

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DEL
RECUBRIMIENTO TiAISiN DEPOSITADAS CON EL
SISTEMA DE SPUTTERING REACTIVO**

Luis Alejandro Cañon Tafur

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
Año 2017

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DEL RECUBRIMIENTO TiAISiN DEPOSITADAS CON EL SISTEMA DE SPUTTERING REACTIVO

Luis Alejandro Cañon Tafur

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director (a):

PhD Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector (a):

Msc Física Luis Camilo Jimenez Borrego

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies Corrosión

Grupo de Investigación:

AFIS Análisis de fallas, integridad y superficies.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2017

(Dedicatoria o lema)

dedico este trabajo a mi familia que me ha acompañado incondicionalmente dándome apoyo moral e espiritual, A mi hermano Carlos y a Nury Martinez por su confianza y fortaleza a lo largo del trabajo.

La preocupación por el hombre y su destino siempre debe ser el interés primordial de todo esfuerzo técnico. Nunca olvides esto entre tus diagramas y ecuaciones.

Albert Einstein

Agradecimientos

De antemano quisiera agradecer a todas las personas que estuvieron a mi lado durante la elaboración de este trabajo con todos los aportes que me pudieron haber hecho, no solo académicos, si no apoyo moral, anímico que en ocasiones fue necesario. También por esos consejos de experiencias y circunstancias vividas por ellos las cuales facilitaron en gran medida este trabajo.

Es esta sección quisiera expresar el sentimiento de fortuna por tener una familia que me apoya en todas las decisiones valiosas que he tomado, como la de llevar a cabo esta investigación, agradezco a mis padres y hermanos que han sido pieza durante toda mi vida y a Nury por su paciencia incondicional.

Agradezco a mis compañeros y profesores de laboratorio como del grupo AFIS de la universidad nacional, como los del grupo de películas delgadas y nanofotónica de la Pontificia Universidad Javeriana, realmente ellos cumplen una labor bastante exigente y aun así no pierden el carisma que los acompaña.

Doy gracias al Ingeniero Jhon Jairo Olaya, por permitirme ser parte de esta investigación facilitar todos los requerimientos necesarios y ser guía en el desarrollo de este trabajo ser guía y depositar su confianza en mí.

Reconozco la enorme labor del Profesor Luis Camilo Jimenez perteneciente al grupo de películas delgadas y nanofotónica por permitirme la vinculación a su grupo de investigación el cual fue una motivación al vincularme en esta investigación, él me ha demostrado que con disciplina y empeño se puede vincular la academia a proyectos en pos del desarrollo del país, agradezco sinceramente la manera tan atenta con la que siempre ha estado dispuesto a escuchar y aconsejar.

Resumen

En este trabajo se elaboraron recubrimientos nano-estructuradas de TiAlSiN sobre sustratos de acero 316l, mediante la técnica sputtering magnetrón reactivo, se evaluó su Microdureza, rugosidad, adherencia, resistencia a la corrosión y al desgaste.

La micro estructura de los recubrimientos se analizó por medio de Difracción de rayos x por medio de la técnica Bragg- Bretano, Microscopio electrónica de barrido, Microscopia de fuerza atómica, y interferómetro.

Los recubrimientos obtenidos poseen una superficie de muy baja rugosidad, esta magnitud disminuye con un aumento de la cantidad de silicio sobre el recubrimiento y además factores como la cantidad de nitrógeno y potencia tienen un mayor efecto sobre la morfología de la superficie, esta relación se establece de acuerdo al diseño de experimentos factorial fraccionado establecido para este trabajo.

Los recubrimientos se realizaron en una atmosfera reactiva 40%N y 60%Ar, con una potencia de 150 W durante 30 minutos sobre sustratos de acero 316l y silicio con orientación preferencial (100).

De la caracterización electroquímica, los recubrimientos disminuyeron la velocidad de corrosión del sustrato cerca a los 2 órdenes de magnitud, a la pruebas de impedancia electroquímica se en diferentes intervalos de tiempo (0h, 24h, 48h, 72h, y 168h)muestran una variación de tipo farádico, controlado por elementos capacitores y fue representado por un circuito equivalente que se ajusta a los resultados de la respuesta según el diagrama de bode y al ajuste Kramers Kroning, la resistencia a la corrosión para los recubrimientos obtenidos no depende de la cantidad de silicio de los recubrimientos, pero se relaciona con el espesor. Los recubrimientos obtenidos muestran que la resistencia al desgaste depende de la dureza del recubrimiento y la rugosidad, en nuestro sistema estos parámetros se controlaron con la cantidad de silicio que fueron agregados al blanco durante la deposición.

Palabras clave: Recubrimiento TiAlSiN, Sputtering Magnetrón, Corrosión, Microdureza, Desgaste, Diseño Factorial Fraccionado.

Abstract

In this work, nano-structured TiAlSiN coatings on 316l steel substrates were prepared using the reactive magnetron sputtering technique. Their microhardness, roughness, adhesion, corrosion resistance and wear were evaluated.

The microstructure of the coatings was analyzed by X-ray diffraction using the Bragg-Bretano technique, scanning electron microscope, atomic force microscopy, and interferometer.

The obtained coatings have a surface of very low roughness, this quantity decreases with an increase of the amount of silicon on the coating and also factors like the quantity of nitrogen and power have a greater effect on the surface morphology, this relation is established According to the design of fractional factorial experiments established for this work.

The coatings were made in a 40% N and 60% Ar reactive atmosphere, with a power of 150 W for 30 minutes on substrates of 316l steel and silicon with preferential orientation (100). From the electrochemical characterization, the coatings decreased the corrosion rate of the substrate near 2 orders of magnitude, the tests of electrochemical impedance at different time intervals (0h, 24h, 48h, 72h, and 168h) show a variation of Faronic type, controlled by capacitors and was represented by an equivalent circuit that conforms to the results of the response according to the bode diagram and the Kramers Kroning setting, the corrosion resistance for the coatings obtained does not depend on the amount of silicon Of the coatings, but is related to the thickness.

The obtained coatings show that the resistance to the wear depends on the hardness of the coating and the roughness, in our system these parameters were controlled with the amount of silicon that were added to the target during the deposition.

Keywords: TiAlSiN Coating, Sputtering Magnetron, Corrosion, Microhardness, Wear, Fractional Factorial Design

Contenido

	Pág.
Tabla de contenido	
1. Antecedentes.....	5
1.1 Locales.....	5
1.2 Internacionales.....	7
1.2.1 Recubrimientos TiAlN y TiSiN.....	9
1.3 Recubrimientos TiAlSiN (nc TiAlSiN/a-Si ₃ N ₄).....	14
1.4 Desgaste Recubrimiento TiAlSiN.....	25
1.5 Comportamiento Electroquímico de los recubrimientos TiAlSiN.....	29
2. Marco Teórico.....	34
2.1 Aplicaciones Mecánicas de los Recubrimientos.....	34
2.1.1 Selección de Materiales.....	35
2.1.2 Recubrimientos duros.....	37
2.1.3 Materiales con enlace metálico.....	38
2.1.4 Materiales con enlace iónico.....	39
2.1.5 Materiales con enlace Covalente.....	39
2.1.6 Comparación entre los diferentes tipos de materiales cerámicos.....	40
2.1.7 Estructura de los recubrimientos (Capas Mixtas TiN/Si ₃ N ₄).....	42
2.2 NITRURO DE TITANIO Y MODIFICACIONES.....	43
2.2.1 Propiedades del Titanio (Ti).....	44
2.2.2 Propiedades de Nitruro de Titanio.....	44
2.2.3 Estructura química (TiN).....	45
2.2.4 Características del Nitruro del Titanio Aluminio (TiAlN).....	46
2.2.5 Comparación TiAlN - TiN.....	47
2.3 MÉTODOS DE CRECIMIENTO.....	47
2.3.1 SPUTTERING O PULVERIZACION CATODICA.....	48
2.3.2 Plasma en una descarga a baja presión.....	48
2.3.3 Descargas luminiscentes.....	49
2.3.4 Sputtering Reactivo.....	52
2.3.5 Sputtering asistido con magnetrón.....	53
2.3.6 Elaboración de recubrimientos por Sputtering magnetrón reactivo.....	54
2.3.7 Nitruración por Sputtering reactivo.....	55
2.4 Importancia de la corrosión y de los métodos de protección.....	56
2.4.1 Corrosión de Materiales.....	57
2.4.2 Extrapolación Tafel.....	61
2.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	64
2.4.4 Análisis mediante un circuito equivalente.....	70
2.5 Caracterización Mecánica de los recubrimientos.....	73
2.5.1 Fricción o Rozamiento.....	73

2.5.2	Degaste.....	76
2.5.3	Adherencia.....	78
2.6	Medida de propiedades mecánicas en recubrimientos.....	79
2.6.1	Técnica de indentación.....	79
2.6.2	Medición de Coeficiente de Fricción y Degaste, Técnica pin on disk.....	82
2.6.3	Medición Adherencia Scratch Test.....	83
2.6.4	Interferometría.....	84
2.7	Microscopio Electrónica.....	85
2.7.1	Microscopio de Barrido Electrónico (SEM).....	86
2.7.2	Análisis Cuantitativo de Rayos X (EDS).....	88
2.7.3	Microscopio de Campo Cercano AFM.....	88
2.8	Técnicas de Difracción de Rayos X.....	90
2.8.1	Ley de Bragg.....	90
2.8.2	Geometría Bragg Bretano.....	92
2.8.3	Identificación Estructural.....	93
3.	Diseño de Experimentos.....	95
3.1	Experimento Factorial.....	96
3.1.1	Ventajas Experimentos factoriales.....	97
3.1.2	Desventajas Experimentos factoriales.....	97
3.1.3	Conceptos de diseño factorial.....	97
3.2	Diseño Factoriales Fraccionados con 3 Niveles.....	99
3.2.1	Notación del diseño 3k	99
3.2.2	Replicas Fraccionadas del Diseño Factorial 3k	100
3.3	Análisis de la varianza (ANOVA).....	101
3.3.1	Fundamentos ANOVA.....	103
3.3.2	El test ANOVA.....	103
3.4	Comparación de pares de medias de Tratamientos (Prueba de Tukey).....	104
4.	Desarrollo Experimental.....	107
4.1	Producción de Recubrimientos.....	107
4.2	Suministro y preparación de sustratos.....	108
4.2.1	Sustratos de Acero 316l.....	108
4.2.2	Sustratos de Si.....	109
4.2.3	Revisión y determinación parámetros iniciales.....	110
4.2.4	Caracterización de la deposición.....	111
4.3	Aplicación de Diseño de Experimentos.....	113
4.3.1	Ensayo Microdureza.....	114
4.3.2	Microscopio de Barrido Electrónico SEM y sonda Eds.....	114
4.3.3	Ensayo AFM.....	114
4.4	Adición de Si al recubrimiento TiAlN.....	115
4.4.1	Equipamiento Difracción de rayos X.....	116
4.4.2	Ensayos Comportamiento Electroquímico.....	116
4.4.3	Ensayo de adherencia (Scratch).....	117
4.4.4	Ensayos desgaste.....	117
5.	Análisis de resultados.....	119
5.1	Microdureza Recubrimiento TiAlN.....	119
5.2	Espesor Recubrimiento TiAlN.....	120
5.3	Rugosidad Recubrimiento TiAlN.....	123
5.4	Caracterización de Estructura y composición.....	125

5.5	Caracterización Microdureza, Espesor, Rugosidad, Recubrimientos TiAlSiN ..	128
5.5.1	Microdureza TiAlSiN	128
5.5.2	Espesor TiAlSiN.....	129
5.5.3	Rugosidad TiAlSiN.....	131
5.6	Comportamiento Electroquímico del Recubrimiento TiAlSiN.....	132
5.7	Adherencia Recubrimientos TiAlSiN.....	140
5.8	Desgaste Recubrimientos TiAlSiN.....	144
5.8.1	Tasa de desgaste	144
5.8.2	Coefficiente de fricción.....	148
6.	Conclusiones y recomendaciones.....	151
6.1	Conclusiones.....	151
6.2	Recomendaciones.....	152
7.	Bibliografía	177

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1 Comparación de la vida útil de las herramientas para la extracción en seco revestidas con diferentes recubrimientos dedicados y con los nanocompósitos nc- (Ti _{1-x} Al _x)N / a-Si ₃ N ₄ [29]	8
Figura 1-2 Comparación de los recubrimientos de nanocompuesto (Ti _{x-1} Al _x)N/a-Si ₃ N ₄ y recubrimientos estándar (Ti _{x-1} Al _x)N en taladros de carburo cementado (diámetro de 7.1 a 12mm), Ensayo de perforación en hierro fundido GGG-40 [29]	9
Figura1-3 Patrones XRD de los recubrimientos Ti-X-N [20]	10
Figura1-4 Espectros XPS de N 1s (a)y Si 2p(b) picos del recubrimiento Ti-Si-N.[30]	11
Figura 1-5 Sección transversal de la fractura de los recubrimientos Ti-X-N a) TiN, b) TiAlN, C)TiSiN.[30]	12
Figura 1-6 Tiempo de vida útil de carburos cementados (WC-10 wt.% Co) con recubrimientos de TiAlN y TiAlSiN con torneado continuo de acero 1Cr18Ni9Ti [8]	13
Figura 1-7 Patrones de DRX de recubrimientos (TiAlSi)N y (TiAl)N depositados sobre sustratos de Carburo de Tungsteno.[32]	14
Figura.1-8. XRD de Recubrimientos Ti-Al-Si-N con diferente contenido Ti/Al[35] 15	
Figura.1-9 Tamaño de grano y dureza de recubrimientos Ti-Al-N-Si en función del contenido aluminio[36].	16
Figura 1-10. Esquema de porta sustrato y configuración de blancos en el sistema sputtering CC800/9 [29]	17
Figura 1-11 Espectro XPS de alta resolución de recubrimientos TiSiN y TiAlSiN a) Ti 2p, b) Al 2p, c) N 1s y d) Si 2p.[23]	18

Figura 1-12 Drx obtenidos en recubrimientos TiAlN, TiSiN y TiAlSiN.[29]	19
Figura 1-13 Micrografías transversales SEM que muestran la estructura de a) Revestimiento TiAlN sobre carburo cementado y b) Recubrimiento TiAlSiN sobre acero AISI D2.[30]	20
Figura 1-14 Dureza de los recubrimientos TiAlSiCN, TiAlN, TiAlCN y TiAlSiN en función de la temperatura de recocido en el vacío [39]	21
Figura 1-15 Patrones DRX del recubrimiento TiAlSiN depositado sobre los sustratos de Silicio con diferentes contenidos de Si (a)5.5, (b) 6.9, (c)8.1 at %.[41]	22
Figura 1-16 Micrografías tomadas por SEM de los recubrimientos TiAlSiN depositados sobre sustratos de Silicio, con contenido de Si (a)5.5, (b) 6.9, (c)8.1 at %, las micrografías de la sección transversal para (d)5.5 y (e)8.1at%.[41]	24
Figura 1-17 Curvas de carga contra desplazamiento para los recubrimientos TiAlSiN sobre sustratos de Silicio con diferentes contenido de Si a una carga de 5mN.[41]	25
Figura 1-18 Patrones de difracción Drx de TiAlN y TiAlSiN[34]	26
Figura 1-19 Valor de $\frac{H^3}{E^*2}$ para los recubrimientos Ti-Al-Si-N como función del contenido de Silicio [34].	27
Figura 1-20 Coeficiente de fricción de los recubrimientos Ti-Al-N, Ti-Al-Si (9%)-N, Ti-Al-Si(31%)-N, contra una esfera de acero.[34]	27
Figura 1-21 Morfología SEM pista de desgaste y análisis de composición para los remanentes de desgaste después del test pin on disk, Ti-Al-N, Ti-Al-Si (9%)-N, Ti-Al-Si(31%)-N, contra una esfera de acero.[34]	28
Figura 1-22 (a) Curvas de polarización sustrato 316L SS y recubrimientos TiN, TiAlN TiAlSiN y comparación de la eficiencia de protección de los recubrimientos (b)[46]30	
Figura 1-23 Espectro de impedancias para los recubrimientos a) Nyquist b) Graficas de Bode [39].	31
Figura 1-24 Circuito equivalente que se ajusta a los datos obtenidos de la prueba de impedancia electroquímica.[46]	32
Figura 2-1 Esquema formado por 2 materiales duros, a) sin recubrimiento, b) cuando se deposita un recubrimiento blanco sobre una de las superficies.	36

Figura 2-2 Esquema del contacto formado por dos materiales blandos, a) sin recubrimiento, b).[51]	36
Figura 2-4 Rango de micro dureza de algunos materiales duros, clasificados según su composición [49].	42
Figura 2-6 Dureza del recubrimiento formado por un nano compuesto de TiN enfascado en una matriz de Si ₃ N ₄ (nc-TiN/Si ₃ N ₄)[56].	43
Figura 2-6 Dureza del recubrimiento formado por un nano compuesto de TiN enfascado en una matriz de Si ₃ N ₄ (nc-TiN/Si ₃ N ₄)[56].	44
Figura 2-8 Estructura cristalina TiN, FCC (Face Cubic Center), misma estructura NaCl,(Realizado con el Programa XCrysden)	46
Figura 2-9 Procesos básicos de plasma en una descarga luminiscente con Argón	50
Figura 2-10 Esquema de las regiones espaciales entre el cátodo y el ánodo	50
Figura 2-11 Esquema de las regiones espaciales entre el cátodo y el ánodo, presentes en descargas luminiscente D.C, distancia larga entre electrodos y baja presión	51
Figura 2-12 Fotografía Sputtering D.C Ambiente Ar, placa de Ti. (Grupo de películas delgadas P.U.J)	52
Figura 2-13 Representación de una descarga de magnetrón plano, indicando las líneas del campo magnético	54
Figura 2-14 Pasos de deposición de la película sobre el sustrato [52]	55
Figura 2-15 Presentación esquemática de la pulverización catódica	56
Figura 2-16 Celda electroquímica representación sistemas electrodos[61].	58
Figura 2-17 Curva Tafel obtenida a partir de las ecuaciones Butler Volmer.[62]	63
Figura 2-18 Circuito equivalente sencillo[65].	67
Figura 2-19 Diagrama Nyquist de un circuito eléctrico equivalente[65].	68
Figura 2-20 Diagramas de Bode	70

Figura 2-21 Diagrama Nyquist con dos semicírculos en su espectro. (Echem Gamry, 2010).	71
Figura 2-26 Circuitos equivalentes que describen un sistema con dos semicírculos en el espectro	72
Figura 2-27 Esquema mecanismos típicos de fricción[27]	74
Figura 2-28 Esquema de los mecanismos de desgaste[50]	77
Figura 2-29 Etapas de la medida de la dureza y del módulo elástico mediante la técnica de indentación[76].	80
Figura 2-30 Esquema indentador Vickers y Knoop con las correspondientes fórmulas de dureza, con F en Kg y d en mm.[76]	80
Figura 2-31 -Equipo de medida dinámica de dureza mediante nanoindentación [77].	81
Figura 2-32 Esquema de medida del arrastre de desgaste mediante la técnica de pin on disc[27].	82
Figura 2-33 Esquema de la prueba Scratch.[78]	83
Figura 2-34 Esquema dispositivo usado en interferometria	85
Figura 2-35 Esquema Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido[50].	87
Figura 2-35 perfil de muestras con diferentes objetos geométricos[50].	88
Figura 2-36 Configuración Básica AFM .[72]	89
Figura 2-37 Reflexion de Bragg correspondiente a la familia de planos separados a una distancia d [80]	91
Figura 2-38 Configuración de un difracto metro Bragg-Bretano.	92
Figura 3.1 Modelo general de un proceso.[82]	96
Figura 3-2 Combinación de tratamientos en un diseño 3^2 (a) y de 3^3 (b).[82]	99
Figura 4-1 Desarrollo experimental realizado durante la investigación	107

Figura 4-2 Esquema de procedimiento de producción de los recubrimientos TiAlSiN.	108
Figura 4-3 Sistema Sputtering Pontificia Universidad Javeriana, izquierda esquema, derecha sistema utilizado.	111
Figura 4-4 representación gráfica de la distribución de los cuadros de Silicio sobre el blanco Al50 -Ti50 Wt % con (99,9%), se muestra para cada condición, donde la línea negra indica la zona de mayor pulverización del blanco	115
Figura 5-1 Comparación de los resultados Microdureza recubrimiento TiAlN para los tratamientos del diseño de experimentos.	119
Figura 5-2 Comparación de mediciones de espesor recubrimiento TiAlN para los tratamientos del diseño de experimentos.	120
Figura 5-3 Mediciones realizadas por AFM, de (a) rugosidad de altura de pico. y (b) rugosidad cuadrática media	123
Figura 5-4 Imágenes de la superficie TiAlN por medio de AFM en un área de 17X17 μm	124
Figura 5-5 Difracto grama sustrato acero 316 l	125
Figura 5-6 Difracto gramas de rayos x para el sustrato 316l recubrimiento (TiAlN), y adiciones de 2, 3, 4 cuadros de Si durante la deposición	126
Figura 5-7 Medidas de Microdureza para recubrimientos TiAlSiN	128
Figura 5-9 Espesores recubrimientos TiAlSiN. con diferentes concentraciones de Si	130
Figura 5-10 Medidas de rugosidad de recubrimientos TiAlSiN. con diferentes concentraciones de Si.	131
Figura 5-11 Imágenes AFM de recubrimientos TiAlN-Si con diferentes composiciones de silicio.	132
Figura 5-12 Resultado de extrapolación Tafel, densidad de corriente de corrosión y potencial de corriente para cada recubrimiento	133

- Figura 5-13** Evolución en el tiempo del espectro de impedancias de los recubrimientos, Modulo de la impedancia a) 316l, b) TiAlN, c) TiAlN-2Si, d) TiAlN-3Si, e) TiAlN-4Si; Angulo de fase f) 316l, g) TiAlN, h) TiAlN-2Si, i) TiAlN-3Si j) TiAlN-4Si. 135
- Figura 5-14** a) Modulo de impedancia Z(mod), b) ángulo de fase después 168 horas de inmersión para los recubrimientos TiAlSiN, teniendo diferentes concentraciones de silicio, y sustrato 316l. 136
- Figura 5-16** Circuito equivalente utilizado para la simulación del espectro de impedancias, Electrodo de referencia (R.E), y Electrodo de trabajo (W.E). 137
- Figura 5-17** La variación en la resistencia de polarización (RP) de los recubrimientos TiAlSiN con diferentes concentraciones de Silicio y sustrato 316l para 0, 24, 48, 72 y 168 horas. 138
- Figura 5-18** Imágenes SEM de las superficies de los recubrimientos y del sustrato expuestos durante 168 en una solución 3.5% NaCl 139
- Figura 5-19** Carga progresiva en el ensayo de Scratch.[78] 141
- Figura 5-20** Huella de rayado de los recubrimientos a) TiAlN, b) TiAlN-2Si, c) TiAlN-3Si, d) TiAlN-4Si. 142
- Figura 5-21** Micrografías de la sección transversal huella de desgaste de los recubrimientos TiAlSiN. 145
- Figura 5-22** Tasa de desgaste calculada para el sustrato 316 los recubrimientos TiAlSiN, para un recorrido de 100 m y una carga de 1N 146
- Figura 5-23** Imágenes de la huella de desgaste se toma espectro EDS de los puntos mostrados en la imagen ver anexo 147
- Figura 5-24** Medidas de coeficiente de fricción del sustrato acero 316l y recubrimientos TiAlSiN obtenidos. 148

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1 Algunos parámetros experimentales y propiedades de los recubrimientos elaborados por la técnica sputtering reactivo.	13
Tabla 1.2 Dureza (H), el módulo de elasticidad (E), el módulo efectivo (E^*), las relaciones H/E y H^3/E^{*2} y la recuperación elástica (We) de recubrimientos TiAlN, TiSiN y TiAlSiN obtenidos por Miletic. A y colaboradores [6].	20
Tabla 1-3 , Composición de TiAlSiN EDX [41]	22
Tabla 1-4 Composición química (at% de los recubrimientos) [46].	30
Tabla 1-5 Datos ajustados a las medidas de impedancia electroquímica en caso del acero 316 $R_{coat} = R_s$. [46]	33
Tabla 2-1 Cuadro comparativo de algunas propiedades de materiales duros con enlace tipo metálico: boruros(B), Carburos(C), y Nitruros (N) [50]	38
Tabla 2-2 Datos del módulo de compresión para algunos materiales iónico- covalentes [44]	41
Tabla 2.3. Propiedades tribológicas de los compuestos TiN, TiAlN [44].	47
Tabla 3.1 Diseño experimental 3^{4-2} con $I = AB^2C$ e $I = BCD$	101
Tabla 3.2 Unidad experimental ANOVA. [83]	103
Tabla 4-1 Composición química Sustrato Acero 316 [91]	109
Tabla 4.2 Rango de valores utilizados en la determinación de parámetros iniciales para elaboración de recubrimientos TiAlN	112

Tabla 4-3 Valores obtenidos de la caracterización de deposición TiAlN.	112
Tabla 4-4 Esquema factores principales en el diseño de experimentos con sus respectivos niveles.	113
Tabla 4-5 Tratamientos del diseño experimental fraccionado	113
Tabla 4-6 Variación cantidad de silicio y concentración de nitrógeno durante la obtención de recubrimientos TiAlSiN.	115
Tabla 5-1 Resultado Microdureza tratamientos diseño experimentos recubrimiento TiAlN	120
Tabla 5-2 Medida media del espesor de recubrimientos TiAlN tratamiento diseño	121
Tabla 5-3 Resultado ANOVA para resultados de Microdureza y espesor de recubrimientos TiAlN, diseño de experimentos	121
Tabla 5-4 Resultado ANOVA para resultados de rugosidad recubrimientos TiAlN, diseño de experimentos	124
Tabla 5-5 Composición de sustrato 316 l por medio de EDS.	125
Tabla 5.6 Propiedades de las muestras composición química tamaño de grano estimado	126
Tabla 5-7 Calculo parámetro de red recubrimientos obtenidos	127
Tabla 5-8 Resultado de extrapolación Tafel, densidad de corriente de corrosión y potencial de corriente para cada muestra	134
Tabla 5-9 Resultados de la simulación de las mediciones EIS después de 168 horas de tiempo de inmersión.	138
Tabla 5-10 Cargas críticas de los recubrimientos TiAlN, y TiAlN-xSi. Lc1 representa la primera falla en la huella de rayado, mientras Lc2, representa la falla total del recubrimiento con exposición del sustrato[124].	141

Introducción

La necesidad de mejorar las propiedades físico-mecánicas de los materiales ha llevado al desarrollo de nuevos cubrimientos duros y súper duros, con durezas superiores a 40 Gpa comparadas con la dureza del diamante la cual es de 96 ± 5 Gpa [7]. Uno de los más claros ejemplos de este desarrollo son los recubrimientos de nitruro de titanio o como se conoce en la industria tinita, que ofrecen mejoras superficiales en metales de uso industrial (utilizados en fabricación de autos, herramientas de corte, elementos para aplicaciones médicas y de alimentos) a modo de mejorar la resistencia a la corrosión, al desgaste y deformaciones en metales por aumentos de temperatura sobre los 800°C .

El nano compuesto ($\text{nc TiAlN/Si}_3\text{N}_4$) es un material metal cerámico extremadamente duro con durezas superiores a los 35Gpa, tiene excelentes propiedades de reflexión en el rango infrarrojo [4].

El impacto de tratamientos superficiales mediante recubrimientos de materiales duros en la comunidad científica se refleja en el continuo desarrollo de nuevas industrias, centros tecnológicos y grupos de investigación que tratan de cubrir las necesidades del mercado. Las aplicaciones mecánicas y tribológicas de los recubrimientos han alcanzado un elevado grado de desarrollo y están en la vida cotidiana en numerosas situaciones: máquinas, equipos industriales y herramientas de corte y conformado, etc. [27]. Entre los materiales más comunes usados como recubrimientos se encuentran los óxidos, carburos, nitruros, boruros y compuestos de Silicio, debido a sus propiedades de buena estabilidad química, dureza, resistencia mecánica, etc., [26].

Últimamente las investigaciones en el campo de recubrimientos se han llevado a aplicaciones que mejoren significativamente durabilidad y eficiencia de los materiales en ingeniería. [1] Los nitruros de metales en transición han sido ampliamente utilizados especialmente debido al aumento de la dureza en superficies de contacto, y su estabilidad electroquímica en ambientes corrosivos, entre estos las aplicaciones en base de Metal-nitratado (MeN), que han sido ampliamente estudiadas, donde la elaboración de este tipo de recubrimientos sobre herramientas de torneado ha mejorado su tiempo de vida útil. Una

de las principales desventajas de estos recubrimientos es la limitada resistencia a la corrosión que se encuentra entre temperaturas de 400 a 500°C a condiciones ambiente.[2].

La adición de Al sobre el nitruro de titanio TiN incrementa la dureza la resistencia a la corrosión y al desgaste debido a que las mejoras en el recubrimiento de TiAlN corresponden al contenido de aluminio.[3]. La dureza de los recubrimientos de TiAlN ha sido reportada en la literatura y varía en un intervalo de 20 a 35 Gpa[4]. En los últimos años la demanda de herramientas de corte a alta velocidad con mínimo de lubricante lleva a una mejora constante a los sistemas de recubrimientos y a su procesamiento. Según [5] la adición de otros elementos como Si, B para mejorar ciertas propiedades al sistema (MeN) como TiAlN mejora de la resistencia a la corrosión, del recubrimiento produciendo la formación de multicapas estructuradas de nitruros metálicos rodeado de estructuras amorfas como también se pueden formar soluciones solidas; La adición de Si puede llevar a la formación de Si_3N_4 alrededor de estructuras cristalinas de TiAlN formando así nano compuestos.[6] [2]; La incorporación del Si en la estructura TiAlN causa un significativo incremento de la dureza de ~33 a 46 Gpa, con una variación de sus propiedades anticorrosivas, por lo que se ha tomado como un material de base investigativa.; además la adición de Si lleva a un refinamiento del grano donde los recubrimientos TiAlSiN muestran una baja densidad de corriente y alta eficiencia protección en los resultados de ensayos potencio dinámicos. la resistencia a la corrosión resulta ser más alta en los ensayos de impedancia electroquímica (EIS), respecto a recubrimientos de TiN, TiAlN, TiC, TiCN [7][8][9].

La elaboración de recubrimientos (nc TiAlN/Si₃N₄) busca modificar las propiedades, tribológicas y de dureza de un material en forma superficial. Este es un cubrimiento que se puede realizar por evaporación, de manera eléctrica (sputtering magnetrón, magnetrón desbalanceado, RF), y/o por técnicas de deposición química.

La técnica más apropiada para la obtención de películas de nc TiAlN/Si₃N₄ es por medio sputtering reactivo asistido con magnetrón, que, a comparación de las otras técnicas, permite una mejor adherencia y un grano de menor tamaño en el sustrato [10]. Facilitando así la caracterización estructural y morfológica del cubrimiento.

Los recubrimientos de nitruro de titanio aluminio silicio (TiAlSiN) en este trabajo han sido elaborados sobre sobre sustratos de acero 316l utilizando la técnica PVD Sputtering magnetrón reactivo, se observa una buena relación entre la resistencia a la corrosión y alta

dureza[10][6]. Sin embargo, lo que queremos mostrar en este estudio es conocer cómo afecta la cantidad de Si en el recubrimiento TiAlSiN y realizar una comparación en sus propiedades mecánicas, estructurales, y electroquímicas. Los recubrimientos fueron producidos adicionando cuadros de Si en la línea de mayor desgaste que se producía al pulverizar material del blanco, al incrementar la cantidad de Si en esta zona es posible producir películas TiAlSiN cambiando la concentración tan solo del Silicio

La técnica Sputtering reactivo asistido con magnetrón, consiste en la ionización de una mezcla de gas (Ar, N) que pulveriza material de un electrodo (cátodo) por medio de una diferencia de potencial, favoreciendo a un mejor control de los parámetros del crecimiento del recubrimiento. Dado lo anterior se busca con este método la obtención de condiciones óptimas para la elaboración y análisis de recubrimientos de TiAlN/Si₃N₄.

El material pulverizado del cátodo puede ser bien material que no ha reaccionado con N (Ti), como material que se ha combinado con especies reactivas de la descarga (TiAlN/Si₃N₄). La diferencia está en los rangos de pulverización del cátodo, y los rangos de nitruración del mismo, para esto se propone un seguimiento del blanco de Titanio. De esto se obtienen los rangos de nitruración para el estado de superficie del metal (parcialmente nitrurado, completamente nitrurado, u nitruro del metal dopado.), que será evidenciado en el comportamiento de la corriente en la descarga; donde el estado de la superficie del metal del cátodo tendrá efecto sobre la elaboración del recubrimiento.

La caracterización estructural de los recubrimientos depositados en el sustrato, se realiza gracias a las técnicas de difracción de rayos X, Microscopia de barrido electrónico (SEM) Espectroscopia de energía dispersada (EDS), Estas proporcionan información acerca de la posición y tipos de átomos encontrados en la película, además la morfología.

El recubrimiento TiAlN/Si₃N₄ depositado por la técnica Sputtering reactivo asistido por magnetrón considerado en este trabajo por no ha sido elaborado en proyectos de investigación en la ciudad de Bogotá, para el desarrollo y elaboración de este tipo de películas, por lo que el proyecto es innovador en este aspecto.

Por último, al haber realizado la caracterización estructural y morfológica de las películas obtenidas, se harán ensayos físico-mecánicos para analizar los cambios en comportamiento tribológico del sustrato 316l sin recubrir y recubierto con diferentes composición elemental debido al diseño de experimentos.

PROBLEMA

La pregunta que fundamenta esta investigación es ¿Cómo influye la microestructura del recubrimiento TiAlSiN, sobre su resistencia a la corrosión?

OBJETIVO GENERAL

Examinar la resistencia a corrosión de recubrimientos de TiAlSiN obtenidos mediante un sistema de Sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM).

Objetivos Especificos

- Establecer las condiciones de deposición de los cubrimientos de TIALSIN nano estructurados con el sistema de UBM
- Caracterizar la microestructura de los recubrimientos TiAlSiN por medio de microscopia por medio de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos x.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de TiAlSiN, a través de técnicas electroquímicas de polarización potencio dinámica y espectroscopia de impedancia electrodinámica.
- Correlacionar la resistencia a la corrosión con la microestructura de los recubrimientos de TIALSIN.

1. Antecedentes

Actualmente en el país se encuentran desarrollando recubrimientos metal cerámicos por técnicas PVD donde se desarrollan nuevos materiales en busca de la mejora de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión y al desgaste de materiales utilizados en las industrias de corte, maquinado entre otras, a continuación se realiza un estudio del estado del arte acerca de este tipo de recubrimientos que han sido obtenidos a nivel nacional, y posteriormente se tomaran los resultados que se han adquirido internacionalmente en los cuales han realizados recubrimientos de tipo cuaternario, metal cerámicos dopados con silicio y estructuras nano compuestas.

1.1 Locales

Devia, D; Duque, H; Mesa, F (2014) realiza un análisis tribológico de recubrimientos (TiAlN), depositados por la técnica sputtering magnetrón triodo sobre acero para herramientas, este análisis partiendo de propiedades microestructural, que tienen influencia en el comportamiento tribológico, como conclusión se determina que el contacto sobre el recubrimiento se catalizan reacciones tribológicas en presencia de oxígeno, lo que favorece a un comportamiento tribo-corrosivo del recubrimiento. los principales mecanismos de falla que presentaron durante los ensayos fueron la deformación plástica de la superficie y formación de óxidos.[11]

Olaya, J.J; Marulanda,D; Rodil,S (2009) Estudia la influencia de la configuración de la técnica PVD por magnetrón sputtering de recubrimientos de TaN, TiN, NbN, ZrN, CrN, especificando que la influencia del campo magnético permite modificar la corriente iónica y la energía de los iones simplemente variando la configuración del campo magnético por medio de su coeficiente de desbalance, el efecto más sobresaliente al aumentar la corriente de ionización es el cambio en la microestructura teniendo una orientación

preferencial de cristalización [200] en los recubrimientos además de un aumento de los esfuerzos residuales.[12]

García, D; e tal (2007) por medio de la técnica pulverización catódica Magnetron, elaboro recubrimientos (Ti,Al)N sobre sustratos de acero AISI 4140 con presiones parciales Ar 60%, N 40%, en intervalos de tiempo entre 2 a 4.5 h obtiene películas delgadas de espesor entre 250 a 340 nm donde se obtuvieron granos de tipo globular con tamaño de grano de 100 nm aproximadamente, además los recubrimientos aumentaron la resistencia a la corrosión con referencia a la resistencia de sustrato[13].

Correa, F. e tal (2007) Depositaron multicapas de Ti/TiN, con espesores 2.5 a 3.0 μ m por medio de sputtering magnetron reactivo, esto con el fin de investigar el número de bicapas depositadas, variaron la cantidad de bicapas 5 a 20 bicapas esto lo realizaron sobre sustratos de Si [100], y acero AISI 4140, AISI 5160 y S600, establecieron un incremento de la dureza por medio del aumento de capas, y presentaron mejor adherencia sobre el sustrato AISI 5160 [14].

Olaya, J.J; Chipatecua,Y; Rodil,S (2012) Realizaron un estudio de la resistencia a la corrosión de las películas ZnN, TiN, CrN, NbN, TaN, depositadas sobre AISI M2, mediante la técnica sputtering magnetron, se evalúa el comportamiento corrosivo del recubrimiento por medio de impedancia electroquímica, en una solución salina 3% NaCl, en diferentes tiempos, mostrando los mejores resultados sobre los recubrimientos de NbN, ZrN, los recubrimientos obtenidos muestran porosidad debido a un aumento de la corriente de activación durante los ensayos[15].

Quesada, F; Mariño A; (2012) por medio de la técnica sputtering magnetron RF, depositan películas de TiAlN sobre acero ASTM A36 utilizando un blanco en polvo 60%Ti, 40% Al, los sustratos de acero fueron bonificado. los recubrimientos presentan una orientación cristalográfica [200], la máxima dureza presentada fue 2500HK, se observó que un tratamiento previo de nitruración por plasma sobre el sustrato bonificado mejora la adherencia de los recubrimientos[16].

Olaya, J.J; Piratoba, U; Rodil, S; (2010) Se estudia la influencia del campo magnético en el sistema magnetron sputtering desbalanceado específicamente en recubrimientos CrN, se cuantifica el coeficiente de desbalance K_G , se evalúan los recubrimientos en ensayos corrosivos Tafel en solución 0,5M H₂SO₄ y 0,05M KSCN y EIS en soluciones NaCl 3.0%,

se concluye que este coeficiente de desbalance influye en la orientación cristalina preferencia [200], además un K_G , cercano a 1.3 permite elaborar recubrimientos con mejor resistencia a la corrosión.[17]

Trujillo,O; Arango, Y, Devia, A; (2007) Elaboraron películas de TiZrN por medio de la técnica PAPVD, por el método arco pulsado, esto se realizó utilizando un blanco de (TiZr) segmentado de forma circular en un ambiente N₂, sobre acero inoxidable 304, se busca la confirmación que la estequiometría del blanco esté presente en el recubrimiento.[18]

1.2 Internacionales

A nivel internacional la investigación de los compuestos TiAlN se han trabajado desde principios de los noventa estableciendo indicando el tipo de cristal NaCl en forma columnar, por medio de la técnica sputtering reactivo[19], se observó que la adición de aluminio en la celda del nitruro de titanio genera una estructura policristalina determinada por cristales de tipo tetragonal de Ti₂N, HCP α -Ti, y estructura cubica del TiN. También determinando cuando el contenido de aluminio es del 70 % disminuye el parámetro de red de 4,26 a 4,16 Amstrong.[19][20][21].De igual forma se han investigado diferentes técnicas tipo PVD de elaborar estos tipos de recubrimientos Ti-X-N, mostrando su resistencia al desgaste y micro dureza Vickers [22], se ha mostrado su desarrollo industrial para recubrimientos en herramientas de mecanizado y en herramientas de rápido corte[23].

La obtención de recubrimientos TiAlN por medio de sputtering reactivo brinda la ventaja de controlar el rango de deposición(espesor), composición y estructuras (estequiometría) , durante las descargas por medio de los parámetros del proceso principalmente por presión parcial del gas reactivo dentro de la cámara, potencial a la que es sometido el blanco y el tiempo de deposición[24][25][26].

Las propiedades tribológicas del recubrimiento son sobresalientes en ensayos de fricción y desgaste mostrando un modo estable, esto debido a la formación de una capa de óxido de aluminio durante los ensayos[27], de donde este compuesto metal cerámico es un punto de partida para estructuras de nano compuestos donde se busca estructuras globulares densas compuestas de nano granos rodeadas por un tejido de material amorfo como se muestra en la figura 1 [28].

Veprek S, Veprek M;(2008) resumen los recientes desarrollos y la industrialización de recubrimientos a base de nanocompuestos con propiedades de superdurezas y altas tenacidades debido a capas de nitruro silicatos, estos actualmente se utilizan en la industria en herramientas de mecanizado, estampado y conformado aumentando el tiempo de vida útil y la velocidad de corte, Y por consiguiente también la productividad global de las operaciones de mecanizado. La mejora adicional de los recubrimientos de nanocompuestos actualmente disponibles y recién desarrollados empujará la tecnología de mecanizado hacia nuevos horizontes. Además de los nanocompuestos superduros también los recubrimientos de espesor alto, medio, pero muy duros, con baja tensión interna aplicada a las herramientas de conformado aumentan su vida útil en al menos un orden de magnitud. En este caso, el excelente rendimiento de los recubrimientos nanocompuestos no sólo se debe a la mayor dureza y resistencia a la oxidación, sino también a la superficie más lisa.

La figura 1-1 muestra la comparación de la vida útil de herramientas de perforación utilizadas con diferentes recubrimientos. a la velocidad de mecanizado estándar de 25m/min los recubrimientos de nanocompuestos (TiAlN/SiN) son un poco mejor que el recubrimiento utilizado industrialmente TiAlCN, pero aun dos veces mayor que TiCN, Sin embargo, a una velocidad de corte más alta, los nanocompósitos pierden sólo alrededor del 12% de la vida mientras que "TiAlCN" más del 50% y los otros esencialmente han desaparecido. En este caso, el excelente rendimiento de los recubrimientos nanocompuestos no sólo se debe a la mayor dureza y resistencia a la oxidación, sino también a la superficie más lisa.

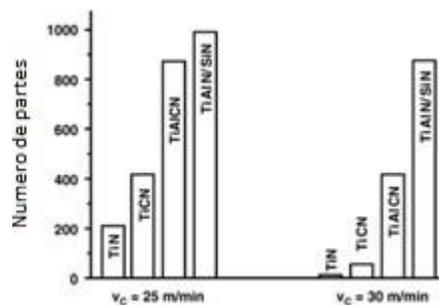


Figura 1-1 Comparación de la vida útil de las herramientas para la extracción en seco revestidas con diferentes recubrimientos dedicados y con los nanocompósitos nc- (Ti_{1-x}Al_x) N / a-Si₃N₄[29]

La figura 1-2 muestra que en la perforación de hierro fundido GGG40, la vida útil de los taladros recubiertos con los nanocompuestos es ligeramente superior a la de los nanotubos ($Ti_{1-x}Al_x$) de última generación, aunque la velocidad superficial y la velocidad de alimentación aplicadas son significativamente más altas. El mecanizado más rápido resulta en un aumento de la productividad en un 56%.

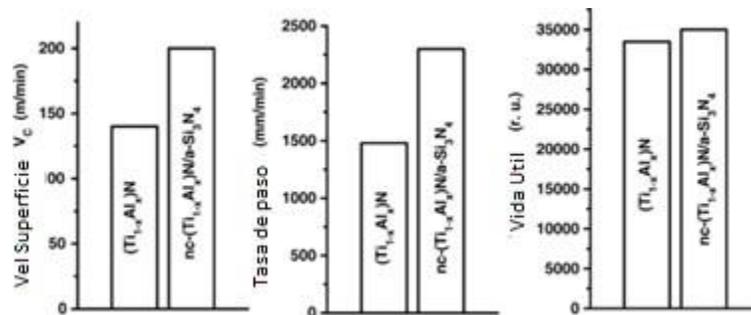


Figura 1-2 Comparación de los recubrimientos de nanocompuesto $(Ti_{x-1}Al_x)N/a-Si_3N_4$ y recubrimientos estándar $(Ti_{x-1}Al_x)N$ en taladros de carburo cementado (diámetro de 7.1 a 12mm), Ensayo de perforación en hierro fundido GGG-40 [29].

Adicionalmente Petrov, I (1989) indica que el crecimiento columnar con orientación preferencias (200) (220) del nitrato de titanio en un ambiente $Ar-N_2$ con un voltaje bias entre 40 -400 V, además el ancho de las columnas como el número de defectos por densidad es afectado por la energía del bombardeo. Muestra que este crecimiento columnar es cercano a los 200V y sobre este valor los recubrimientos pierden esta orientación junto con un aumento de la disolución de los límites de las columnas debido a la re nucleación continua durante el crecimiento, también describe que la densidad de numero defectos varia bruscamente y de forma reversible con cambios del voltaje en un rango de temperaturas de 300 a 900°C.

1.2.1 Recubrimientos TiAlN y TiSiN

Chen Li y colaboradores (2008) teniendo en cuenta el amplio uso de los recubrimientos de TiN, y conociendo las limitantes de la resistencia a la corrosión sobre los 500°C, han realizado una investigación de recubrimientos ternarios en base del nitrato de titanio adicionando Al y Si. Encontraron que la adición de Si y Al en la estructura de TiN resulto en un incremento de la dureza de la estabilidad térmica y rendimiento de corte. los

recubrimientos se realizaron sobre carbono cementado, por el método de evaporación de arco catódico utilizando blancos de Ti, Ti_{0.50}Al_{0.50} y Ti_{0.94}Si_{0.06}, la caracterización de los elementos presentes de los recubrimientos Microanálisis de sonda de electrones (EMPA) y su estructura por medio de difracción de DRX. Con el propósito de observar al comportamiento mecánico de los recubrimientos se realizaron pruebas de corte de torneado seco continuo (1Cr18Ni9Ti) con CNMG120408-EM inserciones de tipo WC-6 wt.% Co) y velocidades de 160 y 200 m/min

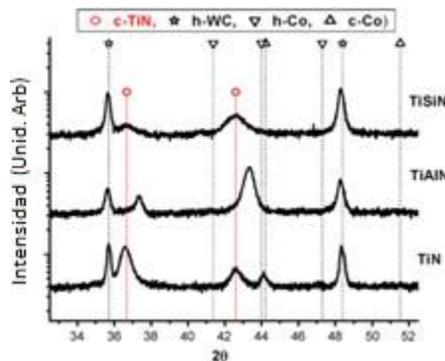


Figura1-3 Patrones XRD de los recubrimientos Ti-X-N [20]

En la figura 1-3 se muestra los recubrimientos de nitruro de titanio silicio con composición elemental de Ti_{0.52}Al_{0.48}N y Ti_{0.94}Si_{0.06}N, estos XRD muestra que los recubrimientos que se depositaron presentan una estructura simple NaCl, los picos de difracción que se ven en la figura 1-3 muestran una orientación preferencial en el plano cristalino (200), según este artículo las pequeñas variaciones hacia la parte superior del ángulo 2θ son debido a que en la red del TiN, el titanio está siendo remplazado por átomos de aluminio, el recubrimiento Ti-Si-N no genera picos debido a cristalización, por lo que se concierne que el silicio se encuentra en forma amorfa en el recubrimiento. Según el autor con la adición de Al y Si disminuye el tamaño de grano, por lo que se ve una disminución de la intensidad de los picos y su ensanchamiento. De acuerdo a la medición del ancho del pico de los difractogramas se obtiene tamaño de cristal del recubrimiento aproximadamente 24.7nm para TiN, ~18.6nm para el recubrimiento de TiAlN y ~10nm para el recubrimiento TiSiN.

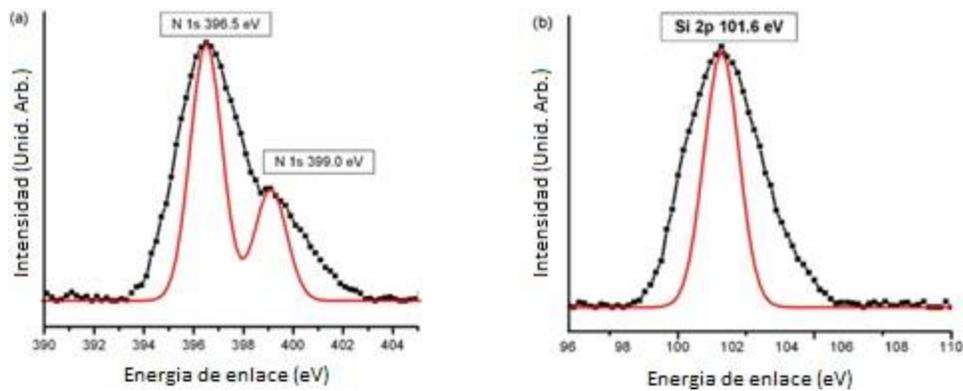


Figura1-4 Espectros XPS de N 1s (a) y Si 2p (b) picos del recubrimiento Ti-Si-N.[30]

Los enlaces entre el nitrógeno y el silicio en el recubrimiento de TiSiN fueron caracterizados por medio de XPS, debido a que no pueden ser detectados por DRX probablemente por su naturaleza amorfa. En la figura 1-4 se muestra el espectro de los niveles del núcleo de N 1s y Si 2p de los electrones en los recubrimientos de TiSiN. El espectro de N 1s la presencia de dos picos centrados en 396.5 y 399 eV, la alta intensidad del pico en 396.5 puede ser asignada a la energía de enlace de los electrones del en el nivel 1s del nitrógeno en la estructura de TiN. El otro pico en 399 eV originario de los electrones 1s del nitrógeno en Si_3N_4 , en el análisis del pico Si 2p de la figura 1.2b que muestra energía de enlace Si- N debido a la formación de Silicatos [31] con lo cual los autores concluyen nano cristales (nc) de nitruro de titanio y Si_3N_4 amorfo.

En la figura 1-5a y 1-5b se muestra la sección transversal de fractura de los recubrimientos TiN, y TiAlN donde presentan una pronunciada estructura columnar muestra la disminución del tamaño del tamaño de grano en el recubrimiento al agregarle Al de acuerdo al difractograma de rayos x. Con la adición de Silicio la estructura columnar se desvanece y una estructura densa lisa puede ser observada en los recubrimientos de la figura 1-5.[30]

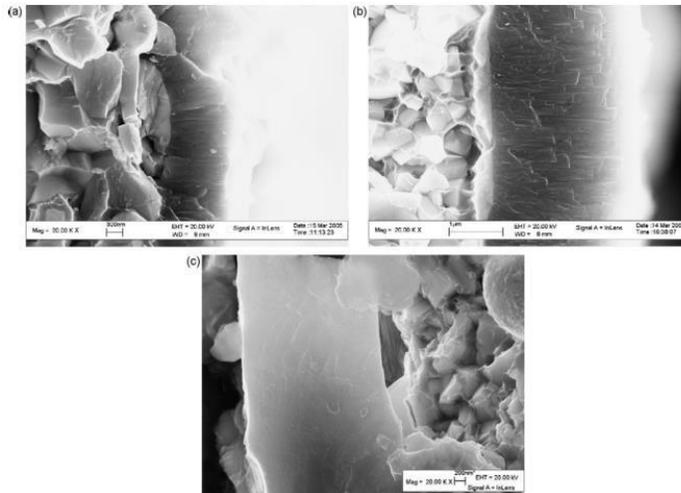


Figura 1-5 Sección transversal de la fractura de los recubrimientos Ti-X-N a) TiN, b) TiAlN, c) TiSiN.[30]

los autores concluyeron con la estequiometría $Ti_{0.52}Al_{0.48}N$ y $Ti_{0.94}Si_{0.06}N$ los compuesto Ti-X-N mantienen la estructura NaCl como los del recubrimientos en base de TiN, la adición de Al y Si disminuyen significativamente el tamaño de grano, además de la presencia de una fase amorfa con la adición de Si, en el artículo también manifiestan de un aumento de la dureza en los recubrimientos de 24 Gpa del TiN a 31.2Gpa TiAlN y 36.7Gpa con el recubrimiento de TiSiN [30].

Otra investigación a tener encuentra en este trabajo es la realizada por She Q. Wang (2010) donde comparan recubrimientos de TiAlN y TiAlSiN, para hacer un seguimiento de la respectiva estabilidad térmica, para esto realizaron pruebas de desgaste para prevenir el consumo de herramientas a base de carburos cementados (WC-10 wt.% Co), esto por medio de pruebas de torneado a velocidades de 160m/s y 200m/s dependiendo del tiempo de vida útil del disco recubierto en minutos, en esta investigación los recubrimientos se pusieron a prueba cortando de manera continua acero inoxidable 1Cr18Ni9Ti. En comparación con el recubrimiento de Ti-Al-N, la vida útil de la herramienta de revestimiento que contiene Si es mayor para el torneado continuo de acero inoxidable, aunque la menor resistencia cohesiva con sustrato En cuanto al giro continuo, la vida útil de la herramienta se controla principalmente por la dureza del recubrimiento. Por lo tanto, en la figura 1-6, se registra un incremento del 176% y 240% de la vida útil de los carburos cementados recubiertos de Ti-Al-N a una velocidad de corte de 160 m / min y 200 m / min, respectivamente. El aumento de la velocidad de corte de 200 m / min puede atribuirse a la

mayor estabilidad térmica del recubrimiento de Ti-Al-Si-N. Además, también se beneficia su alta resistencia a la oxidación y baja conductividad térmica [8].

