



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS (Ti,W,Si)N CON ADICIÓN DE Ni DEPOSITADOS MEDIANTE– CO-SPUTTERING

Edwin Ricardo González González

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia Año 2022

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS (TI,W,SI)N CON ADICIÓN DE Ni DEPOSITADOS MEDIANTE– CO-SPUTTERING

Edwin Ricardo González González

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

Director (a):

Director (a): PhD Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector (a):

PhD Rogelio Ospina Ospina

Línea de Investigación: Ingeniería de Superficies

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 2022

(Dedicatoria o lema)

Dedico este trabajo a mis padres, por su apoyo y su amor incondicionales. A mi hermano y a Nathali, por darme ánimo y fortaleza para poder culminar mis estudios.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Edwin Ricardo González González

Nombre

Fecha 29/08/2022

Fecha

Agradecimientos

Al doctor Jhon Jairo Olaya, por su guía y acompañamiento durante el desarrollo de este estudio, además de su paciencia y disposición para poder llevar a cabo cada etapa del mismo.

A mis compañeros Magreth Torres, Anyerson Cuervo, Jorge Sarmiento, Sandra Barrera, Wandy Milena Ramirez y Miguel Pineda, por el acompañamiento, apoyo, asesoría y consejos en los momentos difíciles durante este proceso.

A los integrantes del grupo de investigación AFIS, especialmente a mis compañeros Fabio Vallejo, por su colaboración en el análisis de los datos en la parte de corrosión y Estrella Borja, por su acompañamiento durante el proceso de depósito de las películas.

A mis Padres, mi hermano y mi cuñada, quienes me brindaron su amor y su confianza, y me animaron incondicionalmente durante estos años de estudio.

Resumen

En la presente investigación se estudió la influencia de la adición de níquel en películas de WTiSiN depositadas mediante el proceso co-sputtering reactivo empleando una configuración de dos blancos. Se utilizaron como sustratos los aceros H13 y 4340 para evaluar las propiedades tribológicas de los recubrimientos y la aleación de titanio Ti6Al4V para evaluar las propiedades anticorrosivas. Las caracterizaciones microestructurales y morfológicas se llevaron a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente. La caracterización química elemental se efectuó por medio de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). El comportamiento frente al desgaste se evaluó por medio del ensayo de *Ball on disc*, logrando obtener los coeficientes de fricción (COF) y la tasa de desgaste. El comportamiento frente a la corrosión se evaluó mediante polarización potenciodinámica (TAFEL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los recubrimientos mostraron cambios en la estructura y morfología debido a la adición de níquel, así como una disminución en el coeficiente de fricción. Sin embargo, el comportamiento frente a la corrosión fue inferior al del sustrato de la aleación Ti6Al4V.

Palabras clave: WTiSiN-Ni, co-sputtering, polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica, DRX, EDS, tasa de desgaste.

Abstract

EVALUATION OF THE RESISTANCE TO WEAR AND CORROSION IN COATINGS (Ti,W,Si)N WITH ADDITION OF Ni DEPOSITED BY CO-SPUTTERING

In the present investigation, the influence of nickel addition on WTiSiN films deposited by reactive co-sputtering using a two-target configuration was studied. H13 and 4340 steels were used as substrates to evaluate the tribological properties of the coatings and the titanium alloy Ti6Al4V to evaluate the anticorrosive properties. The microstructural and morphological characterizations were carried out by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Elemental chemical characterization was performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The behavior against wear was evaluated by means of the Ball on disc test, obtaining the coefficients of friction (COF) and the rate of wear. Corrosion behavior was evaluated by potentiodynamic polarization (TAFEL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The coatings showed changes in structure and morphology due to the addition of nickel, as well as a decrease in the coefficient of friction. However, the corrosion behavior was inferior to that of the Ti6Al4V alloy substrate.

Keywords: WTiSiN-Ni, co-sputtering, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, XRD, EDS, wear rate.

