película delgada. Dependiendo de la duración del proceso, la capa generada tendrá mayor o menor espesor.

El proceso de sputtering ha sido ampliamente estudiado con el fin de explicar los fenómenos presentes y sus efectos. Para Mattox [11], los siete efectos importantes para el crecimiento de capas delgadas por sputtering y que se presentan a bajas presiones de sputtering (<5 mTorr) son los siguientes:

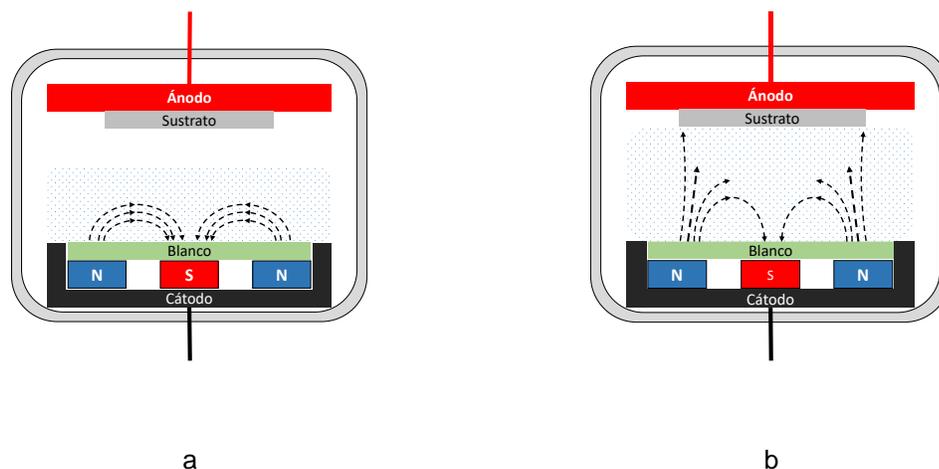
1. El rendimiento del sputtering (la razón entre los átomos evaporados y el número de partículas incidentes de alta energía) depende de la masa y la energía de las partículas incidentes.
2. El rendimiento del sputtering es sensible al ángulo de incidencia de las partículas incidentes.
3. Existe una energía de umbral debajo de la cual el sputtering no ocurre, sin importar cuán alto sea el bombardeo de iones.

4. Muchos de los átomos desprendidos tienen energía cinética mucho mayor que la de aquellos térmicamente evaporados.
5. Los átomos pulverizados de un material mono-cristalino tienden a ser eyectados a lo largo de la dirección de los planos de empaquetamiento del cristal.
6. Cuando un material poli-cristalino es pulverizado, algunos de los planos cristalográficos se pulverizan más rápido que otros.
7. Los átomos pulverizados de una superficie aleada son depositados con la misma relación de la composición del material volumétrico.

### 1.3.1 Sputtering con magnetrón

Con el propósito de aumentar la eficiencia del proceso, apareció la técnica sputtering magnetrón (Figura 1-4). Esta técnica se basa en la generación de un campo magnético en las proximidades del cátodo, el cual afecta la trayectoria de los electrones y aumenta su número de colisiones. Este proceso permite velocidades de depósito más altas y presiones de trabajo más bajas a la vez que se aumenta la eficiencia.

Figura 1-4. Esquema del proceso de sputtering magnetrón: (a) balanceado y (b) desbalanceado.



Fuente: Elaborado por el autor

En síntesis, las ventajas de la técnica de sputtering son [13]:

- Deposición a temperatura baja.
- Variedad de evaporar distintos materiales.
- Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- Buena adherencia de la película depositada.
- Control de la velocidad de erosión del blanco.

Dentro de esta técnica existen variantes y, a pesar de que la técnica de sputtering con magnetrón convencional ha sido utilizada desde los años setenta, aún se sigue trabajando sobre alternativas para mejorar el proceso. Una de ellas es el sputtering reactivo, el cual se tratará en el siguiente apartado.

### **1.3.2 Sputtering reactivo**

Es un proceso de sputtering donde, además del uso de argón, se incorporan gases reactivos al interior de la cámara tales como nitrógeno, metano u oxígeno para la fabricación de los recubrimientos. Mediante esta técnica, se pueden depositar nitruros, óxidos o carburos de alta dureza y buena resistencia al desgaste sobre una gran variedad de sustratos.

Pese a su versatilidad para la fabricación de recubrimientos compuestos, esta técnica presenta dos grandes desventajas como lo son su baja tasa de depósito y la presencia de histéresis en la presión parcial del gas. Ambas están relacionadas con el efecto de la variación de la presión parcial del gas reactivo en el interior de la cámara, lo cual repercute en la eficiencia del proceso.

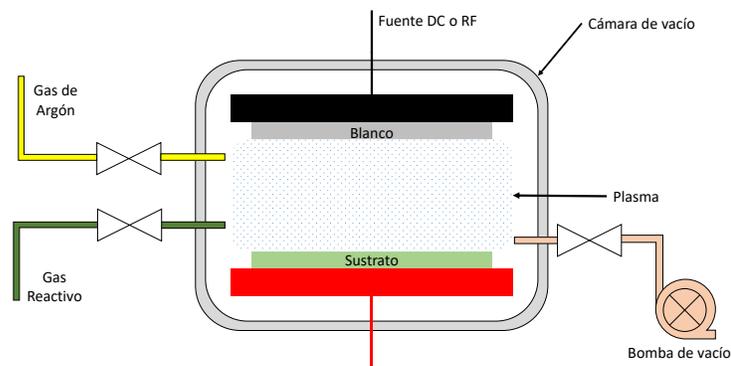
La baja tasa de depósito del proceso, por ejemplo, se da por el envenenamiento del blanco cuando se incrementa la presión parcial del gas al interior de la cámara [14]. Este

---

fenómeno consiste en la formación de compuestos en la superficie del blanco cuando la tasa de remoción de átomos del blanco es inferior a la tasa de formación de los compuestos. Por otro lado, la histéresis se presenta cuando, para un mismo valor de flujo, existen dos valores de presión parcial distintos, debido al efecto del aumento o descenso en el flujo de gas del proceso.

En la Figura 1-5, se aprecia un esquema del proceso. Básicamente, se cuenta con una cámara en condiciones de vacío, una fuente de voltaje RF o DC conectada al blanco, un ducto para la evacuación de los gases y dos ductos que representan ingreso de los gases reactivos y del argón.

Figura 1-5. Esquema del proceso de sputtering reactivo



Elaborado por el autor

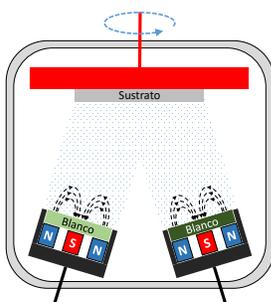
A pesar de las desventajas del proceso de sputtering reactivo, se pueden lograr recubrimientos nanoestructurados con elementos metálicos que formen óxidos, nitruros y carburos con alta dureza y resistencia al desgaste. Igualmente, es un proceso de fácil escalado para aplicaciones industriales.

### 1.3.3 Co-sputtering

Es una configuración del sistema sputtering donde dos magnetrones orientan sus blancos hacia el sustrato con el propósito de depositar dos materiales distintos en la superficie. La potencia de ambos magnetrones se controla de manera independiente, por lo cual, se hace

sencillo sintetizar recubrimientos de dos materiales distintos con diferentes relaciones de composición. Cuando este proceso involucra la participación de un gas reactivo en la cámara, recibe el nombre de co-sputtering reactivo. La Figura 1-6 muestra el esquema básico de la configuración del sistema co-sputtering.

Figura 1-6. Esquema del proceso de co-sputtering



Fuente: elaborado por el autor

#### 1.3.4 Efecto de la energía en el proceso de sputtering

Se considera que la energía total  $E_T$  entregada en el proceso de sputtering corresponde a la suma de diversas fuentes de energía. Matemáticamente, se expresa según la Ec.1 [9]:

$$E_T = E_{sh}(T_s, t_d) + E_p(U_s, i_s, a_D, p_T, t_d) + E_{ch}(T_{ch}, t_d) + E_{mt}(W_D, t_d, d_{s-t}) + E_{rad}(t_d) \quad (1)$$

Como se puede apreciar, esta ecuación involucra cinco fuentes de energías:

1. Energía térmica utilizada en el calentamiento del sustrato ( $E_{sh}$ ). Esta es función de la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) y el tiempo de depósito ( $t_d$ ).
2. Energía cinética ( $E_p$ ), la cual se expresa como la suma de la energía de los iones incidentes ( $E_{bi}$ ), más la energía de las partículas neutras ( $E_{fn}$ ):

$$E_p = E_{bi} + E_{fn} \quad (2)$$

---

$E_{bi}$  depende a su vez del voltaje de bias en el sustrato ( $U_s$ ), del potencial del plasma ( $U_p$ ), la densidad de corriente de los iones del sustrato  $i_s$ , y de la tasa de depósito ( $a_D$ ). Por otra parte, la energía de las partículas neutras ( $E_{fn}$ ) depende de la presión total del gas ( $p_T$ ), que a su vez es igual a la suma de la presión parcial del gas de proceso, por lo general Ar, más la presión parcial de los gases reactivos ( $p_{RG}$ ). Cuando  $p_T$  aumenta, también lo hace  $E_{fn}$ , debido principalmente a la reducción de las colisiones entre los átomos [15].

3. La energía térmica generada por reacciones químicas exotérmicas durante el proceso. Esta energía es función de la temperatura de la reacción química  $T_{ch}$  y el tiempo de depósito  $t_d$ .
4. Energía térmica generada por el calentamiento de los blancos  $E_{mt}$ . Depende de la densidad de potencia de los blancos, el tiempo de depósito y la distancia entre el sustrato y el blanco  $d_{s-t}$ .
5. La energía térmica producida por el calor irradiado del plasma  $E_{rad}$ . Depende del tiempo de depósito  $t_d$ .

La energía entregada en el proceso de sputtering está ligada a los parámetros de depósito. Esto a su vez tiene efectos importantes en la composición, microestructura, morfología y demás propiedades físicas de los recubrimientos.

### 1.3.5 Crecimiento de los recubrimientos

El crecimiento de los recubrimientos se puede resumir en tres etapas:

De vapor a adatom es la etapa en la que los átomos en fase vapor llegan a la superficie del sustrato y se adhieren, luego de encontrar una condición de equilibrio. Los átomos adheridos (adatom) pueden difundirse sobre la superficie o regresar a su fase vapor, esto depende de su energía. En el momento en que su energía es lo suficientemente baja, comienza la etapa de nucleación. Cuando estos núcleos alcanzan un tamaño estable, pueden crecer y se da inicio a la tercera etapa, crecimiento. Dependiendo de las

fluctuaciones en la energía, los átomos pueden permanecer en su posición o moverse a posiciones vecinas sobre la superficie, lo cual se conoce como difusión superficial. En esta etapa, los defectos superficiales del sustrato juegan un papel importante, porque pueden convertirse en puntos de nucleación. Una superficie idealmente plana contribuye a un crecimiento homogéneo, mientras que una superficie con muchos defectos promueve un crecimiento heterogéneo. Adicionalmente, otro factor que influye durante el crecimiento del recubrimiento es la tendencia que tienen los átomos a formar enlaces entre ellos o con los átomos del sustrato.

Con base en lo anterior, el crecimiento de los recubrimientos puede darse bajo tres modos. (i) Frank-van der Merwe (FM), donde los átomos cubren toda la superficie formando una capa, y el crecimiento se da progresivamente capa tras capa. (ii) Volmer-Weber (VW), donde los átomos forman pequeñas islas que, en la medida en que van creciendo, se van juntando unas con otras. Este crecimiento se favorece cuando la tendencia de los átomos es a formar enlaces entre ellos antes que con los átomos del sustrato. (iii) Stranski-Krastonov (SK) corresponde a una combinación de los dos modos de crecimiento anteriores.

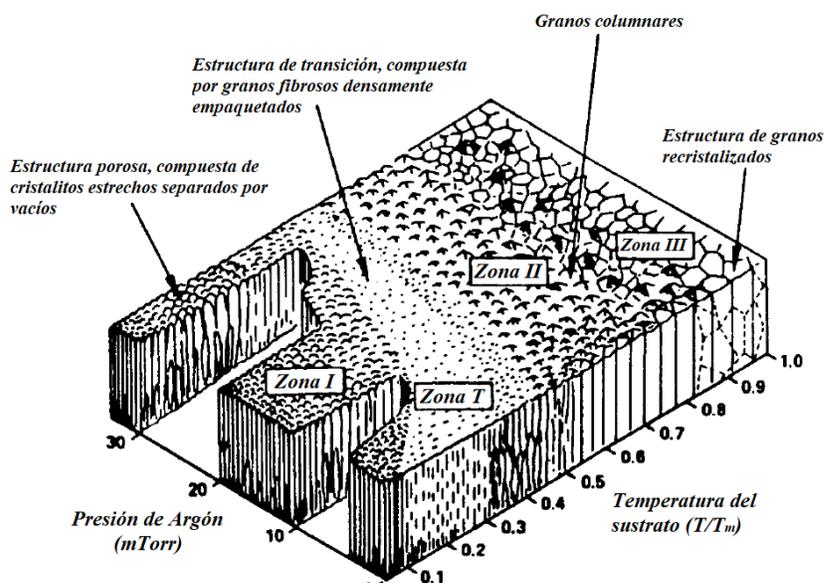
Un recubrimiento epitaxial está muy asociado con el modo de crecimiento FM, donde los átomos tienen las condiciones necesarias para organizarse sobre la superficie y enlazarse con los átomos del sustrato. Por otra parte, un recubrimiento policristalino se asocia más con el modo de crecimiento VW, debido a que los átomos se enlazan preferencialmente entre ellos formando islas o grupos. En estos recubrimientos, se presentan granos de tamaños variados y formas, con diferentes orientaciones cristalográficas.

#### Modelo de estructura de zonas

El modelo de estructura de zonas (SZM por sus siglas en inglés) ayuda a relacionar la microestructura de un recubrimiento con los parámetros de depósito. A pesar de que se han desarrollado diversos modelos, en los procesos de sputtering uno de los más aceptados es el modelo propuesto por Thornton [16]. Este modelo relaciona la presión del

proceso con la temperatura homologada ( $T/T_m$ ), donde  $T$  es la temperatura del sustrato y  $T_m$  es la temperatura de fusión del recubrimiento.

Figura 1-7. Modelo de zonas de estructura de Thornton



Fuente: adaptado de Mattox [11]

Como se puede apreciar en la Figura 1-7, el modelo identifica cuatro zonas según su microestructura. La zona I o zona de baja temperatura ( $0 < T/T_m < 0.1$ ) está caracterizada por límites de grano vacíos, resultado de un efecto sombra durante el crecimiento del recubrimiento. El efecto sombra se atribuye a la reducida movilidad de los adátomos, que puede ser al mismo tiempo favorecida por la rugosidad del sustrato. En una superficie rugosa, los puntos más altos recogen mayor número de partículas que los valles o puntos más bajos [16]. La zona T o zona de transición ( $0.1 < T/T_m < 0.3$ ) muestra una morfología fibrosa densamente empaquetada. Esta morfología presenta buenas propiedades mecánicas y eléctricas [13]. La zona II ( $0.3 < T/T_m < 0.5$ ) registra un crecimiento columnar denso, motivado por la difusión superficial de los adátomos [11]. La zona III ( $0.5 < T/T_m < 1$ ), se favorece por los procesos de difusión y cristalización motivados por la alta energía que

poseen los adátomos. Se caracteriza por la presencia de granos equiaxiales de gran tamaño.

En los sistemas de sputtering reactivo, la presencia del gas puede influenciar el crecimiento, la estructura, la morfología y las propiedades de los recubrimientos debido al cambio en la movilidad superficial de los adátomos [11]. Incluso, pueden llegar a presentarse estructuras columnares en altas temperaturas de depósito.

### **1.3.6 Esfuerzos residuales**

Durante la fabricación de los recubrimientos, pueden presentarse esfuerzos residuales que obedecen a factores extrínsecos e intrínsecos. Estos esfuerzos repercuten en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos hasta el punto en que un elevado esfuerzo residual puede producir el daño del recubrimiento. El principal factor extrínseco es la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento. Dentro de los factores intrínsecos, se incluyen la diferencia entre los parámetros de red, la presencia de impurezas sustitucionales o intersticiales, o el modo de crecimiento del recubrimiento. Por otro lado, los esfuerzos residuales presentados en el recubrimiento pueden ser de dos tipos: a tensión y a compresión. Por convención, el esfuerzo residual a tensión se identifica con un signo positivo, mientras que, a compresión se identifica con un signo negativo.

Generalmente, los recubrimientos depositados por procesos de sputtering a presiones inferiores a los 5mT presentan esfuerzos residuales a compresión debido a efectos de la implantación de los átomos superficiales [11]. En el esfuerzo a compresión, los átomos están muy cerca los unos de los otros. Este acercamiento puede ser el resultado del impacto de los átomos durante el crecimiento o la presencia de átomos intersticiales o sustitucionales en la estructura cristalina [11]. Por ejemplo, el estrés residual a compresión puede incrementar la dureza y la resistencia al desgaste.

De acuerdo con Detor y colaboradores [17], se han identificado dos mecanismos responsables del esfuerzo residual compresivo durante el proceso de sputtering. El primero se relaciona con el bombardeo de átomos de alta energía que llegan a la superficie durante

el proceso, provocando el aumento del parámetro de red debido a la creación de defectos puntuales en la estructura cristalina. El segundo se basa en la difusión de átomos hacia las fronteras de grano que provocan la alta densificación de estas zonas. Para Detor [17], el primer mecanismo se producirá bajo condiciones que aumenten la energía cinética de los átomos, como por ejemplo alto voltaje de bias y baja presión del proceso; mientras que el segundo mecanismo se dará en condiciones que favorezcan la movilidad de los adátomos, por ejemplo, alta temperatura.

## 1.4 Nitruros metálicos de transición

El nitrógeno es un elemento químico de gran importancia, no solo porque compone el 78% del aire de la atmósfera terrestre, sino porque también hace parte de un considerable número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Se identifica con la letra N, su número atómico es 7, masa atómica 14 g/mol, electronegatividad 3.0, radio covalente de 75pm y se ubica en el grupo 15 de la actual tabla periódica. Según su configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^3$ , posee cinco electrones en su capa más externa: dos ocupando el orbital *s* y tres ocupando el orbital *p*.

Se conoce como nitruro al compuesto que forma el nitrógeno con otros elementos de igual o menor electronegatividad [18]. Se clasifican en cinco grupos según las características del enlace que forman, así:

- Nitruros intersticiales: compuestos de nitrógeno con los elementos de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica actualizada.
- Nitruros covalentes: compuestos de nitrógeno con los elementos Si, P y aquellos del grupo 13 de la tabla periódica actualizada.
- Nitruros intermedios: compuestos de nitrógeno con los elementos Ni, Co, Fe, Mn, Tc y Re de la tabla periódica actualizada.

- Nitruros salinos (iónicos): compuestos de nitrógeno con los elementos Ge, As, Sn, Sb, Pb y Bi, más aquellos de los grupos 1, 2, 3, 11 y 12 de la tabla periódica actualizada.
- Nitruros volátiles: compuestos de nitrógeno con C más los elementos de los grupos 16 y 17 de la actual tabla periódica.

Como regla general, se tienen tres condiciones para la formación de los nitruros: la diferencia de electronegatividad, el tamaño de los átomos y las características del enlace atómico [18]. A continuación, se proporciona una breve explicación de los nitruros intersticiales y covalentes por su interés para la presente tesis.

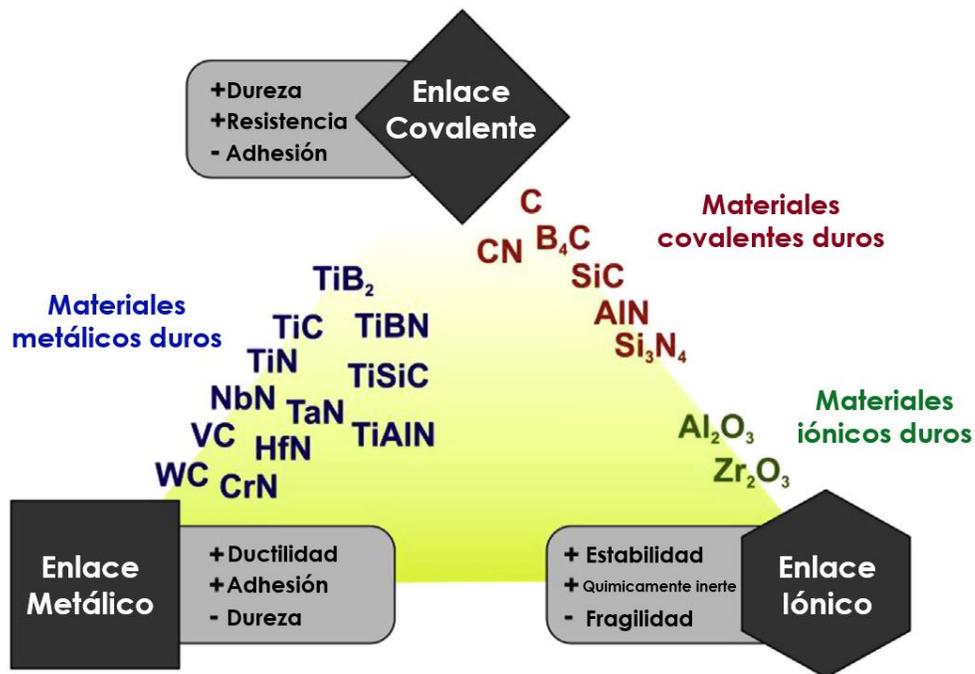
#### 1.4.1 Nitruros intersticiales

Reciben este nombre debido a que el nitrógeno ocupa lugares intersticiales de las estructuras cristalinas compactas en las que suelen ordenarse los metales. Poseen excelentes propiedades mecánicas, como alta dureza y resistencia mecánica; superior a la de los metales de transición, que incluso podría llegar a compararse con la de materiales cerámicos. También se caracterizan por su buena conductividad térmica y eléctrica, y estabilidad química. Estas propiedades se pueden explicar a partir de su complejo enlace químico que, a pesar de no estar del todo comprendido por la comunidad científica [18], se asocia a una interacción metal-metal y metal-nitrógeno, que genera una combinación de enlaces de tipo iónico, covalente y metálico. En la Figura 1-8 se presenta una clasificación que Mayrhofer et. al hacen de los materiales cerámicos de acuerdo con su tipo de enlace [19]. En esta clasificación, se puede estimar la ubicación de algunos nitruros intersticiales en zonas intermedias a los vértices del triángulo que corresponden a los tipos de enlaces iónico, covalente y metálico.

En los nitruros intersticiales el enlace iónico se da como resultado de la transferencia de electrones del metal hacia el nitrógeno, debido a la diferencia de electronegatividades entre ambos, lo cual aumenta la interacción electrostática de los átomos. El enlace covalente es el resultado de la interacción entre los orbitales “*d*” del metal con los orbitales “*p*” del nitrógeno y alguna interacción metal-metal, mientras que el enlace metálico es el resultado

de una densidad finita de estados en el nivel de energía de Fermi [18]. Se considera que el enlace que prevalece en este tipo de nitruros es principalmente metálico, por lo que evidencian propiedades de buena conductividad eléctrica y térmica, además de alta dureza y resistencia mecánica [18].

Figura 1-8. Materiales cerámicos según su tipo de enlace químico

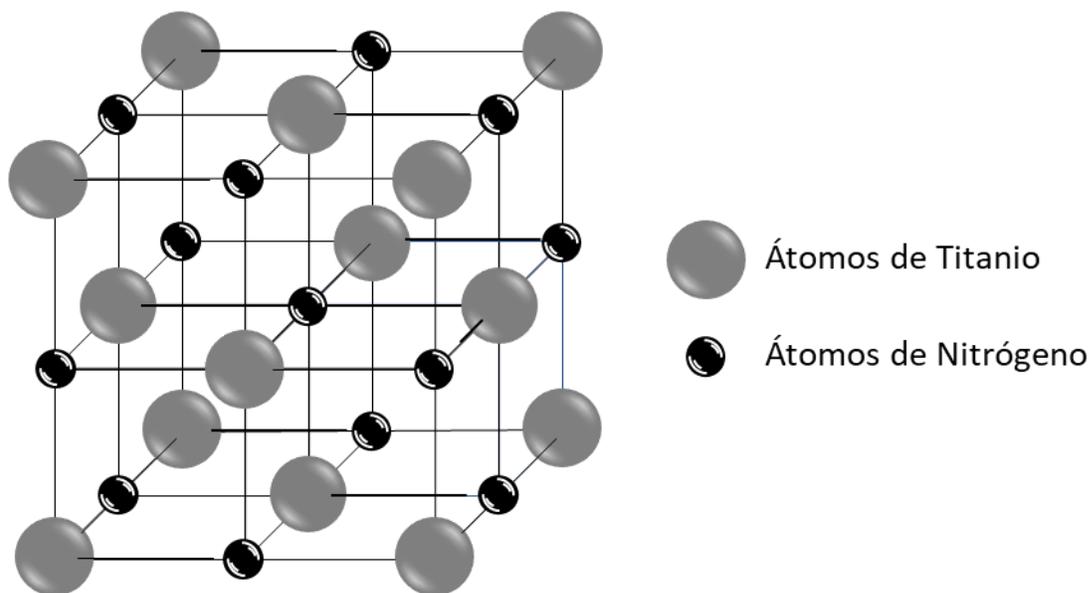


Fuente: adaptado de Mayrhofer [19].

La presencia de nitrógeno en los metales de transición provoca cambios en su estructura cristalina típica. Por ejemplo, en los elementos del grupo 4 la estructura del metal cambia de HCP a FCC. En el grupo 5, pasa de BCC a FCC o HCP y en los metales del grupo 6 se transforma de BCC a FCC. Estos cambios aún no están del todo claros, pero existe una nueva teoría propuesta Engel-Brewer [20], la cual indica que la estructura cristalina tiene una relación con el número de electrones de valencia en los orbitales *sp*. Según esta teoría, para las estructuras cristalinas BCC  $e/a=1-1.2$ , HCP  $e/a=1.7-2.1$  y FCC  $e/a=2.5-3.0$ . La presencia de átomos de nitrógeno podría incrementar la concentración de estos electrones en el metal y favorecer la transformación de su estructura. Finalmente, adicional al cambio

de la estructura cristalina, la adición de nitrógeno al metal produce un ligero aumento de la distancia entre sus átomos [18]. Este aumento puede repercutir en el enlace de los mismos y a su vez en propiedades del material como densidad, punto de fusión, entre otras.

Figura 1-9. Ejemplo de estructura cristalina de un mononitruro (TiN)



Fuente: adaptado de Pierson [18]

Como se mencionó anteriormente, en este tipo de nitruros, el nitrógeno ocupa lugares intersticiales de alguno de los dos tipos de estructuras cristalinas que forman los metales: cúbica centrada en las caras (FCC) o hexagonal compacta (HCP). Tales lugares intersticiales pueden ser tetraédricos u octaédricos. De acuerdo con el número de intersticios ocupados por el nitrógeno, la estequiometría cambia. Por ejemplo, cuando el átomo de nitrógeno ocupa todos los intersticios, se logra el mayor número de coordinación y se obtiene una relación estequiométrica metal-nitrógeno 1:1, que se denomina mononitruro. Con excepción del WN, los mononitruros registran una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (Figura 1-9). Por otra parte, en los nitruros cuya relación nitrógeno-metal es 1:2, se presenta por lo general una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP). También existen casos donde se presentan estructuras ortorrómbicas o romboédricas bajo otras composiciones de nitrógeno [18].

---

Para que el nitrógeno pueda ocupar los intersticios, debe mantenerse la relación entre el radio del átomo de nitrógeno ( $R_N$ ) y el radio del metal de transición ( $R_{TM}$ ) inferior a 0.59 ( $R_N/R_{TM} < 0.59$ ) [20]. Los metales con los cuales el nitrógeno forma este tipo de nitruros son aquellos de los grupos 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta) y 6 (Cr, Mo, W) de la tabla periódica actualizada.

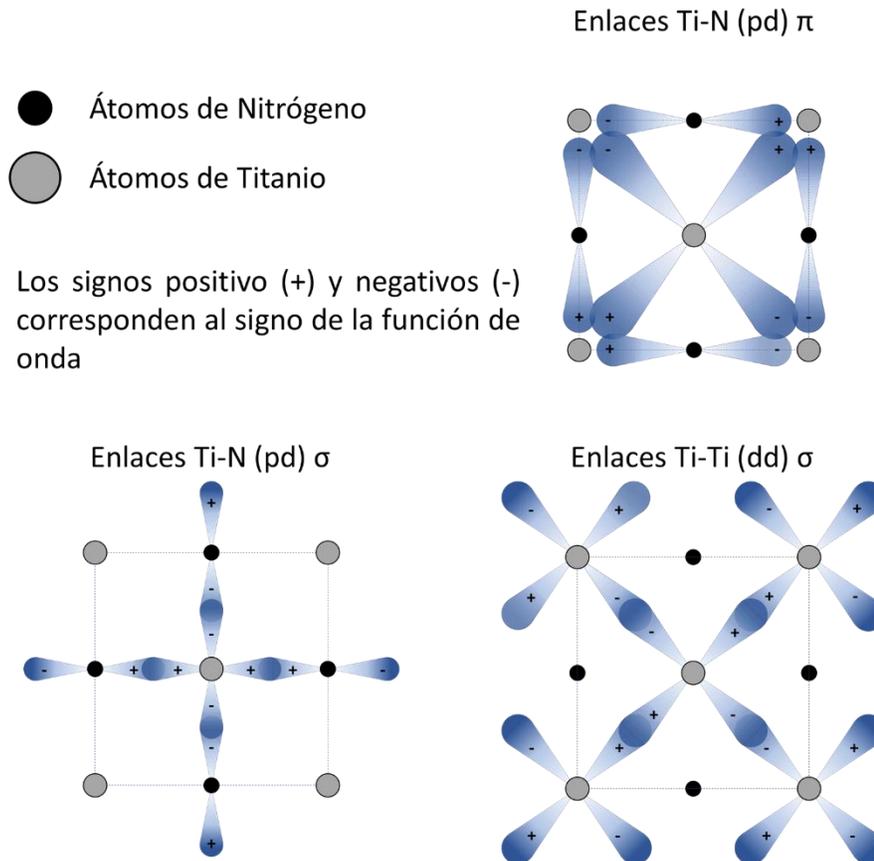
### 1.4.2 Nitruro de Titanio

El titanio es un elemento químico de número atómico 22 y se ubica en la zona de los metales de transición de la tabla periódica. Se caracteriza por su buena resistencia mecánica y es muy apetecido en aplicaciones aeroespaciales gracias a su capacidad para soportar condiciones extremas de frío y calor. Debido a que presenta una propiedad de pasivación, es un elemento muy resistente a los ataques de minerales ácidos, lo que significa que tiene alto grado de resistencia a la corrosión. Igualmente, es un material con propiedades de biocompatibilidad, razón por la cual es apto para la fabricación de prótesis. Este metal se presenta en dos alótropos conocidos como alfa y beta. El primero cuenta con una estructura cristalina de tipo HCP y el segundo con una de tipo BCC. La estructura cúbica se presenta cuando el metal se encuentra sometido a altas temperaturas, no obstante, esta puede mantenerse a bajas temperaturas cuando el titanio está aleado con algún otro elemento que se lo permita [21].

El nitruro de titanio es un compuesto cerámico de alta dureza (18-21 GPa), con un punto de fusión superior a los 2900°C y de baja densidad (5,4 g/cm<sup>3</sup>), que se caracteriza por su color dorado y una estructura tipo NaCl (FCC B1) [18]. En esta estructura, el nitrógeno ocupa los sitios intersticiales octaédricamente coordinados, rodeado por seis átomos metálicos (Figura 1-9). Su enlace se forma por medio de los orbitales  $p$  del nitrógeno, que interactúan con los orbitales  $d$  del metal de transición formando una hibridación  $sp^3d^2$ . Por su parte el metal cuenta con cinco orbitales que se clasifican en dos categorías  $d-t_{2g}$  y  $d-e_g$ . El primero agrupa los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  que se orientan hacia los filos del cubo. El segundo agrupa los orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$ , los cuales están direccionados hacia las caras del cubo. En este caso, los orbitales tienen una fuerte interacción con los electrones del nitrógeno. Esto produce que entre dos orbitales  $d-e_g$ , un  $s$  y tres  $p$ , se produzca una

hibridación para formar seis orbitales  $sp^3d^2$ , los cuales se solapan con los orbitales  $2p$  del nitrógeno, consolidando así un enlace ( $\sigma$ ) y un anti-enlace ( $\sigma^*$ ) de carácter covalente. Por otra parte, los orbitales restantes  $d-t_{2g}$  conforman un enlace y un anti-enlace con los átomos diagonalmente cercanos, por lo cual se considera un enlace con carácter metálico. La Figura 1-10) presenta un esquema de los orbitales de enlace del nitruro de titanio en el plano cristalográfico (100). Los orbitales  $p$  del nitrógeno y los orbitales  $d$  del titanio forman enlaces covalentes tipo  $\sigma$  y  $\pi$ , mientras que los orbitales  $d$  del titanio interactúan entre ellos, formando un enlace  $\sigma$  [18]

Figura 1-10. Modelo de los orbitales de enlace del nitruro de titanio en el plano (100)



Fuente: adaptado de Pierson [18]

El nitruro de titanio puede presentarse en diferentes relaciones estequiométricas, desde  $TiN_{0.6}$  hasta  $TiN_{1.1}$  [18]. Es un material que ha sido aplicado mediante la técnica de CVD, PVD y/o MOCVD como recubrimiento sobre aceros, debido a sus propiedades de dureza,

---

buena adhesión y ductilidad [22]. Igualmente, ofrece excelente resistencia al desgaste abrasivo y elevada resistencia a la corrosión, debido a su estabilidad química [18].

### 1.4.3 Nitruro de Tungsteno

El tungsteno, también conocido como wolframio, es un metal de transición muy utilizado en la fabricación de aceros especiales, herramientas de corte, electrodos de soldadura y filamentos, entre otros. Esto se debe a sus excelentes propiedades mecánicas, como alta resistencia a la tracción, alto punto de fusión y una elevada densidad, equivalente a la del oro. El tungsteno también presenta la energía de cohesión más alta de todos los elementos (7,9 eV/átomo y 10,09 eV/átomo ) [23].

Este elemento se ubica en la tabla periódica actualizada en el nivel seis del grupo 6, con el número atómico 74. Su configuración electrónica del nivel  $5d^4$  es la principal responsable de las propiedades físicas y químicas [23]. En su núcleo hay 74 protones, mientras que su número de neutrones oscila entre 84 y 116, lo que significa la existencia de más de treinta isótopos. A pesar de ello, tan solo cinco isótopos se presentan de manera natural, el resto son formados artificialmente y presentan un comportamiento bastante inestable.

A pesar de que su estructura cristalina principal es de tipo BCC, el tungsteno registra tres alótropos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). El tungsteno alfa ( $\alpha W$ ) es el más estable y presenta una estructura BCC del grupo de espacio  $O9h-Im3m$  (N° 229). El tungsteno beta ( $\beta W$ ) es una estructura metaestable que se forma entre los 600°C y 700°C, presentando una red tipo A15. También se forma durante reducción electrolítica del  $WO_3$  en fosfato fundido y en capas delgadas producidas por evaporación, sputtering o deposición química de vapor CVD. El tungsteno gamma presenta una estructura BCC de tipo A1. Este último se ha encontrado únicamente en capas delgadas depositadas por sputtering y en tungsteno amorfo al inicio del sputtering. También se forma cuando el  $\alpha W$  se calienta por encima de los 700°C.

Como se mencionó anteriormente, el tungsteno es un material de excelentes propiedades mecánicas. Según Lassner [23], dichas propiedades están fuertemente influenciadas por dos factores:

- La microestructura: la cual depende del proceso de obtención del material (polvos metalúrgicos, fundición por arco, arco eléctrico, CVD) y el subsecuente trabajo de conformado (deformación, tratamiento térmico y recristalización).
- La presencia, concentración y combinación de impurezas: donde elementos externos pueden estar contenidos en el tungsteno de diferentes maneras, ya sea en solución sólida o segregada.

Existen tres compuestos intersticiales del nitruro de tungsteno  $W_2N$ ,  $WN$  y  $WN_2$  los cuales poseen estructuras cristalinas del tipo FCC B1, hexagonal Bh y rombohédrica R3m, respectivamente [23]. Estos compuestos poseen alta dureza y resistencia al desgaste pero baja resistencia mecánica [24]. Como material de recubrimiento es utilizado en barreras de difusión entre el silicio y otros metales en contactos eléctricos.

#### **1.4.4 Nitruros covalentes**

Son nitruros que se forman gracias a un enlace covalente con los elementos del grupo 13 de la tabla periódica, el silicio y el fósforo. Los más importantes son el nitruro de boro, el nitruro de aluminio y el nitruro de silicio. Se caracterizan por baja densidad y su alta estabilidad química. Igualmente, registran una elevada resistividad eléctrica, buena estabilidad térmica y un elevado punto de fusión, por lo que se utilizan como aislantes térmicos y eléctricos.

#### **1.4.5 Nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ )**

Como su nombre lo indica, este material es un compuesto químico del silicio con el nitrógeno. Está formado por un enlace químico mixto aproximadamente 30% iónico y 70% covalente. Su estequiometría más común es de cuatro átomos de nitrógeno por cada tres átomos de silicio ( $Si_3N_4$ ). Esta característica de enlace es la responsable de su gran estabilidad y resistencia a la corrosión [25]. Es un material polimórfico que registra tres estructuras  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Las dos primeras ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) presentan una estructura cristalina que se basa en una red tridimensional de tetraedros de  $SiN_4$  unidos por sus esquinas, con la diferencia de que la estructura  $\beta$ - $Si_3N_4$  tiene una sola capa del arreglo, mientras que la  $\alpha$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene dos capas desplazadas una con respecto a la otra [26]. Ambas estructuras cristalinas son de tipo hexagonal, donde el parámetro  $c$  de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  es aproximadamente dos veces mayor al del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . El  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  se obtiene en condiciones de alta presión y temperatura, aproximadamente 15MPa y 1500°C. Su estructura cristalina es de tipo espinela, en la que un átomo de silicio está coordinado con cuatro átomos de nitrógeno en una configuración tetraédrica y dos átomos de silicio están coordinados con seis átomos de nitrógeno en una configuración octaédrica [26].

A pesar de ser un material costoso, sus características lo hacen un material muy comercial gracias a la relación costo-beneficio. En general, el nitruro de silicio posee excelentes propiedades mecánicas y es inerte químicamente, por lo cual tiene alta resistencia a la corrosión. Igualmente, es un cerámico que soporta altas temperaturas con un alto punto de fusión y responde muy bien frente a los choques térmicos.

Dentro de sus principales aplicaciones, se pueden mencionar las siguientes:

- Medicina: es utilizado para la fabricación de elementos ortopédicos.
- Electrónica: se utiliza como material aislante.
- Industria: tiene aplicaciones en procesos de corte y/o abrasión. También es utilizado para la fabricación de partes de rodamientos, partes de motores a combustión y alabes de turbina de avión, entre otros.

## 1.5 Método Taguchi para el diseño de experimentos

El diseño de experimentos con un solo factor (OFAT por sus siglas en inglés) es un método común para evaluar los efectos de una variable en las propiedades de algún recubrimiento. Consiste en la selección de una línea base de parámetros de depósito y luego se varía el nivel de un único factor de interés, mientras los demás se mantienen constantes [27]. Con esto, es posible encontrar una combinación de variables óptimas para producir un recubrimiento con las características deseadas. Sin embargo, a pesar de ser un método común, presenta algunas desventajas cuando el sistema que se desea trabajar es desconocido. Primero, es posible que la selección de los niveles del factor se encuentre por fuera del rango de la condición óptima, con lo cual, tras la experimentación, no se logran los resultados esperados. Segundo, también es posible que se requiera de varios experimentos con diferentes combinaciones de parámetros para alcanzar la condición óptima, lo cual significa un mayor consumo de tiempo y dinero. Tercero, no hay garantía de que al final de los experimentos se logre una condición óptima debido a la posible interacción de las variables del proceso [27].

Un método alternativo para resolver este inconveniente es el método de Taguchi, el cual ha sido ampliamente utilizado durante décadas por la industria y viene siendo adoptado por algunos investigadores para la fabricación de recubrimientos por la técnica de magnetron sputtering reactivo. Ese es el caso de Sivapragash et al.[28] y Wang et al. [29], quienes se valieron de este método para depositar recubrimientos binarios basados en nitruros y óxidos de metales de transición, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas o de resistencia a la corrosión. Igualmente, Donghai et al.[30], Montero-Ocampo et al.[31], Lin et al.[32] y Chen et al.[33] utilizaron el método para la fabricación de recubrimientos ternarios y cuaternarios de TiAlN, TiVN, TiZrN y CrAlSiN, respectivamente. Estos trabajos se realizaron con el propósito de encontrar las condiciones óptimas de depósito que produjeran recubrimientos con mejores propiedades mecánicas o tribológicas.

La ventaja del método Taguchi es que permite explorar sistemáticamente gran parte del espacio de parámetros del proceso con un pequeño número de experimentos para encontrar aquella combinación de factores que produce la condición óptima de alguna

propiedad deseada. En otras palabras, permite responder las siguientes preguntas [34]: i) ¿Cuál es la condición óptima?, ii) ¿Cuáles factores y en qué medida afectan la variabilidad de los resultados? y, iii) ¿Cuál será el resultado en la condición óptima y qué tanto contribuye cada factor en el mejoramiento de los resultados?. Para lograrlo, el método se vale de arreglos ortogonales específicos y del análisis estadístico de la relación señal-a-ruido (S/N por sus siglas en inglés) [35]. Por un lado, los arreglos ortogonales son un conjunto especial de tablas basadas en diseños factoriales fraccionados que ayudan a determinar el número mínimo de experimentos necesarios para evaluar un grupo de factores según sus niveles. Por otra parte, la relación S/N es usada para el cálculo de los principales efectos de los factores en la variable deseada y se halla mediante la Ec.3.

$$S/N = -10\text{Log}_{10}(DMC) \tag{3}$$

donde *DMC* corresponde a la desviación media cuadrática de los datos según la característica deseada (Tabla 1-1). Esta cantidad indica la variabilidad de cada dato obtenido ( $Y_i$ ) con respecto a un valor objetivo ( $Y_0$ ). Para las características deseadas de calidad “mayor es mejor” o “menor es mejor”, el valor de  $Y_0$  se toma como cero.

Tabla 1-1. Cálculo de la desviación media cuadrática según la característica deseada

<b>Característica deseada de calidad</b>	<b>Descripción</b>	<b>Fórmula</b>
<b>Mayor es mejor</b>	Maximizar la respuesta	$DMC = \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{Y_i^2} \right) \right] / N \tag{4}$
<b>Nominal es mejor</b>	Igualar la respuesta al valor objetivo	$DMC = \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)^2 \tag{5}$
<b>Menor es mejor</b>	Minimizar la respuesta	$DMC = \sum_{i=1}^n (Y_i)^2 \tag{6}$

Debido a que el método Taguchi se basa en un diseño factorial fraccionado, la evaluación de los resultados de la relación S/N debe ir acompañada de una técnica de análisis

estadístico como el análisis de la varianza (ANOVA). Esta técnica compara la varianza de las medidas obtenidas entre y dentro de los grupos para determinar los efectos de algún factor sobre los resultados de la relación S/N. Dado que la varianza entre grupos se debe al efecto del factor y la varianza dentro de un grupo obedece a la aleatoriedad, se espera que la primera (entre grupos) sea mucho mayor que la segunda (dentro de grupos) para concluir si un factor produce efectos o no en los resultados.

La combinación de los arreglos ortogonales y del análisis ANOVA ayuda a predecir la condición óptima de depósito proporcionando un alto grado de consistencia y reproductividad en el desempeño estimado [34]. Una de las ventajas de este método sobre los diseños convencionales es que minimiza la variabilidad alrededor del valor objetivo y mantiene en un bajo valor los costos experimentales. Adicionalmente, las condiciones óptimas de trabajo pueden ser replicables en un ambiente real de producción [36].

## 1.6 Estado del arte

Se han encontrado trabajos recientes sobre recubrimientos nanoestructurados que incorporan dos, tres, cuatro y hasta cinco elementos para su síntesis. Dada la gran cantidad de trabajos, se ha limitado el estudio y análisis únicamente a aquellos donde estén involucrados al menos dos de los cuatro elementos de interés (Ti, W, Si, N). A continuación, se relacionan los trabajos desarrollados según el tipo de recubrimiento.

### Recubrimientos de TiAlSiN

Zou et al. [37] depositaron nitruro de titanio con nanocompositos de TiAlSiN por la técnica de sputtering magnetrón desbalanceado de campo cerrado sobre acero inoxidable. Durante el proceso, se modificó el contenido de silicio, lo que evidenció la incidencia de su concentración en el mejoramiento de las propiedades, al alcanzar una dureza cercana a los 54 GPa y un coeficiente de fricción de 0,72.

Barshilia et al. [38] recubrieron brocas de acero rápido y sustratos de acero de medio carbono y silicio con TiAlSiN mediante sputtering magnetrón desbalanceado de corriente

---

directa. En su investigación, varió el contenido de silicio de 5,5% a 8,1% at y alcanzó un máximo de dureza de 38 GPa con un contenido de silicio de 6,9% at.

Miletić et al. [39] depositaron mediante la técnica de sputtering magnetrón recubrimientos nanoestructurados de TiAlSiN empleando dos blancos, uno de TiAl y otro de TiSi, en una atmósfera de nitrógeno gaseoso, con aceros AISI D2 y WC-Co como sustratos. Los recubrimientos fueron caracterizados (DRX, XPS, SEM) y se evaluaron sus propiedades mecánicas. En el análisis de la microestructura, encontraron cristales de TiN, fases de nitruro de silicio amorfo y fases de  $Ti_{1-x}Al_xN$ . El material registró una dureza cercana a los 39GPa.

#### Recubrimientos de TiCrSiN

Zou et al. [40] depositaron TiCrSiN sobre sustratos de WC y Si, mediante la técnica de sputtering magnetrón de media frecuencia en campo cerrado. Además, realizaron la caracterización de los recubrimientos mediante la técnica de DRX, XPS y SEM. En el desarrollo experimental, se fijó la corriente de depósito de los blancos de Ti y Cr en 10A y 15A, respectivamente. También variaron el contenido de silicio controlando la corriente del blanco entre los 4A y los 12A. Los autores encontraron que la estructura del recubrimiento consistía en cristales finos de TiN dispersados sobre nitruro de silicio amorfo y  $TiSi_2$ . Se evidenció una dureza igual a los 36GPa cuando el contenido de silicio era del 7%, lo que demostró que la modificación del silicio incide en las propiedades del recubrimiento.

#### Recubrimientos de TiNbSiN

Xu et al. [41] tomaron discos de Ti-6Al-4V de 40mm de diámetro y 3mm de espesor, sobre los que se depositó TiNbSiN. Se varió la concentración de Nb en los parámetros del depósito, que se realizó por la técnica de plasma de doble descarga. Se realizó la caracterización de los recubrimientos por las técnicas de DRX, EDS y SEM, se evaluó su dureza por nano-indentación y se aplicó ensayo de corrosión utilizando una estación electroquímica empleando una solución de NaCl al 3,5%wt. Los autores encontraron que el aumento de la concentración de Nb incrementa la dureza y afecta la relación entre el

módulo de elasticidad vs. el módulo de elasticidad efectivo. En cuanto a la corrosión, el incremento de Nb hace que el material sea más resistente.

#### Recubrimientos de TiSiCN

Zheng et al. [42] utilizaron sustratos de aleación de WC-Co y K40uf (aleación de carburo de tungsteno) en modo de muestras planas y puntas de broca para depositar recubrimientos de TiSiCN, TiSiCON, CrSiCN y CrSiCON, utilizando sputtering magnetrón mejorado por plasma. Al evaluar las propiedades mecánicas, se encontró que TiSiCON registra una mejor adhesión con respecto al TiSiCN, justificándolo por la incidencia del oxígeno. Los recubrimientos basados en cromo como el CrSiCN y CrSiCON registran mejores propiedades que los basados en titanio. Se encontró que el TiSiCN fue el material que tuvo un mejor comportamiento al desgaste con un coeficiente de fricción moderado. Por otra parte, el CrSiCN obtuvo el coeficiente de fricción más bajo, pero la mayor tasa de desgaste, debido a su baja densidad en la microestructura. Tanto el CrSiCN como el TiSiCN demostraron un buen desempeño en el proceso de taladrado.

Wei [43] realiza una excelente revisión de los recubrimientos cuaternarios de Ti-Si-C-N depositados por la técnica de sputtering magnetrón asistido por plasma PEMS. El autor encontró que están compuestos esencialmente por nano-cristales de TiC o TiCN inmersos en nitruro de silicio amorfo. Se registraron durezas cercanas a los 40GPa y tienen una resistencia a la erosión que puede llegar a superar cien veces la del Ti-6Al-4V. Su microestructura, adhesión y resistencia a la erosión son influidas por las modificaciones en los parámetros de depósito.

#### Recubrimientos de TiVSiN

Fernandes et al. [44] estudiaron el comportamiento de los recubrimientos TiVSiN con diferentes contenidos de silicio y modificando la concentración de vanadio. La técnica escogida fue sputtering magnetrón reactivo y el material del sustrato fue acero rápido AISI M2. Una vez realizado el análisis de composición química y microestructura, se pudo determinar que el recubrimiento demostraba una estructura cristalina de tipo FCC-NaCl. Se evidenció que el incremento en el contenido de vanadio no tuvo una incidencia significativa en el cambio de la dureza y el módulo de elasticidad. Por su parte, la adición

---

de vanadio tuvo un efecto perjudicial en la resistencia a la oxidación en temperaturas por debajo de 500°C, puesto que no se presenta la capa de pasivación característica de los recubrimientos de TiN y TiSiN. No obstante, el material posee buenas propiedades tribológicas.

#### Recubrimientos de TiZrSiN

Saladukhin et al. [45] trabajaron sobre la influencia de la concentración de silicio en las propiedades de los recubrimientos. Estos se depositaron por magnetrón co-sputtering desbalanceado reactivo y se utilizaron sobre el sustrato a dos temperaturas diferentes (270°C y 600°C), variando la concentración de silicio y nitrógeno. En este caso, no se presentaron estados amorfos en el material y se lograron valores de dureza entre 26 y 29 GPa para concentraciones de silicio entre 0,07 y 0,15, en ambas condiciones de temperatura.

#### Recubrimientos de WSiN

Louro y Cavaleiro han estudiado los recubrimientos de WSiN, generando diferentes publicaciones. En uno de sus trabajos [46], estudiaron los efectos del silicio en la morfología y dureza de los recubrimientos de WN. Para ello, emplearon el sistema de sputtering DC reactivo utilizando un blanco de tungsteno de alta pureza sobre el que se ubicaron pequeñas pastillas de silicio cuyo número fue modificado en cada corrida. También modificó el contenido de nitrógeno en la atmósfera del proceso. El recubrimiento se depositó sobre sustratos de acero 318 y M2, manteniendo constante el voltaje negativo de bias. Se logró la formación de una estructura amorfa en el recubrimiento cuando el número de pastillas de silicio era alto y el porcentaje de nitrógeno bajo. La dureza no evidenció un cambio significativo con la adición de silicio, sin embargo, se alcanzaron valores de 45GPa con la presencia de una fase  $\alpha$ -W bajo una estequiometría  $W_{68}Si_{14}N_{18}$ .

En un trabajo posterior, Louro y Cavaleiro [47] recubrieron acero AISI 310 mediante sputtering DC reactivo aplicando la misma técnica anterior. En esta ocasión, se mantuvo constante el contenido de silicio y se modificó la presión de nitrógeno desde 1/14 a 1/3 para analizar sus efectos. Posteriormente, se hizo un tratamiento de recocido a las

---

muestras, modificando la temperatura en un rango de 700° a 1000°C. El resultado fue que, tras el proceso de depósito, todas las muestras registraron una estructura amorfa de WSiN. Sin embargo, tras el tratamiento de recocido apareció una fase cristalina de  $W_5Si_3$ , junto con la fase amorfa. Cuanto más bajo fue el contenido de nitrógeno, menos temperatura de recocido se requirió para la aparición de la fase cristalina. Adicional a la fase amorfa y de  $W_5Si_3$ , los recubrimientos con alto contenido de nitrógeno reportaron la presencia de  $\alpha$ -W cuando la temperatura de recocido superó los 950°C. Finalmente, la temperatura de recocido contribuyó al incremento de la dureza de los recubrimientos, alcanzando un máximo de 45 GPa.

Posteriormente, Louro, Cavaleiro y Montemor [48] estudiaron el enlace químico de recubrimientos de WSiN. Los autores encontraron que la adición de nitrógeno mejora la dureza, la resistencia al desgaste y a la fatiga. Igualmente, la adición de silicio mejora la estabilidad térmica de los recubrimientos en ambientes oxidantes. La presencia tanto de nitrógeno como de oxígeno permite la formación de compuestos como  $W_5Si_3$ ,  $WSi_2$ ,  $WN_2$ , WN o  $Si_3N_4$  en estado cristalino o amorfo.

Fu et al. [49] también trabajaron sobre recubrimientos de WSiN que fueron depositados mediante sputtering magnetrón desbalanceado de campo cerrado sobre sustratos de silicio. En este caso, se formaron cuatro grupos de estudio donde se modificaron los parámetros de depósito como corriente de los blancos, temperatura del sustrato y flujo de nitrógeno dentro de la cámara. Los autores estudiaron la microestructura del recubrimiento y encontraron la presencia de dos fases cristalinas de  $W_5Si_3$  y  $\alpha$ W, y una fase amorfa de  $Si_3N_4$ . En este caso, el calentamiento del sustrato no tuvo efecto alguno en la formación de las fases. Por otra parte, el incremento en la corriente del blanco de silicio promovió la formación de una estructura densa en el recubrimiento, contraria a la estructura columnar que presentaron las demás condiciones. Se alcanzaron durezas entre los 30 y 45 GPa, donde nuevamente el aumento de la corriente del blanco de silicio fue protagonista. No obstante, la mejor dureza no se logró con una estructura densa, sino con una estructura columnar que se formó en una corriente intermedia en el blanco de silicio.

---

### Recubrimientos de WSiCN

Yang et al. [50] produjeron recubrimientos de WSiCN sobre sustratos de silicio mediante sputtering magnetrón reactivo. También investigaron la influencia del contenido de carbono en las propiedades mecánicas y tribológicas, además de las modificaciones en la microestructura. Se encontró la formación de nanocristales de WSiC embebidos en una matriz amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CN}_x/\text{C}$ . Se evidenció que el aumento del contenido de carbono incrementa el estrés residual a compresión del recubrimiento y que existe un porcentaje de carbono óptimo donde se logró una dureza máxima de 36 GPa, buena resistencia al desgaste y un módulo de elasticidad de 382 GPa, valores que se reducen con menos o mayor contenido. Por último, el coeficiente de fricción presentó una relación inversa con el contenido de carbono.

### Recubrimientos de WTiSi

Umezawa y Suzuki [51] depositaron recubrimientos de TiW sobre sustratos de silicio (100) utilizando un equipo de sputtering RF con una frecuencia de trabajo de 13.56 MHz. Para el proceso de depósito el sustrato fue calentado a dos temperaturas 300°C y 350°C. Posteriormente las muestras obtenidas fueron recocidas por tres horas a diferentes temperaturas, partiendo de 500°C hasta 900°C, en intervalos de 50°C. El tratamiento térmico se realizó en condiciones de vacío ( $10^{-6}$  Torr) utilizando un horno infrarrojo. Las muestras fueron analizadas por las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía de electrones Auger. Se encontró que los átomos del sustrato se difundieron con el titanio y el tungsteno formando compuestos binarios y ternarios según la temperatura del tratamiento y de depósito. Así que para las muestras cuyo depósito se hizo a 350°C, se encontraron los siguientes compuestos según su temperatura de recocido:  $\text{TiSi}_2$  a 600°C;  $\text{WSi}_2$  a 650°C;  $\text{Ti}_{0.24}\text{W}_{0.76}\text{Si}_2$  y  $\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Si}_2$  a 850°C; y por último,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  y  $\text{Ti}_{0.24}\text{W}_{0.76}\text{Si}_2$  a 900°C. El documento concluye que la formación de compuestos ternarios de TiWSi depende de la temperatura de los sustratos durante el proceso de depósito.

### Recubrimientos de CrWN

Hones et al. [52] fabricaron recubrimientos de CrWN por sputtering magnetrón RF reactivo sobre sustratos de silicio, vidrio y acero inoxidable. El proceso se realizó en condiciones de ultra-alto vacío ( $10^{-5}$  Pa) utilizando dos blancos de cromo y tungsteno con 99% de pureza. Se tuvo en cuenta el calentamiento de los sustratos y no se aplicó voltaje de bias. Se evidenció que la modificación del contenido de cromo tiene efecto en la morfología del recubrimiento. Un bajo contenido permite la formación de una estructura densa, mientras que un mayor contenido genera un crecimiento columnar de la película. La variación de la potencia del blanco de cromo produjo una mayor producción de nitruro de cromo a la vez que redujo la presencia de nitruro de tungsteno. Por otra parte, una presión parcial de nitrógeno acompañada de alto contenido de tungsteno favorece el crecimiento de granos orientados aleatoriamente. El recubrimiento presentó una estructura cristalina centrada en las caras. Se encontró también que los recubrimientos con alto contenido de cromo forman películas que registran estrés a tensión, mientras que aquellos con elevado contenido de tungsteno registran estrés residual a compresión. Con respecto a la dureza, se obtuvo un máximo de 30GPa y se encontró que la adición de tungsteno produce un aumento significativo de su valor; con solo un 10% de contenido se mejora la dureza en 85%. El ensayo de *scratch* evidenció un mejoramiento en cuanto a la resistencia al desgaste acompañada de una buena adherencia.

### Conclusiones

A partir de los trabajos analizados, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Es notable el número de investigaciones relacionadas con el elemento titanio en combinación con carburos y nitruros, en especial el de silicio. Esto no es de extrañar debido a que el TiN pertenece a la primera generación de recubrimientos depositados por PVD y aún sigue siendo utilizado como recubrimiento protector de rodamientos, engranajes y herramientas de corte y conformado [53].
- La tendencia en recubrimientos de tipo multifase contempla la incorporación de nitruro de silicio, gracias a que es un material que otorga características especiales para

---

soportar condiciones de desgaste severo. El nitruro de silicio amorfo es un material duro y de alta resistencia a la temperatura.