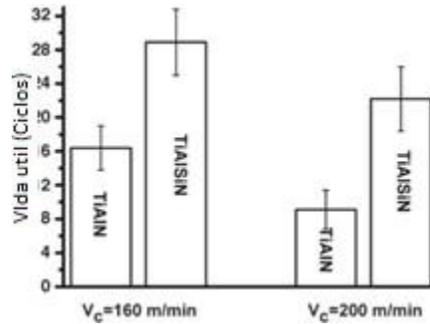


Figura 1-6 Tiempo de vida útil de carburos cementados (WC-10 wt.% Co) con recubrimientos de TiAlN y TiAlSiN con torneado continuo de acero 1Cr18Ni9Ti [8]

Carvalho y colaboradores (2003) busca la optimización de las propiedades del recubrimiento en diferentes condiciones de corte para esto utilizan carburos de tungsteno recubiertos con diferentes estequiometrias del TiAlSiN, la deposición la realizaron por medio de la técnica sputtering magnetrón, estructura y la dureza de los recubrimientos fueron caracterizados por XRD, por detección profunda de indentación respectivamente. Los diferentes rendimientos de la herramienta de corte fueron evaluados por medio de análisis SEM a través de rayos x de energía dispersiva (EDS), en los ensayos de corte los recubrimientos TiAlSiN tuvieron mejor rendimiento que las herramientas con recubrimiento comercial en forma de multicapa (TiCN -Al₂O₃ y TiN) el cual los autores tomaron como referencia.

Para elaborar los recubrimientos los autores utilizaron sustratos de WC-Co por la técnica magnetrón sputtering haciendo uso de 2 a 4 magnetrón para observar cambios en su estequiometria, de acuerdo las condiciones utilizadas. Las composiciones y propiedades obtenidas de los recubrimientos se pueden observar en la tabla 1.1.

Composition ^a	Number of magnetrons	J_{TiSi} (mA/cm ²)	J_{TiAl} (mA/cm ²)	Thickness (μm)	Hardness (GPa) ^b	Young's modulus (GPa) ^b	Residual stress (GPa) ^c
TiN	–	–	–	1.6 ^d	22 ± 7	348 ± 84	0.2
Ti _{0.82} Si _{0.08} Al _{0.14} N _{0.96}	2	10	10	3.7 ^d	35 ± 5	379 ± 58	-4.9
Ti _{0.55} Al _{0.45} N _{0.98}	4	0	10	≈ 3	12 ± 3	369 ± 80	-4.5
Ti _{0.86} Si _{0.03} Al _{0.16} N _{0.95}	4	5	5	≈ 3	12 ± 2	288 ± 63	-2.8
Ti _{0.86} Si _{0.04} Al _{0.18} N _{0.92}	4	10	10	≈ 3	25 ± 4	394 ± 68	-0.6

Tabla 1-1 Algunos parámetros experimentales y propiedades de los recubrimientos elaborados por la técnica sputtering reactivo.

Los recubrimientos obtenidos en la tabla 1-1 fueron realizados en una configuración de campo cerrado para esto se utilizaron cátodos de magnetrón rectangulares. Se produjeron dos series de muestras. En el primer grupo de los revestimientos se utilizaron dos magnetrones, verticalmente opuestos, con un blanco de 50% Ti y 50%Al y un con algunas piezas de Si incrustadas. La densidad de corriente aplicada a ambos magnetrones era de aproximadamente 10 mA/Cm^2 . En el segundo grupo de muestras se utilizaron los cuatro magnetrones, respectivamente, un blanco con 50% Ti y 50% Al, otro blanco de Ti, otro blanco de Ti incrustado con piezas Si, siendo el cuarto un magnetrón señuelo sin objetivo.

De acuerdo picos de difracción obtenidos de los difracto gramas Figura1-7 los autores detectan una mezcla de fases cristalinas semejantes a la estructura fcc del TiN, además

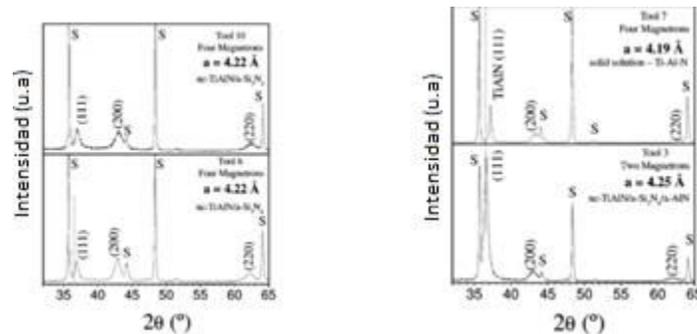


Fig 1-7 Patrones de DRX de recubrimientos (TiAlSi)N y (TiAl)N depositados sobre sustratos de Carburo de Tungsteno.[32]

hay una reducción del parámetro de red debido a la inclusión de aluminio en la red de TiN de 4.25 a 4.16 Amstrong, en los difracto gramas presentan una orientación preferencial fuerte (111) mientras que las otras películas que contienen Si muestran el crecimiento preferencial en (200) y (220). Al incrementar el bombardeo de iones se favoreció la textura superficial; Para TiN, la dirección [111] muestra la matriz más densa de columnas, mientras que la dirección [001] es la más abierta a la canalización. Tanto la presencia de esfuerzos de compresión como la orientación preferencial (111) pueden justificar el mayor valor de dureza medido en los recubrimientos $\text{Ti}_{0.82}\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.14}\text{N}_{0.96}$ en comparación con todos los demás carburos recubiertos[32].

1.3 Recubrimientos TiAlSiN (nc TiAlSiN/a-Si₃N₄)

Los recubrimientos de Ti-Al-N se utilizan para evitar el consumo extemporáneo de herramientas de corte expuestas al desgaste debido a sus excelentes propiedades

tribológicas, resistencia a la oxidación a alta temperatura de hasta $\sim 800^\circ\text{C}$ y alta estabilidad química[1], pero los requisitos en aplicaciones de corte a alta velocidad y en seco para los cuales la alta dureza y resistencia a la oxidación a altas temperaturas por encima de los 1000°C son de gran importancia, abren grandes demandas sobre los recubrimientos que deben poseer una elevada resistencia al desgaste. La mejora de estas propiedades se puede obtener por medio de la incorporación de Si en los recubrimientos de TiAlN durante su elaboración [33] [34].

Chen, L y colaboradores (2008) Elabora recubrimientos Ti-Al-Si-N con 6% de Silicio con diferente proporción de radio atómico Ti/Al, depositados en carburo cementado usando evaporación catódica de arco, forma la estructura (nc) -TiAlN rodeado de una estructura amorfa (a) -Si₃N₄. Los autores mejoraron las propiedades de dureza y rendimiento de corte aumentando el contenido de aluminio, y esto permitió una mejor distribución de la fase amorfa Si₃N₄. En los detalles experimentales especifican que los recubrimientos fueron elaborados con blancos compuesto de Ti%94 Si6%, Ti60%Al34%Si6% y Ti47%Al47%Si6%. La caracterización elemental y estructural fue hecha por medio de EPMA y DRX, la dureza de los recubrimientos fue obtenida por nanoindentación. En los resultados las mediciones por EPMA mostraron que los recubrimientos de tenían la composición química de 94%Ti6%Si N, Ti62%Al32%Si6% N and Ti 48%Al 46%Si 6%N, por lo que las relaciones atómicas corresponden a la de los blancos, en la Figura 1-8 se muestra los patrones de DRX obtenidos de los recubrimientos depositados Sólo existe una fase cristalina, que se puede asignar a TiN cúbico con una estructura de tipo NaCl B1, en tres revestimientos.

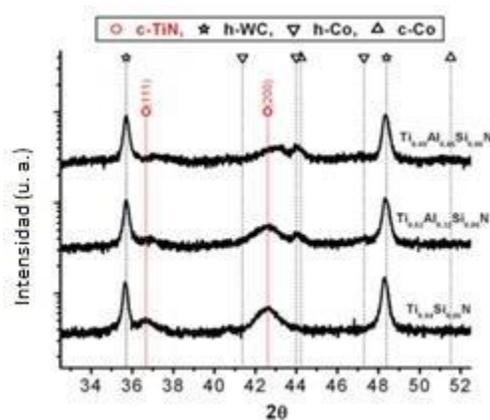


Fig.1-8. Patrones XRD de Recubrimientos Ti-Al-Si-N con diferente contenido Ti/Al.

Con un incremento del contenido de aluminio Al, los picos de difracción, que muestran una orientación preferida en el plano de cristal de (200), cambian continuamente a un ángulo más alto debido al parámetro de red que se reduce a partir de la sustitución de los átomos de titanio por aluminio. El tamaño de grano disminuido se observa con el aumento del contenido de Al, que se muestra a partir de los picos de DRX de una disminución de la intensidad, así como del ensanchamiento del pico. La determinación del tamaño medio de los cristalitas utilizando el ensanchamiento de los picos XRD indica un tamaño medio de cristal de ~10nm para el recubrimiento Ti%94 Si6%N ~8nm para el recubrimiento de Ti62%Al32%Si6% N y de ~ 3.6nm para el recubrimiento de Ti 48%Al 46%Si 6%N, esto se ve en la figura 1-9 donde de acuerdo con los recubrimientos de (Ti-Al-N)Si el aumento del contenido de aluminio da lugar a una caída del tamaño de grano en los recubrimientos y aumento de la dureza [35].

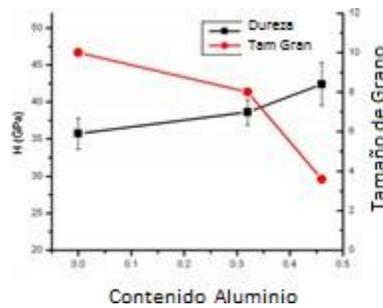


Fig.1-9 Tamaño de grano y dureza de recubrimientos Ti-Al-N-Si en función del contenido aluminio[36].

La investigación de la evolución de la microestructura y la dureza de los recubrimientos de Ti-Al-N-Si con el mismo contenido de Si y en función del contenido de aluminio que forma el nanocompuesto $n\text{TiAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ consiste en una malla de material amorfo que encapsulan granos nanocristalinos de TiAlN y se auto organizan durante la deposición. Basado en el resultado obtenido por el autor el contenido de aluminio juega un papel importante en la dureza y microestructura de estos recubrimientos, el incremento del contenido de aluminio da lugar a una disminución del tamaño de grano de 10,0 nm para cuando no hay contenido de aluminio y 3.6nm cuando el porcentaje de aluminio es de 0.51%, el valor de la dureza incrementa de ~37.5 Gpa a ~42.4Gpa respectivamente.[36]

Miletic. A y colaboradores (2013) alternan capas de recubrimiento TiAlN y TiSiN, esperando que dada configuración presente nanocapas con medidas de alta de dureza,

alta resistencia a la oxidación y buena estabilidad térmica, este tipo de recubrimiento sería útil en el fresado a alta velocidad en seco de materiales que hayan sido endurecidos para caracterizan los recubrimientos por medio de su microestructura, dureza y tenacidad, por medio de las técnicas XPS DRX y nano indentación. Los recubrimientos los obtuvieron por magnetron D.C de tipo industrial CC800/9, que consta de cuatro magnetrones ubicados en cada esquina de la cámara como se muestra en la figura 1-10, El recubrimiento nanoestructurado TiAlSiN se depositó a partir de un blanco de TiAl y un par de blancos TiSi (dimensiones 88 x 500 mm) como se muestra en la Fig. 1-10. El blanco TiAl estaba hecho de titanio con 48 tapones de aluminio cilíndricos dentro de la pista producida por la pulverización, mientras que el blanco de TiSi estaba hecho de titanio con 17 tapones cilíndricos de silicio insertados sólo en un lado de la pista del blanco. Para la preparación de los recubrimientos de TiAlN y TiSiN de una sola capa, dos blancos TiAl y TiSi estaban activos, respectivamente.

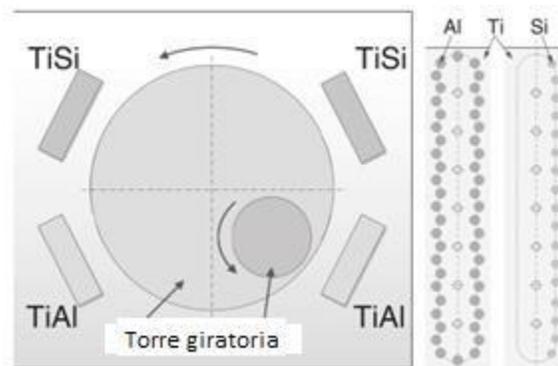


Figura 1-10. Esquema de porta sustrato y configuración de blancos en el sistema sputtering CC800/9 [29]

Los sustratos se ubicaron en una porta sustratos, con 2 grados de libertad de rotación. los porta sustratos utilizados eran de acero AISI D2 y carburo cementado (WC-Co), después de montarlos la cámara se llevó aun vacío de $3.0E-3Pa$, durante la deposición se trabajó con una presión 0.35 Pa, con caudales de nitrógeno, argón 100 y 160 ml/min respectivamente. Antes de elaborar el recubrimiento se calentó la cámara a $450^{\circ}C$. La caracterización elemental y de XPS los espectros de los recubrimientos TiSiN de una sola capa y los recubrimientos TiAlSiN de nanocapas se muestran en la Figura 1-11. Los espectros de Ti 2p de alta resolución muestran el doblete de spin Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} picos separados por 5,6 eV. El pico de energía baja en la energía de unión alrededor de

455 eV y el pico de alta energía en la energía de unión alrededor de 461 eV corresponden a Ti \ N enlace en TiN . Se ha demostrado que los picos satélites observados en el lado de alta energía de unión de los principales picos Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} son rasgos característicos de TiN [20].

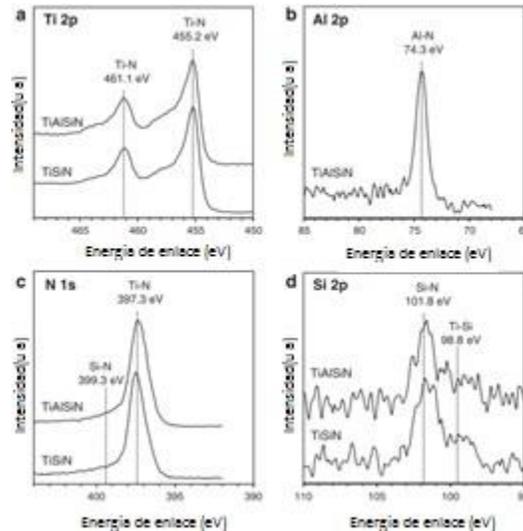


Figura 1-11 Espectro XPS de alta resolución de recubrimientos TiSiN y TiAlSiN a) Ti 2p, b) Al 2p, c) N 1s y d) Si 2p.[23]

la figura 1-9b muestra las curvas de nivel de núcleo Al 2p con el pico dominante centrado en alrededor de 74,3 eV que corresponde a los enlaces tipo Al \ N; Se observó que el cambio de pico puede atribuirse al cambio de la estructura de enlace en los cristales de TiN mediante la incorporación de átomos de Al o Si. El pico encontrado en la energía de enlace de 399,3 eV corresponde a Si \ N en Si₃N₄ [20]. Los espectros de nivel del núcleo de Si2p mostrados en la Fig.1-9 denota de dos componentes. La fase Si₃N₄ con una energía de enlace de alrededor de 101,8 eV está presente en ambos recubrimientos. El segundo componente se encuentra con una energía de enlace alrededor de 98,8-99,4 eV que es característica de los enlaces Si \ Ti también de enlaces tipo TiSi₂ y / o Si \ Si.

En la figura 1-12 se presenta los patrones de difracción XRD de recubrimientos TiAlN, TiSiN y TiAlSiN, junto con las posiciones de pico para TiN cúbico y α -Fe. Los picos de difracción del recubrimiento de TiAlN se desplazan a ángulos de difracción más altos en comparación con la estequiométrica de Ti indicando una disminución en un parámetro de red (0,418 nm comparado con 0,424 para TiN puro). La incorporación de átomos de Al más pequeños en la red de TiN da lugar a la formación de la solución de Ti (1 - x) Al (x) N que

para x b 0.6 forma la estructura del tipo B1 NaCl. Los picos encontrados en el difractograma del recubrimiento TiSiN ($2\theta = 36,75^\circ$ y $42,60^\circ$) son característicos para fcc-TiN de acuerdo con la tarjeta JCPDS PDF 38- 1420. El aumento de pico observado generalmente se

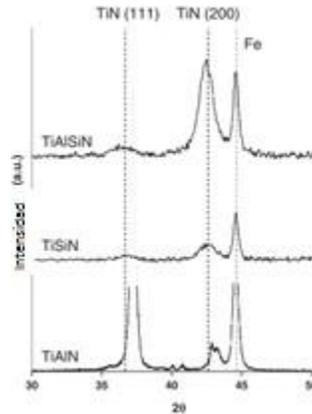


Figura 1-12 Drx obtenidos en recubrimientos TiAlN, TiSiN y TiAlSiN.[29]

origina de la disminución del tamaño del grano o debido a la presencia de micro tensiones. La menor intensidad de pico se debe a pérdida parcial de cristalinidad. No hubo señales de nitruro de silicio cristalino o fases de siliciuro de titanio que indican que la fase que contiene Si es amorfa o demasiado delgada. Las reflexiones de Bragg a partir del revestimiento nanoestructurado TiAlSiN pueden ajustarse bien mediante picos gaussianos situados a $36,15^\circ$ y $37,04^\circ$ para la reflexión (111) ya $42,3^\circ$ y $42,73^\circ$ para la reflexión (200) [37].

El autor de acuerdo a Jiang y colaboradores investigaron el efecto del contenido de Si y Al sobre las propiedades de las películas de Ti-Al-Si-N y mostraron que la adición de Al tiene mayor influencia sobre el parámetro de la red, mientras que la adición de Si tiene mayor influencia en el tamaño del grano. En consecuencia, es de esperar que la fase $Ti(1-x)Al(x)N$, a partir de las capas TiAlN del TiAlSiN nanocapas, haga contribuciones a los picos encontrados en los ángulos Bragg más altos ($2\theta = 37,04^\circ$ y $42,73^\circ$)[37][6].

Las mediciones XPS y XRD revelan que los recubrimientos TiSiN y TiAlSiN estudiados están compuestos de fases cristalinas y amorfas. El recubrimiento TiSiN consiste en cristales de TiN y fase amorfa Si_3N_4 . Las fases TiN y $Ti(1-x)Al(x)N$ cristalinas junto con Si_3N_4 amorfo constituyen la capa de TiAlSiN nanocapas[6].

En la figura 1-13 Presenta imágenes en sección transversal de SEM de los recubrimientos TiAlN y nano capas TiAlSiN. Los revestimientos se adhieren bien a los materiales de base, son uniformemente gruesos y libres de defectos estructurales como grietas y huecos. Se observa crecimiento columnar en el recubrimiento de TiAlN. La estructura densa indica que la potencia aplicada fue suficientemente alta para proporcionar una movilidad adatomos

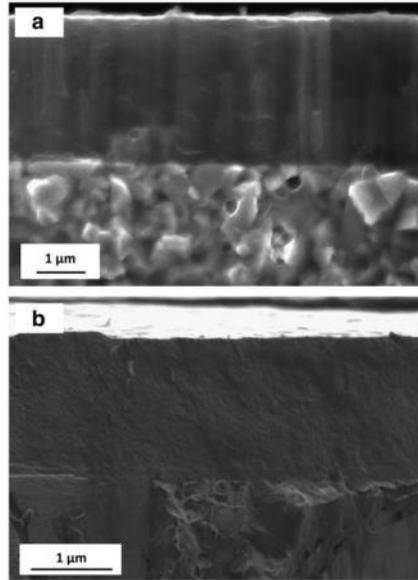


Figura 1-13 Micrografías transversales SEM que muestran la estructura de a) Revestimiento TiAlN sobre carburo cementado y b) Recubrimiento TiAlSiN sobre acero AISI D2.[30]

adecuada. Cuando TiAlN fue depositado alternativamente con la estructura de columnas de TiSiN casi desapareció (Figura 1-11b). Se observó un retraso similar del crecimiento en columnas por multicapas en recubrimientos TiAlSiN / Si₃N₄ [11] y TiN / SiN_x[6].

Las propiedades mecánicas de estos recubrimientos se caracterizaron por medio de un nano indentador, estos datos se pueden observar en la tabla 1-2 .

Coating	H [GPa]	E [GPa]	E* [GPa]	H/E*	H ³ /E* ² [GPa]	W _e [%]
TiAlN	25.2	348.8	372.0	0.07	0.12	52.0
TiSiN	46.3	312.0	332.8	0.14	0.89	74.2
TiAlSiN	38.9	247.5	264.1	0.15	0.85	77.8

Tabla 1.2 Dureza (H), el módulo de elasticidad (E), el módulo efectivo (E*), las relaciones H / E y H³ / E*² y la recuperación elástica (We) de recubrimientos TiAlN, TiSiN y TiAlSiN obtenidos por Miletic. A y colaboradores [6].

La alta dureza del revestimiento TiSiN se atribuye a la formación de Nanoestructura con interfaces fuertes. Es bien sabido que la dureza aumenta con la reducción del tamaño del grano, lo cual puede explicarse por el aumento en las áreas de los límites de grano que obstaculizan los movimientos de dislocación en forma de acumulaciones de dislocación

La mejora de la dureza debida a la diferencia en los módulos de tensión cortante de las capas alternas que aumenta la resistencia de la dislocación a través de las interfaces no funciona en el recubrimiento de TiAlSiN nano capas ya que no hay gran diferencia en el módulo de elasticidad de las capas de TiAlN y TiSiN.

Se forman interfaces coherentes entre la tensión de coherencia de las capas no emparejadas de la red que producen campos periódicos de esfuerzos de deformación que restringen el movimiento de dislocación a través de las capas [6][38].

En resumen la poca de dislocación limitada en los nanocristales y dificulta el deslizamiento del borde del grano dando como resultado en alta dureza ($H \approx 39$ GPa) acercándose a una dureza muy alta [6] [38].

Kupstov K.A y colaboradores (2014) Evalua el comportamiento acerca de la dureza de los recubrimientos TiAlSiCN, TiAlN, TiAlCN y TiAlSiN en función de la temperatura de recocido en vacío.

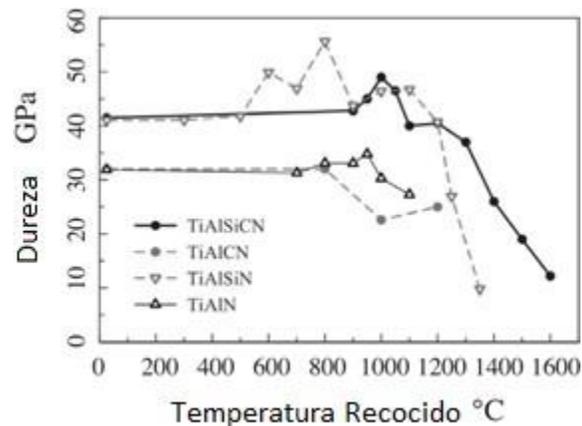


Figura 1-14 Dureza de los recubrimientos TiAlSiCN, TiAlN, TiAlCN y TiAlSiN en función de la temperatura de recocido en el vacío [39]

La Figura 1-14 muestra la dependencia de la dureza de la temperatura para los recubrimientos de los recubrimientos TiAlN, TiAlSiN y TiAlCN TiAlSiN de referencia en el intervalo de temperatura de 25-1600°C. Una pronunciada dureza máxima de 49 GPa se observó previamente después del

tratamiento térmico del revestimiento TiAlSiCN. La presencia de dureza máxima a esta temperatura particular se confirmó adicionalmente mediante la medición de la dureza después del recocido a 950°C y 1050°C. Con un aumento adicional en la temperatura de recocido, la dureza de recubrimientos que se ven en la figura 1-14. 1 disminuye, pero aún permanece en el intervalo de 37-40 GPa entre 1100 y 1300°C para los recubrimientos TiAlSiN y TiAlSiCN, después de lo cual disminuye desde 37 GPa a 1300 ° C hasta 19 y 12 GPa a 1500 y 1600 ° C, respectivamente. Al, se debe observar en primer lugar que la presencia de dureza de pico a altas temperaturas es un fenómeno bastante común para revestimientos a base de TiAlN, sin embargo, se observaba típicamente a temperaturas inferiores entre 800 y 900 °C. El origen de la dureza máxima observada para los revestimientos de TiAlN con contenido de Al relativamente alto se explica por la separación de fases o a una descomposición espinodal de una solución sólida sobresaturada[40]. Obsérvese que la descomposición espinodal [40], que con frecuencia ocurría en recubrimientos TiAlN, no se observó para el caso de los recubrimientos TiAlSiN y TiAlSiCN [39].

Barshilia, H y colaboradores(2016) reportan el rendimiento de brocas de acero para trabajos a alta velocidad recubiertas con el nanocompuesto TiAlSiN con diferentes contenidos de Si (5.5-8.1 at.%), Preparadas utilizando un sistema de pulverización catódica de cuatro blancos, la morfología fue caracterizada por SEM, la estructura por DRX, la composición por EDS, XPS; las propiedades mecánicas fueron caracterizadas por nanoindentación; Del estudio de la morfología los recubrimientos obtienen un espesor de 2.9 – 2.9 μm ; estos recubrimientos obtuvieron muestran una dureza máxima de 38Gpa con un contenido de Si de 6.9 at.% y es térmicamente estable hasta 850°C en ambiente; para evaluar el rendimiento las brocas recubiertas por TiAlSiN fueron sometidas a prueba bajo condiciones aceleradas de mecanizado taladrando un espesor de 12mm de un plato de acero 304, bajo condiciones sin recubrir de la broca, esta falla después de 50 hoyos, mientras que las recubiertas con un contenido de Si de 5.5 at% realizaron 714 hoyos antes de fallar, los resultados indican que el recubrimiento TiAlSiN sobre brocas incrementan la vida útil por un factor de 14.

En las condiciones experimentales el recubrimiento TiAlSiN fue elaborado sobre sustratos de HSS, silicio (100), y fundición de acero, haciendo uso de la técnica Sputtering Magnetron reactivo desbalanceado D.C pulsado. Los resultados de la composición química dados por EDX se muestran en la tabla 1-3, preparadas con contenido de Si de 5.5, 6.9, y 8,1; para las muestras 1, 2, 3 respectivamente

Muestra	Composición					
	Ti	Al	Si	N	Ar	O
1	24.5 at.%	11.9 at.%	5.5 at.%	56.7 at.%	1.0 at.%	0.4 at.%
2	23.1 at.%	11.9 at.%	6.9 at.%	56.5 at.%	1.6 at.%	-
3	21.2 at.%	10.8 at.%	8.1 at.%	57.2 at.%	1.8 at.%	0.9 at.%

Tabla 1-3, Composición de TiAlSiN EDX [41]

En la figura 1-15 se muestra la caracterización estructural de los patrones del recubrimiento TiAlSiN preparados con diferentes contenido de Si por medio de DRX; los picos débiles observados en 36.6° y 42.2° en el ángulo de difracción 2θ corresponden a los planos (111) y (200) de TiAlSiN con estructura cubica B1 NaCl, Los picos en 2θ centrados en 34.8° , 38.1° y 40.0° corresponden a los planos hcp Ti (010), (002) y (011), respectivamente. Estas difracciones se originan a partir de una capa intermedia de Ti, que se incorporó para mejorar la adhesión de los recubrimientos. Un pico de alta intensidad centrado en $2\theta = 32,6^\circ$ - $32,9^\circ$ se origina a partir de sustrato de Si

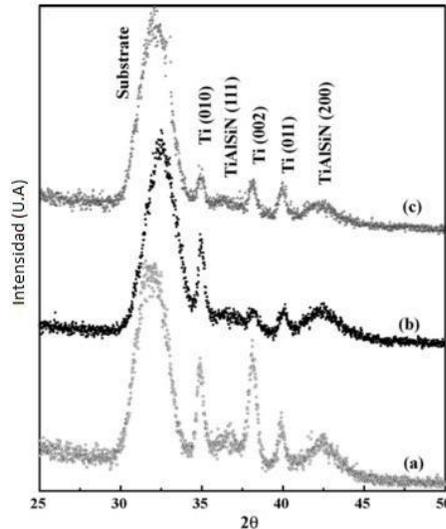


Figura 1-15 Patrones DRX del recubrimiento TiAlSiN depositado sobre los sustratos de Silicio con diferentes contenidos de Si (a)5.5, (b) 6.9, (c)8.1 at %.[41]

que consistió en una capa de SiO_2 que se mantiene sin alterar. Esto se confirmó mediante la toma de datos XRD de un sustrato de Si sin recubrir. A medida que el contenido de Si aumentó, la intensidad de los picos de difracción disminuyó y se observó una ampliación significativa de los picos. Esto puede atribuirse a un aumento en el contenido amorfo y la disminución del tamaño del grano con la adición de Si. El tamaño de grano medio para los recubrimientos con diferentes contenidos de Si se determinó a partir de la ampliación del pico XRD usando la fórmula de Debye-Scherrer. El tamaño del grano disminuyó de 7,5 a 5,0 nm para los contenidos de Si de 5,5-8,1%,

respectivamente. Además de una disminución en el tamaño del grano, la tensión residual en la red cristalina también contribuye al ensanchamiento de los picos de difracción.[38][41].

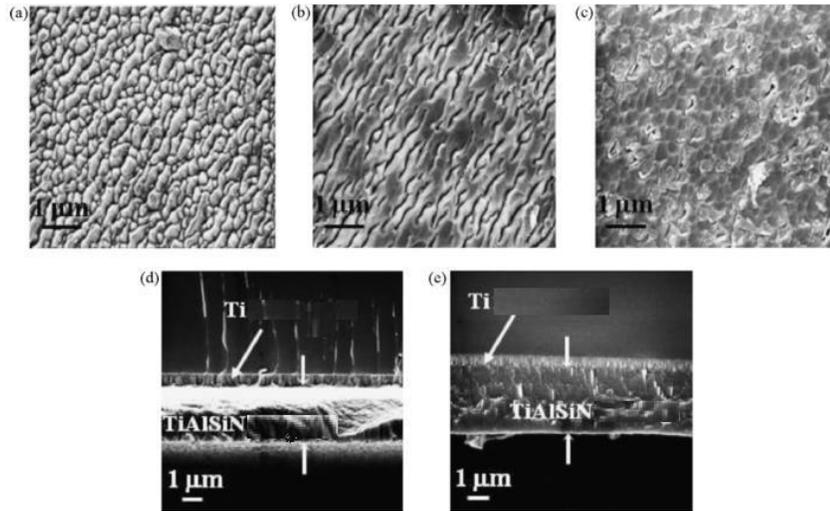


Figura 1-16 Micrografías tomadas por SEM de los recubrimientos TiAlSiN depositados sobre sustratos de Silicio, con contenido de Si (a)5.5, (b) 6.9, (c)8.1 at %, las micrografías de la sección transversal para (d)5.5 y (e)8.1at%.[41]

La figura 1-16 muestra la micrografía de los recubrimientos. la figura 1-13 (a) - (c) muestra la microestructura superficial de recubrimientos de TiAlSiN depositados con contenidos de Si de 5,5, 6,9 y 8,1%, respectivamente. De las microestructuras se destaca claramente que a medida que el contenido de Si aumenta de 5,5 a 8,1% en at%, los recubrimientos presentan una morfología de grano fino. la figura 1-13 (d) y (e) muestra las micrografías en sección transversal de recubrimientos TiAlSiN depositados con contenido de Si de 5,5 y 8,1% en%. Una morfología columnar es visible parcialmente para el revestimiento TiAlSiN preparado a bajo contenido de Si. Con un aumento del contenido de Si a 8,1%, la morfología columnar se redujo considerablemente. Estos resultados fueron confirmados por imágenes de microscopía de fuerza atómica, que mostraron una disminución de la rugosidad cuadrática media de los recubrimientos de TiAlSiN de 25 a 20 nm con un aumento en el contenido de Si de 5,5 a 8,1%. Adición de Si se detiene el crecimiento del grano y estimula una re-nucleación de los granos, lo que resulta en una morfología no-columnar. Se ha establecido ampliamente que la adición de la fosfato-anfótera en la fase cristalino-cristalina afecta la estructura de los cristales y el tamaño de cristales, que determinan las morfologías superficiales de los revestimientos nanocompuestos [28,29]. Por ejemplo, se ha informado de que el magnetrón desbalanceado.

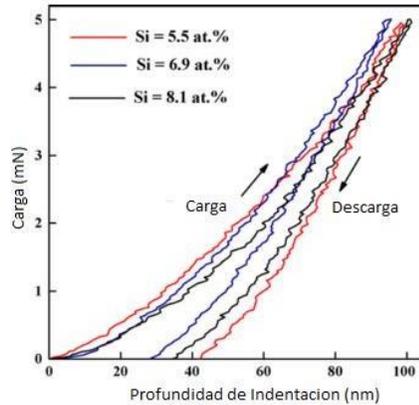


Figura 1-17 Curvas de carga contra desplazamiento para los recubrimientos TiAlSiN sobre sustratos de Silicio con diferentes contenido de Si a una carga de 5mN.[41]

La figura 1-17 se muestran las curvas típicas de carga frente a desplazamiento para recubrimiento de nanocompuesto TiAlSiN con diferentes contenidos de Si a 5mN de carga. La dureza de la nanoindentación se vio fuertemente afectada por el contenido de Si. Con un contenido de Si de 5,5 at%, el recubrimiento TiAlSiN depositado tiene una dureza de aproximadamente 31GPa y un módulo de elasticidad de aproximadamente 317GPa. A medida que el contenido de Si aumentó a 6,9 at.%, La dureza aumentó hasta aproximadamente 38GPa y el módulo de elasticidad fue de aproximadamente 303GPa. Pero con un aumento adicional en el contenido de Si a 8,1% en peso, la dureza disminuyó hasta aproximadamente 33GPa y el módulo de elasticidad fue de 273GPa. El origen del endurecimiento de la dureza en un

Por Veprek y colaboradores. [42]. En resumen, se ha informado de que la dureza del revestimiento nanocompuesto depende de la naturaleza de los materiales elegidos y también de otros mecanismos de refuerzo. Es una combinación de factores como el enlace químico, el endurecimiento de la solución, el fortalecimiento de Hall-Petch y la formación de una nanoestructura estable debido a la descomposición espinodal que resulta en una mejora de la dureza de los recubrimientos de tipo nanocompuestos.

1.4 Desgaste Recubrimiento TiAlSiN

Park In, W, y colaboradores (2004) elabora recubrimientos Ti-Al- Si-N y caracteriza su comportamiento mecánico por medio de nanoindentación, coeficiente de fricción y desgaste, para los recubrimientos con la estequiometría que se muestra en la figura 1-15, el autor trabaja con una combinación de entre un sistema magnetrón y una pistola de arco catódico, logrando variar el voltaje de alimentación de los dos sistemas obtiene la composición que se pueden ver en la figura 1-15,

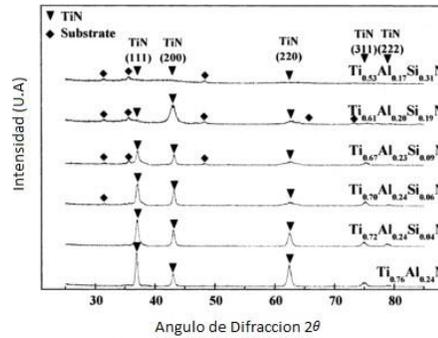


Figura 1-18 Patrones de difracción Drx de TiAlN y TiAlSiN[34]

En la figura 1-18 la intensidad de los picos de difracción gradualmente se reduce desapareciendo en proporción con la cantidad de silicio, el patrón es característico de una estructura amorfa.

La figura 1-16 muestra la microdureza y el módulo de Young de los recubrimientos de Ti-Al-Si-N con diversos contenidos de Si. A medida que aumentaba el contenido de Si, la dureza y el módulo de Young de las películas de Ti-Al-Si-N aumentaron alcanzando valores máximos de aproximadamente 55 GPa y 650 GPa en contenido de Si 9%at, respectivamente, y luego se redujo de nuevo con aumentos adicionales del contenido de Si. El valor de dureza (55 GPa) de la película de Ti-Al-Si-N con un contenido de Si de 9% en comparación con (35 GPa) de la película Ti-Al-N. Las razones de los grandes aumentos de dureza y del módulo de Young de Ti-Al-N con la adición de Si serían el endurecimiento del límite de grano tanto por fuerte energía cohesiva de los límites de la interfase y por la relación Hall-Petch derivada del refinamiento del tamaño del cristal, que fueron causados simultáneamente por el Si N amorfo en la película Ti-Al-N. Esto debido al endurecimiento en solución sólida de cristales por disolución de Si en Ti-Al-N. El valor de dureza máxima para el contenido de silicio de aproximadamente 9% en peso resultaría de los cristalitas de nano tamaño y su distribución uniforme incrustada En una matriz amorfa Si₃N₄ como microestructura de acuerdo con el concepto de un nanocompuesto, sugerido por Veprek y colaboradores[42]. Sin embargo, la reducción de la dureza con nuevos incrementos del contenido de Si después de 9% se deben a que la fase amorfa Si₃N₄ se satura y se pierde la interacción ideal con los nanocristales, y la dureza solo depende de la fase amorfa del compuesto, por parte de la reducción del módulo de Young respecto al aumento de la cantidad de Si, se puede atribuir al aumento de la fracción volumétrica de la fase Si-N amorfa, la cual tiene una relación más baja de densidad atómica que el fase cristalina (TiAlSi)N.

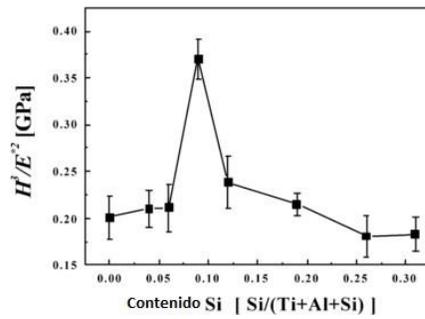


Figura 1-19 Valor de $\frac{H^3}{E^2}$ para los recubrimientos Ti-Al-Si-N como función del contenido de Silicio [34].

El valor de la dureza más alta $\frac{H^3}{E^2}$ fue obtenido para el recubrimiento con 9 %at de Si, esta película sería la más resistente a la deformación plástica esta propiedad del recubrimiento está asociada con obstaculizar la formación de dislocaciones o el movimiento debido a los cristales de (Ti-Al-Si)N y a la fuerte restricción de propagación de grieta en la estructura amorfa Si₃N₄ bajo la carga aplicada.[42]-

La figura 1-20 muestra los coeficientes de fricción de los recubrimientos Ti-Al-N, Ti-Al-Si (9%)-N, Ti-Al-Si(31%)-N, frente a una bola de acero, el coeficiente de fricción disminuye a medida que aumenta el contenido de acero de 0,9 a 0,6. Esto puede ser por el resultado de reacciones triboquímicas, que suelen tomar lugar en muchos cerámicos [43], el Si₃N₄ reacciona con H₂O, para producir SiO₂ o Si(OH) una capa tribológica [44] estos productos son conocidos en ensayos de desgaste debido a que juegan un papel de auto lubricación, la formación de estas capas tribológicas pueden ser mas activadas con un incremento del contenido de Si.

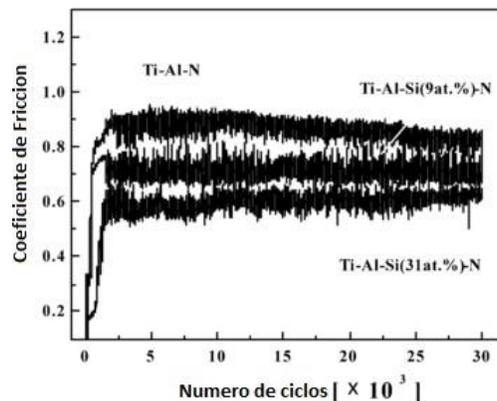


Figura 1-20 Coeficiente de fricción de los recubrimientos Ti-Al-N, Ti-Al-Si (9%)-N, Ti-Al-Si(31%)-N, contra una esfera de acero.[34]

La figura 1-21 muestra la morfología de la superficie de la pista de desgaste y el análisis de composición de la pista de desgaste después del test de pin on disk, la morfología de la superficie sobre el recubrimiento Ti-Al-N fue rugoso y con un ancho de pista relativamente estrecho como se muestra en la figura 1-18 a, por otro lado la superficie del recubrimiento Ti-Al-Si (9%)-N fue relativamente mas lisa y ensanchado, este resultado sería debido a el desgaste adhesivo entre un recubrimiento duro y un acero suave($\sim 700\text{Hv}$)[34] , entonces la esfera de acero estaría mas desgastada y manchada sobre el recubrimiento Ti-Al-Si (9%)-N con dureza de 55Gpa. Sin embargo la morfología de la superficie de Ti-Al-Si(31%)-N es mas lisa aun y tiene un ancho mucho menor figura 1-18c, esto refleja la formación de una capa autolubrificante como SiO_2 o $\text{Si}(\text{OH})_2$ que es activada con el contenido de Si.

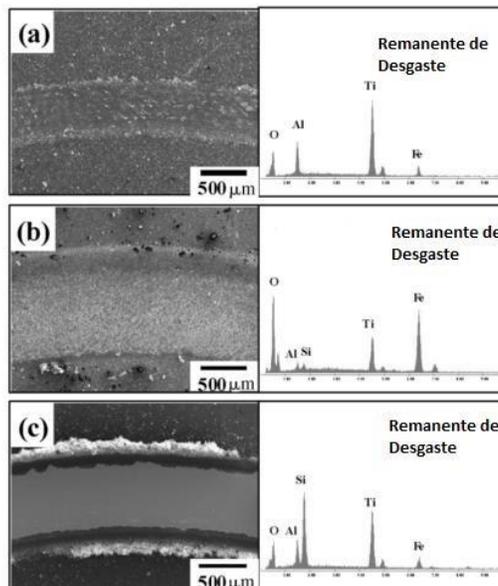


Figura 1-21 Morfología SEM pista de desgaste y análisis de composición para los remanentes de desgaste después del test pin on disk, Ti-Al-N, Ti-Al-Si (9%)-N, Ti-Al-Si(31%)-N, contra una esfera de acero.[34]

Para el análisis EDS del remanente en las pistas de desgaste Fig 1-18, los picos de intensidad del elemento Fe, fueron más altos para Ti-Al-Si (9%)-N de forma inversa los picos de Ti, Al lo mismo para la película TiAlN, esto indica que la película con más dureza tuvo mayor resistencia al desgaste contra el acero.[43][34][45]

1.5 Comportamiento Electroquímico de los recubrimientos TiAlSiN

Nguyen, D y colaboradores (2014), Describe como el recubrimiento Ti-Al-Si-N ha sido elaborado por diferentes técnicas debido a su alta dureza, buena estabilidad térmica y resistencia a la corrosión, en el estudio que ellos realizan observan la influencia de Al y Si sobre las propiedades electroquímicas sobre el recubrimiento TiN sobre 316 L SS. El autor realiza una comparación entre TiN, TiAlN, TiAlSiN; Indicando que rendimiento del recubrimiento TiN es mejorado debido a la adición del Al y Si debido a la baja densidad de corriente de corrosión y a las más altas R_{coat} y R_{ct} , este resultado puede ser atribuido a la formación de cristales refinados TiN(200), los cuales mejoran la rugosidad, la resistencia superficial y la disminución de la densidad de corriente pasiva.

Todos los experimentos fueron realizados a 70°C en 1 M H₂SO₄ +2 ppmF⁻ con presurización de aire como purga en un rango de flujo de 1.0 dm³ min⁻¹, el área expuesta fue de 1X1cm². La prueba de polarización electroquímica fue desarrollada utilizando un sistema VPS (BioLogic Scientific Instruments), electrodos saturados de calomel y de grafito puro son usados como referencia y medidor respectivamente, antes de la prueba de polarización potenciodinámica, las muestras estuvieron en la solución por 3 horas a establecer el circuito a potencial abierto. El potencial de los electrodos fue barrido de un valor inicial de -250mV contra el potencial de corrosión (E_{Corr}) a un potencial final de 1000mV_{Sce} en un rango 0.166mVs⁻¹. La prueba espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fue llevada usando un sistema VPS con un software comercial para las medidas AC, una amplitud de pico a pico de las señales de perturbación senoidal de 10mV fue usada. Se utilizó un rango de frecuencias de 100kHz a 10mHz.

La composición química se muestra en la tabla 1-4 tomada por EDX de las muestras los espesores de las muestras son de 1.5µm.

Tabla 1-4 Composición química (at% de los recubrimientos) [46].

Muestras	Ti	Al	Si	N
TiN	50.31	—	—	49.69
TiAlN	26.90	25.89	—	47.21
TiAlSiN	25.17	19.01	2.81	53.01

En la figura 1-22 se muestra las curvas de polarización potenciodinámicas del sustrato y de los recubrimientos TiN, TiAlN y TiAlSiN, los recubrimientos multicomponentes duros incrementan la resistencia a la corrosión con una baja densidad de corriente que van desde 0.5 a 1.8 $\mu\text{A cm}^{-2}$. La densidad de corriente fue la más baja que la del sustrato, donde una región de pasivación fue formada. No se observan picaduras sobre 1000mV_{sce} .

El incremento en la densidad de corriente es 900 mV_{sce} , atribuida a la densidad de corriente anódica asociada con la evolución del oxígeno a la disociación del agua[7][47]. Sin embargo todas las muestras incluido el sustrato tienen un rango de pasivación para un potencial catódico de trabajo de $+600\text{mV}_{sce}$ en una baja corriente de densidad, En la tabla 1-5 se describe las propiedades de corrosión para las muestras como función de la adición de Al y Si obtenidas de la prueba de polarización.

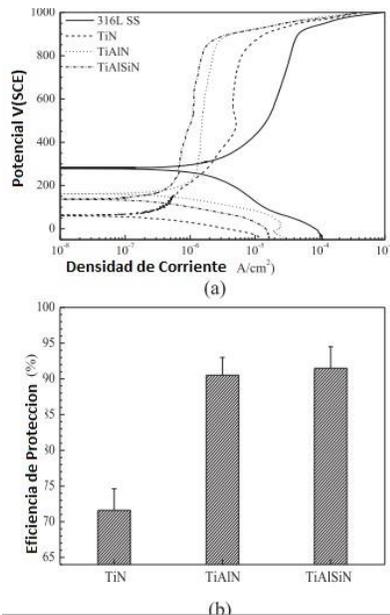


Figura 1-22 (a) Curvas de polarización sustrato 316L SS y recubrimientos TiN, TiAlN TiAlSiN y comparación de la eficiencia de protección de los recubrimientos (b)[46]

La eficiencia de protección (P_i) de los recubrimientos fue determinada usando la siguiente ecuación[7][46].

$$P_i = 100 \times \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \tag{1.1}$$

donde i_{corr} e i_{corr}^0 son las densidades de corriente de corrosión con recubrimiento y sin recubrimiento respectivamente. Las características electroquímicas de los recubrimientos tienen un rendimiento mucho mejor con una baja densidad de corriente pasiva en comparación con el sustrato 316l SS esto se puede ver en la figura 1-19 (b) muestra que la eficacia protectora de los revestimientos era bastante alta y aumentaba cuando se añadía Al y Si a la película de TiN, obteniéndose el mayor rendimiento de protección del 95% en el caso del revestimiento TiAlSiN. Los resultados de las pruebas potencioestáticas confirmaron la disminución de la densidad de corriente, lo que está de acuerdo con los resultados de las pruebas de polarización.

La figura 1-23 Los diagramas de impedancia del acero inoxidable revestido con PANi mostraron una impedancia mucho mayor que el acero inoxidable sin recubrir 316L como se muestra en la Fig. 1-23 a). La figura 1-23 (b) muestra los gráficos de Bode (impedancia y ángulo de fase frente a frecuencia) del electrodo tanto para el sustrato 316L SS como para los recubrimientos después de 24 h de aplicación +600 mVSCE.

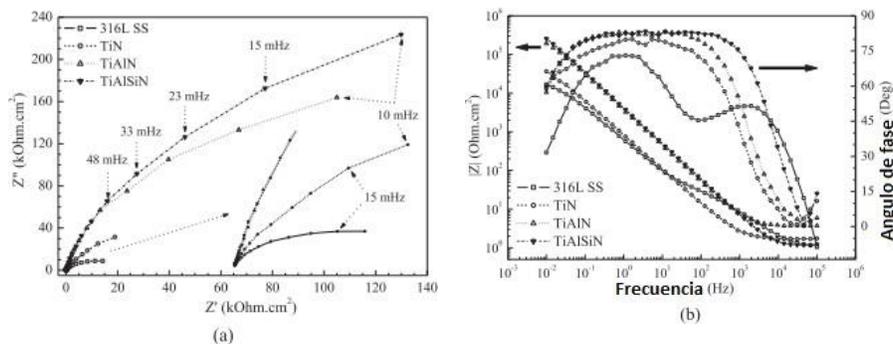


Figura 1-23 Espectro de impedancias para los recubrimientos a) Nyquist b) Graficas de Bode [39].

Los espectros de alta frecuencia muestran los defectos superficiales locales, los espectros de frecuencia media están relacionados con los procesos dentro del recubrimiento y los espectros de baja frecuencia indican los procesos en la interfaz metal / recubrimiento. Los datos típicamente muestran una constante de dos fases. la figura 1-24 representa el circuito equivalente correspondiente, donde R_s representa la resistencia en solución entre los electrodos de referencia y de trabajo, CPE1 indica el elemento de fase constante del recubrimiento, R_{coat} es la resistencia de recubrimiento, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga y CPE2 es el elemento de fase constante de la doble capa[7][48].

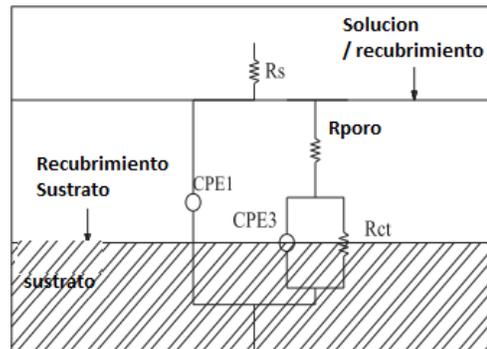


Figura 1-24 Circuito equivalente que se ajusta a los datos obtenidos de la prueba de impedancia electroquímica.[46]

R_s medido en la región de alta frecuencia puede ser obtenido de la suma de R_p ($R_p = R_{poro} + R_{ct}$) y R_s en la región de baja frecuencia para obtener el valor R_{ct} compensado que está libre de interferencia óhmica. Los recubrimientos exhibían un recubrimiento alto Los recubrimientos muestran una alta resistencia a la transferencia de carga, indicando una baja tasa de corrosión, como se muestra en la Tabla 1-5. La resistencia a la transferencia de carga aumentó cuando Al y Si se añadieron al recubrimiento de TiN. En general, el recubrimiento TiAlSiN proporciona la mejor protección mejorando la resistencia a la corrosión del recubrimiento de TiN y el sustrato de 316L SS en condiciones catódicas simuladas de PEMFC. Está relación del recubrimiento controlado por la interacción del Al

y el Si con el recubrimiento TiN da como resultado una capa de barrera contra la corrosión muy eficiente[48].

Muestra	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE1		R_{coating} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE2		R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)
		C_{coating} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n (0 - 1)		C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n (0 - 1)	
316L SS	1.2	104.0	0.8009	0.04E4	132.0	0.7558	2.31E4
TiN	1.8	0.9	0.9256	1.10E4	124.5	0.7964	1.13E5
TiAlN	1.7	0.5	0.9848	4.22E4	113.3	0.8296	4.67E5
TiAlSiN	1.8	0.2	0.9876	8.74E4	10.2	0.8913	7.30E5

Tabla 1-5 Datos ajustados a las medidas de impedancia electroquímica en caso del acero 316 l R coat = R s.[46]

La película de TiAlSiN depositada muestra un cristal más refinado TiN (200), dureza más alta, y la comparación de rugosidad superficial mejorado con TiN y TiAlN. Podría atribuirse, sobre la base de la relación HallePetch, al refinamiento del tamaño del cristal debido a la incorporación de Al y Si en el revestimiento TiN. Los recubrimientos TiN, TiAlN y TiAlSiN. Todos los recubrimientos desarrollaron una película pasiva con una baja densidad de corriente pasiva. La eficacia protectora se incrementó mediante la incorporación de Al y Si en el revestimiento TiN, lo que indica la resistencia a la corrosión mejorada. El 316L SS revestido con TiAlSiN exhibió una mejor resistencia a la corrosión, rendimiento de revestimiento, resistencia eléctrica y conductividad en el lado del cátodo de un PEMFC, en comparación con el sustrato SS 316L revestido con TiN, TiAlN y 316L SS[46][7][48][49].

2. Marco Teórico

Como el objetivo principal de este trabajo de investigación se tiene la mejora de una o varias propiedades superficiales de un tipo de acero inoxidable que se comporta como sustrato, este aporta unas propiedades básicas, bien sea como soporte mecánico o de alguna especialidad. El recubrimiento, capa o película delgada ofrece propiedades distintas, o en la mayoría de los casos mejora una de las propiedades del sustrato; Es interesante destacar que en muchas aplicaciones una pequeña cantidad de masa contenida en el recubrimiento es suficiente para determinar las propiedades del conjunto.