CONTENIDO

Resumen	I
Lista de figuras	V
Lista de tablas.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	2
Objetivo General	2
Objetivos Específicos	2
1. Antecedentes	3
1.1 Nitruro de Titanio (TiN)	3
1.2 Nitruro de Tungsteno (WN).....	5
1.3 Nitruro de Tungsteno Silicio (WSiN)	8
1.4 Nitruro de Titanio Silicio (TiSiN).....	8
1.5 Nitruro de Tungsteno Tianio (WTiN)	12
1.6 Recubrimientos TiWSiN (nc TiWSiN/a-Si ₃ N ₄)	13
1.7 Influencia del Ni.....	14
2 Marco Teórico	19
2.1 Sustratos	19
2.2 Proceso PVD – referencias de la bibliografía de la propuesta	20
2.3 <i>Sputtering</i> asistido con magnetrón	21
2.4 Rendimiento de Sputtering	22
2.5 Técnicas de caracterización Electroquímicas.....	23
2.5.1 Polarización Potenciodinámica.....	24
2.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica EIS.....	25
2.6 Caracterización mecánica de los recubrimientos	28
2.6.1 Fricción en deslizamiento sin lubricación	28
2.6.2 Degaste.....	29
2.6.3 Técnica pin on disk	29
2.6.4 Nanoindentación	30
3 Desarrollo Experimental	33
3.1 Preparación de los sustratos	33

3.1.1 Limpieza	33
3.2 Depósito de los recubrimientos	34
3.2.1 Blancos o Targets.....	34
3.2.2 Sistema de deposición.....	35
3.2.3 Sistema de Vacío	35
3.2.4 Flujo de gases	35
3.3 Técnicas de Caracterización	36
3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido - SEM.....	36
3.3.2 Difracción de rayos X.....	36
3.3.3 Pruebas Electroquímicas	37
3.3.4 Ensayos de desgaste.....	38
4 Análisis de resultados.....	39
4.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	39
4.2 Morfología de las películas.....	42
4.3 Caracterización Microestructural de los recubrimientos.....	43
4.4 Comportamiento electroquímico del recubrimiento (W,Ti,Si,N)Ni	49
4.4.1 Polarización potenciodinámica.....	49
4.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica	54
4.5 Comportamiento tribológico de las películas	61
4.5.1 Prueba de Ball on Disc	61
4.5.2 Coeficiente de fricción y tasa de desgaste.....	62
4.6 Propiedades Mecánicas.....	67
6. Conclusiones y recomendaciones	70
6.1 Conclusiones	70
6.2 Recomendaciones	73

Lista de figuras

Figura 2-1: Diagrama esquemático del sistema de desposición de magnetrón reactiva <i>co-sputtering</i> [48].....	22
Figura 2-2: Diagrama esquemático de Celda electroquímica [53].	25
Figura 2-3: Diagrama esquemático del circuito equivalente para electrodos con recubrimientos duros [56].....	27
Figura 2-4: Esquema del sistema de ensayo <i>Pin on Disc</i> [59].	30
Figura 2-5: Diagrama esquemático de los parámetros que intervienen en el proceso de nanoindentación en (a), donde h es la profundidad total, h_c es la profundidad de contacto para la carga máxima, h_f es la profundidad final de la huella. En (b) se aprecia la curva típica del ensayo, donde S corresponde a la rigidez [63], [64].....	31
Figura 3-1: Configuración experimental del montaje de pellets de níquel sobre el blanco de titanio.	34
Figura 3-2: Imagen del microscopio electrónico de barrido, modelo Tescan Vega 3 [68].	36
Figura 3-3: Equipo de difracción de rayos X Expert-Pro, utilizado en el estudio. Fuente [69]. ...	37
Figura 3-4: Potenciostato Gamry 600 [70], equipo utilizado para la medición de las pruebas electroquímicas (izquierda). Celda electroquímica empleada para la ejecución de las pruebas, con la disposición de 3 electrodos (derecha), fuente(El Autor).....	38
Figura 3-5: Equipo de ensayo de <i>Pin on Disc</i> CETR usado para la medición de las pruebas tribológicas. Fuente [69].	38
Figura 4-1: Composición química elemental en función de la adición de pellets de níquel: (a), porcentaje de cada elemento correspondiente a los depósitos sobre Ti6Al4V, (d), detalle de las adiciones de níquel, (b y e), composición correspondiente a los depósitos sobre acero H13 y (c y f), composición de las películas sobre acero 4340.....	40
Figura 4-2: Imágenes de SEM de los recubrimientos depositados sobre sustrato de Ti6Al4V: (a-e) 0Ni hasta 4Ni, tomadas a una magnificación de 5KX, con (f-j) sus respectivas magnificaciones a 20KX.....	43
Figura 4-3: Patrones de DRX para las muestras WTiSiN con diferentes adiciones de níquel, sobre la aleación (a) Ti6Al4V, (b) acero H13 y (c) acero 4340.	46
Figura 4-4: Tamaños de cristalito y sus respectivas microdeformaciones para cada muestra, en: (a) películas sobre aleación Ti6Al4V, (b) sobre acero H13 y (c) acero 4340.	47
Figura 4-5: Imágenes de SEM de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de polarización potenciodinámica, en (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.....	52
Figura 4-6: Imágenes de SEM de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de polarización potenciodinámica a 1KX: (a) recubrimiento 1Ni, (b) 3Ni y (c) 4Ni, junto a imágenes de detalle del grado de degradación y formación de cavidades conforme crece el contenido de níquel, en (d) película 1Ni a 10KX, (e) 3Ni a 10KX y (f) 4Ni a 36KX.	53
Figura 4-7: Curvas de polarización potenciodinámica para las muestras con diferentes porcentajes de adición de níquel y el sustrato de Ti6Al4V.	53