- Los recubrimientos de TiSiN presentan buenas propiedades mecánicas y tribológicas, no obstante, todas o algunas de dichas propiedades se ven mejoradas con la adición de otro metal de transición. Esto lo demuestran los resultados en las investigaciones sobre recubrimientos de TiZrSiN, TiVSiN, TiCrSiN y TiNbSiN, ya anteriormente mencionados.
- La modificación de los parámetros de depósito tiene incidencia en propiedades como la adhesión y resistencia a la erosión y corrosión de los recubrimientos. Se encontró que la variación del contenido de silicio tiene un efecto en las características microestructurales, que se reflejan en las propiedades de dureza y resistencia al desgaste. La modificación del flujo del gas reactivo puede permitir la aparición de fases cristalinas o amorfas que igualmente inciden en las propiedades del material.
- La microestructura de los recubrimientos suele presentar una fase cristalina de nitruros metálicos sobre una fase amorfa de nitruro de silicio, caracterizada por una elevada dureza, entre 26 y 54 GPa.

## 1.7 Objetivos de la tesis

El principal objetivo de la presente tesis es sintetizar recubrimientos nanoestructurados de TiWSiN sobre sustratos de acero mediante la técnica de co-sputtering magnetrón reactivo, caracterizando sus propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas. Se han establecido las siguientes etapas para alcanzar esta meta:

- Determinar los parámetros de depósito para la síntesis de los recubrimientos de TiWSiN sobre aceros AISI 316L y M2, utilizando la técnica de co-sputtering magnetrón reactivo.
  - Estudiar la microestructura, la morfología y la composición química de los recubrimientos producidos en función de los parámetros de depósito.
-

- Evaluar las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de los recubrimientos producidos en función de los parámetros de depósito.
- Correlacionar la microestructura, la morfología y la composición química con las propiedades de los recubrimientos obtenidos.

## 2. Procedimiento experimental

### 2.1 Materiales

#### 2.1.1 Acero AISI 316L

Es un acero austenítico de gran valor industrial gracias a su elevada resistencia a la corrosión. Dentro de sus características, se puede resaltar su estructura cúbica centrada en las caras (FCC), con una composición química que abarca los siguientes elementos [54]: <0.03% C, 16-18% Cr, 10-14% Ni, 1.2-2.75% de Mo, <2% Mn, <1% Si, <0.045% P, <0.03% S. Es un material blando, dúctil y fácil de maquinar, que puede ser endurecido mediante trabajo en frío. Es muy resistente a la corrosión gracias a que forma una película delgada y adherente sobre la superficie que tiene un efecto pasivante en la mayoría de los ambientes. La presencia de molibdeno también mejora su resistencia a la corrosión por picadura [55]. Es un material no magnético y, gracias a su bajo contenido de carbono, su soldabilidad se ve favorecida.

Este tipo de acero cubre una amplia gama de necesidades en el sector industrial, sobre todo aquellas donde se requiere buena resistencia al ataque de sustancias químicas nocivas como sucede en las industrias de alimentos, transporte, marítima, química, farmacéutica, de petróleo, gas y nuclear. De la misma manera, cada vez más se ha utilizado en el área médica para la fabricación de implantes ortopédicos de cadera y/o rodilla, así como para la elaboración de elementos quirúrgicos tales como tornillos o placas. A pesar de ser un material que soporta altas temperaturas, no es recomendable su uso en ambientes cercanos a los 450°C debido al efecto oxidante que puede generar la presencia de molibdeno [55]. No obstante, presenta un buen comportamiento a bajas temperaturas,

por lo que también es utilizado en procesos criogénicos. Tampoco es recomendable su uso en condiciones de desgaste erosivo por la dificultad que presentaría la formación de su capa pasivante.

### **2.1.2 Acero AISI M2**

Es un acero rápido utilizado en procesos de corte de alta velocidad. Sus elementos aleantes son [56]: 0.85-1.00% C, 4% Cr, 2% V, 6% W, 5% Mo. Es un material que, a pesar de su baja tenacidad, presenta alta resistencia al desgaste, dureza y resistencia a la decarburización, además de una buena maquinabilidad. Una de sus principales características es que mantiene su dureza, aún en elevadas temperaturas. La combinación de propiedades como la resistencia al desgaste, la tenacidad y la dureza en caliente son los principales factores que se tienen en consideración para la selección de un acero herramienta, debido a que determinan la capacidad del material para realizar una tarea durante cortos, medios o largos ciclos de producción [56]. El M2 cumple con la mayoría de esas propiedades, es un acero muy solicitado para la fabricación de diversas herramientas de corte para metal, dentro de las que se incluyen discos de corte, fresas, brocas, escariadores y brochas mecánicas.

### **2.1.3 Preparación de los sustratos**

A continuación, se indica el proceso de limpieza para cada uno de los sustratos utilizados en el proyecto:

- Sustrato de silicio: las muestras se limpiaron mediante dos baños ultrasónicos sucesivos de alcohol isopropílico y agua desionizada (18 M $\Omega$ \*cm), respectivamente. El tiempo de cada baño fue de cinco minutos. Posteriormente, las muestras fueron secadas con nitrógeno.
- Sustrato de acero inoxidable: las muestras de este material fueron cortadas en dimensiones de 15x15x3 mm<sup>3</sup> y sometidas a un proceso de preparación superficial que consistió en el lijado con papel de carburo de silicio de diferentes granulometrías y

pulido en paño. Las muestras fueron limpiadas con acetona y luego sumergidas en un baño ultrasónico con alcohol isopropílico por un espacio de cinco minutos. La Tabla 2-1 presenta la composición química de los sustratos de acero 316L.

- Sustratos de acero AISI M2: las muestras fueron inicialmente cortadas en dimensiones de 15x15x3 mm<sup>3</sup> y posteriormente tratadas térmicamente para alcanzar una dureza de ≈62HRC. Al igual que las muestras de acero inoxidable, se sometieron a un proceso de pulido. Las muestras fueron sometidas a dos baños ultrasónicos: el primero en acetona por diez minutos y el segundo en alcohol isopropílico durante cinco minutos. En la Tabla 2-1 se presenta la composición química del acero M2 utilizado.

Tabla 2-1. Composición química en porcentaje medio de los sustratos de acero

Sustrato Acero	Composición
316L [57]	C: <0.03; Cr: 16-18.5; Mo: 2.0-3.0; Ni: 10-14; S: 0.03; Mn: <2.0; Si<0.03
AISI M2 [58]	C: 0.9; Cr:4.1; Mo: 5.0; V: 1.8; W: 6.2

## 2.2 Depósito de los recubrimientos

La producción de las películas se realizó mediante dos configuraciones de co-sputtering. La primera se desarrolló en el laboratorio de tratamientos térmicos de la Universidad Nacional de Colombia y consistió en un equipo de sputtering, el cual fue acondicionado con dos blancos para lograr un sistema co-sputtering. Con esta configuración, se identificaron los parámetros iniciales de depósito. La segunda configuración utilizó un equipo de co-sputtering de tres blancos, ubicado en el Centro de Investigación Cooperativa en Biomateriales - CIC- biomaGUNE. Con esta configuración, se llevó a cabo el desarrollo experimental siguiendo la metodología Taguchi. Para distinguir fácilmente entre estas dos configuraciones, se decidió denominarlas de la siguiente manera:

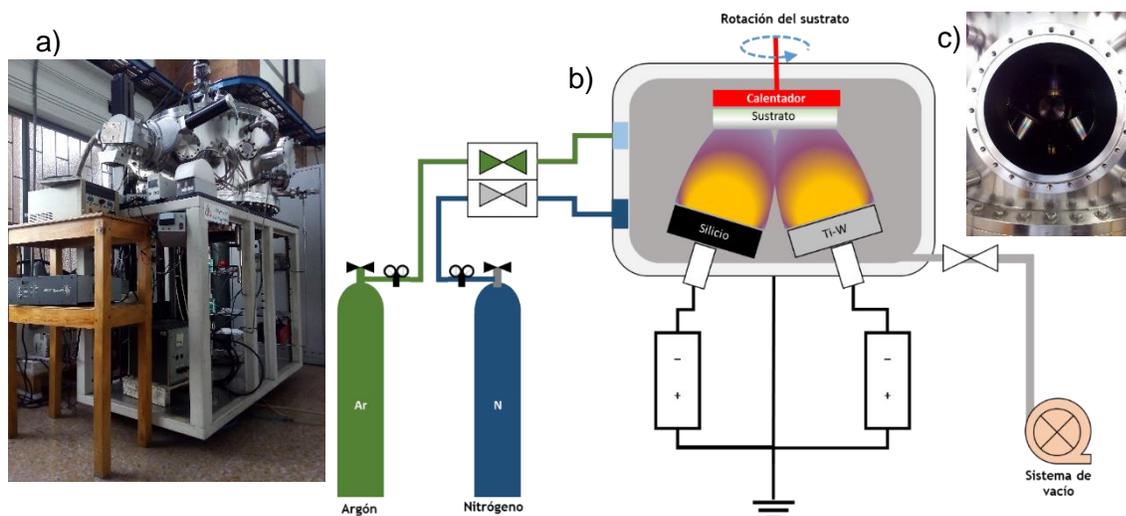
- Configuración co-sputtering magnetrón reactivo de dos blancos (CSMR-2B).
- Configuración co-sputtering magnetrón reactivo de tres blancos (CSMR-3B).

A continuación, se describen cada una de ellas explicando en detalle el proceso de depósito realizado.

### 2.2.1 Configuración CSMR-2B

En la Figura 2-1b, se presenta un esquema general de esta configuración. Como se mencionó anteriormente, al equipo de sputtering del laboratorio de tratamientos térmicos (Figura 2-1a) le fueron incorporados dos magnetrones balanceados de la compañía Kurt J. Lesker. Ambos magnetrones fueron enfrentados uno al otro, de tal forma que se formó un ángulo focal de  $60^\circ$ , a una distancia de los sustratos de 10 cm medidos en la diagonal (Figura 2-1c). Con estos magnetrones, el equipo quedó en capacidad de depositar compuestos utilizando blancos de sputtering de cuatro pulgadas de diámetro cada uno. El sistema cuenta con una fuente de voltaje DC convencional y una de voltaje DC conmutada, una bomba de vacío mecánica, una bomba de vacío turbomolecular, un sensor de presión de rango completo integrado por dos sistemas (Pirani y Bayard-Alpert), un regulador de flujo de gases, un sistema de rotación y un sistema de calentamiento de las muestras con lámparas de halógeno.

Figura 2-1. Configuración co-sputtering magnetrón reactivo de dos blancos (CSMR-2B): (a) fotografía, (b) esquema operativo del equipo y (c) montaje real de los dos blancos.

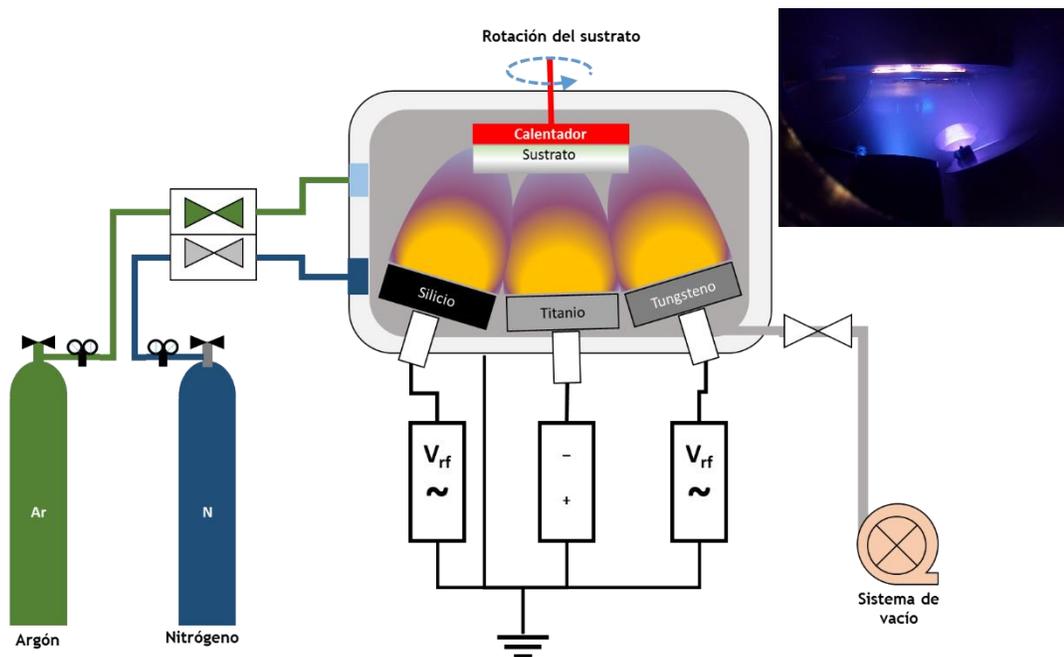


Fuente: elaborado por el autor.

### 2.2.2 Configuración CSMR-3B

Se utilizó un equipo comercial de co-sputtering ATC-1800-F UHV de la compañía AJA International Inc. provisto de tres magnetrones balanceados para el montaje de blancos de dos pulgadas de diámetro. En la Figura 2-2 se aprecia un esquema del sistema. Este equipo cuenta con una fuente de voltaje DC y dos fuentes de voltaje RF independientes. También está provisto de una bomba de vacío mecánica y una turbomolecular. Para la medición de la presión, el equipo cuenta con tres clases de sensores: uno capacitivo y uno pirani para el vacío primario, y uno de cátodo caliente en el alto vacío. Para el calentamiento de los sustratos cuenta con lámparas de cuarzo. Tiene también un sistema de rotación de muestras y una fuente de voltaje DC para el bias de los sustratos, cuando así se desee.

Figura 2-2. Sistema co-sputtering magnetrón reactivo de tres blancos (CSMR-3B)



Fuente: elaborado por el autor.

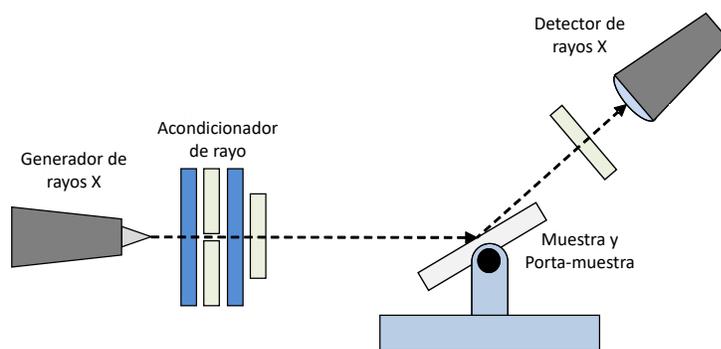
## 2.3 Técnicas y equipos de caracterización

La caracterización de los recubrimientos proporciona información valiosa del material como su composición química, microestructura y morfología, además de sus propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas. El conocimiento de estas propiedades ayuda a predecir su comportamiento y a clasificarlo para su uso en aplicaciones específicas. A continuación, se presentan, *grosso modo*, las técnicas utilizadas para la caracterización de los recubrimientos de TiWSiN obtenidos, así como una descripción de los equipos utilizados.

### 2.3.1 Difracción de rayos X

Es una técnica de caracterización que permite la identificación de fases en el material y su estructura cristalográfica, así como su parámetro de red ("a"). En la Figura 2-3 se presenta el esquema básico del equipo, donde se puede encontrar un generador de rayos X seguido de un acondicionador, el cual reduce la divergencia del rayo y luego el porta-muestras. Por último, se encuentra el detector, que mide la intensidad del rayo proyectado sobre la muestra.

Figura 2-3. Esquema básico del funcionamiento del DRX



Fuente: elaborado por el autor

Para la caracterización de materiales por difracción de rayos X existen varias configuraciones de movimiento del goniómetro. Una es la configuración  $\theta$ - $2\theta$ , donde el emisor de rayos X es estacionario mientras que la muestra y el detector se mueven en una

---

relación de  $\theta$  a  $2\theta$ , respectivamente. En la configuración  $\theta$ - $\theta$ , la muestra se fija horizontalmente, mientras que el emisor de rayos y el detector se mueven juntos en una relación  $\theta$ - $\theta$ , respectivamente. En el modo de haz rasante (GIXRD), el emisor de rayos X se mantiene en un ángulo fijo, mientras que el detector se desplaza en un rango de ángulos. En este modo es posible tener información de la superficie debido a que la penetración del haz es menor. Con el patrón de difracción generado por la técnica de rayos X es posible obtener la distancia entre los planos difractantes aplicando la condición de Bragg [59].

Para el estudio de la microestructura, se utilizó un difractómetro de rayos modelo X'Pert PRO de la compañía PANalytical. Las muestras fueron escaneadas en modo haz rasante (GIXRD), utilizando un ángulo de incidencia de  $1^\circ$ , desde  $15^\circ$  hasta  $90^\circ 2\theta$  con un paso de escaneo de  $0.035^\circ$  y tiempo de escaneo por paso de 1.1 s. Se utilizó una radiación Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) operando a 45 kV y 40 mA.

### 2.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

En una condición de vacío, un haz de fotoelectrones de energía  $h\nu$  incide sobre la superficie de un material provocando la salida de electrones con una energía cinética que depende de los niveles atómicos ocupados por los mismos [13]. Un detector permite la cuantificación de la energía cinética de los electrones emergentes y, conociendo la energía del rayo incidente, se puede inferir el tipo de elemento analizado o sus enlaces químicos. Esta técnica se utiliza para la caracterización de superficie, proporcionando información cuantitativa y cualitativa de todos los elementos a excepción del H y el He. También es conocida como XPS por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*.

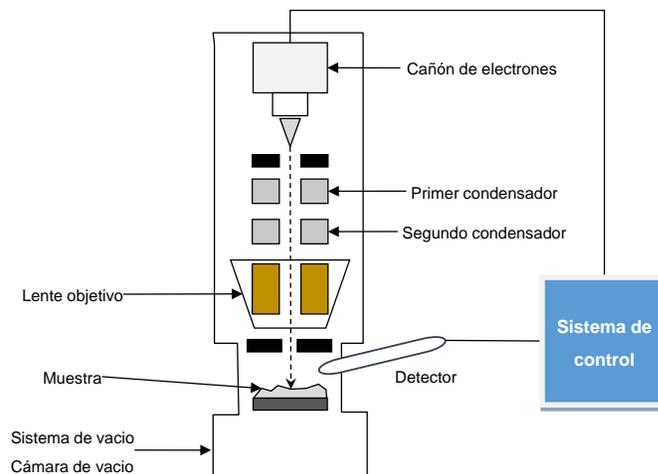
Para la caracterización de composición química, en el presente trabajo se utilizó un equipo SPECS-SAGE 100 con una fuente de rayos X de Al  $K\alpha$  (1486.6 eV) y equipado con monocromador. Se realizaron escaneos generales y de alta resolución, con las superficies en estado natural y después de hacer una limpieza con un haz de iones de Argón por 15 minutos. Se utilizó la energía de ligadura del carbono (284.8 eV) como referencia para la calibración de los espectros obtenidos.

### 2.3.3 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) es uno de los instrumentos más versátiles para el estudio y análisis de la microestructura de los materiales. Empezó a desarrollarse desde el año de 1935, pero solo hasta el año de 1965 inició su comercialización por Cambridge Scientific Instruments. En comparación con el microscopio óptico, el SEM tiene dos ventajas: supera su resolución y tiene profundidad de enfoque [60]. La alta resolución del microscopio se atribuye a la pequeñísima masa que poseen los electrones y a la corta longitud de onda que presentan.

Para obtener las imágenes, el SEM utiliza un rayo finísimo de electrones que llega al material de análisis. El efecto del rayo sobre la muestra genera varias señales que son recolectadas por una serie de detectores. Los datos arrojados por estos últimos son procesados por un computador para obtener una imagen de alta calidad (Figura 2-4).

Figura 2-4. Estructura básica de funcionamiento de un SEM



Fuente: elaborado por el autor

La técnica consiste en colocar la muestra y extraer el aire en la cámara de vacío para posteriormente bombardearla utilizando un emisor de electrones. Desde el emisor hasta la muestra, los electrones atraviesan un arreglo de lentes magnéticas que ajustan el rayo para que este converja. Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes dirigen el haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba a abajo de forma que se realiza un barrido

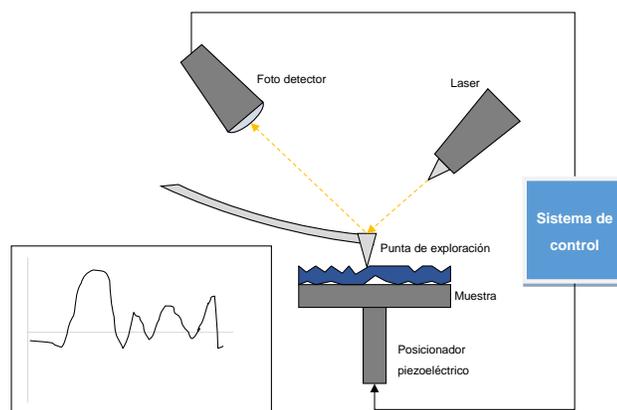
en toda la superficie de la muestra al final del recorrido. Tras golpear la muestra, los electrones salen difractados hacia el detector, el cual envía una señal al computador para procesarla y transformarla en una imagen.

En el presente trabajo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6490LV. Con este equipo se realizó el análisis de sección transversal de las muestras para identificar su crecimiento y espesor. También se exploraron las superficies de algunas muestras luego de los ensayos de desgaste, tenacidad y corrosión para identificar los mecanismos de falla en los materiales.

### 2.3.4 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope-AFM*) funciona mediante una punta de exploración que recorre la superficie del material de análisis (muestra). En la Figura 2-5, se presenta un esquema general de las partes que componen el AFM.

Figura 2-5. Esquema básico del microscopio de fuerza atómica.



Fuente: elaborado por el autor

La punta de exploración está unida a un brazo tipo voladizo sobre el cual actúa un rayo láser que es reflejado hacia un foto-detector. Durante su paso, la punta presenta un movimiento provocado por las fuerzas de repulsión que ejercen los átomos de la superficie de la muestra. Tal movimiento se transmite al voladizo que cambia el reflejo del haz de rayo láser. El fotodetector recibe los cambios y los transmite a un computador que

interpreta la información y la traduce en una imagen. El computador también es el encargado de mover la muestra utilizando un posicionador piezoeléctrico. Con esta información es posible obtener un perfil superficial de la muestra con una resolución muy alta (1 Å).

Gracias al AFM es posible obtener imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra y se puede medir la rugosidad superficial, en relación con la calidad cristalina y las propiedades ópticas y eléctricas del material [59]. Las muestras que se analizan con el AFM no se limitan a átomos, moléculas o macromoléculas, ya que también es posible observar especies biológicas, células y ADN, entre otros.

El AFM puede operar de tres modos según la manera en que la punta de exploración recorra la superficie del material de análisis. Estos modos de operación se explican a continuación.

- **Modo de contacto:** La punta de exploración entra en interacción muy cercana con la superficie de la muestra, de tal forma que se presenta una fuerza de repulsión entre los dos elementos. Una de las desventajas de este modo de operación es que al presentarse un contacto tan cercano con la muestra, se pueden generar fuerzas laterales considerables que pueden dañar la superficie del material de análisis o alterar la imagen obtenida, afectando el resultado.
- **Modo intermitente (*tapping-mode*):** es una variante del método anterior, donde la punta hace contacto periódicamente con la superficie del material de análisis. La frecuencia con la que la punta se acerca a la superficie de la muestra es del orden de cientos de Kilo-Hertz. Este método es muy utilizado en el estudio de películas delgadas.
- **Modo sin contacto:** en este método la punta tiene un movimiento oscilatorio, al igual que en el método anterior, solo que esta vez su aproximación a la superficie del material de análisis no será lo suficientemente grande. La desventaja de este procedimiento es su susceptibilidad a las condiciones ambientales y sensibilidad a las vibraciones externas, por lo que hay que tener precaución durante el análisis.

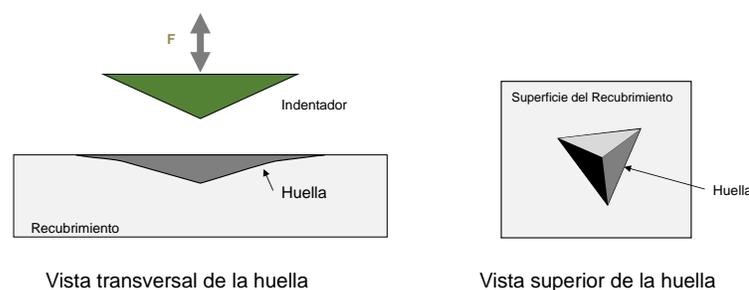
La selección del método de exploración para el análisis de materiales depende de la dureza y las características superficiales. El modo de contacto es recomendable para superficies duras, pero se debe prever que una fuerza excesiva sobre la punta de exploración puede generar su desgaste, o producir un daño en la superficie de análisis. El modo de exploración intermitente es adecuado para analizar muestras biológicas que tengan poca adhesión. Por último, el modo sin contacto es apto para explorar superficies poco rugosas.

Para el análisis superficial de las muestras obtenidas en este trabajo, se utilizó un equipo AFM modelo Multimode V, de la empresa Bruker. El escaneo de la superficie se realizó en modo intermitente (*tapping-mode*).

### 2.3.5 Nanoindentación

Las propiedades mecánicas de un recubrimiento tales como la dureza y el módulo de elasticidad se obtienen utilizando instrumentos de nanoindentación [61]. El procedimiento consiste en aplicar una carga sobre la superficie del recubrimiento usando un indentador de geometría piramidal con punta de diamante que poco a poco produce una deformación elástica y plástica. Al retirar la carga, sobre la superficie del material se dibuja una huella correspondiente al perfil del indentador. La huella es medida con un microscopio, con lo cual se calculan las propiedades del material. Los equipos utilizados para los procesos de nanoindentación deben tener alta resolución con el fin de monitorear y poder controlar el desplazamiento y las cargas del indentador [62]. En la Figura 2-6 se esboza el proceso de nanoindentación.

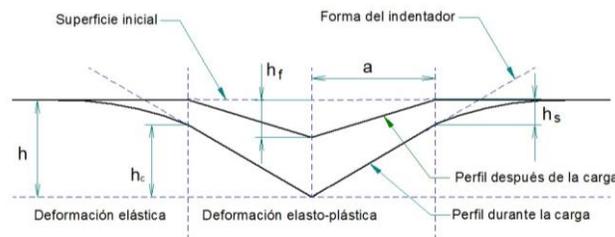
Figura 2-6. Esquema del procedimiento de nanoindentación según el método de Oliver-Pharr



Fuente: elaborado por el autor

Un método que es ampliamente aceptado para calcular la dureza y el módulo de elástico es el de Oliver Pharr [63], el cual tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga que se obtiene en el proceso de indentación. En la Figura 2-7, se presentan los parámetros para el cálculo de las propiedades, donde  $h$  corresponde a la profundidad de penetración total,  $h_c$  es la profundidad de contacto real y  $h_s$  es el hundimiento elástico,  $a$  es el radio del círculo de contacto real y  $h_f$  es la profundidad de la impresión residual.

Figura 2-7. Esquema de un perfil de indentación según el método de Oliver-Pharr



Fuente: adaptado de Gómez [63]

En el presente trabajo, las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad se realizaron con un equipo Hysitron Triboindenter TI-950. Se utilizó una punta de diamante Berkovich cuyo radio fue aproximadamente de 200 nm. La carga máxima aplicada en el ensayo fue de 10mN, procurando mantener la profundidad de la indentación por debajo del 10% del espesor del recubrimiento, para evitar la incidencia del sustrato en la medida. La medida se realizó en seis zonas distintas del recubrimiento aplicando el método de indentaciones parciales de 30 ciclos cada una. El cálculo del módulo de elasticidad del recubrimiento se hizo de acuerdo con Ec. 7 [64]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (7)$$

donde  $E_r$  es el módulo de elasticidad reducido, obtenido por nanoindentación.  $E_i$  y  $\nu_i$  corresponden al módulo de elasticidad (1140 GPa) y la relación de Poisson (0.07) del indentador Berkovich. La relación de Poisson de los recubrimientos que se adoptó para los cálculos fue  $\nu_f = 0.29$ . A partir de los resultados obtenidos de dureza y módulo de

elasticidad, también se calcularon el límite de deformación elástica ( $H/E$ ) y la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ). De acuerdo con la literatura, la presión de fluencia ( $P_y$ ) de una bola rígida sobre un plato elasto-plástico (contacto elastoplástico) se puede hallar con la siguiente ecuación:

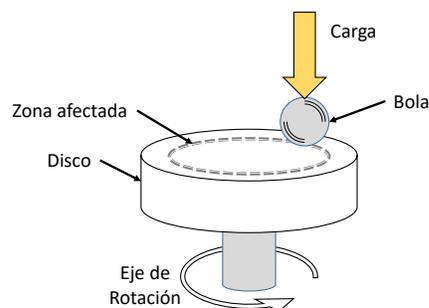
$$P_y = 0.78r^r \left( \frac{H^3}{E^2} \right) \quad (8)$$

Donde,  $r_b$  es el radio de contacto de la esfera. Por lo tanto, esta relación se considera como un buen indicador de la resistencia del recubrimiento al desgaste

### 2.3.6 Ensayo de desgaste y fricción

Para este ensayo se utiliza un equipo bola sobre disco (*“ball on disc”*). Su nombre se debe a que una esfera interactúa con la superficie de la muestra cuando está girando a alta velocidad. La bola ejerce una fuerza verticalmente hacia abajo sobre el material de estudio (Figura 2-8). Un sistema de control garantiza que el valor de la fuerza se mantenga constante a lo largo del ensayo. Un dispositivo de procesamiento de datos se encarga de recolectar la información correspondiente a la fuerza normal y al coeficiente de fricción, entre otros.

Figura 2-8. Diagrama esquemático del ensayo de bola sobre disco



Fuente: elaborado por el autor.

Para el presente trabajo, el ensayo de desgaste se realizó con el tribómetro CETR-UMT-2-110 ubicado en los laboratorios de tratamientos térmicos de la Universidad Nacional. El ensayo se realizó en condiciones normalizadas de laboratorio, utilizando una bola de 6mm de diámetro que se mantuvo inmóvil mientras la muestra rotaba a una velocidad establecida. En los ensayos tribológicos de las muestras preliminares, se utilizaron bolas de alúmina. En la última parte de la investigación, se utilizaron también bolas de zirconia (dióxido de zirconio), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y acero. La carga aplicada se fijó entre 1N y 4N, según las características del ensayo.

El volumen de desgaste de las muestras  $W_v$  se calculó de acuerdo con la norma ASTM G99-17 [65]. La estimación del ancho de la huella de desgaste se hizo con base en un promedio de mínimo cuatro medidas por huella. Para la medida de las huellas, se utilizó un perfilómetro de contacto y uno óptico que se describen en el apartado 2.3.7. La tasa de desgaste  $W_s$  se obtuvo conforme a Ec.(9) conocida como la ecuación de Archard [66].

$$W_s = \frac{W_v}{F \cdot L} \quad (9)$$

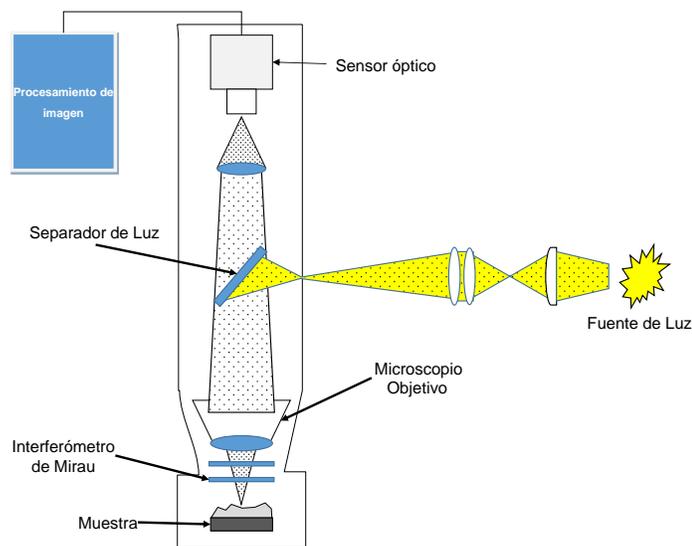
donde  $F$  es la carga normal aplicada en newtons (N) y  $L$  es la longitud de deslizamiento en mm. Aunque existen diferentes opciones para dar las unidades de la tasa de desgaste, en el presente trabajo se adoptaron las unidades de  $\text{mm}^3/\text{Nmm}$ , con el ánimo de coincidir con lo reportado en la literatura revisada.

### 2.3.7 Perfilometría

El perfilómetro es un equipo de caracterización utilizado para analizar la superficie de un material. De acuerdo con su principio de funcionamiento, existen dos métodos: de contacto y sin contacto. Las técnicas basadas en el primer método utilizan un dispositivo que entra en contacto con la superficie de la muestra y mide los cambios de altura, proporcionando así una imagen de su topografía. A pesar de caracterizarse por su alta resolución, tienen el problema de que la superficie de estudio puede afectarse por el contacto con el dispositivo de exploración

Los métodos de no contacto aprovechan los cambios en la focalización de la luz que son provocados por las irregularidades de la superficie [13]. Sus ventajas radican en su alta velocidad de trabajo y en la protección de la superficie de la muestra al no estar en contacto con ella. No presentan algún tipo de desgaste considerable, por lo que su mantenimiento es bajo y su vida útil es larga. No obstante, su desventaja está en que su resolución puede afectarse según la longitud de onda utilizada para la exploración. En la Figura 2-9 se presenta un esquema de funcionamiento del perfilómetro óptico.

Figura 2-9. Esquema de funcionamiento de un perfilómetro óptico



Fuente: Adaptado de Albella [13]

En el presente trabajo, se utilizaron los dos tipos de perfilómetro. El perfilómetro óptico Bruker contour GT se usó principalmente para el estudio de la morfología de las huellas de desgaste luego de los ensayos tribológicos realizados. Por otra parte, el perfilómetro de contacto Dektak 150 se utilizó para cuantificar el espesor de algunos recubrimientos, para hallar el ancho de la huella de desgaste y para determinar el radio de curvatura de algunas muestras de silicio. Este último es un valor necesario para calcular los esfuerzos residuales con la fórmula de Stoney que se muestra en Ec. (10) [67].

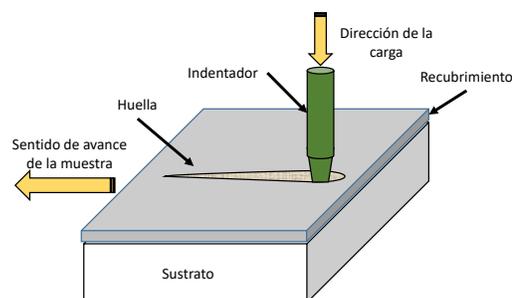
$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) t_f} \left( \frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_{s_0}} \right) \quad (10)$$

En esta expresión,  $\sigma$  corresponde al esfuerzo residual;  $R_{s_0}$  y  $R_s$  son los radios de curvatura del sustrato antes y después del proceso de sputtering; mientras que  $t_s$  y  $t_f$  se refieren a los espesores del sustrato y del recubrimiento, respectivamente.  $E_s$  y  $\nu_s$  corresponden al módulo de elasticidad y la relación de Poisson del sustrato que, para el silicio se determinó como  $E_s = 130$  GPa y  $\nu_s = 0.28$ . Para determinar el radio de curvatura, se hizo un promedio sobre cuatro medidas realizadas a cada uno de los sustratos analizados.

### 2.3.8 Adherencia de recubrimientos

La adherencia es un factor importante en la caracterización de la interfase recubrimiento-sustrato, puesto que afecta la vida útil del sistema. Se podría definir como la energía necesaria para separar el sustrato del recubrimiento. Su evaluación se realiza mediante un ensayo de rayado (“*scratch*”) en el que un indentador genera una ranura sobre la superficie del material de análisis [68]. Para ello, ejerce una fuerza sobre la superficie produciendo la separación entre el recubrimiento y sustrato. El valor mínimo de la fuerza necesaria para producir dicha separación se conoce como carga crítica. Se han identificado cuatro categorías de acuerdo con el modo de falla de los recubrimientos [69]: agrietamiento del espesor, desprendimiento del recubrimiento, formación de esquirlas del recubrimiento y formación de esquirlas del sustrato. En la Figura 2-10 se presenta un esquema del ensayo.

Figura 2-10. Esquema del ensayo de adhesión



Fuente: elaborado por el autor

El ensayo de scratch para evaluar la adherencia se considera una técnica semicuantitativa. Existe una variedad de parámetros intrínsecos y extrínsecos que influyen en la medida de la carga crítica, como se muestra en la Tabla 2-2 [69]:

Tabla 2-2. Factores que afectan la medida de  $L_c$  en el ensayo de adherencia

Factores intrínsecos	Factores extrínsecos
Velocidad de la carga aplicada	Propiedades del sustrato (dureza, módulo de elasticidad)
Velocidad de scratch	Propiedades del recubrimiento (dureza, módulo de elasticidad, estrés residual, espesor)
Radio de la punta del indentador	Coeficiente de fricción
Desgaste del indentador	Rugosidad de la superficie
Estado del equipo de ensayo	

Fuente: Tomado de S.J. Bull [69]

El ensayo de adherencia se realizó con un equipo CSM Revetest Xpress equipado con un indentador Rockwell C, punta de diamante, de 0.2 mm de radio. La carga inicial del ensayo fue de 1N y se incrementó a una tasa de 6.56N/mm hasta llegar a 60N en una longitud de 9 mm. Las huellas resultantes fueron analizadas por microscopía óptica y SEM.

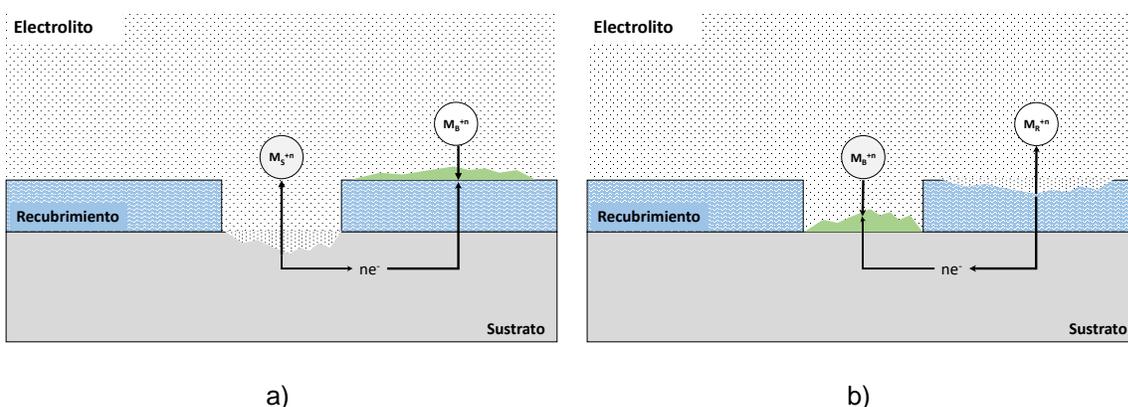
### 2.3.9 Métodos para el análisis de la corrosión

A pesar de que la función de los recubrimientos es la de proteger al sustrato de los efectos de la corrosión, no siempre es posible porque existen defectos como poros o picaduras que se originan durante el proceso de depósito y facilitan el contacto entre el agente corrosivo y el sustrato.

La corrosión es un ataque destructivo e involuntario que se da en la superficie de los materiales y va acompañado usualmente de un comportamiento electroquímico, es decir, se presentan reacciones químicas y hay movimiento de cargas eléctricas [70]. En el sistema sustrato-recubrimiento, se pueden presentar dos comportamientos distintos cuando se encuentra en un medio corrosivo. El primer comportamiento se refiere a la oxidación del sustrato y a la reducción del recubrimiento por causa de sus potenciales eléctricos (Figura 2-11a). En este caso, el recubrimiento es altamente resistente a la

corrosión, pero la presencia de algún defecto en su depósito puede ser nociva para el sustrato. En el segundo comportamiento, se invierten los papeles (Figura 2-11b), es decir que mientras que el sustrato se reduce, el recubrimiento se oxida. En este caso el recubrimiento se va degradando y el sustrato presenta algún grado de protección frente a los defectos debidos al proceso de depósito.

Figura 2-11. Reacciones electroquímicas de un sistema sustrato-recubrimiento en un medio corrosivo



Existen diferentes ensayos para evaluar el grado de resistencia a la corrosión de algún recubrimiento. Son técnicas electroquímicas que se basan en las leyes de Faraday, las cuales, por lo general, relacionan la cantidad de corriente del sistema con el flujo de masa por unidad de área. Por lo tanto, hay una excitación eléctrica hacia el sistema y se analiza la respuesta mediante la cuantificación de cargas eléctricas [71]. A continuación, se relacionan algunos de los métodos preferidos para el estudio de la corrosión en recubrimientos.

### Polarización potenciodinámica

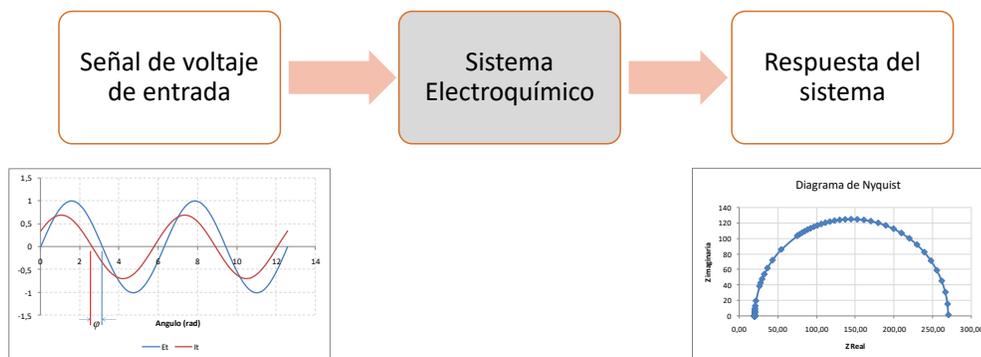
Es un ensayo que proporciona información acerca de la cinética de la corrosión gracias a que se hace un registro de la intensidad de corriente que atraviesa un sistema electroquímico cuando se aplica un voltaje variable. Dicho voltaje aumenta lentamente, desde un valor inferior al de corrosión hasta un valor positivo deseado. Como resultado,

se obtienen los datos de corriente de corrosión  $I_{corr}$  y potencial de corrosión  $E_{corr}$ , con los cuales es posible calcular la velocidad de corrosión del sistema.

### Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica reciente, que comenzó a aplicarse a partir de los años setenta [72]. Básicamente aprovecha la respuesta transitoria de un circuito equivalente formado por la interfaz solución-electrodo ante los efectos de una señal de excitación de baja amplitud que realiza un barrido a diferentes frecuencias [73]. Esto permite obtener información tanto de la cinética de transferencia de carga a través de la interfase electrodo-electrolito como de la estructura y propiedades de tal interfase [72]. Es una técnica de caracterización no destructiva que es muy sensible a los pequeños cambios de un sistema electroquímico.

Figura 2-12. Representación del principio de funcionamiento de EIS.



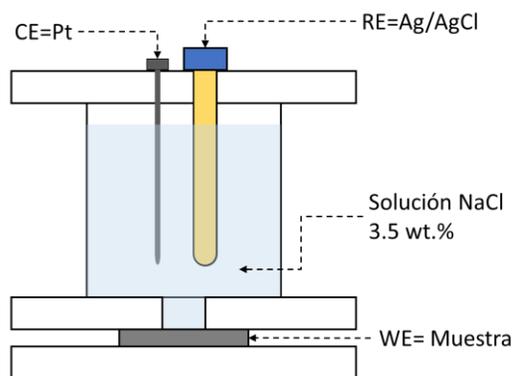
Fuente: elaborado por el autor

En la Figura 2-12, se muestra una representación básica del sistema electroquímico como si éste fuera una caja negra que emite una respuesta ante las variaciones de una señal de voltaje de entrada. La señal aplicada es de baja amplitud y explora distintas frecuencias, por lo que se obtendrá un espectro de impedancias del sistema con base en la relación voltaje aplicado - corriente medida. El espectro de impedancias permite inferir el comportamiento físico y químico del material en ambientes corrosivos. Esta técnica permite entre otras cosas:

- Medir las propiedades dieléctricas de un medio en función de la frecuencia
- Permitir la caracterización de sistemas electroquímicos
- Ayudar a cuantificar la impedancia eléctrica del sistema

En la presente investigación, los ensayos de corrosión potenciodinámica y EIS se realizaron con un potencioestato marca Gamry, modelo PCI-4 y una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 2-13). En esta celda, el electrodo de referencia (RE) fue de Ag/AgCl, el contraelectrodo (CE) de hilo de platino y el electrodo de trabajo (WE) fueron las muestras bajo estudio, donde  $0.196 \text{ cm}^2$  fue el área expuesta. Se utilizó una solución de cloruro de sodio al 3.5 wt.%, la cual fue preparada con agua destilada y desionizada ( $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Se verificó el PH de la solución antes de los ensayos donde se obtuvo un promedio de  $6.8 \pm 0.1$  en todos los ensayos. Previo a todas las medidas, se dio un tiempo de estabilización de 60 minutos.

Figura 2-13. Esquema celda electroquímica para ensayos de corrosión

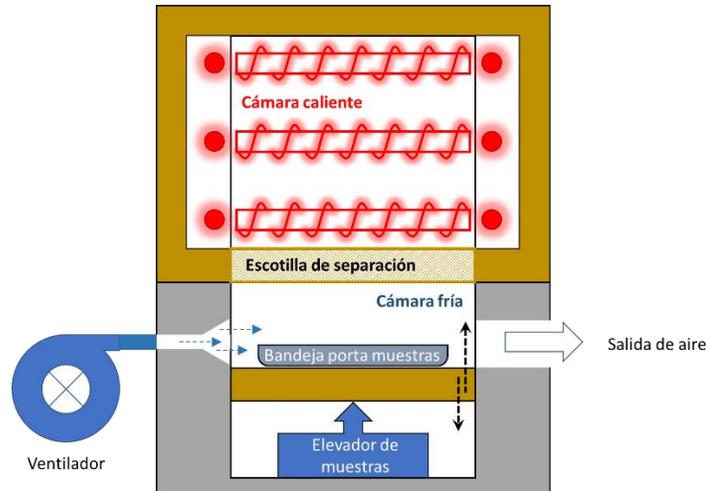


Fuente: elaborado por el autor

### Oxidación cíclica

Es posible afectar la integridad de un material en alta temperatura mediante un proceso de oxidación cíclica. Este consiste en cambios periódicos de la temperatura del material, haciendo que suba y baje de manera alternada. La oxidación cíclica es un proceso agresivo porque se presenta una combinación de oxidación y generación de esfuerzos mecánicos entre el sustrato y el recubrimiento, debidos principalmente a la diferencia de sus coeficientes de expansión térmica.

Figura 2-14. Esquema funcional de horno de oxidación cíclica



Fuente: elaborado por el autor

El ensayo de oxidación cíclica se realizó sobre las muestras depositadas en la Universidad Nacional en el horno dispuesto en el laboratorio de soldadura. El horno utilizado es de tipo eléctrico, dispuesto con una cámara de calentamiento y una de enfriamiento por aire forzado. Un sistema automatizado permite el movimiento de las muestras de una cámara a la otra de acuerdo con el programa establecido. En la Figura 2-14, se puede apreciar un esquema funcional del equipo utilizado.

En el ensayo de oxidación cíclica tanto los sustratos desnudos como los recubiertos son sometidos a 300 ciclos donde, para cada ciclo, la muestra es calentada hasta una temperatura de  $600 \pm 5^\circ\text{C}$ , se mantiene la temperatura por una hora y luego un ventilador ayuda a su enfriamiento por un periodo de tiempo igual. Las muestras fueron pesadas antes del ensayo, y también al completar los ciclos 31, 46, 100, 150, y 300. Para esta labor se utilizó una balanza electrónica con una resolución de  $\pm 0.1$  mg. Con base en el área superficial de las muestras y sus cambios de masa, se calculó la pérdida de masa por unidad de área ( $\Delta W/A$ ), según Ec.(11).

$$\Delta W/A = \frac{W_i - W_f}{A} \quad (11)$$

donde el parámetro  $A$  se refiere al área superficial de la muestra en  $\text{cm}^2$ , mientras que  $W_i$  y  $W_f$  corresponden a la masa inicial y final de las muestras en mg. Las muestras utilizadas para este ensayo tuvieron un área superficial de  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  y el material del sustrato fue acero inoxidable 316L. Para este experimento, las muestras se ubicaron en una bandeja cerámica y fueron introducidas directamente al horno.

## 3. Resultados y discusión

Como ya ha sido descrito en los apartados 2.2.1 y 2.2.2, el depósito de los recubrimientos se realizó utilizando equipos de co-sputtering de dos y de tres blancos. El equipo de dos blancos se utilizó para depositar recubrimientos variando el contenido de silicio ( $\text{TiWSi}_x\text{N}$ ). El equipo de tres blancos se utilizó para depositar recubrimientos comparativos ( $\text{TiWSi}$ ,  $\text{TiWN}$ ,  $\text{TiSiN}$  y  $\text{WSiN}$ ), recubrimientos variando el contenido de nitrógeno ( $\text{TiWSiN}_x$ ), recubrimientos de la serie Taguchi y recubrimientos en condiciones óptimas. Todos los recubrimientos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y nanoindentación. Adicionalmente, en cada apartado se describen las demás propiedades evaluadas en el trabajo de investigación. A continuación, se presentan los resultados obtenidos y su respectivo análisis.

### 3.1 Recubrimientos de $\text{TiWSi}$ , $\text{TiWN}$ , $\text{TiSiN}$ y $\text{WSiN}$

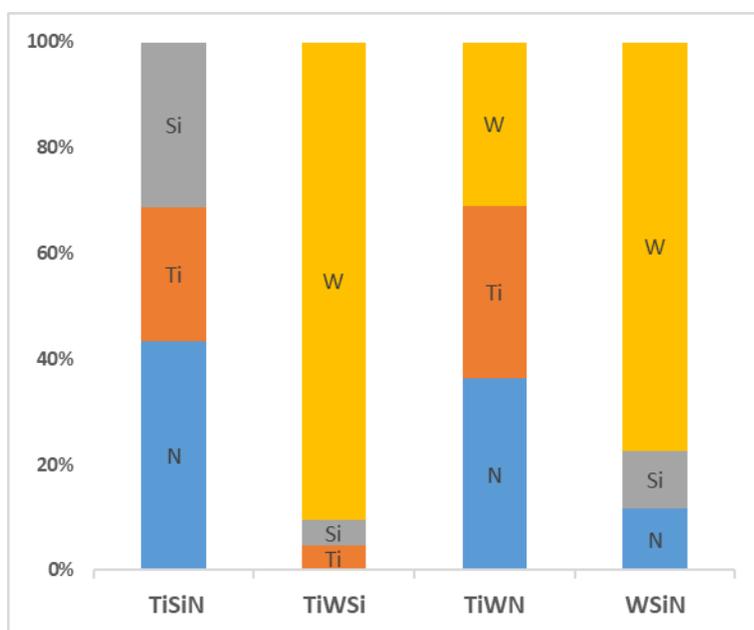
Una de las primeras etapas de la investigación fue la fabricación y el análisis comparativo de los recubrimientos de  $\text{TiWSi}$ ,  $\text{TiWN}$ ,  $\text{TiSiN}$  y  $\text{WSiN}$ . El propósito de esta etapa fue establecer un punto de partida para comprender mejor el comportamiento de los sistemas de tres elementos antes de estudiar el sistema con los cuatro elementos. Los recubrimientos fueron fabricados sobre sustratos de silicio (100) utilizando el equipo descrito en el apartado 2.2.2, equipado con tres blancos de dos pulgadas: titanio (99.99%), tungsteno (99.99%) y silicio (99.99%). La potencia de los tres blancos se fijó en 150W ( $7.4 \text{ W/cm}^2$ ), utilizando una fuente DC para el blanco de titanio y dos fuentes RF para los blancos de silicio y tungsteno. La presión base de la cámara de sputtering fue del orden de  $4.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  y la presión de trabajo estuvo controlada electrónicamente en 0.4 Pa. El

flujo de los gases de argón y nitrógeno se mantuvo constante en 50 sccm y 10 sccm, respectivamente. Otros parámetros del proceso que se mantuvieron en valores constantes fueron la temperatura de los sustratos en 200°C, el voltaje de bias en -50 V, la rotación de las muestras en 50 rpm y la distancia entre el sustrato y los blancos en 15 cm. Estas muestras fueron analizadas en cuanto a su composición, microestructura, morfología, y propiedades mecánicas, con los equipos y procedimientos descritos en el capítulo 2. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

### 3.1.1 Análisis de composición química

A través de XPS se obtuvo la composición química y la concentración de los elementos en cada uno de los recubrimientos.

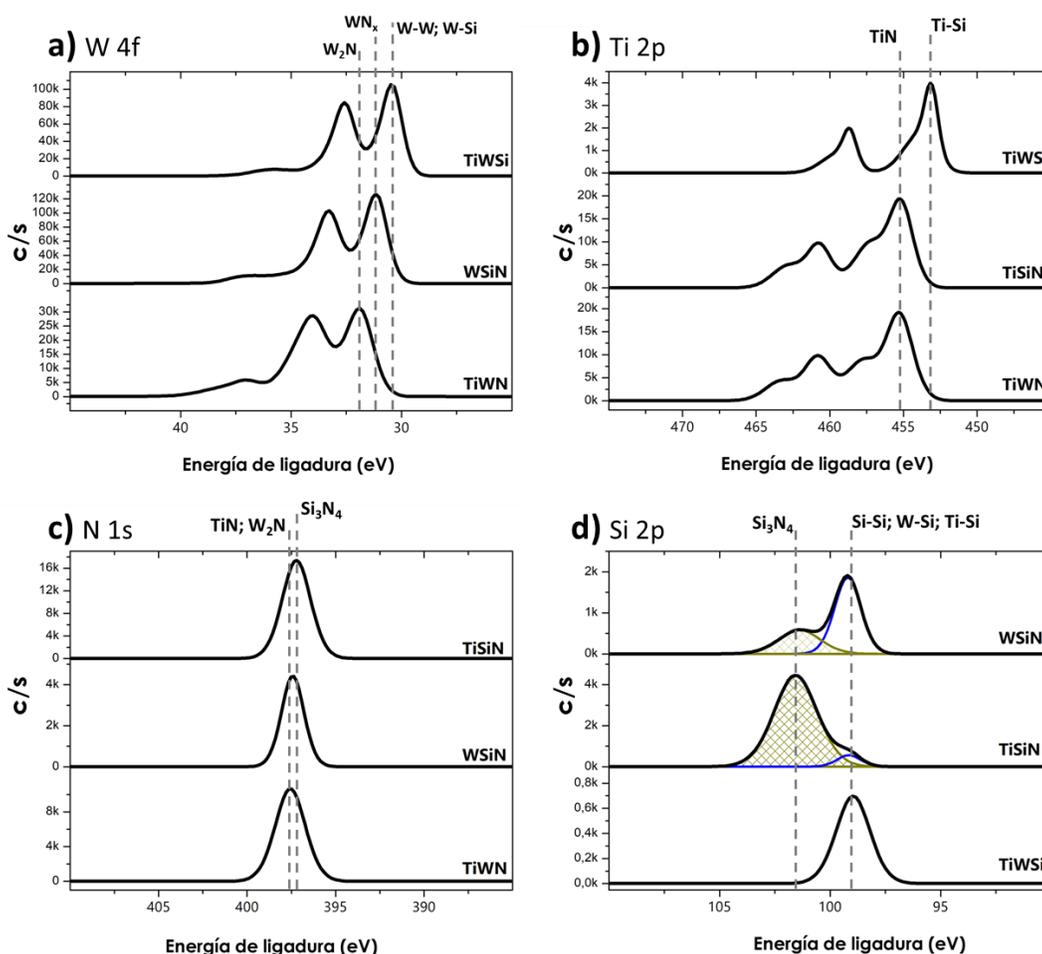
Figura 3-1. Composición química relativa en at.% de los recubrimientos de TiSiN, TiWSi, TiWN, WSiN.



En la Figura 3-1, se puede apreciar la concentración relativa en at.% de los principales elementos encontrados en los recubrimientos. Durante la cuantificación de los elementos, se hallaron impurezas de oxígeno ( $9\pm 4$  at.%) y carbono ( $10\pm 4$  at.%) que pudieron tener origen por el contacto del aire con las muestras durante su manipulación. Es interesante

observar que el contenido de los elementos varió de manera considerable, a pesar de que todas las muestras fueron depositadas bajo las mismas condiciones de flujo de gases y de densidad de potencia de los blancos. Estas variaciones son atribuidas a las diferentes tasas de depósito de los elementos y a la susceptibilidad de los blancos al fenómeno de envenenamiento por acción del nitrógeno.

Figura 3-2 Espectros XPS de alta resolución: (a) W 4f, (b) Ti 2p, (c) N 1s y (d) Si 2p para los recubrimientos de TiWSi, TiSiN, WSiN y TiWN. Se evidencia que los espectros del tungsteno y el titanio se desplazan hacia zonas de mayor energía con la presencia de nitrógeno. Igualmente, para los recubrimientos de WSiN y TiSiN surge un pico en  $101.5 \pm 0.1$  eV asociado al  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



En la Figura 3-2, se presentan los espectros XPS de alta resolución obtenidos para el tungsteno, titanio, nitrógeno y silicio. Se evidencia que los espectros del tungsteno y el titanio se desplazan hacia zonas de mayor energía con la presencia de nitrógeno. En el

---

recubrimiento de TiWSi por ejemplo, los picos del doblete del tungsteno,  $W4f_{7/2}$  y  $W4f_{5/2}$ , se posicionan en las energías de ligadura de  $30.4\pm 0.1$  eV y  $32.6\pm 0.1$  eV, respectivamente. Esta ubicación de doblete es consistente con la reportada para tungsteno metálico [74] y compuestos W-Si [49]. Posteriormente, se observa que con la presencia de nitrógeno en el recubrimiento de WSiN, el doblete  $W4f_{7/2}$  y  $W4f_{5/2}$  se desplaza hacia  $31.1\pm 0.1$  eV y  $33.3\pm 0.1$  eV, que son energías previamente reportadas para compuestos  $WN_{0.23}$  [75,76]. Una situación similar se aprecia en el recubrimiento TiWN, donde el doblete se desplaza aún más hacia zonas de mayor energía de ligadura, ubicándose en  $31.7\pm 0.1$  eV y  $33.9\pm 0.1$  eV. Tal posición se ha indexado para el compuesto  $W_2N$  [76].