2.1 Aplicaciones Mecánicas de los Recubrimientos

En las últimas décadas, los requerimientos impuestos sobre la fabricación de piezas y herramientas han sido más estrictos debido a que son sometidas a un conjunto de condiciones bastante exigentes (alta temperatura, ambiente agresivo, esfuerzos prolongados). Todo esto ha llevado al desarrollo de la tecnología de protección de superficies por medio de la producción de recubrimientos que incluyen la modificación de las propiedades estructurales y químicas de la superficie. Esto ha sido posible a los conocimientos adquiridos en los tratamientos de tipo metalúrgico, como lo es la nitruración, la cementación, galvanización entre otros, que permiten la obtención de la mejora de propiedades herramientas o instrumentación mecánica.

Desde este punto de vista las aplicaciones más importantes de los recubrimientos están relacionadas con los fenómenos asociados al comportamiento de materiales cuando existe una interacción de superficies en movimiento, fricción, desgaste, lubricación (tribología).

El estudio de este comportamiento ha llevado un considerable aumento en la vida útil de las herramientas y piezas mecánicas; Este gran avance se ha logrado gracias a la percepción de los investigadores en los fenómenos de superficie ya que es ahí es donde

se originan la mayor parte de fallos de funcionamiento, ya sea por desgaste, fatiga, o corrosión.

El uso de recubrimientos de protección abre la posibilidad de diseño localizado, en el cual las propiedades pueden ser utilizadas en la parte de un material donde mas se necesite, pues así si es sustrato debe tener propiedades como resistencia y tenacidad, el recubrimiento puede ser tener propiedades como resistencia al desgaste, a la corrosión etcétera.

Una de los aspectos a tener en cuenta en la preparación de los recubrimientos tribológicos es la selección del material, este ha de cumplir con los requerimientos de dureza, estabilidad química, compatibilidad entre otros que son exigidos según sea su implementación.

2.1.1 Selección de Materiales

La tribología estudia la interacción entre las superficies de contacto de dos materiales cuando ambos están en movimiento relativo, en este tipo de sistemas es complicado predecir el comportamiento de las superficies, aunque este determinado con variables como fuerza, velocidad, temperatura, atmosfera ambiente, material de contacto, microestructura etcétera. En la mayoría de los casos estos parámetros son los que controlan el coeficiente de rozamiento y el de desgaste del material y permiten conocer la duración de las piezas en contacto. El objetivo principal de los recubrimientos tribológicos es disminuir el coeficiente de fricción y como consecuencia disminuir el desgaste.

En resumen, de los diferentes mecanismos que se presentan en la interacción de superficies se pueden tomar 2 casos extremos que se distinguen sea la dureza de los materiales en contacto.

A. RECUBRIMIENTOS BLANCOS SOBRE MATERIALES DUROS

Se puede idealizar el contacto entre 2 materiales duros dado en la figura 2-1, en el que un cuerpo se desliza sobre la superficie del otro formando una superficie permanente de superficie A, la fuerza de rozamiento F_T puede expresarse como el producto del esfuerzo tangencial aplicado, r , y el área de contacto A.

Siendo los 2 materiales de alta dureza, su módulo de cizalla, G , ha de ser también elevado, lo que implicaría que , para producir una deformación sobre la superficie de contacto y vencer el rozamiento , el esfuerzo tangencia también tiene que ser elevado,. La presencia de una capa intermedia de baja dureza (un material blando), con un modulo de cizalla pequeño (G), no modifica de forma apreciable el área de contacto, mientras que el a) esfuerzo tangencial correspondiente toma un valor más bajo (r'). En conjunto el coeficiente de rozamiento entre los 2 materiales será más

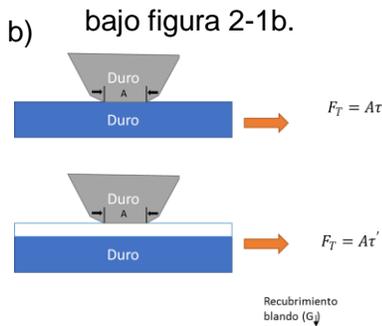


Figura 2-1 Esquema formado por 2 materiales duros, a) sin recubrimiento, b) cuando se deposita un recubrimiento blanco sobre una de las superficies.

B. RECUBRIMIENTOS DUROS SOBRE SUSTRATOS BLANCOS

En este caso, un material duro está actuando sobre un material blando, Figura 2-2a el área de contacto A puede ser mayor que el caso anterior debido a la deformación producida sobre la superficie de material blando. Debido a esto la fuerza de rozamiento $F_T = Ar$ puede ser elevada, la introducción de una capa de material duro como se puede ver en la figura 2-2b, reduce el área de contacto hasta un valor A' (con $A' < A$) evitando la deformación de la superficie, disminuyendo con esto la fuerza tangencial de rozamiento (F'), en estos casos la capa depositada debe tener un bajo coeficiente de rozamiento, con la función de no aumentar el valor del esfuerzo tangencial r producido sobre la superficie del recubrimiento[50].

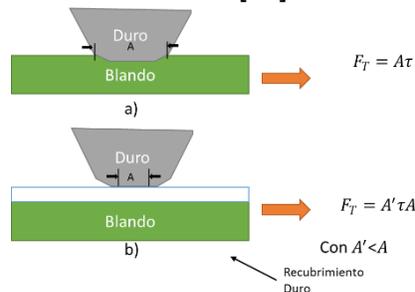


Figura 2-2 Esquema del contacto formado por dos materiales blandos, a) sin recubrimiento, b).[51]

2.1.2 Recubrimientos duros

Los recubrimientos duros aplicados sobre sustratos rígidos, mas blandos, han demostrado ser una muy buena alternativa a la reducción del desgaste ocasionado por la abrasión y el rayado. Desarrollados en las décadas de los 70 y los 80 [1][52], su aplicación mas importante ha sido en herramientas de corte, rodamientos, juntas etc., en las que los recubrimientos duros ofrecen una buena protección contra el desgaste al reducir los efectos de difusión y abrasión de un material sobre el otro.

De forma general los materiales empleados en estas aplicaciones son de naturaleza cerámica, son elementos y compuestos con alta estabilidad química (en cierto rango de temperaturas), alta dureza, resistencia mecánica, etc. Las propiedades de estos materiales están determinadas por el tipo de enlace y su microestructura. Esto permite hacer una primera clasificación en funcion de la naturaleza del enlace.

A) Materiales con enlace metálico: Nitruros, Carburos, Carbonitruros de metales en transición. [TiN, CrN, NbN, TiC, (TiAlN, entre otros.)]

B) Materiales con enlace iónico: Óxidos de aluminio, cromo, zirconio, silicio. (Al₂O₃, Cr₂O₃)...entre otros.

C) Materiales de enlace covalente. El carbono con estructura diamante o cuasidiamante (DLC) y otros elementos isoelectronicos como el BN y SiC.

En la figura 2-4 se muestra la estructura de los elementos cerámicos, en el que cada posición de elemento o compuesto estan determinadas por el porcentaje de enlace de cada tipo (Covalente, Iónico Metálico)[53]

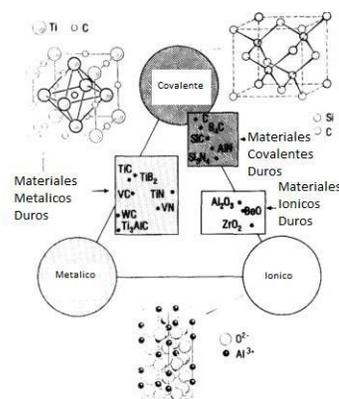


Figura 2-4 Características del enlace de los materiales cerámicos empleados como recubrimiento para aplicaciones mecánicas [53].

2.1.3 Materiales con enlace metálico

Este material está constituido en un amplio conjunto de nitruros, carburos y boruros de ciertos metales en transición (TiN, TiC, ZrN, TiB₂, WC, entre otros). Su estructura cristalina está formada por una red de cationes con radio iónico elevado con aniones intercalados de pequeño tamaño (iones de nitruro, carburo y boruro), por ello se les conoce como compuestos intersticiales. Debido al elevado radio iónico de los cationes metálicos, existe un cierto solapamiento entre sus orbitales atómicos, por lo que enlace atómico es una mezcla de iónico y metálico-covalente. Este hecho confiere a estas materiales propiedades muy específicas, por ejemplo, presentando una muy alta conductividad eléctrica y brillo metálico junto con una buena ductilidad, lo cual asemeja a los metales. Por otro lado poseen una dureza elevada y buena estabilidad química a temperatura ambiente, lo que los hace especialmente adecuados en muchas aplicaciones mecánicas ya que se puede juntar en un solo material varias propiedades requeridas para una aplicación específica. La tabla 2-1, muestra de forma cualitativa datos de las diferentes propiedades desde el punto de vista mecánico: dureza, fragilidad, punto de fusión estabilidad química, adherencia a los sustratos metálicos y tendencia a interactuar con otros materiales (materiales en contactos con ellos durante su uso). De lo que se puede observar los boruros y carburos metálicos son más duros y menos frágiles que los nitruros. Esto es debido a que los primeros presentan un mayor porcentaje de enlace covalente. Al mismo tiempo poseen un punto de fusión más elevado pero su estabilidad química es baja; la adherencia y la tendencia a la interacción también es mejor [50]. En conjunto, los carburos y los nitruros son completamente miscibles en estado sólido y por ello es frecuente la interacción entre ellos para optimizar las propiedades del recubrimiento[50].



Dureza	Fragilidad	Temp Fusion	Estabilidad ΔG	Coef. Expan Term	Adherencia Sust. Metal	Tendencia Intreraccion
B	N	C	N	N	B	B
C	C	B	C	C	C	C
N	B	N	B	B	N	N

Tabla 2-1 Cuadro comparativo de algunas propiedades de materiales duros con enlace tipo metálico: boruros(B), Carburos(C), y Nitruros (N) [50]

El más estudiado de todos los compuestos es TiN, .Este material tiene una estructura cubica cuando es estequimétrico y ofrece un conjunto de propiedades difícil de encontrar

en otros compuestos, lo cual se debe a que sus características de enlace le sitúan en el punto medio del diagrama de enlace[53]. La dureza del TiN es de 20 Gpa, y por sus características metálicas presenta muy buena adherencia sobre los sustratos metálicos.

2.1.4 Materiales con enlace iónico

Este grupo está formado fundamentalmente por compuesto óxidos, tales como Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , que presentan enlace preferentemente iónico. La estructura cristalina del material masivo puede ser muy variada (cubica, tetragonal, monoclinica) dependiendo del método y temperatura de obtención, y está formada por una de aniones, radio iónico elevado con cationes intercalados de tamaño pequeño. La inercia de enlace es alta, pero menor que la de los materiales covalente, ya que el solapamiento de orbitales atómicos es pequeño.

Las propiedades mecánicas de estos compuestos son relativamente buenas y algunos de ellos como el Al_2O_3 , tienen dureza elevada cuando son depositados en capa delgada (alrededor de 20 Gpa). Sin embargo, el uso de los recubrimientos óxidos de sebe aún la mayoría de los casos a su elevada estabilidad química, sobre todo en atmosferas de oxígeno, incluso a altas temperaturas lo que les hace excelentes protectores contra la corrosión. Presentan muy buena adherencia a los metales, debido a la formación de una capa de óxido de metal en la intercara, originada por la transferencia de átomos de oxígeno procedentes del recubrimiento. Por otro lado, su conductividad térmica es baja. Esta propiedad, junto con la elevada resistencia a la oxidación hace que algunos de estos óxidos como el zirconio, sean ampliamente utilizados como barreras térmicas. tiene baja resistencia mecánica a la fractura, por lo que en el desarrollo de nuevos materiales se hace mayor énfasis en el aumento de la tenacidad, por ejemplo, mediante la mezcla con nitruros o carburos de metales en transición[54][50].

2.1.5 Materiales con enlace Covalente

El conjunto de materiales cerámicos donde predomina el enlace covalente esta formado por elementos y compuestos de peso atómico bajo (C diamante, BN, SiC, B_4C , AlN, entre otros), la estructura cristalina del diamante, nitruro de boro y carburo de silicio es cubica, presentando todos ellos una distancia de enlace corta y por tanto una energía de enlace muy elevada. Esto les otorga a estos compuestos elevada dureza (el carbono en estructura

diamante y el nitruro de boro son los materiales de mayor dureza conocida), y muy buena estabilidad química, aunque algunos cuenten con estructura bastante complejas. La estabilidad química de los materiales de este grupo hace que tengan poca tendencia a reaccionar con otros elementos por lo que las adherencias de las capas suelen ser muy bajas. La deposición de estos materiales en capa delgada generalmente requiere condiciones muy críticas para alcanzar estructura cubica, entre ellas : un bombardeo iónico sobre la superficie del sustrato (con el objeto de aumentar la energía de llegada de los átomos) y altas temperaturas de deposición, debido a esto las películas resultantes están sujetas a elevadas tensiones internas lo cual provoca el desprendimiento de la capa cuando se alcanzan cierto espesor crítico [50][54][55].

2.1.6 Comparación entre los diferentes tipos de materiales cerámicos

Independientemente del tipo de enlace de los materiales iónicos o covalentes, no cabe duda que la estabilidad de la red tanto del punto de vista pura mente químico como mecánico, está íntimamente relacionado con la energía del enlace. por ello no es extraño que hall habido muchos intentos de relacionar el carácter del enlace (iónico o covalente) con la dureza del material. Como regla general puede establecerse que en cuanto mayor es el porcentaje de carácter covalente y menor es el volumen molar (distancias interatómicas más bajas) mayor es la dureza. Sin embargo, la dureza esta determina a no solo por la capacidad de deformación de tipo elástica, sino también si no por deformación de tipo plástica. a su vez, la deformación plástica depende de diversos factores, entre ellos la presencia de dislocaciones, defectos, entre otros, en el material. por todo ello el parámetro que mejor puede estar relacionado con la energía de enlace es el módulo de compresión, esto es la resistencia de un material a la deformación elástica de volumen.

Material	Longitud de enlace (Angstrom)	Grado de Ionización λ	Compresión K(MPa) (exp/calc)
Diamante	1,54	0	435/444
c-BN	1,56	1	369/367
β -Si ₃ N ₄	1,74	0,5	256/265

β -C3N4 (teórico)	1,47	0,4	- /483
----------------------------	------	-----	--------

Tabla 2-2 Datos del módulo de compresión para algunos materiales iónico- covalentes [44]

Existe una fórmula establecida por Cohen que relaciona el módulo de volumen, K, con un parámetro λ , relacionado con las características de enlace, a través de la ecuación:

$$K (GPa) = \frac{1971-220 \lambda}{d^{3.5}} \quad (2.1)$$

siendo d la distancia interatómica medida en Angstroms. En la ecuación anterior, λ es un parámetro semi- empírico, denominado como grado de ionicidad que puede adoptar los siguientes valores:

$\lambda=$	Compuestos
0	homopolares GIV
$\frac{1}{2}$	Compuesto G III y IV
1	Compuestos G III y V
2	Compuestos G II y VI

De la ecuación 2.1 se deduce que un aumento del carácter iónico o de la distancia de enlace, resulta en una disminución de K. En la tabla 2-2 se muestra la relación entre los valores experimentales y los calculados entre ecuación 2.1, para el módulo de volumen en diversos materiales de dureza elevada. Según se observa hay un acercamiento entre los valores experimentales y teóricos. De la tabla 2-2 se puede concluir k para un material hipotético C3N4, que es isoeléctrico con el Si3N4, y cuya estructura cristalina se supone que sería isomorfa, con la Si3N4, con una distancia de enlace 1.47 Angstrom. El valor que arroja la ecuación anterior para el módulo de compresibilidad de este material es 483 MPa,, el cual resulta superior al de el diamante.

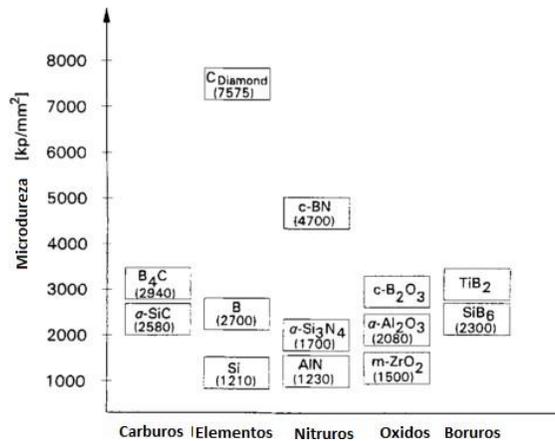


Figura 2-5 Rango de micro dureza de algunos materiales duros, clasificados según su composición [49].

La figura 2-5 muestra un cuadro comparativo de la dureza de algunos materiales normalmente usados como recubrimientos duros en aplicaciones mecánicas, Según se observa los dos materiales que presentan mayor dureza (>40GPa) son carbono-diamante, y el nitruro de boro cubico, los cuales son isomorfos (misma estructura cristalina) e isoeléctricos (misma estructura de enlace) con enlace fuertemente covalente. Detrás de estos materiales se encuentran numerosos compuestos, de enlace tipo metálico e iónico, que son utilizados en diferentes tipos de aplicaciones. Los aceros y otros compuestos de tipo metálico presentan valores de dureza alrededor de 10Gpa, lo cual se puede hacer una idea de las ventajas de utilización de los compuestos cerámicos como recubrimientos duros de uso mecánico[55][50].

2.1.7 Estructura de los recubrimientos (Capas Mixtas TiN/Si₃N₄)

Este tipo de estructura es la formada por soluciones solidas (estables o metaestables) de dos materiales en proporciones adecuadas con el fin de obtener una mejora en las propiedades mecánicas. En algunos casos se puede exceder los límites de solubilidad mediante la formación de estructuras metaestables; como el recubrimiento TiAlN, formado por la combinación obtenida de disolver un material duro y resistente a la oxidación, con enlace covalente (AlN), en un compuesto tipo metálico(TiN), con buenas propiedades de adherencia.

Con la idea de prohibir el movimiento de dislocaciones en la frontera de dos fases diferentes se han desarrollado los materiales con estructura de tipo nano compuestos. que

es resultado de la combinación de dos fases, con tamaño de grano nanométrico (6-10nm). Con este tipo de estructuras donde recubrimientos formados por nanos cristales de TiN enfascados en una matriz amorfa de Si₃N₄, se han conseguido durezas superiores a 40Gpa. Según se muestra en la figura 2-6, para bajas proporciones de Si₃N₄ la capa está formada esencialmente por pequeños cristales alargados de TiN, dando la dureza propia del TiN. la adición de una mayor proporción de Si₃N₄ (hasta un 20%) limita el crecimiento de los cristales TiN. dando lugar a cristalitas más redondeadas, con un tamaño de uno 7nm, embebidos en la matriz amorfa de Si₃N₄.es en estas condiciones cuando el movimiento de dislocaciones en el TiN está impedido alcanzándose el mayor valor de la dureza. Para proporciones más altas de Si₃N₄ las distancias de propagación de dislocaciones se hacen más elevadas y se obtiene la dureza normal del Si₃N₄ [56][50].

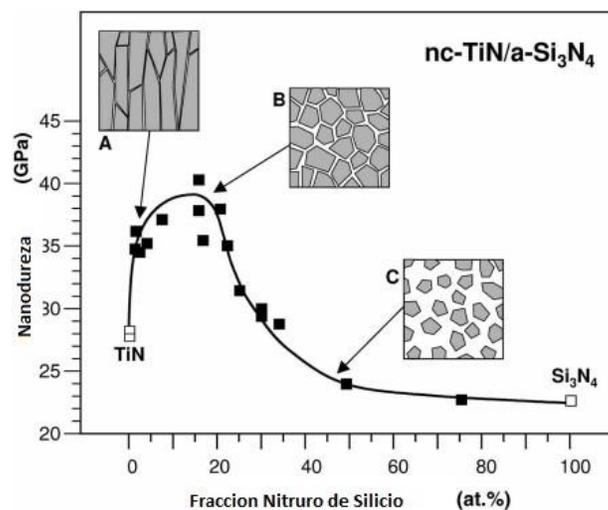


Figura 2-6 Dureza del recubrimiento formado por un nano compuesto de TiN enfascado en una matriz de Si₃N₄ (nc-TiN/Si₃N₄)[56].

2.2 NITRURO DE TITANIO Y MODIFICACIONES

En búsqueda de mejorar las propiedades de dureza y resistencia en metales, sea escogido al Titanio (Ti) como base en estas mejoras, ya que es más ligero que el acero, tiene alta resistencia a la corrosión y resistencia mecánica, pero por otra parte es más costoso lo cual limita su uso a gran escala, por lo tanto una modificación superficial en materiales de acero sería favorable para alargar la vida útil de las herramientas prolongando su desgaste.

En este capítulo se muestran las propiedades del titanio, como sus aleaciones con nitrógeno exponiendo propiedades tribológicas por medio de su estructura.

2.2.1 Propiedades del Titanio (Ti).

El titanio es un elemento en transición como el circonio, vanadio, cromo, niobio, molibdeno, entre otros, cuya estructura electrónica presenta una capa *d* incompleta. Dicha estructura electrónica permite que el titanio forme soluciones solidas con muchos elementos sustituciones como el nitrógeno, con un factor de tamaño hasta del 20% [34].

Desde el primer momento, ha sido catalogado como un metal ligero a pesar que su densidad es de $4.51 \frac{gr}{cm^3}$ que es casi el doble que la del aluminio debido a su excelente relación entre resistencia mecánica y densidad. El titanio en su estado sólido es considerado como un cristal HCP (Hexagonal Close Packed) que es un arreglo simple que logra la mayor densidad de átomos en una celda unitaria, característica de un metal figura 2-7. Para una celda titanio la distancia entre de los primeros vecinos de un átomo en la celda *a* es de 295 pm, y la distancia entre dos capas que se repiten *c* es de 468pm.

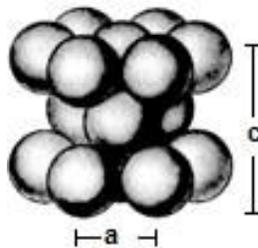


Figura.2-7 Celda atómica unitaria para la estructura Hexagonal Ti. [16]

2.2.2 Propiedades de Nitruro de Titanio

El Ti_xN_{1-x} se considera como un material refractario, que tiene un alto punto de fusión y es químicamente estable a altas temperaturas, su estructura permite una combinación de enlaces iónico covalente y metálico, por tal razón combinan las propiedades de cerámicas y de metales, como lo es el caso de alta dureza y alta conductividad térmica [4], además presenta elevada dureza superficial, buena adhesión, resistencia al desgaste y

químicamente es estable. Las características y las propiedades del nitruro de titanio indican que este material es más que una simple solución de átomos de nitrógeno dentro de la red del metal de transición. Se ha observado una gran diferencia entre el nitruro de titanio y el material huésped (Titanio), indicándose la presencia de enlaces titanio – nitrógeno, sin la aparición de enlaces nitrógeno – nitrógeno [5]. Se ha reportado que el enlace de estos dos materiales es una combinación de tres tipos de enlaces: (i) el enlace iónico que resulta de la transferencia de electrones de titanio hacia el nitrógeno, ya que este último tiene una electronegatividad más alta (la electronegatividad del N es 3.04 y la electronegatividad del Ti es 1.54). (ii) el enlace metálico, con una densidad finita de estados en el nivel de energía de Fermi, (iii) El enlace covalente se presenta en mayor proporción y se genera por la superposición entre los estados d del titanio y los estados p del nitrógeno, con alguna interacción metal –metal [6]. El TiN se caracteriza por tener una estructura cristalina FCC (Face Center Cubic) Fig.2; además de esta estructura es muy posible encontrar otros tipos de nitruros como Ti₄N₃ y Ti₃N₂. De acuerdo a la combinación de sus enlaces químicos y la estructura cristalina, el TiN posee las siguientes características: bajo coeficiente de fricción, buena presentación de los acabados superficiales, elevada dureza superficial 2300HV, buena adhesión resistencia al desgaste, y además es químicamente estable [35].

2.2.3 Estructura química (TiN)

La estructura química del NaCl es común en muchos nitruros de metales en transición, el átomo metálico es octaédricamente ordenado por los enlaces de los átomos de nitrógeno. Debido a que los radios atómicos dan idea de la posible forma de acomodación que tienen los átomos en una red cristalina (Ti=1,47 °A y N=0,92 °A) se puede observar que el nitrógeno se acomoda en sitios intersticiales en la red. Las moléculas con enlace covalente poseen cierto carácter iónico. El porcentaje de carácter iónico parcial puede ser interpretado en base a la ecuación de electronegatividad de Pauling

$$\% \text{ carácter iónico} = 1 - e^{(-1/4)(x_A - x_B)} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Donde x_A y x_B son las electronegatividades de los átomos A y B en el compuesto el % de carácter iónico para TiN es 51.44 %, por lo tanto, el TiN posee un mayor porcentaje de enlace iónico, luego se estiman que los enlaces del compuesto de nitruro de titanio tengan tendencia a régimen iónico [36]. Lo que puede explicar que la estructura cristalina del TiN

pueda ser dopada por otros tipos de elementos como el Al, C, etc disminuyendo el comportamiento iónico de la estructura y permitiendo más enlaces covalentes y metálicos dando así que por la sustitución se mejoraría la dureza del material como se puede ver en la figura 2-8.

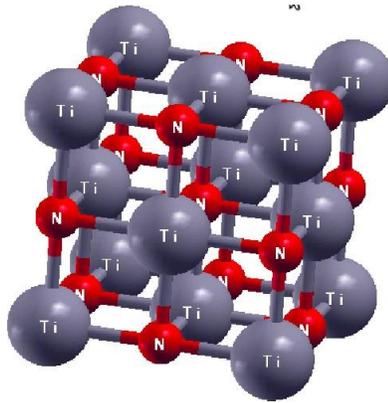


Figura 2-8 Estructura cristalina TiN, FCC (Face Cubic Center), misma estructura NaCl,(Realizado con el Programa XCrysden)

2.2.4 Características del Nitruro del Titanio Aluminio (TiAlN)

La sustitución de átomos de Ti en la TiN, con átomos de menor tamaño Al, no solo afecta el tamaño de la estructura, sino que a su vez afecta su densidad, llevando a un endurecimiento de la red. Como consecuencia, mejorara las cualidades de endurecimiento en la película delgada, en consecuencia, esta aleación tiene una dureza de 3300HV

Un remplazo en la celda de TiN de aluminio del 50% se presenta como un meta estable en materiales consistiendo en elementos metálicos aluminio, titanio. Las razones fundamentales por las que el TiAlN superan y están remplazando en el mercado al TiN son : aumento en la resistencia de oxidación en elevadas temperaturas debido a la formación de un protector de óxido-aluminio en la superficie, aumento de la dureza en películas recién depositadas debido al cambio estructural y la solución sólida de endurecimiento, el tiempo de endurecimiento de los recubrimientos a temperaturas típicas de la operación de herramientas de corte es mayor, esto debido a la descomposición espinodal del TiAlN en TiN y AlN.

2.2.5 Comparación TiAlN - TiN

A continuación, se presentan las principales características del TiAlN y TiN en el uso de estos materiales para mejoras tribológicas:

Compuesto	Micro dureza/HV	Coeficiente de rozamiento	Temperatura Max/°C	Color	Espesor / μm
TiN	2300	0,4	600	oro- Amarillo	1~5
TiAlN	3300	0,3	900	violeta-gris	1~5

Tabla 2.2. Propiedades tribológicas de los compuestos TiN, TiAlN [44].

El recubrimiento TiN mostrado en la Tabla 2. 2. Es un material ampliamente estudiado, más que todo en forma de recubrimiento sobre de aceros inoxidable, este material bajo condiciones específicas de preparación exhibe altas durezas (2300HV) esta puede aumentar mediante la adición Al, favoreciendo la aparición del compuesto TiAlN. Es importante que además del incremento de la dureza, la adición de Al también favorece un incremento a la resistencia de oxidación a temperaturas elevadas (hasta 900°C), y una disminución del coeficiente de fricción al trabajar con aceros secos, mejorando la resistencia al desgaste en ambientes altamente abrasivos.

2.3 MÉTODOS DE CRECIMIENTO.

La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un avance significativo en los últimos años. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de unos nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consiguen obtener unas láminas de muy alta calidad y excelentes características.

2.3.1 SPUTTERING O PULVERIZACION CATODICA

Entre las técnicas de elaboración de películas delgadas por medio de descargas, la pulverización catódica es una de las técnicas modernas que se utiliza para generar modificaciones superficiales en los materiales. Esta técnica es una de las más conocidas por su amplio uso en microelectrónica, óptica, semiconductores, y recubrimientos duros. Una de las características más sobresalientes de este método es que haciendo cambio de las variables de la descarga durante el proceso de elaboración de la película, se obtienen resultados que afectan la morfología, deposición del material, absorción y/o adhesión del material de la película.

2.3.2 Plasma en una descarga a baja presión

La pulverización catódica es realizada debido al plasma de la descarga, este es un gas que conduce electricidad por efecto de ionización en sus átomos y moléculas, en consecuencia existen iones positivos, negativos y electrones libres; a estos se les denomina como las especies que componen el plasma; esta descarga a baja presión no presenta un equilibrio térmico, lo que significa que las temperaturas de las diferentes especies no son las mismas, más específicamente los electrones tienen mucha mayor energía cinética, que las especies pesadas (iones, átomos, moléculas).

En las descargas de baja presión, se presentan pocas colisiones lo que significa un gran camino libre medio comparado con la longitud de la descarga y consecuentemente diferentes temperaturas en las especies del plasma debido al intercambio de energía ineficiente; la razón es que no solo la presión juega un papel importante dentro de la descarga sino que también la distancia entre los electrodos, según Bogaerts (2003), el producto de la presión dentro de la cámara y la distancia entre los electrodos pD es el que determina si la descarga está en equilibrio térmico o no [28].

La característica de no equilibrio térmico del plasma ofrece una libertad química que puede ser modificada fácilmente por parámetros de control externo como:

- Producto químico: Es el ambiente de gas, de donde surgen las diferentes especies en el plasma: electrones, átomos, moléculas, iones, radicales libres, clusters, además afecta el color de la descarga.

- La presión: Que va desde 0.1 Pa a presión atmosférica, como se ha mencionado una mayor presión reduce el camino libre medio y lleva a que el plasma este en equilibrio térmico.
- La estructura del campo electromagnético: Típicamente es impuesto externamente, o puede también ser modificado por las especies del plasma, estos campos eléctricos y/o magnéticos son usados para acelerar y para guiar partículas en el plasma.
- La configuración de la descarga: La forma geométrica, distancia entre los electrodos, igualmente material del cátodo, la forma del recipiente donde se elabora la descarga.

Las descargas a baja presión son útiles para aplicaciones donde el calor no es necesario; la temperatura de las partículas pesadas es baja, pero los electrones tienen temperaturas mucho más altas, porque son livianos y fácilmente pueden acelerarse con aplicación de un campo electromagnético. La alta temperatura de los electrones da lugar a colisiones inelásticas, que por un lado sostienen el plasma (ionización por impacto de electrones), y por otro lado da lugar a un ambiente rico químicamente [28]; por lo tanto los electrones son considerados los agentes primordiales en el plasmas, mientras que la cinética de partículas pesadas es la responsable de realizar la pulverización catódica (Sputtering) y la deposición, entre otras aplicaciones en la descarga [2].

2.3.3 Descargas luminiscentes

La pulverización catódica D.C. (Sputtering D.C) ocurre en descargas de alto voltaje; este proceso sucede cuando los iones y átomos desde el plasma aceleran y bombardean el cátodo, estos no solo liberan electrones, también liberan átomos del material del cátodo. Este proceso es llamado bombardeo iónico; seguidamente este material pulverizado reacciona con las especies del plasma donde esta reacción depende del ambiente químico de la descarga (cantidad de material a reaccionar desde el cátodo con cantidad de gas reactivo de la descarga). El material bombardeado iónicamente, después de haber reaccionado por medio de difusión se deposita en el sustrato ubicado en el ánodo; de aquí que el proceso de pulverización catódica sea importante para la elaboración de películas delgadas. Un esquema de los procesos que ocurren en este tipo de descarga se puede observar en la Figura 2-9. Cuando una diferencia de potencial es constante entre el cátodo y el ánodo, una corriente continua fluirá a través de la descarga, dando lugar a una

corriente tipo D.C en la descarga luminiscente, Esta corriente a través de los electrodos juega un papel esencial para mantener el plasma por emisión de electrones secundarios [51].

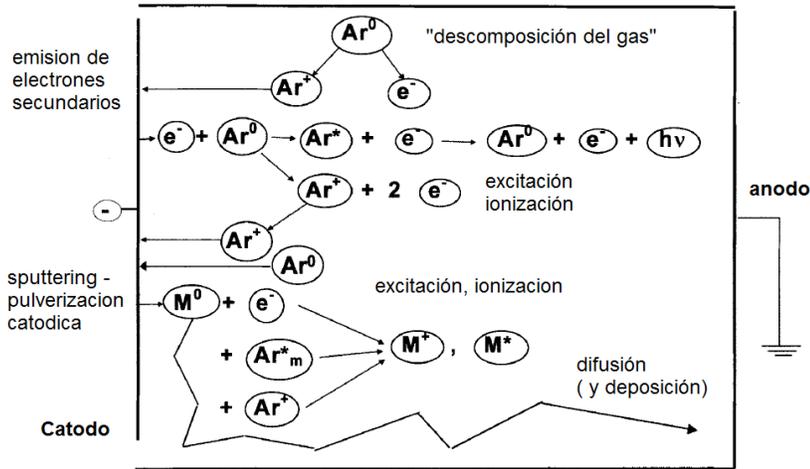


Figura 2-9 Procesos básicos de plasma en una descarga luminiscente con Argón[57]

La diferencia de potencial aplicado entre los electrodos generalmente no se distribuye por igual entre el cátodo y el ánodo, esta se reduce entre los primeros milímetros enfrente del cátodo Figura 2-10. Esta región cercana al cátodo que está caracterizada por una fuerte carga eléctrica se llama “espacio oscuro del cátodo” o por sus siglas en inglés (CDS) o cubierta catódica; la mayor parte de la descarga es llamada brillo o resplandor negativo (NG), donde el potencial tiende a ser constante y ligeramente positivo, y este es el potencial característico del plasma, por lo tanto el campo eléctrico es muy pequeño.

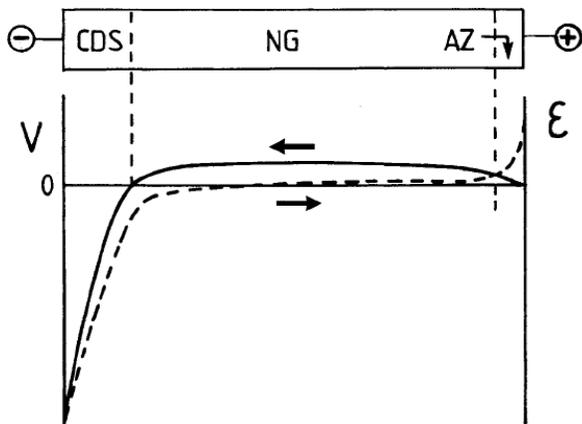


Figura 2-10 Esquema de las regiones espaciales entre el cátodo y el ánodo, presentes en descargas luminiscente D.C., distancia corta entre electrodos y baja presión, la línea sólida muestra la distribución de potencial, mientras la línea discontinua muestra la distribución de campo E [51].

Cuando la distancia entre el cátodo y el ánodo es relativamente larga, dos regiones más aparecen, la zona oscura de Faraday (FDS), y la columna positiva (PC) [52], estas son caracterizadas por un campo eléctrico ligeramente negativo para conducir las especies hacia el ánodo, estas dos regiones son a menudo utilizadas en láseres, o lámparas fluorescentes, [51], sin embargo para hacer uso de la descarga para la elaboración de películas delgadas las distancias utilizadas entre el cátodo y el ánodo no son más que de un par de centímetros. Normalmente una zona corta cercana al ánodo (AZ), está presente junto a CDS y NG donde el potencial del plasma es ligeramente positivo y vuelve a cero llegando al ánodo como se muestra en la figura 2-11.

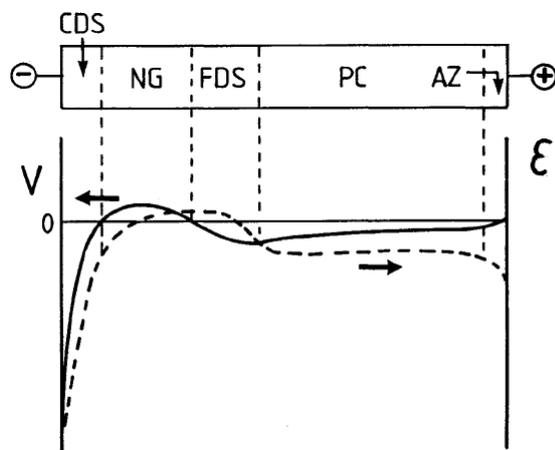


Figura 2-11 Esquema de las regiones espaciales entre el cátodo y el ánodo, presentes en descargas luminiscente D.C, distancia larga entre electrodos y baja presión.

Una descarga luminiscente tipo D.C. puede operar en un cierto rango de condiciones. Donde la presión puede variar desde un valor bajo (1Pa) a presión atmosférica. Sin embargo, los parámetros de presión y distancia (pD) entre electrodos son una buena forma de caracterizar la descarga. Por ejemplo, la distancia entre el cátodo y el ánodo debe ser larga para producir una descarga con propiedades comparables a las de alta presión con poca distancia. En su mayoría el voltaje está en un rango entre 300 y 1500 V, pero para ciertas aplicaciones como la elaboración de películas delgadas se utiliza un rango del orden de Kv para descargas D.C. La corriente es generalmente en el orden de mA, las descargas se pueden elaborar con gases nobles (frecuentemente argón, helio) o gases reactivos (por ejemplo N₂, O₂, H₂, CH₄, SiH₄, SiF₄, etc.) o mezclas de estos gases [28]; la descarga utilizada para crecer las películas delgadas se muestra en la Figura 2-12



Figura 2-12 Fotografía Sputtering D.C Ambiente Ar, placa de Ti. (Grupo de películas delgadas P.U.J)

2.3.4 Sputtering Reactivo.

Existen dos tipos de procesos de esta naturaleza:

A.- El blanco a pulverizar que es colocado en el cátodo puede ser un metal puro, aleación o mezcla de especies que se deseen sintetizar en una película por sputtering en un gas reactivo puro o en una mezcla gas inerte-gas reactivo, contenga o no el gas reactivo los componentes necesarios para sintetizar el compuesto que se quiere.

B- En este el blanco es un compuesto inestable que se descompone químicamente durante el bombardeo con iones de gas inerte, formando una película deficiente en uno o más constituyentes del blanco, para lo cual se debe añadir un gas reactivo que evita la pérdida de constituyentes.

En ambos casos existe una gran dependencia de la velocidad de deposición con la presión parcial del gas reactivo o no. Estos gases reactivos empleados para sintetizar compuestos a partir de blancos metálicos o para mantener la estequiometría durante la descomposición son de varios tipos: aire, O₂, H₂O (óxidos); N₂/ NH₃ (nitruros); O₂+N₂ (oxinitruados); H₂S (sulfuros); C₂H₂, CH₄ (carburos); SiH₄ (siliciuros); HF, CF₄ (fluoruros); As (arseniuros); etc.... (Se debe de tener precaución con el manejo de alguno de ellos dada su peligrosidad). Las condiciones ideales de trabajo son bajas presiones parciales de gas reactivo y altas velocidades de bombardeo del blanco, al asegurar de este modo que todas las síntesis ocurrirán en la superficie del sustrato. Condiciones contrarias, es decir, altas presiones y bajas velocidades, producen un aumento de la formación de electrones

secundarios disminuyendo drásticamente la velocidad de Sputtering. Esto se solventa trabajando a corrientes constantes, o lo que es lo mismo, bajas concentraciones de electrones secundarios.

2.3.5 Sputtering asistido con magnetrón

Además de la aplicación de un campo eléctrico en la descarga (descarga luminiscente D.C.), también se puede hacer uso de un campo magnético, la descarga de este tipo es llamada descarga magnetrón y es caracterizado por la intersección de campos magnético y eléctrico [30]. Hay tres distintas configuraciones de magnetrón, se pueden distinguir entre magnetrón cilíndrico, circular y plano; cuando se aplica un campo magnético simétrico con un imán permanente detrás del cátodo, de tal manera que las líneas del campo comienzan y terminan en el imán (Figura.2-13), se conoce como descarga magnetrón con plano simétrico.

En efecto un anillo magnético es formado en la superficie del cátodo, con radio R , y ancho medio w , lo cual atrapa los electrones que son acelerados lejos del cátodo por el campo eléctrico, los electrones se mueven en forma helicoidal alrededor del campo magnético, y recorrerán un camino más largo en el plasma que en una descarga luminiscente convencional, dando lugar a mas colisiones ionizantes, y en consecuencia a un amento en el flujo de iones [54,55].

Debido a que los iones tienen más masa, son muy poco influenciados por las líneas del campo magnético, por lo tanto los iones bombardean el cátodo, donde causan más liberación de electrones por lo que el flujo de iones en esta descarga es mayor que en una descarga luminiscente sin magnetrón. De ahí debido a una mayor ionización y emisión de electrones secundarios, las descargas magnetrón operan a corrientes más altas [32] (1Amp), tensiones más bajas (150 a 500V) y presiones (0.1 a 1 Pa, aprox.), la intensidad del campo magnético se encuentra entre de 0.01 a 0.1 Tesla.

Con mayor flujo de iones que bombardean el cátodo también da lugar a más pulverización. Por otro lado, los átomos pulverizados o liberados están sujetos a menos colisiones de dispersión en el plasma, debido a la presión reducida, y pueden ser depositados en sustrato de una mejor manera (en el ánodo).

El método de pulverización del material del cátodo y la facilidad de la deposición sobre un sustrato, es la aplicación más importante de las descargas del magnetrón para la elaboración de películas

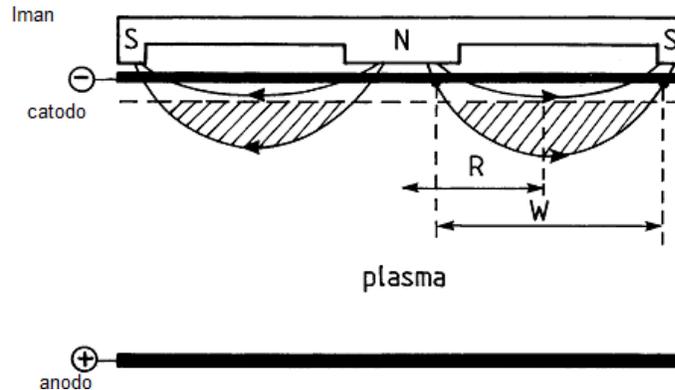


Figura 2-13 Representación de una descarga de magnetrón plano, indicando las líneas del campo magnético, y la captura de electrones en un anillo magnético con radio R y ancho medio W . El imán se coloca detrás del cátodo, y este se utiliza como blanco de pulverización mientras que el sustrato como deposición de la película se sitúa comúnmente en el ánodo[57].

Se ha reconocido que el bombardeo de iones durante el crecimiento de la película delgada produce cambios en las características de nucleación, y en la morfología, la composición, la cristalinidad, y en la tensión de la película. Los cambios son generalmente a un resputtering de las especies del plasma, que conduce a una microestructura modificada de las películas [58].

2.3.6 Elaboración de recubrimientos por Sputtering magnetrón reactivo

En Sputtering reactivo hace uso de un gas ionizado que desde el plasma bombardean el blanco, la disociación de productos del gas reactivo reacciona con el material pulverizado. Por lo tanto la película que se deposita en el sustrato será una combinación del material pulverizado, y el gas reactivo.

El mecanismo de la deposición es ilustrado en la Figura 2-14 donde los átomos pulverizados llegan a el sustrato por difusión, estos pueden ser (temporalmente)

absorbidos (a); los átomos también pueden emigrar a través de la superficie y podrían volver a re-evaporarse. Cuando un segundo átomo llega al sustrato, este puede formar un doblete con el primer átomo, que es más estable que un solo átomo, y tiene más probabilidades de mantenerse unido (b). Luego nuevos átomos llegan al sustrato y pueden formar duplas, tripletes etc. Esta etapa inicial se llama nucleación (c). Y así pequeñas islas atómicas son formadas (d) donde se mantienen juntas (e), hasta que una película continua es formada (f) [30]. Al crecimiento de la película se le atribuye también el factor de la pulverización del material, si la pulverización o Sputtering es uniforme o no (que el área que funciona como blanco en el cátodo no sea bombardeada de forma homogénea), como resultado la deposición será homogénea o no.

Las descargas dadas a la pulverización. son el recurso más sencillo para obtener un tipo deposición homogénea. Sin embargo, en descargas magnetrón, la introducción de un campo magnético facilita como resultado tasas con de deposición más altas y mayor flexibilidad en la geometría y composición del sustrato en comparación con el Sputtering D.C.

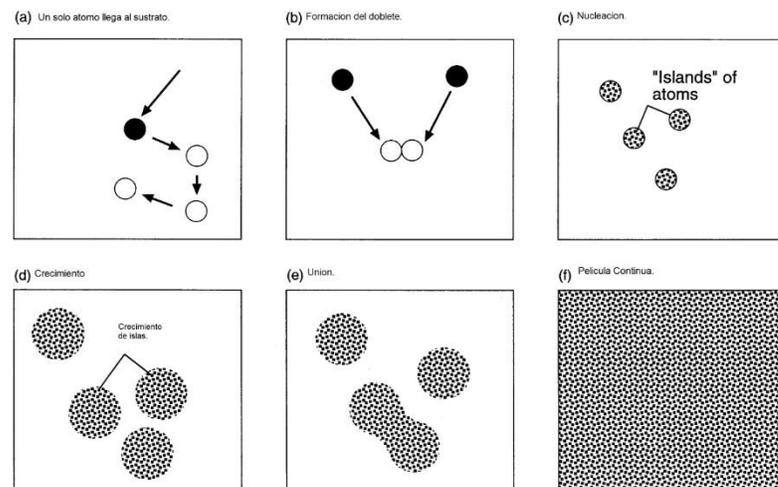


Figura 2-14 Pasos de deposición de la película sobre el sustrato [52]

2.3.7 Nitruración por Sputtering reactivo.

La nitruración sobre la superficie del cátodo cumple como objetivo endurecerlo con una capa superficial, la cual mejorara la resistencia al desgaste, a la corrosión, además para evitar la fatiga de los materiales y aumentar la dureza de forma superficial. La pulverización catódica por medio de un gas reactivo como el nitrógeno, no forma iones negativos cerca de la superficie del cátodo, por lo tanto el plasma nitrurado bombardea el blanco por medio

de iones positivos. El blanco sirve como cátodo en una descarga d.c. y esta es mantenida a una presión de unos cientos de Pa, y un voltaje entre 1000 a 1500 V. el blanco es bombardeado por iones positivos, esto causa una pulverización de los átomos metálicos utilizados como blanco. Estos últimos reaccionan en el plasma con los átomos de nitrógeno para formar la nitruración del material del blanco (en nuestro caso Ti). Estos nitruros se depositan en el material, y en forma de difusión luego son depositados en el sustrato.

Cuando el blanco esta nitrurado (la superficie del blanco es saturado con nitrógeno) las especies del plasma bombardean con mayor rapidez que sin nitruración, sin embargo, una desventaja de la nitruración del blanco es que puede reducir el rendimiento de la pulverización catódica y por lo tanto la tasa de deposición. Además la transición de la llamada disposición metálica reactiva se presenta una histéresis compleja [37, 38]; por otra parte con el fin de depositar una película de nitruro de titanio se necesita del gas reactivo (N) y el gas de soporte (Ar), el objetivo es encontrar las proporciones de gas que permitan un alto rango de pulverización del blanco de Ti, Mostrado en la figura 2-15 como también un buen rango de deposición de la película. Sin embargo, la composición de la capa de nitrógeno puede ser controlada por adaptación de los parámetros de la descarga [52].

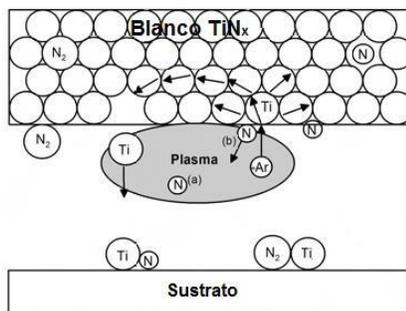


Figura 2-15 Presentación esquemática de la pulverización catódica y proceso de deposición, átomos de N procedentes de las moléculas del gas reactivo N₂, pueden los átomos de Ti pulverizados y sobre el sustrato para formar una película de Ti_xN_y. [52]

2.4 Importancia de la corrosión y de los métodos de protección

La corrosión es un fenómeno que ocurre de manera espontánea en la mayor parte de metales y aleaciones. Según la definición de la Federación Europea de Corrosión (1974): "la corrosión es el ataque de un material metálico por reacción con el medio que le rodea y

resulta en la degradación superficial de sus propiedades.”. Este medio puede ser un electrolito, con lo que el proceso se denomina **corrosión electroquímica**, u otro ambiente a alta temperatura, llamándose **oxidación, corrosión seca o a alta temperatura**. Este proceso supone de pérdidas económicas apreciables, que cifran el 3.5% del PIB de países industrializados. Según fuentes el 40% de la producción de acero se destina a remplazar piezas y equipos corroídos.[59]

Con el fin de reducir las pérdidas por corrosión, desde comienzos de los 80 se ha desarrollado aplicado el estudio del comportamiento de las superficies, con el objetivo de modificar, obteniendo nuevos materiales en la superficie, con propiedades diferentes con el material base. Esta situación corresponde a un cambio profundo con respecto a su periodo importante de la historia del desarrollo tecnológico, en la que las propiedades del material eran uniformes en toda su masa, con el consiguiente encarecimiento del producto debido al continuo agotamiento de los recursos minerales[59].

2.4.1 Corrosión de Materiales

Como se ha mencionado anteriormente, la corrosión es la degradación espontanea, esto se debe a la inmersión de un material reactivo inmerso en un ambiente electrolítico; esta ocurre por al menos una reacción de tipo anódica por ejemplo la oxidación de un metal, y una reacción catódica por ejemplo la reducción del oxígeno disuelto. Estas reacciones parciales son procesos de transferencia de carga, el fenómeno de corrosión es de naturaleza electroquímica. Hay la existencia de que el ataque químico vaya acompañado de daños físicos, esto considera una corrosión-erosiva, desgaste corrosivo o corrosión por fricción.[60]

Los fundamentos básicos se establecen partir del concepto de celda electroquímica figura 2-16. En estos sistemas , se encuentran 2 electrodos solidos unidos eléctricamente entre si que constituyen el ánodo y el cátodo de y están en contacto con un electrolito.

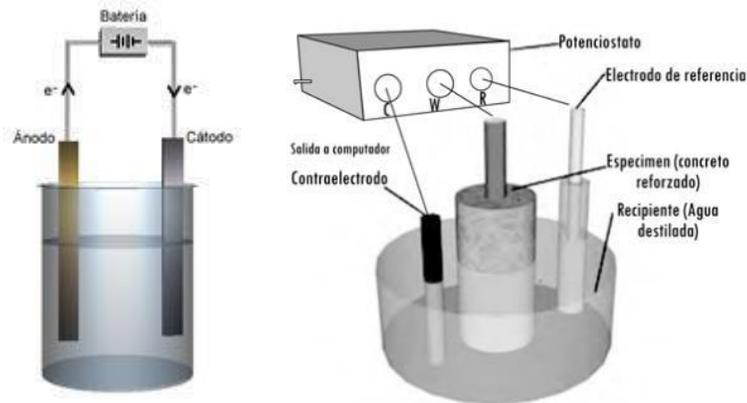
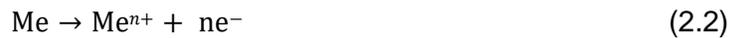


Figura 2-16 Celda electroquímica representación sistemas electrodos[61].

Cuando se produce el fenómeno de corrosión, las zonas del metal que actúan como ánodo se disuelven, liberando iones metálicos a la solución. simultáneamente en los cátodos se produce una reacción oxidante. Por tanto, para que se produzca el fenómeno de corrosión estos dos semiprocesos deben producirse de manera conjunta (una oxidación o disolución y otra reducción.) Para entender mejor lo que ocurre en este proceso, es necesario conocer la termodinámica y la cinética electroquímica de las reacciones parciales.

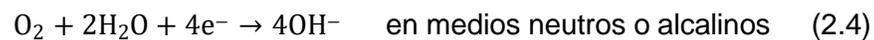
En la reacción anódica, se puede escribir de manera genérica:



Se producen electrones que se transportan por el interior del metal hasta el cátodo, donde se consumen en la reacción de reducción correspondiente, que puede ser del tipo:



o



aunque también puedan darse reacciones de reducción del propio metal o incluso reacciones de deposición.

La velocidad de corrosión depende de la cinética de ambas reacciones parciales. En principio, puede conocerse si se conocen los parámetros cinéticos de las dos semireacciones. De acuerdo a la *ley de Faraday*, hay una relación lineal entre la velocidad de disolución del metal (V_d) aun potencial dado y la densidad de corriente anódica.

$$V_d = i_a / n F \quad (2.5)$$

donde n es el numero de electrones que participan en la reacción y F el equivalente electroquímico de Faraday (96.458C mol).