Figura 4-8: Diagramas de Bode: (a) Módulo de Impedancia y (b) ángulo de fase de las películas de WTiSiN con adiciones de níquel y el sustrato de Ti6Al4V. Detalle de las curvas del ángulo de fase para (c) el sustrato y la película base y para (d) las películas con los diferentes porcentajes de adición de níquel.	55
Figura 4-9: Circuito Equivalente para las películas (WTiSiN)Ni y el sustrato de Ti6Al4V.....	57
Figura 4-10: Imágenes de SEM de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS: (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.....	60
Figura 4-11: Imágenes SEM en modo de detección de electrones secundarios SE correspondientes a las pistas de desgaste efectuadas por el ensayo de Ball on Disc sobre la superficie de los recubrimientos en sustrato de acero H13, de acuerdo con el número de pellets de Ni adicionados: (a) WTiSiN, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.	62
Figura 4-12: Curvas del coeficiente de fricción del ensayo <i>Ball on Disc</i> aplicado sobre las películas depositadas: (a) sustrato de acero H13 y (b) acero 4340.	63
Figura 4-13: Tasas de desgaste calculadas para el ensayo <i>Ball on disc</i> en las muestras recubiertas depositadas sobre (a) sustrato de acero H13 y (b) acero 4340.	66
Figura 4-14: Módulos de Elasticidad (E) y Nonodureza (H) para las muestras recubiertas con los diferentes porcentajes de Níquel depositadas sobre sustrato de acero H13.....	68

Lista de tablas

Tabla 2-1: Composición química básica para la aleación Ti6Al4V según la designación B265.....	19
Tabla 2-2: Composición química básica para el acero H13 según la designación A681.....	20
Tabla 2-3: Composición química básica para el acero 4340 según la designación A29.	20
Tabla 3-1: Parámetros de deposición utilizados para la fabricación de los recubrimientos (WTiSiN) con adiciones de níquel.	35
Tabla 4-1: Porcentaje de níquel de acuerdo con el número de pellets adicionados a los recubrimientos sobre cada sustrato.....	41
Tabla 4-2: Composición química elemental EDS correspondiente a cada película depositada sobre los 3 sustratos utilizados en el estudio de acuerdo de la adición de níquel.	41
Tabla 4-3: Microdeformaciones y tamaños de cristalito de las películas de acuerdo de la adición de níquel.	48
Tabla 4-4: Parámetros electroquímicos obtenidos mediante el ensayo de polarización potenciodinámica para las diferentes muestras con adiciones de níquel.	54
Tabla 4-5: Parámetros obtenidos del circuito equivalente para los recubrimientos (WTiSiN)Ni y el sustrato Ti6Al4V.	58
Tabla 4-6: Valores de resistencia a la polarización obtenidos del circuito equivalente para los recubrimientos (WTiSiN)Ni y el sustrato Ti6Al4V.	59
Tabla 4-7: Parámetros obtenidos durante el ensayo Pin on Disc para el cálculo de la tasa de desgaste de las películas depositadas sobre el sustrato de acero H13.	677
Tabla 4-8: Parámetros obtenidos durante el ensayo Pin on Disc para el cálculo de la tasa de desgaste de las películas depositadas sobre el sustrato de acero 4340.	67
Tabla 4-9: Parámetros obtenidos durante el ensayo nanodureza para la obtención de la dureza y el módulo de elasticidad de las películas depositadas sobre el sustrato de acero H13... ..	69

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las herramientas modernas están mejoradas con recubrimientos protectores delgados que tienen como objetivo prevenir el fallo mecánico y mejorar su vida útil. Estos recubrimientos deben poseer un equilibrio entre sus propiedades (mecánicas, ópticas, térmicas, etc.) con el fin de mejorar el rendimiento de estas. Los recubrimientos duros con multicomponentes logran dicho equilibrio gracias a la adición de varios elementos aleantes, aprovechando las propiedades de cada uno para lograr el mejor funcionamiento [1],[2].