El comportamiento del doblete del titanio es similar al registrado por el tungsteno (Figura 3-2b). Inicialmente, el pico principal se localiza en una energía de ligadura de  $453.2\pm 0.1$  eV para el recubrimiento de TiWSi. Esta energía se ha reportado tanto para el titanio metálico como para el compuesto  $TiSi_2$  [75]. Por otra parte, para los recubrimientos de TiSiN, y TiWN, el pico evidencia un desplazamiento significativo hacia una mayor energía de ligadura, ubicándose en  $455\pm 0.1$  eV, la cual se relaciona con TiN [75].

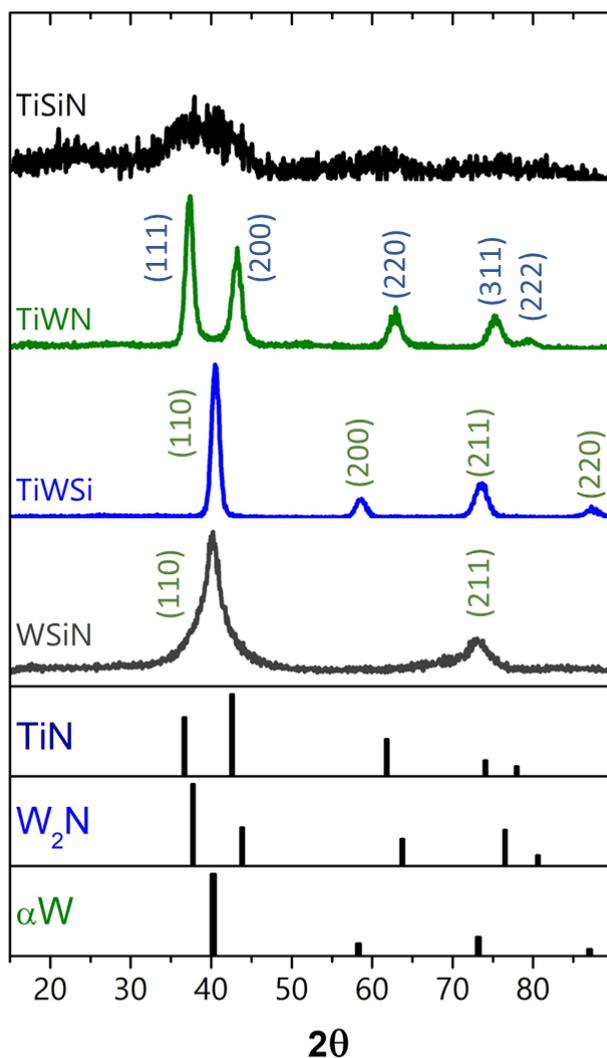
Un comportamiento parecido se observa en el espectro de alta resolución del nitrógeno, pero con la diferencia de que el desplazamiento en las energías de ligadura del pico es más corto (Figura 3-2c). Por ejemplo, el pico N1s va desde 397 eV para el recubrimiento de TiSiN hasta 397.6 eV para los recubrimientos de WSiN y TiWN. En este rango de energías de ligadura, se han reportado los compuestos de  $Si_3N_4$  [75], TiN [75,77] y  $W_2N$  [76].

Por último, el ajuste de la curva del espectro de silicio Si 2p con un modelo de línea producto Gausiano/Lorentziano (30% Lorentziano, 70% Gausiano), muestra la existencia de dos picos (Figura 3-2d). El primero, que sobresale en una baja energía de ligadura ( $99.1\pm 0.1$  eV), se observa en los recubrimientos de TiWSi, TiSiN y WSiN. La posición de este pico corresponde a compuestos tipo Ti-Si [78], W-Si [49] o Si-Si [49,75]. El segundo pico se observa únicamente en los recubrimientos de TiSiN y WSiN y se localiza en una energía de ligadura de  $101.5 \pm 0.1$  eV, la cual ha sido reportada para el compuesto  $Si_3N_4$  [75].

### 3.1.2 Análisis de microestructura

En la Figura 3-3, se exponen los patrones de los recubrimientos obtenidos por difracción de rayos X en modo haz rasante. En el caso del recubrimiento de TiSiN, se observa el patrón característico de un material en estado amorfo, en el cual no se registran picos de difracción definidos. Para el recubrimiento de TiWN, el patrón muestra picos que se

Figura 3-3 Patrones de difracción de los recubrimientos de TiWSi, TiSiN, WSiN y TiWN. El recubrimiento de TiSiN muestra el patrón característico de un material en estado amorfo. El patrón del recubrimiento de TiWN presenta picos asociados a estructura tipo FCC-NaCl. Los patrones de los recubrimientos de TiWSi y WSiN son característicos de una estructura tipo BCC.



---

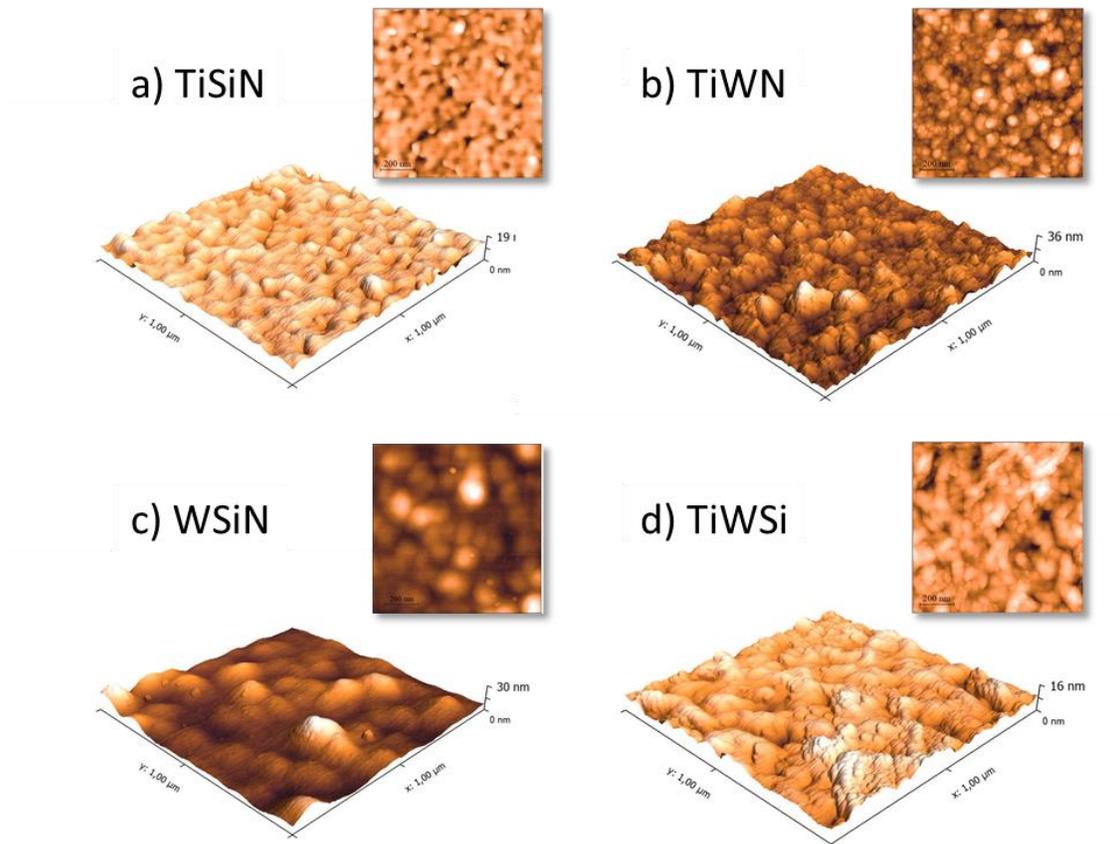
asocian a una fase cristalina. Los picos fueron indexados como (111), (200), (220), (311) y (222) de una estructura cristalina tipo FCC-NaCl. De acuerdo con la literatura, este patrón de difracción coincide con el observado para el  $\beta$ -W<sub>2</sub>N (ICDD 025-1257) y el TiN (ICDD 038-1420). Teniendo en cuenta que las características de los átomos de Ti y W cumplen con las reglas de Hume-Rothery [70], es posible que los átomos de estos dos elementos se sustituyan mutuamente en sus estructuras cristalinas. En otras palabras, los átomos Ti pueden sustituir al W en la estructura cristalina del W<sub>2</sub>N y los átomos de W pueden sustituir al Ti en la estructura cristalina de TiN. Por ejemplo, Alves et al. [79] ha indicado que las fases de TiN y W<sub>2</sub>N son isomorfas y completamente miscibles, por lo cual pueden registrar distancias interplanares similares. En ese orden de ideas, la fase cristalina obtenida para el recubrimiento de TiWN es interpretada como una solución sólida de W<sub>2</sub>N y TiN. Un comportamiento similar ha sido reportado por otros autores [80,81] para este material.

El recubrimiento de TiWSi muestra picos de difracción coincidentes con una fase cristalina de  $\alpha$ -W (ICDD 04-0806). Los picos pertenecen a los planos cristalográficos (110), (200) y (211) de una estructura tipo BCC. Esta estructura puede asociarse a una solución sólida del tungsteno y el titanio, cuyos intersticios estarían ocupados por átomos de silicio. Por otra parte, el recubrimiento de WSiN registra una estructura similar a la anterior, no obstante, dos de los picos de difracción desaparecen. Los picos que permanecen son los correspondientes a los planos cristalográficos (110) y (211) que, en este caso, muestran su ensanchamiento. Este comportamiento se asocia con la reducción del tamaño de grano o la tendencia del material hacia un estado amorfo. Los patrones de difracción para los recubrimientos de TiWSi y WSiN son coincidentes con los reportados por Fu et al. [49] para recubrimientos de WSiN.

De los resultados encontrados en los patrones de difracción, uno de los aspectos que vale la pena resaltar es que la presencia de nitrógeno y silicio al tiempo en el recubrimiento promovió la formación del material en estado amorfo; tal como se observa en los recubrimientos de TiSiN y el WSiN. Otro aspecto importante es que la presencia del silicio en los recubrimientos de TiWSi no afectó la cristalinidad del material y se mantuvieron los picos de difracción de una fase TiW.

### 3.1.3 Análisis de morfología

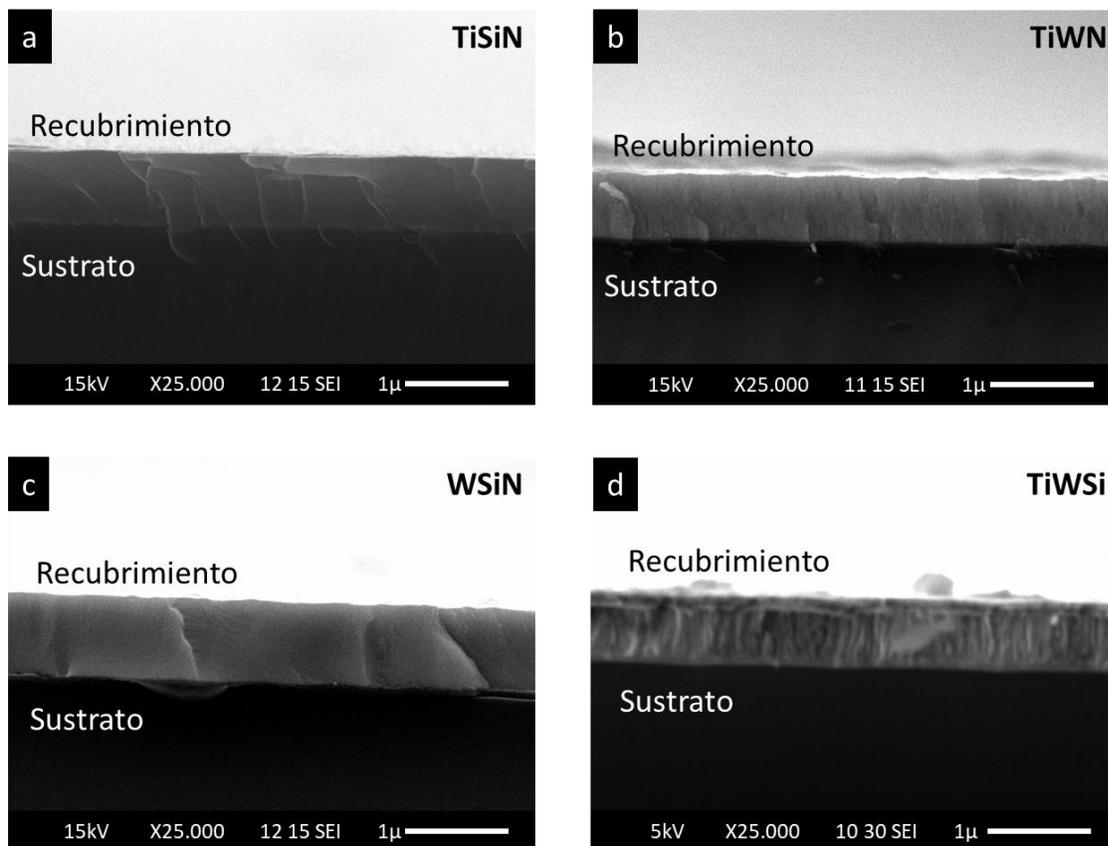
Figura 3-4 Imagen superficial (AFM) de los recubrimientos de: (a) TiSiN, (b) TiWN, (c) WSiN y (d) TiWSi.



Las imágenes superficiales de los recubrimientos realizadas con el AFM revelan diferencias muy marcadas (Figura 3-4). El recubrimiento de TiSiN muestra una superficie suave y homogénea donde no se evidencia algún tipo de límite o fronteras que demarquen zonas. Por otra parte, el recubrimiento de TiWN muestra una superficie de aspecto más rugoso que la anterior, con partículas de diferentes tamaños que se juntan unas sobre otras. En el caso del recubrimiento de WSiN, se aprecia superficie aún más rugosa que la anterior, pero con partículas más homogéneas y de mayor tamaño que semejan domos o globos. Por último, el recubrimiento de TiWSi exhibe una superficie aparentemente suave, compuesta de pequeñas partículas, con límites poco definidos, que se apilan una sobre otra, dejando la impresión de formar una cadena. La rugosidad media cuadrática (RMS)

registrada por los recubrimientos de TiSiN, TiWN, WSiN y TiWSi fue de  $1.7\pm 0.2$  nm,  $3.6\pm 0.5$  nm,  $4.1\pm 0.5$  nm y  $1.9\pm 0.2$  nm, respectivamente.

Figura 3-5 Sección transversal de los recubrimientos de: (a) TiSiN, (b) TiWN, (c) WSiN y (d) TiWSi. Los recubrimientos de TiWSi y de TiWN muestran un crecimiento columnar, mientras que los de TiSiN y WSiN evidencian una morfología densa con rasgos poco definidos.



En la Figura 3-5, es posible apreciar la sección transversal de los recubrimientos obtenida por SEM. Tanto el recubrimiento de TiWSi como el de TiWN muestran un crecimiento columnar perpendicular a la superficie del sustrato. No obstante, se diferencian en que el de TiWN evidencia mayor refinamiento en sus columnas. El refinamiento de las columnas es atribuido a la reducción en la movilidad de los adátomos por la presencia de nitrógeno. Con la presencia de gas reactivo hay mayor flujo de átomos/iones, lo que limita la movilidad de los adátomos [11].

Por otra parte, los recubrimientos de TiSiN y WSiN evidencian una morfología densa sin rasgos definidos de algún tipo de columnas o granos. En parte, esta observación se debe a los límites de resolución del equipo utilizado. Sin embargo, este comportamiento se atribuye principalmente a la presencia de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en estado amorfo, el cual restringe el crecimiento de los granos en el recubrimiento.

### 3.1.4 Propiedades mecánicas

La Tabla 3-1 resume los resultados de las principales propiedades mecánicas del material obtenidas a partir del ensayo de nanoindentación. Con respecto a la dureza (H), se encontró que el recubrimiento de TiWN presentó el mejor resultado, seguido por los recubrimientos de TiSiN y WSiN cuyos valores fueron muy cercanos. El recubrimiento más blando fue el de TiWSi. En cuanto al módulo de elasticidad (E), el mejor registro fue para el TiWN, seguido de TiWSi, WSiN y TiSiN, respectivamente. El cálculo del límite de deformación elástica (H/E) muestra valores cercanos a 0.1 para los recubrimientos de TiWN, TiSiN y WSiN. Finalmente, el cálculo de la resistencia a la deformación plástica (H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>) muestra los mejores resultados para los recubrimientos de TiSiN y TiWN.

Tabla 3-1 Resultados obtenidos de H, E, H/E y H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> de los recubrimientos de TiSiN, TiWN, WSiN y TiWSi, depositados sobre silicio (100).

Recubrimiento	H (GPa)	E (GPa)	H/E (10 <sup>-1</sup> )	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (MPa)
TiSiN	18.8±0.4	189±4	1.0	190±20
TiWN	21±2	228±8	0.9	180±70
WSiN	18±1	206±8	0.9	120±30
TiWSi	15.2±0.4	221±6	0.7	70±10

## 3.2 Recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>

En una siguiente etapa de la investigación, se realizó el depósito de recubrimientos sobre silicio (100) variando el contenido de nitrógeno (TiWSiN<sub>x</sub>). Para ello se utilizó el equipo de co-sputtering descrito en el apartado 2.2.2, equipado con blancos de titanio (99.99%), tungsteno (99.99%) y silicio (99.99%) de dos pulgadas de diámetro cada uno. La potencia

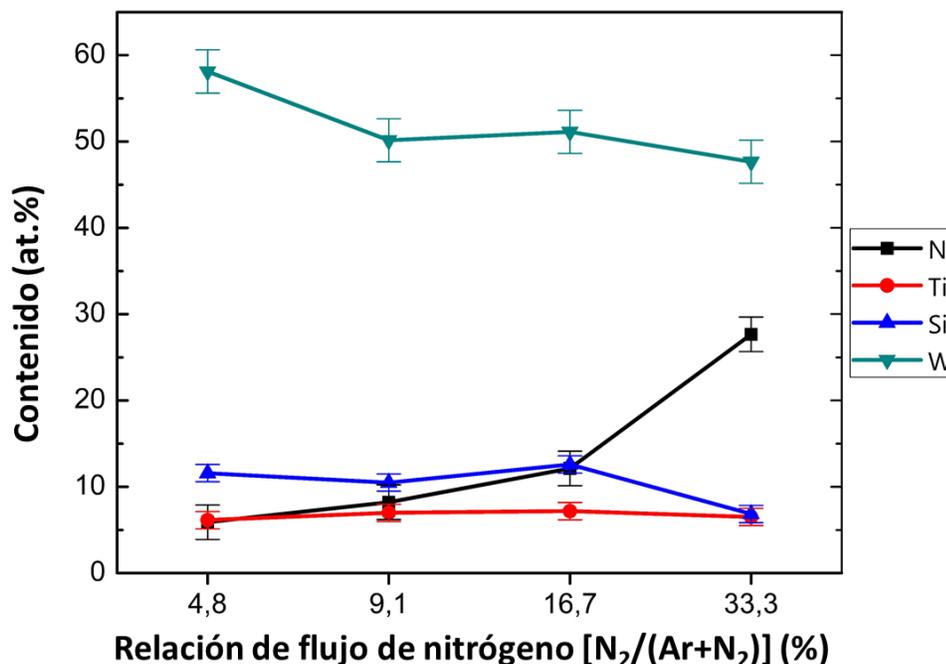
---

del blanco de titanio se fijó en 150W (7.4 (W/cm<sup>2</sup>), mientras que para los blancos de tungsteno y silicio fue de 250W (12.33 W/cm<sup>2</sup>). El suministro de potencia se realizó a través de una fuente DC para el titanio y dos fuentes RF para los blancos de silicio y tungsteno. La presión base de la cámara de sputtering fue del orden de 4.4x10<sup>-5</sup> Pa y la presión de trabajo estuvo controlada en 0.4 Pa. El flujo de gas de argón se mantuvo constante durante el proceso en 50 sccm, mientras que el flujo del nitrógeno se reguló con un controlador electrónico de flujo másico para lograr una relación de gases N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) de 4.8%, 9.1%, 16.7%, y 33.3%. Otros parámetros del proceso que se mantuvieron constantes fueron la temperatura de los sustratos en 300°C, el voltaje de bias en -25 V, la rotación de las muestras en 50 rpm y la distancia entre el sustrato y los blancos en 15 cm. Los materiales obtenidos fueron analizados en cuanto a su microestructura, morfología, composición, nanoindentación, desgaste (*Ball on disc*) y esfuerzos residuales. Se realizó también un ensayo de nano-desgaste (*nanowear*) utilizando el equipo descrito en el apartado 2.3.5. Para ello, se utilizó una punta de diamante tipo Berkovich que escaneó dos veces un área de 10µm X 10µm, mientras se le aplicaba una carga normal de 120 µN. Tras el ensayo, se determinó el volumen de desgaste multiplicando el área escaneada por la profundidad de la huella. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

### 3.2.1 Análisis de composición química de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>

La composición química y la concentración de los elementos se determinaron a través de la técnica de XPS. La Figura 3-6 presenta el contenido de los elementos en función de la relación de flujo de nitrógeno. Se puede apreciar que el contenido atómico de nitrógeno se incrementa en función de la relación del flujo del gas. También se observa una tendencia decreciente del contenido de los demás elementos a medida que el flujo de nitrógeno aumenta. Este fenómeno se da por el efecto de envenenamiento del gas reactivo sobre la superficie de los blancos. También se detectaron impurezas de oxígeno y carbón con concentraciones de 9±3 at.% y 8±2 at.%, respectivamente. Estas impurezas son asociadas al aire del ambiente, que inevitablemente entra en contacto con las muestras durante su manipulación.

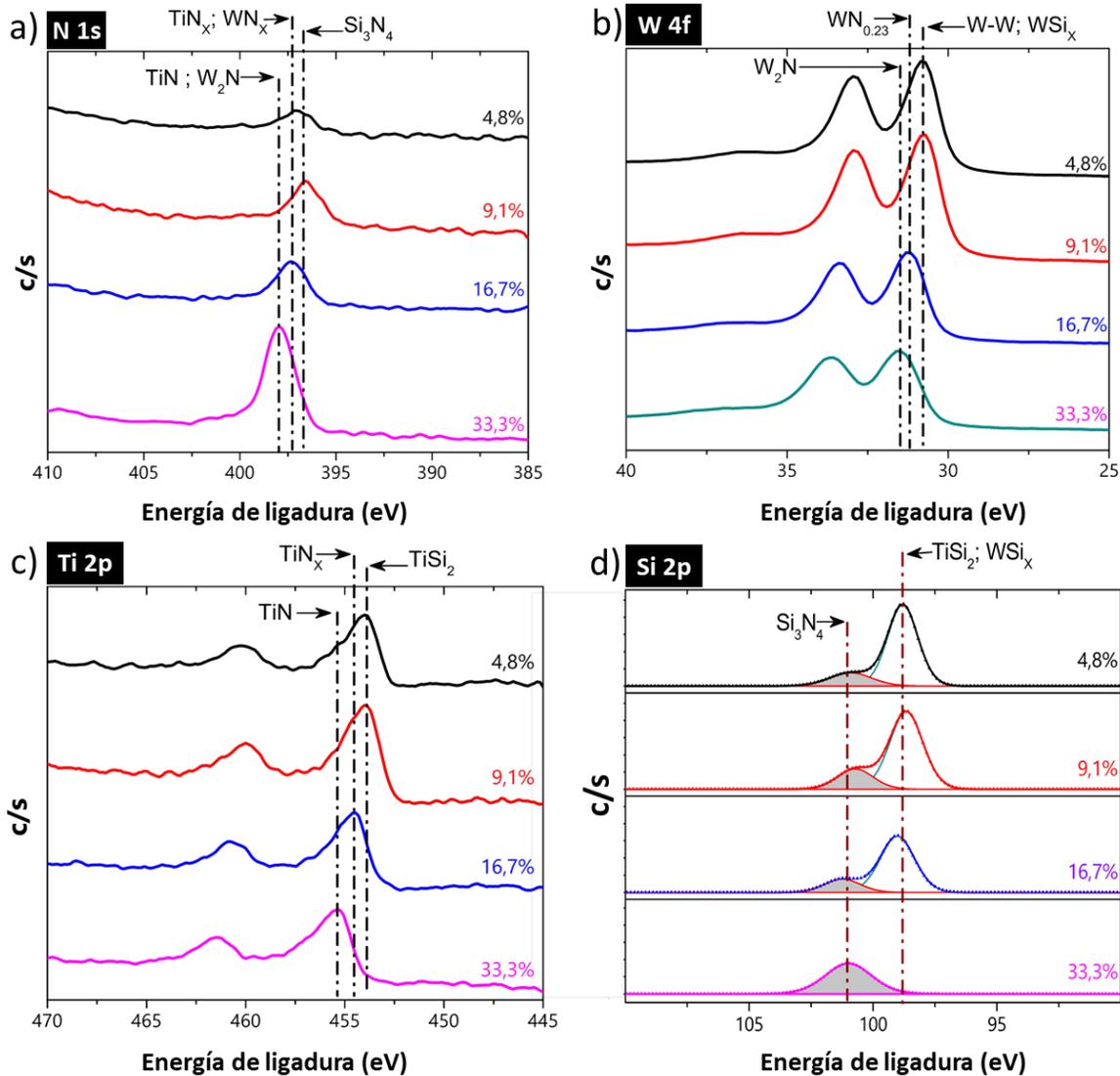
Figura 3-6: Composición química del recubrimiento en función de la relación de flujo de nitrógeno. Se puede apreciar que el contenido atómico de nitrógeno se incrementa en función de la relación del flujo del gas



Se obtuvieron los espectros XPS de alta resolución para los elementos del recubrimiento (N1s, W 4f, Ti 2p y Si 2p), los cuales se presentan en la Figura 3-7. Se observaron desplazamientos en la energía de ligadura de los picos de los elementos a medida que el flujo de nitrógeno aumentó, lo cual es un indicador de cambios en sus estados químicos. Por ejemplo, en el caso del espectro N1s se observó que inicialmente, con un flujo de nitrógeno entre 4.8% y 9.1%, el pico se localizó en  $396.8 \pm 0.3$  eV. Esta energía se asocia con el compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [75]. Luego, con el aumento del flujo a 16.7%, se observó el desplazamiento hacia  $397.5 \pm 0.3$  eV. Tal energía de ligadura se ha reportado para los compuestos de  $\text{TiN}_x$  [75] o  $\text{WN}_x$  [76]. Finalmente, un incremento del flujo a 33.3% de nitrógeno produjo un desplazamiento todavía mayor en el espectro hacia 397.9 eV. Se ha asociado esta energía con los compuestos  $\text{TiN}$  [75,77] y  $\text{W}_2\text{N}$  [76].

Figura 3-7 Espectros XPS de alta resolución para los elementos de: (a) N 1s, (b) W 4f, y (c) Ti 2p, d) Si 2p. Se observa el crecimiento del pico de nitrógeno con el aumento del flujo. También se aprecian desplazamientos en la energía de ligadura a medida que el flujo de nitrógeno aumenta, especialmente en los picos de los elementos W y Ti, lo cual está asociado a cambios en sus estados

químicos. De otro lado, uno de los picos silicio, ubicado en bajas zonas de energía, desapareció, con el aumento de la relación de flujo, mientras que el asociado a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  permaneció.



En el espectro de alta resolución del tungsteno, también se observó un fenómeno de desplazamiento hacia zonas de alta energía con el aumento del flujo de nitrógeno (Figura 3-7b). Inicialmente, el doblete  $\text{W}4f_{7/2}$  y  $\text{W}4f_{5/2}$  se posicionó en  $30.8 \pm 0.1$  eV y 32.99 eV, respectivamente. Tal energía de ligadura ha sido reportada tanto para tungsteno metálico [74], como para compuestos tipo W-Si [49]. Con el incremento a 16.7% del flujo de nitrógeno, el doblete se desplazó hacia 31.2 eV y 33.4 eV. Dicha posición ha sido

identificada para el compuesto  $WN_{0.23}$  [75,76]. Con un flujo de 33.3% del nitrógeno, el doblete continuó su desplazamiento hacia  $31.5\pm 0.1$  eV y 33.7 eV. Tal energía está reportada para el compuesto  $W_2N$  [76]. Según Shen et al.[67], el desplazamiento del doblete de tungsteno es el reflejo de una transferencia de carga desde el tungsteno hacia el nitrógeno.

El espectro Ti 2p (Figura 3-7c) presentó un fenómeno de desplazamiento similar. En este caso, cuando el flujo estuvo entre 4.8% y 9.1%, el pico principal del titanio se ubicó en  $453.9\pm 0.1$  eV. Esta energía se ha reportado para el compuesto  $TiSi_2$  [78]. Posteriormente, con el incremento del flujo de nitrógeno a 16.7%, el pico se desplazó hacia 454.6 eV, que ha sido identificado para  $TiN_x$  [75], donde  $x < 1$ . Con un mayor aumento en el flujo a 33.3%, el pico se desplazó nuevamente hacia 455.4 eV, energía que se relaciona con  $TiN$  [75,77].

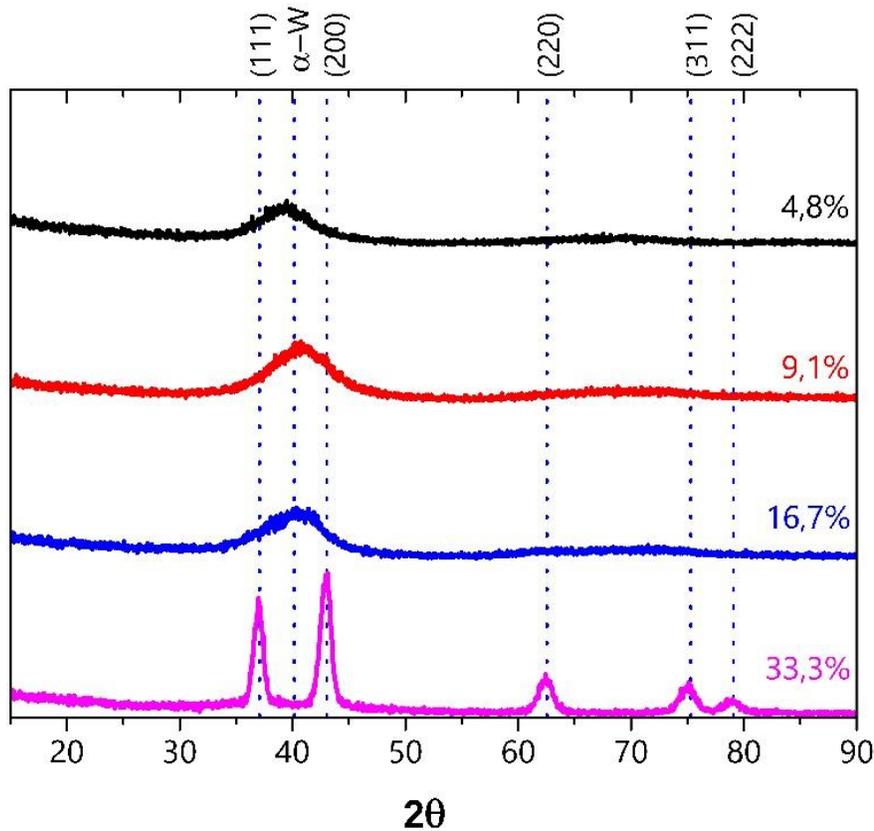
Finalmente, para el espectro de silicio Si 2p se realizó un ajuste de curva (*curve fitting*) aplicando un modelo de línea tipo producto Gausiano/Lorentziano (30% Lorentziano, 70% Gausiano), y sustrayendo el fondo del espectro con un modelo Shirley. Como se puede apreciar en la Figura 3-7d, se ajustaron dos picos. El primero está ubicado en  $101.5 \pm 0.2$  eV y en la figura aparece con un relleno de color gris. Este pico se halló en todas las muestras y está asociado con el compuesto  $Si_3N_4$  [75]. El segundo pico se aprecia claramente en los espectros de las muestras depositadas con una relación de flujo entre 4.8% y 16.7%. Es posible observar que su intensidad disminuyó en la medida que aumentó la relación de flujo de nitrógeno. Se posicionó en  $98.9\pm 0.3$  eV, cuyo valor de energía es muy cercano a lo reportado para los compuestos  $TiSi_2$  [78], W-Si o Si-Si [49].

### 3.2.2 Análisis de microestructura de los recubrimientos de $TiWSiN_x$

El análisis de microestructura se realizó con el equipo y el procedimiento descritos en el apartado 2.3.1. La Figura 3-8 presenta los patrones de difracción obtenidos para los recubrimientos de  $TiWSiN_x$ . Se observa que aquellos recubrimientos depositados con una relación de flujo de nitrógeno entre 4.8% y 16.7% no evidencian picos de difracción de posibles fases cristalinas como Ti-Ti, Ti-Si, Ti-N, Ti-W, W-W, W-Si, W-N, Si-Si o Si-N. Esto podría indicar que tales elementos o compuestos no se formaron, estarían en estado

amorfo, o que su estado cristalino no es lo suficientemente grande como para producir una difracción que pueda ser detectada.

Figura 3-8 Patrones de difracción de los recubrimientos de  $\text{TiWSiN}_x$ . Se observa que los recubrimientos depositados con una relación de flujo de nitrógeno de hasta 16.7% no evidencian picos de difracción. No obstante, a 33.3% se aprecian picos de difracción de una estructura cristalina tipo FCC-NaCl.



Cuando la relación de flujo de nitrógeno aumenta hasta 33.3%, se observa que aparece una fase cristalina con una orientación mixta. Los picos fueron indexados como (111), (200), (220), (311) y (222) de una estructura tipo FCC-NaCl. Esta estructura coincide con la observada en el apartado 3.1.2 (pág 65) para el recubrimiento de  $\text{TiWN}$ , cuyo patrón ha sido reportado para el  $\beta$ - $\text{W}_2\text{N}$  (ICDD 025-1257) y para el  $\text{TiN}$  (ICDD 038-1420). De acuerdo con lo expresado en ese mismo apartado, esta estructura cristalina pertenecería a una fase de  $\text{TiWN}$ , compuesta por una solución sólida de  $\text{W}_2\text{N}$  y  $\text{TiN}$  [80,81]. Esto explicaría la

---

presencia de una sola fase cristalina en el patrón de difracción de las muestras depositadas bajo una relación de flujo de 33.3%.

El parámetro de red calculado para esta estructura es 4.20 Å. Este valor está entre el reportado para el TiN (4.24 Å) y el W<sub>2</sub>N (4.13 Å). El cambio en el valor del parámetro de red de la fase TiWN con respecto a la fase W<sub>2</sub>N puede obedecer a la sustitución del tungsteno por titanio, a la presencia de silicio, o, el exceso de nitrógeno [80] en la estructura. Por ejemplo, Zhou et al.[82] reportó un comportamiento similar en recubrimientos de TiWN depositados con alto contenido de nitrógeno.

Los cambios en las fases del material se pueden explicar desde la entalpía de formación de los compuestos que se podrían llegar a formar con los elementos del sistema TiWSiN. De acuerdo con la literatura [83] estos son los valores:  $\Delta H_f(\text{Si}_3\text{N}_4) = -745.1$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{TiN}) = -336.6$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{TiSi}_2) = -134.4$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{TiSi}) = -129.8$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{WSi}_2) = -91.9$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{W}_2\text{N}) = -71.9$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{WN}) = -24$  kJ/mol. Esto quiere decir, que en el sistema TiWSiN, el nitrógeno adicionado tenderá a asociarse principalmente con el silicio, formando un compuesto de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este material usualmente se presenta en estado amorfo. Debido a esta característica, el nitruro de silicio dificultará el crecimiento del grano de una fase cristalina de TiW. Esto explicaría lo observado en los patrones de difracción de los recubrimientos depositados con una relación de flujo del gas reactivo en el rango de 4.8% a 9.1%, donde predominó la fase amorfa. Debido a que el silicio se asocia preferencialmente con el nitrógeno, la formación de compuestos de Ti-Si o W-Si será baja. Al incrementar la relación del flujo de nitrógeno, se llegará a un momento donde se presente el exceso del elemento. En este punto, el nitrógeno sobrante se asociará al titanio, formando una estructura cristalina de TiN. De seguir aumentando el contenido de nitrógeno en el sistema, este se combinará preferencialmente con el tungsteno formando una fase de W<sub>2</sub>N. Debido a que el TiN y W<sub>2</sub>N son fases miscibles, se observará una sola estructura cristalina. Los resultados de XPS para el silicio confirman que, a medida que aumenta el contenido de nitrógeno, el pico de Ti-Si y W-Si se va haciendo mas pequeño en comparación con el del nitruro de silicio. Igualmente, el desplazamiento de los picos en los espectros de XPS de los metales de transición a medida que aumenta del contenido de nitrógeno confirman la formación de los nitruros metálicos de transición.

### 3.2.3 Análisis de morfología de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>

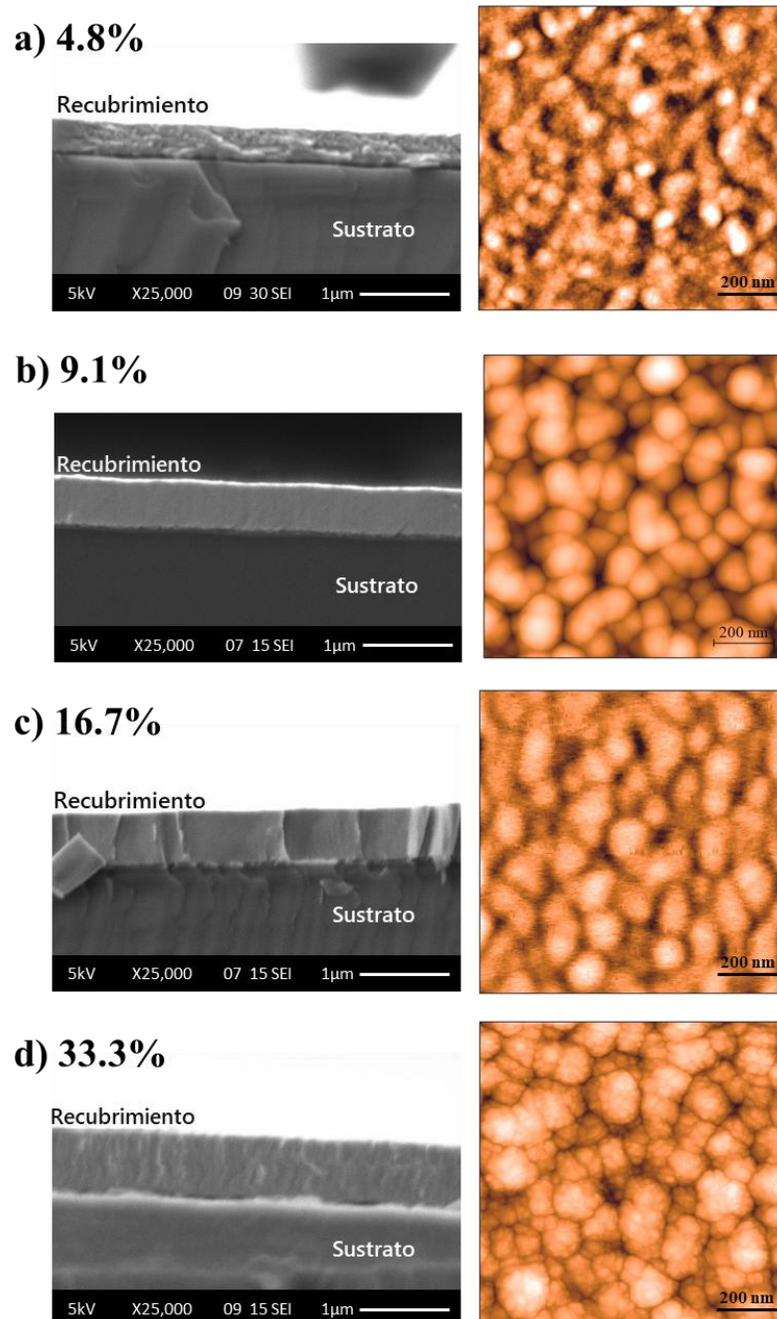
La Figura 3-9 presenta imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>. Con el incremento de la relación de flujo de nitrógeno, se observan cambios en la morfología del recubrimiento. A pesar de que la morfología del recubrimiento depositado con una relación de flujo de nitrógeno de 4.8 no se aprecia claramente por la resolución limitada del equipo (Figura 3-9a), es posible inferir que se ubica dentro de una zona de transición del modelo de zonas de Thornton [16] si se tiene en cuenta la razón  $T_s/T_m$ , cuyo valor calculado se encuentra entre el rango de 0.15 a 0.3. Cuando la relación de flujo se incrementa a 16.7% la morfología empieza a esbozar algunos límites columnares. No obstante, la resolución del equipo aún sigue limitando una clara apreciación. Finalmente, cuando la relación de flujo llega a 33.3%, el recubrimiento revela una estructura columnar que crece perpendicularmente a la superficie del sustrato.

Estos cambios en la morfología son atribuidos a los efectos en la movilidad que genera el gas reactivo en los adátomos [11]. Cuando la relación de flujo aumenta, también se incrementa el flujo de átomos/iones de nitrógeno y la movilidad de los adátomos se reduce [84]. Este fenómeno promueve también el lento crecimiento de la película y disminuye la tasa de depósito. Adicionalmente, la reducción de tasa de depósito contribuye a la nanocrystalización de recubrimientos amorfos y al mejoramiento en la cristalinidad de las películas [9]. Otro de los factores que contribuye a la reducción de la tasa de depósito con el aumento del flujo de nitrógeno es el efecto de envenenamiento del blanco y la reducción del camino medio libre. Este fenómeno de envenenamiento consiste en la formación de compuestos no conductores en la superficie del blanco, a causa de la presencia de nitrógeno, con lo cual se reduce el área efectiva de pulverización [85].

De manera complementaria, las imágenes AFM de los recubrimientos revelan cambios en la morfología superficial. Inicialmente, los recubrimientos depositados en una relación de flujo de 4.8% evidencian una superficie suavizada. Cuando la relación de flujo de nitrógeno se ubica entre 9.1% y 16.7%, aparecen domos sobre la superficie. Con un mayor incremento de la relación de flujo a 33.3%, el recubrimiento exhibe una superficie que asemeja la forma de la pella de una coliflor. Por otro lado, la rugosidad media cuadrática (RMS) registrada por las muestras es de  $3.0 \pm 0.6$  nm. Los resultados no dan evidencia de

una relación significativa entre el cambio de la relación de flujo y la rugosidad de las muestras.

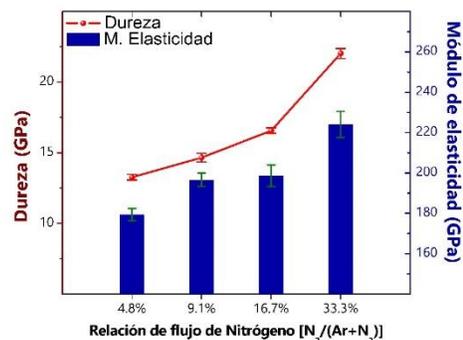
Figura 3-9 Sección transversal (SEM) e imagen superficial (AFM) de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>. Al aumentar la relación de flujo se aprecia un crecimiento columnar en los recubrimientos, lo cual no es evidente de manera clara a bajas relaciones.



### 3.2.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>

La Figura 3-10 presenta los resultados de la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>. La medida de la dureza se realizó con una profundidad no mayor a 10% del espesor del recubrimiento, con el fin de separar la contribución del sustrato en la medida. Como observación general, se aprecia que la dureza de las muestras incrementa con el aumento de la relación del flujo de nitrógeno. La máxima dureza y módulo de elasticidad obtenidos fueron de 22.0±0.4 GPa y 224±6 GPa, respectivamente. El incremento de la dureza se atribuye a la solución sólida conformada por los átomos intersticiales y sustitucionales que deforman la red cristalina, lo que genera estrés al recubrimiento y aumenta la resistencia mecánica del mismo [86]. En nuestro caso, los átomos de nitrógeno pueden ocupar posiciones intersticiales de la estructura cristalina, mientras que los átomos de W o Ti, o incluso Si, pueden sustituirse entre ellos en fases W<sub>2</sub>N o TiN. Esto produce una distorsión de la red que al mismo tiempo afecta el estrés residual y la dureza de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>. Algunos estudios han revelado que el incremento del estrés residual a compresión aumenta la dureza de los recubrimientos debido a que cohibe la iniciación y propagación de grietas [9].

Figura 3-10 Dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos de TiWSiN<sub>x</sub>. La dureza de las muestras incrementa con el aumento de la relación del flujo de nitrógeno



Con los resultados de dureza y módulo de elasticidad, se calculó el límite de deformación elástica ( $H/E$ ) y la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3-2. Se observa que los recubrimientos depositados con las

mayores relaciones de flujo presentan valores H/E cercanos a 0.1. Esto significa que tales recubrimientos pueden evidenciar una mejor resistencia al desgaste.

Tabla 3-2 Resultados obtenidos de H/E,  $H^3/E^2$ , nano-desgaste, tasa de desgaste y estrés residual de los recubrimientos de  $TiWSiN_x$

$N_2/(Ar+N_2)$	H/E ( $10^{-1}$ )	$H^3/E^2$ (MPa)	Volumen de nano-desgaste ( $\mu m^3$ )	Tasa de desgaste ( $10^{-9} mm^3/Nmm$ )	Estrés residual (GPa)
<b>4.8%</b>	0.74	72±6	0.81±0.06	131±20	0.40±0.01
<b>9.1%</b>	0.75	81±7	0.55±0.05	43±9	0.38±0.01
<b>16.7%</b>	0.83	115±10	0.47±0.02	15±8	0.40±0.01
<b>33.3%</b>	0.98	213±20	0.54±0.03	11±8	1.40±0.01

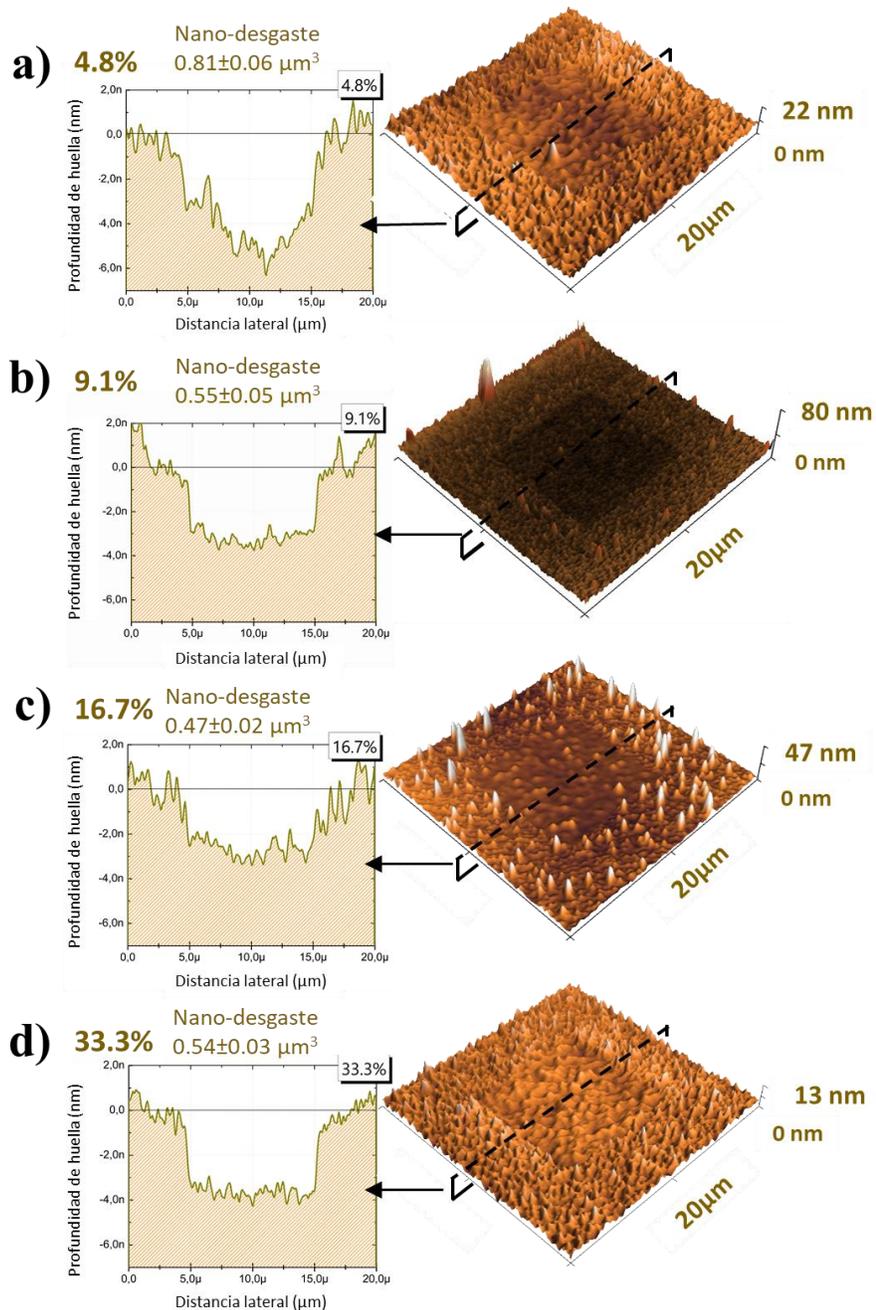
Por otro lado, los cálculos de estrés residual (Tabla 3-2) muestran un cambio significativo con el aumento de la relación del flujo de nitrógeno. Es así como alcanza su máximo valor cuando la relación de flujo se ubica en un 33.3%. Este comportamiento se atribuye al incremento del parámetro de red de 4.13 Å a 4.20 Å de la estructura de  $TiWN$ . Se ha evidenciado que el aumento del parámetro de red está relacionado con el incremento en el estrés residual a compresión en recubrimientos [87]. Resultados similares ya han sido reportados para recubrimientos de  $WSiN$  [88] y  $WN$  [89].

### 3.2.5 Propiedades tribológicas de los recubrimientos de $TiWSiN_x$

Para el estudio tribológico de los recubrimientos se realizaron dos tipos de ensayos. El primero fue un ensayo de nano-desgaste. El nano-desgaste se determina a partir del volumen de material removido por un nanoindentador de la superficie del recubrimiento. El nanoindentador escanea un área definida en varias pasadas. Para cuantificar el volumen de material removido, se multiplicó el área de la zona desgastada ( $10 \times 10 \mu m^2$ ) por la profundidad de la huella. Los resultados se encuentran consignados en la Tabla 3-2. Se observa que el volumen de desgaste es mayor en la muestra depositada con la menor relación de flujo de nitrógeno. Esto significa una menor resistencia al desgaste, asociada a las deficientes propiedades mecánicas registradas por este recubrimiento, como baja dureza, bajo H/E y bajo  $H^3/E^2$ . Por otra parte, las muestras depositadas con relaciones de

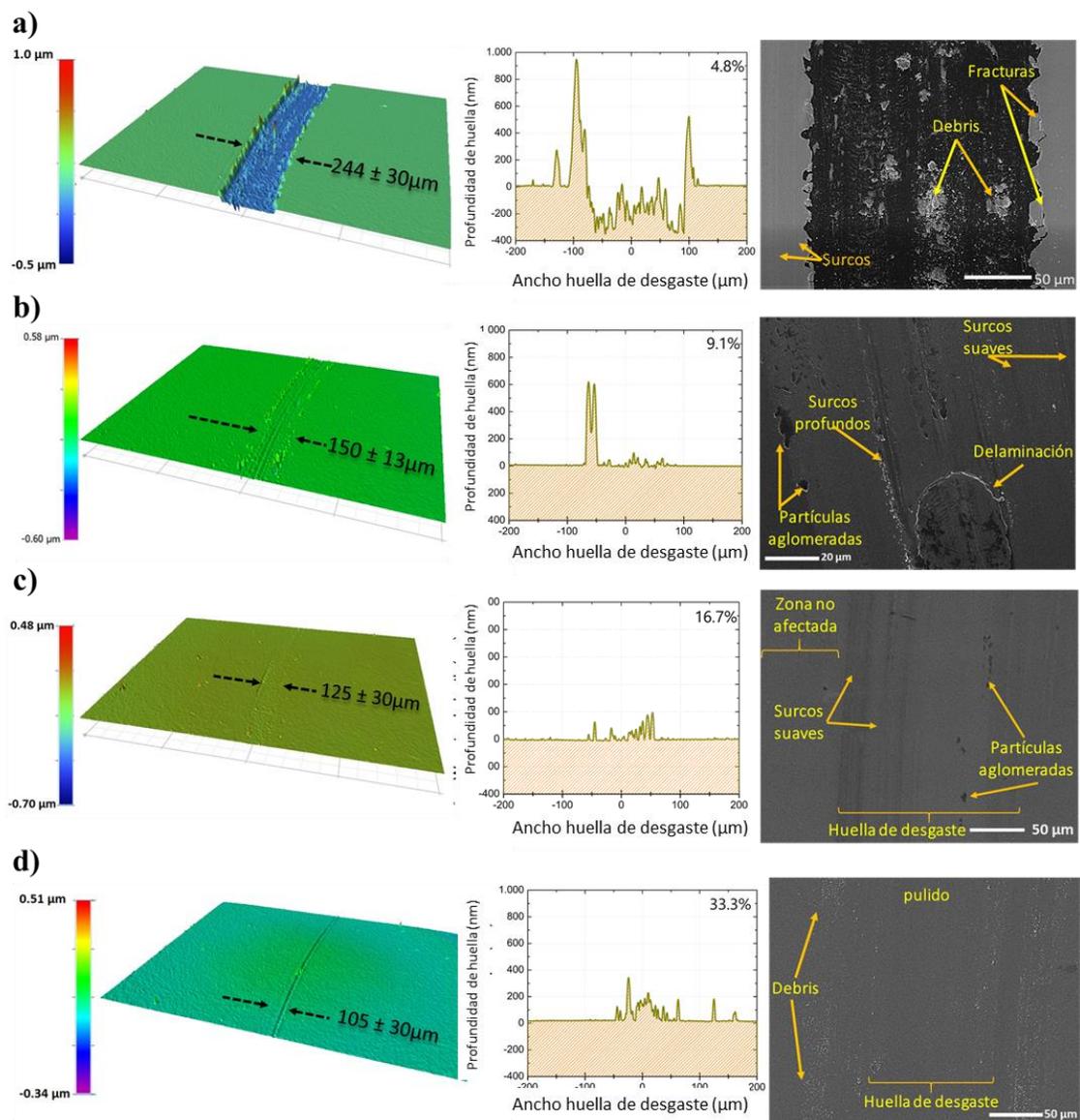
flujo entre 9.1% y 33.3% registran un volumen de desgaste muy similar ( $\approx 0.52 \pm 0.04 \mu\text{m}^3$ ). La Figura 3-11 presenta imágenes comparativas de la sección transversal de las huellas y de las superficies desgastadas.

Figura 3-11 Sección transversal e imagen superficial de la huella de nano-desgaste. El volumen de desgaste es mayor en la muestra depositada con la menor relación de flujo de nitrógeno



También se realizó un estudio de desgaste a través de un ensayo bola sobre disco. Las huellas de desgaste fueron analizadas por medio de microscopía electrónica de barrido y perfilometría de contacto y óptica.

Figura 3-12 Huellas de desgaste de los recubrimientos depositados con diferentes relaciones de flujo de nitrógeno: (a) 4.8%, (b) 9.1%, (c) 16.7% y (d) 33.3%. Se aprecia un daño significativo en la muestra depositada con una relación de flujo de nitrógeno de 4.8%. Con el aumento de la relación de flujo de nitrógeno la huella de desgaste se reduce en profundidad y anchura

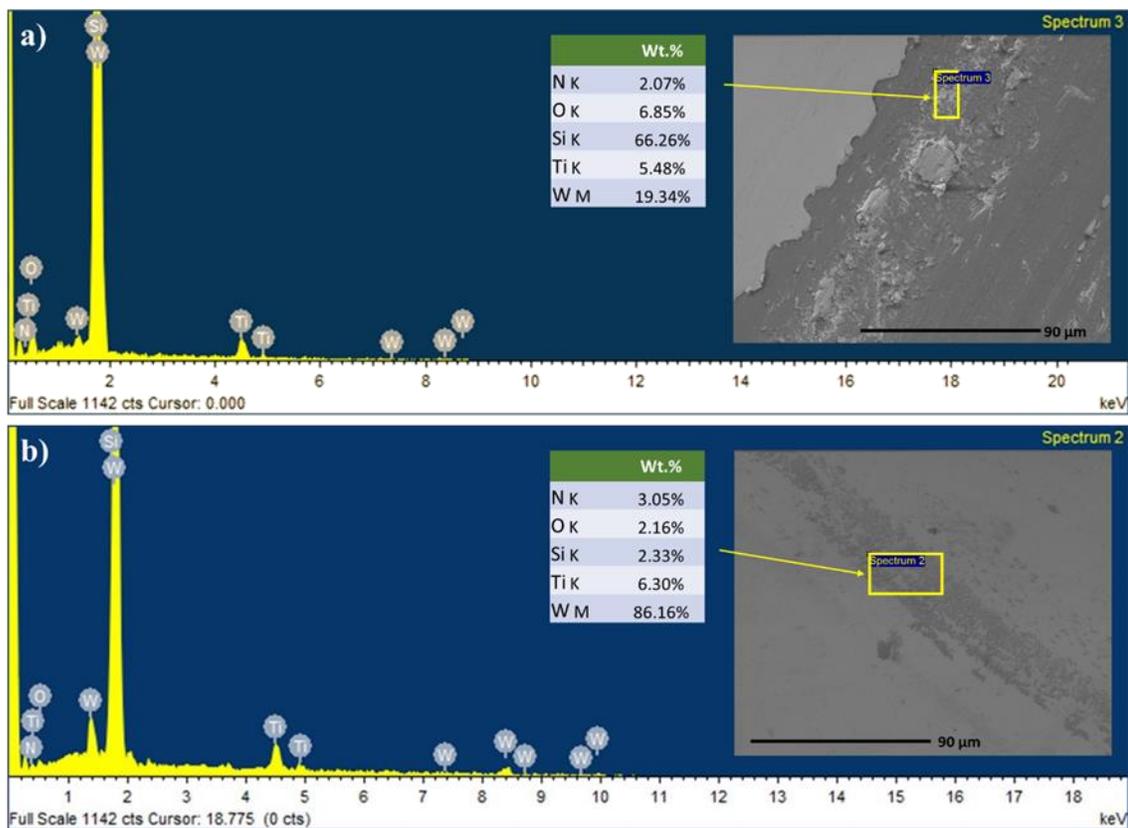


La Figura 3-12 presenta las imágenes obtenidas de las huellas de desgaste. Se puede apreciar un daño significativo en la muestra depositada con una relación de flujo de nitrógeno de 4.8%, donde se observa una huella ancha y profunda que permite apreciar el sustrato. Igualmente, se percibe la acumulación de material en los bordes de la huella, y en el recubrimiento se detecta un tipo de falla frágil en los límites de la huella. De acuerdo con estos resultados, se presume que durante el ensayo se posiblemente se presentaron fracturas en el recubrimiento que terminaron en la delaminación de partículas y que a su vez pudieron contribuir con la generación de un desgaste abrasivo de tres cuerpos. El desgaste abrasivo ocurre cuando las asperezas de una superficie dura, o *debris* dura se deslizan sobre una superficie más blanda, produciendo desgaste por deformación plástica y fractura.