En ausencia de polarización externa, el potencial que adquiere el metal en contacto con una disolución se llama *potencial de corrosión* (E_{corr}) a este potencial la densidad de corriente anódica es igual a la densidad de corrosión, entonces la ecuación 2.5 se transforma en:

$$V_{corr} = i_{corr} / n F \quad (2.6)$$

Donde V_{corr} es la velocidad de disolución del metal (Velocidad de corrosión) en el potencial de corrosión e i_{corr} la densidad de corriente de corrosión. El potencial de corrosión siempre está entre el potencial de equilibrio de ambas semireacciones.

Esta primera aproximación a la cinética de la corrosión queda bien complementada con el estudio de la termodinámica electroquímica. Supongamos que tenemos la siguiente reacción:



Cuando una reacción electroquímica se realiza en el potencial de equilibrio, se cumple, la igualdad:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.8)$$

siendo E el potencial de la reacción. por otra parte, la energía libre de la reacción anterior se puede escribir como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[O]^o [P]^p}{[M]^m [N]^n} \quad (2.9)$$

combinando, estas dos últimas ecuaciones se obtiene la variación del potencial de equilibrio, E en funcion de las actividades de las especies participantes:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]^o [P]^p}{[M]^m [N]^n} \quad (2.10)$$

donde E es, por definición, el potencial de equilibrio de un electrodo determinado, mientras que E^0 es el potencial estándar de las condiciones del ensayo.

Supongamos el caso de la disolución metálica de hierro en un medio ácido:



La entalpia viene dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{Fe}]^{2+}[\text{P}(\text{H}_2)]^1}{[\text{H}^+]^2}$$

donde $P(\text{H}_2)$ es la presión parcial de hidrogeno, cuyo valor a 1atm es 1 mol^{-1} . por tanto, en condiciones normales.

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \ln[\text{Fe}^{2+}] \text{ volt} \quad (2.11)$$

Esta ecuación se puede escribir de forma general para cualquier metal de la siguiente manera:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}] \quad (2.12)$$

Esta se conoce como la *ley de Nerst* y describe la variación del potencial de los electrodos en funcion de la actividad de su concentración[62].

En el equilibrio $E = E^0$, lo que nos permite estimar el sentido en que se desplaza una reacción redox cualquiera en funcion de que su potencial sea mayor o menor al de las condiciones estándar. Así, en principio, para una reacción general, como cualquiera de las anteriores, si $E > E^0$ la forma estable será iónica, favoreciéndose el proceso corrosivo. De esta manera se puede construir una escala con los diferentes potenciales estándar de metales y aleaciones en una solución determinada, por ejemplo, agua de mar, y tener así la llamada *serie electroquímica de potenciales estándar* que nos permitiría saber con rapidez cómo será el comportamiento de un metal en una solución determinada sin más que medir su potencial.

La medida directa del potencial de un electrodo metálico en una solución determinada no es posible, por lo que se recurre al empleo de los llamados electrodos de referencia (por

ejemplo, el electrodo de “calomelanos” saturado, el de plata cloruro de plata o el de cobre, aunque todos se den con respecto al potencial normal de hidrogeno).

Algo a resaltar que deriva de la ecuación de Nerst es que se pueden construir diagramas de estabilidad de un metal en función de pH de la disolución (conocidos como diagramas Pourbaix) que a también permiten predecir la tendencia termodinámica de un metal a corroerse en un medio determinado.[63]

A la hora de establecer la cinética del proceso corrosivo, se suele recurrir a los métodos electroquímicos dado que en las reacciones de corrosión-reacciones redox- hay movimiento de carga eléctrica. En general las técnicas electroquímicas se basan en la perturbación controlada de un sistema mediante la aplicación de una señal – b bien del potencial o bien de la corriente- y la medida y análisis de las respuestas del sistema. Ahora no encontramos así con dos tipos de técnicas de medición: las técnicas de estado estacionario (fundamentalmente la polarización lineal y cíclica) y las de no estacionario (espectroscopia de impedancia electroquímica). Una de las técnicas de fácil manejo es la de polarización cíclica. lo que se hace aplicar un escalón de potencial al sistema y ver su respuesta en intensidad. La curva que así se construye se llama curva de polarización y nos información sobre la cinética del proceso (velocidad de corrosión), la pasividad del material (la sección de potenciales en los que el material muestra una velocidad de corrosión despreciable) o potencial de picadura (el potencial a partir del cual el material empieza a sufrir el proceso de corrosión por picaduras)[64][50].

2.4.2 Extrapolación Tafel

La relación de Nerst, una densidad de corriente de intercambio i_0 determina la velocidad de reacción en unidades de corriente a un potencial reversible E_r . Cuando la corriente total es cero ($i_a = -i_0$)

Las pendientes determinadas de la ecuación (2.13) depende de este mecanismo de reacción y son conocidas como curvas Tafel.

$$b = 2.30 \frac{RT}{ZnF} \quad (2.13)$$

Z es el coeficiente de transferencia. La densidad de corrientes parciales i_{a1} , i_{c1} se relacionan con reacciones en ambos sentidos de la reacción (i), mientras que para la

reacción (ii) serán i_{a2} , i_{c2} , las corrientes anódicas son positivas y las catódicas son negativas.[62]

El potencial de corrosión E_{corr} que adquiere el metal en el medio corrosivo es un potencial mixto que debe estar entre los potenciales reversibles de las reacciones individuales.

$$E_{r1} < E_{corr} < E_{r2} .$$

Según las ecuaciones Butler -Volmer ecuación (2.14) se deduce que la relación entre la corriente y el potencial de una reacción dada reversible es una suma de términos exponenciales:

$$i = i_a + i_c = i_0 [e^{\frac{2.303}{b_a} * (E - E_r)} - e^{-\frac{2.303}{b_c} * (E - E_r)}] \quad (2.14)$$

donde i es la densidad de corriente que se mide de forma externa i_a es la densidad de corriente anódica, i_c es la densidad de corriente catódica b_a es la pendiente de Tafel anódica b_c es la pendiente de Tafel catódica E_r es el potencial reversible de la reacción y E es el potencial impuesto (de trabajo).

De acuerdo a la teoría de potencial mixto, la densidad de corriente a cada potencial esta dada por la suma de todas las corrientes en las ecuaciones 2.15 y 2.16.

$$i = i_1 + i_2 = i_{a1} + i_{c1} + i_{a2} + i_{c2} \quad (2.15)$$

$$i = i_{o1} [e^{\frac{2.303}{b_{a1}} * (E - E_{r1})} - e^{-\frac{2.303}{b_{c1}} * (E - E_{r1})}] + i_{o2} [e^{\frac{2.303}{b_{a2}} * (E - E_{r2})} - e^{-\frac{2.303}{b_{c2}} * (E - E_{r2})}] \quad (2.16)$$

Como E_{corr} debe estar entre E_{r1} y E_{r2} se puede despreciar en la mayoría de los casos la reducción del ion metálico y la reacción de oxidación de hidrogeno o del oxígeno quedando:

$$i = i_{a1} + i_{c2} = i_{o1} e^{\frac{2.303}{b_{a1}} * (E - E_{r1})} - i_{o2} e^{\frac{2.303}{b_{c2}} * (E - E_{r2})} \quad (2.17)$$

En el potencial de corrosión E_{corr} la corriente externa es cero y por lo tanto

$$i_{a1}(E_{corr}) = -i_{c2}(E_{corr}) = i_{corr} \quad (2.18)$$

Luego considerando $b_{a1} = b_a$; $b_{c2} = b_c = E - E_{corr}$ se deduce de las ecuaciones que:

$$i = i_{corr} [e^{\frac{2.303}{b_a} * n} - e^{-\frac{2.303}{b_c} * n}] \quad (2.19)$$

En una gráfica semi-logarítmica de esta función se puede observar que, para valores alejados del potencial de corrosión, uno de los términos predomina, haciendo que el otro sea despreciable. Trazando medias de forma que se correlacionen los puntos medidos, para valores alejados del potencial de corrosión, en ambos lados, estas curvas representarían a los términos de la ecuación (2.19), por lo tanto el punto donde se cruzan corresponde al valor de corriente en que se igualan las corrientes anódicas y catódicas, siendo esta la corriente y el potencial de corrosión (i_{corr}, E_{corr}) como se muestra en la figura 2-17

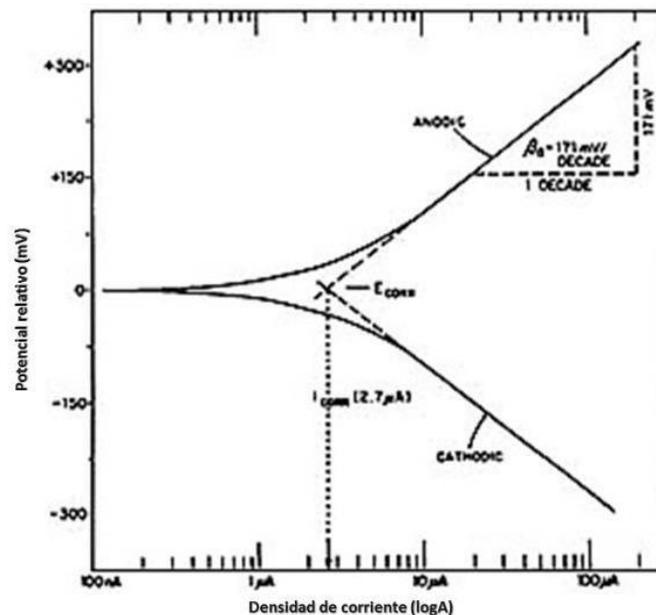


Figura 2-17 Curva Tafel obtenida a partir de las ecuaciones Butler Volmer.[62].

Para que este método sea válido se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Se pueden aplicar las ecuaciones Butler -Volmer
- No hay caídas óhmicas en el electrolito ni en las capas superficiales
- No hay control de la difusión

- El potencial de corrosión no está cerca de los potenciales reversibles de las reacciones anódicas y catódicas
- El metal entero funciona simultáneamente como cátodo y ánodo en la misma área.
- No hay reacciones electroquímicas secundarias.

Uno de los inconvenientes de esta técnica es la polarización fuerte que se debe a hacer sobre la probeta, esto cambiara que en cierta forma cambie la superficie, y se afecte la magnitud de la medición en la medida.

2.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS por sus siglas en inglés, (Electrochemical Impedance Spectroscopy), es una técnica electroquímica que permite el conocimiento de un sistema por medio de la respuesta que éste proporciona cuando se desestabiliza con un potencial sinusoidal de frecuencia variable y pequeña Amplitud, obteniendo como resultado información sobre la resistencia de un material al paso de corriente eléctrica alterna (llamada impedancia), y un desfase respecto a el potencial aplicado.

Es considerada una técnica no-destruictiva que posibilita la detección de los procesos de relajación que tienen lugar en la interface metal/electrolito.[65]

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal con un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado donde se registra la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida[66][60],. En muchos sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en| forma que está relacionada con las propiedades de los materiales en estudio. Esto se debe a la estructura del material, o a un efecto de procesos electroquímicos en el sistema, o a una combinación de ambos. Por lo tanto, los resultados se deben representar en coordenadas de acuerdo a los datos obtenidos, dependiendo si la medición de impedancias se realizó en un rango de frecuencias adecuado. De ahí es posible relacionar los resultados con las propiedades físico químicas de los materiales y los sistemas electroquímicos.

De las mediciones de desfase y de amplitud de la magnitud de la respuesta es posible conseguir los valores de la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*). La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase (ecuación 2.20)

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (2.20)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. De este manera, la impedancia se expresa en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ . [67]

Al ser la impedancia un número complejo, se puede graficar en coordenadas cartesianas o polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G , y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones [62] :

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi) i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (2.21)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.22)$$

“La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada” [65].

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS: [67]

1) Diagrama de Nyquist, Este gráfico, conocido como gráfico de plano complejo representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de.

2) Diagramas de Bode,

Este tipo de gráficos son representaciones de los diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia, existen dos variantes principales

- a) Logaritmo base de $(\log |Z|)$ contra logaritmo de la frecuencia $(\log \omega)$
- b) Angulo de fase (ϕ) contra logaritmo de la frecuencia $(\log \omega)$. [65][67].

Las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, a diferencia de los gráficos Nyquist, ya que se distinguen los valores de respuesta dependiente de la frecuencia del sistema.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo. Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- 1) Por medio de un planteamiento teórico, se toma una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físico-químicas del sistema.
- 2) Por medio de un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera algo desconocido, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro.

Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Se propuso también que, si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de un arreglo de series y capacitancias (circuito sencillo) mostrado en la figura 2-18

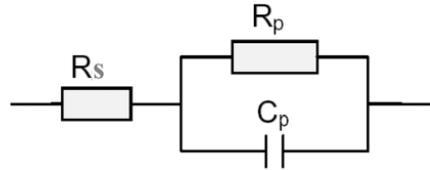


Figura 2-18 Circuito equivalente sencillo[65].

El circuito equivalente representado en la Figura 2.18 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s [68].

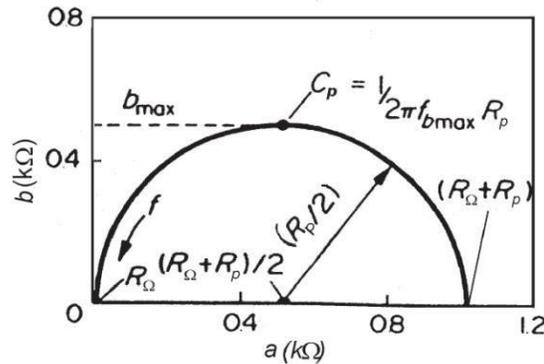
$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p} \quad (2.23)$$

R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s siendo f la frecuencia en Hz e i es la unidad imaginaria.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la Figura 2-18, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS. De la expresión Ec.2.23 se deduce que $Z(\omega)$ tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + bi$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist (Figura 2-19). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte

derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

Figura 2-19 Diagrama Nyquist de un circuito eléctrico equivalente[65].



Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_s). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_p). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.[66][67].

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido [69]. Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n} \quad (2.24)$$

Donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el CPE puede representar una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg para $n = 0,5$. La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño

agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semi- infinita porque se hace desde la solución hacia la pared del fondo del cilindro. La hipótesis de difusión semi-infinita es válida cuando $(D_{ox} / w) \cdot 0,5 \ll dox$, donde D_{ox} es el coeficiente de difusión iónico en el óxido en cm^2/s , dox es el espesor de la capa de óxido en nanómetros y w es la pulsación. El valor de impedancia correspondiente resulta de la suma de una serie infinita de grupos electrónicos compuestos de elementos estándar como resistencias y condensadores.

Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas[69][67].

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Figura 2-20), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$) .[70][60]. En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y $\log f$, se determina el pico máximo de $f\theta_{max}$, que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo[71]. Entonces, es necesario trabajar para lograr unos buenos resultados con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 órdenes de magnitud, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de

Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario[65]

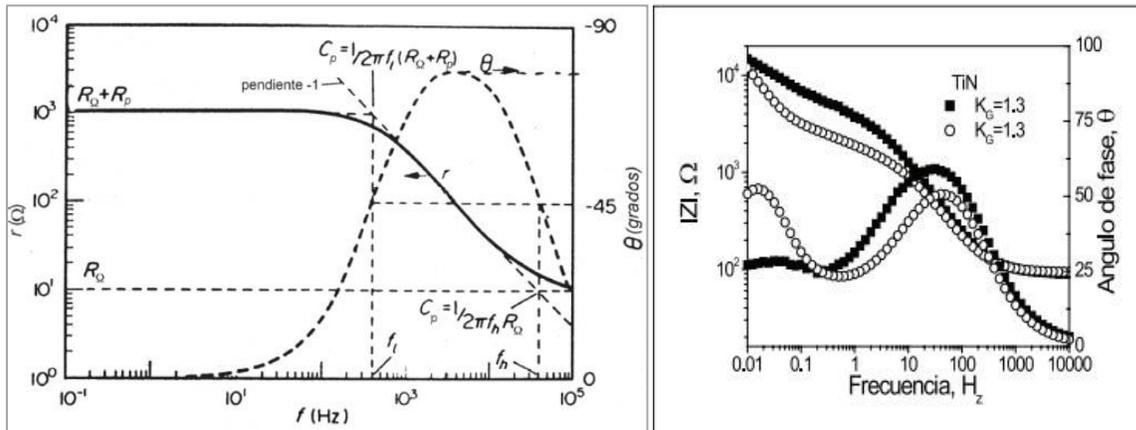


Figura 2-20 Diagramas de Bode a) Definición magnitudes circuito equivalente, b) Diagrama de Bode recubrimiento de TiN, sobre acero M2 con campos magnéticos para K_G de 0.85 y 1.3, experimental[67][72].

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la EIS permite obtener otras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos. Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada

sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas[66][63].

2.4.4 Análisis mediante un circuito equivalente.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una celda de corrosión[73].

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes

parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como ya se ha mencionado, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de un sistema real. En la figura 2.21 se muestra el diagrama de Nyquist de un sistema en el que se observan dos semicírculos en su espectro de impedancias.

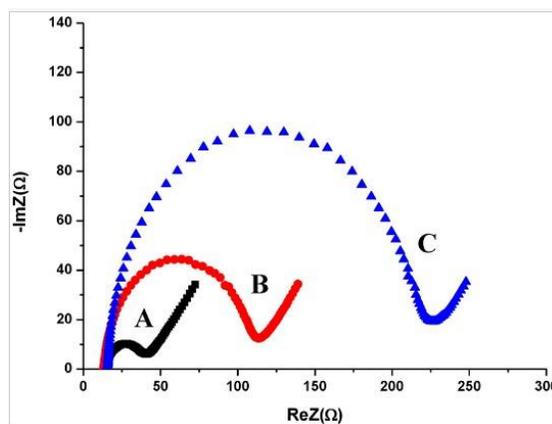
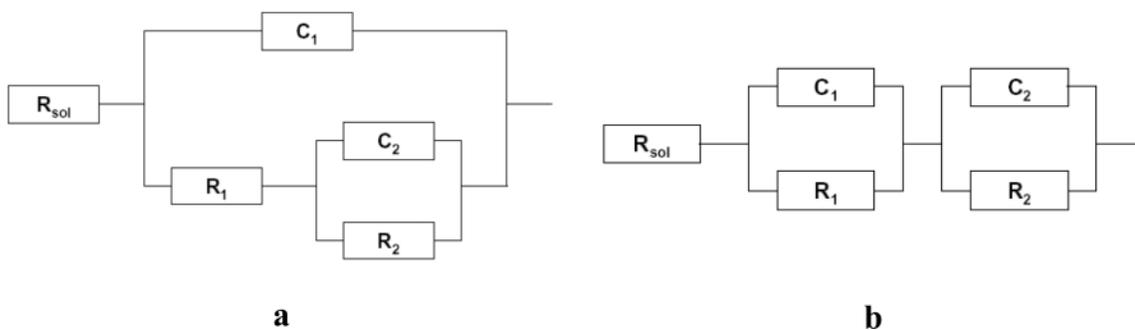


Figura 2-21 Diagrama Nyquist con dos semicírculos en su espectro. (Echem Gamry, 2010).

El diagrama de la figura 2-21 puede ser descrito con igual precisión, por los circuitos mostrados en la figura 2-22.



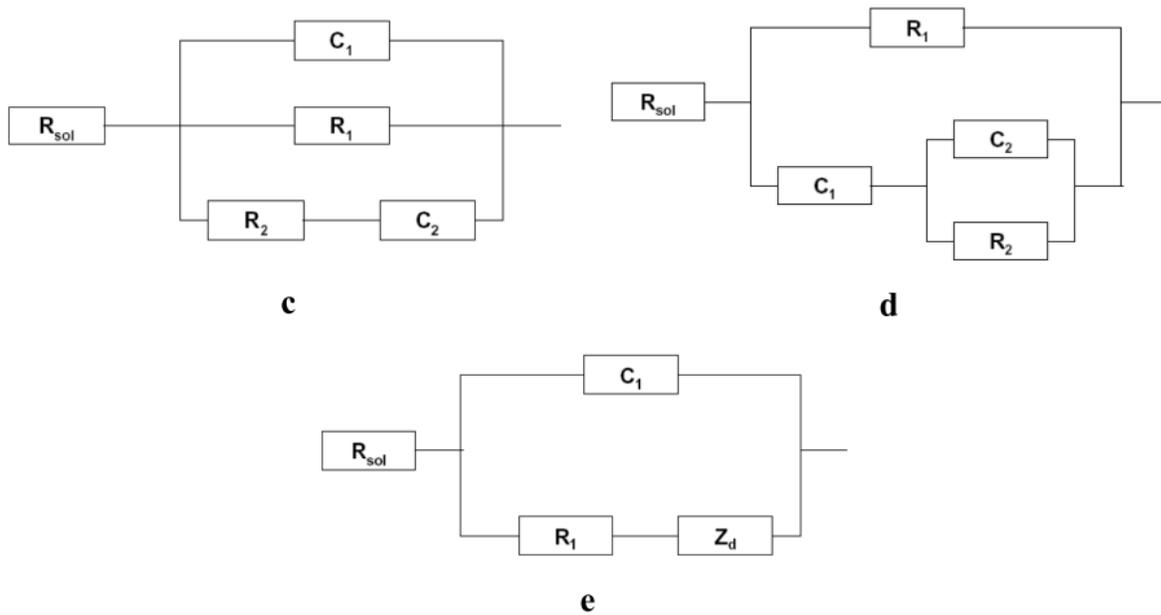


Figura 2-26 Circuitos equivalentes que describen un sistema con dos semicírculos en el espectro.

Los circuitos a y b de Figura 2-26 son configuraciones propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos RC es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS a la respuesta de impedancia de circuitos complejos de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión con relativa sencillez, a pesar de la matemática compleja que es requerida.

Pese a todo, es importante conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se está estudiando para plantear circuitos eléctricos equivalentes con un significado físico[69][67][65]

Ya teniendo los valores de circuito equivalente se puede determinar la resistencia a la polarización del recubrimiento ecuación 2.25, y el porcentaje de porosidad, ecuación 2-26, de esta ecuación $R_{p,s}$ es la resistencia a la polarización del sustrato sin recubrir, ΔE es la diferencia entre los potenciales de corrosión del recubrimiento y del sustrato y β_a es la pendiente anódica obtenida en el ensayo polarización potencio dinámica.[74]

$$R_p = R_s + R_{poro} \quad (2-25)$$

$$p = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) X 10^{\frac{-|\Delta E_{corr}|}{\beta \alpha}} \quad (2-26)$$

2.5 Caracterización Mecánica de los recubrimientos.

En la mayoría de aplicaciones de recubrimientos y capas delgadas, las propiedades mecánicas de un material ya que determinan los límites prácticos de uso de la capa depositada, Así uno de los requerimientos fundamentales en las capas delgadas es que posean una buena adherencia, ya que en otro caso el recubrimiento quedara inútil. incluso cuando tenga buenas propiedades. Del mismo modo, la resistencia al desgaste es un factor a tener en cuenta en recubrimientos usados en contactos móviles (por ejemplo, interruptores, piezas mecánicas, cabezas magnéticas, etc.) por lo que el material seleccionado para estas aplicaciones ha de presentar una baja interacción frente a los elementos de contacto. En otros casos, la presencia de tensiones internas en las capas limitan grandemente su utilización en un dispositivo a lo largo del tiempo, ya que dan lugar a grietas y fisuras que llevan finalmente a la degradación del material[50].

Las propiedades mecánicas están determinadas por las características estructurales de los recubrimientos, es decir: composición, tipo de enlace, estructura cristalina, presencia de defectos. Esto depende de la técnica de elaboración de recubrimiento y las condiciones con el que fue formado.

Existe una dificultad añadida en la medida de las propiedades mecánicas, ya que no existe homogeneidad en el tipo de medidas y en las condiciones empleadas en la medición de las distintas magnitudes; En un cierto número de casos como ocurre en la medida de la dureza o el coeficiente de desgaste la medida se lleva a cabo por medio de ensayos mecánicos cuyas mediciones varían según sea el sector de aplicación, lo cual dificulta la comparación de las propiedades mecánicas incluso tratándose del mismo material [75].

2.5.1 Fricción o Rozamiento

Esta magnitud se define como la resistencia tangencial al movimiento de un cuerpo en contacto con otro, y viene cuantificada por el coeficiente de rozamiento, μ , que mide la

relación entre la fuerza tangencial que se opone al movimiento (\vec{F}_T) y la carga normal aplicada entre ellos (\vec{F}_N):

$$\frac{\vec{F}_T}{\vec{F}_N} \quad (2.25)$$

Varias experiencias muestran que el coeficiente de rozamiento es independiente del área de contacto y del valor de la fuerza normal aplicada (*ley de Amontons*). A pesar de eso los mecanismos microscópicos responsables de la fricción no son muy bien conocidos aun. Una de las razones es quizás la dificultad de disponer de superficies limpias a escalas atómicas, ya que se ha demostrado que la presencia de un tercer elemento (contaminación atmosférica, humedad etc) puede cambiar drásticamente las condiciones del contacto influenciando notablemente el coeficiente de rozamiento.

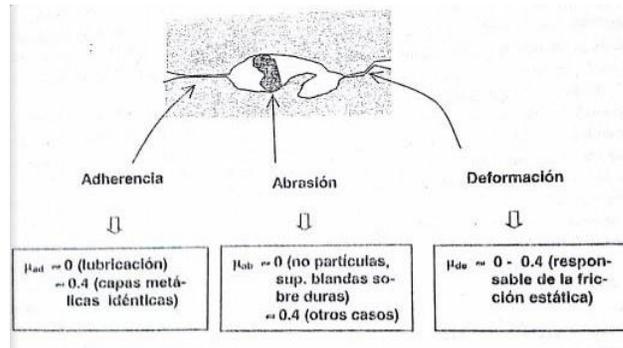


Figura 2-27 Esquema mecanismos típicos de fricción[27].

La figura 2-27 representa los mecanismos normales de fricción que han tenido mayor aceptación que pueden presentarse conjunta o aisladamente en los experimentos de fricción. Estos mecanismos coinciden con los mecanismos de desgaste, ya que ambos procesos están relacionados. Bowder y Tabor han demostrado que la adherencia entre las superficies en contacto es una de las causas primarias del rozamiento entre ellas. Como consecuencia de ello, el coeficiente de fricción puede relacionarse con el esfuerzo de cizalla aplicada en la interface τ , a través de la siguiente ecuación.

$$\mu = \frac{F_T/A_c}{N/A_0} = \frac{\tau}{P_N} = \frac{c}{P_N} \quad (2.26)$$

Siendo A_c el área real de contacto, el cual puede ser muy diferente a la superficie aparente, A_0 , que es el área debido a la rugosidad de la superficie, P_N es la presión normal aplicada y esta determina por las propiedades elástico-plásticas del conjunto, a través del

valor A_0 . Cuando se produce la separación entre las dos superficies r puede ser identificado como el límite de cizalladura. Por lo tanto, la ecuación 2.26 indica que en materiales blandos el coeficiente de rozamiento, puede ser tan bajo como el límite impuesto por la resistencia a la cizalladura, siempre que predomine este mecanismo de adherencia. Sin embargo, cuando una de las superficies está recubierta por un material blando, no garantiza que la baja fricción pueda durar mucho tiempo. de hecho, cuando el material es blando, el rozamiento puede estar controlado por la deformación del material produciendo el consiguiente desgaste.

Este mecanismo de adherencia explica el defecto ya mencionado de las capas de contaminación, o incluso el de las capas intermedias de tipo lubricante, que se utilizan intencionalmente para reducir la fricción. Estas películas lubricantes suelen estar formadas por compuestos líquidos orgánicos, o por recubrimientos sólidos sobre una de las piezas en movimiento, que tienen en ambos casos un alto coeficiente de cizalla. Los recubrimientos sólidos utilizados como lubricantes, La contribución al valor total al coeficiente de rozamiento por medio de la adhesión μ_{ad} oscila entre valores próximos a 0, (para el caso de lubricación) hasta 0.4 (Cuando se trata de materiales blandos de la misma naturaleza).

El segundo mecanismo que puede contribuir de forma apreciable a la fricción, es el de la deformación de las protuberancias y asperezas microscópicas presentes en las superficies en contacto. Debido a que el área de contacto puede ser muy pequeña, la presión normal sobre ellas puede ser muy elevadas, llevando a superar el límite elástico. De este modo, las asperezas del contacto fluyen plásticamente deformando la superficie. La presencia de capas intermedias de tipo lubricante contribuye a la reducción de este efecto permitiendo un deslizamiento suave entre las superficies. Cuando uno de los materiales es blando la deformación de las asperezas sobre la superficie puede dar lugar al desprendimiento del material, con la formación de una capa de transferencia sobre el material más duro. Al mismo tiempo la topografía superficial se hace más suave, lo cual conduce en situaciones de movimiento prolongado, a una reducción del coeficiente de rozamiento. Al contrario, se ha observado que cuando los sólidos permanecen en contacto por un tiempo prolongado se produce un aumento del coeficiente de fricción estático (determinado por la fuerza que se opone al inicio del movimiento). Este efecto se atribuye al aplanamiento de las asperezas de la superficie con el aumento del área de contacto entre los dos sólidos.

Existe un tercer mecanismo relacionado que contribuye de manera apreciable al rozamiento entre los 2 cuerpos, cuando uno de los dos materiales en contacto es blando, al entrar en movimiento puede deformarse dando lugar a un desprendimiento del material, con la formación de partículas en la interface, las partículas así formadas pueden cambiar las condiciones de contacto en un sentido opuesto: Bien se produciendo un efecto de abrasión (aumentando así el efecto de deformación), o bien actuando como lubricante y reduciendo la fricción. La contribución del efecto de abrasión al coeficiente de fricción es similar al de la deformación ($\mu_{ab}, \mu_{de} \sim 0$ y 0.4).

2.5.2 Degaste

Según Albella (2001) El desgaste se define como la eliminación del material de las superficies solidas en contacto, cuando una superficie se mueve en relación con la otra de forma continua. se supone que tanto el desgaste como la fricción son el resultado del mismo proceso tribológico, Aunque la dependencia entre ellos no es conocida. Existen muchos ejemplos en donde una baja fricción corresponde con un desgaste bajo y análogamente la fricción elevada lleva a un desgaste alto. Sin embargo, estos resultados no son completamente generales y hay ejemplos que prueban lo contrario. Además, ocurre que el coeficiente de desgaste puede cambiar en varios ordenes de magnitud, mientras que el de rozamiento solo cambia dentro del mismo orden.

La eliminación del material en una muestra formando un contacto móvil con una superficie puede tener lugar debido a diferentes mecanismos, relacionados con la adhesión, abrasión, fatiga y reacción química, que pueden actuar conjunta o separadamente. Sin embargo, el desgaste puede manifestarse en formas o tipos muy variados que resultan de una combinación de los mecanismos anteriores: rozaduras, muescas, rayado, de laminación, picaduras, oxidación, erosión, etc.... Son ejemplos típicos de modos de desgaste. A menudo el desgaste se define en función de los modos observados después de la eliminación del material, en lugar de los posibles mecanismos básicos que ocurren en el proceso.

Los mecanismos de degaste básicos están mostrados en la figura 2.28.

puede observarse que existe una fuerte analogía entre los mecanismos de fricción. ya que la última causa en algunos casos puede ser la misma. sin embargo, en los casos de los mecanismos de desgaste predomina más el efecto continuo de la interacción entre las superficies y lleva en última instancia al desprendimiento del material de una de las superficies. En este sentido hay que señalar que el frotamiento continuado entre las superficies en movimiento puede dar lugar a un aumento considerable de la temperatura de la interface, dando lugar a nuevos fenómenos como la formación de grietas, aumento de la reactividad, cambios de fase, etc.

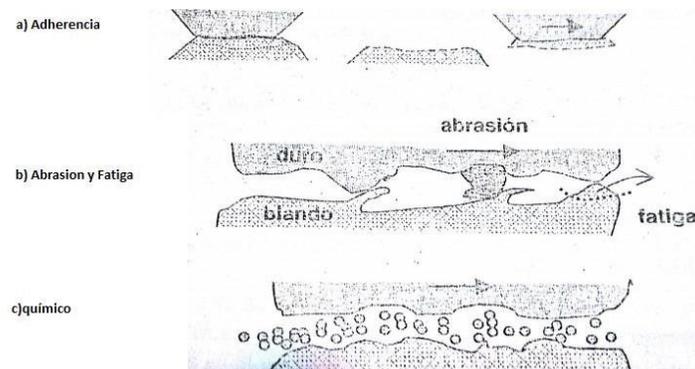


Figura 2-28 Esquema de los mecanismos de desgaste[50].

Debido a la complejidad del proceso, y a las numerosas variables que intervienen (tipo de material, condiciones de contacto, atmosfera ambiente, velocidad de movimiento, etc.), es difícil generar una ecuación general que describa el desgaste en algunos casos solo ha sido posible modelizar ciertos tipos de desgaste, con un rango de valides limitado. En cualquier caso, se ha encontrado un gran número de experimentos o ensayos de desgaste que el volumen desgastado en la muestra ensayada, es directamente proporcional a la carga normal aplicada en dos cuerpos, F_N , y a la distancia recorrida en el proceso, d , es inversamente proporcional a la dureza del material, H (relación de Achard)

$$V = K' F_n S / H \quad (2.26)$$

Siendo K' una constante característica de las condiciones del proceso, aunque esta relación es válida en muchos casos, no puede considerarse una ley universal, ya que hay casos en la que la ecuación no es aplicable.

2.5.3 Adherencia

En películas delgadas depositadas sobre un sustrato, se define la adherencia como la capacidad del recubrimiento para mantenerse unido al sustrato, ya sea a través de fuerzas de enlace o bien mediante cualquier otro tipo de interconexión. La naturaleza de esas fuerzas puede ser de tipo de Van der Waals, electrostático, químico, anclaje mecánico, etc. actuando en la interface recubrimiento / sustrato. La adhesión de una película con el sustrato es una de las propiedades que determina la utilidad práctica de la película.

La medida de adhesión se puede realizar por 2 métodos.

- a) a través del esfuerzo de adhesión definido como la fuerza por unidad de superficie, necesaria para separar los dos materiales.
- b) mediante el trabajo de adhesión que es necesario aplicar para separar un material.

Si una película A se despega de un sustrato B de forma que a interface entre ambos permanezca abrupta y bien definida, el segundo criterio permite obtener la energía de adhesión, W_{AB} por medio de la ecuación:

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.27)$$

Donde γ_A y γ_B son las energías libres de la superficie de la película y del sustrato, respectivamente y γ_{AB} es la energía libre interfacial del sistema Película /sustrato.

Los factores que afectan la adhesión están ligados a la naturaleza y estructura del material, del recubrimiento y sustrato, que a su vez están determinados por las condiciones de cómo se realiza la deposición de la capa. Más específicamente, los factores que tienen mayor influencia en la adherencia de una capa depositada son los siguientes:

- *Tipo de enlace de los átomos en la interfase:* Aunque el enlace covalente e iónico es el más fuerte, raramente ocurre entre los átomos del sustrato y la capa depositada. De hecho, el enlace más común es el Van Der Waals. Por el contrario, las capas de materiales iónicos y covalente son generalmente más inertes (no reaccionan con el sustrato), Y al mismo tiempo más frágiles por tanto pueden de laminarse más fácilmente que las metálicas.

- *Estado del material de la interfase:* La presencia de óxidos nativos o compuestos intermedios afecta notablemente la adherencia de la capa, a veces en sentido positivo (cuando facilita la reacción entre los átomos) y otras veces en sentido negativo (Si la capa intermedia es poco adherente, por ejemplo, capas contaminantes de hidrocarburos presentes en la superficie del sustrato). El proceso de nucleación de la capa durante la deposición también juega un papel fundamental en la adherencia de la capa. En general un aumento de la densidad de la nucleación lleva a un incremento de la adherencia de la capa. Por otro lado, es importante que durante el crecimiento del recubrimiento no se genere tensiones internas, ya que estas pueden llevar fácilmente a la de laminación.
- *Rugosidad superficial y depósito de capas de anclaje:* El aumento de la rugosidad de la superficie del sustrato permite incrementar área de contacto y con ello la adherencia. A menudo se utiliza la técnica de grabado de la superficie, mediante procedimientos de tipo mecánico, químico o de bombardeo de iones, como tratamiento previo a la deposición con objeto de mejorar la adherencia.
- *Método de preparación del recubrimiento:* Las técnicas de deposición determinan en gran medida la energía de llegada de los átomos, así como los procesos de nucleación y las primeras etapas del crecimiento. De esto se desprende que tanto las técnicas como los parámetros de proceso tengan una importancia decisiva en control de la adherencia.

2.6 Medida de propiedades mecánicas en recubrimientos.

A Continuación, se mostrarán los métodos más comunes para medir las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

2.6.1 Técnica de indentación

Las técnicas de indentación están basadas en la medida de la deformación plástica (huella) producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga sobre un indentador (normalmente punta de diamante). En la figura 2-29 se muestra un esquema del proceso de medida mediante esta técnica.

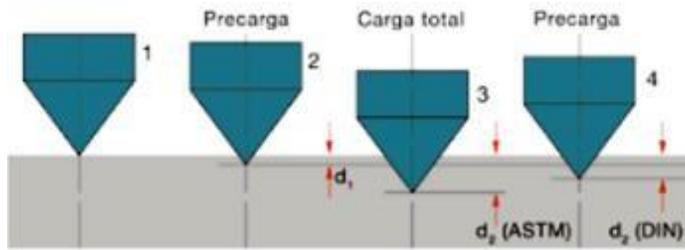


Figura 2-29 Etapas de la medida de la dureza y del módulo elástico mediante la técnica de indentación[76].

Dependiendo del rango de dureza y de las aplicaciones, existen diferentes tipos de indentador que no siempre arrojan el mismo valor de dureza para un material dado esto se muestra en la figura 2-30.

- *Indentador Vickers* formado por una punta de diamante piramidal, de cuatro caras iguales de Angulo de 136° . Usado para capas cerámicas duras.
- *Indentador Knoop*: La punta es una pirámide de tipo rombico. La diagonal mayor en este caso es mucho mayor que el de Vickers y por tanto la profundidad de la penetración es menor. La dureza se mide en este caso por el área proyectada en la huella.

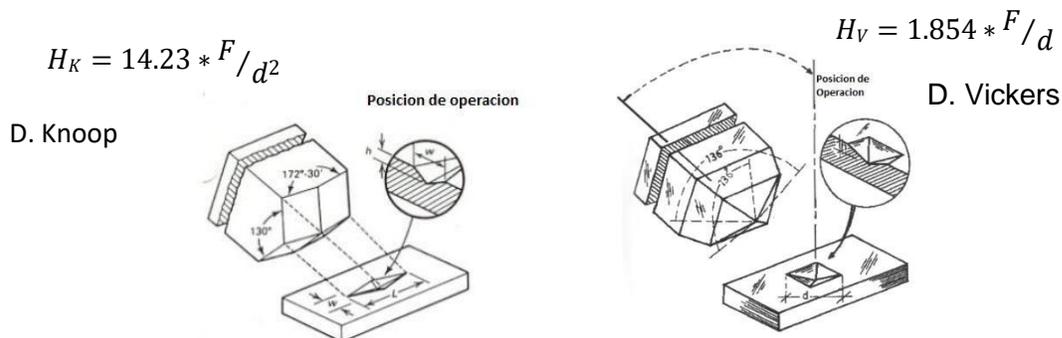


Figura 2-30 Esquema indentador Vickers y Knoop con las correspondientes fórmulas de dureza, con F en Kg y d en mm.[76]

Con objeto de separar la influencia del sustrato en la medida de la dureza de capas delgadas, generalmente se admite que la profundidad de indentación no debe superar el 10% de espesor de capa depositada. Este criterio plantea ciertos problemas en películas de espesor pequeño, por debajo de $0.1\mu\text{m}$, lo que equivale a decir que la carga de indentación debe estar en el rango de mN, para valores típicos de dureza de capas delgadas en la zona de 1-100Gpa.

El equipo diseñado para trabajar en este rango de cargas pequeñas se denomina nanoindentador. Este equipo permite hacer una medida dinámica de la profundidad de

penetración para diferentes cargas en rangos muy bajos, inferiores a 1mN (curvas de carga y descarga). La figura 2-30 muestra el esquema de un aparato de nanoindentación, en el cual la carga se aplica mediante un solenoide cuyo núcleo magnético es solidario con el vástago de indentación. El desplazamiento del indentador (penetración) se obtiene a través de un circuito resonante tipo LC en el cual el vástago forma parte del condensador del circuito. En este caso la dureza se obtiene mediante análisis de los datos obtenidos de profundidad de la huella o penetración para fuerzas aplicadas crecientes y decrecientes (curva carga descarga)

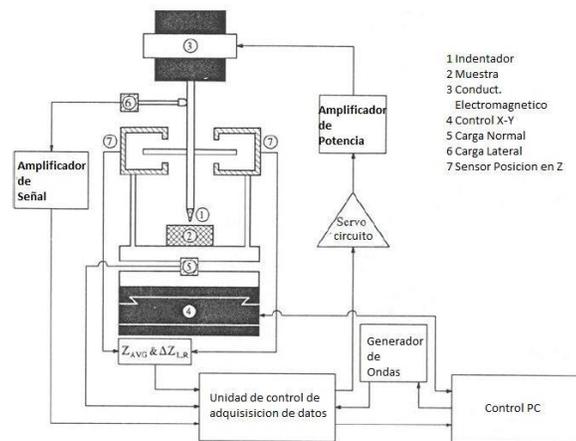


Figura 30-Equipo de medida dinámica de dureza mediante nanoindentación [77].

Un ejemplo de las curvas carga descarga obtenidas en experimentos de una nanoindentación se presenta en la Figura 2-31, Según se observa una vez alcanzado el valor máximo en la curva de carga (punto A, Con profundidad h_{max}), la curva de descarga (AB) no regresa por el mismo camino debido a la deformación plástica permanente o residual queda en la muestra con profundidad h_r , La dureza de la muestra puede calcularse directamente a partir de esta profundidad a través de la expresión dada.

$$Hv = \frac{F}{26,43} \cdot \frac{1}{hr} \quad (2.28)$$

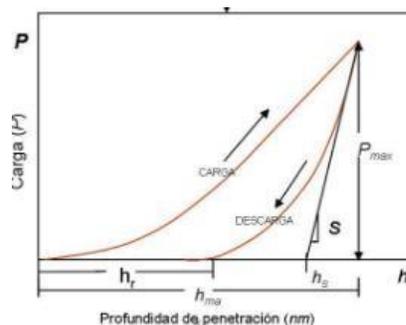


Figura 2-30 Curvas típicas carga y descarga en la indentación.[1]

2.6.2 Medición de Coeficiente de Fricción y Desgaste, Técnica pin on disk

Las diferentes técnicas de medida del coeficiente de desgaste están basadas en la determinación del volumen de material desgastado en una muestra por la acción de una punta redondeada de un material duro y sometida una carga deslizándose repetidamente sobre la superficie de la muestra. El desgaste se mide por peso o por examen de la marca producida mediante microscopía. Generalmente los equipos de medida de coeficiente de desgaste llevan incorporado un sistema de medida de la fuerza que se opone al desplazamiento de la punta sobre la superficie de la muestra con lo que se obtiene también una medida del coeficiente de rozamiento y su variación a lo largo del proceso.

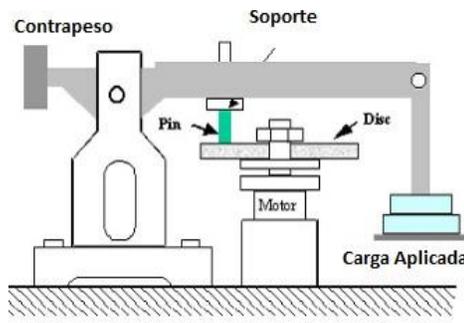


Figura 2-31 Esquema de medida del arrastre de desgaste mediante la técnica de pin on disc[27].

En la figura 2-31 se presenta el esquema de un equipo de desgaste, mediante la técnica denominada pin on disc. El equipo está formado por una plataforma giratoria de velocidad controlada, sobre la que descansa la muestra bajo ensayo. Sobre la superficie de la muestra descansa un vástago en posición excéntrica, cuyo extremo termina en una bola formada por un material duro (acero, alúmina, nitruro de silicio, etc.). El vástago está unido al brazo de una palanca que regula el peso (carga) aplicado a la bola. Todo el conjunto está soportado sobre un árbol, el cual lleva un tornillo de posicionamiento, para controlar el desplazamiento del vástago sobre la superficie de la muestra. De este modo, el recorrido de la bola describe una circunferencia sobre la muestra en cada ciclo o giro de esta. Todo el conjunto puede ir encerrado en una cámara hermética para permitir el control de la atmósfera ambiente (humedad) durante el ensayo y al mismo tiempo para facilitar el control de la temperatura.

Para la medida del coeficiente de rozamiento, los equipos de punta sobre disco suelen llevar un transductor de presión adosado al brazo del vástago que mide la fuerza de arrastre que la muestra ejerce sobre el propio vástago en su movimiento de giro. De esta forma es posible determinar en cada instante del proceso la fuerza de rozamiento para la carga aplicada al brazo [27].

2.6.3 Medición Adherencia Scratch Test

En los ensayos de scratch, una punta de diamante de geometría definida, es ubicado sobre la superficie de un recubrimiento. y se desplaza a una velocidad constante, con una fuerza normal definida a cierta distancia. La fuerza normal puede ser constante o puede ser incrementada progresivamente, La punta de diamante tiene la geometría de un indentador Rockwell C con 120° y radio de $200\mu\text{m}$; después de realizarse el ensayo, la huella de rayado es analizada para especificar, el daño bien definido como agrietamiento, deformaciones, pandeo, espalacion o deslaminación del recubrimiento. La carga crítica L_c es definida como la carga que corresponde al evento de falla, Esta carga está relacionada con la fuerza de adhesión y a la resistencia al daño del sistema recubrimiento/sustrato.

La carga crítica depende sobre los parámetros del ensayo (parámetros de la punta, geometría, tasa de carga, velocidad de rayado), también de propiedades de la muestra recubierta (espesor recubrimiento, rugosidad de la superficie, micro estructura, mecanismos de falla, dureza, módulo de elasticidad, resistencia a la fractura), en la figura 2-32 se muestra el método de rayado.

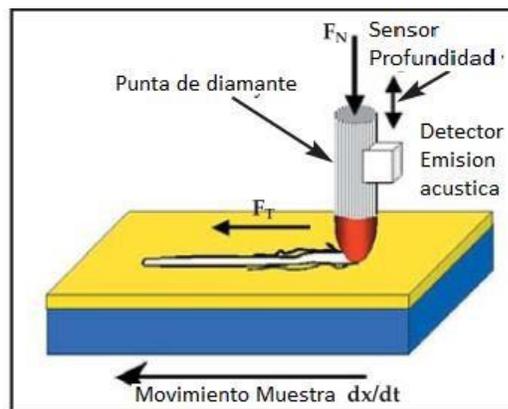


Figura 2-32 Esquema de la prueba Scratch.[78]

El ensayo a carga constante la fuerza normal es mantenida en la misma magnitud mientras se raya la muestra, aumentar la carga, se puede generar un mapa de rayado con el fin de determinar la carga crítica correspondiente a un daño específico. En el ensayo de carga progresiva, la punta se mueve a lo largo de la muestra, mientras la fuerza normal es incrementada linealmente al máximo valor predeterminado. La carga crítica se registra como la fuerza normal a la que se observa un daño por primera vez. El ensayo de incremento de carga consiste en incrementar en varios segmentos del recubrimiento la carga de rayado. La fuerza tangencial F_t se define como la fuerza se define como la fuerza que se opone al movimiento entre la punta y la muestra. Durante la prueba de Scratch la fuerza tangencial (fuerza de fricción) puede cambiar en amplitud a medida que se desarrollan diferentes tipos de daño con el aumento de carga[78].

2.6.4 Interferometría.

Es una técnica de no contacto que en nuestro caso es utilizada para la medición de la superficie de desgaste, esta mide el promedio de la altura de una superficie en un área determinada, el valor de esta área depende de la magnificación del objetivo, la longitud de onda que se utilice, y la resolución de las lentes empleadas. Puede tener posibles limitaciones como tamaño de pixel en el detector, y difracción según la óptica utilizada. Esta técnica se basa en el principio de interferencia de la luz, donde un dispositivo óptico divide un haz de luz que sale de una fuente (como un láser o un led) en dos haces y luego los recombina para generar un patrón de interferencia. Este patrón combinado se puede analizar para determinar la diferencia entre las trayectorias que recorrían los haces. El método usual para la medición de superficies es el interferómetro de barrido con luz blanca de espectro ancho, este ancho permite que la longitud de coherencia de la fuente sea corta. Por esto solo se obtendrán franjas de interferencia bien contrastadas cuando los 2 caminos de la luz coincidan en longitud. En este tipo de microscopio de interferencia lo que se hace es ir cambiando esta longitud desplazando el lente verticalmente para lograr un máximo contraste en las franjas de interferencia figura 2-33.

El principio se puede ver en la figura 2-33. si la muestra fuera una semiesfera, lo que se hace es ir aproximando al plano focal del microscopio hacia la muestra. Cuando este se sitúa a la altura indicada permitiendo realizar un mapa tridimensional de la superficie de la muestra[79].



Figura 2-24 Esquema dispositivo usado en interferencia (derecha), Esquema funcionamiento del interferómetro, variación del plano focal de la lente, contraste del lente según posición (izquierda)[79].

2.7 Microscopio Electrónica

La estructura atómica, y por tanto las propiedades de un material, se reflejan en su morfología. Así, si observamos un mineral que presenta aristas y cortes geométricos podemos asegurar que su estructura atómica está cristalizada e incluso podemos aventurarnos a predecir el grupo de simetría espacial al que pertenece. Un material que refleja la luz con un brillo a apagado no indica el carácter metálico del mismo. Si, por ejemplo, sobre un material plano observamos que se levantan flejes o láminas delgadas con facilidad, podemos asegurar que tiene una estructura atómica laminar o en caso de una capa delgada, que la adherencia química con el substrato es muy baja. el objetivo final de un análisis microscópico es obtener precisión en este tipo de Observaciones. Para ello es necesario estudiar imágenes de los materiales con una resolución espacial mayor que la que podemos tener con nuestros ojos, en el mejor de los casos, resuelven objetos separados aproximadamente unas $50\mu\text{m}$. Sin embargo, en muchas ocasiones la información estructural buscada es de tamaño inferior y por lo tanto necesitamos utilizar microscopios[50].

La información que se obtiene del análisis microscópico de una muestra de un material es muy variada. Permite relacionar la forma de un material u objeto con sus propiedades y estructura interna, así como deducir procesos de formación y crecimiento, o inferir información sobre la homogeneidad de la muestra en estudio.

2.7.1 Microscopio de Barrido Electrónico (SEM)

Un microscopio puede considerarse como un aparato que amplifica las dimensiones de un objeto. Las partes principales de un microscopio pueden clasificarse como: sonda, interacción sonda objeto y detección del producto en la interacción. En los microscopios electrónicos la sonda que interactúa con la muestra es un haz de electrones de dimensiones nanométricas. La idea básica consiste en acelerar a altas energías un haz de luz de electrones y focalizarlo de manera a irradiar la muestra en un punto de unos 10 nm. Durante la interacción de este haz con la muestra se produce una infinidad de procesos: generación de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos x etc. El microscopio detecta y cuenta el número de partículas de un determinado tipo emitidas en cada uno de los puntos irradiados. La sonda del microscopio de barrido electrónico es un haz de electrones generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo, eléctrico generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas de manera que estas permitan realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente electrones secundarios, electrones elásticos, rayos x, y cátodo - luminiscencia. La energía de los electrones secundarios es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquiera de los otros productos de interacción, como se puede observar en la figura 2-34.

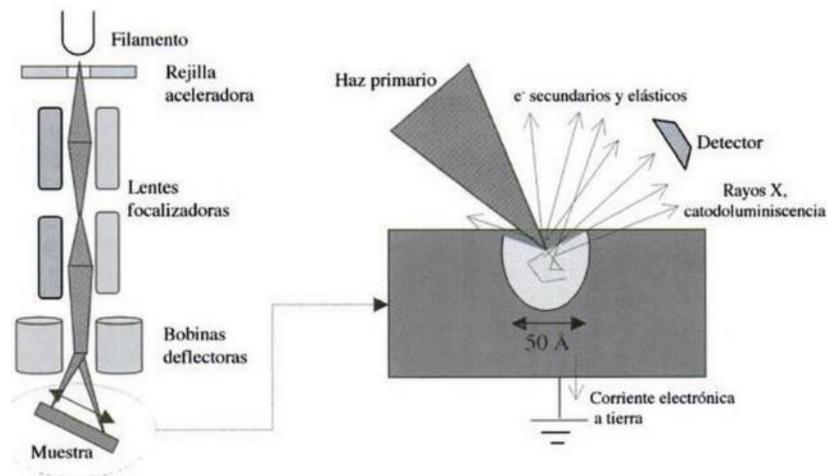


Figura 2-34 Esquema Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido[50].

Así pues, una parte del haz de electrones incidente es absorbida por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente eléctrica a tierra que repone o elimina ese defecto de electrones y que en algunos casos también sirve para crear la imagen. Todas estas interacciones tienen lugar en una zona de 50Å . el tamaño de esa región. La resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros como la energía del haz de electrónico incidente. La imagen SEM se forma por barrido. El haz incidente produce un número de electrones secundarios. El número de electrones producidos en el proceso de interacción depende tanto del material (cuanto mayor es el número atómico mayor es la emisión) como de su forma (la emisión sobre una zona de borde o arista es mayor debida a la mayor concentración de carga en esos puntos). si se desplaza el haz a través de la muestra mediante las lentes deflectoras se formara una línea y superponiendo las líneas se formara una imagen. En cada punto se recoge el número de electrones emitidos por la muestra (electrones secundarios). La emisión será constante hasta que cambie la morfología o el material, entonces se apreciará un cambio en el número de electrones dispersados recogidos por el detector. El contraste de la imagen está dado por la morfología del exterior, pero la información a escala de los tamaños se pierde. Así muchas veces objetos prominentes pueden aparecer en una imagen como agujeros. Esta característica importante está representada esquemáticamente en la figura 2-35. Esa es la representación gráfica del SEM de objetos

geométricos de formas diversas. Como se observa las topologías de los objetos de la imagen corresponden exactamente con los objetos reales.