Los nitruros de metales de transición se han investigado ampliamente debido a su aplicabilidad en diferentes campos de la industria [3]. Estos compuestos poseen propiedades como alta dureza, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste y mejora en la resistencia a la corrosión. Por tal motivo se utilizan en la elaboración de recubrimientos duros para aceros y en la rama de mecanizado para protección de herramientas de corte [4]. Además, son de gran importancia porque presentan alta temperatura de fusión, ideal para esta aplicación. A pesar de sus ventajas, los nitruros de metales de transición, tales como TiN, BN y VN, ZrN, presentan un defecto relacionado con su alto grado de dureza, lo cual hace que presenten una alta fragilidad en condiciones extremas de trabajo, por lo que en el recubrimiento se generan grietas con mayor facilidad, su propagación es rápida con posterior fractura frágil. Como consecuencia de este inconveniente, se desarrollaron los compuestos ternarios, ya que al adicionar un tercer elemento, se logra un mayor grado de tenacidad y se conserva un alto grado de dureza [1].

Para mejorar las propiedades de los compuestos ternarios se adicionó silicio, apareciendo las estructuras nanoestructuradas o nanocompuestos. Estos constan de una fase cristalina representada por el nitruro de metal de transición, rodeada por una fase amorfa desarrollada por la acción del silicio que restringe el movimiento de los cristales del nitruro de metal de transición [5]. Para desarrollar nanocompuestos térmicamente estables y súper duros se debe presentar una auto organización por efecto de segregación de una fase espinodal [6]. Según estudios previos, para lograr este resultado se deben cumplir ciertas condiciones experimentales, como una temperatura en el sustrato en un rango entre los 500 y 630 °C y una presión parcial de N₂ mayor o igual a 1x 10⁻³ mbar [7], [8], [9].

OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Objetivo General

Fabricar recubrimientos de (W,Ti,Si)N con adiciones de Ni sobre sustratos de aceros H13, 4340 y aleación Ti6Al4V usando el sistema de cosputtering reactivo, y estudiar sus propiedades tribológicas y anticorrosivas.

Objetivos Específicos

- Producir recubrimientos (W,Ti,Si)N con diferentes adiciones de Ni sobre los aceros H13, 4340 y la aleación Ti6Al4V por el proceso de *co-sputtering*
- Caracterizar la morfología de la microestructura de los recubrimientos producidos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (DRX) y su composición química mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).
- Evaluar el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de los recubrimientos producidos mediante nanoindentación y bola sobre disco (*Pin on Disc*).
- Evaluar la resistencia a la corrosión de las películas producidas mediante el método de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

1. Antecedentes

1.1 Nitruro de Titanio (TiN)

T. Sato et al. [10], realizaron depósitos de películas de nitruro de Titanio en la década de los 70's. En su estudio, fabricaron películas de TiN y CrN por medio del proceso *Hollow Cathode Discharge* (HDC) y lograron alcanzar tasas de deposición de $0.27\mu\text{m min}^{-1}$ para el nitruro de titanio y $0.18\mu\text{m}$ para el nitruro de cromo, en un rango de presión entre 1×10^{-4} y 1×10^{-3} Torr. La temperatura del sustrato fue de 300°C . Como resultado, consiguieron durezas máximas de 2400Kgmm^{-2} para el CrN y 2200Kgmm^{-2} para el TiN. Además, encontraron que con el aumento tanto de la presión parcial de nitrógeno, como del voltaje de polarización del sustrato bias, la dureza en ambas películas disminuye. En este estudio se reporta además que las películas de TiN cuentan con una apariencia de color dorado.