Con el aumento de la relación de flujo de nitrógeno a 9.1%, la huella de desgaste se reduce en profundidad y anchura. La imagen de microscopía electrónica muestra algunos surcos suaves sobre la superficie del material, acompañados de pequeñas partículas y material aglomerado. Se observó también una zona de fractura del recubrimiento, que no alcanzó a ser desprendida en su totalidad. Además, el perfil transversal de la huella no muestra penetración significativa en el recubrimiento, por el contrario, se percibe material acumulado en los bordes de la huella. Al aumentar la relación de flujo a 16.7%, no hay señal de algún tipo de fractura o daño del recubrimiento. Por el contrario, la imagen SEM muestra algunos surcos delgados sobre la huella, acompañados de un material aglomerado. Finalmente, los recubrimientos depositados con una relación de flujo de 33.3% registran una huella delgada, acompañada de pequeñas partículas que se localizan en los bordes. Al igual que las dos muestras anteriores, no hay evidencia de penetración o destrucción del recubrimiento.

Con el fin de identificar el mecanismo de desgaste de los recubrimientos, se procedió a hacer un análisis de composición SEM/EDS de las huellas y de las bolas de alúmina utilizadas durante los ensayos. La Figura 3-13 presenta los espectros SEM/EDS de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados con una relación de flujo de 4.8% y 16.7%. En el caso del recubrimiento depositado con una relación de flujo de 4.8%, se

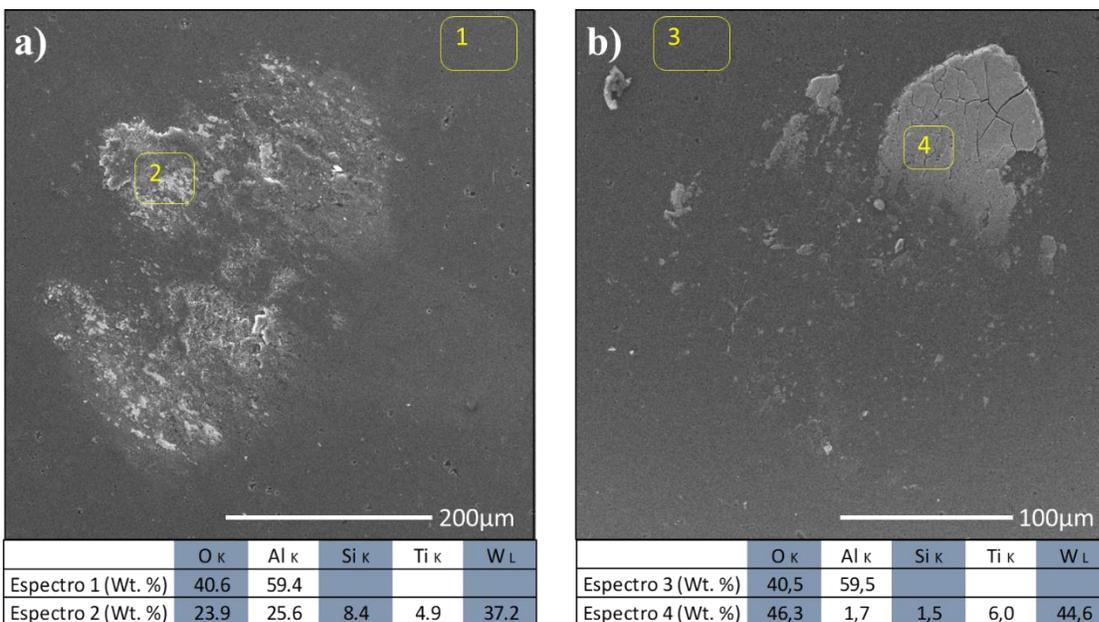
Figura 3-13 Espectro SEM/EDS de las huellas de desgaste en las muestras depositadas a diferentes relaciones de flujo: (a) 4.8% y (b) 16.7%. Se confirma que el recubrimiento fue separado del sustrato para las muestras depositadas con una relación de flujo de 4.8%. Este fenómeno no se presentó en las muestras depositadas con relaciones de flujo superiores. El análisis de composición mostró la presencia de oxígeno en la zona de desgaste.



confirma que la película fue separada del sustrato. No se detectó aluminio proveniente de la bola en la huella de desgaste, lo cual descarta transferencia de material de la bola al recubrimiento durante el ensayo. Por otra parte, los espectros SEM/EDS de las muestras depositadas con relaciones de flujo de 9.1%, 16.7%, y 33.3% confirmaron que el recubrimiento no fue separado de los sustratos. Tampoco se encontraron señales de aluminio en las huellas de desgaste, por lo cual nuevamente se descarta un proceso adhesivo de la bola hacia el recubrimiento. El análisis también reveló el incremento en la señal de oxígeno en la zona de desgaste, lo cual sugiere un desgaste de tipo oxidativo. Este tipo de desgaste se caracteriza por la formación y acumulación de una película de óxido (*“tribo-film”*) entre las superficies en contacto, que tiene efectos de reducción en la

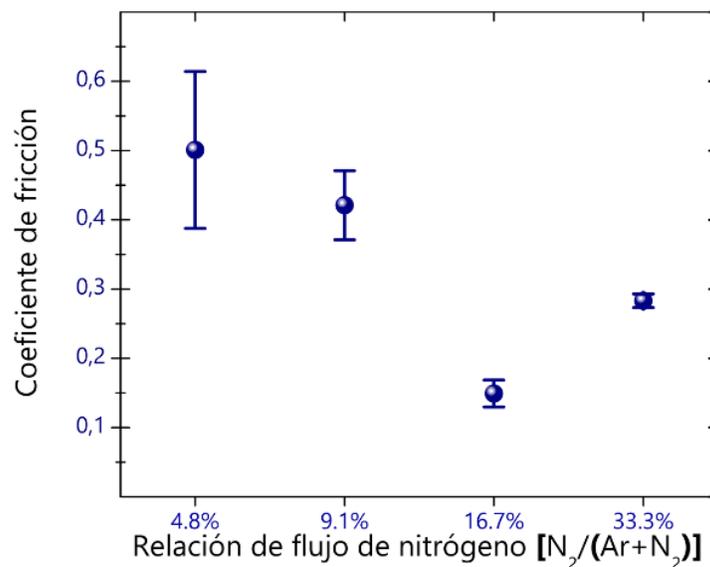
tasa de desgaste y el coeficiente de fricción [90]. En nuestro caso, esta película de óxido se formó en todos los recubrimientos de  $TiWSiN_x$  durante los ensayos de desgaste. No obstante, la baja dureza de las películas depositadas con una relación de flujo de 4.8% y 9.1% permitieron la aparición de fallas durante el ensayo, afectando el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste. Por otra parte, con el aumento de la dureza de las muestras depositadas a 16.7% y 33.3% la estabilidad del recubrimiento contribuye a la reducción de la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción. Polcar et al. [89,91] atribuyeron la reducción del coeficiente de fricción de los recubrimientos de WN a dos factores: la presencia de una fase  $W_2N$  con una estructura tipo NaCl y la formación de una película compuesta de  $WO_3$  en la superficie. Ju et al. [66] también observaron la formación de una película de  $WO_3$  después del ensayo "ball on disc" sobre recubrimientos de WSiN. De acuerdo con los resultados de composición por XPS, se sabe que los recubrimientos tienen alto contenido de tungsteno, el cual puede reaccionar con el oxígeno del aire para formar una fase lubricante de  $WO_x$  sobre la superficie.

Figura 3-14 Análisis SEM/EDS de las bolas de alúmina utilizadas en el ensayo de desgaste de los recubrimientos depositados con relaciones de flujo de: (a) 4.8% y (b) 16.7%. No evidenció algún tipo de daños en la superficie de la bola y el análisis composicional reveló la presencia de oxígeno y tungsteno en la zona de contacto.



El análisis SEM/EDS (Figura 3-14) de las bolas de alúmina utilizadas en los ensayos de desgaste no evidenció daños significativos o fracturas. Igualmente, durante el análisis se observó la presencia de un material adherido en la zona de contacto que se caracterizó por poseer un alto contenido de tungsteno y oxígeno. Esto confirma la formación de una película de óxido entre las superficies en contacto, principalmente formada por óxido de tungsteno. Este resultado concuerda con lo reportado por Polcar et al. [89,91] para los recubrimientos de WN y por H. Ju et al. [66] para los recubrimientos de WSiN.

Figura 3-15. Coeficiente de fricción en función de la relación de flujo de nitrógeno. El coeficiente de fricción se vio reducido con el aumento de la relación de flujo de nitrógeno.



La Figura 3-15 presenta el cambio del coeficiente de fricción en función de la relación de flujo de nitrógeno. Las muestras depositadas a 4.8% y 9.1% registraron los coeficientes de fricción más altos. Como se mencionó previamente, la combinación de la baja dureza de estos recubrimientos produjo daños en la superficie, los cuales afectaron los valores del coeficiente de fricción. El coeficiente de fricción se vio reducido al aumentar la dureza de los recubrimientos, con el incremento del contenido de nitrógeno a 16.7% y 33.3%, y por la formación de una película de óxido de tungsteno. La razón por la que la película de

16.7% tiene un coeficiente de fricción menor en comparación con la de 33.3% se explica por la mayor cantidad de tungsteno.

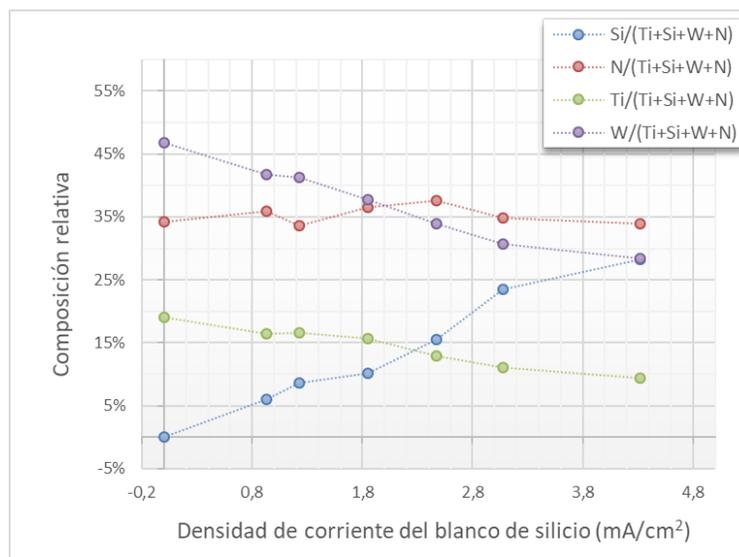
### 3.3 Recubrimientos TiWSi<sub>x</sub>N

Los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N fueron depositados en los laboratorios de tratamientos térmicos de la Universidad Nacional de Colombia utilizando el equipo de sputtering bajo la configuración de dos blancos (CSMR-2B) descrita en el apartado 2.2.1. Se utilizaron dos blancos de cuatro pulgadas de diámetro cuyos materiales fueron silicio con 99.9% de pureza y una aleación de tungsteno-titanio (TiW) con una relación de contenido de 85%-15%. El blanco TiW se conectó a una fuente DC convencional fijando la densidad de corriente en 4.35 mA/cm<sup>2</sup>. Por su parte, el blanco de silicio se conectó a una fuente de voltaje DC conmutada, con la cual se varió la corriente de alimentación desde 0mA hasta 350mA. De esta manera, se obtuvieron densidades de corriente de depósito de 0 mA/cm<sup>2</sup>, 0.93 mA/cm<sup>2</sup>, 1.23 mA/cm<sup>2</sup>, 1.85 mA/cm<sup>2</sup>, 2.47 mA/cm<sup>2</sup>, 3.08 mA/cm<sup>2</sup> y 4.32 mA/cm<sup>2</sup>. La presión base en la cámara fue de  $\approx 1.8 \times 10^{-3}$  Pa y la presión de trabajo de 0.9 Pa. Se mantuvo una relación del flujo de gas de nitrógeno N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) de 23.1% y un flujo constante de gas de argón de 10 sccm. La temperatura de los sustratos se estableció en 200°C y la rotación de las muestras fue de 13 rpm. Durante el depósito no se utilizó voltaje de bias y el tiempo de proceso fue constante de una hora para todas las muestras. Los sustratos utilizados fueron silicio (100), acero inoxidable 316L y acero M2. Se evaluaron propiedades mecánicas, tribológicas y comportamiento frente a la oxidación cíclica.

#### 3.3.1 Análisis de composición química de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N

La Figura 3-16 presenta la evolución de la composición de los recubrimientos en función de la densidad de corriente de depósito. La composición de la gráfica se tomó como una composición relativa, es decir, el contenido de cada uno de los elementos (N, Si, Ti, W) dividido entre la suma de los contenidos de todos elementos (N+Si+Ti+W). Se evidenció una tendencia proporcional en el aumento del contenido de silicio desde 0 at.% hasta 28 at.% con el aumento de la densidad de corriente del blanco de silicio. Por otra parte, el contenido de nitrógeno experimentó un comportamiento constante sobre el 35 at.%.

Figura 3-16. Evolución de la composición de los recubrimientos en función de la densidad de corriente de depósito. Se aprecia que el contenido de silicio tiende a aumentar proporcionalmente desde 0 at.% hasta 28 at.% con el aumento de la densidad de corriente del blanco de silicio

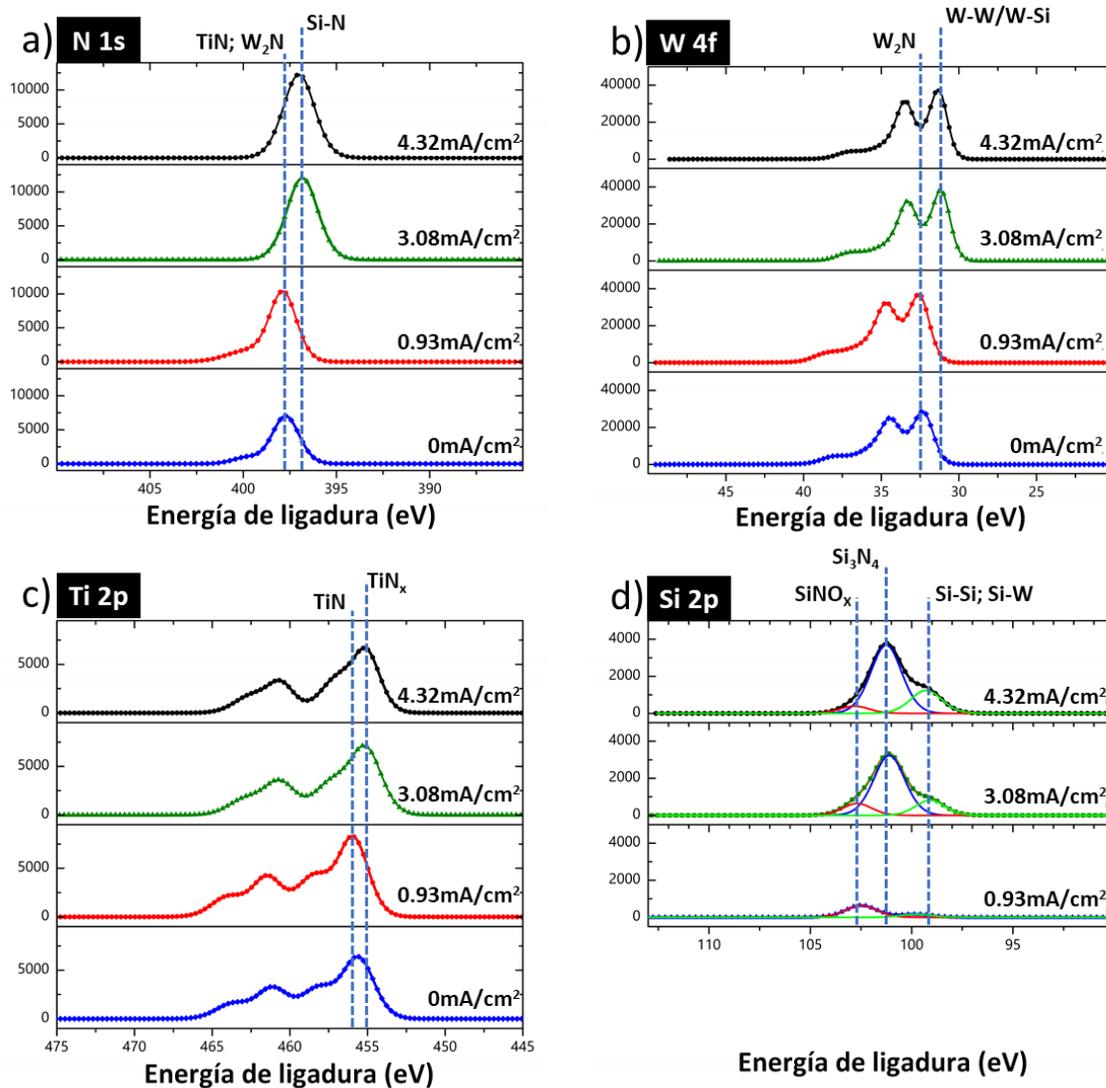


Por el contrario, con el aumento de la densidad de corriente del blanco de silicio durante el depósito, la composición de los elementos Ti y W se redujo. Incluso, la relación de composición W-Ti cambió de 85%-15% en el blanco, a 72%-28% en el recubrimiento. Este comportamiento se explica a partir de la diferencia de las tasas de depósito de los elementos, ya que la tasa del tungsteno (0.65 at 500 eV) es mayor que la del titanio (0.4 at 500 eV) [92].

De otro lado, el análisis de los espectros XPS de alta resolución N 1s, W 4f, Ti 2p y Si 2p muestran cambios importantes con el incremento de la densidad de corriente del blanco de silicio. Uno de estos cambios es el desplazamiento que sufren los espectros N 1s, W 4f y Ti 2p hacia zonas de menor energía de ligadura (*binding energy- $BE$* ). Estos desplazamientos están vinculados con cambios en el estado químico de los elementos [93]. La Figura 3-17 muestra los espectros de los elementos tras sustraer el fondo (*background*) por el método Shyrley.

Figura 3-17. Espectros de alta resolución: (a) N 1s, (b) W 4f, (c) Ti 2p y (d) Si 2p. Con el aumento de silicio, los espectros XPS N 1s, W 4f y Ti 2p se desplazan hacia zonas de menor energía de

ligadura. Por otra parte, el silicio presentó picos indexados para. Este valor ha sido indexado para compuestos de  $\text{SiNO}_x$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si-Si y Si-W.



El análisis en detalle del espectro del nitrógeno N 1s (Figura 3-17a) evidencia que la energía de ligadura se ubica en  $397.8 \pm 0.1$  eV para los recubrimientos depositados a  $0 \text{ mA/cm}^2$  y  $0.93 \text{ mA/cm}^2$ . Esta energía de ligadura ha sido reportada en la literatura para los compuestos  $\text{W}_2\text{N}$  [67] y TiN [75,77]. Al momento de incrementar la densidad de corriente, el pico se desplaza levemente hacia 397.4 eV. Esta energía de ligadura ha sido asociada con compuestos de  $\text{TiN}_x$  [75] o  $\text{WN}_x$  [76]. Con un mayor incremento en la

---

densidad de corriente, el pico se desplaza hacia  $396.8 \pm 0.1$  eV, energía reportada para el compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [75].

En el análisis de espectro de tungsteno W4f (Figura 3-17b), se puede apreciar que el doblete  $W4f_{7/2}$  y  $W4f_{5/2}$  de los recubrimientos depositados a  $0\text{mA/cm}^2$  y  $0.93\text{mA/cm}^2$  se localiza en  $32.5 \pm 0.1$  eV y  $34.6 \pm 0.1$  eV, respectivamente. Esta energía de ligadura ha sido reportada para el compuesto  $\text{W}_2\text{N}$  [67]. Cuando la densidad de corriente del silicio aumenta hasta  $4.32\text{mA/cm}^2$ , el doblete baja a  $31.5 \pm 0.3$  eV y  $33.7 \pm 0.3$  eV, respectivamente. Esta energía ya ha sido previamente reportada por Louro et al. [48], asociándose al tungsteno metálico y al compuesto WSi. Es de recalcar que en el análisis de este espectro no se detectaron picos significativos de óxido de tungsteno.

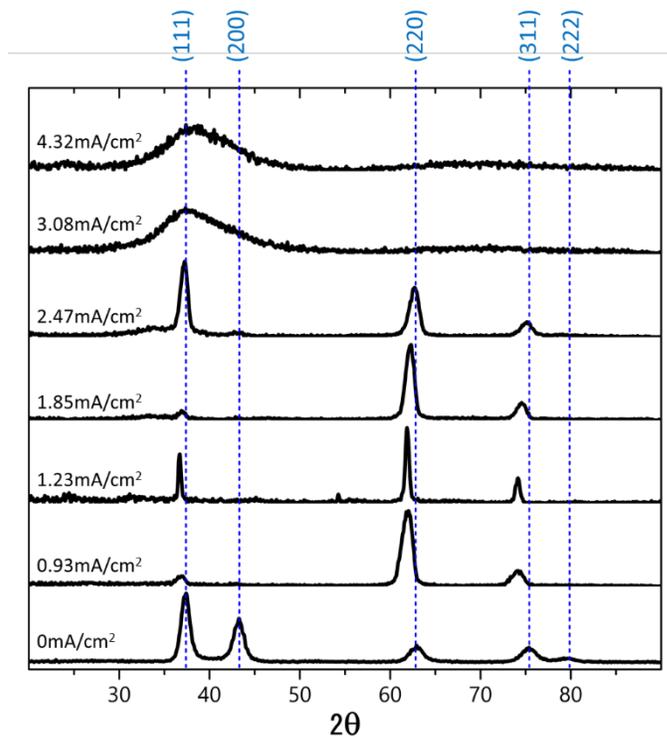
Por otra parte, en la revisión del espectro del titanio (Figura 3-17c), el pico  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  se localiza en una energía de ligadura de  $455.8 \pm 0.2$  eV en los recubrimientos depositados a  $0\text{mA/cm}^2$  y  $0.93\text{mA/cm}^2$ . Dicha energía ha sido reportada para TiN. Con el aumento de la densidad de corriente hasta  $4.32\text{mA/cm}^2$ , se observa que el mismo pico se traslada a  $455.1 \pm 0.2$  eV, lo que corresponde a  $\text{TiN}_x$  [75], donde  $x$  es inferior a la unidad. Al igual que con el tungsteno, no se aprecian picos significativos asociados al óxido de titanio.

Finalmente, en la Figura 3-17d, se puede apreciar la evolución del pico de silicio Si 2p con el aumento de la densidad de corriente del blanco. Para una mejor apreciación, se realizó un ajuste de la curva (*“curve fitting”*) aplicando un modelo tipo producto Gausiano/Lorentziano (30% Lorentziano, 70% Gausiano). Luego del ajuste, se identificaron tres curvas. La primera de ellas, marcada con color rojo, se ubica en  $102.5 \pm 0.2$  eV. Este valor ha sido indexado para compuestos de  $\text{SiNO}_x$  [75]. Este pico fue observado en todos los recubrimientos depositados. El segundo pico, de color negro, está localizado en  $101.5 \pm 0.3$  eV; y ha sido atribuido en la literatura a nitruros de silicio [75]. Este pico fue observado en las películas depositadas a partir de  $1.85\text{mA/cm}^2$  hasta  $4.32\text{mA/cm}^2$ . Se observa que su intensidad aumenta con la densidad de corriente del blanco de silicio, lo cual indica un aumento de composición. El tercer pico, de color verde, se ubica en  $99.3 \pm 0.4$  eV. Esta energía es característica de los enlaces tipo Si-Si y Si-W [48].

### 3.3.2 Análisis de microestructura de los recubrimientos de TiWSi<sub>x</sub>N

El análisis de microestructura se realizó con un equipo de difracción de rayos-X en modo de haz rasante, con el equipo y el procedimiento descrito en el 2.3.1 (pág. 44). Se puede apreciar en la Figura 3-18 que el patrón de difracción de los recubrimientos depositados a 0mA/cm<sup>2</sup> presenta múltiples orientaciones en los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222). Estos planos corresponden a una estructura cristalina FCC tipo NaCl. Resultados similares han sido reportados en la literatura para recubrimientos TiWN [80].

Figura 3-18. Patrones de difracción de rayos X obtenidos con diferentes densidades de corriente. Se puede apreciar que el patrón de los recubrimientos depositados a 0mA/cm<sup>2</sup> presenta una estructura cristalina tipo FCC-NaCl previamente reportada para TiWN. Esta estructura permanece con cambios en las orientaciones preferentes al aumentar la densidad de corriente de silicio. No obstante, con una densidad de 4.32 mA/cm<sup>2</sup>, desaparece.



Con el aumento de la densidad de corriente desde 0.93 mA/cm<sup>2</sup> hasta 2.47 mA/cm<sup>2</sup>, se empieza a observar un desplazamiento de los patrones de difracción. Es conocido que existen factores experimentales e instrumentales que pueden causar este fenómeno [94]. No obstante, en este caso, se considera que el desplazamiento corresponde

principalmente a cambios del parámetro de red, puesto que las medidas se tomaron con el mismo equipo y bajo la misma configuración. En la Tabla 3-3, se presentan los resultados del parámetro de red calculados con la ecuación de Bragg. Se aprecia un incremento progresivo en las películas depositadas desde 0 mA/cm<sup>2</sup> hasta 1.23mA/cm<sup>2</sup>. Este incremento se asocia a la presencia de silicio sustitucional en la red cristalina de WTiN. Con el aumento de la densidad de corriente desde 1.85 mA/cm<sup>2</sup> hasta 2.47 mA/cm<sup>2</sup>, se observa una reducción del parámetro de red. En investigaciones sobre recubrimientos de WSiN, Fu et al. [49] observaron un fenómeno similar a medida que aumentaba el contenido de silicio. Los autores atribuyeron este comportamiento a dos factores: presencia de átomos sustitucionales de Si en la red cristalina de WN, y la formación de nitruro de silicio cuando se presentaba exceso de Si en el recubrimiento. Con respecto al primer factor, investigadores [95,96] han indicado que la fase cristalina prevalece en bajos contenidos de Si debido al alto potencial de energía que existe entre el metal de transición y el nitrógeno.

También se observó que, cuando la densidad de corriente de depósito supera 2.47mA/cm<sup>2</sup>, el material adquiere un estado amorfo. Finalmente, para este análisis es necesario mencionar que en ninguno de los patrones obtenidos se observaron picos de difracción correspondientes a nitruro de silicio. Esto permite suponer que el compuesto pudo haberse formado en estado amorfo.

Tabla 3-3. Resultados de parámetro de red, tamaño del cristalito, microdeformación, tasa de depósito, H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> y H/E de los recubrimientos variando la densidad de corriente del blanco de silicio

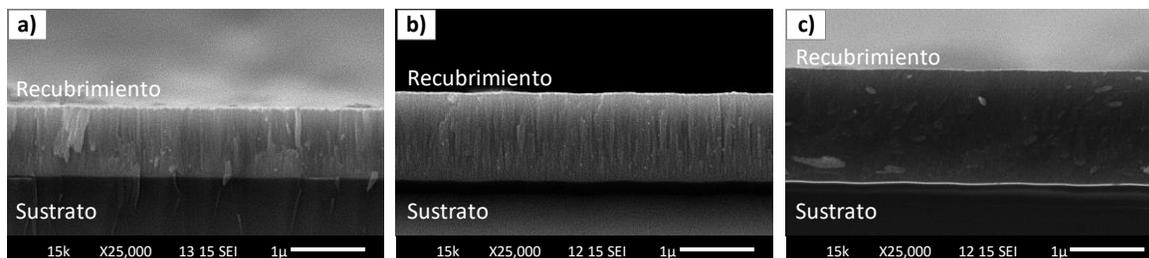
Densidad de corriente del blanco de Si (mA/cm <sup>2</sup> )	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristalito (nm)	Micro-deformación (%)	Tasa de depósito (nm/min)	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (MPa)	H/E (10 <sup>-3</sup> )
0.00	4.18	4.6	1.8	16.0±0.2	13±3	42±4
0.93	4.24	6.5	1.1	17.0±0.1	19±7	47±6
1.23	4.24	18.6	0.4	18.2±0.2	31±9	52±6
1.85	4.21	8.1	0.9	19.8±0.1	47±12	59±6
2.47	4.19	6.7	1.1	20.0±0.1	55±19	62±8
3.08	N/A	N/A	N/A	20.3±0.2	66±20	67±8
4.32	N/A	N/A	N/A	25.4±0.4	67±20	67±11

En la Tabla 3-3 también se consignan los resultados del tamaño del cristalito. Su cálculo se hizo aplicando la ecuación de Scherrer sobre el plano cristalográfico (220). El mayor tamaño de cristalito se observó en los recubrimientos depositados a  $1.23 \text{ mA/cm}^2$ .

### 3.3.3 Análisis de morfología de los recubrimientos de $\text{TiWSi}_x\text{N}$

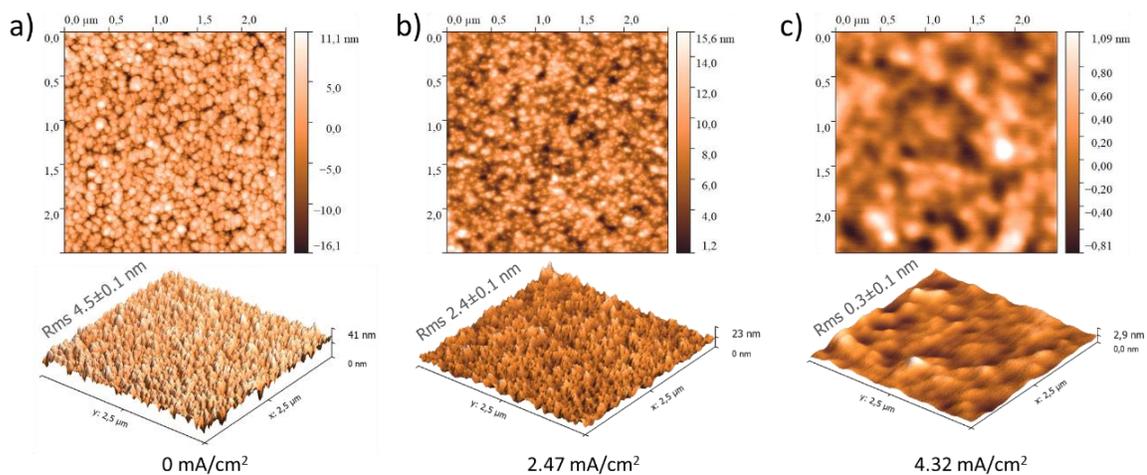
Con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido se realizó el análisis transversal de los recubrimientos. En términos generales, se puede evidenciar que, a bajas densidades de corriente, la estructura característica es de tipo columnar. Al aumentar la densidad de corriente, el ancho de las columnas empieza a refinarse hasta llegar a un punto donde no es claro el tipo de morfología. Fu et al. [49] evidenciaron un comportamiento similar en los recubrimientos de  $\text{WSiN}$ . Con el aumento del contenido de silicio, las columnas se refinaron. En este caso, se atribuyó el fenómeno a un efecto de bloqueo en el crecimiento del grano que ejerce el nitruro de silicio. Igualmente, Lou et al. [97] evidenciaron que la fase de nitruro de silicio restringe el crecimiento columnar de los recubrimientos ante altas concentraciones de silicio. En nuestro caso, la estructura columnar empieza a desvanecerse en los recubrimientos depositados a  $3.08 \text{ mA/cm}^2$ . Adicionalmente, se evidenció que la tasa de depósito de las películas registró una tendencia lineal de crecimiento con el aumento en la densidad de corriente del blanco. Esto se debe a que, con el aumento de la densidad de corriente, aumenta el aporte de material al proceso. La Figura 3-19 muestra imágenes representativas de los resultados obtenidos.

Figura 3-19. Imágenes representativas de la sección transversal de los recubrimientos de  $\text{TiWSi}_x\text{N}$  depositados con (a)  $0 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $2.47 \text{ mA/cm}^2$  y (c)  $4.32 \text{ mA/cm}^2$ . A bajas densidades de corriente, el crecimiento de los recubrimientos es de tipo columnar. Al aumentar la densidad de corriente, el ancho de las columnas empieza a refinarse hasta llegar a un punto donde no es claro el tipo de morfología. Igualmente, el espesor de los recubrimientos registró una tendencia lineal de crecimiento con el aumento en la densidad de corriente del blanco.



Por otra parte, el análisis de la superficie de las muestras permitió inferir que existe una tendencia de la rugosidad a reducirse con el aumento de la densidad de corriente del blanco de Si. Otros trabajos de investigación han reportado el mismo fenómeno con la adición de silicio [49,98,99]. Este comportamiento se ha atribuido a dos factores: (i) el refinamiento de la microestructura y (ii) la aparición de una fase amorfa, la cual tiene un efecto de bloqueo en el crecimiento del grano. Para este experimento, el máximo de rugosidad rms (4.5nm) se obtuvo en los recubrimientos depositados a  $0\text{mA/cm}^2$ , mientras que el mínimo valor de rugosidad rms (0.3) se dio a  $4.32\text{mA/cm}^2$ . Imágenes representativas de las topografías encontradas se presentan en la Figura 3-20.

Figura 3-20. Imágenes representativas de la topografía registrada por los recubrimientos depositados con (a)  $0\text{mA/cm}^2$ , (b)  $2.47\text{mA/cm}^2$  y (c)  $4.32\text{mA/cm}^2$ . Se observa una tendencia hacia la reducción de la rugosidad con el aumento de la densidad de corriente del blanco de silicio.

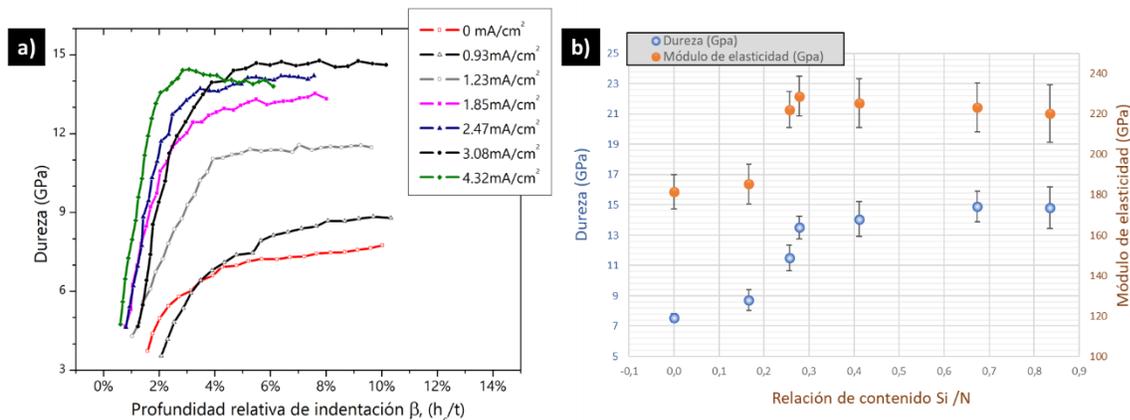


### 3.3.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos de $\text{TiWSi}_x\text{N}$

En la Figura 3-21a, se muestran las curvas de comportamiento de la dureza en función de la profundidad de indentación relativa. Los valores más altos de dureza se obtuvieron con densidades de corriente altas, entre  $1.85\text{mA/cm}^2$  y  $4.32\text{mA/cm}^2$ . Dentro de este rango, el máximo valor obtenido fue  $15 \pm 1$  GPa para el recubrimiento depositado a  $3.08\text{mA/cm}^2$ . Igualmente, en la Figura 3-21b se presenta una gráfica del comportamiento de la dureza y del módulo de elasticidad en función de la relación de contenidos de silicio a nitrógeno

(Si/N). Se observa que se alcanza la máxima dureza con una relación Si/N de 0.67; por fuera de este valor, la dureza empieza a verse reducida. El módulo de elasticidad, se registró un comportamiento similar, un aumento de hasta  $229 \pm 9$  GPa con un Si/N cercano a 0.28, y luego una reducción de su valor.

Figura 3-21. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSixN: (a) dureza en función de la profundidad relativa de indentación y (b) dureza y módulo elástico en función de la relación de contenidos Si/N. Se infiere que la adición de silicio mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento, sin embargo, se debe tener en cuenta que la relación de contenidos de silicio a nitrógeno (Si/N) no debe superar un valor de umbral; que, en este caso, es de 0.67.



Con base en los resultados obtenidos, se puede inferir que la adición de silicio mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento, sin embargo, se debe tener en cuenta que la relación de contenidos de silicio a nitrógeno no debe superar un valor de umbral; que, en este caso, es de 0.67. Otros autores han reportado un comportamiento similar con la adición de Si durante el depósito de recubrimientos [49,98–102]. El incremento en la dureza se explica por el refinamiento de los cristalitos y la presencia de una microestructura de tipo composito que se produce con la adición del Si. El silicio forma una pequeña porción de fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la cual puede obstruir la formación y propagar de grietas.

Por otro lado, la reducción de la dureza ante altos contenidos de silicio es atribuida al aumento en la fracción de volumen de la fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Una elevada fracción incrementa la distancia entre los nanocristales, e interfiere en el fenómeno de endurecimiento por deformación [100]. Cuando la presencia de fase amorfa supera un valor crítico, la interacción entre los nanocristales y la fase amorfa se reduce

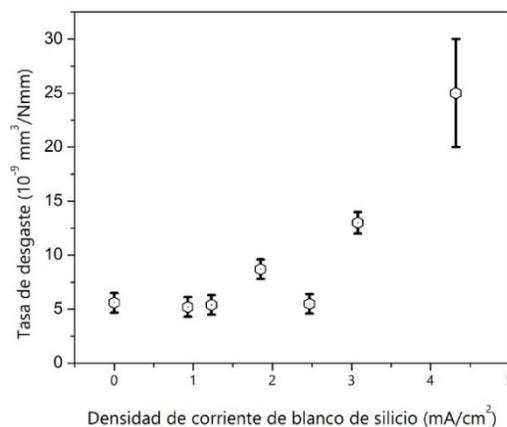
considerablemente, de manera que la dureza del recubrimiento se vuelve dependiente de las propiedades de la fase amorfa [102].

Por otra parte, en la Tabla 3-3 se relacionan los valores calculados para el límite de deformación elástica ( $H/E$ ) y la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ). En los recubrimientos obtenidos, ambos valores incrementan con la densidad de corriente. El máximo valor fue registrado en los recubrimientos depositados a  $4.32\text{mA/cm}^2$ . De acuerdo con algunos autores [95], estos parámetros pueden ser indicadores de la respuesta del material ante condiciones de desgaste.

### 3.3.5 Propiedades tribológicas de los recubrimientos de $\text{TiWSi}_x\text{N}$

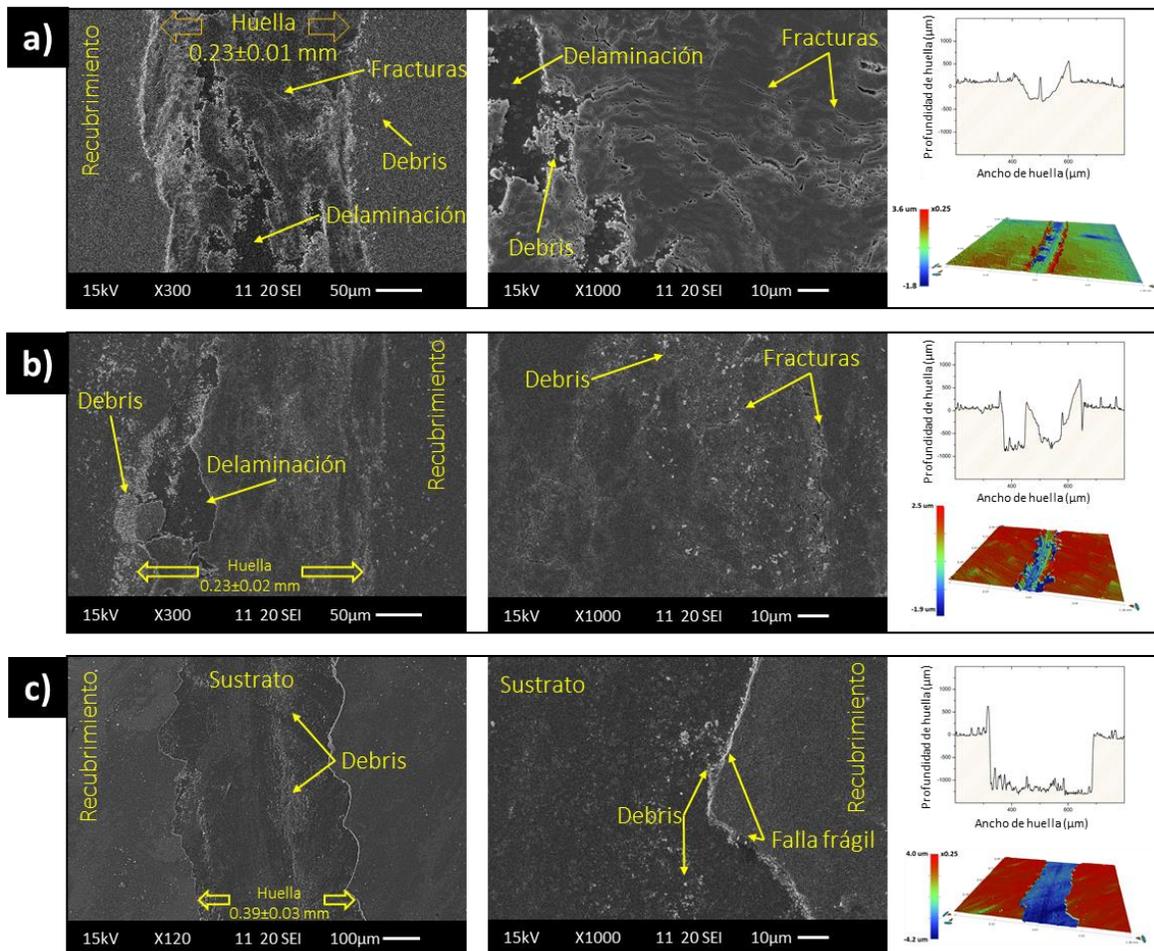
La Figura 3-22 presenta los resultados de la tasa de desgaste de los recubrimientos de  $\text{TiWSi}_x\text{N}$ . Se observó que las tasas más bajas se dieron en los recubrimientos con poco contenido de silicio. La literatura ha encontrado que los recubrimientos con altos valores de  $H/E$  y  $H^3/E^2$  presentan mejores resultados de resistencia al desgaste [95,103]. No obstante, los resultados obtenidos no evidencian esta afirmación. Por esto, se presume que debe existir otro factor que afecta la respuesta tribológica del recubrimiento. Con el ánimo de identificar el mecanismo de desgaste de los recubrimientos que puedan explicar estos resultados, se realizó el análisis de las zonas de desgaste.

Figura 3-22. Tasa de desgaste de los recubrimientos en función de la densidad de corriente del blanco de silicio. Se observó que las tasas más bajas se dieron en los recubrimientos con poco contenido de silicio.



La Figura 3-23 muestra imágenes representativas de las huellas de desgaste registradas por los recubrimientos depositados con  $0.93\text{mA/cm}^2$ ,  $2.47\text{mA/cm}^2$  y  $4.32\text{mA/cm}^2$ . Estas imágenes fueron tomadas con un equipo SEM. Junto a cada una de ellas se ha dispuesto otra imagen con mayor aumento en la zona de desgaste y el perfil transversal en proyección 2D y 3D de la huella.

Figura 3-23. Imágenes SEM representativas de las zonas de desgaste de los recubrimientos depositados con (a)  $0.93\text{mA/cm}^2$ , (b)  $2.47\text{mA/cm}^2$  y (c)  $4.32\text{mA/cm}^2$ . Se observó que las huellas de desgaste se ensancharon y registraron una falla frágil a medida que la densidad de la corriente del blanco de silicio aumentó.



Como observación general, las huellas de desgaste se ensancharon y registraron una falla frágil a medida que la densidad de la corriente aumentó. Por ejemplo, las huellas de las películas depositadas desde  $0\text{ mA/cm}^2$  hasta  $2.47\text{mA/cm}^2$ , se caracterizaron por ser

---

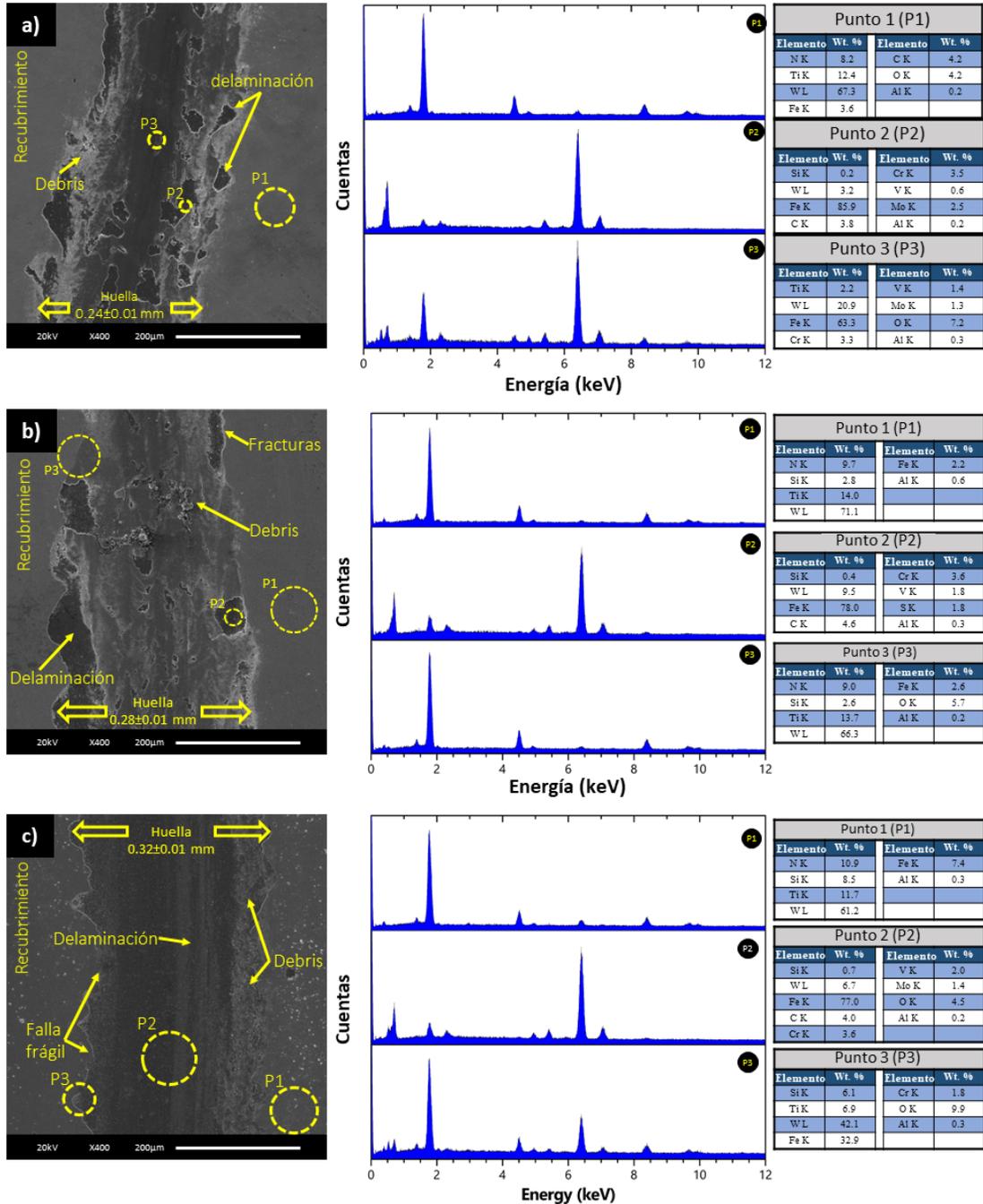
angostas y por presentar microfracturas y pequeñas delaminaciones acompañadas de restos de material (debris) en los bordes de las huellas. También se pudo apreciar la deformación plástica del recubrimiento, pero sin perder la adherencia. El ancho de estas huellas estuvo alrededor de  $0.24 \pm 0.02$  mm y no se detectaron surcos. Por el contrario, los recubrimientos depositados con una densidad de corriente entre  $3.08 \text{mA/cm}^2$  y  $4.32 \text{mA/cm}^2$  se caracterizaron por presentar una falla frágil, acompañada de desprendimiento y gran acumulación de material a los bordes de la huella. El ancho de la huella también se incrementó, ya que pasó de  $0.31 \pm 0.01$  mm para los recubrimientos depositados con  $3.08 \text{mA/cm}^2$  hasta  $0.39 \pm 0.03$  mm para los recubrimientos depositados con  $4.32 \text{mA/cm}^2$ .

Complementario con lo anterior, se realizó un análisis puntual de la composición de la huella de desgaste en tres zonas con un equipo SEM-EDS. Las zonas analizadas se identificaron como P1 (zona libre), P2 (zona de delaminación) y P3 (zona oxidada). En la Figura 3-24 se presentan imágenes representativas del análisis realizado sobre las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados con  $0 \text{mA/cm}^2$ ,  $1.85 \text{mA/cm}^2$  y  $3.08 \text{mA/cm}^2$ .

Los resultados de composición de la zona P1 para todos los recubrimientos confirman la presencia de los elementos Ti, W, Si y N, correspondientes al recubrimiento. También es posible evidenciar el aumento en el contenido de silicio con el aumento en la densidad de corriente del blanco. El espectro de P2 revela la presencia de elementos del sustrato, con lo cual se confirma la pérdida del recubrimiento en esas zonas. Se observa también, que el daño no fue significativo para las muestras depositadas a  $0 \text{mA/cm}^2$  y  $1.85 \text{mA/cm}^2$ , pues el material no está completamente removido de la superficie. En estos recubrimientos, se evidenció una falla más bien de tipo dúctil (Figura 3-24a, b).

En el caso del recubrimiento depositado a  $4.32 \text{mA/cm}^2$ , el espectro de composición confirma la pérdida del recubrimiento en la huella de desgaste. El análisis del punto P3 confirma la presencia de oxígeno, lo cual sugiere la formación de una capa de óxido lubricante. Esta capa es susceptible de formación debido a la presencia del oxígeno del ambiente que, durante el deslizamiento de la bola, reacciona con el material de la superficie formando compuestos de  $\text{WO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ , or  $\text{SiO}_x$ . Este comportamiento ya ha sido documentado en otras investigaciones, por ejemplo, Ju et al. [66] encontraron la formación

Figura 3-24. Composición y morfología de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados con (a) 0mA/cm<sup>2</sup>, (b) 1.85mA/cm<sup>2</sup> y (c) 3.08mA/cm<sup>2</sup>. Las zonas demarcadas como P1 confirman la presencia de los elementos correspondientes al recubrimiento. También se evidencia el aumento en el contenido de silicio con el aumento en la densidad de corriente del blanco. Las zonas demarcadas como P2 revelan la presencia de elementos del sustrato, con lo cual se confirma la pérdida del recubrimiento en esas zonas.



---

de una película tribológica compuesta de  $WO_3$  tras un ensayo de desgaste en recubrimientos de  $WSiN$ . El análisis de composición de las huellas de desgaste también reveló presencia de aluminio, lo cual puede indicar la transferencia de material de la bola durante el deslizamiento. No obstante, las cantidades detectadas fueron muy bajas ( $<0.6$  Wt.%).

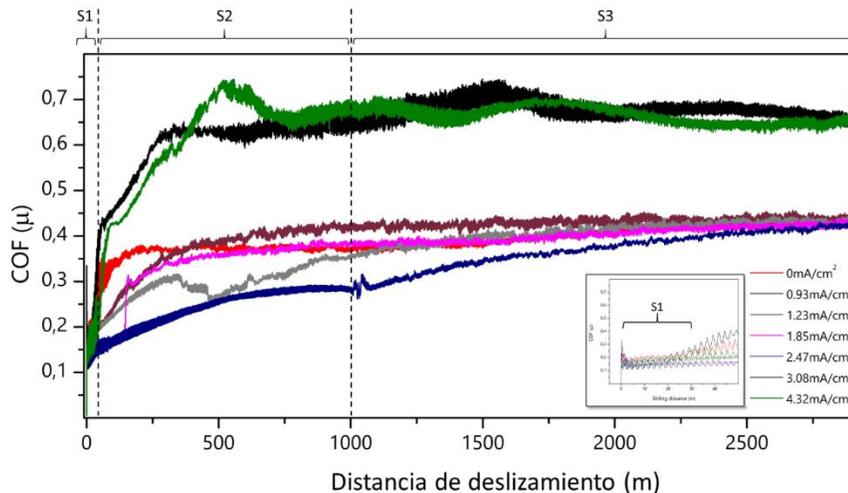
Según estos resultados, es posible inferir que el principal mecanismo de desgaste registrado en los recubrimientos obedece a una combinación de desgaste oxidativo, adhesivo y abrasivo. En un primer momento, existe una capa de óxido entre las superficies de la bola y el recubrimiento, la cual se ha formado previamente de manera natural con el oxígeno del ambiente; esta capa actúa como un lubricante sólido. Al aumentar la distancia de deslizamiento, la capa de óxido se empieza a reducir y aumenta la interacción entre las asperezas de las superficies en contacto, generándose así la transferencia de material entre ellas que, según lo arrojado por análisis de composición, no es significativa. Por este motivo, se presume que el desgaste adhesivo no representa un rol importante.

A medida que avanza el deslizamiento, la combinación de esfuerzos a compresión y a tensión que se da delante y detrás de la bola, genera un fenómeno de fatiga en el material del recubrimiento [104,105]. Dependiendo de las propiedades mecánicas del recubrimiento y de su adhesión al sustrato, el movimiento cíclico ejercido por la bola induce la formación de grietas y provoca delaminación, trayendo como consecuencia la generación de residuos que incrementan el área real de contacto. En este caso, los recubrimientos depositados con altas densidades de corriente se caracterizaron por registrar mayor dureza, pero no lograron soportar el fenómeno de fatiga, lo cual trajo consigo la producción de residuos que aportaron a su desgaste abrasivo por la presencia de tres cuerpos [106].

La Figura 3-25 presenta la evolución del coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos de  $TiWSi_xN$  durante el ensayo de desgaste. En esta curva, se presenta la distancia recorrida vs COF. En el recuadro de la figura, se puede ver cómo el coeficiente de todos los recubrimientos empezó con valores bajos y cercanos, aproximadamente 0.15. Sin embargo, posteriormente se registra un incremento súbito hasta que alcanzan valores estables. Siguiendo esta evolución, la curva de COF se dividió en tres etapas. La primera etapa, denominada (S1), corresponde a los primeros 30m de deslizamiento. Se caracterizó

por un valor promedio de 0.15 del COF. En esta etapa, el proceso se caracteriza por el contacto inicial entre las superficies de la bola y el recubrimiento. También se presenta un fenómeno de suavizado en la zona de desgaste y se genera una reacción triboquímica [98]. Se ha encontrado que los recubrimientos basados en tungsteno mejoran las propiedades tribológicas debido a la formación de óxidos lubricantes de tungsteno en la superficie, lo cual contribuye a la reducción del COF [89,107].

Figura 3-25. Evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos durante el ensayo de desgaste. El coeficiente de todos los recubrimientos empezó en zona marcada como S1 con valores bajos y cercanos a 0.15. Sin embargo, en la zona S2 se registra un incremento súbito, hasta alcanzar valores estables en la zona S3.



En la segunda etapa (S2), que va desde 30m hasta 1000m, las curvas registran un comportamiento inestable y creciente del COF. Este comportamiento se relaciona con la presencia de fenómenos de deformación y fractura del material. Se observó que las muestras que fueron depositadas con densidades de corriente entre  $0\text{mA/cm}^2$  y  $2.47\text{mA/cm}^2$ , presentaron un cambio menos abrupto. Con base en los resultados SEM, estas películas presentaron delaminación parcial del recubrimiento, lo cual puede relacionarse con este comportamiento del COF. Por otra parte, los recubrimientos depositados a  $3.08\text{mA/cm}^2$  y  $4.32\text{mA/cm}^2$  presentaron cambios más significativos, que relacionándolos con SEM-EDS, los cuales confirman que el comportamiento puede estar relacionado con la pérdida del recubrimiento por falla frágil en las huellas de desgaste. El

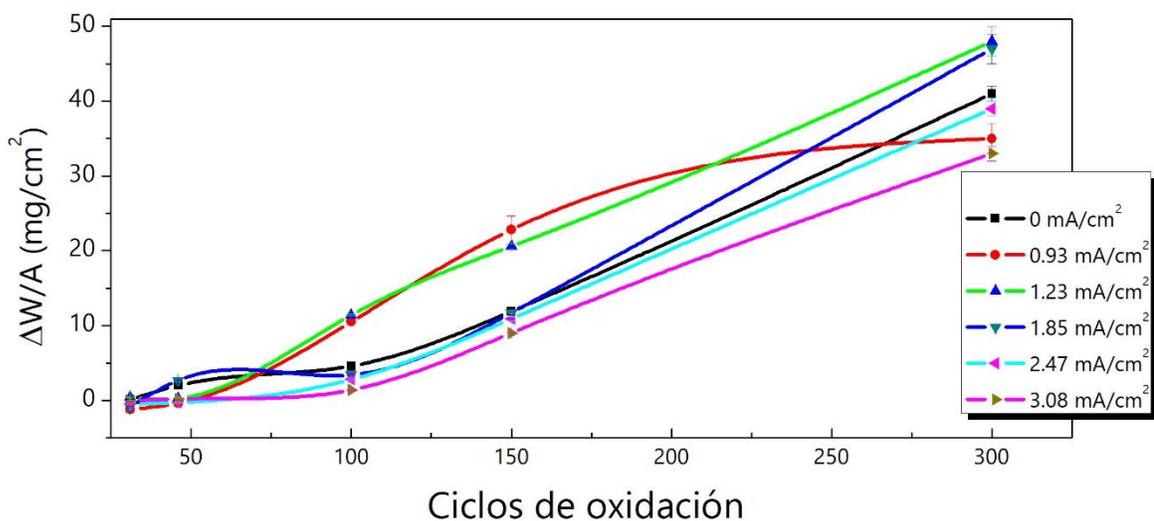
material desprendido de los recubrimientos ejerce oposición al deslizamiento, con lo cual el COF incrementa significativamente en estas muestras.