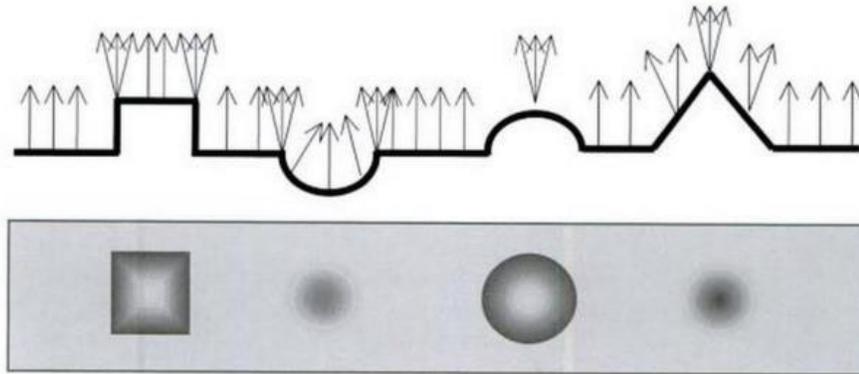


Figura 2-35 Esquema perfil de muestras con diferentes objetos geométricos[50].

2.7.2 Análisis Cuantitativo de Rayos X (EDS)

Según se mencionado al hacer incidir el haz de electrones de alta energía sobre la superficie, además de generar electrones secundarios y elásticos, produce también transiciones electrónicas. Un electrón incidente con alta energía puede arrancar un electrón ligado a un átomo de un material.

2.7.3 Microscopio de Campo Cercano AFM

El microscopio de fuerza atómica (AFM) (por sus siglas en ingles). hace parte de la familia de instrumentos determinados como microscopios de barrido de sonda, al cual pertenecen el microscopio de efecto túnel (STM), y el microscopio de barrido electrónico (SEM), entre otros, el factor común entre estos tipos de microscopios es que utilizan sondas verdaderamente finas que escanean a través de una superficie de interés, en el caso del AFM la sonda es un lápiz que interactúa directamente con la superficie, que sondea las fuerzas de atracción repulsión y repulsión que existen entre la superficie de la muestra y la sonda produciendo una alta resolución topográfica tridimensional de la imagen de la superficie.

El AFM ha sido utilizado como solución a STM y SEM que son manejados solo por muestras conductoras en vacío. Como un avance en la caracterización morfológica de polímeros, y muestras biológicas en su estado natural, sin la necesidad ser metalizadas.

La base del instrumento es una sonda fina montada cerca del final de un brazo flexible (micro cantiléver), por escaneo raster. Esta sonda sobre la superficie de la muestra a caracterizar, y simultáneamente monitoreando la deflexión de este brazo registra las características topográficas presentes en la superficie.

En la Fig. 2-36 se muestra la configuración básica de un típico AFM. Los cantiléver son comúnmente en forma de V como en la figura o rectangulares, este tiene en su extremo y de forma perpendicular una punta aguda que funciona como sonda de interacción. Esta sonda frecuentemente tiene la forma de una pirámide de forma cuadrada o cono cilíndrico. Comercialmente las sondas y los cantiléver son hechos de nitruro de silicio, Si_3N_4 , aunque típicamente la superficie opuesta a punta de la sonda es cubierta de una delgada superficie reflexiva, usualmente entre oro (Au) o aluminio (Al).

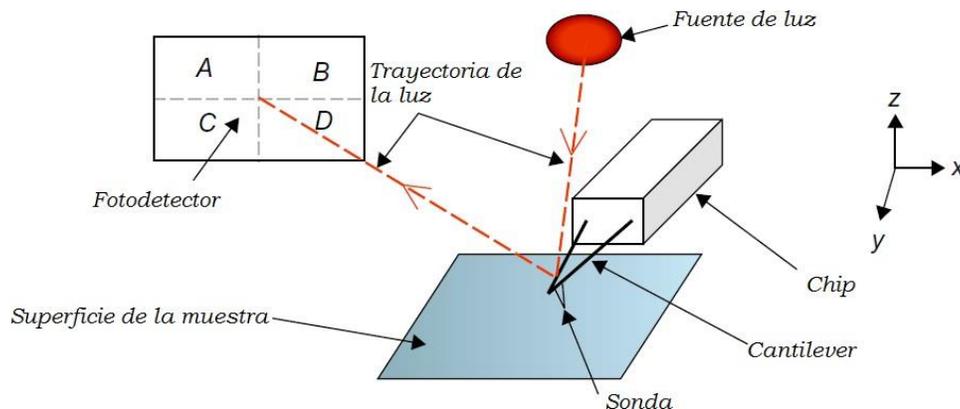


Figura 2-36 Configuración Básica AFM .[72]

La sonda es colocada encima de la superficie de la muestra, pero sin contacto mediante el uso piezo-crystal sobre la que está montado el chip del cantiléver o la misma superficie, dependiente de la configuración del sistema en particular que se utilice. (Estas dos configuraciones se conocen como punta de escaneo o superficie de exploración, respectivamente), el movimiento en esta dirección es sobre el eje z. un haz de luz láser es reflejada al reverso de la parte cantiléver sobre una foto detector sensible a la posición. Cualquier desviación del cantiléver produce un cambio de posición del punto laser en el foto-detector, permitiendo que los cambios debidos a la deformación sean monitoreados.

La configuración más común es un fotodiodo de cuadrante en cuatro partes con una línea horizontal y otra vertical; si cada sección se ha etiquetado de A a D como se muestra en la Figura 2-36, entonces la señal de desviación se calcula por la diferencia de señal detectada por A+B contra C+D cuadrantes. La comparación de la intensidad de la señal detectada por A+B contra C+D permitirá la detección de la flexión lateral o torsional del cantiléver. Una vez la sonda este en contacto con la superficie esta puede hacer escaneotipo raster por la superficie para acumular información de la altura relativa de las características topográficas de la muestra [41]; para la obtención de imágenes de la topografía de la muestra se hizo uso de Nano surf easyScan 2 AFM system, el cual hace parte de los activos del Grupo de Películas Delgadas y Nanofotonica de la P.U.J, el cual tomo las imágenes en modo básico por contacto con fuerza constante, donde se mantuvouna altura constante y a partir de la deflexión de la sonda sobre la superficie de la muestrase toma se su topografía realizando escaneo por medio de la oscilación de la punta fina.

2.8 Técnicas de Difracción de Rayos X.

Las técnicas de difracción de rayos x sirven para determinar la estructura microscópica detallada de un material, es decir la determinación de las posiciones que ocupan en el espacio los átomos, iones o moléculas que lo forman. Este ordenamiento, junto con las periodicidades y simetrías que implican, son los que deciden las propiedades químicas y físicas que presentan los materiales. Un conocido ejemplo lo constituyen dos de las cristalizaciones de carbono, el diamante y el grafito, que tienen propiedades distintas a pesar de tener idéntica composición química.

Por lo tanto, es dispensable una buena caracterización estructural de un material para poder llegar a entender sus propiedades, y en la elaboración de materiales con las propiedades adecuadas en función de la aplicación prevista.

2.8.1 Ley de Bragg

En 1913, W L. Bragg observo que las sustancias cristalinas dan lugar a patrones de raos x reflejados característicos con picos intensos cuya intensidad dependen en gran manera de la longitud de onda y de la orientación del cristal con los rayos x. Bragg consiguió explicar sus observaciones considerando que los cristales están formados por “familias” de planos atómicos paralelos separados con distancias idénticas para cada una de ellas

figura 2-37. De forma empírica determino las siguientes condiciones para obtener picos de difracción:

- 1) Los rayos x deben reflejarse de forma especular en cada plano de átomos
- 2) Los rayos reflejados de cada plano deben interferir constructivamente.

La diferencia de caminos para los rayos reflejados en dos planos sucesivos se parados a una distancia “d” determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas provenientes de estos planos, y por lo tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva. Si θ es el ángulo de incidencia la diferencia del camino óptico es $2d \sin \theta$. para que la interferencia entre estos dos rayos se constructiva la diferencia de camino debe ser un numero entero (n) de veces la longitud de la onda incidente. Es decir: $n\lambda = 2d \sin \theta$, que es la “ley de Bragg” o condición de Bragg, para obtener un pico de difracción. Al número entero “m” se le denomina *orden de reflexión*

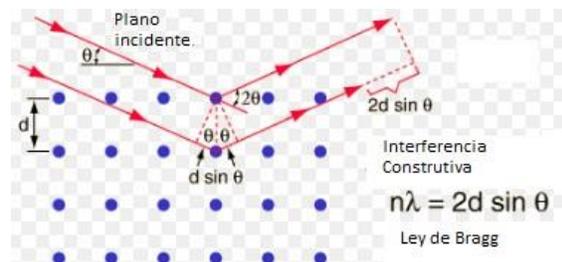


Figura 2-37 Reflexion de Bragg correspondiente a la familia de planos separados a una distancia d [80]

Para una onda incidente monocromática, una familia de planos, caracterizada por su distancia entre planos, da lugar a un maximicen la intensidad del haz reflejado para distintos ángulos de incidencia θ , tales que $\sin \theta = m\lambda/2d$ con m (0 1,2,3,...). Cuando se emplea radiación “blanca”, es decir, con una amplia distribución de longitudes de onda, y sus submúltiplos.

Von Laue realizo otra aproximación que no requiere la condición de reflexión especular ni la descomposición en familias de planos. Se trata de una aproximación más rigurosa, en la que se visualiza el cristal como un conjunto de objetos microscópicos idénticos (simple átomos o lo que se define como base o celda unitaria) situados en los puntos de una red de Bravais. Cada punto de la red re- irradia la onda incidente en todas direcciones. El orden

periódico de estos puntos permite que, para ciertas direcciones y longitudes de onda, produzca interferencia constructiva o destructiva dando lugar a picos intensos y estrechos.

2.8.2 Geometría Bragg Bretano.

La caracterización estructural que se realiza mediante de difracción de rayos x, se realizan comúnmente en recubrimientos, en láminas delgadas y en polvo utilizan una configuración θ - 2θ . Esta configuración es adecuada para estudiar muestras poli cristalinas.

En los difracto metros con esta configuración, se utilizan transiciones al nivel 1s, llamadas K_{α} y K_{β} , de algún elemento, típicamente Cu, como radiación incidente. Estas emisiones son muy estrechas en energía lo que permite determinar picos de difracción muy cercanos, y de longitudes de onda cercanas a 1.5 Å.

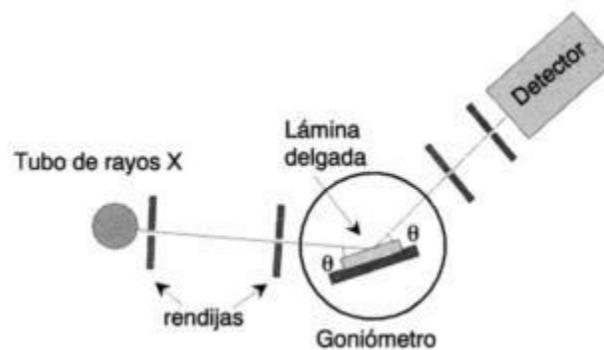


Figura 2-38 Configuración de un difracto metro Bragg-Bretano.

La configuración general mostrada en la figura 2-38, los ángulos de incidencia y detección se mantienen idénticos variando ambos simultáneamente para estar en condición de reflexión en el rango adecuado. En este caso, el momento transferido es siempre perpendicular a la superficie de la muestra, variando su módulo al variar θ , por lo que se barren periodicidades en esa dirección. Los experimentos de alto y bajo ángulo se diferencian exclusivamente en el rango de ángulos que se examina. Como se deduce de la ley de Bragg, los ángulos pequeños indican a distancias grandes, mientras que las distancias interplanares cristalinas, se determinan a ángulos en el orden de $\times 10^0$, los difracto gramas se muestran como función 2θ que es ángulo del haz incidente y el haz difractado [50].

2.8.3 Identificación Estructural

En materiales poli cristalinos, ya sea en forma de recubrimiento o volumen, permite determinar completamente la estructura. Es decir, el grupo espacial al que pertenece el material y las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria.

Los sólidos cristalinos se describir en 230 grupos espaciales que se agrupan, en función de sus elementos de simetría en 32 grupos puntuales. Estos grupos están descritos en el volumen A de "International Tables of Crystallography" acá se encuentran reunidos las características de 230 grupos espaciales. Cada uno de estos grupos permite unas determinadas posiciones dentro de la celda unitaria que pueden o no estar ocupadas, así para un mismo grupo se pueden mantener un gran número de cristales diferentes.

Cuando se trabaja con películas delgadas o recubrimientos, se tiene una idea del compuesto que se ha formado, o al menos se suelen tomar diversas pero finitas posibilidades, en estos casos, se realiza una identificación de la estructura obtenida comparando el difracto grama con los correspondientes a las distintas posibilidades[50]

En los difractogramas es importante mostrar los índices de Miller de las reflexiones más importantes, de manera que comparando con los difractogramas patrón, es posible determinar qué fase o que combinación están presentes.

Por medio del ancho y la intensidad de los picos de difracción es útil para determinar el proceso de cristalización o grado amorfo de un recubrimiento con distintos tratamientos. El ancho de los picos está dado por diferentes componentes, unas experimentales y otras intrínsecas del material. El ancho experimental es perteneciente a la energía de los rayos x incidentes y a la resolución instrumental asociada a las rendijas empleadas. Cuando el ancho de los picos es superior al instrumental es posible deconvolucionarlo para su análisis. De este se determina el ancho debido a la muestra que tiene dos componentes separables por su distinta dependencia con el vector de onda K . Una de las componentes es importante cuando el volumen de difracción es pequeño. Dado que la difracción es un proceso de interferencia entre los haces reflejados por sucesivos planos equidistantes, el ancho de tal proceso es inversamente proporcional al número de planos que difractan coherentemente. Cuando los cristales son nanométricos o cuando el grosor de los recubrimientos es de unas decenas de nanómetros, se observa un mismo ensanchamiento de todos los picos de difracción. El segundo origen del ensanchamiento de los picos de

difracción está relacionado con distribución de los valores de parámetro de red que pueden ser causados por heterogeneidades, tensiones etc.[50]

3. Diseño de Experimentos

En el estudio de la obtención de recubrimientos por medio de la técnica Sputtering magnetrón se planteó un diseño de experimentos donde es posible realizar diferentes pruebas o tratamientos en las que se hacen cambios deliberados en las variables del proceso como lo es potencia, porcentaje de nitrógeno dentro de la cámara, distancia entre electrodos, tiempo de deposición (factores controlables $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$), esto como finalidad de identificar del porqué de los diferentes cambios en la micro dureza, espesor y composición elemental (variables de salida y) en los recubrimientos TiAlN. El conocimiento de estas variables de proceso, establece el punto de partida cuando se adicione Si al sistema TiAlN sea

Para la planeación, realización del experimento y del análisis del resultado de los datos es importante tener en cuenta una adecuada selección del marco teórico, uso de procedimientos estadísticos correctos, control de las variables del proceso y adecuada medición resultantes. [81]

Para el planteamiento del diseño se determinó por medio de las referencias [8][6][5], que las variables que tienen más influencia son las mencionadas se busca la influencia de estas en su influencia en por lo tanto se plante un modelo general mostrado en la figura 3.1 donde se la manera de observar el desempeño de la técnica, se tienen en cuenta variables no controlables como humedad del laboratorio, cantidad de oxígeno presente durante la deposición entre otros ($z_1, z_2, z_3, \dots, z_p$).

Cualquier tipo de experimento en consideración se presentan 3 tipos de variables, la independiente, la dependiente y las intervinientes (contaminadoras o extrañas).

Las variables independientes representan los tratamientos, factores o condiciones que se pueden controlar para evidenciar los efectos sobre la variable dependiente, durante el experimento se limita a controlar la variable independiente, seguir debido a sus mecanismos de medición que es llevar a fielmente valores constantes durante la descarga,

dejando variables que no se consideran con una gran influencia y no son tomados como factores, que cambien arbitrariamente.

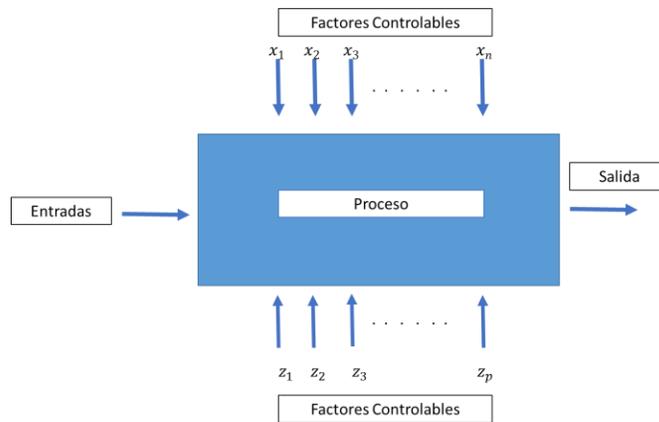


Figura 3.1 Modelo general de un proceso.[82]

A su vez la variable dependiente es la que refleja los resultados del estudio en investigación, es el efecto que producen lo factores controlados, es la característica que va a cambiar en un experimento, que va a ser modificada por la variable dependiente. Durante el experimento las variables independientes se miden de la forma más precisa posible, para que el experimento tenga validez.[83].

Otro tipo de variable es la variable interviniente, también llamada contaminadora o extraña. Son variables que, si no se controlan pueden alterar el resultado de la investigación. Así el diseño debe controlar el efecto de estas. De otra manera, la validez externa del experimento estará comprometida.

Es posible que en los experimentos existan varias variables independientes, dependientes e intervinientes. para analizar este tipo de experimentos debemos de conocer de comparar los resultados debido al efecto de las variables independientes (si son de efecto individual o interactivo). para esto se realiza un análisis de varianza **ANOVA** de las k medidas.[81]

3.1 Experimento Factorial

El enfoque correcto para trabajar con diferentes factores es conducir un experimento factorial, este trata de una estrategia en la que los factores se hacen variar en conjunto, en lugar de un solo factor a la vez, y donde los tratamientos se forman por la combinación de los diferentes niveles (bajo, medio alto) de cada uno de los factores, estos en si no

constituyen un diseño experimental, sino un diseño de tratamiento, en base de diseños experimentales clásicos como lo son diseño completo al azar, bloques completos al azar, diseño de cuadro latino. El experimento factorial se emplea e investigaciones exploratorias en las que poco se sabe de acerca de muchos factores.[83]

3.1.1 Ventajas Experimentos factoriales

- Permite estudiar los efectos principales, efectos de interacción de factores, efectos simples, efectos cruzados y anidados
- Todas las mediciones que se tomen de la variable dependiente intervienen en la determinación de efectos principales y en los efectos de interacción, por lo que, si el número de repeticiones de mediciones es mayor, se puede observar con mayor precisión el tipo de interacción
- El número de grados de libertad para el error experimental es alto a comparación con experimentos simples de factores lo que lleva a disminuir la varianza del error experimental, aumentando así la precisión del experimento.[84]–[86]

3.1.2 Desventajas Experimentos factoriales

- Si se requiere hacer un experimento factorial completo, se tendrían que realizar más número de unidades experimentales que un experimento simple por lo tanto tendrían un mayor costo y trabajo en su ejecución
- En los experimentos factoriales cada uno de los niveles de un factor se combinan con los niveles de otros factores; en consecuencia, de que haya un balance en el análisis estadístico, por lo tanto, se tendrá que realizar algunas combinaciones que tengan algún interés en la práctica, pero deben incluirse para mantener el balance.
- El análisis estadístico es más complicado que en los experimentos simples por lo que la interpretación de los resultados se hace más difícil a medida que aumenta el número de factores y niveles por factor en el experimento.[83]

3.1.3 Conceptos de diseño factorial

Unidad Experimental: Son los individuos, intervalos, de espacio y de tiempo sobre los que se experimenta.

Variables de interés o respuesta: Es la variable que se desea estudiar y controlar su variabilidad (variable dependiente).

Factor: Son las variables independientes que pueden influir en la variabilidad de la variable respuesta $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$.

Factor tratamiento: Es un factor del que se desea conocer su influencia en la respuesta.

Factorial: Es la combinación de los diferentes niveles de los factores para realizar una combinación de acuerdo al diseño.

Niveles de un factor: cada uno de los resultados de un factor, según se hayan escogido, pueden tomar valores que se determinan alrededor de una cantidad determinada, otorgándoles denominación de bajo, medio, o alto.

Tratamiento: Es una combinación específica de los niveles de los factores en estudio. por lo tanto, son las condiciones experimentales que se desean comparar en el experimento. en un diseño con un único factor son los distintos niveles del factor, y en un diseño con varios factores son las distintas combinaciones de niveles de los factores.

Observación experimental: Es la cada medición de la variable de respuesta.

Interacción entre factores: existe interacción entre dos factores F_I y F_J con I, J niveles; si el efecto de algún nivel de F_I cambia al cambiar de nivel en F_J . Esta definición puede hacerse de forma simétrica y se puede generalizar a interacciones de orden tres o superior.

Ortogonalidad de los factores: En un diseño de experimentos los factores F_I y F_J con I, J niveles, son ortogonales si en las pruebas del diseño en cada uno de los niveles I del factor F_I aparecen en idénticas proporciones los J niveles del factor F_J . Esta propiedad permite separar los efectos de cada uno de los factores sobre la variable de interés.

Diseño equilibrado y balanceado: Es cuando todos los tratamientos del diseño son establecidos a igual número de unidades experimentales

Grados de libertad: Número de elementos estadísticos independientes en la suma de los cuadrados, este representa el número de piezas de información independientes. La suma de los cuadrados de todas las observaciones $\sum y_{ij}$ tiene N elementos estadísticamente independientes y, por lo tanto N grados de libertad.[87].

3.2 Diseño Factoriales Fraccionados con 3 Niveles.

Cuando se diseña un experimento de K factores mayor a 2 no es necesario probar todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores, y es cuando se recurre a un diseño de factorial fraccionado, es bastante útil cuando el tiempo y los recursos para evaluar el diseño es limitado. Un Factorial fraccionado es una variación del diseño factorial básico en la que se realiza un subconjunto de los tratamientos; Este tipo de diseños proporciona la información adecuada acerca de los efectos principales de los factores involucrados, y nos brindara la información acerca de la forma en que interactúan.

3.2.1 Notación del diseño 3^k

El diseño factorial 3^k , es un arreglo factorial de k factores que tienen tres niveles cada uno. para denotar los factores y sus interacciones, se hace referencia a los tres niveles como 0(bajo),1(medio),2(alto), cada combinación de tratamientos del diseño 3^k , se denotara por k dígitos, donde el primer dígito indica el nivel del factor A, el segundo dígito denota el nivel del factor B, ..., y el dígito k -esimo indica el nivel del factor K, en forma de ejemplo en un diseño 3^2 , 00, denota la combinación de tratamientos correspondientes A y B ambos de niveles.

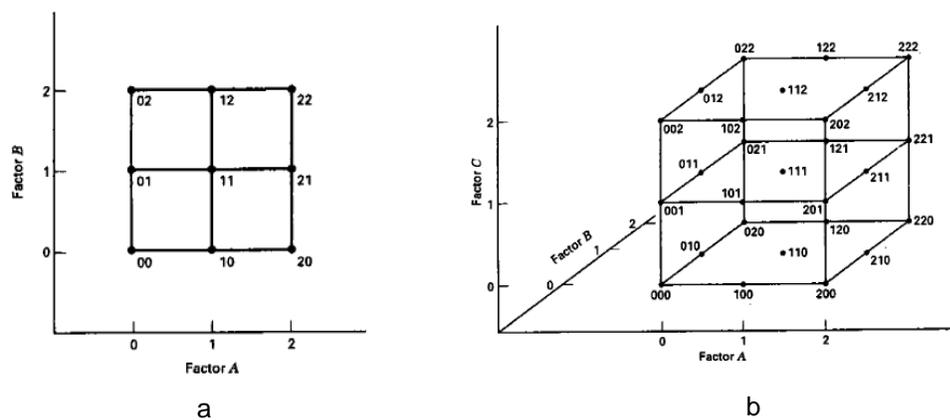


Figura 3.2 Combinación de tratamientos en un diseño 3^2 (a) y de 3^3 (b).[82]

El diseño 3^k se ha escogido debido a que la adición de un tercer nivel de los factores permite que la relación entre la respuesta y los factores del diseño se modele como un modelo cuadrático, además permite hacer un acercamiento de la curva en función de la respuesta y se modelen como un diseño cuadrático .[61], [82].

3.2.2 Replicas Fraccionadas del Diseño Factorial 3^k

Los diseños factoriales 3^k pueden la técnica de réplica fraccionada, esto debido a que una réplica completa de estos diseños puede requerir un número bastante grande de tratamientos incluso para valores moderados de k . Para moderar valores tan grandes de k es pertinente un fraccionamiento mayor del diseño, puede construirse una fracción $\frac{1}{3^p}$ del diseño 3^k para $p < k$ donde la fracción tiene 3^{k-p} tratamientos. Debido a esto el diseño 3^{k-2} es una fracción un noveno.

El procedimiento para construir el diseño factorial fraccionado 3^{k-p} consiste en seleccionar p componentes de interacciones y usar estos efectos para hacer la partición de las 3^k tratamientos en 3^p bloques, entonces cada bloque es un diseño factorial fraccionado 3^{k-p} . La relación de definición I de cualquier fracción consta de los p efectos elegidos inicialmente y sus $(3^p - 2^p - 1)/2$ interacciones generalizadas, el componente de interacción se obtienen con la multiplicación de módulo 3 de efecto por I e I^2 .

El número de tratamientos que definen este tipo de diseño también pueden generarse tomando primero las combinaciones de tratamientos de un diseño factorial 3^{k-p} completo e introduciendo después los p factores adicionales e igualándolos con los componentes de las interacciones.

La matriz del diseño utilizado en este trabajo 3^{4-2} cuatro factores con 2 niveles, lo cual es un noveno del diseño 3^4 , se construyó a partir de 2 componentes de interacciones AB^2C y BCD sus interacciones generalizadas son $(AB^2C)(BCD) = AC^2D$ y $(AB^2C)(BCD)^2 = ABD^2$, por lo tanto la relación de definición de este diseño es $I = AB^2C = BCD = AC^2D = ABD^2$, las nueve combinaciones de tratamientos del diseño se encuentran apuntando a un diseño de 3^2 en los factores de A y B haciendo

$$\begin{aligned}x_3 &= 4x_1 + 4x_2 \\x_4 &= 2x_2 + 1x_3\end{aligned}$$

Esto es equivalente a usar AB^2C y BCD para hacer la partición del diseño 3^4 completo en nueve bloques y luego seleccionar uno de estos bloques como la fracción deseada, Este diseño tiene ocho grados de libertad que pueden usarse para estimar cuatro efectos principales; la tabla 3.1 muestra el diseño completo. [61], [81]–[83], [87]

A	B	C	D
0	0	0	0
0	1	1	1
0	2	2	2
1	0	1	2
1	1	2	0
1	2	0	1
2	0	2	1
2	1	0	2
2	2	1	0

Tabla 3.1 Diseño experimental 3^{4-2} con $I = AB^2C$ e $I = BCD$

3.3 Análisis de la varianza (ANOVA)

Teniendo k medidas resultantes de variable dependiente, un análisis de varianza prueba la hipótesis de estas medidas son iguales o no, siendo μ_i la media de medición por tratamiento con $i = 1, 2, \dots, n$; para realizar una comprobación de la hipótesis ($\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1$), y para esto se realiza una comparación de los μ_i .

$$\mathbf{H}_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n \quad (3.1)$$

frente

$$\mathbf{H}_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_n \quad (3.2)$$

cabe explicar que \mathbf{H}_1 , significa diferentes relaciones de varianza, por ejemplo

$$\mathbf{H}_1: \mu_1 = \mu_2 \neq \dots = \mu_n$$

$$\mathbf{H}_1: \mu_1 \neq \mu_2 = \dots \neq \mu_n \text{ etc...}$$

Los ANOVA evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable en diferentes niveles de los factores, se considera como hipótesis nula \mathbf{H}_0 , e hipótesis alternativa \mathbf{H}_1 , para poder ejecutar un ANOVA se debe tener una variable de respuesta continua y al menos una variable independiente (factor) con 2 o más niveles,

además requieren una datos de respuesta K que sigan una distribución normal con varianzas entre los niveles de los factores; este tipo de procedimiento suele funcionar bien cuando no está dispuesto el supuesto de normalidad de las medidas, a menos que las muchas de las mediciones sean muy asimétricas [88].

Si al realizar el análisis de varianza la probabilidad de significación (p), es menor que el nivel de significancia dado en el análisis entonces se concluye que la respuesta de un factor es diferente, y para obtener información más detallada sobre la diferencia entre medidas específicas se utiliza un método de comparaciones múltiples [89][88].

Si al realizar las comparaciones llevara a $\mu_i = \mu_j$ con un nivel de significación $\alpha = 0.05$, se tomaría como verdadera la hipótesis nula.

En general $\alpha' = 1 - (1 - \alpha)^n$, donde n es el número de comparaciones, por lo tanto, se necesita comparar simultáneamente todas las medidas y por esto es utilizado el test ANOVA que compara las varianzas, aunque lo que se contrasten sean medias, para esto se parte de 3 requisitos previos.

Independencia: las K muestras son independientes.

Normalidad: $X_i \sim N(\mu_i, \sigma^2), i = 1, \dots, K$.

Homocedasticidad: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \dots = \sigma_k^2 = \sigma^2$.

En el cuadro se puede observar la distribución de las variables utilizadas en el análisis de varianza de las k grupos de muestra, sus medias y sus varianzas respectivamente.

	K grupos					
	1	2	...	i	...	K
	x_{11}	x_{11}	...	x_{i1}	...	x_{k1}
	x_{12}	x_{22}	...	x_{i2}	...	x_{k2}
	x_{in_i}	...	x_{kn_k}
medias	\bar{x}_1	\bar{x}_2	...	\bar{x}_i	...	\bar{x}_k

varianzas	s_1^2	s_2^2	...	s_i^2	...	s_k^2
-----------	---------	---------	-----	---------	-----	---------

Tabla 3.2 Unidad experimental ANOVA.[83]

3.3.1 Fundamentos ANOVA

El ANOVA se basa en la comparación de la variabilidad media que hay entre los grupos con la que hay dentro de los grupos, debido a que la media y la varianza muestral verifican

$$var(\bar{x}) = \frac{\sigma^2}{n}, \quad E(s^2) = \sigma^2, \quad (3.3)$$

lo que permite 2 estimaciones diferentes para σ^2 cuando disponemos de k muestras de una misma población,

$$\hat{\sigma}^2 = \overline{s^2} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k s_i^2 \quad (3.4) \quad \hat{\sigma}^2 = ns^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.5)$$

de la tabla 3.2, si las k muestras provienen de la misma población todas las medidas son iguales, H_0 sería cierta, y tanto la ecuación 3.4 y 3.5 son ciertas, pero si las medias no son iguales se supone que $\mu_i = \mu + \alpha_i$ entonces

$$ns^2 = \hat{\sigma}^2 + \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k n_i \hat{\alpha}_i^2 \quad (3.6)$$

los anterior nos indica que la ecuación 3.4 describe la variabilidad dentro de los grupos, mientras que la ecuación 3.5 y 3.6 describe la variabilidad entre los grupos[61].

3.3.2 El test ANOVA

Si la observación j -ésima del grupo i es de la forma

$$X_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \quad \text{con } \mu_i = \mu + \alpha_i,$$

las hipótesis

$$H_0: \alpha_i = 0, \forall i \leftrightarrow \mu_i = \mu, \forall i,$$

frente

H_1 : algun $\alpha_i \neq 0$ las μ_i son distintas, se contrastan por medio el cociente de varianzas

$$F = \frac{\overline{x} - \bar{x}}{0} = \frac{\hat{\sigma}^2 + \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k n_i \hat{\alpha}_i^2}{\hat{\sigma}^2} \quad (3.7)$$

Según la ecuación 3.7, F_0 deberá tener un valor cercano a uno, cuando las medias de los tratamientos sean iguales y deberá aumentar cuando las medias de los tratamientos μ_i difieran de manera considerable.

Entonces si X_1, X_2, \dots, X_m , y Y_1, Y_2, \dots, Y_n , son muestras independientes de $N(\mu_1, \sigma_1^2)$ y $N(\mu_2, \sigma_2^2)$, respectivamente una prueba para comparar la igualdad de varianzas se basa en que el cociente corregido de varianzas muestrales[90].

$$F = \frac{\frac{S_1^2}{\sigma_1^2}}{\frac{S_2^2}{\sigma_2^2}} = \frac{\sigma_2^2 S_1^2}{\sigma_1^2 S_2^2} \quad (3.8)$$

De la ecuación 3.8 F se distribuye como una $F_{m-1, n-1}$, es una F de Fisher con $m-1$ grados de libertad en el numerador y $n-1$ grados de libertad en el denominador.

Esto se resume en hallar el valor de la ecuación 3.7 bajo las condiciones iniciales de independencia, normalidad y homocedasticidad, se distribuye como $F_{m-1, n-1}$, la comparación con el valor teórico que le corresponde nos indicara si se debe aceptar o rechazar H_0 .

Este test se permite organizar por medio de una tabla ANOVA que facilita los cálculos; y trata de disponer en forma de tabla ciertas cantidades que conducen a la obtención de F .

3.4 Comparación de pares de medias de Tratamientos (Prueba de Tukey)

Posteriormente de un análisis de varianza donde se halla rechazado la hipótesis nula de la igualdad de las medias en los tratamientos, se desea realizar todas las comparaciones por pares:

$$H_0: \mu_i = \mu_j$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j$$

para toda $i \neq j$, Tukey propuso un procedimiento para probar hipótesis para las que el nivel de significación global es exactamente α cuando los tamaños de las muestras son iguales

o no, Este procedimiento puede usarse también para contraer los intervalos de confianza para las diferencias en todos los pares de medias. para estos intervalos el nivel de confianza simultaneo es de $100(1-\alpha)$ por ciento cuando los tamaños de las muestras son iguales y de al menos $100(1-\alpha)$ cuando no lo son; se emplea la distribución del rango estandarizado o studentizado

$$q = \frac{\bar{Y}_{max} - \bar{Y}_{min}}{\sqrt{MS_E/n}} \tag{3.9}$$

donde $\bar{Y}_{max} - \bar{Y}_{min}$ son las medias muestrales mayor y menor, respectivamente, sacadas de un grupo de k medidas muestrales, por medio de tablas estandarizadas se pueden obtener los valores $q_\alpha(p, f)$, los puntos porcentuales de q, donde f es el número de grados de libertad asociados con MS_E . Para tamaños de muestras iguales indica que 2 medidas son significativamente diferentes, si el valor absoluto de sus muestrales excede:

$$T_\alpha = q_\alpha(a, f) \sqrt{MS_E/n} \tag{3.10}$$

De manera equivalente podría construirse una serie de intervalos de confianza de $100(1-\alpha)$ por ciento para todos los pares de medias de como se muestra a continuación:

$$\bar{Y}_i - \bar{Y}_j - q_\alpha(a, f) \sqrt{MS_E/n} \leq \mu_i - \mu_j \leq \bar{Y}_i - \bar{Y}_j + q_\alpha(a, f) \sqrt{MS_E/n}, i \neq j. \tag{3.11}$$

cuando los tamaños de las muestras no son iguales las ecuaciones 3.10 y 3.11 queda

$$T_\alpha = \frac{q_\alpha(a, f)}{\sqrt{\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}}} \sqrt{MS_E} \tag{3.12}$$

$$\bar{Y}_i - \bar{Y}_j - \frac{q_\alpha(a, f)}{\sqrt{2}} \sqrt{MS_E \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)} \leq \mu_i - \mu_j \leq \bar{Y}_i - \bar{Y}_j + \frac{q_\alpha(a, f)}{\sqrt{2}} \sqrt{MS_E \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}, i \neq j \tag{3.13}$$

la versión mostrada en la ecuación 3.13 se le llama procedimiento Tukey-Kramer.

Cuando se utilizan cualquiera de las ecuaciones 3.11 o 3.13, para comprobar las medias por partes se encuentra en ocasiones que la prueba F global del análisis de varianza es significativa, pero la comparación de las medias por pares falla para revelar cualquier diferencia significativa. Esto ocurre debido por que la prueba F considera simultáneamente todas las influencias posibles en los que intervienen las medias de los tratamientos, y no

solo como lo realiza la prueba de Tukey. En la práctica de pronto no todas las influencias sean de la forma $\mu_i - \mu_j$ [82][61].

4. Desarrollo Experimental

A continuación, se presentan los detalles del proceso experimental que se realizó a lo largo de esta investigación. Se divide por etapas dependiendo el tipo de actividades, Comenzando con el planteamiento del problema en la investigación y terminando con el análisis de resultados. Las etapas en algunas ocasiones se realizaron de manera conjunta ya sea por disponibilidad de equipos o por imprevistos. En la figura 4-1 se muestra un esquema de acuerdo a como se planteó el desarrollo de las actividades de investigación.



Figura 4-1 Desarrollo experimental realizado durante la investigación.

De acuerdo a la figura 4-1 las etapas de problema, revisión ya se han tratado en los apartes de este libro en justificación y antecedentes, respectivamente, en este capítulo se hablará acerca de cómo fue el proceso de producción y caracterización de los recubrimientos realizados. Por último, la parte de discusión se expondrá en los siguientes capítulos.

4.1 Producción de Recubrimientos.

Para la producción de recubrimientos se establecieron una secuencia pasos los cuales son mostrados en la figura 4-2, estos se llevaron de forma secuencial durante debido a que no era posible comenzar un proceso antes de otro.

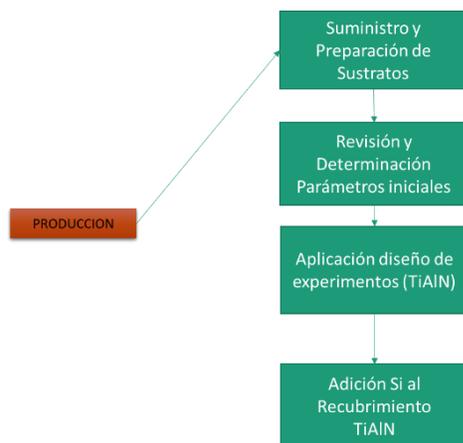


Figura 4-2 Esquema de procedimiento de producción de los recubrimientos TiAlSiN.

4.2 Suministro y preparación de sustratos.

Los sustratos se adquirieron por parte del grupo AFIS de la Universidad Nacional de Colombia, el acero 316l fue escogido de acuerdo al potencial del recubrimiento TiAlSiN sobre este para uso en bio-implantes, ambientes corrosivos, y en temperaturas sobre los 200°C donde se realizan procesos de conformado de plásticos[91]. Además, se realizaron recubrimientos sobre sustratos de Si con orientación (100) y pureza 99.99%. Se intentó realizar recubrimientos sobre sustratos de vidrio, pero no tenían buena adherencia durante la deposición y se descartó su uso. A continuación, se describe en detalle como fue el tratamiento y uso de cada sustrato durante la investigación.

4.2.1 Sustratos de Acero 316l.

La aleación 316l es un acero inoxidable austeníticos que contienen molibdeno, son más resistentes a la corrosión en general y la corrosión por picaduras que los aceros inoxidables convencionales de cromo-níquel como la aleación 304. Estas aleaciones tienen mayor fluencia, fuerza de tensión a la rotura y fuerza a la tracción a altas temperaturas. Además

de estas propiedades proporcionan fabricación y formalidad, en la tabla 4-1 se muestra la composición del sustrato en valores aproximados.

316L	
C	0,03
Mn	2,0
Si	0,75
Cr	16,0 - 18,0
Ni	10,0 - 14,0
Mo	2,0 - 3,0
P	0,045
S	0,03
N	0,1
Fe	BALANCE

Tabla 4-1 Composición química Sustrato Acero 316L[91]

Este acero fue cortado en dimensiones 2X2 cm para elaborar las probetas a utilizar como sustrato en las deposiciones, luego a esto se realizó el proceso de pulido por lijas y terminado final en paño mecha larga con adición de alúmina de tamaño de grano de $6 \mu m$, posterior a esto se realiza la limpieza, que corresponde a sumersión en 10 minutos en solución de acetona y posteriormente en isopropanol, luego de esto se hace un secado en vacío entre 150 a 200°C, para eliminar contaminantes orgánicos sobre estas probetas. Esto con el objetivo de mejorar la adherencia superficial del recubrimiento.

Los recubrimientos de sustrato de acero fueron utilizados para caracterizar los recubrimientos por medio de los ensayos de DRX, SEM, Perfilometría, AFM, resistencia a la corrosión (potencio dinámica, EIS), Scratch , Pin on discs.

4.2.2 Sustratos de Si

El silicio monocristalino, cristal único de Silicio o mono-Silicio es el material base de la industria electrónica y está compuesto de silicio en el que la estructura cristalina de la totalidad del sólido es continua, ininterrumpida (sin bordes de grano) a sus bordes. Se puede preparar intrínseca, es decir, hecho sólo de silicio extremadamente puro, o dopado, que contiene muy pequeñas cantidades de otros elementos añadidos para cambiar de una manera controlada[92]. El silicio utilizado como sustrato tenía una orientación (100) y pureza 99.99%,.

A los sustratos de Si solo se hizo una limpieza donde se sumergieron en acetona y se mantuvieron durante cinco minutos en ultrasonido, posteriormente se secaron con aire y se sumergieron en isopropanol y mantuvieron de nuevo durante cinco minutos en ultrasonido.

los recubrimientos elaborados sobre sustratos de Si, fueron utilizados para caracterizar el recubrimiento por medio de los ensayos de Microdureza, Nanodureza, SEM.

4.2.3 Revisión y determinación parámetros iniciales

Los recubrimientos fueron elaborados en el grupo de películas delgadas y nanofotónica de perteneciente a la Pontificia Universidad Javeriana, el laboratorio cuenta con un equipo de Sputtering Magnetron desbalanceado figura 4-3, el equipo está constituido por una bomba de vacío Pfeiffer HI Cube. Una cámara en acero inoxidable y cámara de vidrio; dentro de la cámara de vidrio se encuentran el cátodo y el ánodo enfrentados a una distancia que se puede determinar, el cátodo es el blanco de Ti 50%at y Al 50%at con un diámetro de 3"(7.62cm). En el ánodo se encuentra un portasustrato donde se ubica el sustrato donde se realiza el recubrimiento. Este sistema de vacío este compuesto por una bomba turbomolecular con sensores de cátodo frío y full range. El sistema de control de las presiones está dado por un tanque dosificador que permite la mezcla de gases por medio de presiones parciales con el fin de elaborar el ambiente dentro de la cámara que sea deseado.

El sistema eléctrico utilizado para Sputtering Magnetron comprende además de los electrodos enfrentados, de la disposición de un imán desbalanceado detrás del blanco que produce un campo magnético de 0.01 a 0.1 Tesla, una fuente ADVANCE ENERGY MDX 1.5K que produce una tensión máxima de 1 Kv y transformador para suministro de 120v a.c. El proceso es manejado manualmente, donde se establece una presión dentro de la cámara y posteriormente se determina el voltaje, potencia y corriente con la cual se realiza la descarga, durante el tiempo que dure el proceso se hace medición del comportamiento de la corriente, y el voltaje.

Los componentes del sistema de sputtering magnetron de películas delgadas son:

- 1) Bomba de vacío HI Cube, TM Pro with HiPace 700 and PentaLine Pfeiffer.
- 2) Estación calibrada para el crecimiento de películas:
 - Cámara cilíndrica de vidrio,
 - Tanque de gases de Ar, O y N.
 - Tanque dosificador donde se realizarán la mezcla de los gases.
- 3) Magnetron 3" MAK Sputter Source - L600A01

Debido al desconocimiento acerca del valor específico de las variables para que la descarga produjera la pulverización necesaria para elaborar los recubrimientos; se determinó manejar un rango de valores para las variables de potencia(W), presión parcial nitrógeno (%N), Distancia electrodos (d), Tiempo de deposición, para encontrar unos valores base de elaboración de recubrimiento estos valores se pueden ver en la tabla 4-2. y en respuesta se realizó un ensayo de micro dureza para seleccionar el valor de los parámetros condición inicial. Estos resultados se pueden ver en los Anexo A.

Presión Parcial Nitrógeno	Potencia/ Watts	Distancia/cm	Tiempo/min
%N	W	D	T
10 - 50	70 - 170	3 - 4	15 - 30

Tabla 4.2 Rango de valores utilizados en la determinación de parámetros iniciales para elaboración de recubrimientos TiAlN.

El rango de potencia de la tabla 4.2 se toma debido a la densidad de potencia máxima permitida, debido a que la naturaleza del blanco es metálico, permitiendo como máximo una densidad de potencia de 9 W/cm^2 , en laboratorio se manejaron un máximo de valores para 170 W de 4.26 W/cm^2 [93]. Por otra parte los valores otorgados para del porcentaje de la cantidad de N durante de la deposición tomamos como base los valore manejados por diferentes autores [32][94][35][95].

Por otra parte, los valores de distancia y tiempo se tomaron debido a restricciones del equipo.

En la tabla 4-3 se muestran los valores utilizados como punto de partida para el diseño de experimentos donde se obtuvieron mayores valores de micro dureza.

Presión Parcial Nitrógeno	Potencia/ Watts	Distancia/cm	Tiempo/min
%N	W	D	T
40	150	4	30

Tabla 4-3 Valores obtenidos de la caracterización de deposición TiAlN.

4.3 Aplicación de Diseño de Experimentos.

De la tabla 3.1 se obtuvo la matriz de tratamientos debido al diseño de experimentos factorial fraccionado 3^{4-2} donde se tiene 4 factores con 3 niveles. Entonces ya habiéndose establecido las condiciones de punto de partida, los factores de salida que permiten un control adecuado (mínima producción de ruido en la toma de datos) durante la descarga y además su variación produce un gran efecto en la magnitud de medición de micro dureza son la concentración de nitrógeno, potencia, la distancia entre electrodos y el tiempo de deposición, como se ve en la tabla 4-4, la selección de niveles se escoge debido a que las condiciones de punto de partida serán los niveles medios de los factores.

Factores Principales		Nivel	Valor
Factor A	Presion Parcial de Nitrogeno	0	30%
		1	40%
		2	50%
Factor B	Potencia/W	0	130
		1	150
		2	170
Factor C	Distancia/cm	0	3,5
		1	4
		2	4,5
Factor D	Tiempo Deposicion/min	0	20
		1	30
		2	40

Tabla 4-4 Esquema factores principales en el diseño de experimentos con sus respectivos niveles.

El diseño factorial fraccionado determina 9 tratamientos (experimentos) y busca establecer cuál de los factores o interacciones entre los factores tienen mayor efecto sobre las variables respuesta, esto se puede observar en la tabla 4-5.

Tratamiento	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
1	0	0	0	0
2	0	1	1	1
3	0	2	2	2
4	1	0	1	2
5	1	1	2	0
6	1	2	0	1
7	2	0	2	1
8	2	1	0	2
9	2	2	1	0

Tabla 4-5 Tratamientos del diseño experimental fraccionado

Las variables respuesta seleccionadas para analizar el diseño de experimentos fueron la Microdureza y el espesor de los recubrimientos TiAlN. Se realizaron cinco mediciones de Microdureza sobre los sustratos recubiertos de Si, y 3 mediciones de espesor por perfilometría luego de esto se realizó un análisis de varianza ANOVA para análisis de hipótesis y prueba de Tukey para comprobación de los valores medios de las variables de respuesta para esto se utilizó el software estadístico R.

A los recubrimientos obtenidos de los tratamientos se les realizó además ensayos de rugosidad por AFM y composición química por EDS, estos resultados se presentan en el capítulo siguiente.

4.3.1 Ensayo Microdureza

Estas medidas se realizaron en el Centro Tecnológico de Automatización Industrial de la Pontificia Universidad Javeriana con un micro hardness tester marca Bowers modelo Esseway 600, con cargas de 10 g, en un tiempo de carga y descarga de 30 s.

4.3.2 Microscopio de Barrido Electrónico SEM y sonda EDS

La sección transversal de los recubrimientos se analizó con un microscopio electrónico de barrido SEM FEI QUANTA 200 de la Universidad Nacional de Colombia. Las micrografías se realizaron en modo electrones secundarios y retro dispersados, en alto vacío y con voltaje de 30 kV. Se obtuvieron imágenes de electrones retrodispersados e imágenes de mapas de puntos EDS (mapping) de la superficie de las películas y de las pistas de desgaste con un microscopio JEOL, modelo JSM 6490-LV en alto vacío y con voltaje de 10 kV.

4.3.3 Ensayo AFM

Este ensayo se realizó en el laboratorio de películas delgadas y nanofotónica de la Pontificia Universidad Javeriana, con un equipo AFM EasyNanosurf Scan, que cuenta con un catilever de Silicón, en un área de $16.9 \times 16.9 \mu\text{m}$ por modo contacto. La rugosidad se midió en un área de $297,5 \text{ pm}^2$. Estas mediciones se realizaron con una fuerza de 20 nN.

4.4 Adición de Si al recubrimiento TiAlN

El resultado con más alta Microdureza medidos de los recubrimientos obtenidos de los tratamientos del diseño, fue repetido, pero con adiciones de silicio en el blanco como se muestra en la figura 4-4, los cuadros pequeños de Silicio tenían dimensiones de 3.5mmX3.5mm con (99,9%) cada uno. Además de esta adición se varia en 2 niveles la concentración de nitrógeno durante la deposición, Esto con la intención de ver cómo afecta la cantidad de nitrógeno la estequiometria de los recubrimientos.

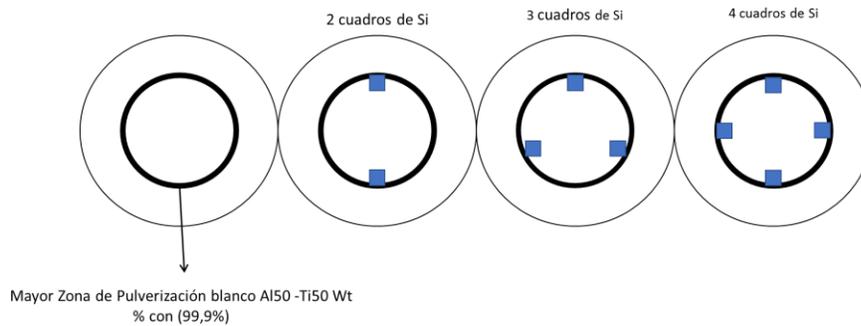


Figura 4-4 representación gráfica de la distribución de los cuadros de Silicio sobre el blanco Al50 -Ti50 Wt % con (99,9%), se muestra para cada condición, donde la línea negra indica la zona de mayor pulverización del blanco.

Los cuadros de Si fueron agregados en la línea de mayor desgaste que se producía al pulverizar el material del blanco, al incrementar la cantidad de Si en esta zona es posible producir películas TiAlSiN cambiando la concentración de Silicio y de Nitrogeno; las especificaciones de las variaciones de esta etapa se muestran en la tabla 4-6, donde se mantiene la potencia, la distancia y el tiempo constante durante las deposiciones.

Muestra	Concentracion N /%at	Cantidad Cuadros Si
2Si A	30	2
2Si B	40	2
3Si A	30	3
3Si B	40	3
4Si A	30	4
4Si B	40	4

Tabla 4-6 Variación cantidad de silicio y concentración de nitrógeno durante la obtención de recubrimientos TiAlSiN.

Los recubrimientos obtenidos fueron sometidos a ensayos de microdureza, rugosidad, resistencia a la corrosión, composición, espesor de recubrimiento, desgaste y. Los resultados son analizados en el siguiente capítulo.

4.4.1 Equipamiento Difracción de rayos X

Para determinar la estructura del recubrimiento y las fases presentes se realizó un ensayo de difracción de rayos x por medio de X-PertPro Panalytical en modo Bragg-Brentano, Las mediciones se realizaron con línea monocromática $K\alpha$ del cobre, longitud de onda 1,54 Å, intensidad de corriente de 40 mA y diferencia de potencial 45 kV. El barrido se realizó en un intervalo de 10 a 90 con avance de 0.02° en modo continuo.

4.4.2 Ensayos Comportamiento Electroquímico.

El comportamiento electroquímico del sustrato y los recubrimientos fueron examinadas utilizando un sistema de tres electrodos y un potenciostato Gamry 600 a temperatura ambiente, las celdas fueron montadas en celdas especiales con un área limitada en la parte recubierta del sustrato de acero de 0.1735 cm². En los ensayos de resistencia a la corrosión los sustratos fueron utilizados como electrodos de trabajo, y una barra de carbono fue utilizada como electrodo de conteo, un electrodo saturado de calomel fue utilizado como electrodo de referencia, los experimentos se realizaron en una solución electrolito de 3.5% Wt NaCl con pH 7.9. Antes de cada ensayo, el potencial de corrosión se estableció durante 30 minutos en la solución. Seguido a esto se hizo el ensayo de conducción potencio dinámica o de impedancia electroquímica. En los experimentos de conducción potencio dinámica el potencial inicial fue 300 mV debajo del potencial de circuito abierto y el intervalo de escaneo fue de 0.5mV/s, la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) fue evaluada por un ajuste lineal y extrapolación de las curvas Tafel de polarización a la parte catódica.