A. Mathews et all [11], evaluaron la resistencia al desgaste del acero H13 a granel en aplicaciones de conformado de metales, específicamente en la operación de troquelado. Se comparó la resistencia al esfuerzo de corte durante el proceso de conformado entre moldes de troquelado compuestos de acero H13 endurecido a 50HRC y moldes del mismo material recubiertos con TiN. Los resultados reportados indicaron que los moldes de acero efectuaron la operación de troquelado durante 1000 ciclos antes de que se produjera astillado en la superficie, mientras que los moldes que contaron con recubrimiento de TiN pudieron realizar la operación durante 5000 ciclos antes de presentar astillado superficial. Ante el efecto de las altas cargas que se desarrollan durante el proceso de troquelado, el molde sufre deformación plástica. Se informó que el nitruro de titanio logró soportar las presiones ejercidas por cargas que exceden el límite elástico del acero H13 además de los elevados esfuerzos de corte, evitando así el proceso de deformación plástica sobre el sustrato. Se pudo evidenciar que la vida útil de las piezas de estudio aumentó, lo que demuestra que el TiN se debe tener en cuenta para aplicaciones en procesos de conformado.

R. Buhl et al. [12], realizaron la síntesis de películas de TiN por medio de los procesos de deposición física en fase vapor (PVD) e implantación iónica sobre

brocas helicoidales HSS. Los autores hacen énfasis en que encontraron una ventaja en el proceso PVD ya que con este proceso lograron depósitos a temperaturas menores que con la implantación iónica, aproximadamente a 500°C. Al realizar los depósitos de las películas a bajas temperaturas, se pueden evitar cambios de fase en el sustrato o cambios de dimensión en el mismo. La morfología observada de los recubrimientos es de tipo columnar para el proceso PVD, mientras que los depósitos realizados por implantación iónica son densos y con una superficie lisa. Las brocas recubiertas por medio del proceso PVD incrementaron la producción de perforaciones hasta 4 veces en comparación con la producción estándar de las piezas sin recubrimiento trabajando en un mismo rango de velocidad de corte y velocidad de avance.

H. Colorado et al. [13], efectuaron mediciones de la fricción interna entre películas de TiN y sustratos de acero AISI 304, por medio de un péndulo de torsión para determinar las características de adhesión en la interfase recubrimiento/sustrato. El proceso de depósito de las películas se realizó por medio de *sputtering* con magnetrón reactivo a una temperatura de 200°C en atmósfera de argón y nitrógeno. El ensayo de péndulo de torsión se basó en el registro de las interacciones entre las dislocaciones y la concentración de soluto de las fases presentes en la interfase en un rango específico de temperatura, el cual se mantuvo entre 100 y 500°K. A la temperatura de 160°K, se apreciaron interacciones entre dislocaciones y la fase austenita del sustrato, posteriormente entre 260 y 320°K se registró una disminución en el porcentaje de dislocaciones con la misma fase presente. Con el aumento de temperatura en rango entre 430 y 460°K, disminuyó el porcentaje de átomos de soluto y la fase predominante es la martensita. En síntesis, los autores concluyeron que, al aumentar la temperatura hasta los 500°K, la interfase presenta fenómenos de fricción interna atribuida a la disminución de dislocaciones y la transformación de fase de austenita a martensita. Esta última presenta un cambio de la fase γ a α' . El desplazamiento de dislocaciones en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato se presenta en el rango de temperaturas estudiado.

Y.X. Ou et al. [14], fabricaron películas Cr/TiN depositadas sobre sustratos de acero austenítico AISI 304L por medio del proceso *sputtering* desbalanceado. Los autores trabajaron a una presión de 0.67Pa y variaron el voltaje de polarización en el sustrato o bias entre 0 y -100V. Las potencias aplicadas tanto al blanco de titanio como el de cromo fueron de 400 y 2000W respectivamente. Se evidenció que a medida que aumentó el bias, los recubrimientos presentaron una orientación de crecimiento preferencial sobre el plano (111), correspondiente a una estructura cúbica centrada en las caras FCC. Dicho aumento en el voltaje de sustrato generó una disminución en el tamaño de grano de 115 a 20nm, y el máximo grado de eficiencia de *sputtering* se alcanzó con un valor de voltaje de -60V. La dureza de las películas estuvo en el rango entre 17 y 36GPa y el módulo de elasticidad se mantuvo entre 294 y 386Gpa. Los valores máximos de ambos

parámetros se obtuvieron a -100V, siendo la dureza de 37.3GPa y el módulo de elasticidad de 404GPa. Los autores infieren que el aumento de la dureza en los recubrimientos se debe a la interfaz bien definida CrN/TiN, microestructura densa, mayor grado de esfuerzos residuales y a la disminución del tamaño de grano, propiedades alcanzadas por efecto del incremento del bias sobre el sustrato.