En la última zona de la cura (S3), se registra la estabilización de los valores de COF. Se identifica que los recubrimientos depositados entre  $0\text{mA/cm}^2$  y  $2.47\text{mA/cm}^2$  alcanzan un valor estable de 0.42, mientras que aquellos depositados con mayor densidad de corriente se ubican en valores superiores a 0.66 del COF.

### 3.3.6 Propiedades térmicas de los recubrimientos de $\text{TiWSi}_x\text{N}$

El ensayo de oxidación cíclica se realizó como se describe en el apartado 2.3.9. Como se menciona en este apartado, las muestras fueron pesadas antes y después del ensayo para el cálculo de pérdida de masa por unidad de área ( $\Delta W/A$ ) en la Ec. 11.

Figura 3-26. Evolución del cambio de peso por unidad de área ( $\text{mg/cm}^2$ ) de las muestras, luego de 31, 46, 100, 150 y 300 ciclos de oxidación. Las muestras no registraron una variación significativa de su masa en los primeros ciclos. No obstante, después del ciclo 46, casi todas las muestras registran pérdida de masa. Los mejores resultados se observaron en las muestras depositadas con densidades de corriente de  $2.47\text{mA/cm}^2$  y  $3.08\text{mA/cm}^2$ .



La Figura 3-26 presenta los resultados obtenidos después de los ciclos 31, 46, 100, 150, y 300. En las primeras etapas del experimento, se genera una capa de óxido cuyo crecimiento es, en gran medida, controlado por la reacción entre la superficie del

---

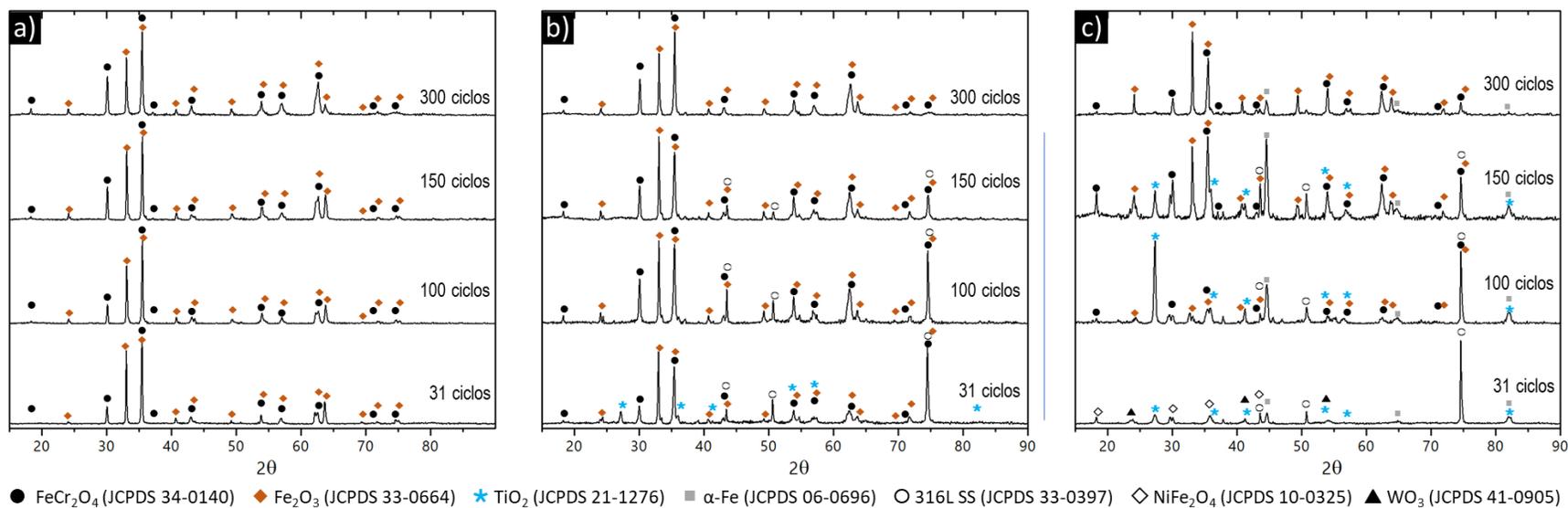
recubrimiento y el oxígeno del ambiente. Una vez formada esta capa, la resistencia a la corrosión dependerá de la difusión de los iones en el sistema (aniones de oxígeno y de los cationes del sustrato).

Se puede apreciar que las muestras no registraron una variación significativa de su masa después del ciclo 31. Como se mencionó anteriormente, esto se debe a la formación de la capa de óxido en el recubrimiento. No obstante, luego del ciclo 46, se aprecia que casi todas las muestras empiezan a registrar pérdida de material. Según los datos obtenidos, las muestras depositadas con densidades de corriente de  $2.47 \text{ mA/cm}^2$  y  $3.08 \text{ mA/cm}^2$  presentaron mejor resistencia a la oxidación. Esto sugiere que el mayor contenido de silicio podría contribuir con la resistencia a la oxidación.

La Figura 3-27 presenta los patrones de difracción de los recubrimientos depositados a  $0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1.23 \text{ mA/cm}^2$ , y  $3.08 \text{ mA/cm}^2$ , luego de ser sometidos a 31, 100, 150 y 300 ciclos. Se encontró que los patrones de difracción de los recubrimientos depositados a  $0 \text{ mA/cm}^2$  no presentaron cambios luego de cada uno de los ciclos (Figura 3-27a). El análisis de los patrones indicó la presencia de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 33-0664) y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 34-0140), las cuales son características de la oxidación de aceros inoxidable austeníticos. Kim et al. [108] reportaron un resultado similar en aceros inoxidable austeníticos luego de ser sometidos por 12 horas a ensayos de oxidación con alta temperatura. Por otra parte, el patrón no indicó la presencia de alguna fase de  $\text{WTiN}$  o similar, lo cual sugiere que la película se desintegró antes de los 31 ciclos de oxidación, pues solo se encontraron las fases correspondientes al sustrato oxidado.

Para el caso de los recubrimientos depositados a  $1.23 \text{ mA/cm}^2$  (Figura 3-27b), los patrones de difracción también muestran la presencia de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  en todos los ciclos analizados. No obstante, también se observan picos característicos del sustrato (JCPDS 33-0397), que permanecen hasta los 150 ciclos de oxidación. Adicionalmente, al finalizar el ciclo 31, se identificaron picos de baja intensidad de  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276) que desaparecen luego del ciclo 100. Estos resultados sugieren que hay una mejor respuesta del recubrimiento frente a la oxidación cíclica. La presencia de picos en la fase del sustrato indican que la capa de óxidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  no cubren por completo la superficie [108] o que su espesor aún sigue siendo pequeño.

Figura 3-27. Patrones de difracción de las muestras depositadas con (a) 0 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 1.23 mA/cm<sup>2</sup>, y (c) 3.08 mA/cm<sup>2</sup> luego de 31, 100 y 150 y 300 ciclos de oxidación. Los patrones de difracción de los recubrimientos depositados a 0mA/cm<sup>2</sup> evidencian la presencia de fases características en la oxidación de aceros inoxidable austeníticos. Los patrones de los recubrimientos depositados a 1.23mA/cm<sup>2</sup>, además de las fases anteriores, también muestran picos característicos del sustrato que permanecen hasta los 150 ciclos de oxidación. Los patrones de los recubrimientos depositados con 3.08mA/cm<sup>2</sup>, evidencian la presencia de fases del sustrato y óxidos de los elementos del recubrimiento tras finalizar el ciclo 31, lo indica una mejor respuesta.

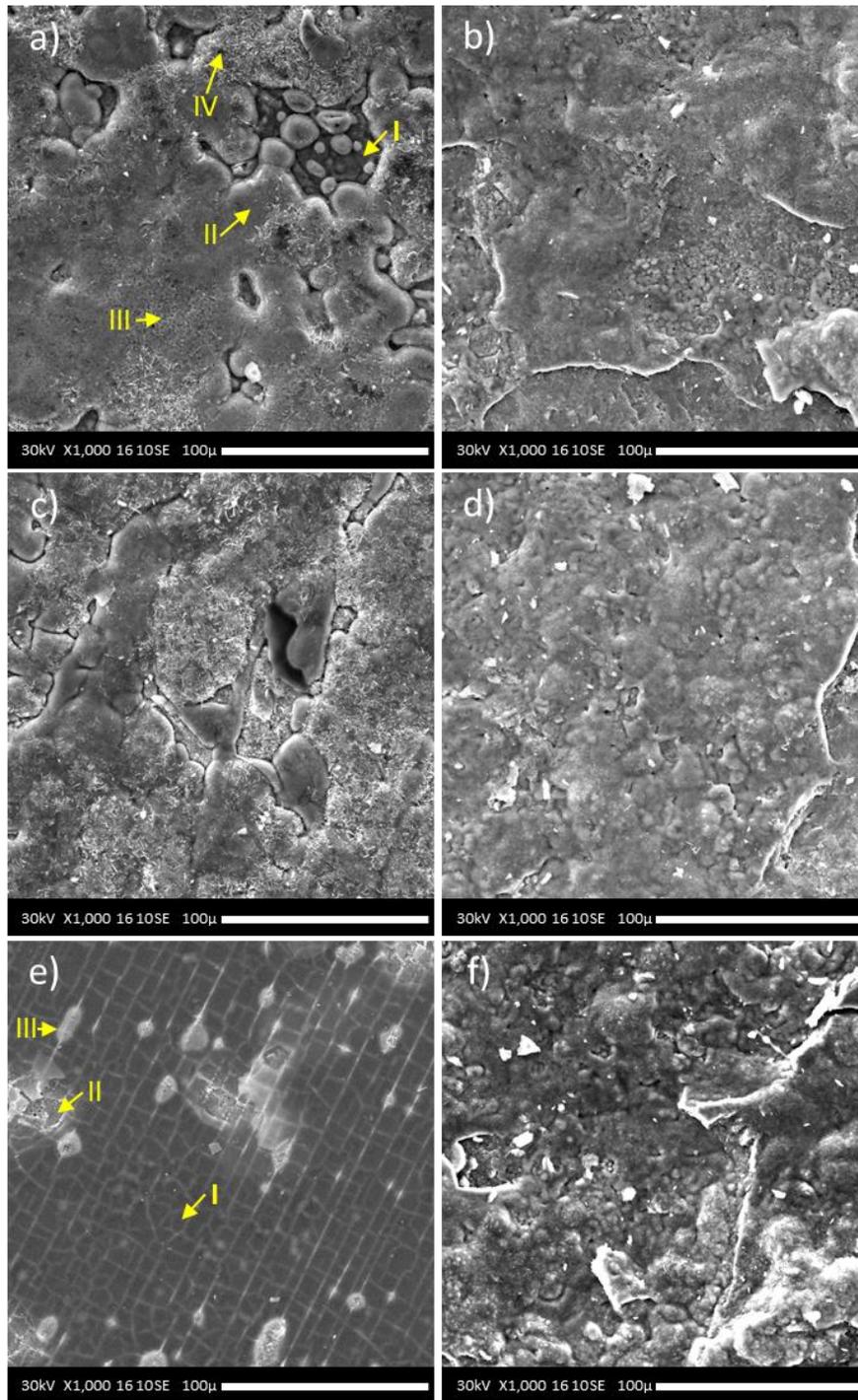


Por último, para los recubrimientos depositados a  $3.08\text{mA/cm}^2$  (Figura 3-27c), luego del ciclo 31, el patrón de difracción indica la presencia de fases de 316L,  $\alpha\text{-Fe}$  (JCPDS 06-0696),  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 10-0325), y  $\text{WO}_3$  (JCPDS 41-0905). Esto significa una mejor respuesta del recubrimiento frente a las condiciones del ensayo. Después de 100 ciclos, se observa que permanecen las fases  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  y 316L, que las correspondientes a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{WO}_3$  desaparecen, y que aparecen fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Esto puede indicar que el recubrimiento empieza a ser afectado por las condiciones del ensayo. Finalmente, luego de 300 ciclos, únicamente las fases de  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  son detectadas.

En la Figura 3-28, se presentan imágenes SEM de las superficies luego de 31 y 300 ciclos de oxidación. Se pueden apreciar diferencias en la morfología de los recubrimientos luego de los 31 ciclos de oxidación. Por ejemplo, para las muestras depositadas a  $0.93\text{mA/cm}^2$  se identifican cuatro zonas (Figura 3-28a). La zona I es pequeña y aparenta estar descubierta. El análisis EDS de esta zona permitió identificar una composición de Fe (17.7 at.%), O (48.9 at.%), Cr (9.3 at.%), Ti (7.3 at.%), W (3.3 at.%), C (10.6 at.%), Ni (1.7 at.%), y Mn (1.2 at.%). No se detectan señales ni de Si ni de N. Este resultado puede asociarse con un deterioro del recubrimiento. Por su parte, la zona II cubre casi toda la superficie, con la presencia de algunos poros (III) y pequeños filamentos o *whiskers* (IV). En la literatura, el mecanismo de formación de estos filamentos aún no está bien establecido, sin embargo, es común encontrarlos en materiales metálicos sometidos a oxidación térmica como el hierro, zinc o cobre [109]. El análisis de composición de las zonas II, III y IV arrojó composiciones similares: Fe (25.3 at.%), O (46.4 at.%), C (24.5 at.%), Ni (2.2 at.%) y Mn (1.2 at.%).

La morfología de los recubrimientos depositados a  $1.85\text{mA/cm}^2$  luego de 31 ciclos es similar a la de los recubrimientos depositados a  $0.93\text{mA/cm}^2$  (Figura 3-28c). Sin embargo, se aprecia mayor cantidad de filamentos "*whiskers*" en la superficie. El análisis de la composición por SEM-EDS reveló la presencia de Fe (31.0 at.%), O (55.0 at.%), C (9.0 at.%), Ni (2.4 at.%), Mn (1.4 at.%) y Cr (1.0 at.%).

Figura 3-28. Imágenes SEM de las superficies de las muestras depositadas con  $0.93 \text{ mA/cm}^2$  (a, b);  $1.85 \text{ mA/cm}^2$  (c, d); y  $2.47 \text{ mA/cm}^2$  (e, f), luego de 31 y 300 ciclos de oxidación.



---

La morfología de los recubrimientos depositados a  $2.47\text{mA/cm}^2$  se caracterizó por su baja rugosidad y la presencia de grietas en el material después de 31 ciclos de oxidación (Figura 3-28e). Las grietas son atribuidas a la diferencia del coeficiente de expansión térmica del sustrato y el recubrimiento. También se observó delaminación del recubrimiento en algunos puntos de encuentro de las grietas. Se realizó un análisis de composición SEM-EDS de estas muestras en tres zonas, como se observa en la Figura 3-28e. En la zona I se encontró la siguiente composición: W (3.2 at.%), Ti (8.5 at.%), Si (9.5 at.%), N (0.5 at.%), Fe (14.2 at.%), O (55.4 at.%), Cr (6.5 at.%), Ni (1.5 at.%), y Mn (0.7 at.%). Como se puede evidenciar, aún permanecen los cuatro elementos del recubrimiento luego de 31 ciclos de oxidación. El resultado de composición de la zona II indicó la presencia de elementos del sustrato y oxígeno: Fe (47.8 at.%), O (18.1 at.%), Cr (9.6 at.%), Ni (6.2 at.%), C (14.1 at.%), W (1.0 at.%), Ti (1.0 at.%) y Si (2.0 at.%). El alto contenido de hierro confirma la falla de la película y la exposición del sustrato. El análisis de composición también reveló la presencia de Si, sin embargo, en los análisis de difracción de rayos-X no se encuentran fases asociadas a compuestos con silicio. Esto sugiere que los compuestos de silicio pueden encontrarse en estado amorfo.

Por último, luego de 300 ciclos, las morfologías de todas las superficies se caracterizaron por estado de degradación (Figura 3-28 b, d, f). Igualmente, el análisis de composición por SEM-EDS indicó una composición similar de la superficie de las muestras: Fe (25.0 at.%), O (52.7 at.%), Cr (3.8 at.%), Ni (4.4 at.%) C (12.3 at.%), y Mn (1.5 at.%). No se detectaron señales correspondientes a Si, N, W o Ti, por lo que se confirma la degradación de los recubrimientos tras 300 ciclos oxidativos.

También se observó que luego de 31 ciclos de oxidación, la composición de W de las películas se redujo significativamente. Esta reducción se atribuye a la sublimación del óxido de tungsteno. Es conocido que la temperatura de sublimación del  $\text{WO}_3$  está por encima de los  $1000^\circ\text{C}$ . No obstante, investigadores han indicado que la temperatura de sublimación de este óxido puede verse reducida por la presencia de vapor de agua, el cual se encuentra fácilmente en el ambiente [110]. La sublimación de este compuesto pudo haber contribuido al daño de los recubrimientos. En investigaciones previas sobre recubrimientos de  $\text{WSiN}$ , Louro et al. [111] encontraron un comportamiento similar.

---

Con base en los resultados obtenidos, se puede inferir que el mecanismo de falla de los recubrimientos de TiWSiN ante condiciones de oxidación cíclica puede estar ligado a dos factores: (i) la microestructura del recubrimiento y (ii) la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica tanto del sustrato como del recubrimiento. Los recubrimientos depositados con bajas densidades de corriente se caracterizaron por una microestructura columnar que facilitó la difusión del oxígeno a través del recubrimiento, permitiendo una mayor interacción entre este elemento y los componentes del sustrato. A esto se suma la baja temperatura de sublimación del  $WO_3$ , originada por la presencia de vapor de agua.

Contrariamente, los recubrimientos depositados con altas densidades de corriente se caracterizaron por una estructura densa. Esta estructura ofrece mayor protección debido a que la formación de una mayor porción de fase amorfa de  $Si_3N_4$  con el aumento del contenido de Si funciona como barrera de difusión de los iones de oxígeno [101,112]. No obstante, la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento favorece la formación de grietas, las cuales se convierten en un camino para los iones de oxígeno presentes en el ambiente. Se ha reportado que el alto contenido de Si puede generar una falla frágil del recubrimiento [113]. Los resultados obtenidos apoyan estos argumentos, es decir, se evidenció que la falla de los recubrimientos con altos contenidos de silicio se caracterizó por la aparición de grietas en la superficie, acompañada de delaminación.

### **3.4 Recubrimientos de TiWSiN con el método Taguchi**

En esta etapa de la investigación, el propósito fue encontrar la mejor combinación de parámetros de depósito para producir recubrimientos con buenas propiedades mecánicas. Esto implicaba involucrar el mayor número de variables posibles, lo cual exigiría bastante tiempo y recursos. Por este motivo, se escogió el método de Taguchi para el desarrollo de los experimentos, limitando el número de variables experimentales a cinco: potencia de los blancos de tungsteno y de silicio, relación de gases  $N_2/Ar$ , temperatura del sustrato y voltaje de bias. Estos parámetros se escogieron porque, de acuerdo con lo expresado en el apartado 1.3.4 de la página 14, son los que mayor incidencia tienen en la composición,

microestructura y propiedades físicas de los recubrimientos depositados por el proceso de sputtering [9]. A cada una de las variables se le asignaron cuatro niveles (Tabla 3-4).

Tabla 3-4. Factores y niveles experimentales del proceso

Niveles	A Potencia tungsteno	B Potencia silicio	C Relación de gas N <sub>2</sub> /Ar	D Temperatura del sustrato	E Voltaje de bias
1	100 W	100 W	5%	100°C	0 V
2	150 W	150 W	10%	200°C	-25 V
3	200 W	200 W	20%	300°C	-50 V
4	250 W	250 W	30%	350°C	-100 V

De acuerdo con el método de Taguchi, para un experimento con el número de variables y niveles experimentales de esta investigación, lo más adecuado es utilizar un arreglo ortogonal tipo L<sub>16</sub>. Este arreglo consta de dieciséis ensayos organizados como se muestra en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Matriz ortogonal L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) para la experimentación

Ensayo	A Potencia tungsteno	B Potencia silicio	C Relación de gas (N <sub>2</sub> /Ar)	D Temperatura del sustrato	E Voltaje de bias
1	100 W	100 W	5%	100°C	0 V
2	100 W	150 W	10%	200°C	-25 V
3	100 W	200 W	20%	300°C	-50 V
4	100 W	250 W	30%	350°C	-100 V
5	150 W	100 W	10%	300°C	-100 V
6	150 W	150 W	5%	350°C	-50 V
7	150 W	200 W	30%	100°C	-25 V
8	150 W	250 W	20%	200°C	0 V
9	200 W	100 W	20%	350°C	-25 V
10	200 W	150 W	30%	300°C	0 V
11	200 W	200 W	5%	200°C	-100 V
12	200 W	250 W	10%	100°C	-50 V
13	250 W	100 W	30%	200°C	-50 V
14	250 W	150 W	20%	100°C	-100 V
15	250 W	200 W	10%	350°C	0 V
16	250 W	250 W	5%	300°C	-25 V

---

El depósito de recubrimientos se realizó con el equipo descrito en el apartado 2.2.2. Se utilizaron blancos de titanio (99.99%), tungsteno (99.99%) y silicio (99.99%) de dos pulgadas de diámetro cada uno. El suministro de potencia se realizó a través de una fuente DC para el titanio y dos fuentes RF para los blancos de silicio y tungsteno. La presión base de la cámara de sputtering fue del orden de  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa y la presión de trabajo estuvo controlada en 0.4 Pa. El flujo de gas de argón se mantuvo constante durante el proceso en 50 sccm, mientras que el flujo de gas se reguló con la ayuda de un controlador de flujo másico. Todos los parámetros de depósito fueron ajustados como se indica en la Tabla 3-5 y los ensayos se realizaron de manera aleatoria.

Una vez depositados, los recubrimientos fueron analizados en morfología, composición, nanoindentación, desgaste (*ball on flat*). Finalmente, con los resultados de dureza obtenidos, se escogió la mejor condición de depósito aplicando el análisis de la varianza ANOVA.

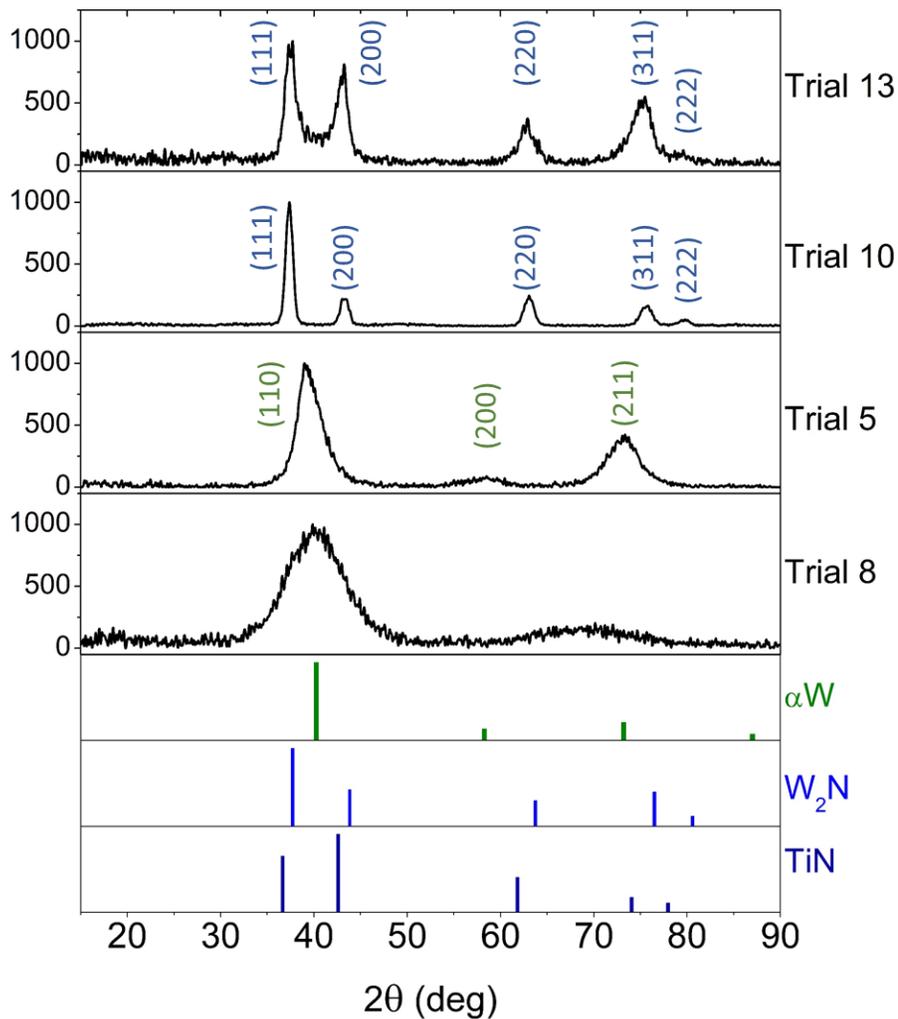
#### 3.4.1 Análisis de microestructura

Se realizó el análisis de la microestructura mediante difracción de rayos-X en modo haz rasante. Según las condiciones de depósito, los patrones de difracción revelaron alguno de estos tres tipos de estructuras: cristalina de TiW, cristalina de TiWN o amorfa. En la Figura 3-29, se presentan patrones de difracción representativos de las estructuras obtenidas. La estructura amorfa se observó en la mayoría de los ensayos: 1, 2, 3, 4, 7, 8, 12, 15 y 16. En Figura 3-29 es posible apreciar un ejemplo de este patrón de difracción, obtenido en el ensayo 8. Como se puede apreciar, se caracteriza por un solo pico, bastante amplio, ubicado alrededor de  $40^\circ 2\theta$ .

Como se mencionó anteriormente, se presentaron dos tipos de estructuras cristalinas. Una de estas estructuras se vinculó con el patrón característico del  $\alpha$ -W (ICDD 04-0806), cuyos picos se asociaron a los planos (110), (200) y (211) de una estructura tipo BCC, cuyo plano (110) registró la mayor intensidad. Este tipo de estructura ha sido reportado anteriormente por Shaginyan et al. [80] para recubrimientos de WTiN con bajo contenido de nitrógeno. Este tipo de estructura se presenta por la solución sólida del tungsteno y el titanio,

acompañada de nitrógeno intersticial. También ha sido reportada para recubrimientos de WSiN [49], con pequeños contenidos de nitrógeno. En este trabajo, esta estructura se va a identificar como TiW debido a la presencia de la solución sólida entre el titanio y el tungsteno. Dicha estructura se observó en las muestras depositadas bajo las condiciones de los ensayos 5, 6, 11 y 14. Un ejemplo de la estructura obtenida se muestra en la Figura 3-29, la cual fue registrada por la muestra del ensayo 5.

Figura 3-29. Patrones de difracción representativos de las estructuras obtenidas aplicando el método Taguchi. La estructura amorfa del trial 8 se observó en la mayoría de los ensayos: 1, 2, 3, 4, 7, 8, 12, 15 y 16. La estructura BCC del  $\alpha$ -W mostrada por el trial 5 se observó también en los ensayos 6, 11 y 14. La estructura cristalina tipo FCC-NaCl que se muestra para los ensayos 10 y 13 también se observó en el ensayo 9.



La segunda fase cristalina registró una estructura FCC tipo NaCl, cuyos picos de difracción fueron indexados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), de los cuales el plano (111) registra la mayor intensidad. Esta estructura se registró previamente en los recubrimientos con alto contenido de nitrógeno, como se puede apreciar en el apartado 3.2.2, página 73. Las muestras depositadas en los ensayos 9, 10 y 13 registraron este patrón de difracción. En la Figura 3-29, se presentan los patrones de difracción obtenidos en los ensayos 13 y 10.

Por último, se menciona que en ninguno de dieciséis los patrones obtenidos se encontraron picos de difracción asociados a compuestos de WSi, TiSi o SiN. Por lo que se presume que estos compuestos no se formaron o se encuentran en estado amorfo. En Tabla 3-6 se lista la microestructura obtenida para cada uno recubrimientos depositados según la combinación de los factores y sus respectivos niveles.

Tabla 3-6. Composición química y microestructura obtenida en los recubrimientos según la combinación de los niveles de los factores

Ensayo	Combinación de factores					Composición				Microestructura
	A	B	C	D	E	N (%)	Ti (%)	Si (%)	W (%)	
						(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	
1	1	1	1	1	1	13.7	15.4	11.6	59.3	Amorfa
2	1	2	2	2	2	17.3	15.3	11.1	56.3	Amorfa
3	1	3	3	3	3	27.1	13.6	16.9	42.5	Amorfa
4	1	4	4	4	4	28.5	8.1	24.7	38.8	Amorfa
5	2	1	2	3	4	13.2	10.9	3.2	72.8	Amorfa + TiW
6	2	2	1	4	3	13.2	29.5	24.3	33.0	Amorfa + TiW
7	2	3	4	1	2	24.6	11.0	15.0	49.5	Amorfa
8	2	4	3	2	1	24.3	11.3	26.8	37.7	Amorfa
9	3	1	3	4	2	22.9	8.8	1.3	67.0	Amorfa + TiWN
10	3	2	4	3	1	25.7	5.3	6.2	62.8	Amorfa + TiWN
11	3	3	1	2	4	4.1	6.2	6.8	82.8	Amorfa + TiW
12	3	4	2	1	3	9.5	6.2	14.6	69.7	Amorfa
13	4	1	4	2	3	20.6	4.1	1.0	74.4	Amorfa + TiWN
14	4	2	3	1	4	16.4	9.5	7.0	67.1	Amorfa + TiW
15	4	3	2	4	1	10.6	5.8	12.5	71.1	Amorfa

16

4

4

1

3

2

9.5

7.2

16.3

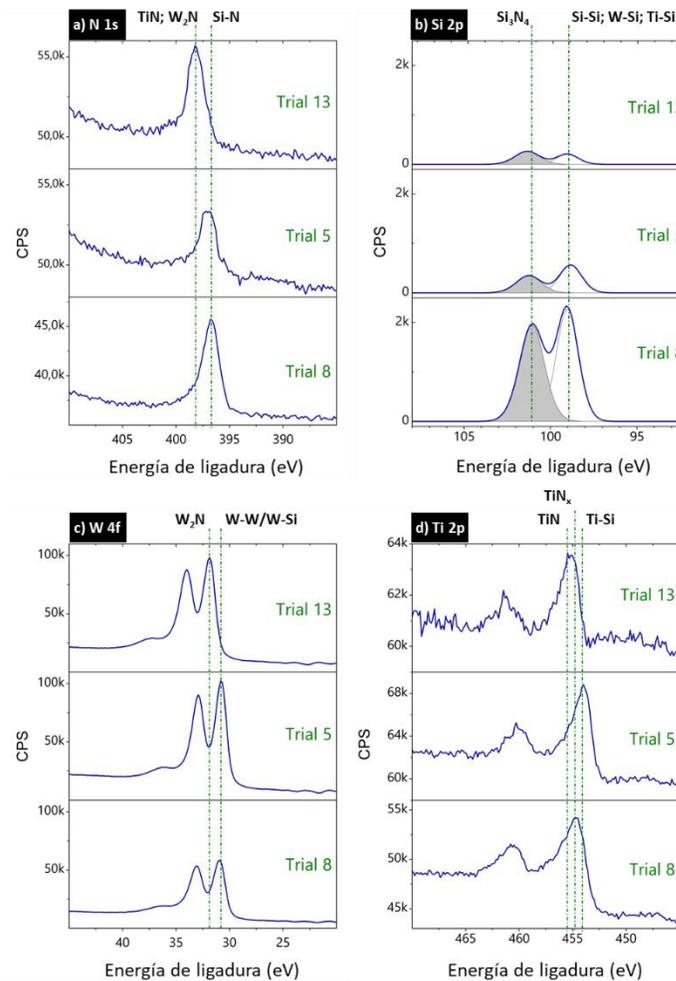
67.1

Amorfa

### 3.4.2 Análisis de composición química

La composición química de los recubrimientos depositados con el método Taguchi está consignada en la Tabla 3-6. Se evidenció que los contenidos de los elementos están en coherencia con la modificación de las variables del proceso como potencia de los blancos de W y Si, y relación de flujo de gases. Se detectaron concentraciones de carbón de  $8\pm 3$  at.% y de oxígeno de  $9\pm 3$  at.%, los cuales son considerados impurezas.

Figura 3-30. Espectros XPS: (a) N 1s, (b) Si 2p, (c) W 4f, y (d) Ti 2p de los recubrimientos depositados en los ensayos 5, 8 y 13.



Se analizaron los espectros XPS de alta resolución del nitrógeno (N1s), silicio (Si 2p), tungsteno (W 4f) y titanio (Ti 2p) para todas las muestras depositadas. No obstante, se seleccionaron los resultados de las muestras depositadas en los ensayos 5, 8 y 13 debido a las diferencias presentadas en su microestructura. Los espectros de estas muestras se presentan en la Figura 3-30. En general, los resultados son coincidentes con los espectros de XPS presentados en los trabajos preliminares. Por ejemplo, para el espectro del nitrógeno N1s (Figura 3-30a), se observa que el pico se ubica en una energía de ligadura de  $396.8 \pm 0.1$  eV para las muestras 5 y 8. Esta energía ha sido vinculada con la formación de nitruro de silicio. Por otra parte, en la muestra 13, el pico de espectro N1s se desplaza hacia una zona de mayor energía,  $398 \pm 0.1$  eV, la cual ha sido indexada para compuestos de TiN y W<sub>2</sub>N [75,76].

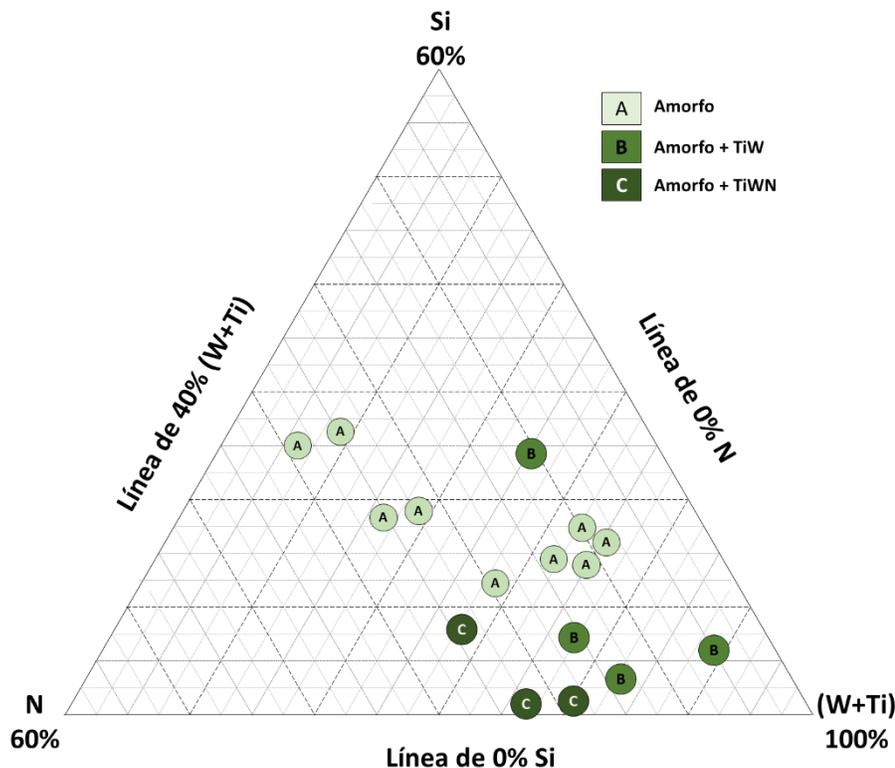
Aplicando el mismo procedimiento de ajuste de curva sobre el espectro de alta resolución del silicio (ver apartado 3.2.1, página 70), se hallan dos curvas (Figura 3-30b). La primera tiene su máxima intensidad en  $98.9 \pm 0.1$  eV, la cual ha sido reportada en compuestos de Si-Si, Ti-Si y W-Si [49,75]. La segunda curva, identificada con el área de color gris, tiene su mayor intensidad en  $101.5 \pm 0.2$  eV, el cual ha sido indexado para el nitruro de silicio [75]. El comportamiento de los picos detectados del silicio coincidió con las condiciones de depósito: a mayor potencia del blanco, más intensidad se registró en los picos.

Con respecto al espectro del tungsteno (Figura 3-30c), el doblete W4f<sub>7/2</sub> y W4f<sub>5/2</sub> se localizó en  $30.8 \pm 0.1$  eV y  $33.0 \pm 0.1$  eV, respectivamente para las muestras de los ensayos 5 y 8. Estas energías del doblete han sido reportadas para el tungsteno metálico y compuestos W-Si [49,74,75]. En la muestra depositada en el ensayo 13, el doblete del tungsteno registra un desplazamiento a  $31.8 \pm 0.1$  eV, el cual corresponde al W<sub>2</sub>N (ver apartado 3.2.1, página 70).

En cuanto al espectro XPS del titanio (Figura 3-30d), se pueden apreciar desplazamientos de la energía de ligadura. Para la muestra del ensayo 5, el pico principal se localiza en  $453.9 \pm 0.1$  eV [75], que ha sido asociado al titanio metálico y a compuestos Ti-Si. En la muestra del ensayo 8, el pico se desplaza  $454.6 \pm 0.1$  eV, que es energía reportada para el compuesto TiN<sub>x</sub> [75] con  $x < 1$ . Por último, para la muestra del ensayo 13, el pico se continúa desplazando hacia zonas de mayor energía, ubicándose en  $455.1 \pm 0.1$  eV. Este último valor

de energía ha sido asociado con el nitruro de titanio [75]. A diferencia del tungsteno, se observa que el doblete del titanio registra tres momentos de desplazamientos que están relacionados con el contenido de silicio y nitrógeno. Con alto contenido de silicio y poco de nitrógeno, el doblete se localiza en una zona de baja energía correspondiente al titanio metálico o compuestos de Ti-Si. Al aumentar el contenido de nitrógeno y reducir el silicio, se observa un desplazamiento en la energía de ligadura que indica la formación de nitruros de titanio. Este resultado sugiere que hay una preferencia del nitrógeno a formar un enlace con el silicio en primera medida. Al reducir el contenido de silicio o aumentar el contenido de nitrógeno, este último se enlazará preferiblemente con el titanio antes que con el tungsteno. Finalmente, si el contenido del silicio es bastante bajo y el de nitrógeno muy alto, este se podrá enlazar con el tungsteno.

Figura 3-31. Mapa de composición vs. microestructura de los recubrimientos de TiWSiN depositados aplicando el diseño experimental de Taguchi. Se puede apreciar en el mapa que la mayoría de los recubrimientos con una composición de silicio superior al 10 at.% presentaron una estructura amorfa, sin importar el contenido de nitrógeno.



---

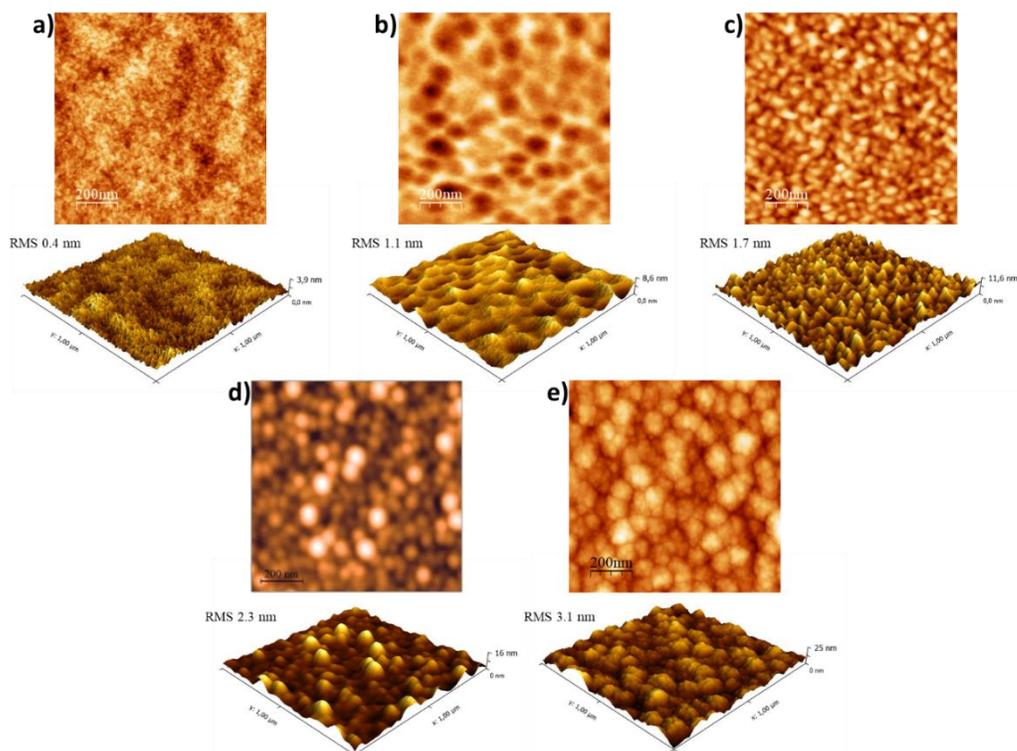
Con el propósito de encontrar una relación entre la composición y la microestructura de los recubrimientos, se construyó un mapa que se presenta en la Figura 3-31. En este mapa la microestructura se identifica a través de un círculo de color con una letra en el centro. Cada círculo se ubica en el triángulo según la composición del recubrimiento. Se puede apreciar en el mapa que la mayoría de los recubrimientos con una composición de silicio superior al 10 at.% presentaron una estructura amorfa, sin importar el contenido de nitrógeno. En el mapa llama la atención la muestra del ensayo 6, pues es la única que no sigue este comportamiento. De acuerdo con la Tabla 3-6, esta fue la única muestra que registró un contenido de titanio elevado ( $Ti > 25$  at.%), puesto que las demás muestras tuvieron contenidos menores al 15.5 at.%. Esto sugiere que el contenido de titanio también puede ser un factor relevante en el depósito de los recubrimientos, lo cual va más allá del alcance establecido en la presente investigación. Se recomienda mayor análisis de esta variable para futuras investigaciones.

El mapa también revela que los recubrimientos con un contenido de silicio inferior al 10 at.% presentan una estructura cristalina. No obstante, esta estructura también depende del contenido de nitrógeno. Con un bajo contenido de nitrógeno ( $N < 18$  at.%), los recubrimientos muestran una estructura cristalina TiW. Por otra parte, cuando el contenido es mayor al valor anterior, se presenta una estructura TiWN. De acuerdo con lo anterior, es posible agrupar los recubrimientos en tres categorías: metálicos, nitruros y amorfos. Las muestras obtenidas en los ensayos 5, 6 y 14 entran en el grupo de los metálicos y se caracterizan por una estructura cristalina tipo TiW, con bajos contenidos de nitrógeno y silicio, en los que los picos XPS de los metales de transición se localizan en zonas de baja energía de ligadura. En el grupo de los nitruros ingresan las muestras de los ensayos 13, 10 y 9. Este grupo se caracteriza su estructura cristalina tipo TiWN, su contenido de silicio es bajo, mientras que el de nitrógeno es alto. Los picos XPS de los metales de transición se ubican en zonas de alta energía de ligadura. Por último, los recubrimientos principalmente amorfos se caracterizan por el alto contenido de silicio y porque registran una estructura amorfa.

### 3.4.3 Análisis de morfología

Para facilidad del análisis, las muestras se categorizaron en cinco grupos teniendo en cuenta los resultados de rugosidad y las similitudes de las topografías encontradas. Las imágenes de la topografía superficial, así como la rugosidad media cuadrática de las muestras, se obtuvieron con la ayuda de un microscopio de fuerza atómica AFM escaneando un área de  $1.0 \mu\text{m}^2$ . En la Figura 3-32, se presentan imágenes representativas de los grupos en los que fueron clasificadas las muestras obtenidas.

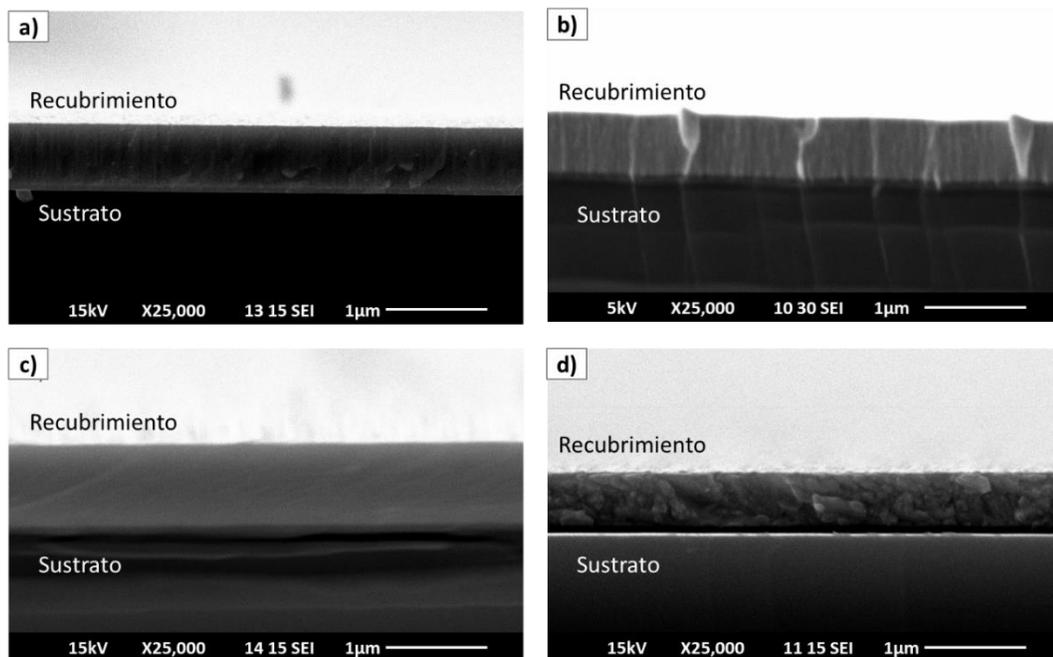
Figura 3-32. Imágenes AFM en 2D y 3D de las muestras obtenidas en los ensayos: (a) 6, (b) 4, (c) 13, (d) 15 y (e) 2. La superficie del primer grupo (a) se observó en de los ensayos 5, 6, 11, 12 y 14. El segundo grupo (b) se observó en las muestras de los ensayos 3 y 4. El tercer grupo (c) se observó en los ensayos 13 y 16. El cuarto grupo (d) observó en los ensayos 7 y 15. El quinto grupo (e) se encontró en los ensayos 1, 2, 8, 9 y 10.



Las imágenes están organizadas de menor a mayor rugosidad. Las muestras del primer grupo (Figura 3-32a) se caracterizaron por un valor de rugosidad inferior a 1 nm y una superficie de apariencia suave. Dentro de este grupo, se ubicaron las muestras de los ensayos 5, 6, 11, 12 y 14. En el segundo grupo (Figura 3-32b), la rugosidad supera 1 nm y

es posible observar que empiezan a aparecer lo que parecen límites de partículas. No obstante, se sigue percibiendo una superficie suavizada. En este grupo, se incluyen las muestras de los ensayos 3 y 4. En el tercer grupo (Figura 3-32c), los límites de partículas pequeñas empiezan a ser notorios y la rugosidad se acerca a 1.7nm. Este grupo está conformado por las muestras 13 y 16. El cuarto grupo (Figura 3-32d), se aprecian claramente domos redondeados en la superficie y la rugosidad supera los 2nm, encontrados en las muestras 7 y 15. En el quinto y último grupo, (Figura 3-32e), la topografía exhibe una superficie con formas que semejan la cabeza de una coliflor. En este grupo, se encuentran las muestras de los ensayos 1, 2, 8, 9 y 10. Su rugosidad varía en el rango de 1.7nm en la muestra 10 hasta 3.1nm en la muestra 8.

Figura 3-33. Imágenes SEM representativas de la sección transversal de las muestras: (a) 10, (b) 6, (c) 7, y (d) 15. El primer grupo (a) muestra un crecimiento columnar y se registró en los recubrimientos de los ensayos 1, 4, 9, 10, 11 y 12. El segundo grupo (b) se caracterizó por un crecimiento columnar refinado y se registró en los ensayos 3, 6, 5, 13, y 14. En el tercer grupo (c) muestra un recubrimiento denso sin signos de crecimiento columnar, se observó en los ensayos 2, 7, y 8. El cuarto grupo (d) mostró una estructura granular equiaxial y se observó en los ensayos 15 y 16.

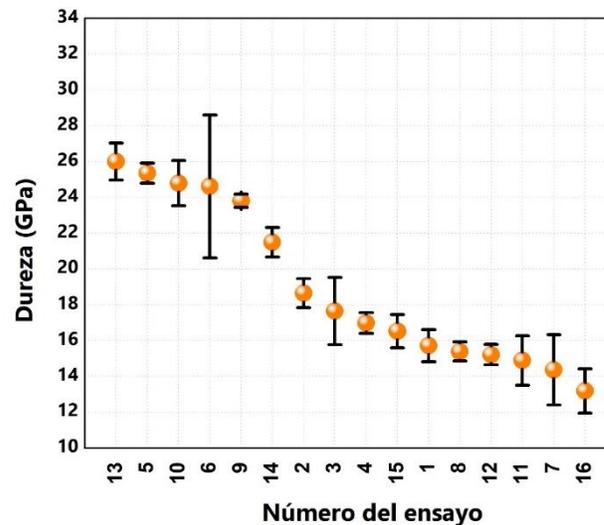


Para el análisis transversal de los recubrimientos por microscopía electrónica de barrido SEM, también se hizo la categorización de las muestras en cuatro grupos de acuerdo con

sus similitudes. Imágenes representativas de los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3-33. El primer grupo presenta un recubrimiento con crecimiento columnar perpendicular a la superficie (Figura 3-33a). Esta morfología se registró en los recubrimientos depositados en los ensayos 1, 4, 9, 10, 11 y 12. El segundo grupo, al cual pertenecen las muestras de los ensayos 3, 6, 5, 13, y 14, se caracterizó por un crecimiento columnar, aunque se evidenció el refinamiento de las columnas (Figura 3-33b). En el tercer grupo, la resolución del equipo no permitió apreciar claramente la morfología. Se identifica una estructura densa, sin señales de crecimiento columnar. En este grupo se incluyen las muestras de los ensayos 2, 7, y 8 (Figura 3-33c). Teniendo en cuenta los resultados del trabajo preliminar (ver apartado 3.2.3, página 76), se infiere que esta estructura puede estar ubicada en la zona de transición del modelo de estructuras de Thornton [16]. El último grupo (Figura 3-33d) presenta una estructura granular equiaxial. En este grupo se encuentran los recubrimientos depositados en los ensayos 15 y 16.

#### 3.4.4 Propiedades mecánicas

Figura 3-34. Resultados de dureza para los recubrimientos obtenidos por el diseño experimental de Taguchi.

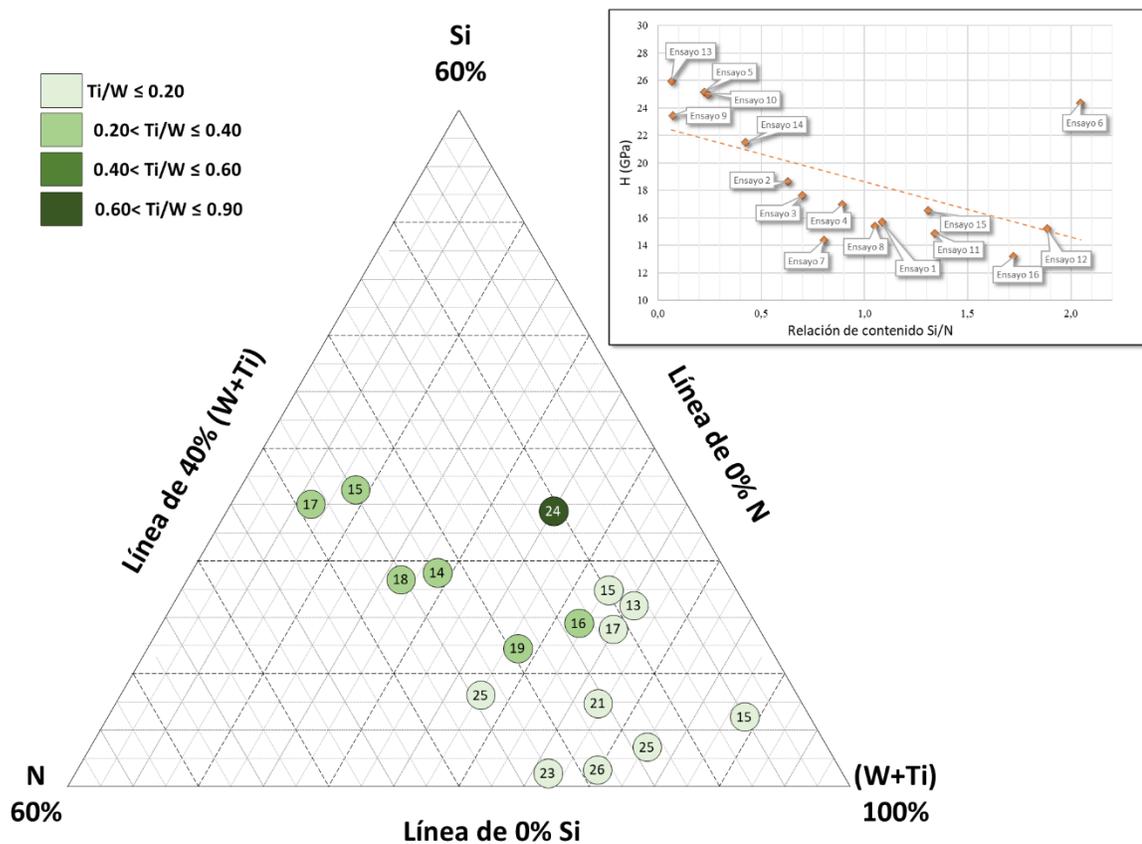


Los resultados de dureza de los recubrimientos obtenidos se presentan en la Figura 3-34. Estos se encuentran organizados de mayor a menor valor de dureza. Se aprecia que el

máximo valor registrado fue de  $26 \pm 1$  GPa, obtenido en la muestra depositada en el ensayo 13. Por otra parte, la muestra 10 registró el máximo valor en el módulo de elasticidad  $265 \pm 6$  GPa. Por el contrario, la muestra del ensayo 16 registró los mínimos valores de dureza y módulo de elasticidad,  $13 \pm 1$  GPa y  $179 \pm 7$  GPa, respectivamente.

Para el análisis de la dureza, se construyó un mapa que relaciona el valor alcanzado con su composición química, el cual se presenta en la Figura 3-35. Los círculos tienen consignado el valor de la dureza alcanzada y se ubican de acuerdo con la composición del respectivo recubrimiento.

Figura 3-35. Mapa de composición vs. dureza de las muestras depositadas con el diseño experimental de Taguchi. Los recubrimientos que registraron mayor dureza se ubican en la zona delimitada por un contenido de nitrógeno entre 10 at.% y 25 at.% y un contenido de silicio menor al 10 at.%.



En la gráfica es posible apreciar que los recubrimientos que registraron mayor dureza se ubican en la zona delimitada por un contenido de nitrógeno entre 10 at.% y 25 at.% y un contenido de silicio menor al 10 at.%. Nuevamente, se observa que la muestra depositada en el ensayo 6 no sigue esta regla. Como se mencionó previamente, este comportamiento se puede deber al mayor contenido de titanio. Adicionalmente, con el propósito de complementar el análisis del comportamiento de la dureza de los recubrimientos, se calculó la relación de composiciones entre el silicio y el nitrógeno (Si/N). Los resultados se ubican en el recuadro de la Figura 3-35. Se puede deducir a partir de estos resultados que existe una relación entre los contenidos de Si/N y la dureza de los recubrimientos. A menor valor de Si/N, la dureza es mayor. En otras palabras, con mayor contenido de nitrógeno y menor contenido de silicio, se logran mejores resultados de dureza del recubrimiento.

Tabla 3-7. Resultado de propiedades mecánicas de los recubrimientos depositados con el diseño Taguchi

Ensayo	Propiedades mecánicas			
	H (GPa)	E (GPa)	H/E (10 <sup>-1</sup> )	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (GPa)
1	16 ± 1	204 ± 6	0.77 ± 0.07	0.09 ± 0.02
2	19 ± 1	205 ± 5	0.91 ± 0.06	0.15 ± 0.03
3	18 ± 2	202 ± 8	0.88 ± 0.13	0.14 ± 0.05
4	17.0 ± 0.6	181 ± 4	0.94 ± 0.05	0.15 ± 0.02
5	25.4 ± 0.6	214 ± 4	1.19 ± 0.05	0.36 ± 0.04
6	25 ± 4	252 ± 15	0.98 ± 0.21	0.23 ± 0.14
7	14 ± 2	184 ± 11	0.78 ± 0.15	0.09 ± 0.05
8	15.4 ± 0.5	192 ± 4	0.80 ± 0.05	0.10 ± 0.01
9	23.8 ± 0.4	237 ± 4	1.00 ± 0.03	0.24 ± 0.02
10	25 ± 1	265 ± 6	0.94 ± 0.07	0.22 ± 0.04
11	15 ± 1	189 ± 6	0.79 ± 0.10	0.09 ± 0.03
12	15.2 ± 0.6	202 ± 4	0.75 ± 0.05	0.09 ± 0.01
13	26 ± 1	261 ± 5	1.00 ± 0.06	0.26 ± 0.04
14	21.5 ± 0.8	224 ± 7	0.96 ± 0.07	0.20 ± 0.03
15	16.5 ± 0.9	206 ± 6	0.80 ± 0.07	0.11 ± 0.02
16	13 ± 1	179 ± 7	0.74 ± 0.10	0.07 ± 0.03

Con los resultados de dureza y módulo de elasticidad, se hizo el cálculo del límite de deformación elástica ( $H/E$ ) y la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ). Los resultados se encuentran en la Tabla 3-7. Los máximos valores se obtuvieron para la muestra del ensayo 5 con  $0.36 \pm 0.04$  GPa para  $H^3/E^2$  y  $1.19 \pm 0.05 \times 10^{-1}$  para  $H/E$ . Por el contrario, los valores mínimos los registró la muestra del ensayo 16, con  $0.07 \pm 0.03$  GPa para  $H^3/E^2$  y  $0.74 \pm 0.10 \times 10^{-1}$  para  $H/E$ .