Para los ensayos EIS Las medidas de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron tomadas usando la misma descripción de la celda mencionada anteriormente a un potencial de circuito abierto constante. La señal de perturbación tiene una amplitud AC de 10 mV y un rango de frecuencias de 0.01 a 100 kHz. Las medidas fueron tomadas a 0, 24, 48,72, 168 h de inmersión.El análisis de EIS se realizó utilizando un circuito equivalente en el software de análisis Gamry Echem

4.4.3 Ensayo de adherencia (Scratch)

Para observar la adherencia de los recubrimientos TiAlSiN, se utilizó la norma ASTM C1624 usando el equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. La fuerza aplicada fue progresiva de 0 a 30 N, en una longitud de rayado de 8mm. velocidad de rayado con un indentador Rockwell C 200 μm de radiode 10 mm/min y tasa de carga de 100N/min.

4.4.4 Ensayos desgaste.

La realización del ensayo de desgaste se realizó bajo norma ASTM G99 donde se utilizó un tribómetro CETR-UMT-2-110, el ensayo se realizó con una bola de alumina (Al_2O_3), una carga de 1 N a velocidad de 50 mm/seg, por un tiempo de 20 s, el radio de la esfera es de 1.95mm.

5. Análisis de resultados

En este capítulo se discutirán los resultados de la caracterización de los recubrimientos obtenidos, Primero se discutirán los resultados del diseño de experimentos, y como este sirvió para seleccionar unas condiciones de pulverización catódica por magnetrón en las cuales se obtuvieron una alta dureza y espesores sobre 1 μm establecido esto, luego se modifica la composición de depósitos agregando cantidades conocidas de Si sobre el blanco (Ver figura 4-4) obteniendo recubrimientos tipo TiAlSiN. Para caracterizar estos recubrimientos se realizaron pruebas de composición, estructura, morfología, adherencia, resistencia a la corrosión y desgaste.

5.1 Microdureza Recubrimiento TiAlN.

Estas medidas se realizaron sobre los recubrimientos elaborados en base del diseño de experimental sin que en el blanco se hubiesen colado los cuadros de Si; los resultados se muestran en la tabla 5-1, las condiciones de cada tratamiento se pueden observar en los cuadros mostrados en la figura 4-4 y 4-5, se realizaron las mediciones sobre los sustratos de Silicio, tomando 5 medidas sobre cada recubrimiento, y se realiza una comparación entre ellos en promedio de la medida, esto se puede observar en la figura 5-1.

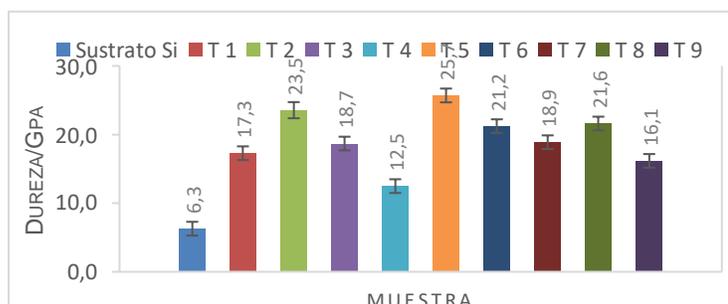


Figura 5-1 Comparación de los resultados Microdureza recubrimiento TiAlN para los tratamientos del diseño de experimentos.

Los ensayos se realizaron con una carga de 10g fuerza, con un tiempo de indentación de 30 segundos, con un indentador Vickers. Las medidas de las diagonales debido a las huellas dejadas por el indentador con un microdurometro marca Bowers modelo Esseyway 600. Debido a que la Microdureza de los recubrimientos se tomó como coeficiente respuesta para observar cómo influyen los factores de la técnica sputtering (Potencia, concentración de nitrógeno, distancia y tiempo) en el resultado, se realiza un análisis de varianza ANOVA de los resultados

Tabla 5-1 Resultado Microdureza tratamientos diseño experimentos recubrimiento TiAlN.

Muestra	Sustrato Si	Tratamiento								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dureza/ Gpa	6,3	17,3	28,9	18,7	12,5	30,8	21,2	18,9	21,6	16,1

5.2 Espesor Recubrimiento TiAlN

Los espesores de los recubrimientos TiAlN elaborados de acuerdo a las condiciones del diseño de experimentos se realizaron por medio de un perfilometro tipo Stylus con una punta fina de radio de 5µm, en una longitud de 750 µm, donde en esta distancia se ubicaba una parte sin recubrir debido a un escalón ubicado durante el recubrimiento hasta una parte recubierta. Las medidas de espesor de los recubrimientos fueron realizadas sobre sustratos de acero 316l, los resultados se pueden observar en la figura 5-2, y en la tabla.

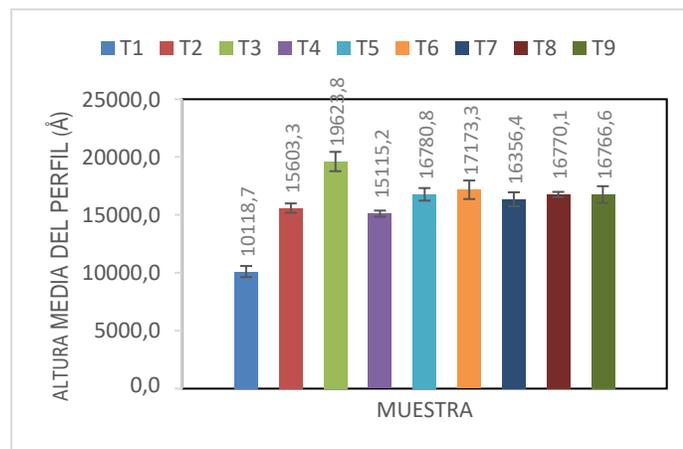


Figura 5-2 Comparación de mediciones de espesor recubrimiento TiAlN para los tratamientos del diseño de experimentos.

De la tabla 5-2 se puede observar que la media del espesor para el recubrimiento realizado con el tratamiento 3 fue la más alta, este factor respuesta depende de la concentración, la distancia y el tiempo porque en este tratamiento estos fueron los valores más altos; claro está que si durante la descarga la potencia utilizada es suficiente para generar deposición [57][58].

	Tratamiento								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Espesor / Å	10118,7	15603,3	19623,8	15115,2	16780,8	17173,3	16356,4	16770,1	16766,6

Tabla 5-2 Medida media del espesor de recubrimientos TiAlN tratamiento diseño.

Como se mencionó el capítulo 3, la dureza obtenida por un micro indentador Vickers, y las mediciones de espesor son tomados para el desarrollo del diseño factorial fraccionado, primero se realizó un análisis ANOVA de las medias de estas 2 propiedades, con objetivo de tomar la influencia de los factores de la descarga en estas propiedades de los recubrimientos, después se realiza una prueba de Tukey, para mostrar los niveles de significancia de los factores. En la tabla 5-3 se muestran los resultados de análisis ANOVA

	Df	Cuadrado de los valores	Media cuadrada	Valor de F	Pr(>F)	
Microdureza						
N	2	7624404	3.812.202	7.540	0.00135	**
W	2	8599782	4.299.891	8.504	0.00065	***
Ti	2	1202484	601242	1.189	0.31278	
D	2	1007042	503521	0.996	0.37647	
Residuales	51	25785758	505603			
Espesor						
N	2	0.9725	0.4862	61.30	9.24e-09	***
W	2	16.602	0.8301	104.65	1.22e-10	***
Ti	2	0.3742	0.1871	23.59	9.35e-06	***
D	2	0.3026	0.1513	19.07	3.58e-05	***
Residuales	18	0.1428	0.0079			

Tabla 5-3 Resultado ANOVA para resultados de Microdureza y espesor de recubrimientos TiAlN, diseño de experimentos

El valor p utilizado en la tabla es utilizado para determinar si los resultados son estadísticamente significativos, el valor p toma valores entre 0 y 1, este se puede entender como la probabilidad que mide la evidencia contra la hipótesis nula, este valor se compara

con el nivel de significancia α , para mirar la influencia de los factores durante el proceso, el nivel de significancia como se mencionó en el capítulo 3 se suele con valor de 0.05, entonces si p es menor que o igual que esta magnitud se rechaza la hipótesis nula H_0 . [88], entonces entre menor sea el valor de p más influencia tiene este factor en el valor de la variable respuesta que en nuestro caso y según la tabla 5-3 es la Microdureza. Tomando los factores seleccionados como %nitrógeno en la descarga (N), potencia alimentación cátodo (W), tiempo de duración de la descarga (Ti), Distancia entre electrodos (D), la variación de estos factores se puede observar en la sección 4-3. El factor que más afecta la dureza de los recubrimientos durante la descarga es la potencia, este factor controla la velocidad de pulverización aumentando la energía del sistema consiguiendo estados meta-estables en los cuales se pueden obtener este tipo de recubrimientos, aumentando los esfuerzos residuales y la tenacidad de los recubrimientos estas variables se relacionan con la estructura y dureza del recubrimiento. La potencia se debe manejar con precaución debido a que estos cambios no se pueden realizar arbitrariamente. El segundo factor que afecta la Microdureza es la concentración de nitrógeno durante la descarga, recordando que el nivel de nitrógeno durante la deposición es el que condiciona las propiedades estequiométricas de los recubrimientos, Sin embargo, la atmosfera generada por un gas reactivo cambia las condiciones durante la descarga, ya que el gas interactúa no solo con el material que se condensa cerca a la superficies de los sustratos si no con la superficie del blanco, cambiando la presión de trabajo de la deposición que se dejó variar de manera controlada para la obtención de los recubrimientos.

En cuanto al otro variable de respuesta que se utilizo fue el espesor, todos los factores del diseño tienen una significancia en la magnitud del espesor obtenida de los diferentes recubrimientos, pero entre más pequeño sea el factor p tendrá más influencia sobre el resultado final, en la tabla 5-3 se puede observar que la potencia de la descarga afecta el espesor que se puede tomar como la cantidad de material que crece en el recubrimiento, cabe destacar que la variación de la potencia se utilizó con un blanco Ti-Al 50%, entonces la variación en la estequiometria o estructura (y a la vez en la densidad del recubrimiento) estaría dada por la concentración de nitrógeno. Pero la velocidad de crecimiento depende también de la energía entregada en el sistema y no por la cantidad de especies (presión de trabajo) durante la descarga. El segundo factor es la cantidad de nitrógeno este afecta de acuerdo a la estequiometria del recubrimiento, el tipo de material pulverizado en el blanco [57], [58][96], [97] .

5.3 Rugosidad Recubrimiento TiAlN

Debido a que los recubrimientos no poseen un espesor constante debido a que no es plano en su totalidad, se vuelve importante medir la rugosidad, que es la micro o nano geometría de la superficie y de acuerdo a esto se le puede otorgar una funcionalidad. La medición de la rugosidad se vuelve importante este valor junto con el espesor, están relacionados con

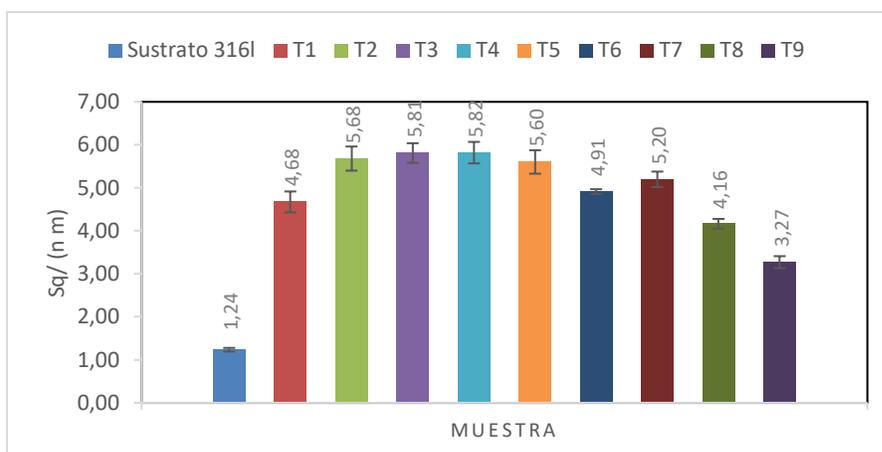


Figura 5-3 Mediciones realizadas por AFM, de (a) rugosidad de altura de pico. y (b) rugosidad cuadrática media

los mecanismos físicos que gobiernan la dinámica de crecimiento del recubrimiento[98]. La rugosidad es la medida del relieve topográfico de una superficie, para la medición de esta propiedad lo común es medir la variación en altura de la superficie respecto a la altura media, esto se denota como la **rugosidad cuadrática media RMS (S_q)** y la variación de la distribución pico a pico **rugosidad de altura de pico (S_p)**. A Continuación, en la figura 5-3 se presentan los valores para S_q obtenidos por AFM para los recubrimientos TiAlN del diseño experimental.

Las imágenes fueron obtenidas por medio de AFM, figura 5-4 en modo de contacto, haciendo uso de un catilever de silicio[99]. Este barrió un área de $17 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m}$ en imágenes de 2d debido a que por debajo de esta área perdía enfoque las imágenes, los recubrimientos presentan superficies lisas con un S_q no mayor a 6 nm, en este rango de rugosidad es característico la formación de islas solapadas, donde se muestra una distribución continua de aglomerados de las cuales están compuestos los recubrimientos[100], por medio de un análisis de varianza ANOVA se puede ver como los factores de deposición afectan al S_q de los recubrimientos[101].

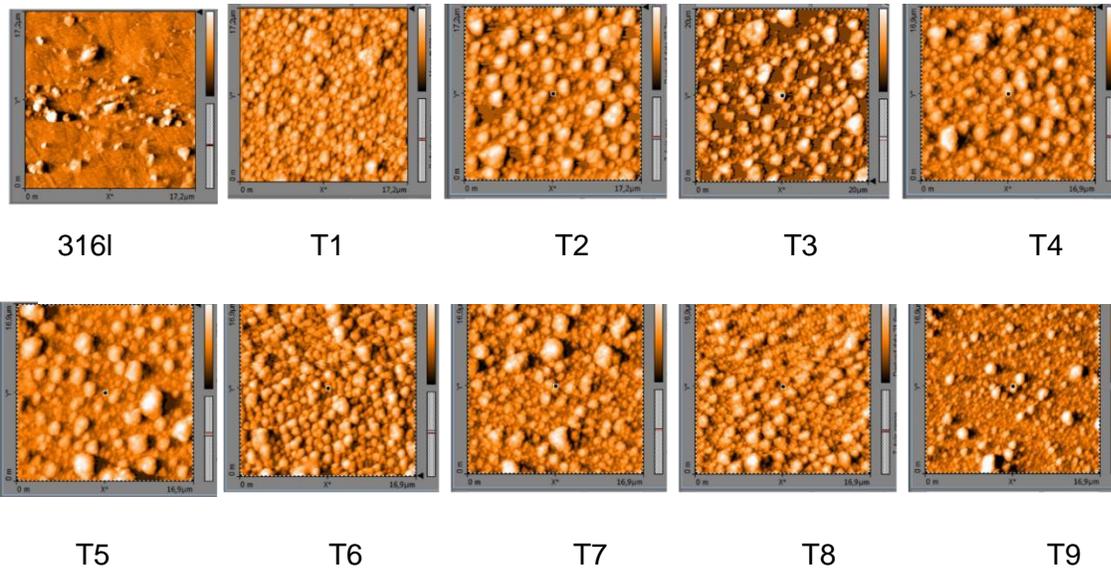


Figura 5-4 Imágenes de la superficie TiAlN por medio de AFM en un área de 17X17 μm .

En el cuadro 5-3 se muestra el análisis ANOVA realizado para rugosidad del material, donde los factores de composición y potencia son inversamente proporcionales. Recordando que la rugosidad de un material depende del tamaño de grano y su orientación estos se modifican por el material pulverizado del blanco y la energía dentro del sistema, así, para a medida que se tiene una mayor concentración de nitrógeno y una mayor potencia se obtendrán tamaños de grano de tamaño menor o morfologías amorfas. [71] Para comenzar con la adición de Silicio al diseño se han escogido los parámetros del tratamiento que de ahora en adelante se conocerá como el recubrimiento de TiAlN, esto debido a que fue se obtuvo que mejores valores en las variables de respuesta.

Rugosidad	Cuadrado de los valores	Media cuadrada	Valor de F	Pr(>F)	
N	-0.064825	0.009885	-6.558	0.0028	**
W	-0.019558	0.005485	-3.566	0.0235	*
Ti	0.048274	0.010970	4.401	0.0117	*
D	0.952633	0.216913	4.392	0.0118	*

Tabla 5-3 Resultado ANOVA para resultados de rugosidad recubrimientos TiAlN, diseño de experimentos

5.4 Caracterización de Estructura y composición

Primero que todo se realizó la caracterización estructural y de composición del sustrato 316l por medio de DRX y EDS. En el difracto grama que se puede observar en la figura 5-5, se encontraron picos característicos de austenita ($\text{Fe } \gamma$) con orientación preferencial (111) (200) (220) en posición 2θ 43.5, 50.6, 74.6° respectivamente, y ferrita ($\text{Fe } \alpha$) en 44.36° según los autores [102]–[104] y además coinciden con la carta 00-033-0397.. La composición se muestra en la tabla 5-3.

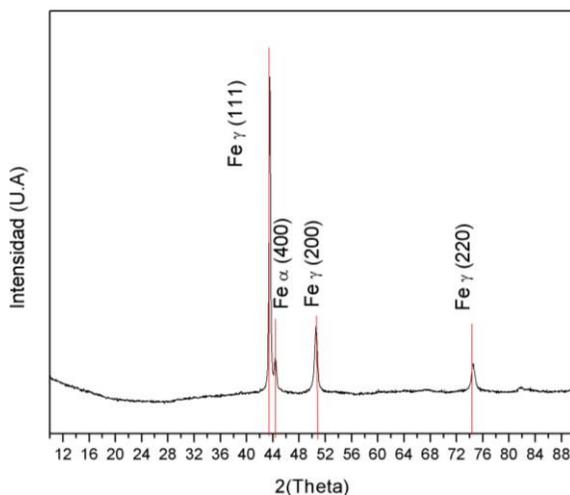


Figura 5-5 Difracto grama sustrato acero 316 I

En la figura 5-1 pueden observar los patrones de difracción de los recubrimientos crecidos sobre el sustrato 316 I. Los difracto gramas se realizaron para el recubrimiento TiAlN que tuvo mayor micro dureza en el diseño de experimentos. Con las mismas condiciones de elaboración, se adiciona al blanco 2, 3, 4 cuadros de Si con las posiciones mostradas en la figura 4-4, La composición de los recubrimientos debido a las distribuciones del silicio sobre el blanco durante la descarga se pueden observar en la tabla 5-4.

Elemento	C	Mo	Cr	Fe	Ni
At%	11,97	2,35	16,03	61,72	9,00

Tabla 5-3 Composición de sustrato 316 I por medio de EDS.

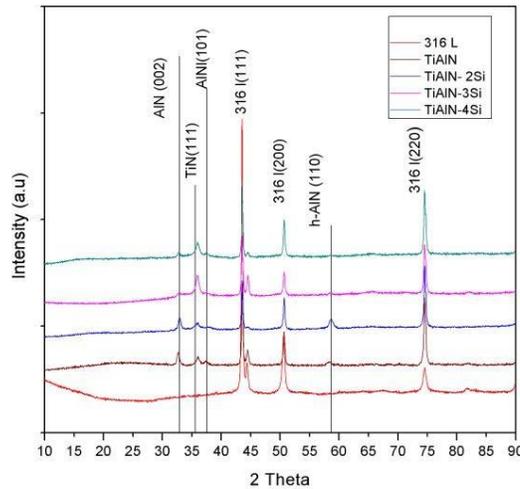


Figura 5-6 Difracto gramas de rayos x para el sustrato 316l recubrimiento (TiAlN), y adiciones de 2, 3, 4 cuadros de Si durante la deposición.

Los difracto gramas de rayos x para cada uno de los recubrimientos obtenidos se pueden observar en la figura 5-6. Aunque la contribución de los picos de difracción del sustrato puede haber ocultado algunos de los picos de difracción relevantes, en la figura se puede observar de antemano que el diseño de experimentos seleccionado fue el adecuado en cuanto a la comparación de diferentes estructuras cristalinas del recubrimiento TiAlSiN, a través de la variación de la cantidad de Silicio durante la elaboración, La película TiAlN tiene la estructura cubica B1 -NaCl con orientación preferencial (111) en la posición $2\theta 36.04^\circ$, y picos de AlN con orientación (002) y (101) 2θ cubico en las posiciones 32.7° y 37.35° respectivamente, además de esto presenta la estructura Wurtzita hexagonal AlN B4 en la posición 58.29° [105][20].

Como lo muestra Tsutomu (1991) este tipo de difractogramas muestra en conjunto estructuras cubicas tipo B1, que son nitruros a base de titanio y estructuras hexagonales tipo Wurtzita para porcentajes de aluminio cercanas al 70 % en el recubrimiento, de esto se puede decir que este tipo de recubrimiento con las composiciones mostradas en la tabla 5-4 posee estructura cubica y hexagonal [20].

Nombre de la Muestra	Cuadros de Si	Alumini (at.%)	Titanio (at.%)	Silicio (at.%)	Tamaño Cristal/nm	Deformación red
TiAlN	NA	75,8	13,09	NA	~12,21	0.06
TiAlN-2Si	2	73,44	7,09	2,09	~6,09	2.41
TiAlN-3Si	3	46,29	4,34	2,88	~3,49	3.43
TiAlN-4Si	4	39,57	3,17	3,41	~6,98	4.58

Tabla 5.4 Propiedades de las muestras composición química tamaño de grano estimado.

En el difractograma para 2 cuadros de silicio se ve un aumento en la intensidad de del pico hAlN, debido a que una pequeña fracción de segregación de Si en el recubrimiento favorece este tipo de estructura, de manera similar se puede ver un incremento en el pico AlN con orientación (200) y disminución de la intensidad del TiN (100)[37][106].

Por otro lado, al aumentar la cantidad de silicio en los recubrimientos se ve una disminución de tamaño del cristal y esto se refleja en un aumento en el ancho de los picos y desaparición del pico hAlN para la adición de 3 a 4 pastillas de silicio y disminución del pico AlN 002.

	a/ Å	c/ Å
Teorico TiN(111)	4,318	4,12
TiAlN	3,77	3,77
TiAlN-2Si	4,12	3,88
TiAlN-3Si	3,614	3,13
TiAlN-4Si	3,57	3,26

Tabla 5-5 Calculo parámetro de red recubrimientos obtenidos.

En la tabla 5-5 se pueden observar los valores obtenidos del parámetro de red para el pico característico en el difractograma, estos se obtuvieron por medio del software High Score Panalytical, determinando los parámetros a y c se puede observar una disminución de los parámetros comparados con los valores de la carta 00-025-1495 espacio de grupo Fm 3m, en cuanto se incorpora silicio al recubrimiento, este comportamiento podría ser una causa a los efectos residuales en el recubrimiento.

Por motivo del análisis cuantitativo el tamaño medio de los granos por medio del ancho del pico a media altura (FWHM) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y utilizando el parámetro de red para el pico difractado en orientación (111) con el programa HighScore Plus, fue necesario realizar deconvoluciones estas se presentan en el Anexo B, con la adición de aluminio el tamaño de grano disminuye de 12.21 a un valor mínimo 3.49 nm para la adición un contenido de silicio de 2.88 at%. No sé observa que el tamaño de grano disminuya en proporción con la cantidad de Silicio, se puede estimar que el silicio no está reemplazando los átomos de titanio ni de aluminio en la red, según S Carvalho (2003) esta cantidad de silicio es suficiente para nuclear y desarrollar una matriz amorfa de SiN y/o AlN

y nC TiAlN. este es el caso de los recubrimientos TiAlN-Si con porcentajes de silicio de 2.09 y 3.41 at%.

Además, se debe considerar una segregación de aluminio con precipitación a AlN teniendo en cuenta la cantidad de Aluminio para este recubrimiento.

Las variaciones en los picos de difracción se pueden atribuir a tensiones residuales de la red, donde su máximo valor de 3.43% lo alcanza con un porcentaje de silicio de 2,88 at%, debido a la sustitución del átomos de silicio en la red de TiAlN, en este recubrimiento[106][35].

5.5 Caracterización Microdureza, Espesor, Rugosidad, Recubrimientos TiAlSiN

Ya teniendo una caracterización estructural de los recubrimientos a los que se TiAlN con adiciones de Silicio, ahora se determinó la medida de Microdureza, espesor, rugosidad y se comparó con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos.

5.5.1 Microdureza TiAlSiN

En la figura 5-7 se muestran las magnitudes de dureza para los recubrimientos, para cada recubrimiento se realizaron 10 mediciones con un indentador Vickers en puntos ubicados de forma aleatoria sobre el recubrimiento.

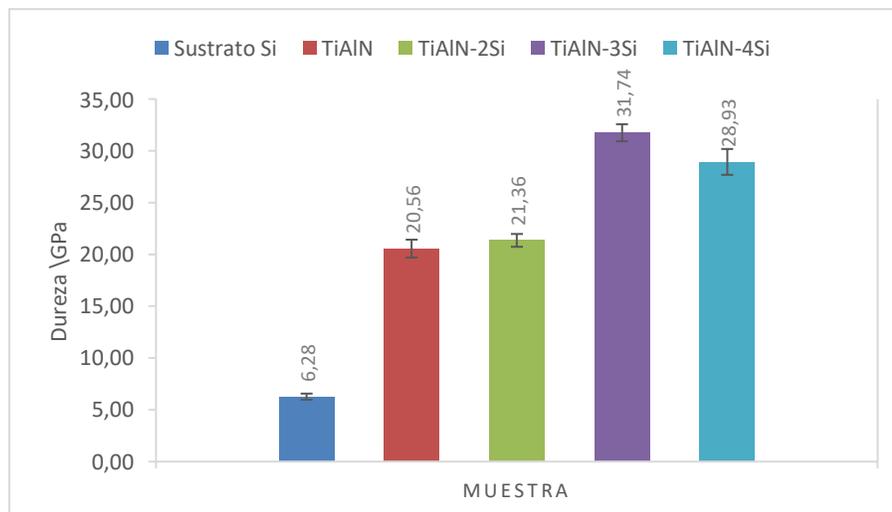


Figura 5-7 Medidas de Microdureza para recubrimientos TiAlSiN

Se puede observar un aumento de la dureza para cuando los recubrimientos tienen un contenido de silicio de 3.41 y 2.88%, mientras que el valor para un porcentaje del 2.09 %, la Microdureza obtenida es cercana a la reportada por diferentes autores del recubrimiento TiAlN[107][36][4], el incremento de dureza del recubrimiento está relacionado con el tamaño de cristal, debido a que se densifica la microestructura con el desarrollo de granos más finos.[8] Este ensayo se realizó con condiciones similares que los recubrimientos TiAlN (tratamiento 5) del diseño de experimentos; no se puede indicar que a medida que incremento la cantidad de silicio en el recubrimiento aumento la dureza, sin embargo se puede relacionar con el tamaño de grano y la posible mezcla de estructuras. Por otra parte, también esto se debería a que el crecimiento y la distribución de las partículas pulverizadas que llegan luego al recubrimiento no es homogénea.

5.5.2 Espesor TiAlSiN.

La medición del espesor de los recubrimientos Ti-Al-Si-N fue realizada por observación de la sección transversal de fractura sobre los sustratos de Silicio. La figura 5-8 muestra una estructura globular fina y densa que es diferente a las reportadas a los tipos de crecimiento para TiN y TiAlN reportado por diferentes autores que es de tipo columnar [30][36][19][37]. Este tipo de estructura según Chen LI (2008) es característica de los recubrimientos Ti-Al-Si-N en forma de nano compuestos (nc Ti-Al-N)/(a Si₃N₄), estructura donde las capas limitantes de Si₃N₄ de tipo amorfo que encapsulan granos de Ti_{x-1}Al_x, la formación de este nanocompuesto se pudo auto formar durante la deposición, esto ha sido ya estudiado por diferentes autores[35][2][105]. Este tipo de nanocompuesto se presenta por inmiscibilidad de las fases presentes.

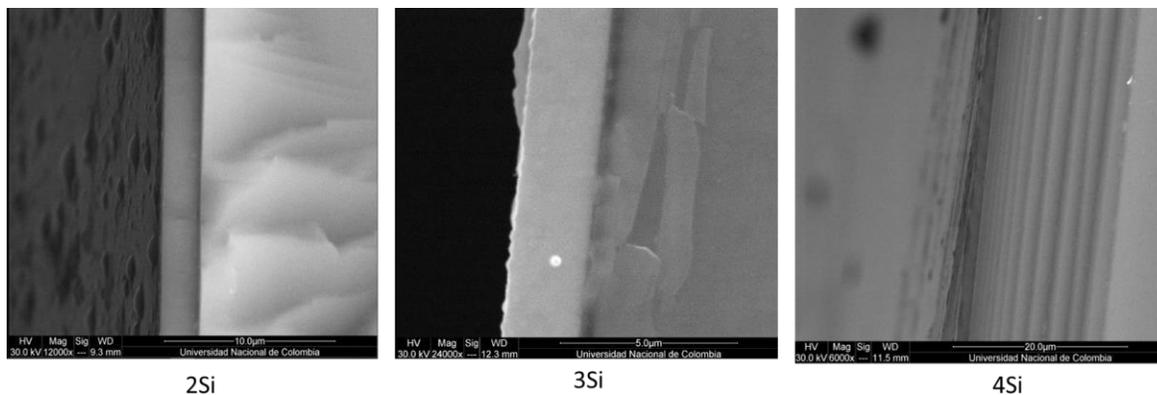


Figura 5-8 SEM, Sección transversal de fractura del recubrimiento TiAlSiN, con unos diferentes porcentajes de Silicio: 2.09 %at (Izq), 2.88%at(Cent), 3.41% (Der).

Los espesores de estos recubrimientos se realizaron por medio de un software image J analizador de imágenes, donde utilizando la escala obtenida por imagen SEM se determinaba los pixeles ocupados por esta, realizando diez mediciones por espesor. En la figura 5.9 se puede observar la magnitud de las mediciones, debido a que para estos recubrimientos se utilizaron las mismas condiciones de elaboración (potencia, % N, distancia electrodos y tiempo) el cambio en la longitud es consecuencia de la concentración de Si, donde en el recubrimiento 3,41%At de silicio, al aumentar la cantidad de silicio aumenta la densidad de la red al encontrarse embebidos en la red Ti-Al-N [56] y no formar una mezcla de fases., de los recubrimientos 2.09, 2.88%at de Si, se puede indicar que el aumento en el espesor es de un orden de magnitud mayor a los que se obtuvieron en el diseño de experimentos.

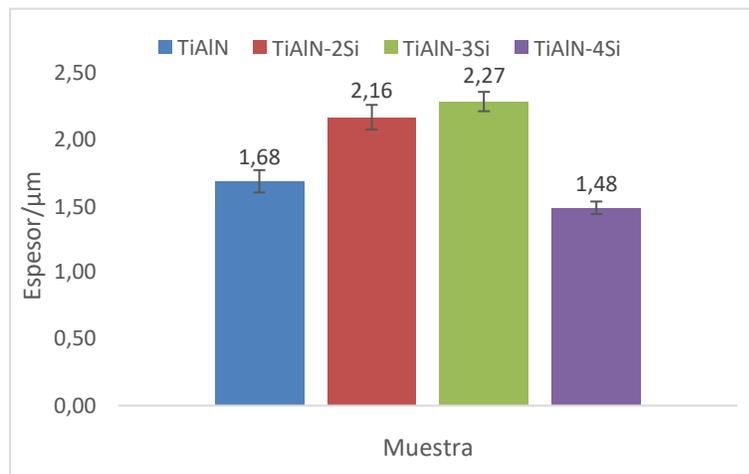


Figura 5-9 Espesores recubrimientos TiAlSiN. con diferentes concentraciones de Si.

5.5.3 Rugosidad TiAlSiN

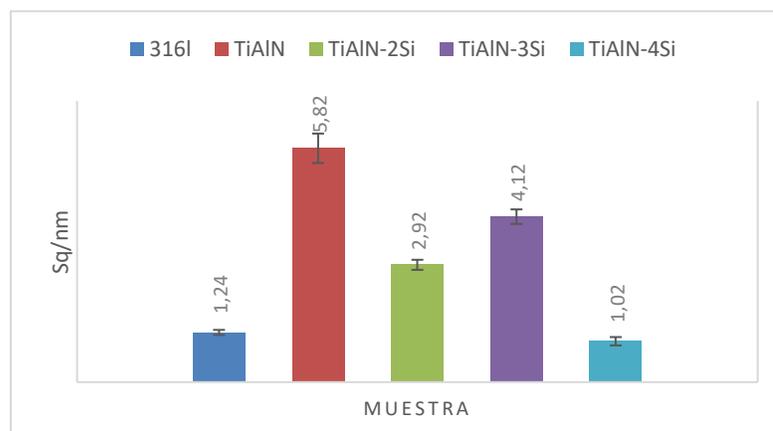


Figura 5-10 Medidas de rugosidad de recubrimientos TiAlSiN. con diferentes concentraciones de Si.

En la figura 5-10 se presentan las mediciones realizadas por AFM de la rugosidad de los recubrimientos TiAlN con diferentes contenidos de Silicio, se puede observar una disminución de la rugosidad debido a la adición de Si, según Jiang N (2006), cuando el contenido de Si incrementa la morfología de la superficie empieza a ser más lisa la rugosidad S_q decrece de forma relativa[37], en las mediciones realizadas, el valor más bajo de rugosidad es de 1.02nm para una cantidad de silicio de 3.41%at. De acuerdo a Barshilia, H(2010) esta disminución de la rugosidad es debido a que la adición de Si impide el crecimiento del grano y estimula la re-nucleación de los granos, lo que da como resultado una morfología no columnar [41]

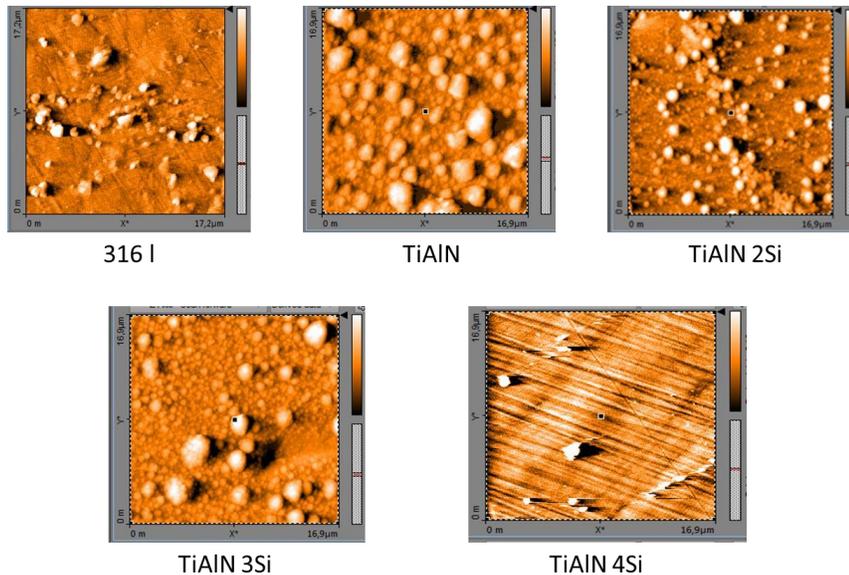


Figura 5-11 Imágenes AFM de recubrimientos TiAlN-Si con diferentes composiciones de silicio.

Como varios autores han establecido que la adición de una fase amorfa en una fase nano cristalina, afecta la estructura columnar y el tamaño de cristalito, y estos son los que determinan al final la morfología superficial de los recubrimientos[108]. La técnica utilizada para elaborar este tipo de recubrimientos permite crecer recubrimientos de TiAlN de tipo columnar, pero al agregar 3.41 %at de Silicio las columnas casi desaparecen, además de esto también se puede implicar la formación del compuesto amorfo Si_3N_4 que aporta a la disminución de grano, estos son los posibles factores de los cambios morfológicos (columnar a no columnares) de los recubrimientos. Esta reducción de la rugosidad es importante debido a mejora las propiedades mecánicas del nanocompuesto.[41]

5.6 Comportamiento Electroquímico del Recubrimiento TiAlSiN

Los resultados de los ensayos electrodinámicos se muestran en la figura 5-12, para el sustrato y los recubrimientos en la solución de 3.5% NaCl, los parámetros de corrosión,

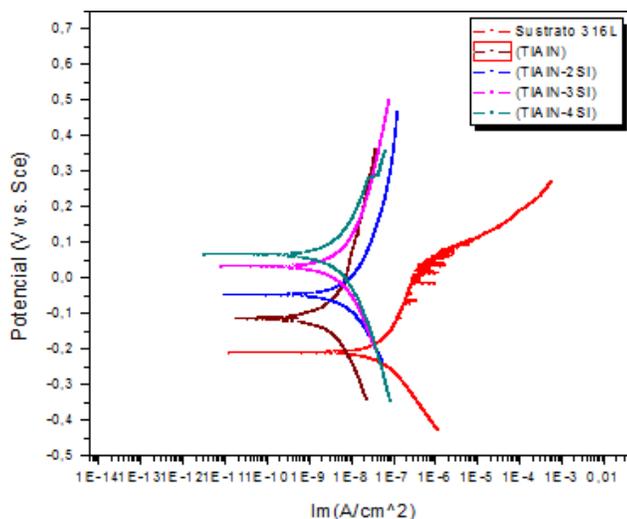


Figura 5-12 Resultado de extrapolación Tafel, densidad de corriente de corrosión y potencial de corriente para cada recubrimiento.

densidad de corriente y potencial de corrosión fueron obtenidos por intersección de la extrapolación de las curvas Tafel anódicas y catódicas, la densidad de corriente de los recubrimientos fue más baja que la de sustrato de acero 316 l (las gráficas de las muestras con Si se desplazan a la izquierda superior), en particular la muestra con más contenido de Si, muestra la densidad de corriente de corrosión más baja corriente de corrosión (i_{corr}), los resultados del ensayo Tafel se muestran en la tabla 5-6 , la densidad de corriente de corrosión muestra una disminución de 89 nA/cm^2 a 6.45 nA/cm^2 ; medido sobre el sustrato y recubrimiento TiAlN- 4 Si respectivamente.

Además de esto los recubrimientos con contenido de Si tienen una menor densidad de corriente que el recubrimiento TiAlN. Como esta medida es directamente proporcional a la velocidad de corrosión de la muestra, se puede indicar que al incluir Si en la deposición proporcione una mejor resistencia a la corrosión por los recubrimientos.

Para la evaluación de estos resultados, la eficiencia protectora P_i (%) de las películas puede ser calculado por medio de la ecuación 5.1

$$p_i(\%) = \left[1 - \left(\frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \right] \times 100 \quad (5.1)$$

donde i_{corr} y i_{corr}^0 indican la densidad de corriente del recubrimiento y del sustrato respectivamente[7].La eficiencia protectora calculada incrementa con la incorporación de

Nombre	Silicio (%.at)	Icorr/ (nA/cm ²)	Ecorr/ (mV)	Pi/%
316l	0	89	-208	0,0
TiAlN	0	15,3	-111	82,8
TiAlN-2Si	2,09	14,7	-45	83,5
TiAlN-3Si	2,88	13,5	33	84,8
TiAlN-4Si	3,41	6,45	74	92,8

Tabla 5-6 Resultado de extrapolación Tafel, densidad de corriente de corrosión y potencial de corriente para cada muestra.

Si en la película TiAlN. El recubrimiento con la mayor eficiencia de 92.8% es el que contiene mayor cantidad de silicio presente 3.41 % at, en causa de la más baja densidad de corriente de corrosión de 6,45 nA/cm²

El aumento de la resistencia a la corrosión y estabilidad de los recubrimientos cuando son sumergidos en la solución de electrolito son mostrados en la figura 5-13, acá se presenta los datos de EIS en función del tiempo de inmersión. Se comparó el comportamiento a través del tiempo de la impedancia del sustrato y de los recubrimientos. En la figura 5-13 a, b, c, d, e, muestra que el módulo de la impedancia (Z_{mod}) es mayor un orden de magnitud para las películas a comparación del sustrato. Esta impedancia decrece para el sustrato 316l después de 24 h de sumergido y no hay cambios significantes en la magnitud Z_{mod} cuando incrementa el tiempo de inmersión de los recubrimientos, en la figura 13f,gh, i, j, se muestra que el ángulo de fase de los recubrimientos se mantuvo estable de acuerdo a su primera medición a las 0h, mientras que el sustrato 316y el recubrimiento TiAlN-2Si en la segunda medición de 24 h el tiempo de relajación disminuyo, En los ensayos de EIS durante los tiempos de experimentación el ángulo de la impedancia tuvo cambios significantes que pueden ser causas del comportamiento de la impedancia Figura 13f, g h, i, j, acorde a la forma de las curvas, se puede apreciar la existencia de 3 procesos diferentes sobre las superficies, en altas frecuencias ($50\text{ kHz} > f > 0,1\text{ kHz}$), relacionado con a las propiedades de los recubrimientos, frecuencias medias ($0,1\text{ kHz} > f > 1\text{ Hz}$), zona que describe el rendimiento del recubrimiento y la resistencia a la transferencia de carga y bajas frecuencias donde se evidencia los procesos de difusión sobre la superficie del electrodo. [109][110]. Para tener un acercamiento de los procesos que toman lugar sobre la superficie un modelo de los datos experimentales fue realizado por medio de un circuito equivalente.

Diferentes autores explican el comportamiento de las fig,13g, h, i, j por una apropiada combinación de resistencias y capacitancias[111]–[121].

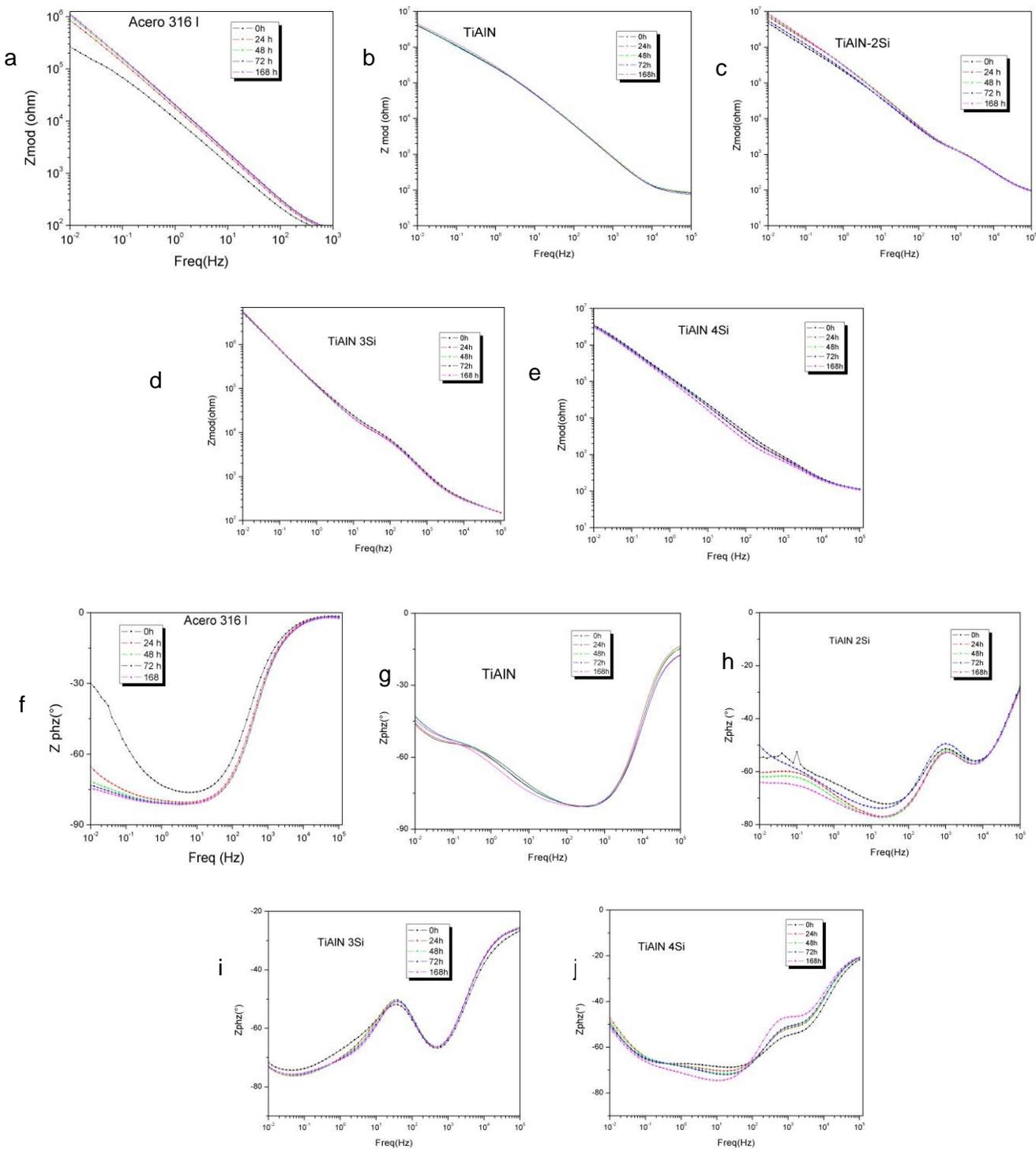


Figura 13 Evolución en el tiempo del espectro de impedancias de los recubrimientos, Modulo de la impedancia a) 316l, b) TiAlN, c) TiAlN-2Si, d) TiAlN-3Si, e) TiAlN-4Si; Angulo de fase f) 316l, g) TiAlN, h) TiAlN-2Si, i) TiAlN-3Si j) TiAlN-4Si.

Un resumen de estos resultados es presentado en la figura 5-14, se muestra el espectro de impedancias de cada uno de los recubrimientos después de 168h de inmersión. En la figura 5-14, esta muestra la relación lineal entre el logaritmo de Zmod y el logaritmo de la frecuencia de los recubrimientos donde predomina el comportamiento capacitivo en el electrodo/solución interface, sin embargo, a bajas frecuencias hay un incremento en la impedancia de $10^6 \Omega$ a $10 \times 10^7 \Omega$ para el recubrimiento con un contenido de Si de 2.09%.

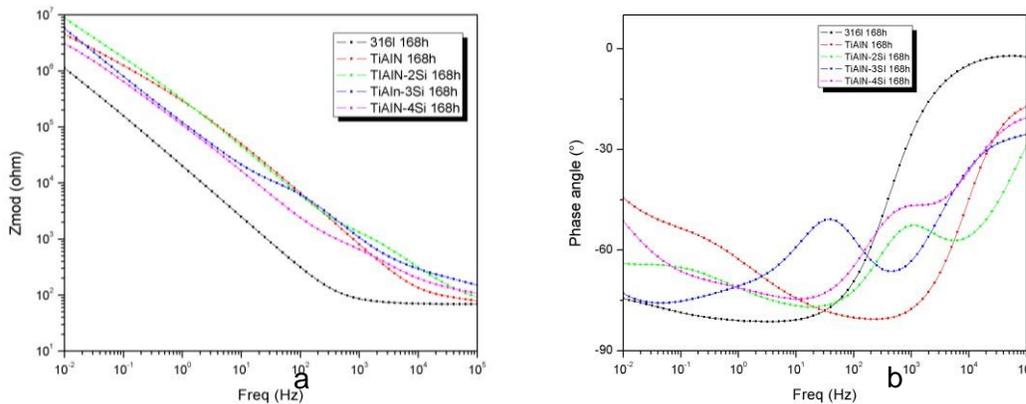


Figura 5-14 a) Modulo de impedancia Z(mod), b) ángulo de fase después 168 horas de inmersión para los recubrimientos TiAlSiN, teniendo diferentes concentraciones de silicio, y sustrato 316l.

La adición de Si en los recubrimientos no es proporcional al Zmod representado en la gráfica, para el sustrato 316, el valor más alto de la impedancia es el de orden más bajo que para los recubrimientos. En la figura 5-14b se muestra el diagrama de fase donde para los recubrimientos TiAlSiN este ángulo es más bajo que para lo observado para el sustrato 316l, donde este tiempo de relajación es característico de recubrimientos orgánicos[71].

Los tiempos largos de relajación muestra un comportamiento capacitivo, que indica un alto grado de pasivación de micro porosidades que están presentes en recubrimientos PVD.[5][117], [119][118][72]. Debido al comportamiento de los recubrimientos estos se puede decir que tanto el sustrato como los recubrimientos muestran un comportamiento activo, debido a los tiempos tan cortos de relajación.

Los resultados de EIS fueron ajustados utilizando un algoritmo tipo Simplex, para obtener el mejor ajuste posible (residuo mínimo después del ajuste). Para todos los datos de EIS, un análisis Kramers-Kroning fue realizado para confirmar la validación de las medidas, antes de proceder con el análisis del circuito equivalente que se muestra en la figura 5-15; estos análisis fueron realizados por el software Gamry Echem Analyst. El espectro de impedancia de los recubrimientos de la Figura 5-13 fue analizado haciendo uso de un modelo de circuito equivalente (EC), donde $R_{\text{electrolito}}$ representa la resistencia de la solución, R_{poro} representa la resistencia del recubrimiento, $R_{\text{interface}}$ representa la resistencia de la interface, C_{rec} representa un elemento de constante de fase para el recubrimiento, $C_{\text{interfase}}$ representa un elemento de constante de fase para la interfase entre el sustrato y el recubrimiento. Las capacitancias (C_{rec} y $C_{\text{interfase}}$) son simuladas utilizando un elemento de constante de fase (CPE), donde los índices n y m pueden variar de 0,5 a 1, idealmente un valor de 1 representa un capacitor perfecto. Este tipo de circuitos equivalentes han sido utilizados efectivamente en representar recubrimientos con un tiempo de relajación como los obtenidos, [67][15], [71], [119], [120][13], [60], [122]; y sobre aceros inoxidables, debido a la capa de óxido pasiva de estas superficies [110][119][46].

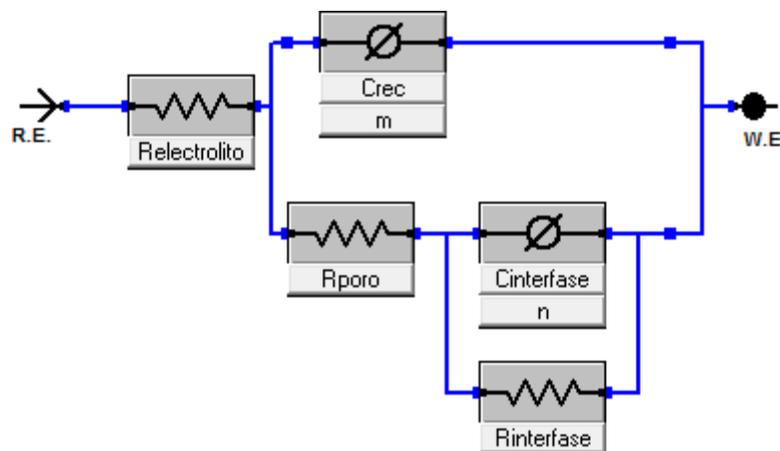


Figura 5-16 Circuito equivalente utilizado para la simulación del espectro de impedancias, Electrodo de referencia (R.E), y Electrodo de trabajo (W.E).

La simulación de los resultados del circuito equivalente después de un tiempo de sumersión de 168 h es mostrada en la tabla 5-7, cuando n y m se aproximan a 1 los capacitores presentar un valor totalmente capacitivo, esto significa que los recubrimientos están libres de microporosidades y tienen una mejor corrosión. En el rango de bajas

frecuencias los elementos de fase constante se comportan como un circuito abierto, mientras que a altas frecuencias se comportan como un corto circuito. La simulación permite simular la resistencia a la polarización (RP), que es una medición de la resistencia a la corrosión dada por el recubrimiento y es calculada por la suma de $R_{interface} + R_{poro}$ [105]-[109], altos valores de RP significan una alta capacidad de protección. La variación RP es una función que depende del tiempo y de la concentración de Si es mostrada en la figura 5-17.

Muestra	$R_{electrolito}/$	$R_{interface}/$	$R_{poro}/$	$C_{interface}$	n	$C_{rec.}$ ((S*s^n))	m	Rp/ohm	porcentaje porosidad
	(ohm)	(ohm)	(ohm)	(S*s^n)					
316l	69,77	5,39E+00	6,64E+06	6,54E-05	0,51	9,72E-06	0,9	6,64E+06	
TiAlN	78,57	3,16E+07	2,48E+05	7,76E-07	0,53	4,29E-07	0,91	3,18E+07	20,872
TiAlN-2Si	58,69	3,75E+07	3,64E+03	9,67E-08	1	7,27E-07	0,76	3,75E+07	17,716
TiAlN-3Si	141,7	2,20E+05	1,74E+11	1,53E-02	0,99	1,93E-06	0,72	1,74E+11	0,004
TiAlN-4Si	95,29	9,09E+06	1,80E+03	3,28E-07	1	1,87E-06	0,74	9,09E+06	72,998

Tabla 5-7 Resultados de la simulación de las mediciones EIS después de 168 horas de tiempo de inmersión.