H. Wang et al. [15], evaluaron las propiedades anticorrosivas de recubrimientos TiN depositados sobre acero 316L comparados con depósitos de titanio puro sobre el mismo sustrato, colocados por el proceso de aleado superficial por plasma. La presión alcanzada durante el proceso fue de 40Pa y en este caso los sustratos se mantuvieron a una temperatura de 900°C. Posteriormente, las muestras recubiertas fueron llevadas a un proceso de recocido a 450°C por un tiempo de 2hrs para lograr oxidación en la superficie de las mismas. Mediante difracción de rayos X (DRX) se observó que las muestras con recubrimiento de TiN mostraron picos preferenciales en los planos (101) y (102), lo que sugiere que el oxígeno reemplazó al nitrógeno para formar TiO₂ en la composición de las películas. Se reportaron espesores promedio para todos los recubrimientos de 14µm y se evidenció la presencia de una capa de óxido debido al proceso de recocido posterior al proceso de depósito. Para los ensayos de polarización potenciodinámica, los autores utilizaron como solución electrolítica un fluido corporal simulado (SBF) a 37°C. Las muestras recubiertas ejercieron cambios en el potencial de corrosión E_{corr} hacia valores más positivos en comparación con el acero 316L. La corriente de corrosión I_{corr} de los recubrimientos disminuye hasta en 2 órdenes de magnitud, comparada con el sustrato. Los autores obtuvieron registro de una I_{corr} de 7.24x10⁻⁸Acm⁻² para la muestra recubierta con TiN, mientras que el sustrato de acero 316L alcanzó con una corriente de corrosión de 3.21x10⁻⁶Acm⁻². Las películas nitruradas lograron disminuir la tasa de liberación de iones metálicos hacia el medio corrosivo.

1.2 Nitruro de Tungsteno (WN)

J. Castanho et al. [16], depositaron recubrimientos de WN por medio del proceso *sputtering* variando el contenido de nitrógeno hasta un valor de 10% en porcentaje atómico. El proceso se llevó a cabo a una presión de trabajo de 0.5Pa con una potencia específica aplicada al blanco de tungsteno de 100Wcm⁻². En este estudio, se aplicó voltaje bias al sustrato de -50V y las muestras obtenidas se llevaron a proceso de recocido isotérmico a 700°C. El espesor promedio de las películas sintetizadas estuvo en el rango entre 8.5 y 10µm. Los recubrimientos con bajo porcentaje de adición de nitrógeno presentaron las tasas de depósito más elevadas. Conforme aumenta el contenido de N₂, la tasa de deposición decrece puesto que el tungsteno tiene bajo nivel de reactividad hacia el nitrógeno, lo que hace más difícil el aumento de este último en los recubrimientos. La morfología de las películas se caracterizó por ser densa y su estructura concuerda con la zona T del modelo de Thornton. En cuanto a la caracterización microestructural, los autores reportaron que las muestras con bajo contenido de tungsteno estaban compuestas primordialmente por la fase α-

W, correspondiente a una estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC, aunque con el aumento progresivo de N₂, la estructura sufre una alteración de la orientación preferencial de crecimiento del plano (110) al (211). Se sugirió que este cambio se pudo generar por efecto de la formación de una solución sólida sobresaturada, puesto que las muestras nitruradas alcanzaron un mayor grado de dureza que las muestras con contenido de tungsteno puro. Las durezas de las películas WN aumentan con el incremento en el contenido de nitrógeno de 15GPa hasta un rango de valores máximos de 40 – 50GPa. Esto es provocado por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato ($\alpha=11 - 15 \times 10^6$) y el tungsteno ($\alpha=4.5 - 6 \times 10^6$) lo que pudo crear un estado de esfuerzos de compresión en los recubrimientos durante el proceso de enfriamiento en el proceso de recocido.