### 3.4.5 Propiedades tribológicas

El volumen de desgaste de las muestras se calculó a partir de la multiplicación de la distancia de recorrido por el área transversal de la huella de desgaste. En la Figura 3-36, se encuentran imágenes de los perfiles transversales de las huellas de desgaste de muestras representativas y del sustrato. También, se encuentran consignados en la Tabla 3-8 los resultados obtenidos de volumen de desgaste. Los resultados obtenidos indican que la muestras que registraron menor volumen de desgaste fueron las depositadas en los ensayos 2 y 16. Por otra parte, el sustrato presentó el mayor volumen, lo cual confirma el efecto de protección al desgaste de los recubrimientos.

Figura 3-36. Imágenes 2D y 3D seleccionadas de las huellas de desgaste de las muestras depositadas con el diseño de experimentos de Taguchi: (a) ensayo 2, (b) ensayo 11, (c) ensayo 7, y (d) sustrato.

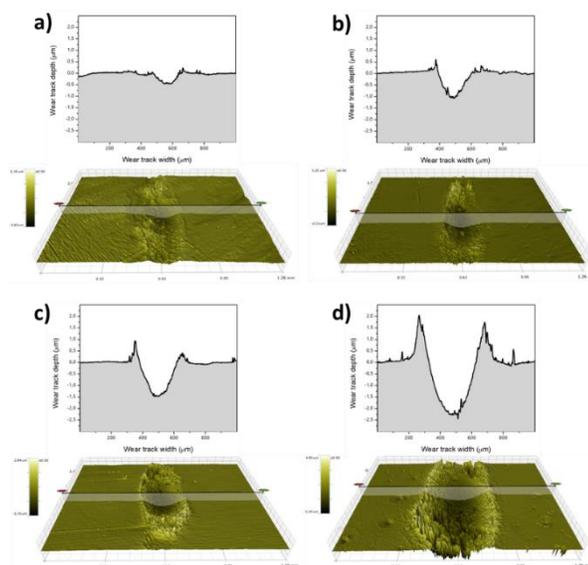


Tabla 3-8. Resultados de volumen de desgaste y propiedades electroquímicas de los recubrimientos depositados con el diseño de experimentos de Taguchi.

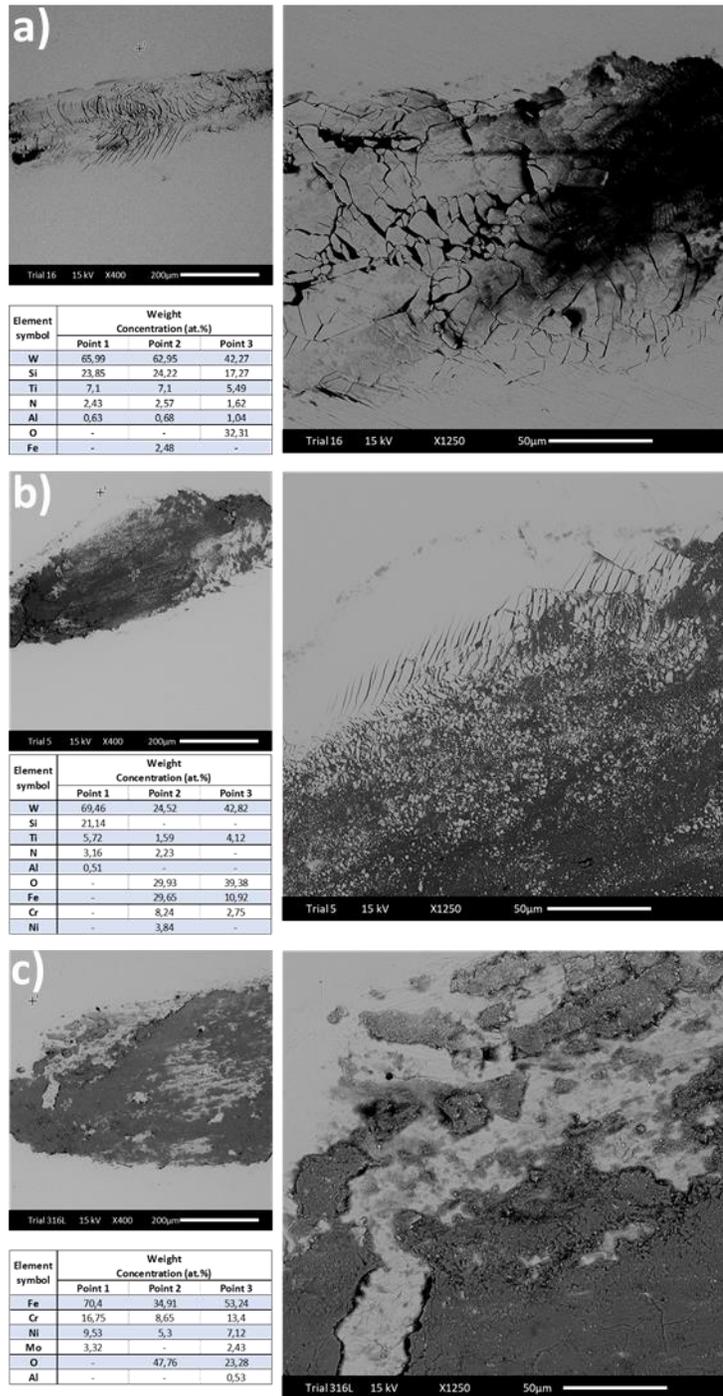
Ensayo	Volumen de desgaste ( $10^{-6}$ mm <sup>3</sup> )	$I_{corr}$ ( $10^{-6}$ mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	Tasa de corrosión ( $10^{-5}$ mmpy)
1	510±10	135±5	-48±0.4	156±5
2	266±8	63±3	-130±2	73±4
3	980±10	530±10	-292±2	617±10
4	745±10	73±5	-83±0.8	85±6
5	448±8	110±10	-46±0.6	128±10
6	1150±20	14±2	16±0.5	17±3
7	1050±20	150±10	-278±2	174±8
8	460±10	55±5	-8±0.7	63±4
9	420±10	185±15	-141±2	216±12
10	438±8	170±12	-156±2	196±10
11	610±10	117±5	-235±2	136±4
12	322±8	115±5	-154±2	133±3
13	640±15	660±20	-102±1	770±16
14	610±10	7±1	8±0.4	8±1
15	550±10	195±15	-244±2	226±12
16	200±10	92±10	-165±1	107±7
316L	2100±20	57±5	-195±2	134±5

El análisis SEM de las huellas de desgaste reveló que los recubrimientos presentaron falla frágil y acumulación de material sobre la huella (

Figura 3-37). No se encontraron signos de deformación plástica de los recubrimientos. El análisis de la composición de los recubrimientos con SEM-EDS reveló la presencia de oxígeno sobre las zonas desgastadas. También se apreciaron señales correspondientes al sustrato, lo cual confirma desprendimiento de la película. Igualmente, se detectaron contenidos bajos del material de la bola, lo cual sugiere la transferencia de material de la bola al recubrimiento durante el ensayo. La

Figura 3-37 también presenta imágenes representativas de las fallas típicas que presentaron los recubrimientos después del ensayo de desgaste, así como la composición de las zonas analizadas.

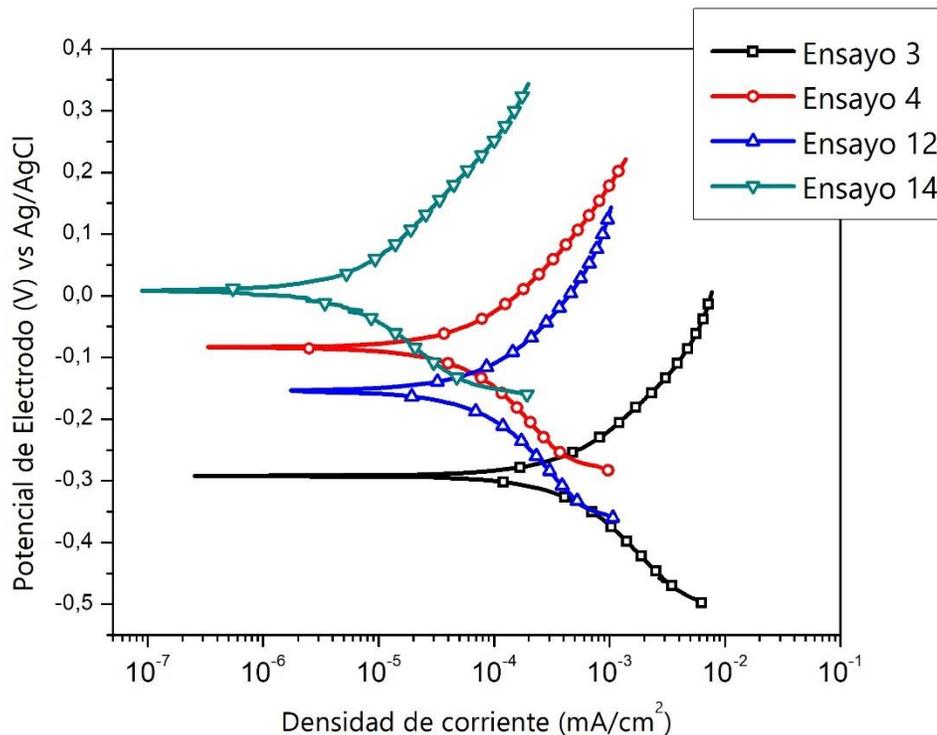
Figura 3-37. Imágenes SEM-EDS representativas de las muestras sometidas a desgaste. El análisis SEM de las huellas de desgaste reveló que los recubrimientos presentaron falla frágil y acumulación de material sobre la huella. No se encontraron signos de deformación plástica de los recubrimientos.



### 3.4.6 Propiedades electroquímicas

Los resultados de densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y tasa de corrosión de los recubrimientos depositados por el diseño experimental de Taguchi se presentan en la Tabla 3-8. Se encontró que las tasas de corrosión más bajas correspondían a las muestras de los ensayos 6 y 14, mientras que las tasas de corrosión más altas fueron características de las muestras de los ensayos 3 y 13. Algunos autores han reportado que la adición de nitrógeno en recubrimientos puede mejorar la resistencia a la corrosión, sin embargo, en este caso no se encontró esta relación. Tampoco se encontró una relación entre la rugosidad del recubrimiento y su respuesta a la corrosión. No obstante, es posible inferir que la morfología superficial sí puede ser un factor incidente, pues los recubrimientos con una superficie suavizada como en la Figura 3-32a, presentaron además bajas tasas de corrosión. Por el contrario, los recubrimientos con una morfología superficial similar a la presentada en la Figura 3-32c, mostraron mayores tasas de corrosión.

Figura 3-38. Curvas características del ensayo de polarización potenciodinámica.



### 3.4.7 Condiciones óptimas de depósito

Para encontrar las condiciones óptimas de depósito de los recubrimientos de TiWSiN, se desarrolló un análisis de la varianza (ANOVA) sobre los resultados de dureza, volumen desgastado y tasa de corrosión. Para facilitar este análisis, los resultados obtenidos se transformaron en valores de señal a ruido (S/N) aplicando la Ec.(12) [34].

$$S/N = -10\text{Log}_{10}(Q_t) \quad (12)$$

En la ecuación anterior,  $Q_t$  indica la desviación de los resultados obtenidos con respecto al valor deseado o de referencia. Su valor depende de las características de calidad: mayor es mejor, nominal es mejor o menor es mejor. Para este análisis, el deseado es que las propiedades mecánicas de los recubrimientos sean mayores. En ese orden de ideas, a la dureza le corresponde una condición de calidad “mayor es mejor” ( $Q_{LTB}$ ), la cual se determina con la Ec. (13). En esta ecuación,  $Y_i$  es el valor observado después de cada ensayo y  $n_t$  es el número total de corridas para cada ensayo.

$$Q_{LTB} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^{n_t} \left( \frac{1}{Y_i^2} \right) \right]}{n_t} \quad (13)$$

En la Tabla 3-9, se encuentran consignados los valores señal a ruido (S/N) calculados para cada ensayo. En la Figura 3-39, se presenta la gráfica que relaciona los valores (S/N) con las condiciones de depósito. A partir de esta gráfica, se puede deducir que el parámetro de depósito que más incide en la dureza del recubrimiento de TiWSiN es la potencia del blanco de silicio. Este parámetro está relacionado con el contenido de silicio de las muestras. De acuerdo con la gráfica, se pueden obtener mejores resultados de dureza a bajas potencias de depósito del blanco de silicio. Otros parámetros que también influyen, pero en menor medida, son mayor temperatura del proceso y mayor contenido de nitrógeno. Igualmente, una potencia del blanco de tungsteno de 150W y un voltaje de bias entre -50V y -100V es adecuado. La Tabla 3-10 consigna los resultados del análisis de la

varianza ANOVA para la dureza. Se confirma que la potencia del blanco de silicio tiene una contribución estimada del 65.6% en la propiedad de la dureza. Le siguen las variables de temperatura, voltaje de bias, y la relación del flujo de nitrógeno. Se aprecia también que la potencia del blanco de tungsteno no tiene un aporte significativo en la propiedad de la dureza del recubrimiento, pues su contribución es aproximadamente del 4%.

Tabla 3-9. Resultados relación S/N para la dureza.

Ensayo	Combinación de Factores					Dureza
	A	B	C	D	E	Valor S/N (dB)
1	1	1	1	1	1	23.93
2	1	2	2	2	2	25.41
3	1	3	3	3	3	24.94
4	1	4	4	4	4	24.60
5	2	1	2	3	4	28.08
6	2	2	1	4	3	27.82
7	2	3	4	1	2	23.15
8	2	4	3	2	1	23.75
9	3	1	3	4	2	27.54
10	3	2	4	3	1	27.89
11	3	3	1	2	4	23.46
12	3	4	2	1	3	23.65
13	4	1	4	2	3	28.30
14	4	2	3	1	4	26.64
15	4	3	2	4	1	24.36
16	4	4	1	3	2	22.40

Figura 3-39. Gráfica de señal a ruido (S/N) de los parámetros de depósito, obtenida para la propiedad de dureza. Se observa que la potencia del blanco de silicio tiene la mayor incidencia sobre la dureza del recubrimiento.

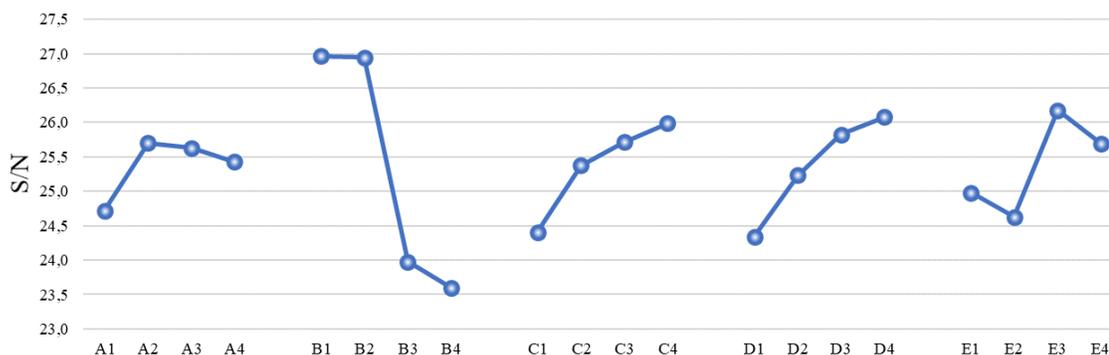


Tabla 3-10. Resultados ANOVA para la dureza de los recubrimientos de TiWSiN

Factor	Nivel				Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Varianza	Contribución
	N 1	N 2	N 3	N 4				
Potencia blanco W	24.72	25.70	25.63	25.43	2.41	3	0.80	3.93%
Potencia blanco Si	26.96	26.94	23.98	23.60	40.32	3	13.44	65.61%
Rel. flujo Nitrogeno	24.40	25.38	25.72	25.99	5.72	3	1.91	9.32%
Temperatura	24.34	25.23	25.83	26.08	7.16	3	2.39	11.64%
Voltaje de bias	24.98	24.63	26.18	25.70	5.84	3	1.95	9.51%
<b>Total</b>					<b>61.45</b>	<b>15</b>		<b>100%</b>

De acuerdo con los resultados del análisis ANOVA, las condiciones óptimas para el depósito de recubrimientos de TiWSiN con alta dureza se logrará cuando en el proceso de depósito se mantenga una combinación (A2, B1, C4, D4, E3), es decir, la potencia del blanco de tungsteno en 150W, la potencia del blanco de silicio en 100W, una relación de flujo N<sub>2</sub>/Ar de 30% o [N<sub>2</sub>/(Ar+ N<sub>2</sub>)=23%], una temperatura de proceso de 350°C y un voltaje de bias de -50V.

---

### 3.5 Recubrimientos de TiWSiN en condición óptima

Con el propósito de explorar si era posible alcanzar mejores propiedades mecánicas, se realizó el depósito de un nuevo grupo de recubrimientos tomando como punto de partida las condiciones de depósito recomendadas por el análisis ANOVA (apartado 3.4.7, pág.125). En decir, potencia de los blancos de tungsteno y de titanio con 150W, potencia del blanco de silicio con 100W, relación de flujo de nitrógeno ( $N_2/Ar+N_2$ ) de 23%, temperatura de proceso de 350°C y voltaje de bias de -50V. Para este nuevo grupo de muestras, se varió la relación de flujo de nitrógeno y la potencia del blanco de silicio de manera separada. Estas dos variables fueron seleccionadas debido a que el análisis ANOVA arrojó que ambas tenían fuerte incidencia en las propiedades mecánicas.

Los recubrimientos fueron depositados con el equipo descrito en el apartado 2.2.2 utilizando blancos de titanio (99.99%), tungsteno (99.99%) y silicio (99.99%) de dos pulgadas de diámetro cada uno. La potencia de los blancos de titanio y tungsteno se fijó en 150W (7.4 (W/cm<sup>2</sup>)). El suministro de potencia se realizó a través de una fuente DC para el titanio y dos fuentes RF para los blancos de silicio y tungsteno. La presión base de la cámara de sputtering fue del orden de  $2.7 \times 10^{-5}$  Pa y la presión de trabajo estuvo controlada en 0.4 Pa. El flujo de los gases se controló electrónicamente para alcanzar la relación deseada. Los recubrimientos realizados en esta etapa se depositaron sobre silicio (100), acero inoxidable 316L y acero de herramienta M2.

Estas muestras fueron caracterizadas en microestructura, morfología y composición química. También fueron sometidas a los ensayos de nanoindentación, para evaluar sus propiedades mecánicas, ensayo de bola sobre disco (*ball on disc*), para evaluar sus propiedades tribológicas, y ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y EIS de 60 días, para evaluar su comportamiento frente a la corrosión en un medio salino. Los resultados obtenidos en cada grupo de recubrimientos se presentan a continuación.

### 3.5.1 Recubrimientos de TiWSiN en condición óptima variando la relación de flujo de nitrógeno

Teniendo en cuenta que los resultados arrojados por los experimentos de los apartados 3.2 y 3.4 evidenciaron que a mayor contenido nitrógeno, mejores propiedades mecánicas, se tomó la decisión de depositar un nuevo grupo de recubrimientos variando la relación de flujo de nitrógeno ( $N_2/Ar+N_2$ ). Las relaciones de flujo de nitrógeno seleccionadas fueron 23% (condición óptima), 33%, 50%, 60%, 75% y 100%. A continuación, se presentan los resultados de composición, microestructura, morfología, adherencia, propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas.

#### Análisis de composición química

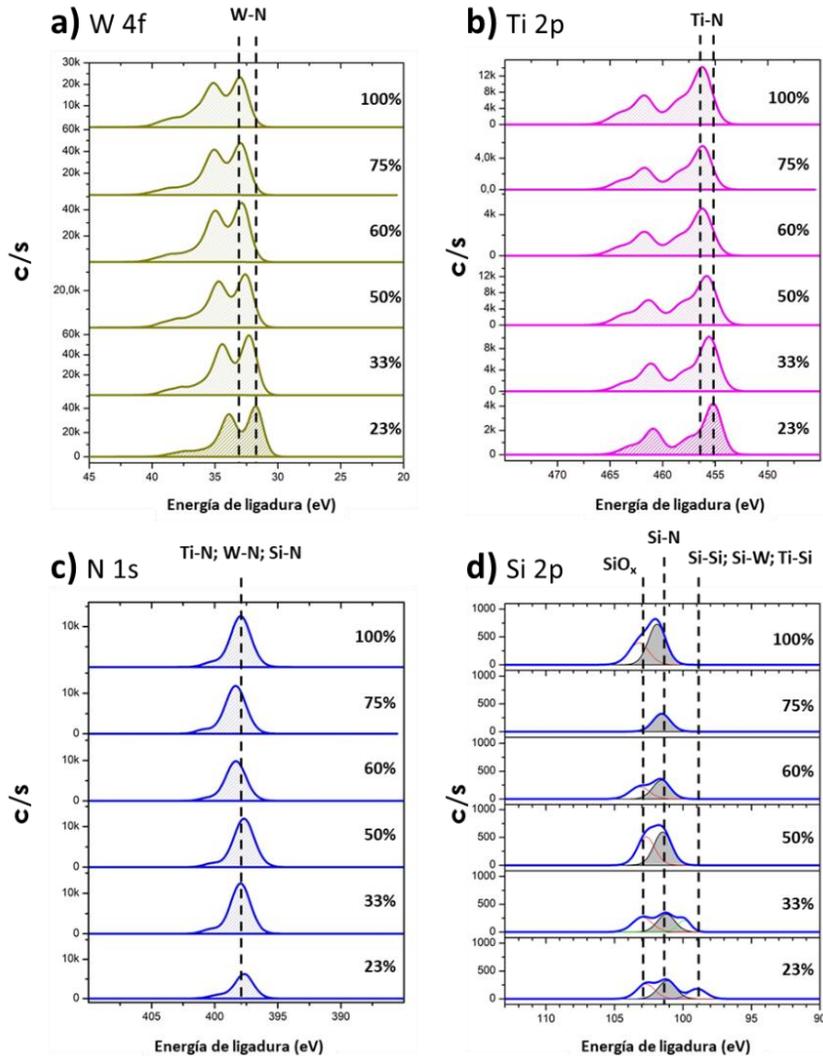
En la tabla 3-11, se resumen los resultados de composición de los elementos pertenecientes a los recubrimientos depositados en condición óptima cuya relación de flujo de nitrógeno fue variada. Los resultados muestran un incremento progresivo en el contenido de nitrógeno desde 22%.at hasta 34%.at. Se observa igualmente que la composición de silicio estuvo por debajo del 6%.at, mientras que la de los elementos titanio y tungsteno estuvo en  $11\pm 5\%$ .at y  $34\pm 9\%$ .at, respectivamente.

Tabla 3-11. Composición de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de gases

$N_2/(Ar+N_2)$	N (%.At)	Ti (%.At)	Si (%.At)	W (%.At)
23%	22±1	7±2	4±0.4	42±3
33%	24±2	10±2	3±0.4	36±3
50%	31±2	16±3	5±0.6	24±2
60%	28±2	7±1	4±0.5	42±3
75%	32±3	7±2	3±0.5	41±3
100%	34±3	19±3	6±1	22±2

El análisis de los espectros XPS de alta resolución de los recubrimientos se presentan en la Figura 3-40. Al igual que en resultados previos, se observa el desplazamiento de los espectros del tungsteno y del titanio hacia zonas de alta energía de ligadura a medida que aumenta la relación de flujo de nitrógeno. Por ejemplo, el pico principal del tungsteno (Figura 3-40a) se desplaza desde 31.8 eV hasta 33 eV. Este rango de energía ha sido

Figura 3-40. Espectros XPS de alta resolución depositados en condiciones óptimas variando la relación de flujo de nitrógeno. Al igual que se ha observado previamente, el nitrógeno tiene un efecto en el desplazamiento de las energías de ligadura en los espectros analizados.

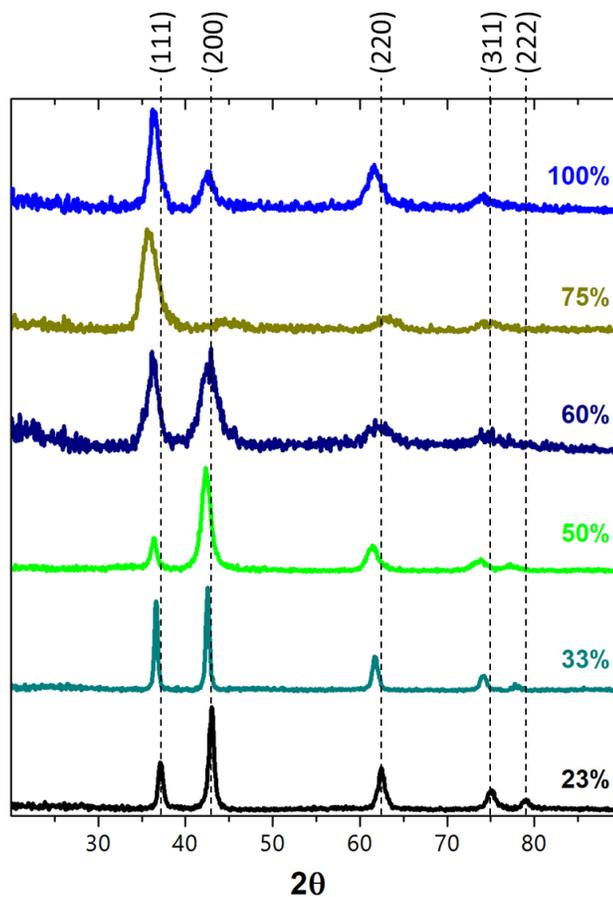


reportado para el compuesto  $W_2N$  [67,76]. En el caso del pico principal del titanio, su desplazamiento va desde 455.1 eV, que corresponde a  $TiN_{x<1}$  [75] hasta 456.2 eV, energía que se ha relacionado con TiN [75,77]. En el caso del pico del nitrógeno, se presenta un desplazamiento muy leve con el aumento de la relación de flujo, no obstante, la energía de ligadura se ubica alrededor de  $398 \pm 0.3$  eV. Como ha sido mencionado en apartados anteriores, esta energía corresponde a compuestos de Si-N, Ti-N y/o W-N [75,76]. Finalmente, para el espectro de silicio Si 2p (Figura 3-40), el ajuste de la curva muestra

varios picos que se presentan de acuerdo con la relación de flujo de nitrógeno. Uno de los picos, por ejemplo, se ubica en  $102.5 \pm 0.2$  eV, valor que ha sido indexado para compuestos de  $\text{SiNO}_x$  [75]. Otro de los picos detectados se posiciona alrededor de  $101.5 \pm 0.2$  eV, asociado con el compuesto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [75]. Un tercer pico, que solo es observado en los recubrimientos depositados con relaciones de flujo de nitrógeno de 23% y 33%, se localiza en  $99.4 \pm 0.4$  eV. Tal valor de energía de ligadura es muy cercano a lo reportado para los enlaces Ti-Si [78], W-Si o Si-Si [49].

### Análisis de microestructura

Figura 3-41. Patrones de difracción en condiciones óptimas variando la relación de flujo de gases. Se observa la presencia de una estructura cristalina tipo FCC-NaCl cuya orientación preferencial cambia con el incremento del flujo de nitrógeno.



---

La microestructura de los recubrimientos se caracterizó por difracción de rayos X en modo haz rasante. La Figura 3-41 presenta los patrones de difracción obtenidos para las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno desde la condición óptima. En general, se identifica una estructura cristalina FCC tipo NaCl, la cual se asocia con una fase TiWN, cuyos picos corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222). Se observan tres cambios importantes en los patrones de difracción de las muestras cuando la relación de flujo de nitrógeno aumenta. El primero es el desplazamiento de los patrones hacia bajos ángulos de  $2\theta$ . Este comportamiento ha sido asociado por varios autores con la expansión del parámetro de red que, a su vez, es atribuido a la presencia de grandes cantidades de nitrógeno durante el depósito de recubrimientos [67,114]. Por ejemplo, Wicher et al. [114] observaron un desplazamiento de  $1.5^\circ$  hacia bajos valores de  $2\theta$  en los patrones de difracción de  $WN_x$  depositados en una atmósfera compuesta por 100% de  $N_2$ .

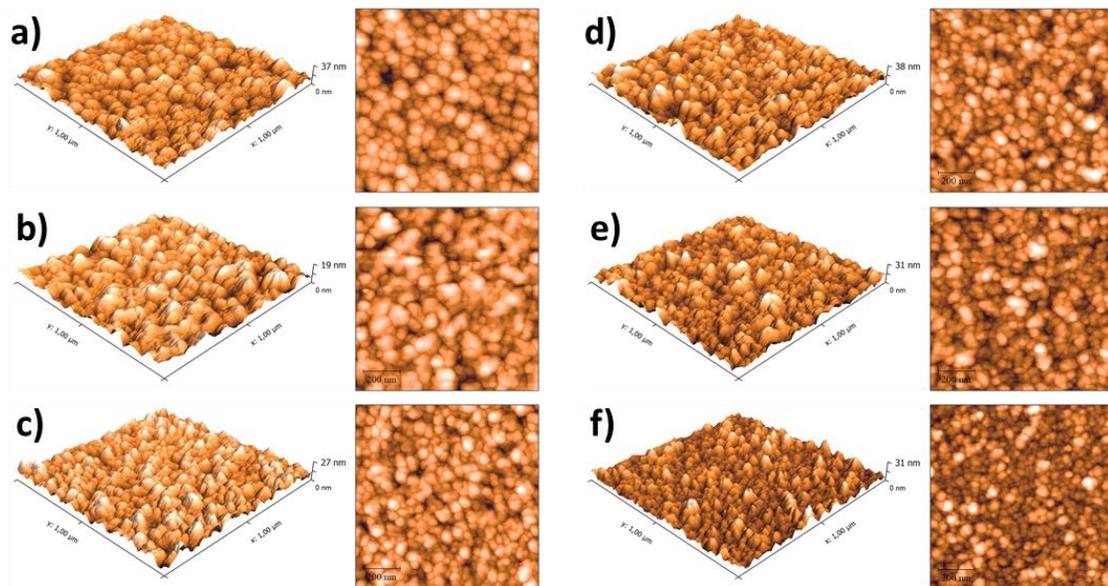
El segundo cambio tiene que ver con el aumento del ancho de los picos (*full width at half maximum* - FWHM) que se da con el incremento del flujo del nitrógeno. Este aumento se asocia con la reducción del tamaño del cristalito. Se puede observar que a partir del 60% el patrón de difracción del material empieza reducir su cristalinidad. De acuerdo con Shen et al. [115], el alto contenido de nitrógeno durante el depósito genera la amorfización del material, debido principalmente a que este elemento actúa como un generador de defectos permanentes cuando se sobrepasa la concentración de equilibrio. El tercer comportamiento observado fue el cambio en la orientación cristalográfica, el cual pasa de tener su pico más intenso en el plano (200) al plano (111). Por otra parte, vale la pena mencionar que ninguno de los patrones de difracción evidenció la presencia de picos pertenecientes a WSi, TiSi o SiN, por lo que se presume que estos compuestos no se formaron o se encuentran en estado amorfo.

#### Análisis de morfología

El análisis de topografía superficial de imágenes mediante AFM muestra la presencia de domos, los cuales se van refinando paulatinamente con el aumento del flujo de nitrógeno (Figura 3-42). Esto se debe principalmente al proceso de nucleación donde los átomos se agrupan formando pequeñas islas que al crecer se van juntando unas con otras, es decir,

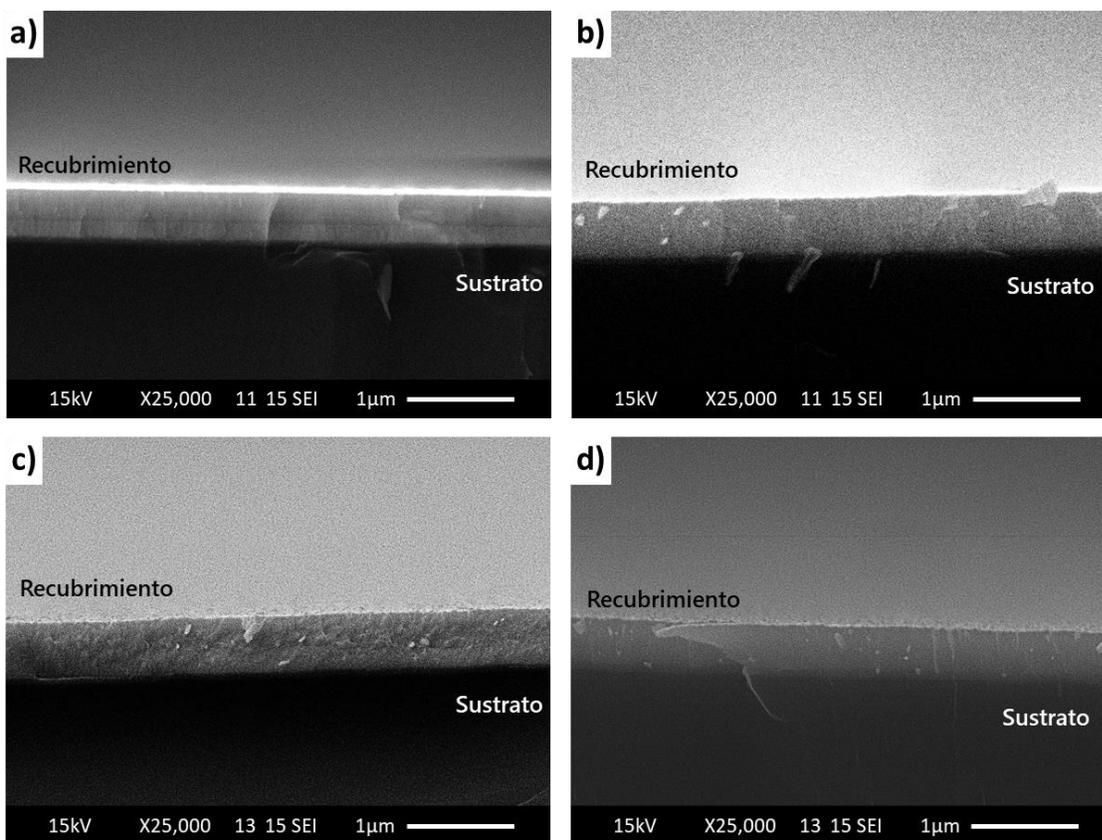
un modo de crecimiento tipo Volmer-Weber (VW). El aumento del nitrógeno dificulta la movilidad de los adátomos con lo cual se presenta el refinamiento de las columnas.

Figura 3-42. Imágenes AFM de la topografía superficial de las muestras variando la relación de flujo  $N_2/(Ar+ N_2)$  del proceso: (a) 23%, (b) 33%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 75%, y (f) 100%.



En la Figura 3-43 se presenta imágenes SEM representativas de la sección transversal de los recubrimientos. Los literales a, b y c corresponden al grupo de muestras cuya relación de flujo de gases fue modificada en el proceso. A pesar de que la resolución del equipo de microscopía electrónica dificultó una apreciación clara de las morfologías, se pudo identificar el cambio de una estructura columnar, obtenida con la relación de flujo de nitrógeno de 23%, a una estructura más bien densa de 75%. Como ya se mencionó en apartados anteriores, el aumento del contenido de gas reactivo afecta la morfología debido a que reduce la movilidad de los adátomos [11,84], lo cual se refleja en la reducción de la tasa de depósito y en el cambio de la cristalinidad del material.

Figura 3-43. Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno  $N_2/(Ar+ N_2)$ : (a) 23%, (b) 50%, (c) 75% y (d) 100%.



### Propiedades mecánicas

A través del ensayo de nanoindentación, se determinaron propiedades mecánicas de los recubrimientos tales como: dureza (H), módulo de elasticidad (E), límite de deformación elástica (H/E) y la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ). En la tabla 3-12, se encuentran consignados los resultados de las muestras que fueron depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno a partir de las condiciones óptimas. Los mejores resultados de H y E se obtuvieron con bajas relaciones de flujo (23% y 33%). Igualmente, la mayor parte de las muestras arrojaron valores superiores a 0.13 en la relación H/E, lo cual puede significar un mejor comportamiento frente al desgaste. Se hace una excepción con la muestra depositada en una relación de flujo de nitrógeno del 100%, cuyos valores de dureza, módulo de elasticidad y H/E fueron los más bajos. Con respecto a la resistencia a

la deformación plástica, se obtuvo un valor promedio de  $0.3 \pm 0.1$  GPa, el cual también decayó considerablemente en las muestras depositadas con una relación de flujo de nitrógeno de 100%.

Tabla 3-12. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSiN depositados variando la relación de flujo de nitrógeno

N <sub>2</sub> /(Ar+N <sub>2</sub> )	Propiedades mecánicas			
	H (GPa)	E (GPa)	H/E (10 <sup>-1</sup> )	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (GPa)
23%	18 ± 3	136 ± 6	1.3 ± 0.3	0.3 ± 0.2
33%	19 ± 1	155 ± 4	1.3 ± 0.1	0.31 ± 0.06
50%	14.5 ± 0.7	103 ± 2	1.4 ± 0.1	0.29 ± 0.05
60%	15 ± 2	100 ± 3	1.5 ± 0.2	0.3 ± 0.1
100%	12.7 ± 0.5	147 ± 3	0.86 ± 0.05	0.09 ± 0.02

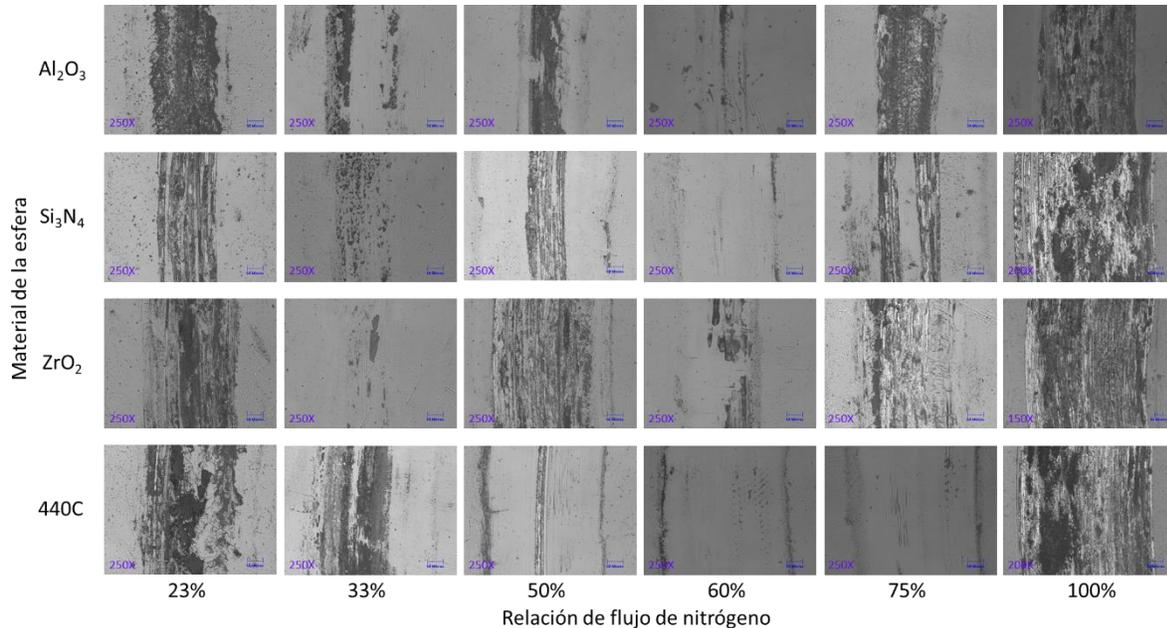
El análisis de estos resultados permite inferir que el alto contenido de nitrógeno va en detrimento de las propiedades mecánicas del material. Este comportamiento se atribuye principalmente a la formación de una fase amorfa blanda.

#### Propiedades tribológicas

El ensayo de desgaste se realizó utilizando esferas de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), circonia (ZrO<sub>2</sub>), nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y acero inoxidable 440C. Los parámetros del ensayo incluyeron una carga de 4 N, velocidad de deslizamiento de 60 cm/s, radio de giro de 6.8 mm y tiempo de 300s. El volumen de desgaste fue calculado de acuerdo con la norma ASTM G99-17 [65], y la tasa de desgaste según la ecuación de Archard [66]. En la Figura 3-44, se pueden apreciar las huellas de desgaste obtenidas según el par tribológico y la relación de flujo de nitrógeno. Se observa que, en algunos casos, hubo afectación del recubrimiento, donde se presentaron fracturas o desprendimiento del material. Las mayores afectaciones se observaron en los recubrimientos depositados con la relación de flujo de nitrógeno de 23% y 100%. El recubrimiento depositado con una relación del 60% evidenció menor afectación, en comparación con los demás materiales, no se observó desprendimiento total o fracturas importante del material sobre la pista de desgaste. Desde la perspectiva del par tribológico,

las imágenes muestran que la bola de acero produjo una mayor afectación en la superficie. Se observaron huellas más anchas que indican un mayor contacto entre las superficies.

Figura 3-44. Huellas de desgaste según el par tribológico y la relación de flujo de nitrógeno. Se observa que los recubrimientos depositados con el 100% de nitrógeno presentan una huella mas ancha y con mayor afectación, asociada a un mayor desgaste.



La Figura 3-45 presenta los resultados de las tasas de desgaste de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno. En todos los pares tribológicos utilizados, las mayores tasas se obtuvieron en las muestras depositadas con una relación de flujo del 100%. Por el contrario, las tasas más bajas de desgaste se ubicaron en los recubrimientos depositados con relaciones intermedias de flujo. Estos resultados son consistentes con aquellos obtenidos para el límite de deformación elástica ( $H/E$ ) y la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ), los cuales se indicaron previamente en la Tabla 3-12. Desde la perspectiva del par tribológico, las mayores tasas de desgaste se presentaron con los materiales de acero 440C y ZrO<sub>2</sub>, mientras que las tasas más bajas se registraron con la esfera de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 3-45. Mapa del desgaste según el par tribológico de las muestras depositadas variando la relación de flujo de gases.

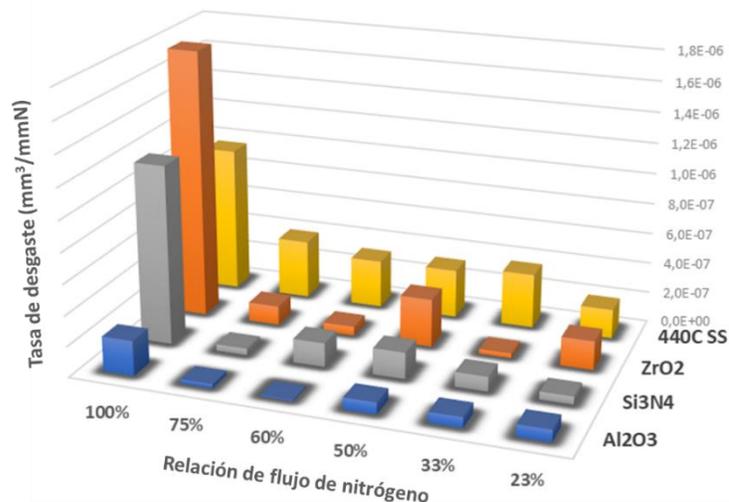
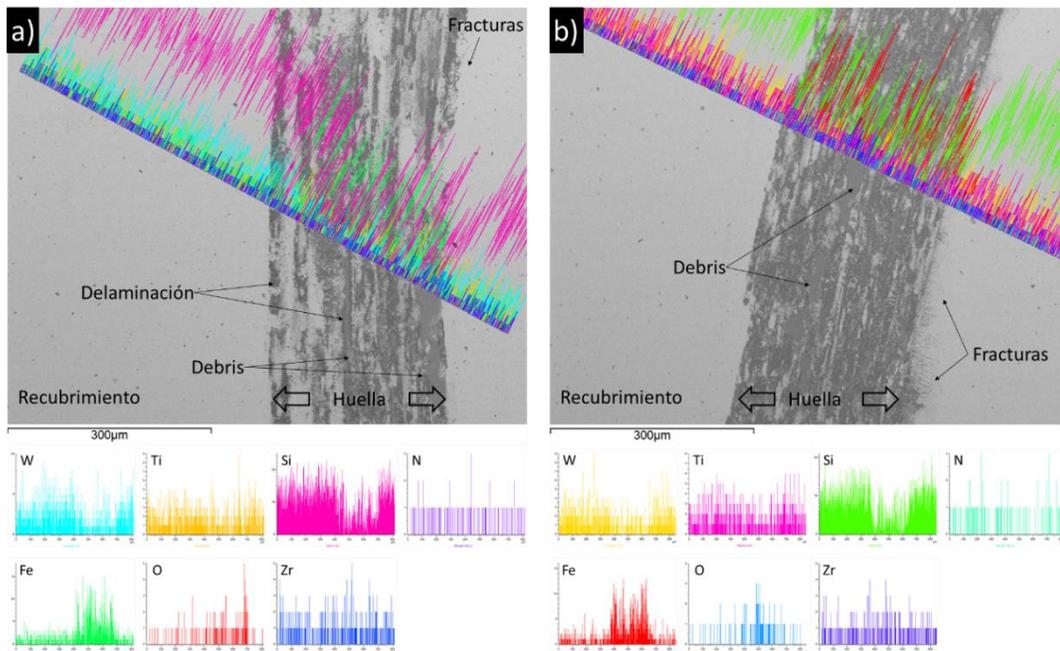


Figura 3-46. Mapa de composición de las huellas de desgaste realizadas con el par tribológico de  $ZrO_2$  sobre las muestras depositadas con una relación de flujo de nitrógeno de: (a) 23% y (b) 50%.



Se realizó un análisis composicional de las huellas de desgaste mediante SEM-EDS. La Figura 3-46 presenta dos imágenes representativas de las muestras depositadas con una

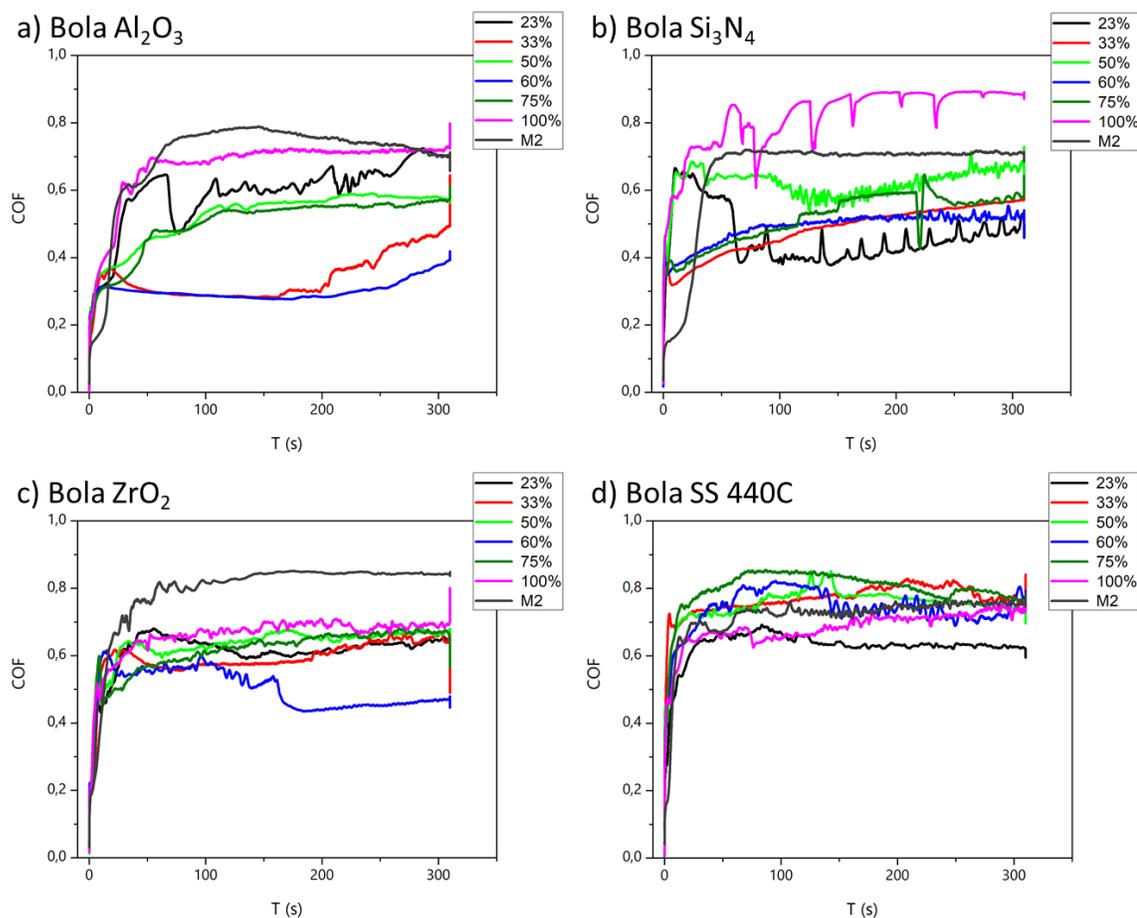
relación del flujo del 23% y 50% y sometidas al ensayo de desgaste con el par tribológico de  $ZrO_2$ . El análisis permitió confirmar la pérdida del recubrimiento durante el ensayo y la formación de óxidos sobre la huella. En las imágenes también se aprecia la presencia de fracturas en los bordes de la huella y acumulación de pequeñas partículas (debris) con alto contenido de oxígeno. Esto sugiere un proceso de desgaste oxidativo-abrasivo, donde partículas del material de recubrimiento se desprendieron, adicionando un tercer cuerpo al proceso. En el análisis de composición también se detectaron pequeñas trazas del material de la bola que sugirieren un fenómeno de adherencia, que se considera poco significativo.

Tabla 3-13. Resultados del coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos según la relación de flujo de nitrógeno y el par tribológico.

Relación de flujo $N_2$	COF según par tribológico				Promedio según flujo
	$Al_2O_3$	$Si_3N_4$	$ZrO_2$	440C	
23%	0,69±0,04	0,48±0,05	0,64±0,04	0,63±0,02	0,61±0,09
33%	0,45±0,10	0,56±0,04	0,65±0,07	0,78±0,07	0,61±0,14
50%	0,58±0,02	0,66±0,05	0,67±0,06	0,75±0,03	0,66±0,07
60%	0,35±0,04	0,52±0,08	0,46±0,06	0,73±0,08	0,51±0,16
75%	0,56±0,04	0,57±0,07	0,67±0,08	0,78±0,04	0,65±0,1
100%	0,72±0,05	0,89±0,01	0,69±0,09	0,73±0,05	0,76±0,09
Sustrato (M2)	0,72±0,05	0,71±0,05	0,84±0,02	0,76±0,04	0,76±0,06
Promedio por par tribológico	0,58±0,14	0,63±0,14	0,66±0,11	0,74±0,05	

La Tabla 3-13 consigna los resultados de los coeficientes de fricción del sustrato y de los recubrimientos frente a cada uno de los pares tribológicos utilizados. Se encontró que los valores del coeficiente de fricción de los recubrimientos estuvieron por debajo de los registrados por el sustrato, lo cual es favorable. En cuanto a los recubrimientos, el mejor resultado promedio lo obtuvo la muestra depositada con una relación de flujo del 60% de nitrógeno. En cuanto al par tribológico, los valores de coeficiente de fricción más bajos se observaron en los ensayos realizados con la bola de  $Al_2O_3$  y la de  $Si_3N_4$ . Por el contrario, los resultados más altos se presentaron con la bola de acero 440C. La Figura 3-47 presenta el comparativo de las curvas del coeficiente fricción de los recubrimientos con cada uno de los pares tribológicos utilizados en el ensayo.

Figura 3-47. Curvas de coeficiente de fricción (COF) según el par tribológico de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno.



### Ensayo de adherencia

El equipo y los parámetros del ensayo de adherencia seleccionados para la presente investigación se describen en el apartado 2.3.8. Con excepción del recubrimiento depositado con una relación del flujo de 100% de nitrógeno, se encontró que el modo de falla presentado por las muestras fue similar. Para el análisis de la falla se definieron tres etapas bien diferenciadas, las cuales se identifican como puntos de carga crítica  $Lc_1$ ,  $Lc_2$  y  $Lc_3$  (Figura 3-48).  $Lc_1$  corresponde al punto donde se presenta la primera falla del recubrimiento, que consiste básicamente en el surgimiento de grietas en forma de arcos que se proyectan en sentido del desplazamiento del indentador. De acuerdo con la norma ASTM C1624 [116], este tipo de falla se produce en un intento de acomodación del

recubrimiento a la forma de la huella que va dejando el indentador a su paso sobre la superficie. la norma define este tipo de falla en el idioma inglés como *conformal crack*. La segunda carga crítica ( $Lc_2$ ) es aquella donde las grietas comienzan a extenderse lateralmente de la zona de rayado, lo cual indica mayor afectación del material. La norma ASTM C1624 [116] identifica esta falla como *buckling crack*. La tercera carga crítica ( $Lc_3$ ) corresponde a la zona donde se empieza a observar el sustrato, la cual es una señal de delaminación del recubrimiento. Se conoce como *buckling spallation*, según la norma ASTM. Como se mencionó anteriormente, el recubrimiento depositado dentro de una atmósfera compuesta de 100% nitrógeno presentó un modo de falla distinto a los demás, donde se presentaron, casi de manera simultánea, fracturas tipo *buckling* y delaminación.

Figura 3-48. Esquema del modo de falla de la mayoría de los recubrimientos en la prueba de adherencia

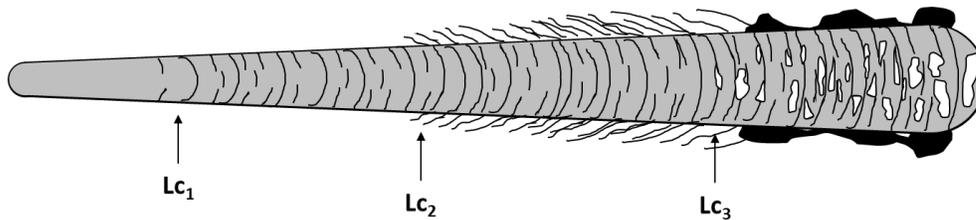


Tabla 3-14. Resultados del ensayo de adherencia para los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno.

$N_2/(Ar+N_2)$	Carga Crítica (N)		
	$Lc_1$	$Lc_2$	$Lc_3$
23%	$7.6 \pm 0.3$	$17.4 \pm 0.6$	$36.4 \pm 0.6$
33%	$11.5 \pm 0.5$	$23.9 \pm 0.5$	$37.1 \pm 0.5$
50%	$8.9 \pm 0.6$	$18.0 \pm 0.6$	$32.5 \pm 0.6$
60%	$8.9 \pm 0.5$	$17.4 \pm 0.3$	$33.1 \pm 0.6$
75%	$7.6 \pm 0.3$	$18.0 \pm 0.6$	$32.5 \pm 0.5$
100%		$22.0 \pm 0.6$	$23.9 \pm 0.8$

Figura 3-49. Huellas de rayado de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno.