El acero 316l es el de menor RP cerca de un valor de TiAlN-4Si. Estas 2 son varios ordenes de magnitud menor que para los recubrimientos TiAlN-2Si, TiAlN, y TiAlN 3Si respectivamente en orden de diferencia. De acuerdo con el potencial de corrosión de polarización potenciodinámica y Rp menor indica que el electrolito está atacando la superficie del sustrato.

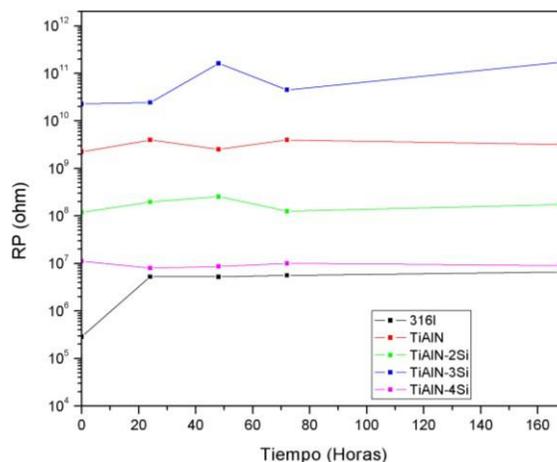


Figura 5-17 La variación en la resistencia de polarización (RP) de los recubrimientos TiAlSiN con diferentes concentraciones de Silicio y sustrato 316l para 0, 24, 48, 72 y 168 horas.

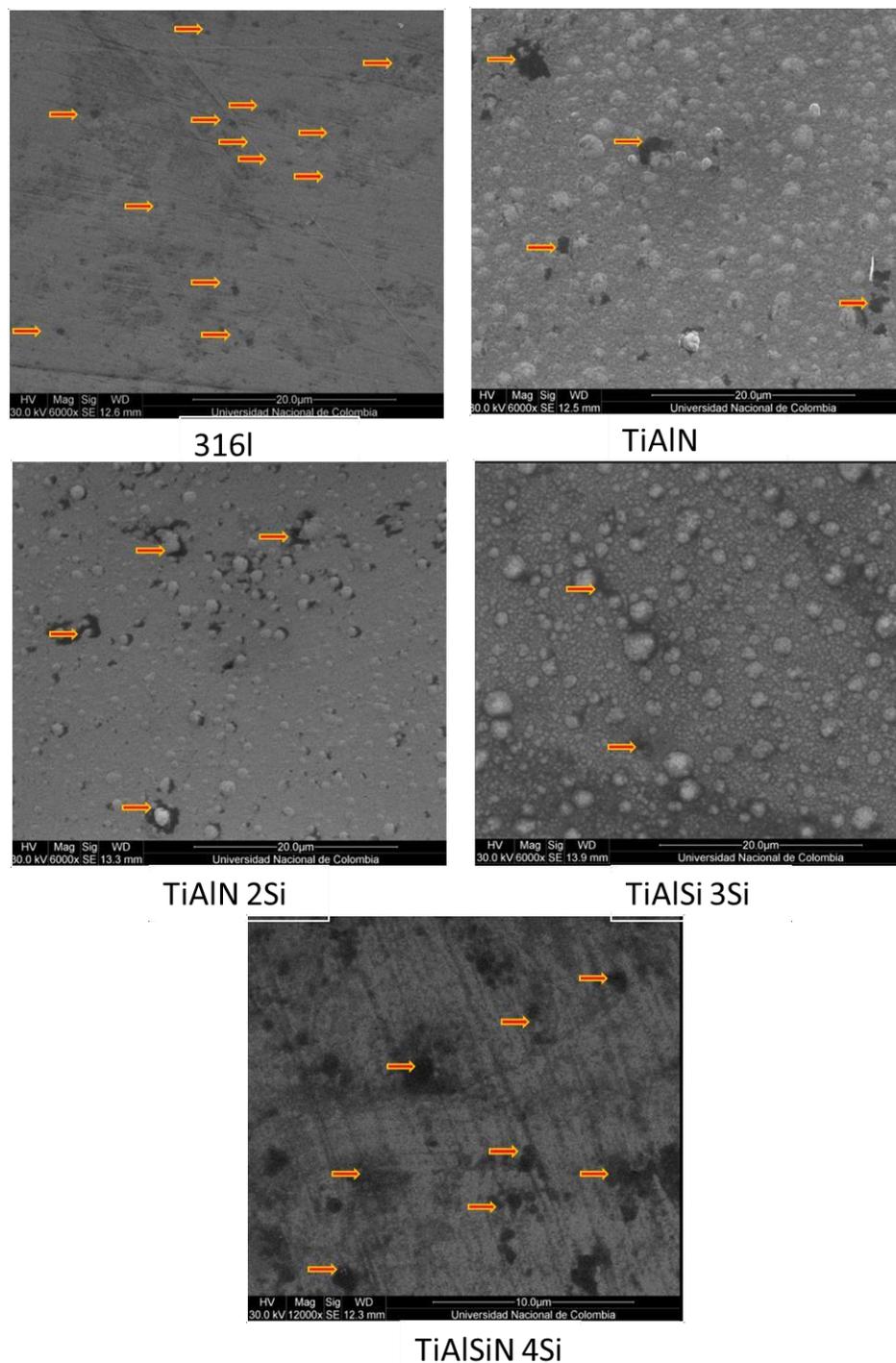


Figura 5-18 Imágenes SEM de las superficies de los recubrimientos y del sustrato expuestos durante 168 h en una solución 3.5% NaCl.

Podemos ver en la figura 5-18, las imágenes de SEM después de 168 h de inmersión, donde las flechas de color rojo señalan la corrosión localizada (sitios de picadura) son

observados sobre sobre la superficie 316l y sobre el recubrimiento TiAlN-4-Si. Por otro lado, el valor de RP para el recubrimiento de TiAlN es de 2 órdenes de magnitud mayor que el de 316l y tiene una variabilidad en el tiempo del ensayo. La corrosión de los recubrimientos Los recubrimientos TiAlN, TiAlN 2Si, TiAlN-3Si muestran una menor cantidad de defectos producto de la corrosión probablemente sea causa inter granular como se puede ver en la figura 5-18 [65][63]. Estos resultados están de acuerdo con las variaciones del ángulo de fase, donde se muestran cambios debido a procesos de modificación electroquímicos sobre la superficie del sustrato. La mejora de la resistencia a la corrosión obtenidas para TiAlN 3Si con 3,41%at de Si tiene muy pocos defectos de corrosión, además está casi sobre 3 órdenes de magnitud con respecto al valor RP del sustrato además tiene muy poca variación durante la prueba. En general los resultados RP tienen algo de dependencia al tamaño de cristal cuando se adiciona Si, debido que este aumenta más de doble de tamaño cuando se adicionan 4 cuadros de silicio durante la deposición, se puede decir que la estructura no es compacta y porosa lo que permite que sucedan procesos de corrosión para el recubrimiento TiAlN- 4Si[62]. Por otro lado, el incremento de silicio para los recubrimientos TiAlSiN-2Si, y TiAlSiN-3Si, hizo que los recubrimientos pasaron a tener comportamiento de nanocompuesto densificando el recubrimiento debido a la disminución de tamaño de cristal, y este efecto puede ser responsable por la mejora de la resistencia a la corrosión. Además cantidad de Al en el recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión por la formación de una capa pasiva de Al_2O_3 durante la inmersión en la solución [2]; Esto prevendría el recubrimiento de ataques corrosivos; Los recubrimientos pueden ser usados como protectores de corrosión mientras conservan su dureza [5].

5.7 Adherencia Recubrimientos TiAlSiN

La adherencia es una de las propiedades más importantes, ya que si esta falla se pierde la funcionalidad de los recubrimientos. En este trabajo realizamos la caracterización correspondiente por medio de la técnica scratch por medio de la prueba de carga progresiva, donde se busca la carga de rayado crítica, para esto se realiza una medición de la distancia a la que se inicia el agrietamiento del recubrimiento y levantamiento del recubrimiento, estas longitudes se correlacionan con la carga necesaria para producir este tipo de fallas en el recubrimiento, y es denominada como la carga crítica , ver figura 5-19, respectivamente, el ensayo consiste en una fuerza normal(Carga) progresiva que produce

un rayado de forma lineal sobre la muestra. y se detiene a una cuando llega a la carga seleccionada para la prueba[123].



Figura 5-19 Carga progresiva en el ensayo de Scratch.[78]

El estudio estadístico se encuentra en el anexo(...), La carga Lc1 se asocia con el de agrietamiento, lo que indica un fallo cohesivo del recubrimiento, Lc2 se asocia al desprendimiento del recubrimiento por astillamiento, que se extiende desde las grietas por presión de arco, lo que indica una falla adhesiva entre el recubrimiento y el sustrato, en la tabla 5-8 se muestra los valores Lc1 y Lc2 en Newton.

	TiAlN	TiAlN-2Si	TiAlN-3Si	TiAlN-4Si
Lc1/N	3,97	3,35	0,51	0,35
Lc2/N	4,37	5,24	2,00	0,75

Tabla 5-8 Cargas críticas de los recubrimientos TiAlN, y TiAlN-xSi. Lc1 representa la primera falla en la huella de rayado, mientras Lc2, representa la falla total del recubrimiento con exposición del sustrato[124].

Las diferentes morfologías de rayado de los recubrimientos se muestran en la figura 5-20, los recubrimientos TiAlN y TiAlN-2Si fueron los que menos presentaron desprendimientos, en la trayectoria del ensayo de Scratch, Sin embargo se encontraron desprendimientos en los recubrimientos TiAlN -3Si, y TiAlN-4Si, se puede observar que se encontraron áreas consecutivas de desprendimiento de forma alargada, para el recubrimiento TiAlN -3Si, y para el recubrimiento TiAlN-4Si, la diferencia entre los 2 modos de desprendimiento es que en el recubrimiento con 3.41 % de silicio el desprendimiento fue discontinuo. Además, los

modos de falla de adhesión se presentan de forma suave en los recubrimientos TiAlN, y TiAlN-2Si. Este tipo de comportamiento puede estar relacionado con las tensiones internas y tenacidad del recubrimiento, Diferentes investigadores consideran que la carga de adhesión crítica incrementa con la adición de silicio y la tenacidad de los recubrimientos[125], [126][127]–[129], sin embargo esta relación es válida para recubrimientos que mantengan las mismas tensiones internas; En la figura 5-6 se puede observar un cambio en el ancho de pico del TiAlN para los recubrimientos, esto se debe al tamaño de cristal y a las micro-tensiones por cambios en la red[127] [130], La adhesión del recubrimiento al sustrato disminuye debido a un aumento de la tensión residual, para mejorar esto en los recubrimientos se deben utilizar diferentes métodos externos a composición durante la deposición, debido que al agregar silicio modifica las tensiones de la red de los cristales; métodos como: Limpieza de la superficie, Calentamiento en vacío, deposición a alta temperatura, depósito de intercapas metálicas, esto con el objetivo de disminuir las tensiones residuales[50].

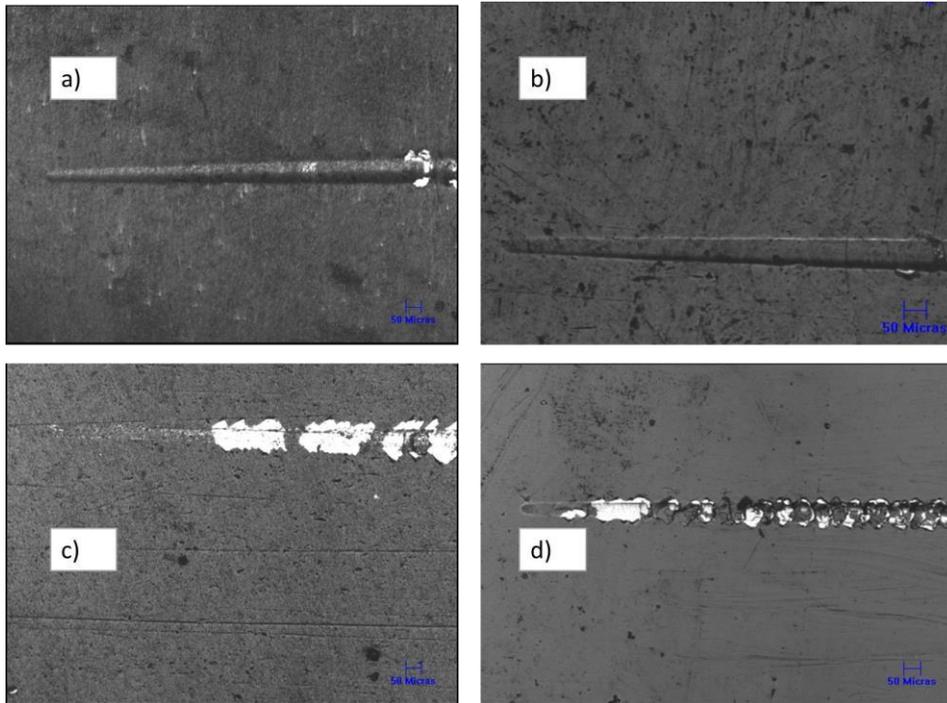


Figura 5-20 Huella de rayado de los recubrimientos a) TiAlN, b) TiAlN-2Si, c) TiAlN-3Si, d) TiAlN-4Si.

En la figura 5-20 a) se muestra la huella realizada por scratch del recubrimiento de TiAlN, este muestra un daño de grietas de forma de pandeo y producción irregular de arcos espaciados, estos se forman a una distancia de la huella, y según la norma C1624 está presente en recubrimientos con alta tenacidad y espesores menores a $2\ \mu\text{m}$ – [124], En la 5-20 b) muestra el tipo de daño para el recubrimiento TiAlN-2Si, que se muestra de forma circular espaciado, y se extiende mas allá del borde de la huella, esto provocado por des laminación del recubrimiento. Esta forma de falla es comúnmente vista en recubrimientos más gruesos, recordando que los recubrimientos TiAlN-2Si tienen un espesor mayor $\sim 500\ \mu\text{m}$ que los recubrimientos TiAlN. En la figura 5-20 c) se ve una falla del recubrimiento que posee la forma de astillamiento que consiste en regiones redondeadas de des laminación del recubrimiento que se extienden desde los bordes de la huella. Por ultimo en la figura 5-20 d) la forma de falla del recubrimiento consiste en círculos anulares regularmente espaciados [124].

En recubrimientos con durezas como las que se presentan en este trabajo, puede ocurrir tanto el fallo adhesivo, como el fallo cohesivo, pero tienen una dependencia del sitio y las cargas utilizadas para realizar el ensayo, debido a que los recubrimientos obtenidos no tienen alta homogeneidad, El modo de fallar de un recubrimiento es primero por una grieta y esta cuando crece da lugar a la des laminación, esto es lo que se conoce como falla por adhesión. Observando estos tipos de falla se relaciona y determina la interface recubrimiento/sustrato.

El espesor de los recubrimientos puede interactuar con otros factores durante el ensayo de manera compleja, y tiene gran influencia en la carga critica como se puede observar en la tabla 5-7, Los recubrimientos más gruesos, normalmente tienen cargas criticas más bajas, debido a tensiones residuales. pero recubrimientos con espesor y dureza altos, pueden proporcionar una mayor capacidad de carga, si las tensiones residuales no son demasiado altas. Esto es importante para recubrimientos como los realizados en este trabajo con alta dureza que se depositan sobre sustratos blandos donde se puede producir una deformación considerable antes del fallo por de laminación, Con estas condiciones la carga critica para la formación de grietas puede aumentar con el espesor del recubrimiento[131][78][127].

5.8 Desgaste Recubrimientos TiAlSiN

5.8.1 Tasa de desgaste

Los desgastes en los recubrimientos fueron medidos con un tribómetro pin on disc, utilizando una bola de Al_2O_3 , de 6 mm de diámetro, con contraparte antideslizante, en condiciones ambiente, Se selecciona una velocidad de deslizamiento y una carga fija de 1N, bajo la norma ASTM G99[132], los resultados de desgaste son reportados como volumen perdido en mm^3 para el pin que es la esfera de alúmina y el sustrato con recubrimiento que en el ensayo se conoce como disco separadamente. La cantidad de desgaste se determina por la medición de dimensiones lineales apropiadas para el pin y para el disco, antes y después del ensayo; esto también se puede determinar por el peso antes y después del ensayo.

En forma de simplificar el cálculo de pérdida de material después del ensayo, se tomó el ancho de la huella en vez de medir el recorrido total del ensayo y su profundidad en vez de la ganancia o pérdida de material por el pin, para esto se utilizó un interferómetro Bruke para medir tanto ancho como profundidad de la huella los mecanismos de desgaste se caracterizaron por medio de Microscopia de Barrido SEM. La medición de la masa perdida es muy pequeña como para que pueda se registrada por medio de una balanza analítica. Esta técnica es conocida como el método de medición lineal.

La ecuación utilizada para calcular el volumen perdido, cuando el pin inicia con forma esférica de radio 3mm:

$$Volumen\ perdido\ disco = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{2} \right) \sqrt{4r^2 - d^2} \right] \quad (5.2)$$

donde

R: es el radio de la pista de desgaste

d: es el ancho de la pista

r: radio de la punta del pin

asumiendo que no hay un desgaste significativo del pin[132] la tasa de desgaste (Q) se calcula a partir de la ecuación 5.3 [74]

$$Q = \frac{\text{Volumen perdido}}{\text{Carga aplicada} * \text{distancia}} = \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$$

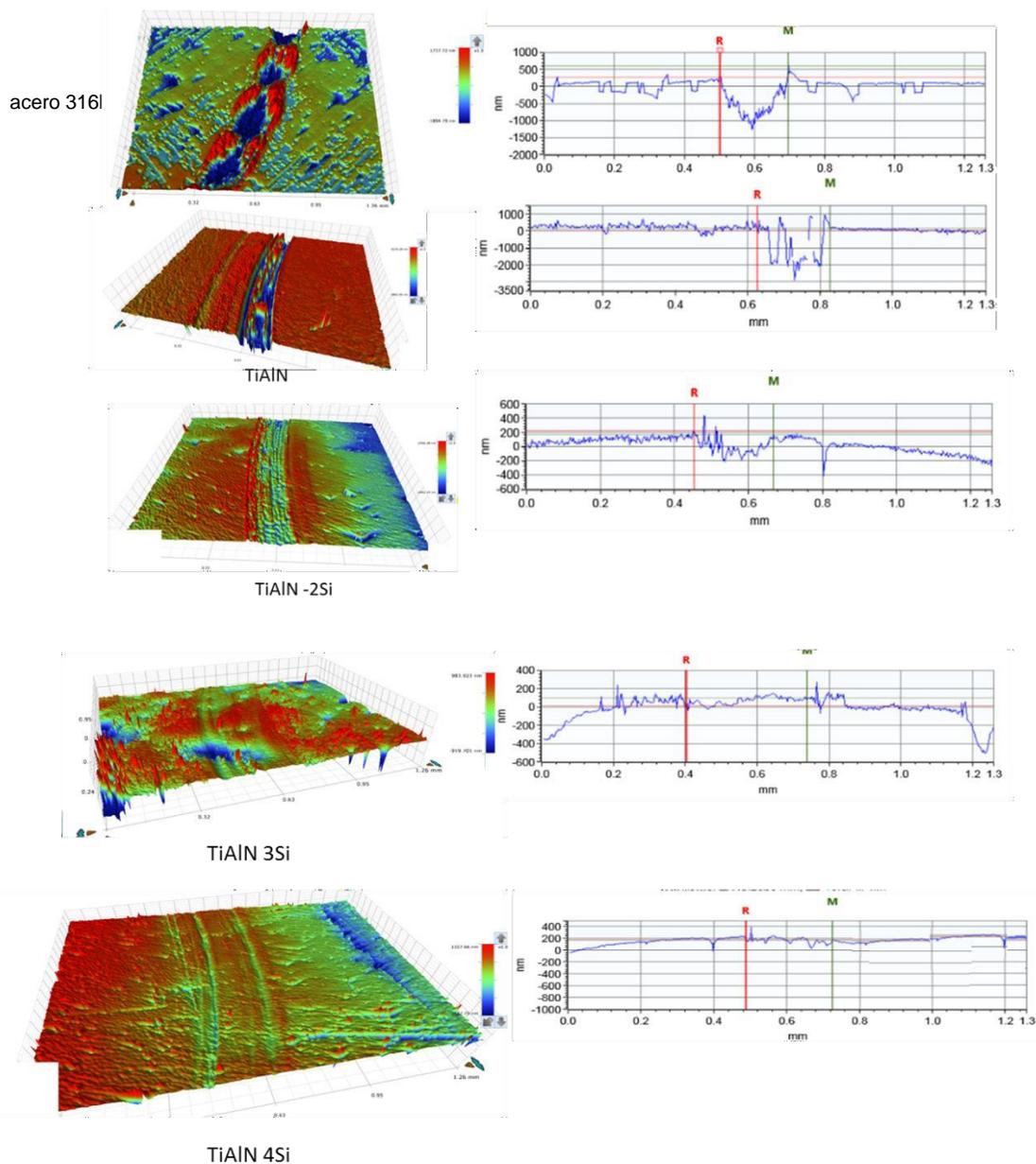


Figura 5-21 Micrografías de la sección transversal huella de desgaste de los recubrimientos TiAlSiN.

En la figura 5-21 se muestra las micrografías en sección transversal del sustrato y los recubrimientos realizados, en la figura se puede observar profundidades de desgaste alrededor de 1 y 1.8 μm , para el sustrato y el recubrimiento TiAlN respectivamente, en cambio en los recubrimientos TiAlN-3Si y TiAlN-4Si, casi no se observa pérdida de

material, además hay un poco de ganancia de material para el recubrimiento TiAlN-4Si, este valor no supera 200 nm, De esto se puede indicar que la cantidad de silicio afecta la resistencia al desgaste del recubrimiento. Debido a que el mecanismo de desgaste, no tiene una clara relación con el coeficiente de fricción se puede atribuir esta mejora a factores como dureza y rugosidad obtenidas en este trabajo para los recubrimientos TiAlN-3Si y TiAlN-4Si con durezas de 31,74 y 29,83 Gpa, y rugosidades de 4,12 y 1,02 nm respectivamente, entre más lisa sea la superficie y más dura no permite que se generen partículas desprendidas entre las superficies y no exista tensiones mecánicas debido al contacto (fricción) en el ensayo el aporte por desgaste por este tipo de abrasión (tres y dos cuerpos) no contribuye de manera significativa con la tasa de desgaste durante la prueba, sin embargo en las huellas sobre el sustrato y sobre el recubrimiento TiAlN se observa una deformación debido a los esfuerzos cortantes y desprendimiento de material como se puede observar en la figura 5-22, donde la tasa de desgaste fue menor para los recubrimientos obtenidos con mayor contenido de Silicio 2,88 y 3,48%.

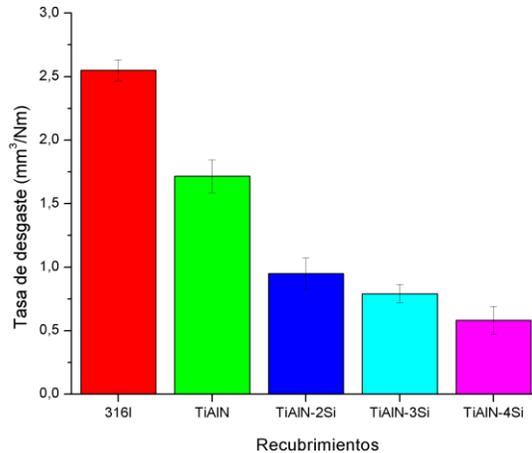


Figura 5-22 Tasa de desgaste calculada para el sustrato 316 los recubrimientos TiAlSiN, para un recorrido de 100 m y una carga de 1N

En la figura 5-23 se muestran imágenes tomadas por SEM del modo de desgaste que tuvieron los recubrimientos y con ello se caracterizó el material sobre la huella para determinar el desprendimiento de material del sustrato/recubrimiento o material del pin (esfera de alúmina). en la figura 5-24 a muestra la huella de desgaste dejada por el pin sobre el sustrato 316l, en esta se observa desprendimiento del material, líneas debido a tensiones cortantes, produciendo deformaciones y consecuencia de esto a un coeficiente de fricción y alto y aun mayor desgaste del material.

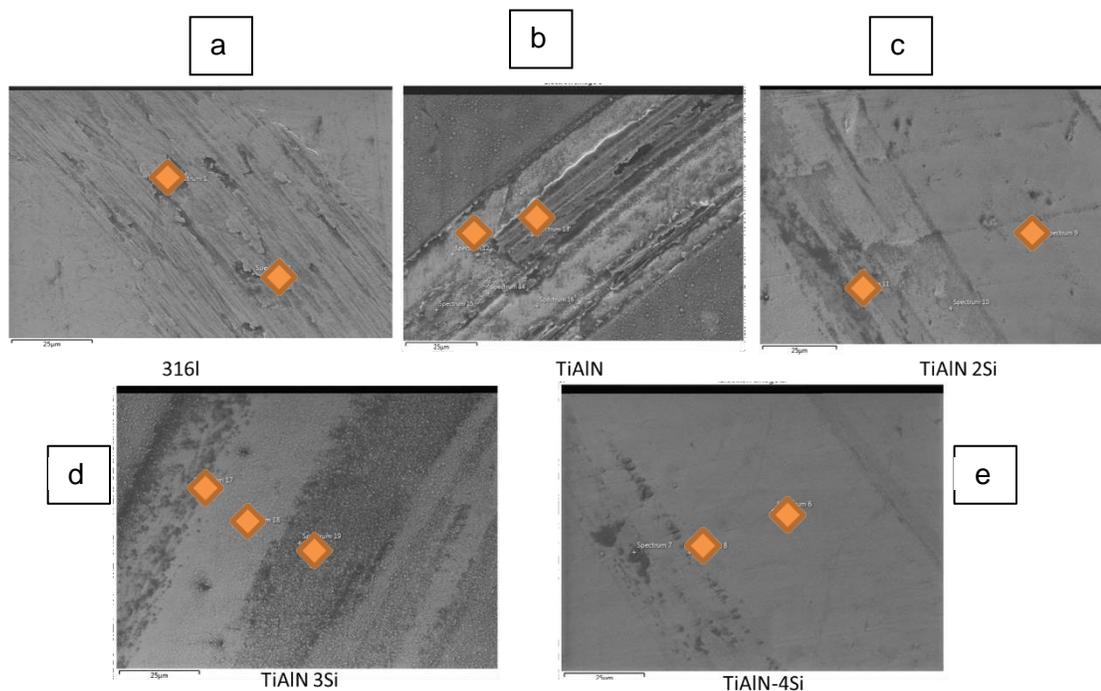


Figura 5-23 Imágenes de la huella de desgaste se toma espectro EDS de los puntos mostrados en la imagen ver anexo.

En la figura 5-23b se caracterizaron por EDS los puntos mostrados en la figura, se observa según el espectro una diferencia significativa en el contenido de aluminio, por lo tanto, se desprende el recubrimiento quitando dejando expuesto al sustrato. En las figuras 5-23 c y d se presentan huellas, pero debido a la deformación del sustrato sin embargo los espectros indican presencia de contenido de aluminio en los puntos claros de la imagen, y de aluminio y oxígeno en los puntos oscuros, lo que se puede decir de forma cualitativa, es que el modo de desgaste para estos recubrimientos es de tipo adhesivo desprendiendo en cantidades muy pequeñas partículas del pin que está compuesto de óxido de aluminio estos recubrimientos. [133] [125]. En la figura 5-23 e se puede observar una deformación si la marca del camino por donde el pin realizó la huella, y de los espectros tomados en los

puntos se puede observar que aún permanece recubrimiento y además se encuentran adiciones de óxido de aluminio, Este recubrimiento fue el que presentó menor deformación durante el ensayo. La tasa de desgaste fue reducida incrementando el contenido de silicio, esto se relaciona con la fuerza cohesiva del recubrimiento [129]

5.8.2 Coeficiente de fricción

En la figura 5-24 se presentan el comportamiento del coeficiente durante el ensayo pin on disc con una carga de 1N y velocidad de 50mm/s, durante 30 segundos, se puede observar que para los recubrimientos que tienen menor tasa de desgaste TiAlN – 3Si, y TiAlN – 4Si los cuales tienen alta dureza 31.74, 28,93 GPa respectivamente en comparación con la esfera de alúmina Al_2O_3 (15 a 19 GPa), se puede decir que durante el ensayo hubo desprendimiento del pin formando una capa de transferencia sobre los recubrimientos, mostrado como se puede observar en los anexos e de la figura 5-21 en el EDS señales altas de oxígeno, a la vez se observan superficies lisas lo cual lleva a una disminución del coeficiente de fricción como se puede ver en la figura 5-24.

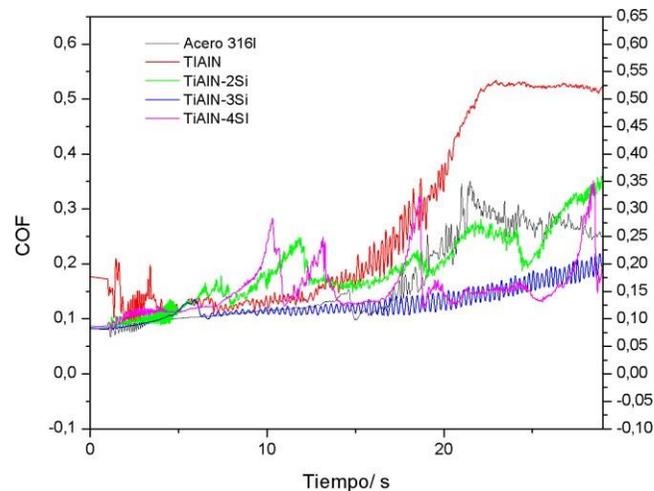


Figura 5-24 Medidas de coeficiente de fricción del sustrato acero 316l y recubrimientos TiAlSiN obtenidos.

De los recubrimientos TiAlN y TiAlN-2Si se puede apreciar durante el ensayo un mecanismo de deformación entre las protuberancias microscópicas presentes en las superficies de contacto. Esto debido a que el área de contacto cambia entre el recubrimiento con silicio y sin silicio. La disminución del área de contacto de la imagen 2-

21, la presión normal aumenta llegando a superar el límite elástico de deformando el material y dan lugar al desprendimiento del recubrimiento.[129].Por parte del sustrato el durante el ensayo se presenta un mecanismo de desgaste de 3 cuerpos, donde se presenta cada vez más desprendimiento de material, que funciona de alguna manera con poca deformación. Este material funciona como lubricante puesto que no se presenta un cambio de considerable del coeficiente de fricción del sustrato.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

En este trabajo se elaboraron recubrimientos de TiAlSiN, sobre sustratos 316L, con diferentes contenidos de silicio (0, 2.09, 2.88, 3.41 at % Si) por la técnica magnetrón sputtering, la obtención de este recubrimiento fue precedida de un diseño factorial fraccionado que permitió determinar la influencia de las condiciones de pulverización en el resultado de las propiedades como Microdureza, espesor y rugosidad de los recubrimientos. Después de obtenidos los recubrimientos se evalúa la resistencia a la corrosión en ambiente salino (3.5% NaCl) por medio de una prueba polarización potencio dinámica y análisis Tafel donde la corriente de corrosión producida por el sustrato es de 86 nA/cm² disminuye para un recubrimiento con 3.41 % de Si es 6.45 nA/cm², el potencial de estabilización también disminuye de un valor 208 mV a un valor de 74 mV, estos valores son proporcionales a la cantidad de Si de los recubrimientos. Por el contrario, los espectros de impedancias tomados después 168 h donde muestra la evaluación del comportamiento electroquímico de los recubrimientos muestra que el contenido de Silicio disminuye la resistencia de interface con respecto al recubrimiento TiAlN sin adición de silicio además hay una variabilidad en la resistencia de poro que se puede asociar al espesor de los recubrimientos.

En la caracterizaron por difracción de rayos x, detectaron los picos característicos para titanio y aluminio nitrurados, para cada uno de los recubrimientos. se observa una variación cuando se dopa con Si el blanco de Titanio aluminio (50%) en el ancho de los y desaparición de otros, de acuerdo al aumento de Si, hay un aumento de las micro tensiones, esto se debe a defectos de la red cristalinas por sustitución Titanio del en la red fcc por átomos de aluminio o silicio. O defectos interfaciales por bordes de grano característico de recubrimientos poli-cristalinos.

La morfología de los recubrimientos se ve afectada por la adición de Si, por las variables la pulverización, al incrementar la cantidad de silicio 2.09, 2.88 at% se ve un incremento del espesor, y una disminución de la rugosidad, esto se debe a disminución del tamaño de grano en los recubrimientos esto se determinó por medio de Microscopia electrónica de barrido y AFM.

La adherencia de los recubrimientos disminuyo en cuanto aumenta la cantidad de silicio, esto pudo haber sido causa de los valores de temperatura utilizados durante la deposición, sin embargo, también hay que agregar que la adición de silicio aumenta las tensiones residuales de los recubrimientos, por lo tanto, buscar una coalescencia con el sustrato se vuelve más detallado.

Por último, se puede indicar que la cantidad de silicio afecta las propiedades del recubrimiento TiAlN, como su dureza, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, pero hay que tener en cuenta que la cantidad de silicio sobre los recubrimientos, no mejorara todas las propiedades a la vez, si no que se debe determinar la mejor microestructura para optimizarla por la técnica, y darle uso de acuerdo a una aplicación determinada.

6.2 Recomendaciones

- Las recomendaciones para futuros trabajos, se podría determinar la adición de una capa intermedia entre el sustrato y estos recubrimientos de alta dureza, para mejorar su adherencia y futura aplicación a nivel industrial.
- Es conveniente poder controlar la cantidad de Titanio y Aluminio con combinación de blanco que no permanezca constante, ya que se podrían buscar estequiometrias donde prime alguno de estos elementos.
- Contar con un sistema de rotación durante la elaboración de los recubrimientos en el porta-sustratos, ya que las propiedades de los recubrimientos serán más homogéneas.
- Es importante realizar caracterización superficial ya sea por espectroscopia XPS o Auger, para poder realizar un acercamiento a los enlaces presentes en los recubrimientos, esto con el fin de determinar si la estructura amorfa Si_3N_4 se encuentra presente en el recubrimiento el silicio solo se involucra de manera difusiva en la red.

- Realizar pruebas de biocompatibilidad, debido a que los resultados electroquímicos muestran una buena resistencia a corrosión, y a la poca pérdida de material en intervalos largos de tiempo. y de acuerdo a que es un recubrimiento puede tomar la forma de cualquier sustrato que sea utilizado.
- Caracterizar óptica y eléctricamente los recubrimientos para observar sus posibles utilidades en estos campos ya sea por la determinación del gap de los recubrimientos o técnica Van Der Pauw.

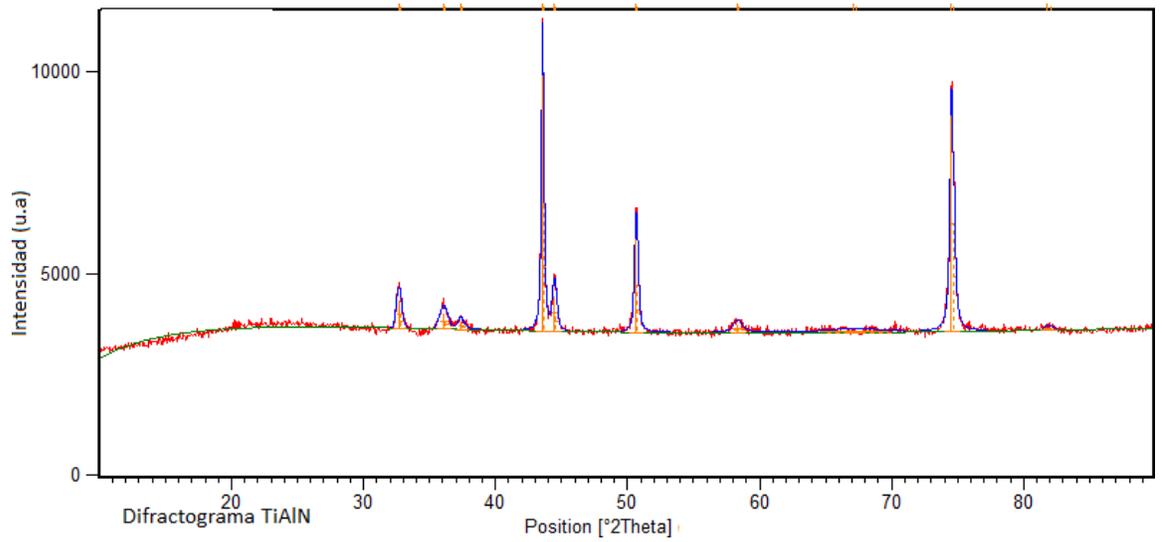
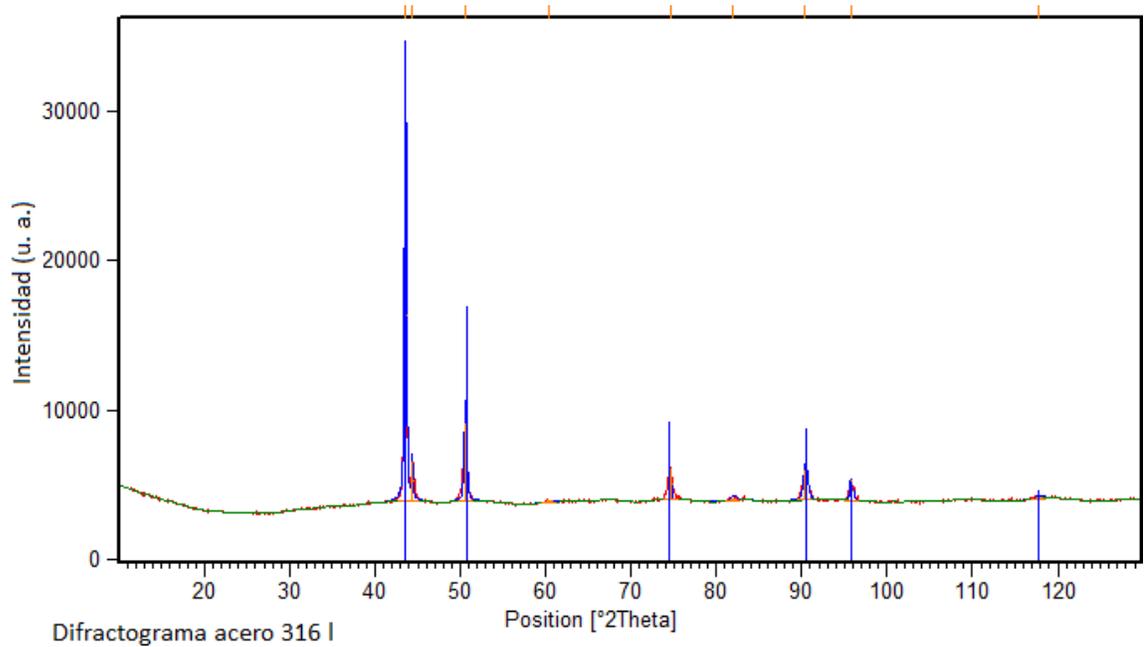
A. Anexo: Condiciones Descarga TiAIN

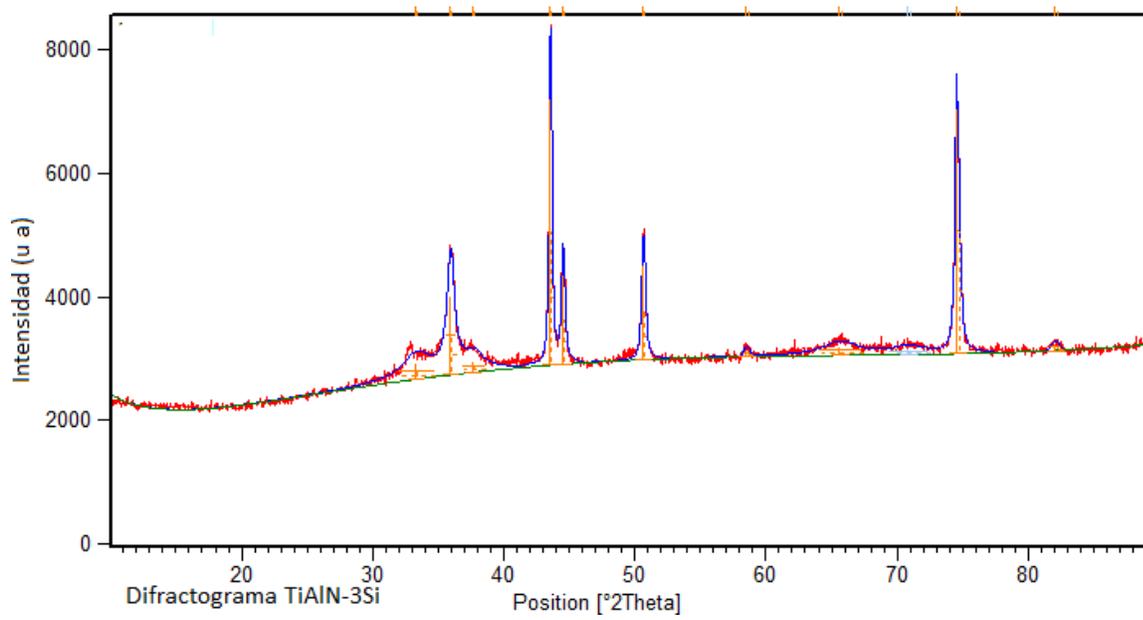
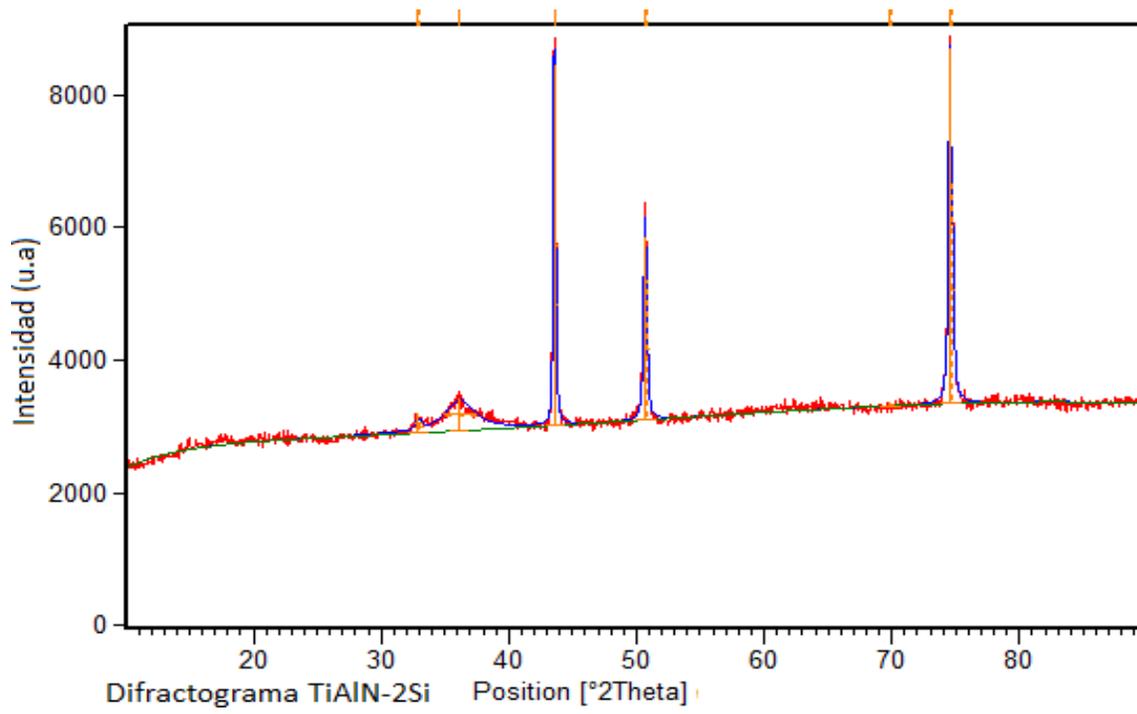
A continuación, se presentan las condiciones de la descarga utilizadas antes del diseño experimental, que sirvieron como paso para establecer las condiciones.

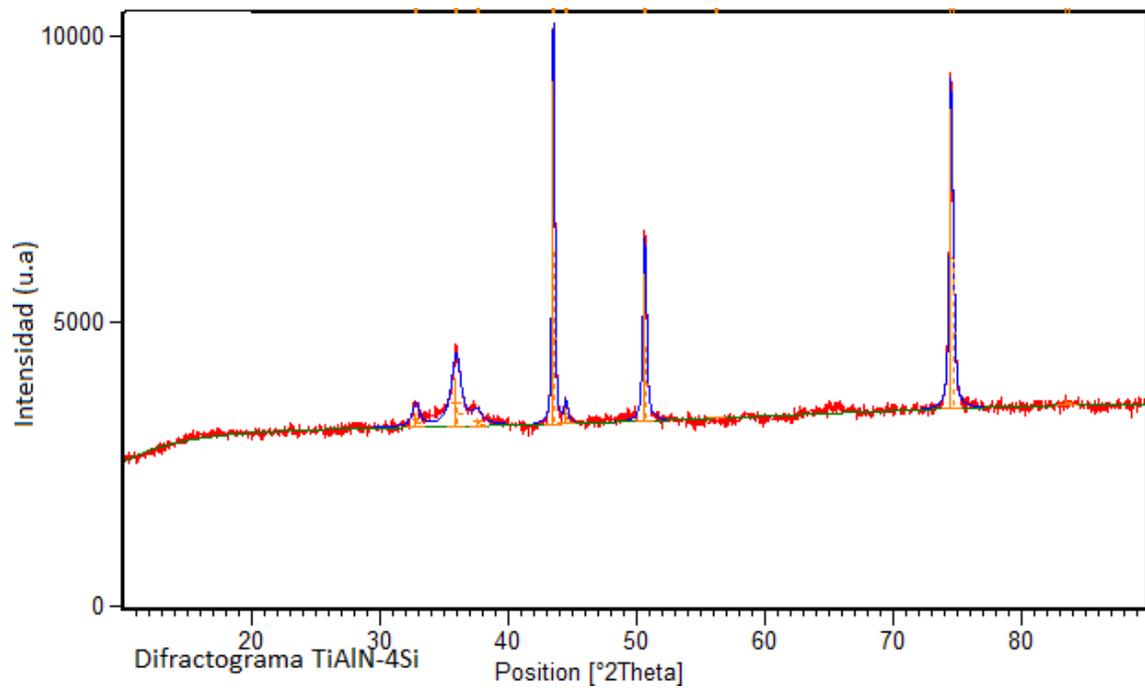
Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	14%N 65kpa 85,4 Ar 380Kpa	274	0,54~0,57	147	5X10-3	20	4,5
Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	20%N 40Kpa 80/Ar160Kpa	291~283	0,41~0,43	117	4,8X10-3	20	4,5
Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	40%N 80 Kpa 60%Ar 120Kpa	311~307	0,38	117	3,5X10-3	20	4,5
Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	20%N 40Kpa 80/Ar160Kpa	290	0,42~0,41	116	4,9X10-3 ~ 5X10-3	20	2,5

Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	14%N 65kpa 85,4 Ar 380Kpa	269	0,56	147	6,6X10-3	20	4,5
Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	40%N 80 Kpa 60%Ar 120Kpa	321~301	0,52	153	3,9X10-3	20	4,5
Blanco	Concentración/%N	voltaje /v	Corriente/A	Potencia/W	Presion Trabajo/mb ar	Tiempo/mi n	Distancia/cm
Titanio	20%N 40Kpa 80/Ar160Kpa	278	0,43	117	5,5X10-3	20	2,5

B. Anexo: Rayos x de las muestras y deconvoluciones.







C. Anexo: Valores circuito equivalente en el tiempo

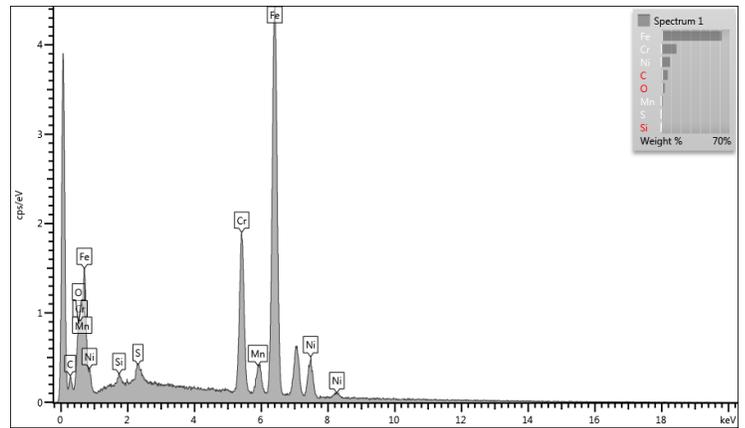
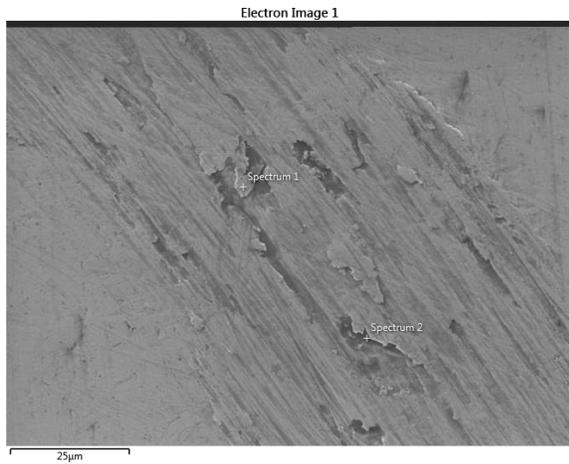
Muestra	Rsol(ohm)	nterfase(oh)	Rpor(ohm)	Ccor	n	Cc	m	RP	
316l	6,60E+01	1,25E+05	1,62E+05	3,69E-05	0,90	1,76E-05	0,88	2,86E+05	Circuito equivalente 0h
TiAIN	3,33E+01	2,24E+09	7,60E+01	1,41E-07	1,00	1,59E-06	0,63	2,24E+09	
TiAIN-2Si	5,22E+01	1,19E+07	4,78E+03	8,15E-08	1,00	1,20E-06	0,72	1,19E+07	
TiAIN-3Si	1,31E+02	2,99E+04	2,26E+10	9,65E-05	0,85	1,91E-06	0,71	2,26E+10	
TiAIN-4Si	93,17	1,12E+07	4,33E+03	1,44E-07	0,93	1,68E-06	0,74	1,12E+07	
Muestra	Rsol(ohm)	nterfase(oh)	Rpor(ohm)	Ccor	n	Cc	m	RP	
316l	69,16	4,79E+06	4,81E+05	2,18E-06	0,63	1,05E-05	0,91	5,27E+06	Circuito equivalente 24h
TiAIN	8,44E+01	3,98E+09	1,20E+02	1,00E-06	0,52	2,52E-07	0,96	3,98E+09	
TiAIN-2Si	61,52	1,98E+07	4,03E+03	7,84E-08	1,00	7,86E-07	0,75	1,98E+07	
TiAIN-3Si	139,8	3,51E+05	2,44E+10	2,36E-02	0,78	2,02E-06	0,71	2,44E+10	
TiAIN-4Si	97,37	8,04E+06	3,09E+03	1,79E-07	0,97	1,83E-06	0,74	8,04E+06	
Muestra	Rsol(ohm)	nterfase(oh)	Rpor(ohm)	Ccor	n	Cc	m	RP	
316l	66,25	5,27E+05	4,73E+06	2,29E-05	1,00	1,01E-05	0,90	5,25E+06	Circuito equivalente 48h
TiAIN	85,54	2,51E+09	1,55E+05	9,20E-07	0,56	4,05E-07	0,92	2,51E+09	
TiAIN-2Si	6,21E+01	2,57E+07	3,77E+03	8,94E-08	1,00	7,43E-07	0,76	2,57E+07	
TiAIN-3Si	142,80	2,14E+07	1,63E+11	2,90E-02	0,00	2,01E-06	0,72	1,63E+11	
TiAIN-4Si	9,52E+01	8,70E+06	2,87E+03	1,61E-07	1,00	1,84E-06	0,74	8,71E+06	
Muestra	Rsol(ohm)	nterfase(oh)	Rpor(ohm)	Ccor	n	Cc	m	RP	
316l	7,19E+01	8,75E+01	5,62E+06	2,41E-04	0,02	9,63E-06	0,90	5,62E+06	Circuito equivalente 72h
TiAIN	8,44E+01	3,98E+09	1,20E+02	1,00E-06	0,52	2,52E-07	0,96	3,98E+09	
TiAIN-2Si	5,79E+01	1,26E+07	4,03E+03	1,15E-07	1,00	9,93E-07	0,73	1,26E+07	
TiAIN-3Si	1,40E+02	1,15E+01	4,54E+10	2,05E-10	0,00	1,95E-06	0,72	4,54E+10	
TiAIN-4Si	9,88E+01	1,01E+07	2,71E+03	1,68E-07	1,00	1,79E-06	0,74	1,01E+07	

D. Anexo: Obtención tasa de desgaste

r=3mm		316l	TiAlN	TiAlN-2Si	TiAlN-3Si	TiAlN-4Si
R=2,6mm	d1	0,120	0,135	0,068	0,073	0,036
d= ancho de la pista	d2	0,225	0,109	0,045	0,049	0,042
	d3	0,197	0,137	0,050	0,058	0,043
	d4	0,163	0,077	0,064	0,064	0,039
v=5mm/s	d5	0,207	0,057	0,071	0,049	0,036
t=30s	d6	0,204	0,123	0,059	0,053	0,053
	d7	0,205	0,125	0,054	0,062	0,044
	d8	0,161	0,115	0,110	0,060	0,056
Fuerza = 1N	d9	0,186	0,157	0,057	0,052	0,061
	d10	0,180	0,090	0,087	0,065	0,042
Promedio		0,185	0,124	0,069	0,057	0,042
Desviación estandar		0,030	0,032	0,017	0,008	0,009
Tasa de desgaste		2,54973975	1,71563289	0,94911525	0,79125217	0,58284205