Por otra parte, T. Polcar et al., presentan una serie de estudios donde analizaron el comportamiento de las propiedades mecánicas y tribológicas de películas WN con porcentajes de adición atómica entre 0 y 55%. En un primer estudio [17], se investigó la microestructura, el comportamiento frente a la fricción y el desgaste de recubrimientos WN. Los resultados del análisis microestructural arrojaron que las películas sin adición de nitrógeno exhiben la fase α -W. Conforme se incrementa el contenido de N₂ en un rango entre 12 y 15%, se presenta un cambio de fase a β -W y, posteriormente, para las películas con contenido de nitrógeno superior al 30%, la fase predominante es β -W₂N. Por otro lado, la dureza se mantuvo en un rango entre 29 y 39GPa, mientras que el módulo de elasticidad estuvo entre 300 y 390GPa, ambos parámetros se ven afectados por el aumento gradual del porcentaje de nitrógeno. Los resultados de los ensayos de desgaste indicaron que se detectó la presencia de una capa de óxido de tungsteno en todos los recubrimientos. El mecanismo de desgaste que predominó en la superficie de las muestras con bajo contenido de N₂ fue el desgaste abrasivo y la delaminación. Para las películas con concentraciones intermedias, el mecanismo fue la deformación plástica, mientras que la formación de un tercer cuerpo constituido por trióxidos de tungsteno WO₃ prevaleció en los recubrimientos con alto contenido de N₂.

En una segunda investigación [18], T. Polcar et al., analizaron la estructura, dureza, resistencia a la fricción y al desgaste de películas WN_x variando la concentración de nitrógeno en un rango de entre 30 y 58%, aplicando incremento de la temperatura hasta los 600°C. Con 30% de adición de N₂, las películas mostraron la fase β -W₂N con fuerte orientación en el plano (111). Con el aumento gradual a 47%, se suma el plano (200) al plano anterior con la misma fase presente. Conforme el porcentaje sobrepasa el 55%, la fase cambia a hexagonal δ -WN. Estos patrones se mantuvieron estables hasta la temperatura de 400°C, luego, con el incremento entre los 500 y 600°C, se observó oxidación superficial sobre todas las muestras donde se pudo identificar la fase WO₃. La dureza de las películas con contenido de N₂ de 30% fue de 41GPa y sufrió una disminución

conforme aumentó el nitrógeno. Como resultado, para el rango de adición entre 47% y 58%, se reportó un valor cercano a 30GPa. La variación en este parámetro se atribuyó al efecto sinérgico entre la disminución del esfuerzo de compresión y el cambio de fase estructural. Las películas con alto grado de N₂, cuya fase es la δ-WN, se caracterizan por tener una unión más débil que lleva a la reducción de los valores de H y E. Además, a la temperatura de 600°C, se encuentra presente la fase WO₃, la cual tiene el valor más bajo de módulo elástico de 180GPa. No se observó una variación significativa en la tasa de desgaste hasta una temperatura de 200°C, donde se presentó un aumento de acuerdo con el incremento de temperatura, apreciando el desprendimiento de los recubrimientos a los 600°C.

En [19], realizaron un estudio para conectar las propiedades fundamentales de las películas WN y WO. En este trabajo, el rango de nitrógeno adicionado se mantuvo entre 0 y 55%, mientras que el contenido de oxígeno llegó hasta el 75%, cuyo valor es más elevado que el de nitrógeno debido a la mayor afinidad del tungsteno con el O₂ que con el nitrógeno. Microestructuralmente, a bajas concentraciones de N/O los recubrimientos presentan la fase α-W con orientación (110). En rango de porcentaje intermedio, se detectó una mezcla de fases entre α-W y β-W, con aumentos superiores de al 15% la fase presente es β-W₂N FCC. Porcentajes por encima de 30% contienen la fase anterior, pero con orientación en el plano (220), cambiando a la fase δ-WN al alcanzar 55% de adición de Nitrógeno. Con el incremento de N₂ en las películas, se aprecia una caída en la dureza de 41 a 30GPa. En los recubrimientos de WO, este parámetro disminuye de 25GPa con 13% de adición de oxígeno hasta 7.7GPa con la máxima concentración de 75%. El coeficiente de fricción a bajos niveles de N/O estuvo entre 0.6 y 0.73 para las muestras con 12% en N₂ y 13% de O₂ y sus tasas de desgaste fueron de 3.3 y 4.4x10⁻⁶mm³/Nm, respectivamente. Esto contrasta con los recubrimientos con altos niveles de adición con valores de coeficiente de fricción entre 0.33 para las muestras nitruradas y 0.49 para las oxidadas, con tasas de desgaste de 0.15 y 2.9mm³/Nm, respectivamente. Se aprecia que el coeficiente de fricción es mayor en los óxidos que en los nitruros, debido a la transferencia de material de óxido de tungsteno a la superficie de la bola.