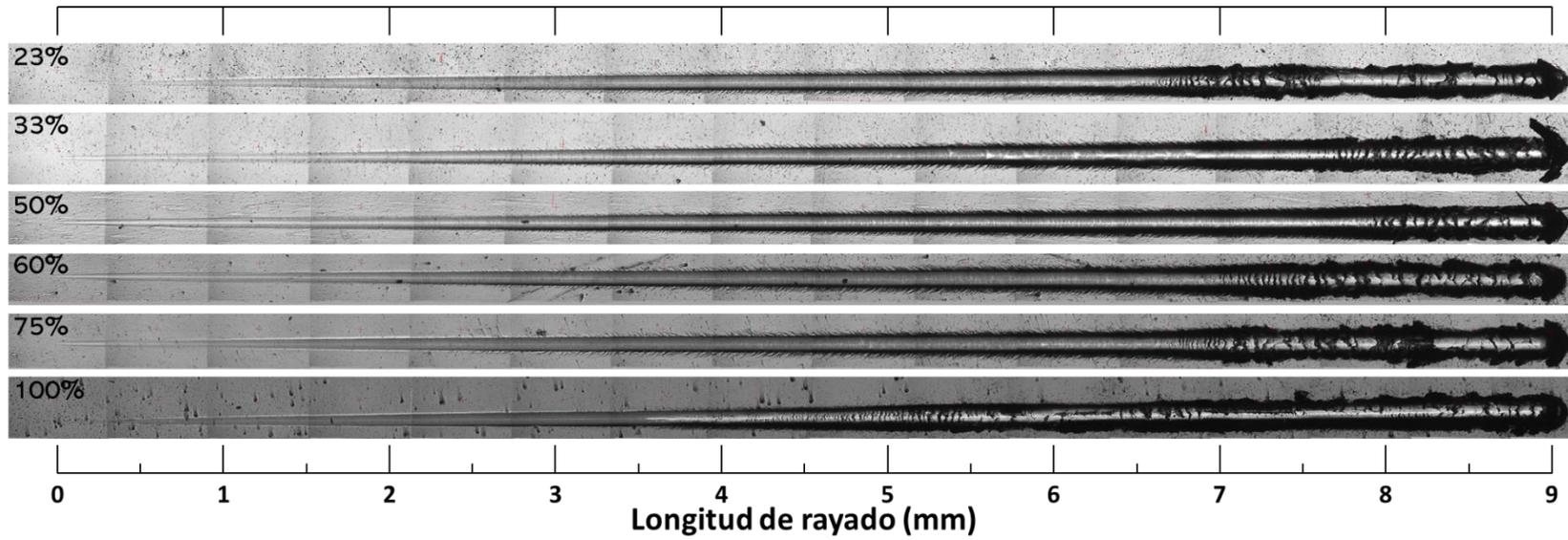
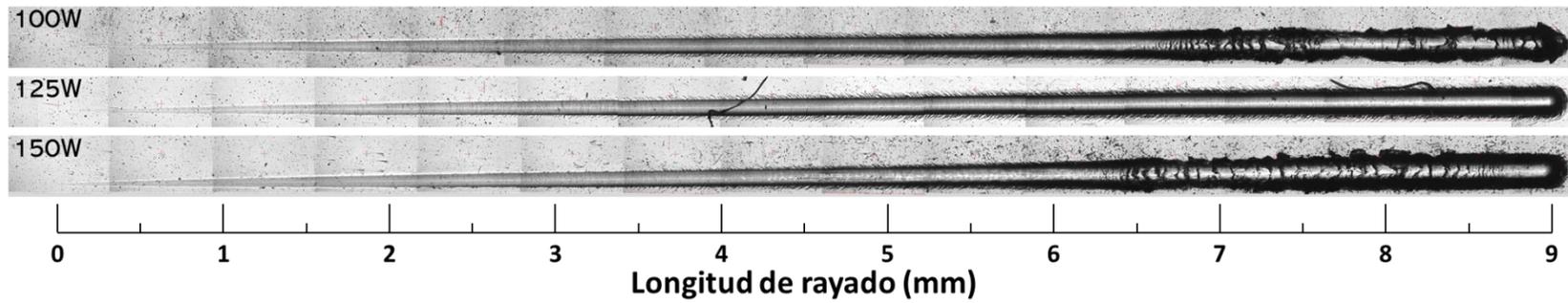
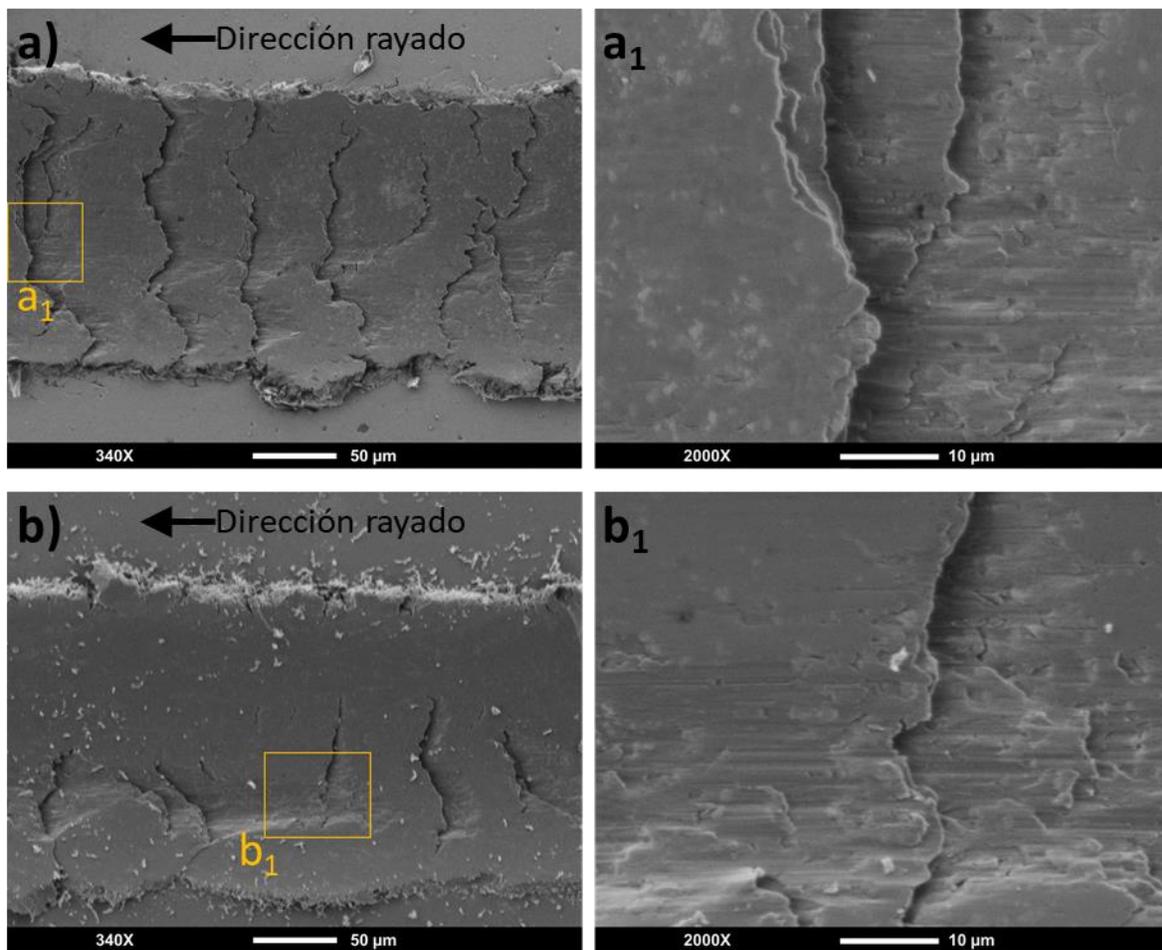


Figura 3-50. Huellas de rayado de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio



La Tabla 3-14 consigna los valores calculados de cargas críticas y la Figura 3-49 presenta imágenes comparativas de las huellas de rayado para los recubrimientos obtenidos. Estos resultados permiten inferir que el mejor desempeño frente al ensayo lo ofrecen las muestras fabricadas con relaciones de flujo de nitrógeno entre el 23% y el 75%, siendo el recubrimiento depositado con 33% el que sobresale un poco sobre los demás. Se observa que los resultados del ensayo de rayado son consistentes con los resultados arrojados por las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$ , y el ensayo de desgaste (Figura 3-45).

Figura 3-51. Imágenes SEM de las huellas de rayado en las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) 23% y (b) 100%.



Finalmente, en la La Tabla 3-14 consigna los valores calculados de cargas críticas y la Figura 3-49 presenta imágenes comparativas de las huellas de rayado para los recubrimientos obtenidos. Estos resultados permiten inferir que el mejor desempeño frente

al ensayo lo ofrecen las muestras fabricadas con relaciones de flujo de nitrógeno entre el 23% y el 75%, siendo el recubrimiento depositado con 33% el que sobresale un poco sobre los demás. Se observa que los resultados del ensayo de rayado son consistentes con los resultados arrojados por las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$ , y el ensayo de desgaste (Figura 3-45).

Figura 3-51 se presentan imágenes SEM de las huellas de rayado cerca al punto de inicio de las muestras depositadas con una relación de flujo de nitrógeno de 23% y 100%. En cada imagen se seleccionó una zona que se aumentó a 2000X. Se puede apreciar la formación de ranuras espaciadas transversalmente en el material que indican su desprendimiento por efecto de la tensión ejercida en la parte posterior del indentador durante su movimiento. También se observa acumulación de material hacia los bordes de la huella, el cual ha sido desplazado por el indentador a su paso por la superficie, dando la impresión de una falla debida a deformación plástica.

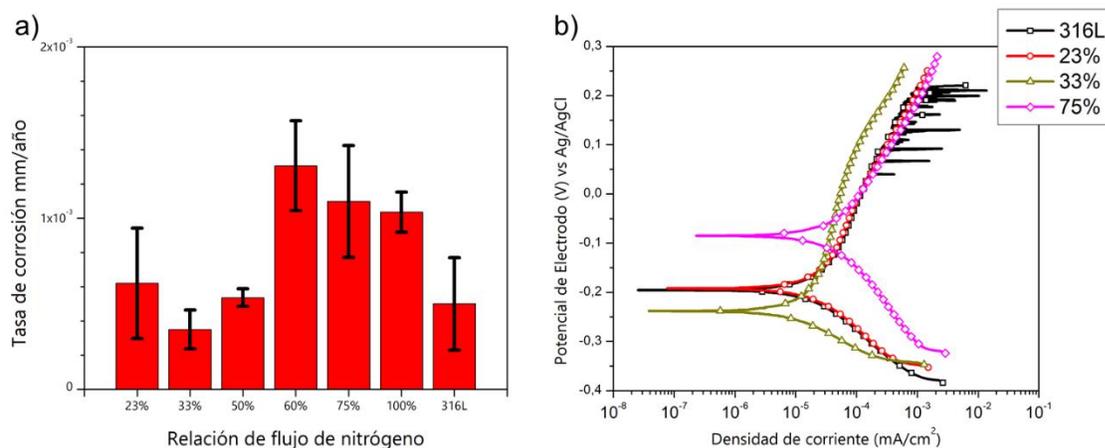
#### Propiedades electroquímicas

Se realizaron los ensayos de polarización potenciodinámica y EIS en los recubrimientos despositados sobre acero inoxidable con el equipo, la celda y la solución salina descrita en el apartado 2.3.9. Por cada una de las técnicas, se realizaron dos ensayos. El ensayo de polarización potenciodinámica se realizó desde un voltaje inicial de -300mV hasta 300mV con respecto al potencial de circuito abierto ( $E_{oc}$ ), siguiendo una velocidad de escaneo de 0.5mv/s y un periodo de muestreo de un segundo. Todas las gráficas y unidades se manejaron de acuerdo con la convención establecida por la norma ASTM G03-14, y la tasa de corrosión se calculó de acuerdo con la norma ASTM G102-89. Las pendientes de Tafel se hallaron utilizando el software Echem Analyst de la compañía Gamry, proveedor del potencioestado. Los valores de las pendientes fueron confirmados midiendo directamente sobre las curvas de polarización en la región comprendida entre  $\pm 20\text{mV}$  y  $\pm 50\text{mV}$  del potencial de corrosión.

La Figura 3-52a presenta el comparativo de la tasa de corrosión de los recubrimientos. Se observa que los recubrimientos depositados con una relación de hasta el 50% registran una tasa de corrosión similar a la del sustrato, donde el recubrimiento depositado con una relación de flujo de 33% es el que registra el mejor comportamiento. Con el incremento de

la relación de flujo entre el 60% y el 100%, la tasa de corrosión aumenta. La Figura 3-52b presenta comparativamente las curvas de polarización del sustrato y de los recubrimientos depositados con relaciones de flujo del 23%, 33% y 75%. Se aprecia que la curva de polarización del recubrimiento depositado con el 33% (color verde) se ubica hacia zonas de menor densidad de corriente, mientras que el recubrimiento depositado con el 75% (color negro) se ubica más a la derecha, indicando una mayor densidad de corriente.

Figura 3-52. Resultados del ensayo de polarización potenciodinámica de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) tasa de corrosión y (b) curvas de polarización.

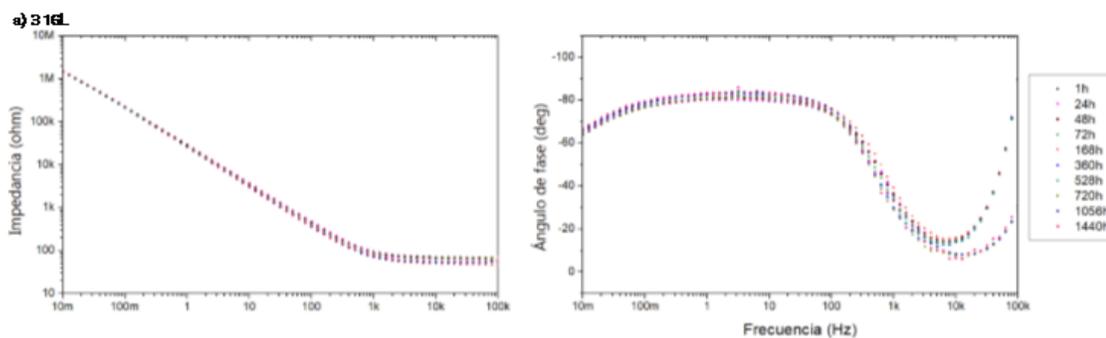


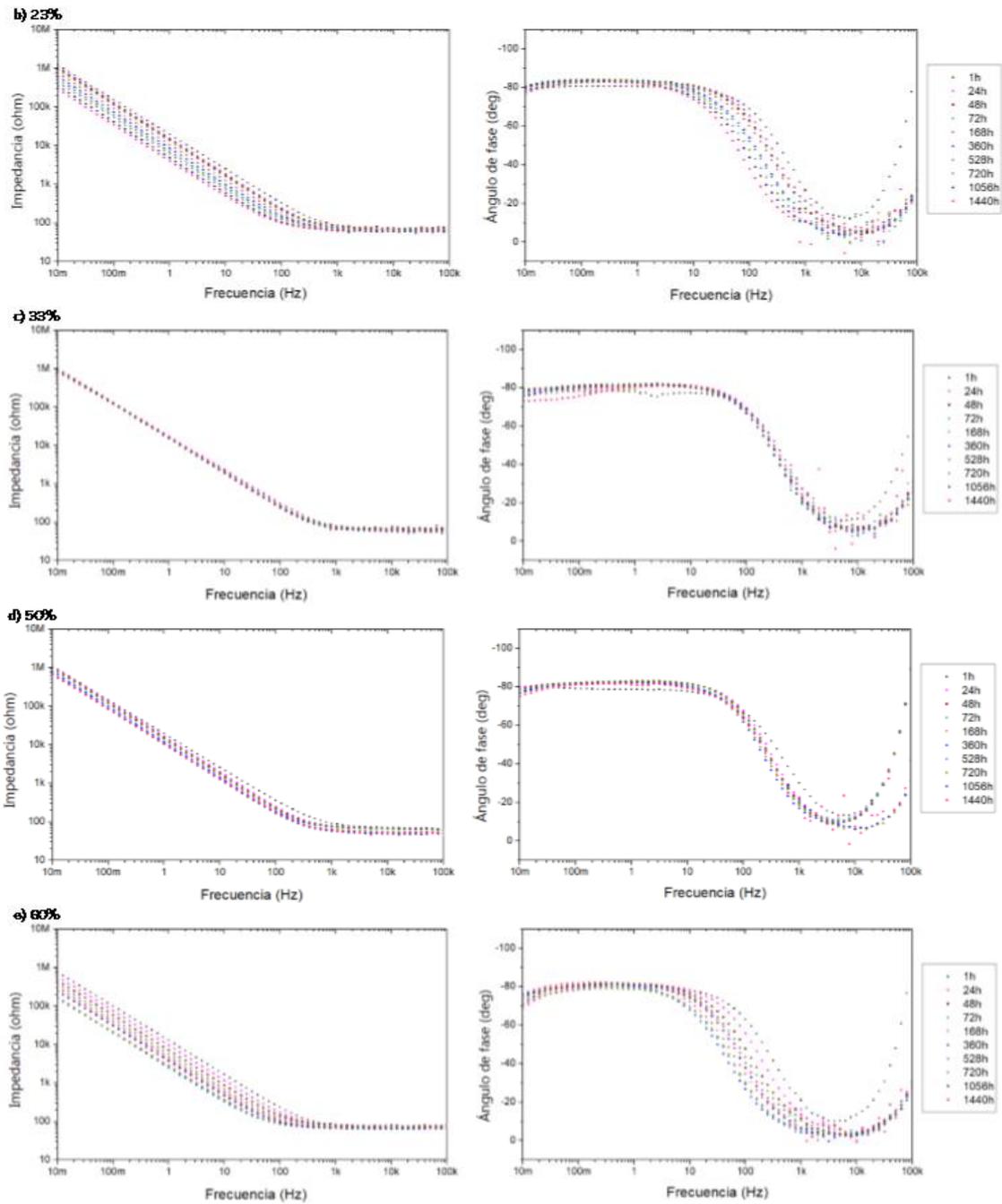
Como se indicó en apartado 2.3.9, los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron con un potencioestato marca Gamry, modelo PCI-4, y una celda electroquímica de tres electrodos inmersos en una solución de cloruro de sodio al 3.5 wt.% y pH de  $6.8 \pm 0.1$ . Para estudiar la evolución del sistema, se realizaron dos ensayos por recubrimiento, donde se tomaron medidas a 1h, 24h, 48h, 72h, 168h, 360h, 528h, 720h, 1056h y 1440h (60 días) de inmersión. Se escogió un rango de frecuencias de 10mHz hasta 100KHz, con una señal sinusoidal de 10mV de amplitud y toma de datos de diez puntos por década. La celda electroquímica se mantuvo dentro de una celda farádica para reducir el efecto del ruido eléctrico.

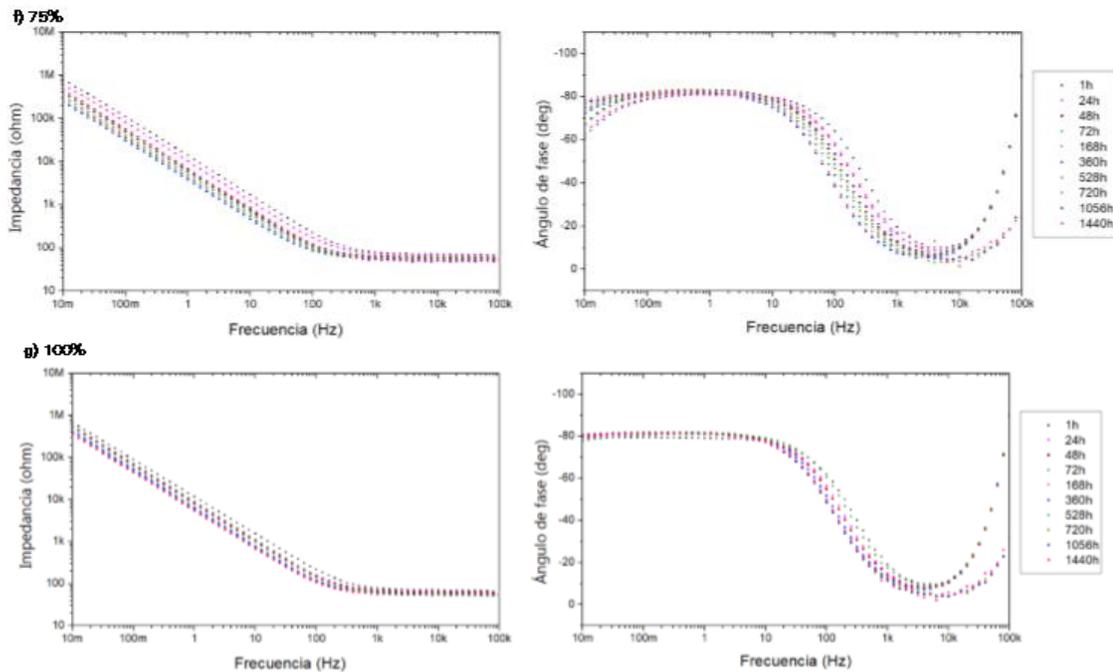
Los datos obtenidos en el ensayo de EIS fueron graficados en diagramas de Bode de fase e impedancia (Figura 3-53). Los diagramas aquí presentados corresponden al sustrato y a las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno desde 1h hasta 1440h.

Como observación general, se puede apreciar que la mayoría de las curvas muestran un desplazamiento desde zonas de alta frecuencia hacia zonas baja frecuencia con el paso del tiempo. Esto se considera un indicador de cambios en el sistema. Por ejemplo, en el diagrama de Bode de impedancias, las curvas inicialmente cortan el eje de las ordenadas en un valor aproximado de  $1\text{M}\Omega$ . Con el paso del tiempo, se observa que los puntos de corte empiezan a ubicarse por debajo de ese valor, llegando a los  $200\text{K}\Omega$  en algunos casos. Complementario a lo anterior, los diagramas de Bode de fase muestran gran dispersión de los datos en las zonas de altas frecuencias. Este comportamiento empezó a evidenciarse aproximadamente después de  $720\text{h}$  de inmersión. Con respecto a estos dos fenómenos observados, varios autores han mencionado que en el diagrama de Bode, el comportamiento a altas frecuencias es un reflejo de la respuesta del recubrimiento al proceso, mientras que a bajas frecuencias se refleja el comportamiento de la interfase sustrato-electrolito [117]. En otras palabras, la caída de impedancia observada a bajas frecuencias está vinculada con una mayor interacción entre el sustrato y el electrolito, lo que se traduce en una reducción de la protección del recubrimiento o la disminución de la resistencia a la corrosión. Igualmente, la dispersión de los datos observada a altas frecuencias indicaría la ocurrencia de procesos en el recubrimiento, tras un largo tiempo de inmersión. Por otra parte, es interesante observar que en los diagramas de Bode del sustrato y de los recubrimientos depositados con una relación de flujo de  $33\%$ , estos comportamientos son menos evidentes, lo cual sería un indicador de estabilidad en el sistema.

Figura 3-53. Diagramas de Bode de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) 316L, (b) 23%, (c) 33%, (d) 50%, (e) 60%, (f) 75% y (g) 100%.

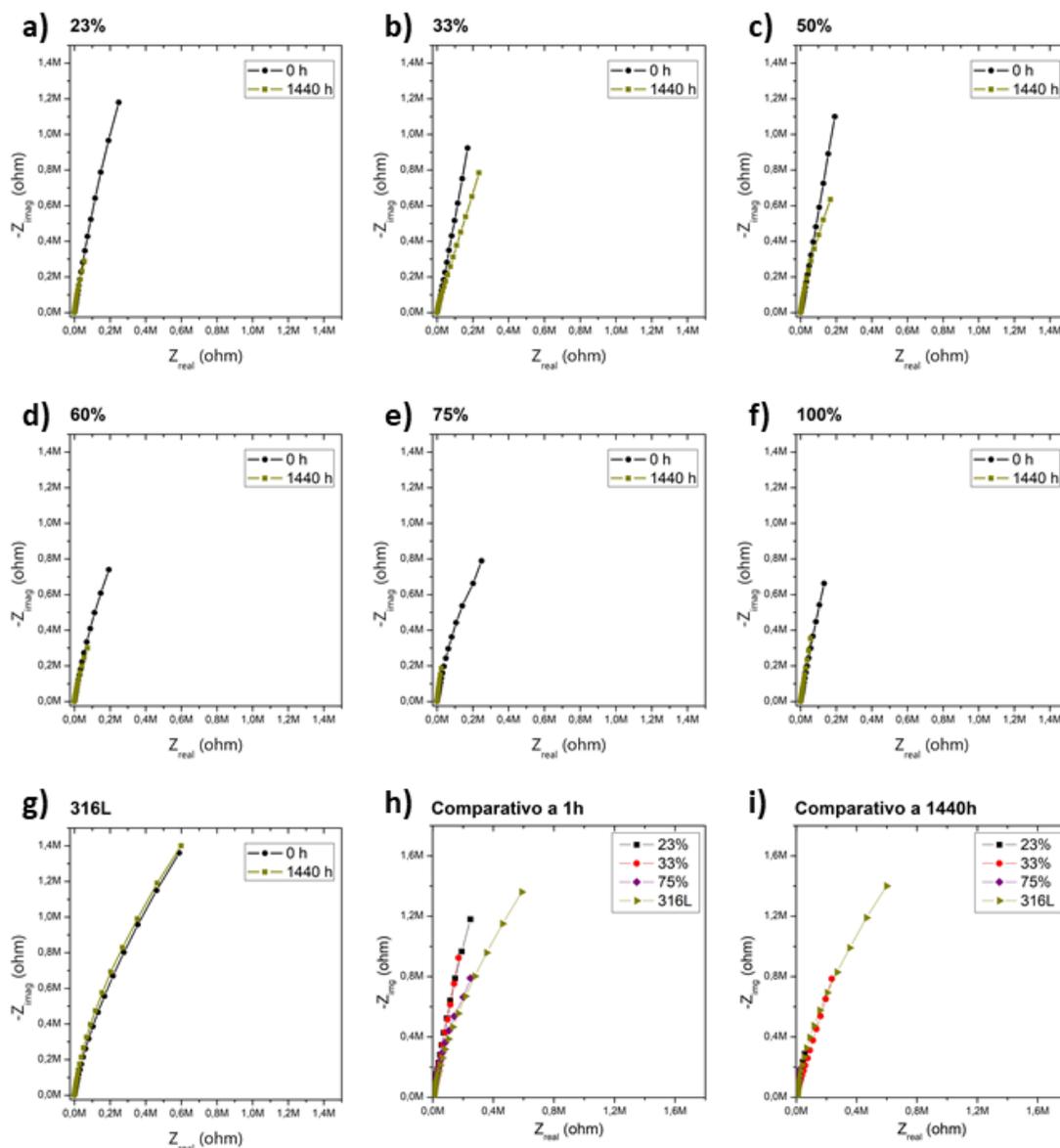






Como complemento a los diagramas de Bode, también se elaboraron los diagramas de Nyquist para cada uno de los recubrimientos depositados variando la relación del flujo de nitrógeno (Figura 3-54a-f). En ellos solamente se presentan las curvas correspondientes al inicio (1h) y al final del ensayo (1140h) con el propósito de facilitar la visualización de los resultados. A pesar de que el semicírculo no se cierra por completo, se confirma lo observado en los diagramas de Bode para la mayoría de los recubrimientos, es decir, la disminución de la impedancia en las zonas de baja frecuencia tras 1140 horas de inmersión. Nuevamente, se evidencia un comportamiento estable en el recubrimiento depositado con un 33% de relación de flujo de nitrógeno al no cambiar significativamente sus curvas. También se aprecia que el sustrato (Figura 3-54g) sigue presentando mayor estabilidad, pues sus curvas en el diagrama de Nyquist se mantienen prácticamente iguales al inicio y al finalizar las 1140 horas de inmersión.

Figura 3-54. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno: (a) 23%, (b) 33%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 75%, (f) 100%, (g) el sustrato 316L, y comparativo de curvas representativas (h) a una hora y (i) después de 1140h.

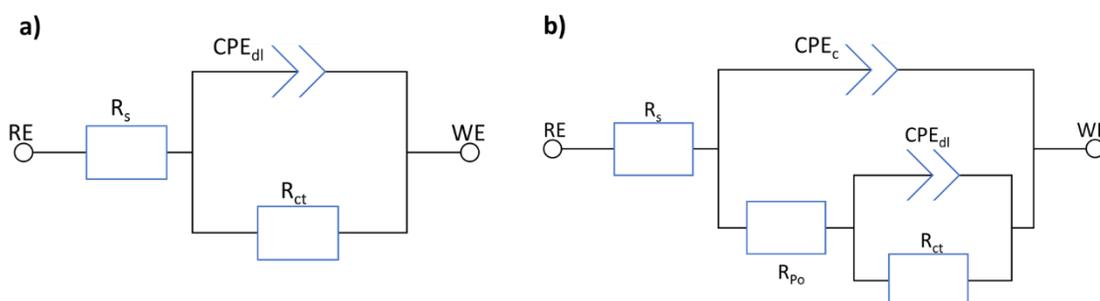


En Figura 3-54h y Figura 3-54i se muestra un comparativo de los diagramas de Nyquist del sustrato y de los recubrimientos depositados con el 23%, 33% y 75% de flujo de nitrógeno. En este diagrama se compran las curvas al inicio (1h) y al final del ensayo (1440). Se observa que en un principio las curvas de los recubrimientos depositados a 23%

y 33% sobresalen con respecto al sustrato, pero tras 1140 horas de inmersión ambas se reducen, donde el cambio en la muestra depositada con el 33% es menos pronunciado.

Con el propósito de mejorar la interpretación de los resultados arrojados por el ensayo EIS, se realizó el ajuste de los datos con el software Echem Analyst. La calidad del ajuste fue evaluada mediante el parámetro Chi cuadrado ( $\chi^2$ ) y se obtuvieron valores del orden de  $10^{-3}$ , lo cual es un indicador aceptable de correspondencia. También, se recurrió a la relación Kramers-Kroning para verificar los criterios de linealidad, estabilidad y causalidad de los datos experimentales de impedancia, donde se obtuvieron resultados satisfactorios.

Figura 3-55. Circuitos equivalentes de EIS utilizados para el análisis de (a) sustrato y (b) recubrimiento



Elaborado por el autor

A partir del ajuste de las curvas y con base en la literatura, se propusieron dos modelos para explicar el comportamiento de los recubrimientos y del sustrato frente al ensayo EIS (Figura 3-55 a y b). Los elementos que componen los modelos se identificaron como:  $R_s$  que representa la resistencia de la solución salina;  $R_{po}$ , que se asocia a la porosidad o defectos del recubrimiento que permiten o restringen el paso de iones a través del mismo;  $R_{ct}$  que se refiere a la resistencia de transferencia de carga del sistema sustrato-electrolito; y  $CPE_c$  y  $CPE_{dl}$  que son los elementos de fase constante del recubrimiento y de la doble capa, respectivamente. Se escogió un elemento de fase constante CPE en lugar de un capacitor ideal para no pasar por alto el efecto de las heterogeneidades de la superficie. El  $CPE_c$  modela la interfase recubrimiento-electrolito, representando el fenómeno capacitivo que se da entre ambos. Su valor puede relacionarse con la permitividad eléctrica

o constante dieléctrica del material.  $CPE_{dl}$  es el elemento de fase constante de la doble capa, que se da en el sistema al contacto del sustrato con el electrolito.

De acuerdo con la literatura, la impedancia de un elemento de fase constante (CPE), se define por expresión matemática (14) [118]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha}Q} \quad (14)$$

donde alfa ( $\alpha$ ) se denomina exponente de fase constante, cuyo valor se relaciona con la desviación del comportamiento de un capacitor ideal ( $0 < \alpha < 1$ ). Cuando  $\alpha=1$ ,  $Q$  tiene unidades de capacitancia ( $F/cm^2$ ); mientras que si  $\alpha \neq 1$ , las unidades de  $Q$  se toman como  $Ss^{\alpha}/cm^2$ . Para este trabajo, el valor de alfa en cada uno de los CPE modelados fue cercano a la unidad, entre 0.8 y 0.95, lo cual significa un comportamiento cercano al ideal, pero con algo de imperfecciones.

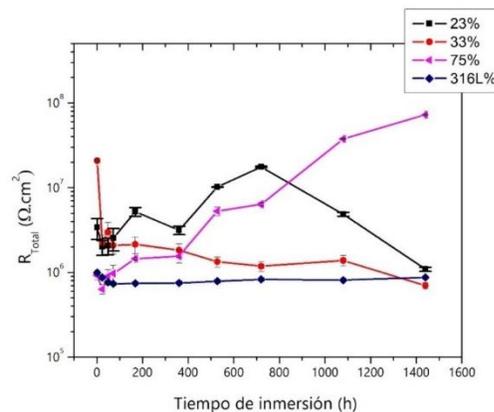
Tabla 3-15. Resultados de la  $R_{Total}$  de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno y según el tiempo de inmersión

Tiempo de inmersión (h)	$R_{Total}$ ( $M\Omega \cdot cm^2$ ) según relación de flujo de nitrógeno $N_2/(N_2+Ar)$ %						Sustrato 316L
	23%	33%	50%	60%	75%	100%	
1	3.4±0.9	20.8±0.4	16.2±0.3	1.3±0.2	0.92±0.11	4.7±0.6	0.99±0.06
24	2.0±0.4	2.2±0.5	2.9±0.8	0.49±0.04	0.63±0.08	2.1±0.9	0.87±0.05
48	2.1±0.5	3.0±0.9	2.1±0.4	0.50±0.06	0.89±0.19	2.3±1.1	0.76±0.04
72	2.5±0.8	2.1±0.5	1.8±0.3	0.53±0.08	0.97±0.25	1.3±0.3	0.73±0.03
168	5.2±0.6	2.1±0.5	1.5±0.3	0.54±0.13	1.45±0.04	3.5±0.6	0.74±0.03
360	3.1±0.3	1.8±0.3	1.3±0.2	0.27±0.05	1.6±0.3	2.4±0.3	0.75±0.04
528	10.2±0.1	1.3±0.2	1.2±0.2	0.16±0.02	5.3±0.6	2.8±0.6	0.79±0.04
720	17.5±0.4	1.2±0.2	1.3±0.2	0.18±0.02	6.4±0.3	3.5±0.3	0.83±0.04
1080	4.9±0.3	1.4±0.2	1.5±0.3	0.42±0.08	37.5±0.3	4.4±0.6	0.81±0.04
1440	1.1±0.1	0.7±0.06	1.1±0.3	0.59±0.06	72.4±0.3	4.3±0.4	0.87±0.03

La Tabla 3-15 presenta los resultados obtenidos para resistencia total  $R_{Total}$  del sistema ( $R_s+R_{ct}+R_{Po}$ ) a lo largo del tiempo de inmersión. En general, se encuentra que los recubrimientos inician con valores altos, pero después de 24h la mayoría empieza a

decaer. Esta caída se da por un proceso de estabilización del sistema debido a la interacción del recubrimiento con la solución salina. También puede obedecer a que el electrolito penetra el recubrimiento generando cambios en la interfaz. Sobresale dentro de los resultados la muestra depositada con una relación de flujo de 75%, ya que es la única que presenta un crecimiento sostenido de su resistencia total a lo largo del tiempo, en especial después de 720 horas de inmersión. El aumento en la resistencia indica una mayor dificultad del paso de los iones, que puede obedecer a la formación y crecimiento de una capa de óxido que dificulta las reacciones farádicas. Con respecto al sustrato, este muestra un valor bajo pero estable en su resistencia total a lo largo del tiempo de inmersión. Una situación similar se observa en la muestra depositada con el 33% de flujo de nitrógeno. La Figura 3-56 presenta curvas representativas de los datos de resistencia total obtenidos, donde se puede apreciar el crecimiento de la muestra depositada con 75% de relación de flujo y la estabilidad de la curva del acero 316L y de la muestra depositada con una relación del 33%.

Figura 3-56. Curvas representativas del comportamiento de  $R_{\text{total}}$  de acuerdo con el tiempo de inmersión



Igualmente, en la Tabla 3-16 están consignados los resultados del ajuste para el parámetro  $\text{CPE}_{\text{dl}}$ , de acuerdo con la relación de flujo de nitrógeno y del tiempo de inmersión. Todos los recubrimientos registraron un comportamiento creciente en el valor de este parámetro. Nuevamente, sobresale dentro del grupo el recubrimiento depositado con 75% de relación de flujo de nitrógeno, cuyos valores fueron los más elevados. En contraste con estos resultados, el sustrato y las muestras depositadas con 33% y 50% registraron valores bajos

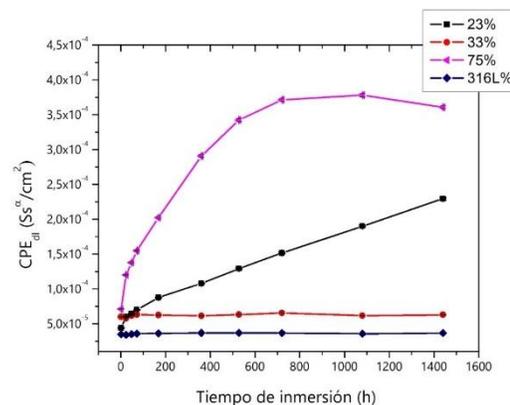
y estables de  $CPE_{dl}$  a lo largo del tiempo de inmersión. Orazem y Tribollet [118] han relacionado el cambio de la capacitancia con la redistribución de las cargas en la interfase, donde intervienen factores como el tipo de iones, la rugosidad del material, el potencial del electrodo, o la formación de capas de óxido. Incluso algunos autores han indicado que mayores valores de resistencia y menores valores de  $CPE_{dl}$  son característicos de una superficie con mejores propiedades frente a la corrosión [119].

Tabla 3-16. Resultados de la  $CPE_{dl}$  de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno, según el tiempo de inmersión

Tiempo de inmersión (h)	$CPE_{dl}$ ( $Ss^{\alpha}/cm^2 \times 10^{-6}$ ) según relación de flujo de nitrógeno $N_2/(N_2+Ar)$ %						Sustrato 316L
	23%	33%	50%	60%	75%	100%	
1	43.8±0.3	60.0±0.4	52.3±0.3	75.6±0.5	71±0.5	85.6±0.6	35.0±0.2
24	60.1±0.4	57.9±0.3	57.2±0.4	102±1	120±1	109±1	34.0±0.2
48	64.0±0.4	61.6±0.4	61.9±0.4	133±1	138±1	119±1	34.9±0.2
72	70.1±0.5	63.1±0.4	63.3±0.4	166±1	155±1	109±1	35.7±0.2
168	87.7±0.6	62.5±0.5	67.5±0.4	261±2	203±1	119±1	36.2±0.2
360	108±1	61.3±0.3	77.8±0.5	374±3	291±2	145±1	36.8±0.2
528	129±1	63.1±0.4	85.8±0.6	372±3	343±2	160±1	36.9±0.2
720	152±1	65.6±0.3	91.1±0.6	357±2	371±2	165±1	36.7±0.2
1080	190±1	61.6±0.5	91.6±0.6	244±2	378±3	172±1	35.6±0.2
1440	229±2	62.9±0.4	92.5±0.6	202±1	361±2	178±1	36.6±0.2

La Figura 3-57 muestra el comportamiento de  $CPE_{dl}$  del sustrato y algunas muestras representativas a lo largo del tiempo del ensayo.

Figura 3-57 Comportamiento de  $CPE_{dl}$  según el tiempo de inmersión



Los resultados obtenidos en el ajuste para los elementos del recubrimiento ( $R_{Po}$  y  $CPE_C$ ) se encuentran consignados en la Tabla 3-17 y la Tabla 3-18, respectivamente. El ajuste arrojó valores de  $R_{Po}$  muy similares, que se ubican en un promedio total de  $13 \pm 1 \Omega \text{cm}^2$ , lo cual se considera un valor bajo, para el presente trabajo. Por otra parte, se observó que el parámetro  $CPE_C$ , registra un valor promedio inicial de  $240 \pm 40 \text{ Ss}^a/\text{cm}^2$  para todas las muestras. Sin embargo, este valor decrece considerablemente a un promedio de  $80 \pm 7 \text{ Ss}^a/\text{cm}^2$  después de 24 horas de inmersión. Por lo general, la caída del valor de la capacitancia en las primeras 24 horas de inmersión se asocia con el cambio en la constante dieléctrica de la película, debido a la penetración de la solución en el recubrimiento. La absorción de agua se puede manifestar de varias maneras en el ensayo EIS, sin embargo, la técnica más abordada es el seguimiento de la capacitancia del recubrimiento debido a los cambios en la permitividad eléctrica de este.

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \tag{15}$$

Tabla 3-17. Resultados de la  $R_{Po}$  de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno y según el tiempo de inmersión

Tiempo de inmersión (h)	$R_{Po}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) según relación de flujo de nitrógeno $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{Ar})$ %					
	23%	33%	50%	60%	75%	100%
1	14.1±0.4	13.1±0.3	14.9±0.4	14.3±0.3	13.7±0.3	14.4±0.4
24	14±2	13±2	14.3±0.4	15±2	14±2	13.8±0.3
48	15±2	14±2	14.1±0.4	15±2	14±2	13.4±0.3
72	14±2	13±2	14±0.3	15±2	13±2	11.3±0.3
168	12±1	12±2	14±0.3	14±2	12±2	12.9±0.3
360	14±2	13±2	14.1±0.3	14±2	13±2	12.4±0.3
528	12±2	12±2	11.1±0.3	13±2	13±2	12.3±0.3
720	13±1	12±2	11±2	14±2	13±2	12±2
1080	12±2	12±2	10±1	13±2	13±2	12±2
1440	13±2	12±1	10±1	14±2	13±1	11±1

Tabla 3-18. Resultados de la  $CPE_c$  de los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno, según el tiempo de inmersión

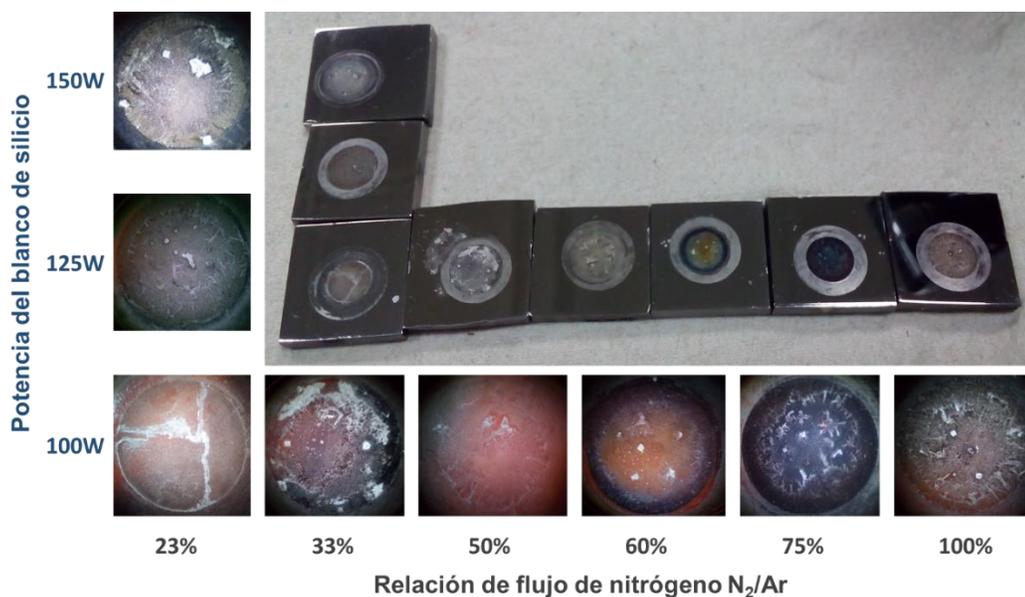
Tiempo de inmersión (h)	$CPE_c$ ( $Ss^0/cm^2 \times 10^{-9}$ ) según relación de flujo de nitrógeno $N_2/(N_2+Ar)$ %					
	23%	33%	50%	60%	75%	100%
1	204±13	213±14	191±13	263±14	276±15	286±16
24	79±21	82±22	75±20	73±20	76±21	77±22
48	75±20	77±23	76±20	70±19	77±20	77±21
72	74±22	76±23	73±22	69±20	77±22	77±23
168	90±22	89±27	87±26	67±24	83±25	83±26
360	73±23	71±25	71±24	68±21	75±22	74±23
528	74±24	94±26	91±23	77±23	83±24	83±25
720	90±21	86±25	86±20	78±21	83±21	85±22
1080	82±24	82±27	76±23	74±24	78±25	80±24
1440	84±21	102±26	93±20	80±19	89±21	84±25

Es común observar en los ensayos de EIS de materiales recubiertos la formación de dos semicírculos completos a través del diagrama de Nyquist. El primer semicírculo, ubicado más cerca al origen, refleja el efecto de la resistencia de poro y la capacitancia en la interfaz recubrimiento-electrolito. El segundo corresponde al efecto de la resistencia de carga y la capacitancia de doble capa. Gracias a la formación de estas dos figuras, es posible identificar y cuantificar con mayor precisión la resistencia de poro y la resistencia de transferencia de carga. No obstante, en la presente investigación, el diagrama de Nyquist tan solo revela un semicírculo incompleto (Figura 3-54), lo cual dificulta hallar un valor preciso para la resistencia de poro. De acuerdo con Lasia [120], la ausencia de los dos semicírculos puede obedecer a factores como: i) bajas concentraciones de especies electro-activas, ii) influencia del potencial del electrodo o iii) muy bajas o muy altas porosidades en el recubrimiento. Con respecto a este último factor, es importante aclarar que cuando la porosidad es muy baja, el semicírculo que se dibuja responde a los parámetros  $R_{Po}$  y  $CPE_c$  que son característicos del recubrimiento. Por otra parte, cuando la porosidad es muy alta, el semicírculo que se dibuja refleja los parámetros  $R_{ct}$  y  $CPE_{dl}$  que son característicos del sustrato.

Teniendo en cuenta que el análisis superficial de los recubrimientos y de su sección transversal no mostró fracturas o poros en la superficie (ver Figura 3-42 y Figura 3-43), y

que, a lo largo del tiempo de inmersión no se visualizó la conformación de un semicírculo en el diagrama de Nyquist, se puede asumir que la porosidad se mantuvo en estado estable. En otras palabras, con base lo expresado por Lasia [120], es posible que la curva que se está dibujando en el diagrama de Nyquist corresponda a los parámetros  $R_{Po}$  y  $CPE_C$ . No obstante, para poder asegurar esta suposición, es necesario realizar otros trabajos de investigación donde se analicen con mayor detalle los efectos de la concentración de la solución y del potencial del ensayo, lo cual está fuera del alcance de la presente investigación. Vale la pena mencionar que los resultados de todos los experimentos de confirmación fueron consistentes entre sí.

Figura 3-58. Aspecto superficial de las muestras al finalizar 1400h de inmersión. Se observa la acumulación de material sobre la zona de contacto con la solución de NaCl. Igualmente, el cambio en su coloración se relaciona con la formación de óxidos de tungsteno.



Por último, en la Figura 3-58 se puede visualizar el aspecto huella que dejó la solución de NaCl sobre las muestras luego de 1440 horas de inmersión. En estas imágenes se observa la acumulación de un material que registra varios colores: azul oscuro, amarillo, violeta y café (marrón). De acuerdo con la literatura [121], estos colores son característicos del óxido de tungsteno con diferentes estequiometrías como:  $WO_3$  (amarillo),  $WO_{2.9}$  (azul oscuro),  $WO_{2.7}$  (violeta) y  $WO_2$  (marrón). De igual manera, es importante mencionar que, tras 1140

horas de inmersión, no se detectaron daños en la superficie de los recubrimientos, tales como delaminación o picadura. También se resalta que los resultados obtenidos por el ensayo de polarización potenciodinámica fueron consistentes con los resultados arrojados por el ensayo de EIS, donde el recubrimiento depositado con un 33% de flujo de nitrógeno registró los mejores resultados. Sin embargo, se confirma que el comportamiento del sustrato sigue siendo mejor que el de los recubrimientos.

### 3.5.2 Recubrimientos de TiWSiN en condición óptima variando la potencia del blanco de silicio

Se depositaron dos recubrimientos adicionales ajustando la potencia del blanco de silicio a 125W y 150W partiendo de las condiciones óptimas identificadas en el apartado 3.4.7 (página 125). Al igual que los recubrimientos del apartado inmediatamente anterior, estas muestras fueron caracterizadas en composición, microestructura, morfología, adherencia, propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas. A continuación, se presentan los resultados.

#### Análisis de composición química

En la tabla 3-19 se consignan los resultados de composición de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio. Se aprecia claramente el incremento en la composición del silicio desde 3.8 %.at hasta 9.8 %.at, al aumentar la potencia del blanco.

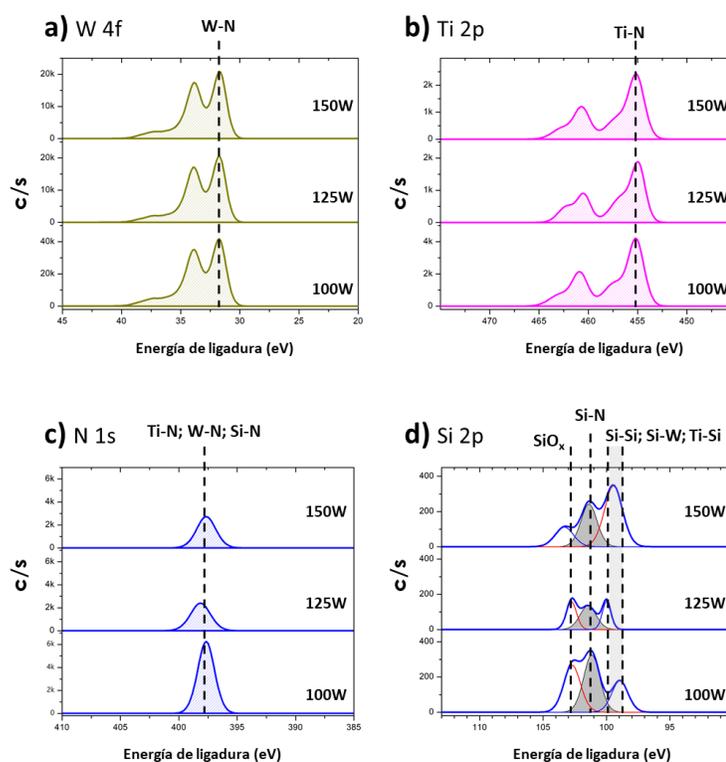
Tabla 3-19. Composición de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio

Potencia blanco de Si	N (%.At)	Ti (%.At)	Si (%.At)	W (%.At)
100 W	22±1	7±2	4±0.4	42±3
125 W	21±1	6±1	4.5±0.2	45±3
150 W	22±1	8±2	10±1	45±3

A pesar de incrementar en tan solo 25W la potencia, se aprecia que el incremento en la composición no es lineal. Además, se observa que la composición de nitrógeno se mantuvo

relativamente constante alrededor de  $21.6 \pm 0.8\% \text{at}$ , el titanio de  $7 \pm 1\% \text{at}$  y el tungsteno de  $44 \pm 2\% \text{at}$ . El porcentaje de impurezas de carbono y oxígeno encontrado en todos los recubrimientos fue de  $12 \pm 4\%$  y  $10 \pm 3\%$ , respectivamente.

Figura 3-59. Espectros XPS de alta resolución depositados en condiciones óptimas variando la potencia del blanco de silicio. A diferencia de los espectros analizados con anterioridad, no se aprecia un desplazamiento significativo en las energías de ligadura. Con el aumento de la potencia, el pico asociado a Si-Si, Si-W y Ti-Si se incrementa con comparación con el de Si-N.



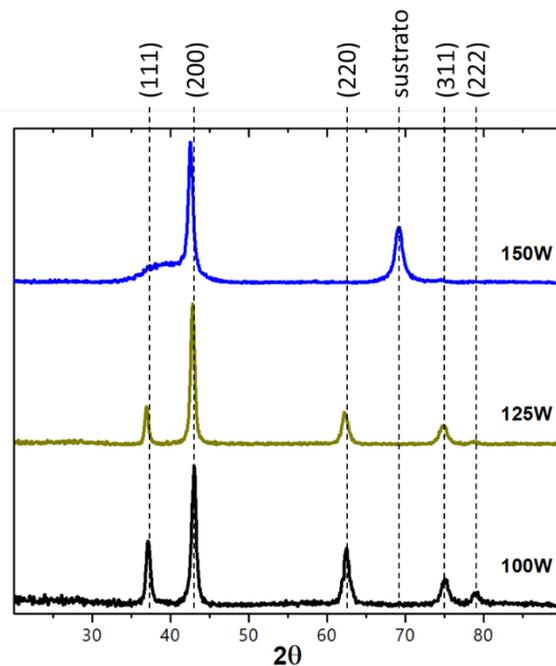
La Figura 3-59 muestra los espectros XPS de alta resolución de los recubrimientos depositados en condiciones óptimas variando la potencia del blanco de silicio. No se observan cambios importantes en las energías de ligadura de los picos principales de los espectros de W 4f ( $31.75 \pm 0.05 \text{ eV}$ ), Ti 2p ( $455 \pm 0.1 \text{ eV}$ ) y N 1s ( $397.68 \pm 0.04 \text{ eV}$ ); lo cual es consistente con los resultados observados en apartados anteriores. Estos valores de energía de ligadura están asociados a compuestos de  $\text{TiN}_x$  ( $x < 1$ ) y/o  $\text{W}_2\text{N}$  [75,76]. El ajuste del espectro de silicio Si 2p, por su parte, muestra tres picos similares a los observados en los recubrimientos obtenidos previamente. Los valores de energía de ligadura encontrados

han sido asociados a  $\text{SiNO}_x$  ( $102.5 \pm 0.2$  eV) [75],  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $101.5 \pm 0.2$  eV) [75] y compuestos W-Si, Si-Si o Ti-Si ( $99.3 \pm 0.4$  eV) [48,49,78].

### Análisis de microestructura

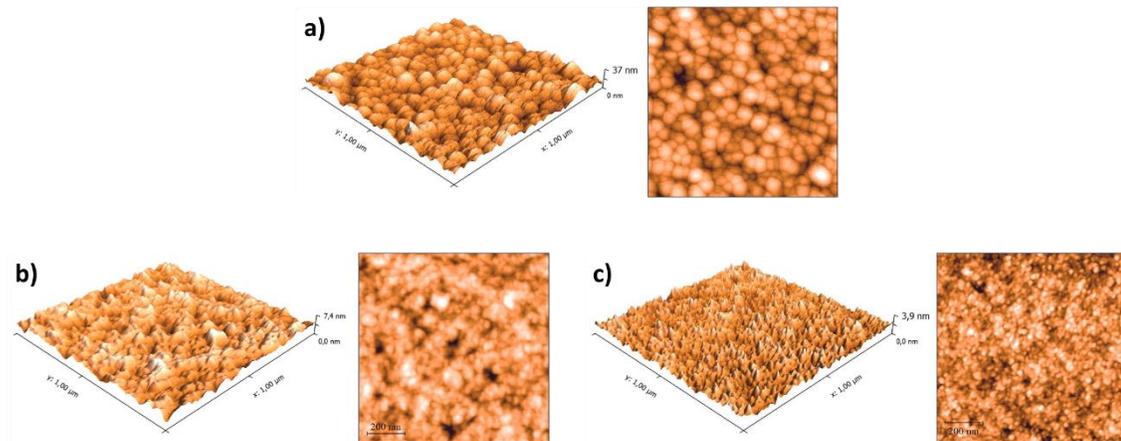
Los recubrimientos presentaron la misma estructura cristalina FCC tipo NaCl de las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno del apartado anterior (Figura 3-60). Sin embargo, en este caso se observó que los picos correspondientes a los planos cristalográficos (220), (311) y (222) empezaron a desaparecer del patrón con el aumento de la potencia del blanco, lo cual evidencia cambios en la cristalinidad del material. También se evidenció que, cuando el blanco de silicio tiene una potencia de 150W, la base de patrón de difracción se empieza a distorsionar en la región comprendida entre  $35^\circ$  y  $45^\circ$   $2\theta$ . Este comportamiento indica la formación de una fase amorfa. Adicionalmente, no se encontraron picos de difracción relacionados con compuestos de WSi, TiSi o SiN. Por lo que se presume que estos compuestos no se formaron o se encuentran en estado amorfo.

Figura 3-60. Patrones de difracción en condiciones óptimas variando la potencia del blanco de silicio. Se aprecia una estructura cristalina tipo FCC-NaCl, cuyos picos característicos empiezan a desaparecer con la adición de silicio.



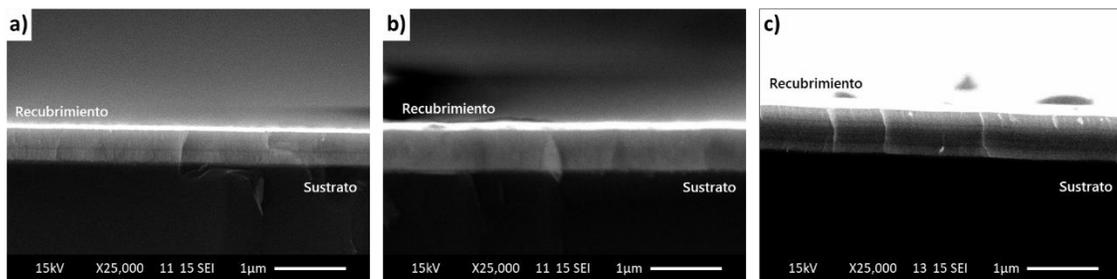
Análisis de morfología

Figura 3-61. Imágenes AFM de la topografía superficial de las muestras variando la potencia del blanco de silicio: (a) 100W, (b) 125W, y (c) 150W.



La morfología de este grupo de muestras (Figura 3-61) se caracterizó por un refinamiento pronunciado de los domos con el aumento en la potencia del blanco de silicio. Se percibe que esta variable tiende a promover la desaparición de los domos cambiando significativamente la topografía de los recubrimientos.

Figura 3-62. Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio: (a) 100W, (b) 125W, (c) 150W



Adicionalmente, la Figura 3-62 presenta imágenes SEM de la sección de transversal de los recubrimientos obtenidos. Se puede apreciar que inicialmente aparece un recubrimiento caracterizado por un crecimiento columnar, que se va desvaneciendo con el aumento de la potencia del blanco de silicio. Ese fenómeno también fue observado en la morfología de las muestras depositadas en el equipo de la Universidad Nacional (apartado

3.3.3, página 92 ). Este comportamiento se atribuye al efecto de bloqueo en el crecimiento del grano que genera el incremento del contenido de silicio, el cual, en combinación con el nitrógeno, forman nitruro de silicio amorfo [49,97].

### Propiedades mecánicas

La Tabla 3-20 consigna los resultados de las propiedades mecánicas de las muestras fabricadas variando la densidad de potencia del blanco de silicio a partir de las condiciones óptimas. Se encontró que la muestra depositada con 125W registró los valores más altos de H y E. También, su límite de deformación elástica se ubicó por encima de 0.12 y su resistencia a la deformación plástica en  $0.29 \pm 0.05$  GPa, los cuales son valores muy próximos a los que se obtuvieron en las muestras del apartado inmediatamente anterior. Es de resaltar que, con el aumento de la potencia del blanco a 150W se presenta una caída importante en los valores de las propiedades mecánicas. Esta caída en las propiedades mecánicas obedece principalmente al surgimiento de una fase amorfa blanda de nitruro de silicio. Como ya ha sido explicado previamente, este comportamiento obedece a la afinidad que tienen los elementos nitrógeno y silicio para combinarse, debido a su baja entalpía de formación.

Tabla 3-20. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiWSiN depositados variando la potencia del blanco de silicio

Potencia Blanco Si	Propiedades mecánicas			
	H (GPa)	E (GPa)	H/E ( $10^{-1}$ )	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (GPa)
100W	$18 \pm 3$	$136 \pm 6$	$1.3 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.2$
125W	$20.6 \pm 0.8$	$173 \pm 4$	$1.2 \pm 0.1$	$0.29 \pm 0.05$
150W	$16.3 \pm 0.7$	$172 \pm 3$	$0.95 \pm 0.06$	$0.15 \pm 0.02$

### Propiedades tribológicas

La Figura 3-63 presenta las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio. En comparación con la muestra depositada a

100W, existe menor afectación sobre la superficie al aumentar la potencia del blanco. Las fallas detectadas corresponden principalmente a fracturas sobre la huella, con poco desprendimiento de material del recubrimiento y, en algunos casos, acompañamiento de material particulado (debris). En cuanto al par tribológico, el mejor desempeño frente al ensayo se observa con la esfera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En contraste, los peores resultados se obtuvieron con las esferas de acero 440C y de  $\text{ZrO}_2$ , como ocurrió con las muestras del apartado inmediatamente anterior. En la Figura 3-64 se muestra el mapa de desgaste de acuerdo con la potencia del blanco de silicio y el par tribológico utilizado para el ensayo. Se confirma que, en promedio, los mejores resultados corresponden a las muestras depositadas con una potencia de 125W.