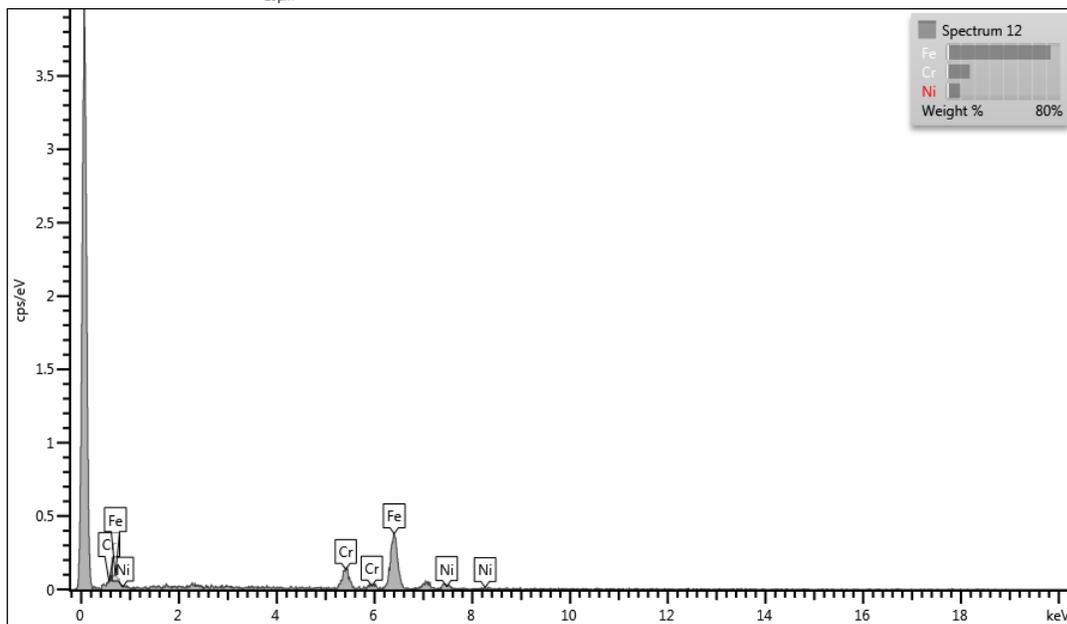
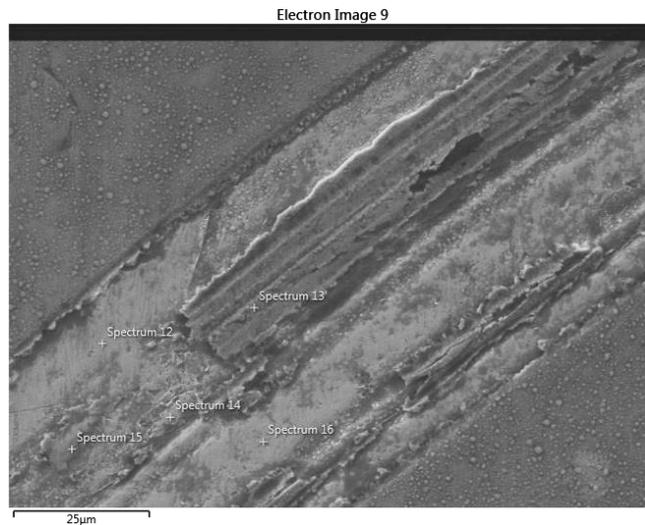
E. Resultado EDS pistas de desgaste

Sustrato 316l

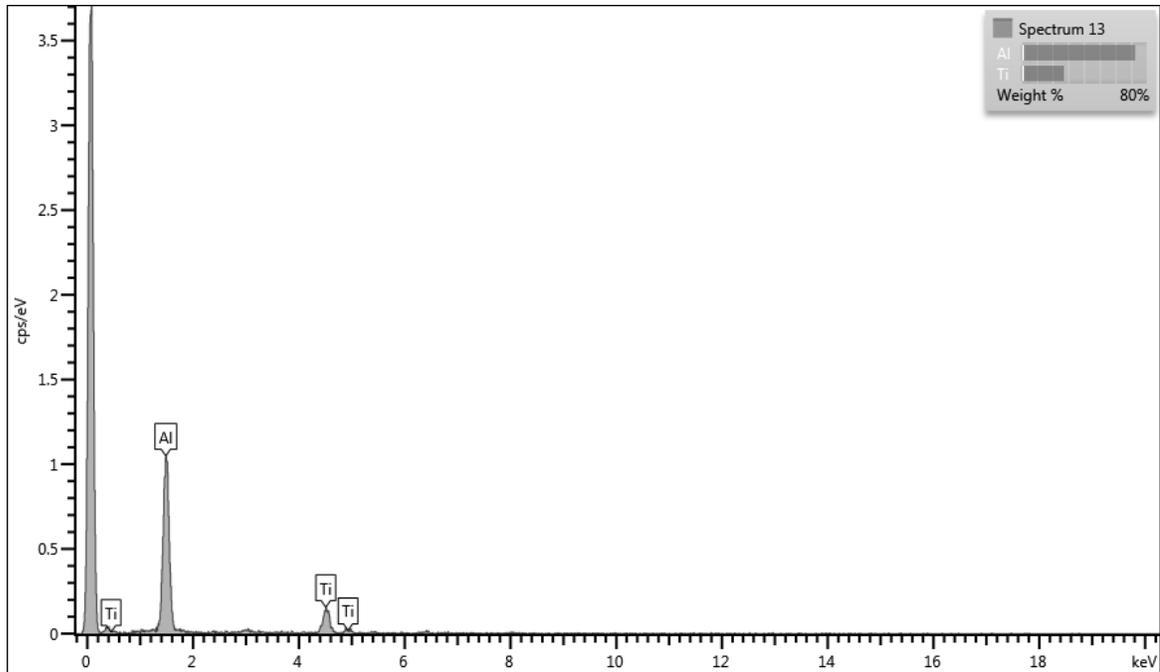


Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
C	K series	1.46	0.01462	6.68	1.06	C Vit	Yes	
O	K series	5.53	0.01862	3.78	0.91	SiO2	Yes	
Si	K series	0.41	0.00325	0.57	0.06	SiO2	Yes	
S	K series	0.69	0.00592	0.71	0.07	FeS2	Yes	
Cr	K series	18.87	0.18872	15.67	0.28	Cr	Yes	
Mn	K series	1.64	0.01638	1.56	0.14	Mn	Yes	
Fe	K series	64.62	0.64624	61.94	0.94	Fe	Yes	
Ni	K series	8.78	0.08782	9.09	0.24	Ni	Yes	
Total:				100.00				

Recubrimiento TiAlN



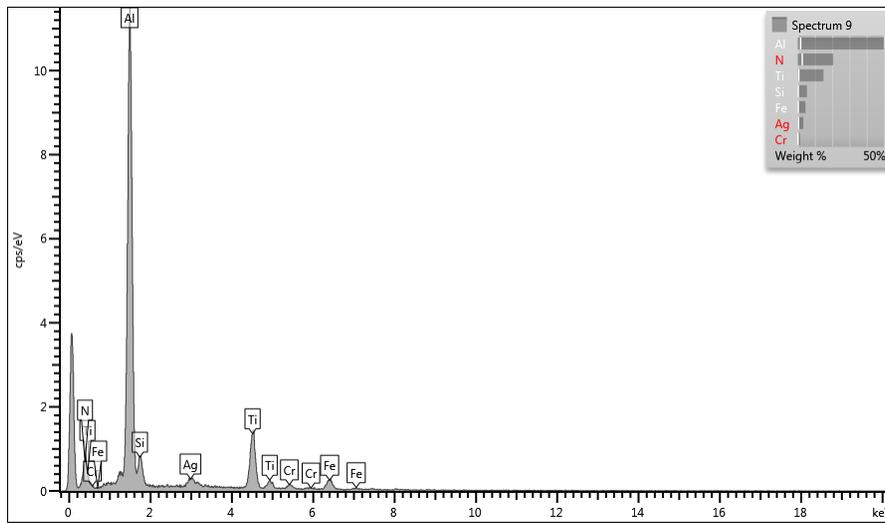
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
Cr	K series	7.51	0.07515	16.74	1.05	Cr	Yes	
Fe	K series	28.09	0.28092	73.14	1.53	Fe	Yes	
Ni	K series	3.55	0.03554	10.12	1.38	Ni	Yes	
Total:				100.00				



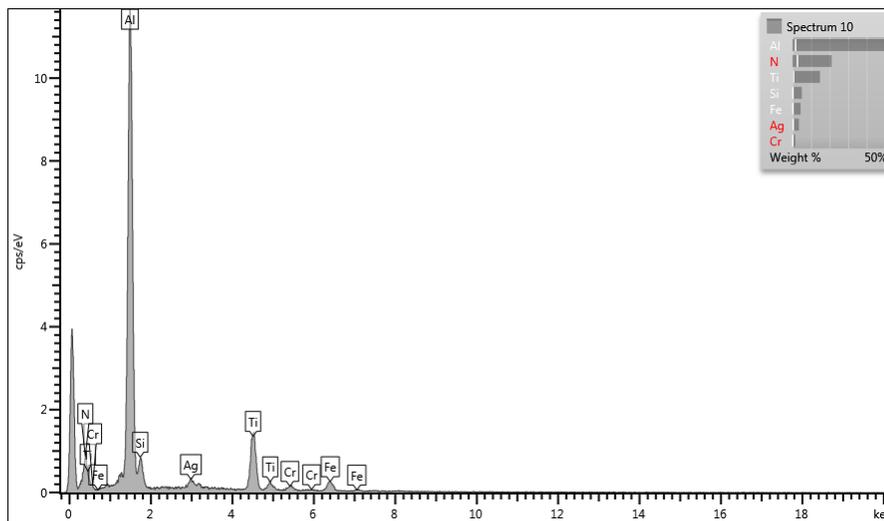
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
Al	K series	20.37	0.14628	72.72	1.31	Al ₂ O ₃	Yes	
Ti	K series	5.88	0.05877	27.28	1.31	Ti	Yes	
Total:				100.00				

Recubrimiento TiAlN-2Si

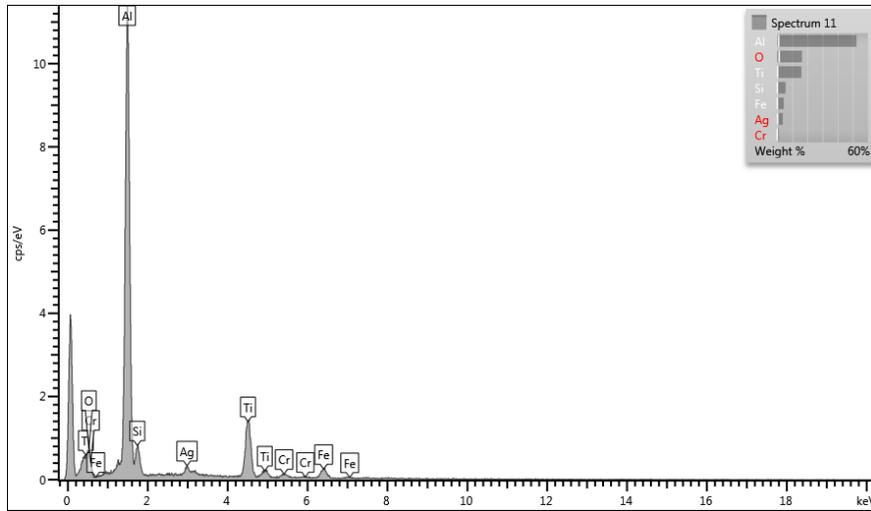




Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
N	K series	21.13	0.03763	20.56	2.65	BN	Yes	
Al	K series	45.00	0.32320	49.92	1.71	Al ₂ O ₃	Yes	
Si	K series	2.79	0.02210	5.33	0.30	SiO ₂	Yes	
Ti	K series	11.36	0.11361	14.99	0.58	Ti	Yes	
Cr	K series	1.05	0.01050	1.40	0.18	Cr	Yes	
Fe	K series	3.43	0.03434	4.51	0.30	Fe	Yes	
Ag	L series	2.24	0.02241	3.30	0.44	Ag	Yes	
Total:				100.00				

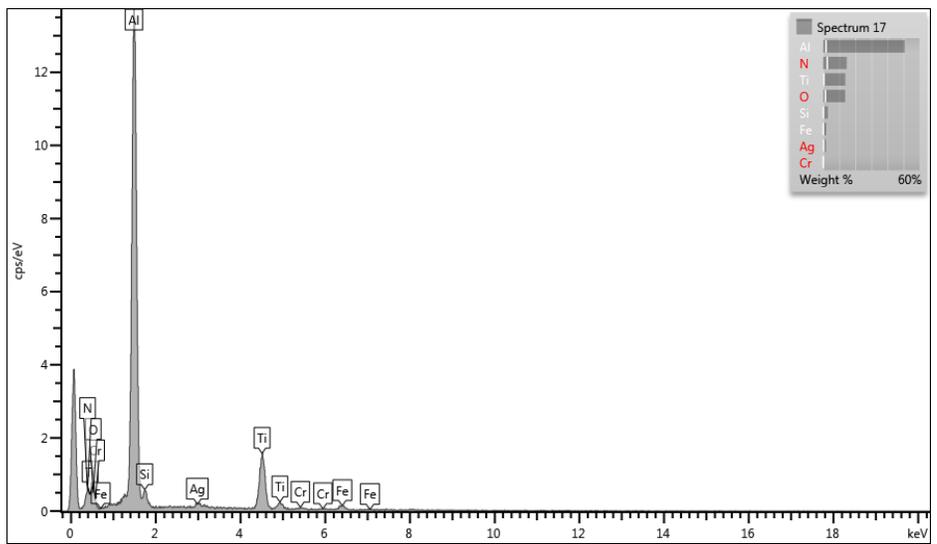


Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
N	K series	22.21	0.03954	21.18	2.66	BN	Yes	
Al	K series	45.08	0.32375	49.54	1.71	Al2O3	Yes	
Si	K series	2.66	0.02111	5.02	0.29	SiO2	Yes	
Ti	K series	11.40	0.11397	14.86	0.57	Ti	Yes	
Cr	K series	1.16	0.01156	1.52	0.18	Cr	Yes	
Fe	K series	3.38	0.03378	4.38	0.29	Fe	Yes	
Ag	L series	2.40	0.02404	3.49	0.42	Ag	Yes	
Total:				100.00				



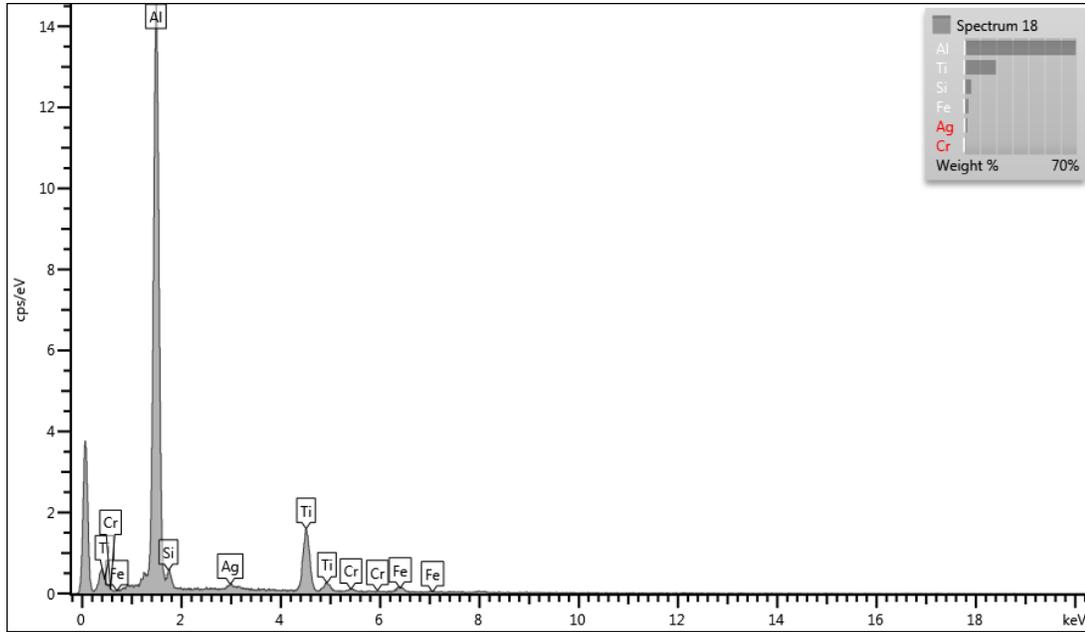
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	7.46	0.02510	16.45	1.47	SiO2	Yes	
Al	K series	43.81	0.31463	52.40	1.01	Al2O3	Yes	
Si	K series	2.73	0.02165	5.68	0.27	SiO2	Yes	
Ti	K series	11.55	0.11546	16.02	0.41	Ti	Yes	
Cr	K series	0.86	0.00856	1.20	0.18	Cr	Yes	
Fe	K series	3.23	0.03232	4.44	0.28	Fe	Yes	
Ag	L series	2.44	0.02444	3.81	0.44	Ag	Yes	
Total:				100.00				

Recubrimiento TiAlN-3Si

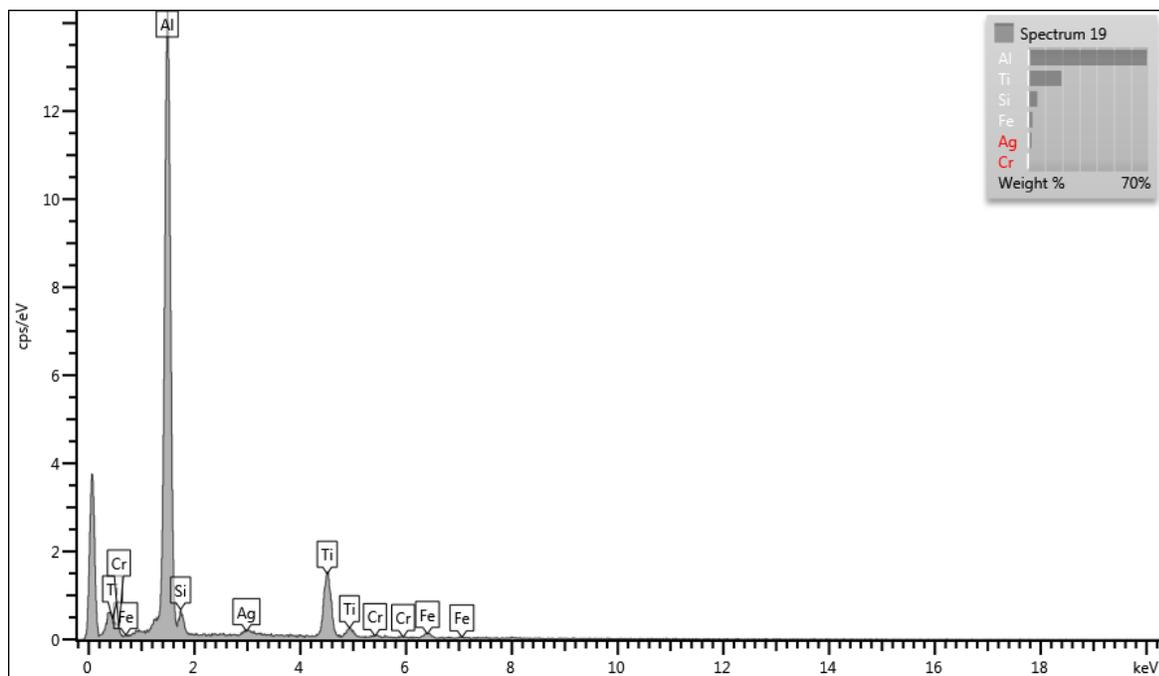


Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
N	K series	17.89	0.03184	14.70	2.54	BN	Yes	
O	K series	6.14	0.02066	13.72	1.43	SiO2	Yes	
Al	K series	51.28	0.36833	50.76	1.74	Al2O3	Yes	
Si	K series	1.70	0.01346	2.96	0.21	SiO2	Yes	

Ti	K series	11.55	0.11547	13.75	0.52	Ti	Yes	
Cr	K series	0.37	0.00369	0.44	0.13	Cr	Yes	
Fe	K series	1.62	0.01616	1.91	0.19	Fe	Yes	
Ag	L series	1.33	0.01325	1.75	0.31	Ag	Yes	
Total:				100.00				



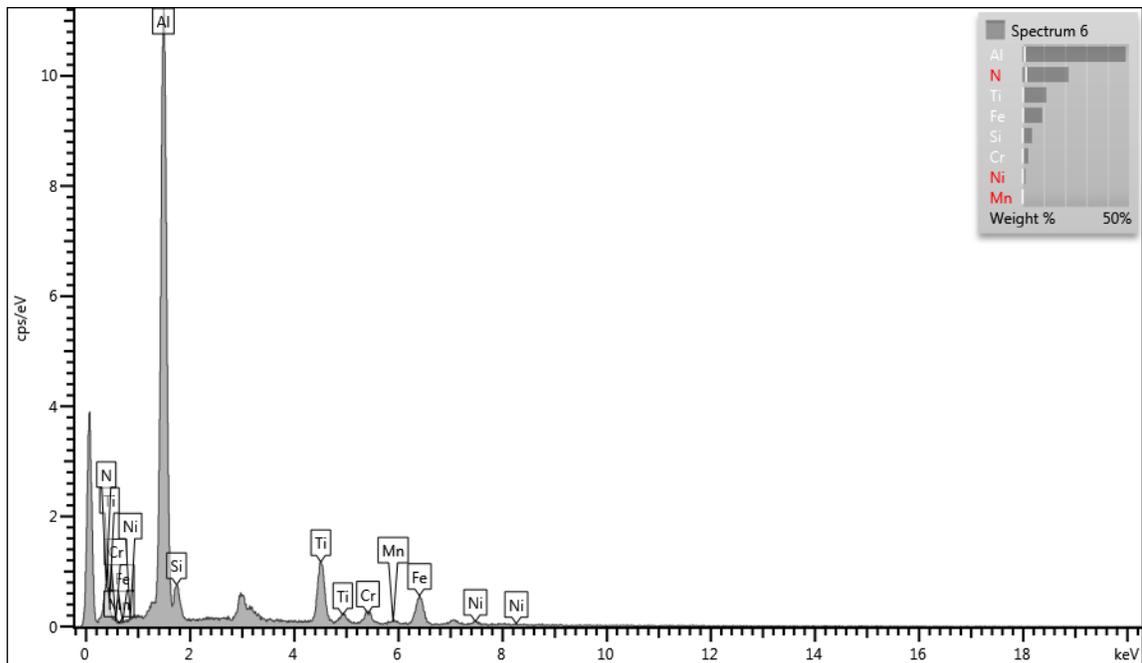
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
Al	K series	51.98	0.37337	69.28	0.54	Al2O3	Yes	
Si	K series	1.62	0.01281	4.65	0.29	SiO2	Yes	
Ti	K series	11.62	0.11624	19.97	0.35	Ti	Yes	
Cr	K series	0.53	0.00531	0.93	0.19	Cr	Yes	
Fe	K series	1.70	0.01705	2.89	0.26	Fe	Yes	
Ag	L series	1.15	0.01146	2.28	0.46	Ag	Yes	
Total:				100.00				



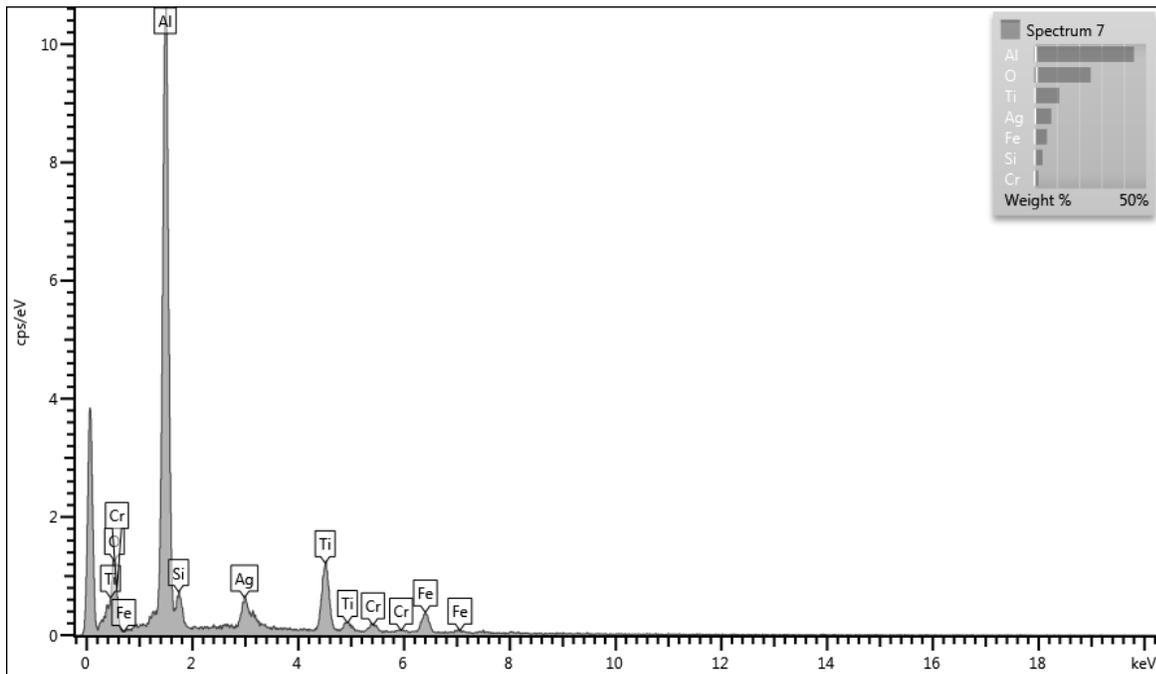
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
N	K series	17.89	0.03184	14.70	2.54	BN	Yes	
O	K series	6.14	0.02066	13.72	1.43	SiO2	Yes	
Al	K series	51.28	0.36833	50.76	1.74	Al2O3	Yes	
Si	K series	1.70	0.01346	2.96	0.21	SiO2	Yes	
Ti	K series	11.55	0.11547	13.75	0.52	Ti	Yes	
Cr	K series	0.37	0.00369	0.44	0.13	Cr	Yes	
Fe	K series	1.62	0.01616	1.91	0.19	Fe	Yes	
Ag	L series	1.33	0.01325	1.75	0.31	Ag	Yes	
Total:				100.00				

Recubrimiento TiAlN-4Si

Electron Image 5

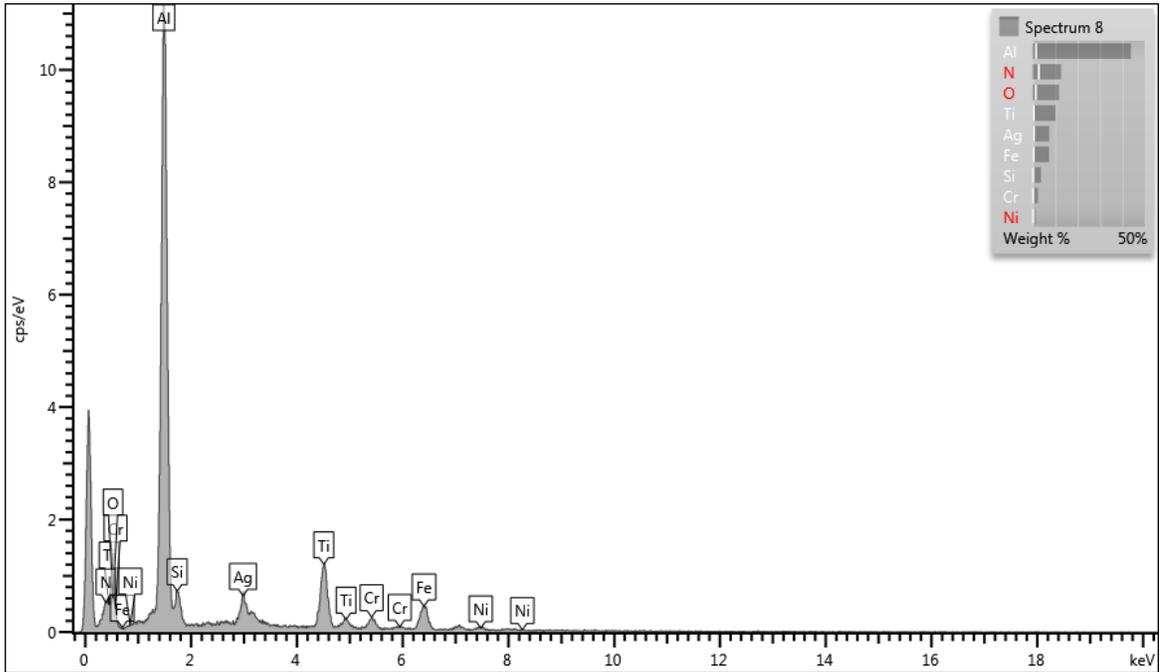


Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
N	K series	24.32	0.04330	21.64	1.79	BN	Yes	
Al	K series	42.27	0.30360	48.41	1.16	Al2O3	Yes	
Si	K series	2.39	0.01897	4.54	0.24	SiO2	Yes	
Ti	K series	8.94	0.08939	11.28	0.36	Ti	Yes	
Cr	K series	2.19	0.02186	2.77	0.20	Cr	Yes	
Mn	K series	0.44	0.00437	0.57	0.18	Mn	Yes	
Fe	K series	7.38	0.07379	9.36	0.37	Fe	Yes	
Ni	K series	1.14	0.01141	1.44	0.24	Ni	Yes	
Total:				100.00				



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	15.25	0.05133	25.26	1.16	SiO2	Yes	
Al	K series	40.26	0.28917	44.59	0.77	Al2O3	Yes	
Si	K series	2.19	0.01732	3.75	0.21	SiO2	Yes	
Ti	K series	9.27	0.09270	11.19	0.30	Ti	Yes	

Cr	K series	1.51	0.01514	1.82	0.17	Cr	Yes	
Fe	K series	4.85	0.04848	5.74	0.27	Fe	Yes	
Ag	L series	5.80	0.05800	7.65	0.47	Ag	Yes	
Total:				100.00				



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
N	K series	15.24	0.02713	12.62	2.76	BN	Yes	
O	K series	5.88	0.01978	11.72	1.39	SiO2	Yes	
Al	K series	41.39	0.29726	43.75	1.57	Al2O3	Yes	
Si	K series	2.22	0.01758	3.60	0.22	SiO2	Yes	
Ti	K series	8.95	0.08951	10.22	0.43	Ti	Yes	
Cr	K series	2.05	0.02048	2.32	0.19	Cr	Yes	
Fe	K series	6.46	0.06459	7.24	0.36	Fe	Yes	
Ni	K series	1.04	0.01043	1.15	0.21	Ni	Yes	
Ag	L series	5.92	0.05915	7.39	0.50	Ag	Yes	
Total:				100.00				

7. Bibliografía

- [1] V. K. Sarin, *Comprehensive Hard Materials Vol I*, Elsevier. Boston, MA: 2014, 2014.
- [2] H. C. B. Ñ, B. Deepthi, and K. S. Rajam, "Deposition and characterization of TiAlN / Si₃N₄ superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering," vol. 81, pp. 479–488, 2006.
- [3] J. C. Oliveira, A. Manaia, and A. Cavaleiro, "Hard amorphous Ti-Al-N coatings deposited by sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 5032–5038, 2008.
- [4] S. po Wam, "Struture Characterization and Mechanical Properties of Industrial PVD-TiAlN Coatings," *Run Run Shaw Libr. Copyr.*, p. 269, 2005.
- [5] L. Velasco, J. J. Olaya, and S. E. Rodil, "Effect of Si addition on the structure and corrosion behavior of NbN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 2, pp. 1–10, 2016.
- [6] A. Miletić, P. Panjan, B. Škorić, M. Čekada, G. Dražič, and J. Kovač, "Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti-Al-Si-N coatings deposited by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 241, pp. 105–111, 2014.
- [7] Y. H. Yoo, D. P. Le, J. G. Kim, S. K. Kim, and P. Van Vinh, "Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 11, pp. 3544–3548, 2008.
- [8] S. Q. Wang *et al.*, "Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N coating," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 593–596, 2010.
- [9] K. A. Kuptsov, P. V. Kiryukhantsev-korneev, A. N. Sheveyko, and D. V. Shtansky, "Surface & Coatings Technology Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 216, pp. 273–281, 2013.
- [10] M. Pfeiler, J. Zechner, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, and M. Kathrein, "Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 20–21, pp. 3104–3110, 2009.
- [11] D. M. Devia Narvaez, H. Duque-Sanchez, and F. Mesa, "Behavior of coated forming tools with TiAlN coatings grown by Triode Magnetron Sputtering," *Dyna*,

- vol. 82, no. 193, pp. 110–116, 2015.
- [12] J. J. Olaya, D. M. Marulanda, S. E. Rodil, and B. Bhushan, “Propiedades mecánicas de nitruros metálicos depositados con UBM: Tecnología eficiente y ambientalmente limpia,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 55, no. 6, pp. 425–431, 2009.
- [13] D. Garcia, U. Piratoba, and A. Mariño, “Recubrimientos de (Ti,Al)N sobre Acero AISI 4140 por Sputtering Reactivo,” *Dyna*, no. 152, p. 181, 182, 183, 184 y 185, 2007.
- [14] F. Correa, C. A. Rincon, and J. C. Caicedo, “Faber Correa 1 , Carlos A. Rincon 2 , Gilberto Bejarano G 3 ., J. C. Caicedo 3,” vol. 39, no. 2, pp. 597–601, 2007.
- [15] Y. Lizbeth, C. Godoy, S. Elizabeth, and R. Posada, “Corrosion resistance of transition metal nitride films deposited on AISI M2 steel,” no. June 2012, 2014.
- [16] F. Quesada and Á. Mariño, “Recubrimientos de TiAlN sobre acero ASTM A36 por el proceso de sputtering reactivo RF TiAlN films on ASTM A36 steel for sputtering reactive process RF,” pp. 107–114, 2006.
- [17] J. J. Olaya, U. Piratoba, and S. E. Rodil, “RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CrN DEPOSITADOS POR PVD CON UBM: TECNOLOGÍA EFICIENTE Y AMBIENTALMENTE LIMPIA,” vol. 31, no. 1, pp. 44–51, 2011.
- [18] A. Trujillo, O; Arango, Y; Devia, “REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 39, No. 1, 2007 DEPOSICION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE TiZrN MEDIANTE LA TECNICA DE ARCO PULSADO O. Trujillo, Y. C. Arango, A. Devia.,” *Rev. Colomb. Fis.*, vol. 39, no. 1, pp. 135–139, 2007.
- [19] L. Hultman *et al.*, “Transmission electron microscopy studies of microstructural evolution, defect structure, and phase transitions in polycrystalline and epitaxial Ti_{1-x}Al_xN and TiN films grown by reactive magnetron sputter deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 205, no. 2, pp. 153–164, 1991.
- [20] T. Ikeda and S. Satoh, “Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method,” *Thin Solid Films*, vol. 195, no. 1–2, pp. 99–110, 1991.
- [21] A. L. Ivanwsky and U. Branch, “INTERATOMIC INTERACTIONS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NaCl-TYPE Ti_xAl_{1-x}N_y,” pp. 2–5, 1993.
- [22] O. Knotek, M. Atzor, A. Barimani, and F. Jungblut, “Development of low temperature ternary coatings for high wear resistance,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 21–28, 1990.
- [23] T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser, and J. Ebberink, “The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 48, no. 2, pp. 175–178, 1991.
- [24] S. Sobue *et al.*, *Metastable Phase Formation in Al alloy/TiN/Ti/Si Systems*. Elsevier

- B.V., 1994.
- [25] F. C. Stedile, F. L. Freire Jr, W. H. Schreiner, and I. J. R. Baumvol, "Characterisation of titanium-aluminium nitride thin films by ion beam techniques and X-ray diffraction," *Vacuum*, vol. 45, no. 4, pp. 441–446, 1994.
- [26] B. Shew and J. Huang, "The effects of nitrogen flow on reactively sputtered Ti-Al-N films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 71, pp. 30–36, 1995.
- [27] E. J. Bienk, H. Reitz, and N. J. Mikkelsen, "Wear and friction properties of hard PVD coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76–77, pp. 475–480, 1995.
- [28] J. Musil, "Hard nanostructured and nanocomposite thin films," *3rd Mikkeli Int. Ind. Coatings Semin.*, no. i, 2006.
- [29] P. Karvankova, M. G. J. Veprek-Heijman, D. Azinovic, and S. Veprek, "Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 9, pp. 2978–2989, 2006.
- [30] L. Chen, Y. Du, S. Q. Wang, A. J. Wang, and H. H. Xu, "Mechanical properties and microstructural evolution of TiN coatings alloyed with Al and Si," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 502, no. 1–2, pp. 139–143, 2009.
- [31] I. Bertóti, "Characterization of nitride coatings by XPS," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 151–152, pp. 194–203, 2002.
- [32] S. Carvalho *et al.*, "Microstructure, mechanical properties and cutting performance of superhard (Ti,Si,Al)N nanocomposite films grown by d.c. reactive magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177–178, pp. 459–468, 2004.
- [33] S. Veprek, H. D. Männling, M. Jilek, and P. Holubar, "Avoiding the high-temperature decomposition and softening of (Al_{1-x}Ti_x)N coatings by the formation of stable superhard nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ nanocomposite," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 366, no. 1, pp. 202–205, 2004.
- [34] I. W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C. G. Park, and K. H. Kim, "Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system," *Thin Solid Films*, vol. 447–448, no. 3, pp. 443–448, 2004.
- [35] J. Musil and H. Hruby, "Superhard nanocomposite Ti_{1.2}xAl_xN₂ films prepared by magnetron sputtering," vol. 365, pp. 104–109, 2000.
- [36] L. Chen, Y. Du, A. J. Wang, S. Q. Wang, and S. Z. Zhou, "Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials Effect of Al content on microstructure and mechanical properties of Ti – Al – Si – N nanocomposite coatings," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 718–721, 2009.
- [37] N. Jiang, Y. G. Shen, H. J. Zhang, S. N. Bao, and X. Y. Hou, "Superhard nanocomposite Ti-Al-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 135, no. 1, pp.

- 1–9, 2006.
- [38] H. Gleiter, “Nanocrystalline materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 223–315, 1989.
- [39] K. A. Kuptsov, P. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, and D. V. Shtansky, “Structural transformations in TiAlSiCN coatings in the temperature range 900–1600??c,” *Acta Mater.*, vol. 83, pp. 408–418, 2015.
- [40] P. H. Mayrhofer *et al.*, “Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 10, pp. 2049–2051, 2003.
- [41] H. C. Barshilia, M. Ghosh, Shashidhara, R. Ramakrishna, and K. S. Rajam, “Deposition and characterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 21, pp. 6420–6426, 2010.
- [42] S. Veprek and M. J. G. Veprek-Heijman, “Industrial applications of superhard nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 21, pp. 5063–5073, 2008.
- [43] S. Wilson and A. T. Alpas, “Tribo-layer formation during sliding wear of TiN coatings,” vol. 245, no. November 1999, pp. 223–229, 2000.
- [44] J. Takadom and D. Mairey, “The Wear Characteristics of Silicon Nitride,” vol. 18, pp. 553–556, 1998.
- [45] C. Chang, W. Chen, P. Tsai, W. Ho, and D. Wang, “Characteristics and performance of TiSiN / TiAlN multilayers coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation,” vol. 202, pp. 987–992, 2007.
- [46] N. D. Nam, M. Vaka, and N. Tran Hung, “Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN-coated 316L stainless steel in simulated proton exchange membrane fuel cell environment,” *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 240–245, 2014.
- [47] Y. C. Chan, H. W. Chen, P. S. Chao, J. G. Duh, and J. W. Lee, “Microstructure control in TiAlN/SiNx multilayers with appropriate thickness ratios for improvement of hardness and anti-corrosion characteristics,” *Vacuum*, vol. 87, pp. 195–199, 2013.
- [48] D. Turcio-Ortega, S. E. Rodil, and S. Muhl, “Corrosion behavior of amorphous carbon deposit in 0.89% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 1360–1368, 2009.
- [49] M. Flores, S. Muhl, and E. Andrade, “The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 433, no. 1–2 SPEC., pp. 217–223, 2003.
- [50] J. M. Albella, *Laminas Delgadas Y Recubrimientos Preparacion, propiedades y aplicaciones*. Madrid 2003: CSIC, 2003.

- [51] K. Holmberg and A. Mathews, "Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions," *Thin Solid Films*, vol. 253, no. 1–2, pp. 173–178, 1994.
- [52] C. Brechinac, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer. Paris: Springer.
- [53] H. Holleck, "Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 43–44, no. PART 1, pp. 245–258, 1990.
- [54] H. Holleck, "Material selection for hard coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, no. 6, p. 2661, 1986.
- [55] B. R. Riedel and R. Riedel, "Materials harder than diamond?," *Adv. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 759–761, 1992.
- [56] J. Patscheider, "Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection," *MRS Bull.*, vol. 28, no. 3, pp. 180–183, 2003.
- [57] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. Van der Mullen, "Gas discharge plasmas and their applications," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 4, pp. 609–658, 2002.
- [58] E. Bultinck and P. D. A. Bogaerts, "Numerical simulation of a magnetron discharge utilized for the reactive sputter deposition of titanium nitride and oxide layers," *Dep. Chemie*, vol. PhD, pp. 1–203, 2009.
- [59] P. Kofstad and R. Bredesen, "High temperature corrosion in SOFC environments," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1–3, pp. 69–75, 1992.
- [60] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. 2005.
- [61] R. O. Kuehl, *Diseños con superficie de respuesta*. 2001.
- [62] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. 2011.
- [63] M. Fontana, *Corrosion engineering*, Tercera., vol. 1. Ohio, 1978.
- [64] J. J. D. G. fonso José Vázquez Vaamonde, J. J. de Damborenea, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, CSIC. Madrid: RAYCAR impresores, 2001.
- [65] Q. P. Nayuri and R. Peláez, "" EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS BIOCOMPATIBLES "," 2015.
- [66] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 2002.
- [67] J. Vasquez, "EMPLEO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES. APLICACIÓN A UNA ALEACIÓN BIOMÉDICA DE Co-Cr-Mo." Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2007.
- [68] N. Sekar and R. P. Ramasamy, "Electrochemical Impedance Spectroscopy for

- Microbial Fuel Cell Characterization,” *J. Microb. Biochem. Technol.*, vol. S6, no. July 2013, pp. 1–14, 2013.
- [69] K. Jüttner, “Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces,” *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1501–1508, 1990.
- [70] C. D. E. P. Em and C. E. Engenharia, “Estudos Eletroquímicos do aço AISI 403 em meios salinos simulando a Corrosão em Palhetas de Turbinas a Vapor DENISE SANTANA PACHECO,” 2008.
- [71] A. John R. Scully, David C. Silverman and M. W. Kendig, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, no. January 1993. 1993.
- [72] J. J. Olaya, Y. Chipatecua, and S. Rodil, “Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos de Nitruros Metálicos Depositados sobre Acero AISI M2,” *Ing. y Desarro.*, vol. 30, no. 1, p. 63 y 64, 2012.
- [73] A. Rizzo *et al.*, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Springer., vol. 18, no. November. Ohio: Springer, 2011.
- [74] L. A. Ardila Rodríguez, “Resistencia al desgaste de recubrimientos Bi/NbC producidos con el sistema sputtering con magnetron desbalanceado,” p. 185, 2013.
- [75] J. V. Koleske, “Mechanical Properties of Solid Coatings,” *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 1–15, 2001.
- [76] R. F. Bunshah, *HANDBOOK OF HARD COATINGS Deposition Technologies , Properties and.* 2001.
- [77] S. H. Materials, *Comprehensive Hard Materials Vol III*, Elsevier. Boston, MA, 2014.
- [78] a O. Sergici and X. N. Randall, “Scratch Testing of Coatings.(TECH SPOTLIGHT),” *Adv. Mater. Process.*, no. April, pp. 41–43, 2006.
- [79] J.Schmit, “An introduction to non-contact surface metrology,” 2013.
- [80] “bragg @ hyperphysics.phy-astr.gsu.edu.” .
- [81] J. Jimenez, “Diseños experimentales,” *Model. Exp.*, p. 4, 2012.
- [82] D. C. Montgomery, “Diseño Y Analisis de Experimentos.” Editorial Limusa, Arizona, p. 692, 2004.
- [83] O. Castejón, *Diseño y análisis de experimentos con statistix.* 2011.
- [84] R. Zas, “Autocorrelación espacial y el diseño y análisis de experimentos,” *Introd. al Análisis Espac. Datos en Ecol. y Ciencias Ambient. Métodos y Apl.*, pp. 541–590, 2008.

- [85] A. . Fallis, *Elementos de diseño de experimentos*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [86] R. Zas, "Consecuencias de la estructura espacial de los datos en el diseño y análisis de experimentos en campo," *Ecosistemas*, vol. 3, no. 3, pp. 1–8, 2006.
- [87] D. Monzón and D. Monzón Paiva, "Introducción al diseño de experimentos," *Rev. la Fac. Agron. la Univ. Cent. Venez.*, no. Alcance 34, p. 167 p., 1992.
- [88] "e2ccf15e9c64f8a044f3f4f10e3d82e2a6ff8be5 @ support.minitab.com." .
- [89] J. Melorose *et al.*, "Los Cuadros Más Importantes Y Significativos," *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, vol. 1, p. 1–20; Creación:2010; Recuperado:10 mayo 2015, 2015.
- [90] "cap4-7 @ www.ub.edu." .
- [91] D. Sodio, D. Sodio, and M. Base, "Aleación 316-317," vol. 56, no. 2.
- [92] "monocristalino @ autosolar.es." .
- [93] K. J. Lesker Company, "Practical Process Tips - Sputtering," *Lesker Tech*, vol. 7, pp. 1–4, 2010.
- [94] B.-Y. Shew, J.-L. Huang, and D.-F. Lii, "Effects of r.f. bias and nitrogen flow rates on the reactive sputtering of TiAlN films," *Thin Solid Films*, vol. 293, no. 1–2, pp. 212–219, 1997.
- [95] J. T. Chen *et al.*, "Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering," vol. 472, pp. 91–96, 2009.
- [96] L. Marques, S. Carvalho, F. Vaz, M. M. D. Ramos, and L. Rebouta, "ab-initio Study of the properties of Ti 1 Å x Å y Si x Al y N solid solution," *Vaccum*, vol. 83, no. 10, pp. 1240–1243, 2009.
- [97] S. Carvalho, L. Rebouta, a Cavaleiro, L. a Rocha, J. Gomes, and E. Alves, "Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti , Si , Al) N coatings," *Thin Solid Films*, vol. 399, pp. 391–396, 2001.
- [98] A. M. Baró *et al.*, "Characterization of surface roughness in titanium dental implants measured with scanning tunnelling microscopy at atmospheric pressure," *Biomaterials*, vol. 7, no. 6, pp. 463–466, 1986.
- [99] O. Instructions, "Nanosurf Easyscan 2 AFM."
- [100] S. R. Bradbury *et al.*, "Response surface application for estimating failure time and other creep properties using the Small Punch Creep Test," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 49–58, 2014.
- [101] R. Wuhrer, W. Y. Yeung, M. R. Phillips, and G. McCredie, "Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminium nitride thin films: effect of aluminium content on coating," *Thin Solid Films*, vol. 290–291, no. 1996, pp. 339–

- 342, 1996.
- [102] L. A. A. Rodríguez, J. J. O. Flórez, and J. M. A. Osorio, "Resistencia a la corrosión de recubrimientos de NbC sobre acero AISI 316L depositados por UMB/Corrosion resistance of NbC coatings on AISI 316L steel deposited with UBM," *Ingeniare Rev. Chil. Ing.*, vol. 22, no. 3, pp. 445–454, 2014.
- [103] Y. Zhong *et al.*, "Additive manufacturing of 316L stainless steel by electron beam melting for nuclear fusion applications," *J. Nucl. Mater.*, vol. 486, no. January, pp. 234–245, 2017.
- [104] A. Dudek, A. Wronska, and L. Adamczyk, "Surface remelting of 316 L+434 L sintered steel: microstructure and corrosion resistance," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. May, pp. 2973–2981, 2014.
- [105] E. K. Tentardini, C. Kwietniewski, F. Perini, E. Blando, R. Hübler, and I. J. R. Baumvol, "Surface & Coatings Technology Deposition and characterization of non-isostructural," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, no. 9, pp. 1176–1181, 2009.
- [106] C. Fernandes *et al.*, "Effect of the microstructure on the cutting performance of superhard (Ti,Si,Al)N nanocomposite films," *Vacuum*, vol. 82, no. 12, pp. 1470–1474, 2008.
- [107] R. Manaila *et al.*, "Ti nitride phases in thin films deposited by DC magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 91, no. 1–4, pp. 295–302, 1995.
- [108] N. Coatings and D. Version, "University of Groningen Galileo Comes to the Surface! de Hosson, J.T.M.; Cavaleiro, Albano," 2006.
- [109] G. C. Psarras, "Composite coatings and their performance in corrosive environment," vol. 34, no. 4, pp. 267–272, 1999.
- [110] J. Gallardo, A. Durán, and J. J. de Damborenea, "Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 795–806, 2004.
- [111] V. Upadhyay and D. Battocchi, "Progress in Organic Coatings Localized electrochemical characterization of organic coatings: A brief review," *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, pp. 365–377, 2016.
- [112] S. B. Lyon, R. Bingham, and D. J. Mills, "Progress in Organic Coatings Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know," *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, pp. 2–7, 2017.
- [113] J. M. Sykes, E. P. Whyte, X. Yu, and Z. S. Sahir, "Progress in Organic Coatings Does ' coating resistance ' control corrosion?," vol. 102, pp. 82–87, 2017.
- [114] R. V Lakshmi, S. T. Aruna, C. Anandan, P. Bera, and S. Sampath, "Surface & Coatings Technology EIS and XPS studies on the self-healing properties of Ce-modified silica-alumina hybrid coatings: Evidence for Ce (III) migration," *SCT*, vol. 309, pp. 363–370, 2017.

- [115] M. F. Montemor, "Surface & Coatings Technology Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 258, pp. 17–37, 2014.
- [116] E. Of, B. Biofilm, S. S. Corrosionnatural, and S. By, "Effect of bacterial biofilm on 205 ss corrosion in natural seawater by eis."
- [117] C. Liu, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour," vol. 45, pp. 1257–1273, 2003.
- [118] C. Liu, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," vol. 45, pp. 1243–1256, 2003.
- [119] G. Itings, S. F. Hhfc, C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, and A. Matthews, "Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates," vol. 77, pp. 615–622, 1995.
- [120] A. D. U. R. An, "Bioactive and Protective Sol-Gel Coatings on Metals for Orthopaedic Prostheses," pp. 65–74, 2001.
- [121] I. Epelboin, M. Keddam, and J. C. Lestrade, "Faradaic Impedances and Intermediates in Electrochemical," pp. 264–275, 1973.
- [122] L. Velasco Estrada, "Producción, Caracterización Microestructural y Estudio de la Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Nanoestructurados de Nb_xSi_yN_z Depositados con el Sistema de UBM.," p. 198, 2011.
- [123] A. U. Paladines, W. Aperador, and F. Sequeda, "Evaluación de las propiedades tribológicas y corrosión del Sistema CrN/Cr depositado sobre acero AISI 304, 4140, 1075 por la técnica Magnetron Sputtering Reactivo DC," vol. 13, no. 2010, pp. 61–70, 2011.
- [124] P. Limitations, R. Documents, and O. Standards, "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of," vol. 5, no. June 2005, pp. 1–29, 2009.
- [125] W. Tillmann and M. Dildrop, "Influence of Si content on mechanical and tribological properties of TiAlSiN PVD coatings at elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 321, pp. 448–454, 2017.
- [126] K. Zhang *et al.*, "Structure and mechanical properties of TiAlSiN/Si₃N₄ multilayer coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 12, pp. 3588–3595, 2011.
- [127] M. Diserens, J. Patscheider, and F. Lévy, "Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 108–109, pp. 241–246, 1998.
- [128] L. Chen *et al.*, "Machining performance of Ti-Al-Si-N coated inserts," *Surf. Coatings*

Technol., vol. 205, no. 2, pp. 582–586, 2010.

- [129] D. Philippon, V. Godinho, P. M. Nagy, M. P. Delplancke-Ogletree, and A. Fernández, “Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion,” *Wear*, vol. 270, no. 7–8, pp. 541–549, 2011.
- [130] C. Feng *et al.*, “Effects of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si₃N₄-Cu nanocomposite coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 689–698, 2014.
- [131] L. Chen, K. K. Chang, Y. Du, J. R. Li, and M. J. Wu, “A comparative research on magnetron sputtering and arc evaporation deposition of Ti – Al – N coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 11, pp. 3762–3767, 2011.
- [132] G99-05, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on- Disk Apparatus,” vol. 5, no. 2016, pp. 1–6, 2010.
- [133] N. Axén, S. Hogmark, and S. Jacobson, “Friction and Wear Measurement Techniques,” *Mod. Tribol. Handb.*, vol. 1, no. 1987, pp. 493–510, 2000.