Figura 3-63. Huella de desgaste según el par tribológico y la potencia del blanco de silicio

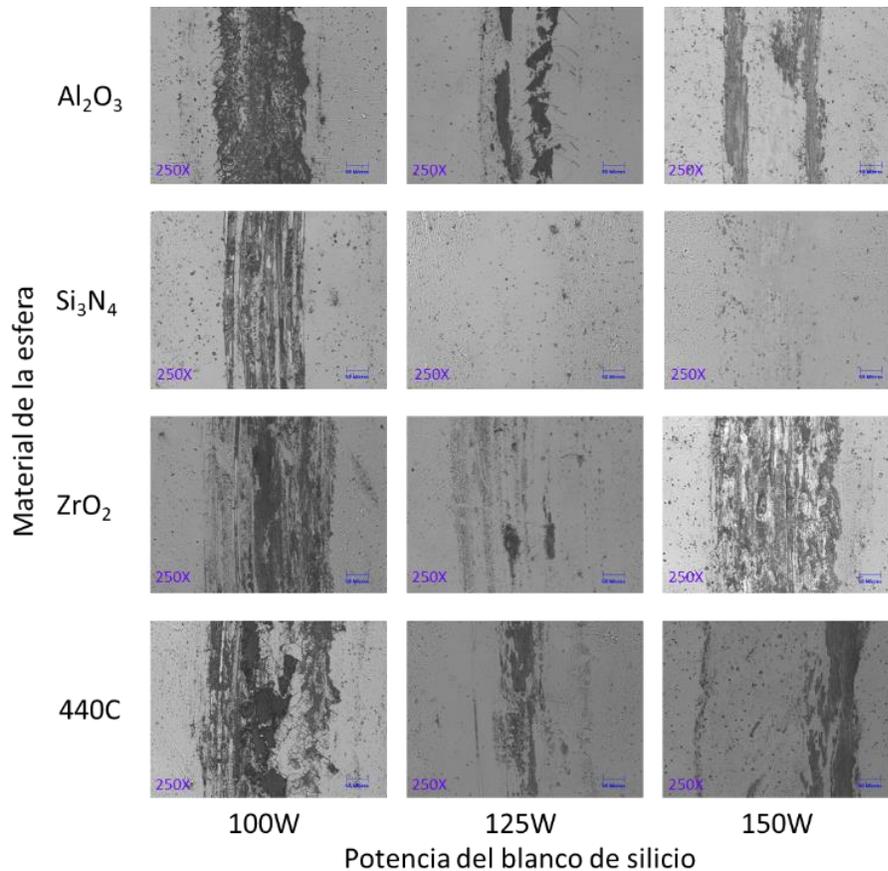


Figura 3-64. Mapa del desgaste según el par tribológico de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio.

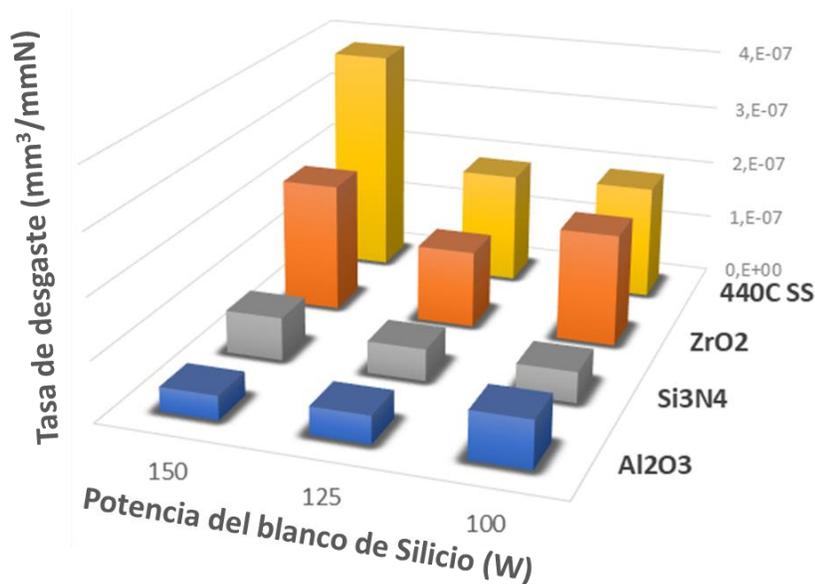
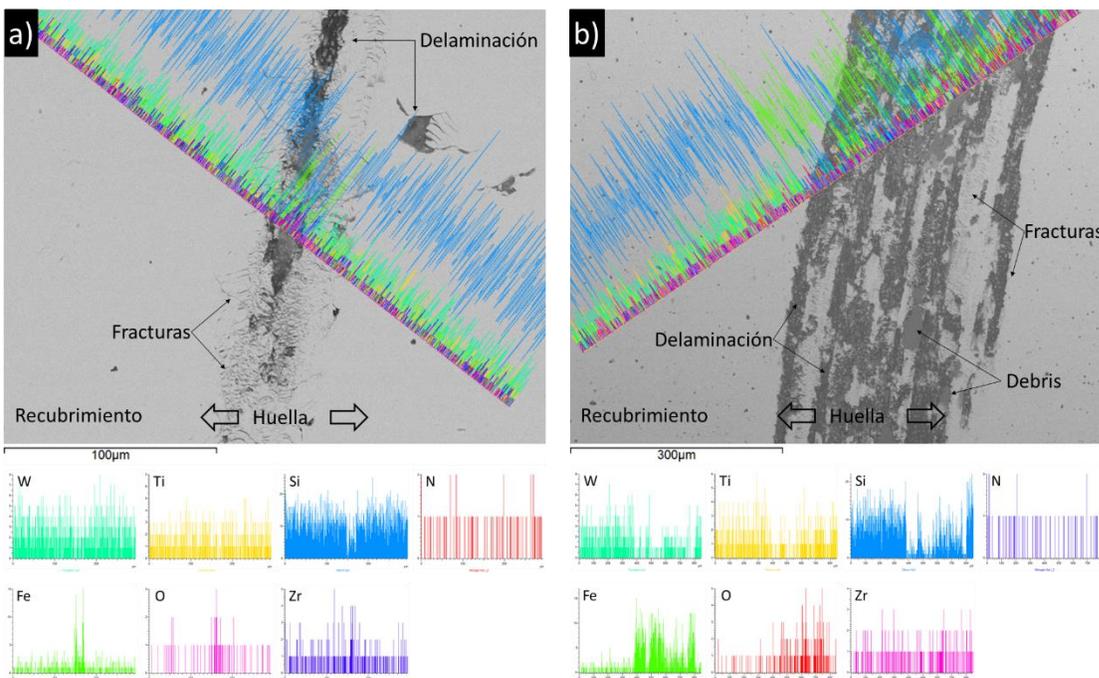


Figura 3-65. Mapa de composición de las huellas de desgaste realizadas con el par tribológico de  $\text{ZrO}_2$  sobre las muestras depositadas con una potencia del blanco de silicio de: (a) 125W y (b) 150W.



El análisis por SEM-EDS de las huellas de desgaste (Figura 3-65) revela un mecanismo similar al obtenido con las muestras depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno. En otras palabras, se detecta la formación de grietas y delaminación en la superficie del material, con acumulación de material particulado (debris) a lo largo de la huella. La composición indica igualmente alto contenido de oxígeno sobre el material particulado. Como ya ha sido expresado en otros apartados, estos óxidos se generan por factores ambientales como la presencia de vapor de agua, oxígeno u otros elementos que pueden llegar a la superficie durante su manipulación. La temperatura generada durante el ensayo por la fricción en la zona de contacto de ambos cuerpos favorece la formación de los óxidos. En una primera etapa del ensayo, los óxidos presentes conforman una capa intermedia entre la bola y la superficie, que sirve como lubricante sólido y que facilita el deslizamiento.

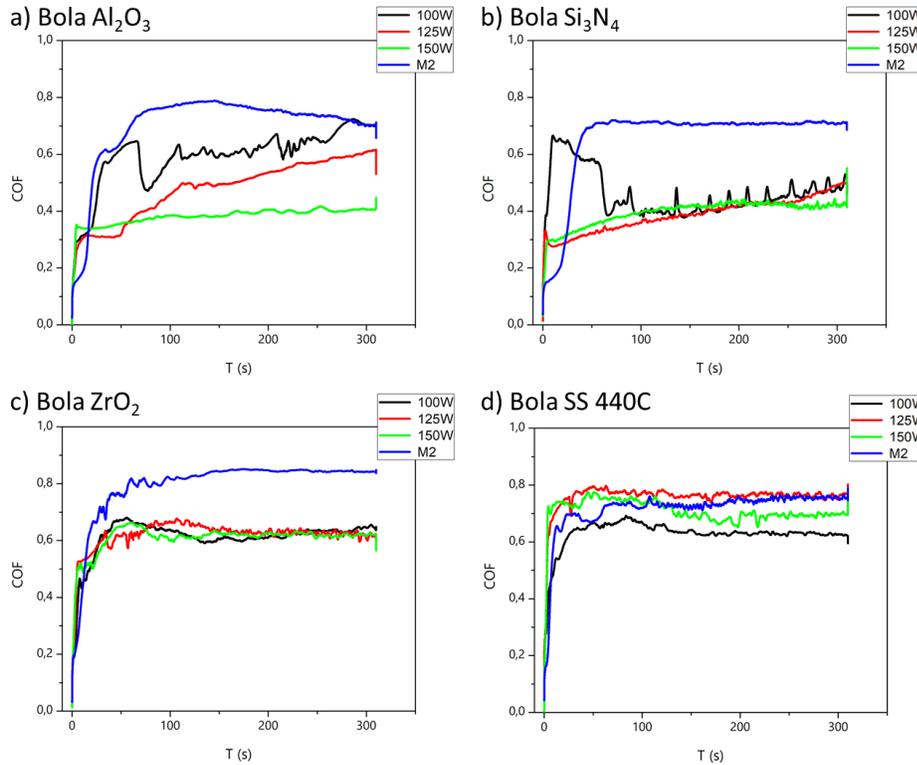
Tabla 3-21. Resultados del coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos según la potencia del blanco de silicio y el par tribológico

Potencia blanco de Si	COF según par tribológico				Promedio según potencia
	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	440C	
100 W	0,69±0,04	0,48±0,05	0,64±0,04	0,63±0,02	0,61±0,09
125 W	0,59±0,09	0,46±0,03	0,62±0,04	0,76±0,05	0,61±0,12
150 W	0,40±0,05	0,42±0,06	0,62±0,06	0,70±0,08	0,53±0,15
Sustrato	0,72±0,05	0,71±0,05	0,84±0,02	0,76±0,04	0,76±0,06
Promedio por par tribológico	0,6±0,14	0,52±0,13	0,68±0,11	0,71±0,06	

En la Tabla 3-21, se consignan los resultados del coeficiente de fricción de las muestras en función del par tribológico. Se evidencia que el coeficiente de fricción de todos los recubrimientos estuvo por debajo del registrado por el sustrato. También se aprecia que los recubrimientos que presentaron mejores resultados corresponden a aquellos depositados con una potencia de 125W y 150W. Esto sugiere que la adición de una cantidad reducida de silicio puede mejorar el desempeño tribológico del material, por lo menos, con respecto a los pares tribológicos analizados en este trabajo. Se resalta que el coeficiente de fricción más bajo se obtuvo con la esfera de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mientras que el más alto fue con la esfera de acero 440C. Para una mejor apreciación de los resultados, en la Figura

3-66 se presenta el comparativo de las curvas del coeficiente fricción de los recubrimientos según el par tribológico utilizado.

Figura 3-66. Curvas de coeficiente de fricción (COF) según el par tribológico de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio.



### Ensayo de adherencia

La Tabla 3-22 contiene los resultados de carga crítica calculados a partir del ensayo de adherencia. En este conjunto, las muestras depositadas con una potencia de 125W dieron evidencia de mejor adherencia. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en el ensayo de desgaste (Figura 3-64), y con las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$  consignadas en la Tabla 3-20. La Figura 3-50 presenta imágenes obtenidas por microscopía óptica de la huella de rayado realizada sobre los recubrimientos fabricados con diferentes potencias del blanco de silicio. La muestra fabricada con una potencia de 125W muestra un comportamiento muy similar en las dos primeras etapas al registrado por las muestras depositadas con diferentes relaciones de flujo de nitrógeno (Figura 3-49), es decir, en una

primera etapa aparece una falla tipo *conformal crack*, seguida de una falla tipo *buckling crack*. Es importante mencionar que en estas muestras no se observó el fenómeno de delaminación. Por el contrario, la muestra depositada con una potencia de 150W presentó un patrón tipo Chevron o de espina en  $L_{C1}$ . Este tipo de falla se caracteriza por la proyección de las grietas desde el centro hacia afuera de la huella y hacia delante del indentador. De acuerdo con la norma ASTM C1624 [116], este tipo de grieta se relaciona con una falla cohesiva del material. En  $L_{C2}$ , la muestra presentó una falla *buckling crack* y finalmente la delaminación.

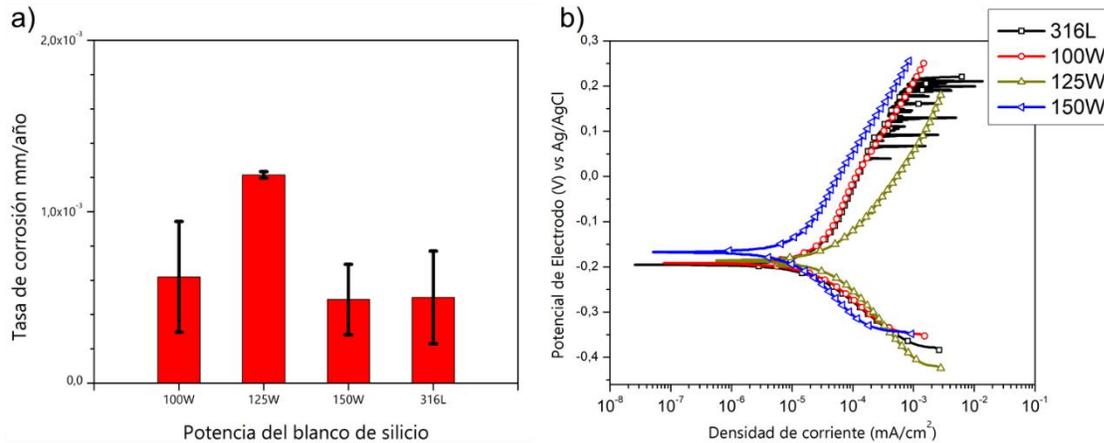
Tabla 3-22. Resultados del ensayo de adherencia para los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio

Potencia blanco de Si	Carga Crítica (N)		
	$L_{C1}$	$L_{C2}$	$L_{C3}$
100W	$7.6 \pm 0.3$	$17.4 \pm 0.2$	$36.4 \pm 0.6$
125W	$11.5 \pm 0.2$	$18.7 \pm 0.2$	
150W	$6.2 \pm 0.2$	$25.9 \pm 0.4$	$29.8 \pm 0.6$

### Propiedades electroquímicas

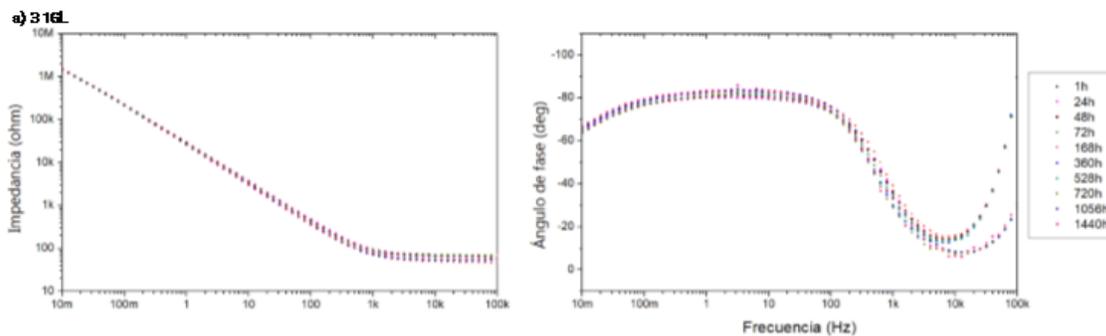
La Figura 3-67a presenta el comparativo de las tasas de corrosión de los recubrimientos que fueron depositados variando la potencia del blanco de silicio. Se observa que el recubrimiento depositado con una potencia de 125W registra la mayor tasa. En la Figura 3-67b, se muestra el comparativo de las curvas de polarización de estos recubrimientos. Aunque todas están muy cerca, se observa que la curva correspondiente al recubrimiento depositado con 125W (color verde) se ubica más hacia a la derecha, lo que indica una mayor densidad de corriente en el proceso que el resto. Con el aumento de la potencia del blanco de silicio, se observa una tendencia hacia la reducción de la tasa de corrosión. Este comportamiento obedece a la presencia de una fase amorfa de  $Si_3N_4$ , la cual dificulta el movimiento de los iones por el carácter covalente de sus enlaces atómicos.

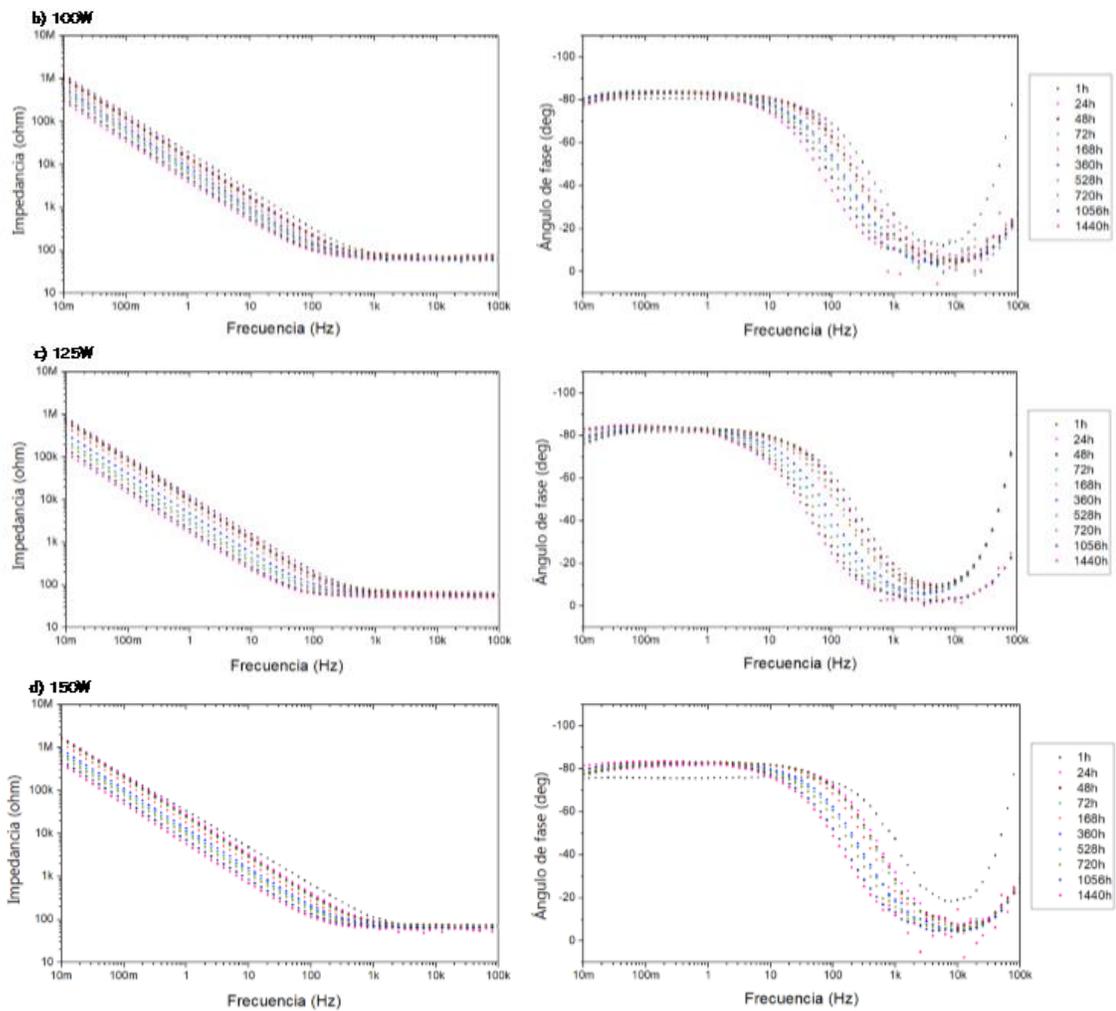
Figura 3-67. Resultados del ensayo de polarización potenciodinámica de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio: (a) tasa de corrosión y (b) curvas de polarización.



La Figura 3-68 muestra los diagramas de Bode de las muestras depositadas variando la potencia del blanco de silicio. Al igual que los recubrimientos depositados con diferentes relaciones de flujo de nitrógeno, se puede apreciar el desplazamiento de las curvas hacia bajas frecuencias. El mayor desplazamiento se observa en el recubrimiento depositado con una potencia de 125W. Además, se aprecia mayor dispersión de los datos en las zonas de alta frecuencia a medida que aumenta del tiempo de inmersión. Esto se traduce en cambios en la respuesta del recubrimiento. Además, se observa en los diagramas que el comportamiento del sustrato sigue siendo mejor que el de los recubrimientos depositados variando potencia del blanco de silicio, pues es el que presenta mayor estabilidad y no es superado por los recubrimientos.

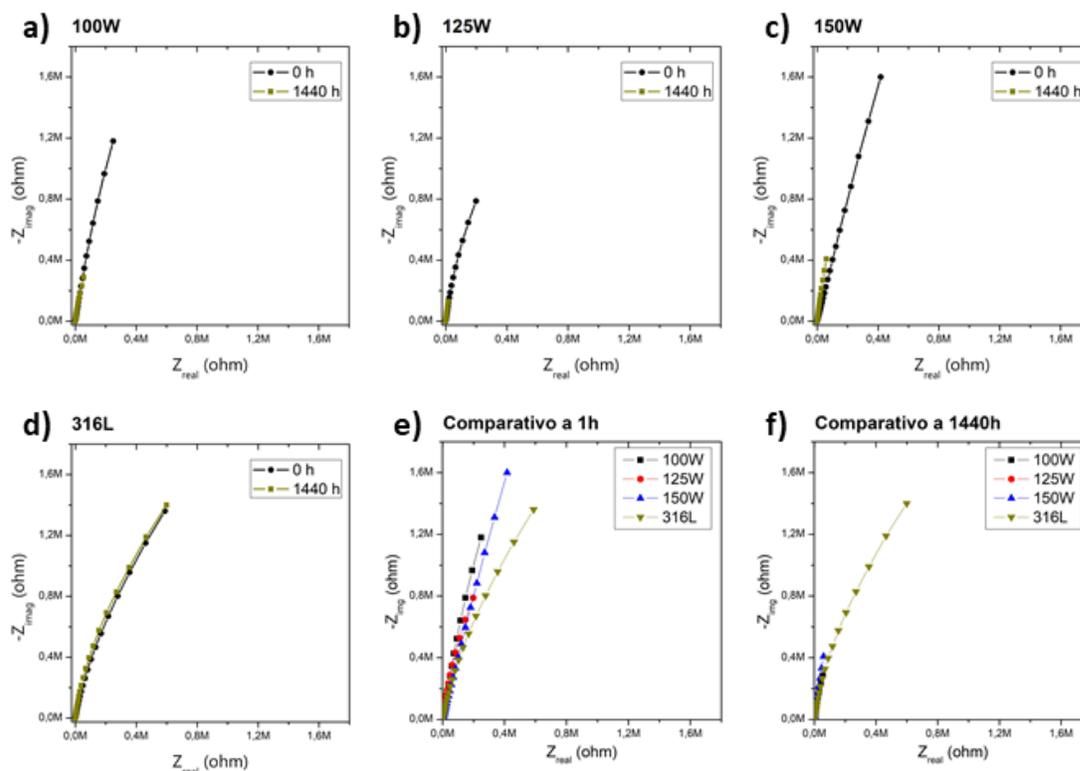
Figura 3-68. Diagramas de Bode de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio: (a) 316L, (b) 100W, (c) 125W y (d) 100W.





Los diagramas de Nyquist no muestran algún tipo de semicírculo, únicamente se observa la caída del valor de la impedancia para todos los recubrimientos luego de 1140 horas de inmersión (Figura 3-69). Este comportamiento es similar al observado en los recubrimientos depositados con diferentes relaciones de flujo de nitrógeno. La Figura 3-69 e-f presenta el comparativo de los diagramas de Nyquist del sustrato y de los recubrimientos, al inicio (1h) y al final del ensayo (1440h). En el inicio del ensayo, la mejor respuesta la ofrece el recubrimiento depositado con 150W de potencia del blanco de silicio, mientras que el menor valor lo registra el recubrimiento depositado con 125W. Tras 1140 horas de inmersión, la impedancia de todos los recubrimientos decae de manera significativa y solamente el sustrato se mantiene estable.

Figura 3-69. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio: (a) 100W, (b) 125W, (c) 150W, (d) el sustrato 316L, y comparativo de las curvas (e) a una hora y (f) después de 1140h.



Al igual que con los recubrimientos depositados variando la relación de flujo de nitrógeno, los datos obtenidos para este grupo también fueron ajustados aplicando el modelo de la Figura 3-55. Los valores de los parámetros  $R_{Total}$ ,  $CPE_{dl}$ ,  $R_{Po}$  y  $CPE_c$  se presentan en la Tabla 3-23, Tabla 3-24, Tabla 3-25 y Tabla 3-26, respectivamente. Sobresale dentro de los resultados el comportamiento de la resistencia total de los recubrimientos depositados con 150W, el cual es muy similar al del sustrato. Sin embargo, luego de 1080 horas de inmersión se registra un incremento de cincuenta veces, lo que indica cambios en la interfase que dificultan las reacciones farádicas al reducir el movimiento de iones.

Tabla 3-23. Resultados de  $R_{Total}$  de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión.

Tiempo de inmersión (h)	$R_{Total}$ ( $M\Omega\cdot cm^2$ ) según la potencia del blanco de silicio			Sustrato 316L
	100W	125W	150W	
1	3.4±0.9	1.8±0.4	4.9±1.4	0.99±0.06
24	2.0±0.4	1.1±0.2	3.1±0.5	0.87±0.05
48	2.1±0.5	1.1±0.2	2.8±0.5	0.76±0.04
72	2.5±0.8	1.0±0.2	2.6±0.4	0.73±0.03
168	5.2±0.6	1.6±0.3	2.3±0.4	0.74±0.03
360	3.1±0.3	1.3±0.6	2.2±0.6	0.75±0.04
528	10.2±0.1	0.6±0.2	2.1±0.7	0.79±0.04
720	17.5±0.4	27±5.1	2.1±0.4	0.83±0.04
1080	4.9±0.3	96±19	2.5±0.4	0.81±0.04
1440	1.1±0.1	133±21	105±20	0.87±0.03

Tabla 3-24- Resultados de la  $CPE_{dl}$  de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión.

Tiempo de inmersión (h)	$CPE_{dl}$ ( $Ss^{\alpha}/cm^2 \times 10^{-6}$ ) según la potencia del blanco de silicio			Sustrato 316L
	100W	125W	150W	
1	43.8±0.3	76.7±0.5	31.7±0.2	35.0±0.2
24	60.1±0.4	86.3±0.6	34.9±0.2	34.0±0.2
48	64.0±0.4	94.1±0.6	37.4±0.2	34.9±0.2
72	70.1±0.5	101.4±0.7	40.5±0.3	35.7±0.2
168	87.7±0.6	130.1±0.8	51.9±0.3	36.2±0.2
360	108±1	193±1	71.9±0.5	36.8±0.2
528	129±1	268±2	85.8±0.6	36.9±0.2
720	152±1	335±2	102±1	36.7±0.2
1080	190±1	444±3	133±1	35.6±0.2
1440	229±2	542±4	164±1	36.6±0.2

Con respecto al parámetro  $CPE_{dl}$  los recubrimientos (Tabla 3-24) registraron un comportamiento creciente con el paso del tiempo. No obstante, este crecimiento fue menos pronunciado en el recubrimiento depositado con una potencia del blanco de 150W. El sustrato sigue siendo el que demuestra el menor crecimiento de este parámetro. De acuerdo con lo previamente expuesto, el cambio de la capacitancia se asocia con la

redistribución de las cargas en la interfase, donde intervienen factores como el tipo de iones, la rugosidad del material, el potencial del electrodo, o la formación de capas de óxido [118]. Teniendo en cuenta que mayores valores de resistencia y menores valores de  $CPE_{dl}$  son indicadores de una mejor resistencia a la corrosión [119], se puede decir que el recubrimiento depositado con 150W es el que registra un mejor comportamiento.

Los valores de  $R_{po}$  calculados para los recubrimientos fueron muy similares,  $13 \pm 1 \Omega\text{cm}^2$  (Tabla 3-25). Este valor se considera bajo teniendo en cuenta que los análisis SEM y AFM no mostraron defectos superficiales que indiquen alta porosidad de los recubrimientos. Una situación similar se dio con el parámetro  $CPE_c$  (Tabla 3-26), pues los diagramas de Nyquist no muestran la formación de dos semicírculos. Por este motivo, se sugiere para futuras investigaciones analizar el efecto de la concentración de la solución utilizada y experimentar con otros parámetros como el potencial del ensayo.

Tabla 3-25. Resultados de  $R_{Po}$  de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión

Tiempo de inmersión (h)	$R_{Po}$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ ) según la potencia del blanco de silicio		
	100W	125W	150W
1	14.1±0.4	14±0.4	14.5±0.3
24	14±2	14±0.3	14.6±2
48	15±2	13±0.3	14.7±1.9
72	14±2	14±0.4	14.2±2.1
168	12±1	13±0.3	13.3±1.7
360	14±2	13±0.3	13.8±2
528	12±2	12±0.3	12.7±1.7
720	13±1	12±1.7	12.9±1.7
1080	12±2	11±1.5	12.7±1.9
1440	13±2	10±1.2	11.7±2.2

Tabla 3-26. Resultados de la  $CPE_c$  de los recubrimientos depositados variando la potencia del blanco de silicio, según el tiempo de inmersión

Tiempo de inmersión (h)	$CPE_c$ ( $Ss^a/cm^2 \times 10^{-9}$ ) según la potencia del blanco de silicio		
	100W	125W	150W
1	204±13	240±15	251±15
24	79±21	245±14	72±21
48	75±20	265±15	73±20
72	74±22	237±14	71±22
168	90±22	265±15	81±22
360	73±23	261±16	73±22
528	74±24	279±17	83±24
720	90±21	85±26	82±23
1080	82±24	97±27	78±24
1440	84±21	107±27	76±29

Al comparar las imágenes de las huellas de corrosión en las muestras depositadas con diferentes potencias con las depositadas variando la relación de flujo de nitrógeno (Figura 3-58), se observa que no hay variaciones importantes en el color. Esto se traduce en una menor oxidación de los recubrimientos depositados con diferentes potencias del blanco de silicio después de 1440 horas de inmersión.



## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

Tras el análisis de los resultados obtenidos y con base en los objetivos planteados para la presente investigación se concluye lo siguiente:

- Los parámetros de depósito más importantes para la síntesis de los recubrimientos de TiWSiN sobre acero M2 y 316L en un proceso de co-sputtering son la potencia del blanco de silicio y el flujo de nitrógeno. No obstante, es importante lograr una relación de contenido de ambos elementos que permita la formación de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lo suficiente para mejorar las propiedades del material. En esta investigación en particular, las mejores condiciones depósito se lograron con una potencia de los blancos de tungsteno y titanio de 150W, potencia del blanco de silicio en 100W, relación de flujo de gases  $\text{N}_2/\text{Ar}=30\%$  que es equivalente a  $(\text{N}_2/\text{Ar}+\text{N}_2)=23\%$ , temperatura de proceso de  $350^\circ\text{C}$  y voltaje de bias de -50V.
- La microestructura de los recubrimientos que presentó los mejores resultados fue aquella compuesta por una fase cristalina tipo FCC de TiWN y una fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Se pudo identificar la fase amorfa gracias al análisis de composición química realizado por XPS, donde se observó el pico característico en el espectro de silicio. Por otra parte, esta estructura se caracterizó principalmente por un crecimiento de tipo columnar que presentaba un refinamiento en comparación con los recubrimientos con menores contenidos de nitrógeno o silicio. El crecimiento columnar se asocia al modo Volmer-Weber (VW), donde los átomos se agrupan en islas que crecen y se van juntando unas con otras. Al aumentar el contenido de nitrógeno en el proceso se presenta el refinamiento de las columnas debido a la reducción en la movilidad de los átomos adsorbidos sobre la superficie durante el proceso de sputtering.

- Se pudo demostrar que la adición de silicio al sistema TiWN mejora las propiedades mecánicas, alcanzándose durezas superiores a los 22 GPa. En cuanto a propiedades tribológicas, se pudo evidenciar en la mayoría de los casos, que los recubrimientos con una relación H/E mayor presentaban mejores resultados. El mecanismo de falla de los recubrimientos se caracterizó por la formación de una capa de óxido que funcionó como lubricante sólido. Luego de un periodo de tiempo el efecto de tensión y compresión ejercido por la bola producía fracturas sobre la película que posteriormente terminaba en el desprendimiento de partículas que afectaban aún más el desgaste abrasivo. No se pudo evidenciar un efecto significativo de desgaste adhesivo en los recubrimientos o transferencia del material de la bola a los recubrimientos. Los recubrimientos, en general, presentaron bajos coeficientes de fricción. Los resultados inferiores se lograron con altos contenidos de silicio o altos contenidos de nitrógeno. En cuanto a las propiedades electroquímicas, los recubrimientos no lograron grandes prestaciones con respecto al sustrato. Se pudo evidenciar que el alto contenido de silicio en los recubrimientos favorece su resistencia a la oxidación cíclica. Esto se atribuye principalmente al efecto de bloqueo en la difusión de los iones de la fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que se genera en el recubrimiento.

Se esperaba que con el método Taguchi y el análisis de la varianza ANOVA se obtuviera un recubrimiento con unas propiedades mecánicas superiores a las encontradas en las muestras fabricadas bajo las condiciones dadas por la matriz ortogonal. Sin embargo, no ocurrió de esa manera. Esto podría deberse a la sensibilidad de las propiedades del recubrimiento a alguna de las condiciones de depósito que no se pueden controlar completamente o a un efecto de interacción de variables. Quizás hubiese funcionado de una mejor manera la selección las condiciones del proceso que generaron el recubrimiento con la mejor propiedad y, a partir de tales condiciones, haber variado los parámetros de flujo de nitrógeno y potencia del blanco de silicio.

## 4.2 Recomendaciones

El método de Taguchi, utilizado en la parte experimental para la ubicación de la condición óptima de depósito arrojó resultados favorables. Gracias a la metodología aplicada, se pudo determinar que el bajo contenido de silicio y el alto contenido de nitrógeno producen recubrimientos que pueden ser utilizados en procesos industriales que requieran piezas con bajo coeficiente de fricción y resistencia a la fatiga térmica. No obstante, se sugiere para futuras investigaciones tener en cuenta el efecto de la interacción de las variables del proceso para alcanzar una mayor precisión en el establecimiento de las variables del proceso. En especial, se sugiere revisar la interacción existente entre la relación de flujo de nitrógeno y la potencia del blanco de silicio.

Dentro del alcance de este trabajo, se experimentó con la modificación de contenido de tungsteno, silicio y nitrógeno, mientras se mantuvo constante la potencia del blanco de titanio. Por este motivo es recomendable explorar en futuros trabajos el efecto del titanio a partir de las condiciones óptimas de depósito.

Se recomienda igualmente hacer una investigación con mayor énfasis en el mapa de desgaste de los recubrimientos, teniendo en cuenta cambios en las cargas, velocidades y pares tribológicos que ayuden a identificar mejores condiciones de operación de los recubrimientos.

---



## Bibliografía

- [1] J.-L. Vallés, I. Vergara, Tribología con nanomateriales, *Investig. Cienc.* (2008) 48–57.
- [2] K. Holmberg, Friction science saves energy, *VTT Impulse Mag.* (2009) 18–25.
- [3] J.C. Caicedo, L. Yate, J. Montes, Improving the physicochemical surface properties on AISI D3 steel coated with Ti-W-N, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 2947–2953. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.005>.
- [4] A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore, eds., *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, Springer and Business Media Inc, Dordrecht, 2004. <http://link.springer.com/10.1007/1-4020-2222-0> (accessed September 19, 2015).
- [5] T.E. Twardowski, *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*, DEStech Publications, Inc, 2007.
- [6] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, in: A. Cavaleiro, J.T.M.D. Hosson (Eds.), *Nanostructured Coat.*, Springer New York, 2006: pp. 407–463. [http://link.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/chapter/10.1007/978-0-387-48756-4\\_10](http://link.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/chapter/10.1007/978-0-387-48756-4_10) (accessed September 3, 2015).
- [7] F. Díaz, *Introducción a los nanomateriales*, (2012). [http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina\\_ingenieria/mecanica/mat/mat\\_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf](http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf) (accessed September 13, 2015).
- [8] A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore, *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [9] J. Musil, P. Zeman, P. Baroch, 4.13 - Hard Nanocomposite Coatings, in: S.H.F.B.J.V.T. Yilbas (Ed.), *Compr. Mater. Process.*, Elsevier, Oxford, 2014: pp. 325–353.
- [10] A.S.H. Makhlof, D. Scharnweber, *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials*, Butterworth-Heinemann, 2015.

- [11] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Segunda, Elsevier Inc, Oxford, UK., 2010.
- [12] D. Satas, A. Tracton, eds., Coatings Technology Handbook, Segunda, Marcel Dekker, New York, 2001. C:\Users\Hugo\Documents\Apuntes tesis\Libros Sputtering\Coatings Technology Handbook.pdf.
- [13] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones, Editorial CSIC - CSIC Press, 2003.
- [14] R.F. Bunshah, Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications, Noyes Publications ; William Andrew Pub., Park Ridge, N.J.; Norwich, N.Y., 2001.
- [15] M. Jaroš, J. Musil, R. Čerstvý, S. Haviar, Effect of energy on structure, microstructure and mechanical properties of hard Ti(Al,V)N<sub>x</sub> films prepared by magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.074>.
- [16] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, J. Vac. Sci. Technol. A. 4 (1986) 3059–3065. <https://doi.org/10.1116/1.573628>.
- [17] A.J. Detor, A.M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, A. Hamza, Stress and microstructure evolution in thick sputtered films, Acta Mater. 57 (2009) 2055–2065. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.12.042>.
- [18] H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps., William Andrew, 1996.
- [19] P.H. Mayrhofer, R. Rachbauer, D. Holec, F. Rovere, J.M. Schneider, 4.14 - Protective Transition Metal Nitride Coatings, in: S. Hashmi, G.F. Batalha, C.J.V. Tyne, B. Yilbas (Eds.), Compr. Mater. Process., Elsevier, Oxford, 2014: pp. 355–388. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00423-4>.
- [20] S.T. Oyama, The chemistry of transition metal carbides and nitrides, Springer Science and Business Media Inc, 1996.
- [21] M. Donachie, Titanium: A Technical Guide, Segunda Edición, ASM international, USA, 2000.
- [22] S. Zhang, W. Zhu, TiN coating of tool steels: a review, J. Mater. Process. Technol. 39 (1993) 165–177. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(93\)90016-Y](https://doi.org/10.1016/0924-0136(93)90016-Y).
- [23] E. Lassner, W.-D. Schubert, Tungsten, Properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

- [24] C.L. Rollinson, *The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten*, Pergamon Press, 1975.
- [25] W. Jeitschko, R. Pottgen, R.-D. Hoffmann, *Structural Chemistry of Hard Materials*, in: R. Riedel (Ed.), *Handb. Ceram. Hard Mater.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000: pp. 2–40. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527618217.ch1/summary> (accessed September 21, 2015).
- [26] M. Herrmann, H. Klemm, Chr. Schubert, *Silicon Nitride Based Hard Materials*, in: R. Riedel (Ed.), *Handb. Ceram. Hard Mater.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000: pp. 749–801.
- [27] C. Yuangyai, H.B. Nembhard, Chapter 8 - Design of Experiments: A Key to Innovation in Nanotechnology, in: *Emerg. Nanotechnologies Manuf.*, William Andrew Publishing, Boston, 2010: pp. 207–234. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1583-8.00008-9>.
- [28] M. Sivapragash, P. Kumaradhas, B. Stanly Jones Retnam, X. Felix Joseph, U.T.S. Pillai, Taguchi based genetic approach for optimizing the PVD process parameter for coating ZrN on AZ91D magnesium alloy, *Mater. Des.* 90 (2016) 713–722. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.027>.
- [29] B. Wang, S. Wei, L. Guo, Y. Wang, Y. Liang, B. Xu, F. Pan, A. Tang, X. Chen, Effect of deposition parameters on properties of TiO<sub>2</sub> films deposited by reactive magnetron sputtering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 10991–10998. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.139>.
- [30] D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, Optimization of hybrid PVD process of TiAlN coatings by Taguchi method, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1865–1869. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.204>.
- [31] C. Montero-Ocampo, E.A. Ramírez-Ceja, J.A. Hidalgo-Badillo, Effect of codeposition parameters on the hardness and adhesion of TiVN coatings, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11013–11023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.046>.
- [32] Y.-W. Lin, H.-A. Chen, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Effect of bias on the structure and properties of TiZrN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 618, Part A (2016) 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.021>.
- [33] D.Y. Chen, C.H. Tsai, W.J. Yang, D.W. Liu, C.Y. Hsu, Reactive co-sputter deposition and properties of CrAlSiN hard films for enhancement of cutting tools, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 58 (2016) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.006>.
- [34] R.K. Roy, *A Primer on the Taguchi Method*, 2nd edition, 2nd edition edition, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan, 2010.

- [35] D.L. Zhu, Q. Wang, S. Han, P.J. Cao, W.J. Liu, F. Jia, Y.X. Zeng, X.C. Ma, Y.M. Lu, Optimization of process parameters for the electrical properties in Ga-doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.163>.
- [36] A. Alsaran, A. Çelik, C. Çelik, İ. Efeoğlu, Optimization of coating parameters for duplex treated AISI 5140 steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 371 (2004) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.053>.
- [37] C.W. Zou, J. Zhang, W. Xie, L.X. Shao, L.P. Guo, D.J. Fu, Characterization and properties Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10373–10378. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.086>.
- [38] H.C. Barshilia, M. Ghosh, Shashidhara, R. Ramakrishna, K.S. Rajam, Deposition and characterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6420–6426. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.028>.
- [39] A. Miletić, P. Panjan, B. Škorić, M. Čekada, G. Dražič, J. Kovač, Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti–Al–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 241 (2014) 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.050>.
- [40] C.W. Zou, J. Zhang, W. Xie, L.X. Shao, D. Li, D.J. Fu, Synthesis and mechanical properties of quaternary Ti–Cr–Si–N nanocomposite coatings deposited by closed field unbalanced middle frequency magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 529 (2012) 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.074>.
- [41] J. Xu, G. dong Wang, X. Lu, L. Liu, P. Munroe, Z.-H. Xie, Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti–Nb–Si–N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8621–8630. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.079>.
- [42] Y. Zheng, Y. Leng, X. Xin, Z. Xu, F. Jiang, R. Wei, N. Huang, Evaluation of mechanical properties of Ti(Cr)SiC(O)N coated cemented carbide tools, *Vacuum.* 90 (2013) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.10.002>.
- [43] R. Wei, Plasma enhanced magnetron sputter deposition of Ti–Si–C–N based nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.019>.
- [44] F. Fernandes, A. Loureiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, The effect of increasing V content on the structure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti–Si–V–N films

- deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.117>.
- [45] I.A. Saladukhin, G. Abadias, A. Michel, V.V. Uglov, S.V. Zlotski, S.N. Dub, G.N. Tolmachova, Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering, *Thin Solid Films.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.020>.
- [46] C. Louro, A. Cavaleiro, Hardness versus structure in W–Si–N sputtered coatings, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 74–80. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00277-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00277-7).
- [47] C. Louro, A. Cavaleiro, Mechanical behaviour of amorphous W–Si–N sputtered films after thermal annealing at increasing temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 192–198. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00533-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00533-2).
- [48] C. Louro, A. Cavaleiro, F. Montemor, How is the chemical bonding of W–Si–N sputtered coatings?, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 964–970. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01215-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01215-4).
- [49] T. Fu, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Y.G. Shen, Characterization of sputter deposited W–Si–N coatings based on  $\alpha$ -W structure, *Mater. Lett.* 59 (2005) 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.051>.
- [50] J. Yang, Y. Jiang, Z. Yuan, X. Wang, Q. Fang, Effect of carbon content on the microstructure and properties of W–Si–C–N coatings fabricated by magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng. B.* 177 (2012) 1120–1125. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.021>.
- [51] T. Umezawa, H. Suzuki, Mechanism of ternary silicide formation in a Ti–W–Si system, *Appl. Surf. Sci.* 70–71, Part 2 (1993) 419–421. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90552-M](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90552-M).
- [52] P. Hones, R. Consiglio, N. Randall, F. Leacutevy, Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 179–184. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00541-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00541-1).
- [53] X. Ding, X.T. Zeng, Y.C. Liu, Structure and properties of CrAlSiN Nanocomposite coatings deposited by lateral rotating cathod arc, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 1894–1900. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.022>.
- [54] H.S. Khatak, *Corrosion of Austenitic Stainless Steel: Mechanisms, Mitigations & Monitoring*, Alpha Science International Ltd, New Delhi, 2002.

- [55] J.C.M. Farrar, *The Alloy Tree: A Guide to Low-Alloy Steels, Stainless Steels, and Nickel-base Alloys*, 1 edition, CRC Press, Boca Raton : Cambridge, Eng, 2004.
- [56] G.A. Roberts, R. Kennedy, G. Krauss, *Tool Steels*, 5th Edition, ASM International, 1998.
- [57] Cia. General de Aceros S.A., *Ficha técnica aceros inoxidable austeníticos*, (2018). <http://www.cga.com.co/images/document/ficha-304-304L.pdf> (accessed June 4, 2018).
- [58] Böhler, *Ficha técnica acero rápido S600*, (2018). <https://www.acerosbohler.com/media/productdb/downloads/S600FSp.pdf> (accessed June 4, 2018).
- [59] M.A. Sánchez García, *Crecimiento y caracterización de nitruros del grupo III sobre Si (111) por epitaxia de haces moleculares*, Universidad Politécnica de Madrid, 2000. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=2455> (accessed September 14, 2015).
- [60] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *The SEM and Its Modes of Operation*, in: *Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal.*, Springer US, 2003: pp. 21–60. [http://link.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/chapter/10.1007/978-1-4615-0215-9\\_2](http://link.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/chapter/10.1007/978-1-4615-0215-9_2) (accessed September 14, 2015).
- [61] X. Zhang, *Structure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Coatings*, Louisiana State University, 2003. [http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-0707103-134718/unrestricted/Zhang\\_thesis.pdf](http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-0707103-134718/unrestricted/Zhang_thesis.pdf) (accessed September 14, 2015).
- [62] G. m. Pharr, W. c. Oliver, *Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation*, *MRS Bull.* 17 (1992) 28–33. <https://doi.org/10.1557/S0883769400041634>.
- [63] M. Gómez B, *Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros*, Universitat de Barcelona, Barcelona, España, 2006. <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/41791> (accessed September 14, 2015).
- [64] S. Anwar, A. Islam, S. Bajpai, S. Anwar, *Structural and mechanical studies of W2N embedded Si3N4 nanocomposite hard coating prepared by reactive magnetron sputtering*, *Surf. Coat. Technol.* 311 (2017) 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.119>.
- [65] ASTM G99-17, *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017. [www.astm.org](http://www.astm.org).

- [66] H. Ju, S. He, L. Yu, I. Asempah, J. Xu, The improvement of oxidation resistance, mechanical and tribological properties of W<sub>2</sub>N films by doping silicon, *Surf. Coat. Technol.* 317 (2017) 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.058>.
- [67] Y.G. Shen, Y.W. Mai, D.R. McKenzie, Q.C. Zhang, W.D. McFall, W.E. McBride, Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1380–1388.
- [68] Scratch Testing, in: *ASM Handb. Vol. 18 Frict. Lubr. Wear Technol.*, 10th edition edition, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992: pp. 430–437.
- [69] S.J. Bull, E.G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribol. Int.* 39 (2006) 99–114. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.04.013>.
- [70] W.D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, 4th ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2012.
- [71] D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., Prentice Hall, Universidad de Nevada, USA, 1996.
- [72] J. Vázquez, Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo, Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, 2007. C:\Users\Hugo\Documents\Doctorado\Curso Dirigido.
- [73] N. Perez, ed., *Kinetics of Activation Polarization*, in: *Electrochem. Corros. Sci.*, Springer US, 2004: pp. 71–120. [http://link.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/chapter/10.1007/1-4020-7860-9\\_3](http://link.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/chapter/10.1007/1-4020-7860-9_3) (accessed September 14, 2015).
- [74] Pie-Chuen Jiang, J.S. Chen, Structural and electrical characteristics of W–N thin films prepared by reactive rf sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 21 (2003) 616–622. <https://doi.org/10.1116/1.1564029>.
- [75] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012), (n.d.). <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- [76] Chang Woo Lee, Yong Tae Kim, Suk-Ki Min, Characteristics of plasma enhanced chemical vapor deposited tungsten nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3312–3314. <https://doi.org/10.1063/1.109622>.
- [77] M. Kawamura, Y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, Characterization of TiN films prepared by a conventional magnetron sputtering system: influence of nitrogen flow

- percentage and electrical properties, *Thin Solid Films*. 287 (1996) 115–119. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08749-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08749-4).
- [78] T. Zhou, Y. Zuo, L. Li, K. Qiu, J. Zheng, Q. Wang, Structural, optical and electrical properties of Ti doped amorphous silicon prepared by co-sputtering, *Vacuum*. 104 (2014) 65–69. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.004>.
- [79] V.A. Alves, C.M.A. Brett, A. Cavaleiro, Electrochemical corrosion of magnetron sputtered WTiN-coated mild steels in a chloride medium, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 257–266. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00515-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00515-7).
- [80] L.R. Shaginyan, M. Mišina, J. Zemek, J. Musil, F. Regent, V.F. Britun, Composition, structure, microhardness and residual stress of W–Ti–N films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 408 (2002) 136–147. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00091-3).
- [81] R.F. Londoño-Menjura, R. Ospina, D. Escobar, J.H. Quintero, J.J. Olaya, A. Mello, E. Restrepo-Parra, Influence of deposition temperature on WTiN coatings tribological performance, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 1096–1104. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.215>.
- [82] S. Zhou, W. Liu, H. Liu, C. Cai, Structural and electrical properties of Ti-W-N thin films deposited by reactive RF sputtering, *Phys. Procedia*. 18 (2011) 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.059>.
- [83] R. Daniel, J. Musil, *Novel Nanocomposite Coatings: Advances and Industrial Applications*, CRC Press, 2014.
- [84] J.J. Jeong, S.K. Hwang, C.M. Lee, Nitrogen flow rate dependence of the growth morphology of TiAlN films deposited by reactive sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002) 82–85. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01579-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01579-1).
- [85] B.-S. Li, T.-G. Wang, J. Ding, Y. Cai, J. Shi, X. Zhang, Influence of N<sub>2</sub>/Ar Flow Ratio on Microstructure and Properties of the AlCrSiN Coatings Deposited by High-Power Impulse Magnetron Sputtering, *Coatings*. 8 (2018) 3. <https://doi.org/10.3390/coatings8010003>.
- [86] Y.X. Wang, S. Zhang, Toward hard yet tough ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.* 258 (2014) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.007>.
- [87] D.F. Arias, A. Gómez, R.M. Souza, J.M. Vélez, Residual stress gradient of Cr and CrN thin films, *Mater. Chem. Phys.* 204 (2018) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.053>.

- [88] J. Musil, R. Daniel, J. Soldán, P. Zeman, Properties of reactively sputtered W–Si–N films, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3886–3895. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.004>.
- [89] T. Polcar, A. Cavaleiro, Structure, mechanical properties and tribology of W–N and W–O coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.07.013>.
- [90] Q.Y. Zhang, K.M. Chen, L. Wang, X.H. Cui, S.Q. Wang, Characteristics of oxidative wear and oxidative mildwear, *Tribol. Int.* 61 (2013) 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.01.003>.
- [91] T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Wear.* 262 (2007) 655–665. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.07.010>.
- [92] R. Behrisch, ed., *Sputtering by Particle Bombardment I, Physical Sputtering of Single-Element Solids*, 1st ed., Springer-Verlag, New York, 1981.
- [93] H.A. Macías, L. Yate, L.E. Coy, J.J. Olaya, W. Aperador, Effect of nitrogen flow ratio on microstructure, mechanical and tribological properties of TiWSiNx thin film deposited by magnetron co-sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 445–456. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.129>.
- [94] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice Hall, 2001.
- [95] C.K. Chung, H.C. Chang, S.C. Chang, M.W. Liao, Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti–Si–N thin films using magnetron reactive co-sputtering, *J. Alloys Compd.* 537 (2012) 318–322. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.018>.
- [96] J. Xu, H. Ju, L. Yu, Influence of silicon content on the microstructure, mechanical and tribological properties of magnetron sputtered Ti–Mo–Si–N films, *Vacuum.* 110 (2014) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.08.010>.
- [97] B.-S. Lou, Y.-C. Yang, Y.-X. Qiu, W. Diyatmika, J.-W. Lee, Hybrid high power impulse and radio frequency magnetron sputtering system for TiCrSiN thin film depositions: Plasma characteristics and film properties, *Surf. Coat. Technol.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.072>.
- [98] D.K. Lee, D.S. Kang, J.H. Suh, C.-G. Park, K.H. Kim, Synthesis and mechanical evaluation of quaternary Ti–Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid method of arc ion plating and sputtering techniques, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1489–1494. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.023>.

- [99] C.W. Zou, J. Zhang, W. Xie, L.X. Shao, D. Li, D.J. Fu, Synthesis and mechanical properties of quaternary Ti–Cr–Si–N nanocomposite coatings deposited by closed field unbalanced middle frequency magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 529 (2012) 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.074>.
- [100] H. Choi, J. Jang, T. Zhang, J.-H. Kim, I.-W. Park, K.H. Kim, Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr–Si–N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system, *Surf. Coat. Technol.* 259 (2014) 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.008>.
- [101] D.-J. Kim, J.-H. La, K.-S. Kim, S.-M. Kim, S.-Y. Lee, Tribological properties of CrZr–Si–N films synthesized using Cr–Zr–Si segment targets, *Surf. Coat. Technol.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.019>.
- [102] J.-H. Jeon, S.R. Choi, W.S. Chung, K.H. Kim, Synthesis and characterization of quaternary Ti–Si–C–N coatings prepared by a hybrid deposition technique, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 415–419. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.042>.
- [103] J. Xu, G. dong Wang, X. Lu, L. Liu, P. Munroe, Z.-H. Xie, Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti–Nb–Si–N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8621–8630. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.079>.
- [104] G. Straffelini, *Friction and Wear: Methodologies for Design and Control*, Springer, 2015.
- [105] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, Surface stresses in coated steel surfaces—influence of a bond layer on surface fracture, *Tribol. Int.* 42 (2009) 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.04.013>.
- [106] F. Cao, P. Munroe, Z. Zhou, Z. Xie, Mechanically robust TiAlSiN coatings prepared by pulsed-DC magnetron sputtering system: Scratch response and tribological performance, *Thin Solid Films.* 645 (2018) 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.058>.
- [107] S.M. Aouadi, H. Gao, A. Martini, T.W. Scharf, C. Muratore, Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review, *Surf. Coat. Technol.* 257 (2014) 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.064>.
- [108] J.-H. Kim, B.K. Kim, D.-I. Kim, P.-P. Choi, D. Raabe, K.-W. Yi, The role of grain boundaries in the initial oxidation behavior of austenitic stainless steel containing alloyed Cu at 700°C for advanced thermal power plant applications, *Corros. Sci.* 96 (2015) 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2015.03.014>.

- [109]L. Yuan, Y. Wang, R. Cai, Q. Jiang, J. Wang, B. Li, A. Sharma, G. Zhou, The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron, *Mater. Sci. Eng. B.* 177 (2012) 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.12.034>.
- [110]M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods, *J. Cryst. Growth.* 279 (2005) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.01.089>.
- [111]C. Louro, A. Cavaleiro, The oxidation behaviour of mixed tungsten silicon sputtered coatings, *Thin Solid Films.* 343–344 (1999) 51–56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01568-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01568-5).
- [112]C.H. Zhang, X.C. Lu, H. Wang, J.B. Luo, Y.G. Shen, K.Y. Li, Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti–Si–N coatings, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6141–6153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.056>.
- [113]S. Bose, Chapter 6 - OXIDATION- AND CORROSION-RESISTANT COATINGS, in: S. Bose (Ed.), *High Temp. Coat.*, Butterworth-Heinemann, Burlington, 2007: pp. 71–154. <https://doi.org/10.1016/B978-075068252-7/50007-X>.
- [114]B. Wicher, R. Chodun, K. Nowakowska-Langier, M. Trzcinski, L. Skowroński, S. Okrasa, R. Minikayev, M.K. Naparty, K. Zdunek, Chemical and structural characterization of tungsten nitride (WN<sub>x</sub>) thin films synthesized via Gas Injection Magnetron Sputtering technique, *Vacuum.* 165 (2019) 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.020>.
- [115]Y.G. Shen, Y.W. Mai, Structural studies of amorphous and crystallized tungsten nitride thin films by EFED, XRD and TEM, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 59–68. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00508-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00508-0).
- [116]C28 Committee, Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/C1624-05R15>.
- [117]D. Yang, C. Liu, X. Liu, M. Qi, G. Lin, EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy, *Curr. Appl. Phys.* 5 (2005) 417–421. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.11.002>.
- [118]M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>.
- [119]M. Danişman, The corrosion behavior of nanocrystalline nickel based thin films, *Mater. Chem. Phys.* 171 (2016) 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.018>.

[120]A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer-Verlag, New York, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>.

[121]M. Weil, W.-D. Schubert, *The Beautiful Colours of Tungsten Oxides*, (2013). [https://pdfs.semanticscholar.org/c477/efb0be273f9ab630401ca6f47e7514dc1dde.pdf?\\_ga=2.185929705.1562938630.1576561637-1261920055.1570291803](https://pdfs.semanticscholar.org/c477/efb0be273f9ab630401ca6f47e7514dc1dde.pdf?_ga=2.185929705.1562938630.1576561637-1261920055.1570291803).