V. Tiron et al. [20], prepararon recubrimientos de WN con variación del contenido de Nitrógeno en el rango entre 19 y 50%, por medio del proceso *High Power Impulse Magneto Sputtering* (HIPIMS). Las películas fueron expuestas a un chorro de plasma de deuterio con el objetivo de evaluar el efecto del contenido de nitrógeno como barrera de difusión para el deuterio. El análisis estructural en las muestras con bajo contenido de N₂ consistió en una mezcla de fases entre W puro y WN₂ con orientación de crecimiento preferencial en el plano (110). Al pasar a porcentajes entre 34 y 42% cambia el plano de crecimiento hacia el (111), mientras que entre 45 y 50% el plano dominante es el (104). La fase de

tungsteno puro desaparece en las muestras con contenidos de N_2 superiores al 34%. En las muestras de WN_3 y WN_4 , se detectó la presencia de la fase metálica de tungsteno y el compuesto nitruro de tungsteno. La transición de la fase metálica a nitruro se da en la muestra WN_5 . Los resultados de las mediciones de espectrometría de desorción térmica (TDS) revelaron que el nitrógeno actúa como una barrera de difusión del deuterio, disminuyendo así la cantidad de este último atrapado dentro de los recubrimientos y aumentando la temperatura de desorción hasta los 750°K.

1.3 Nitruro de Tungsteno Silicio (WSiN)

H. Zhao et al. [21], investigaron la microestructura, propiedades mecánicas, tribológicas y anticorrosivas de recubrimientos WSiN, variando el contenido de silicio de 0 a 27%. La variación del contenido de silicio se logró con el aumento de la potencia sobre el blanco del mismo de 0 hasta 180W, mientras que la potencia del blanco de tungsteno se mantuvo constante, trabajando a una presión de 0.3Pa a temperatura ambiente. Se reportó que a medida que aumenta el contenido de silicio, se aprecia una disminución en el contenido de los elementos tungsteno y nitrógeno de manera gradual. La microestructura detectada para la muestra sin adiciones de Si está constituida por la fase β - W_2N con orientación en los planos (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura FCC. Con la posterior adición de silicio se originan cambios e introducen las fases W_2Si y W_2N . Según este estudio, ambas fases son análogas a una fase β -WSiN y con la inclusión de esta fase de Si, las películas pierden cristalinidad. Para un porcentaje de adición de silicio de 13.4%, la dureza presenta un incremento de 29.6GPa hasta 37GPa. Con este grado de adición de Si, se obtuvieron tanto el menor valor de coeficiente de fricción de 0.3, como la menor tasa de desgaste de $2 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nmm}$. Además, se detectó una mezcla de fases W_2N y WO_3 en este mismo punto de adición de Si, producto de la fricción y el oxígeno del medio, en los ensayos de desgaste. Por último, se reportó que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos W_2N y WSiN fue superior a la presentada por el sustrato de acero 304.

1.4 Nitruro de Titanio Silicio (TiSiN)

El nitruro ternario TiSiN tiene un interés amplio para el desarrollo de los recubrimientos duros, pues sus propiedades mecánicas como alta dureza y elevada resistencia al desgaste son superiores al compuesto binario TiN [7] (2, 3, 4). La adición del silicio al compuesto binario genera la formación de Si_3N_4 en una fase amorfa, y dicha fase rodea a los cristales de TiN, lo que impide o restringe el crecimiento de dichos cristales. La unión de estas dos fases produce

mejoras en propiedades como la resistividad, estabilidad de oxidación y la difusividad [22] (4-14, 15, 16).

S. Zhang et al. [23], evaluaron el efecto de la variación de la densidad de potencia aplicada al blanco de SiN sobre la morfología y esfuerzos residuales en las películas nanocompuestas nc-TiN a-SiNx. La densidad de potencia aplicada al blanco de titanio se mantuvo constante en 5.5Wcm^{-2} , mientras que para el blanco de SiN este parámetro tuvo una variación en el rango de $1.1 - 5.5\text{Wcm}^{-2}$. La presión de trabajo durante el proceso de depósito fue de 0.67Pa y el sustrato se calentó a 450°C . Como principales hallazgos, los autores informaron que el incremento de la densidad de potencia en el blanco de SiN produce una reducción en la rugosidad de las películas, lo cual indica que el parámetro Ra (rugosidad promedio aritmética) cae de 6nm hasta 1nm cuando la densidad de potencia alcanza su valor máximo. Por otra parte, un comportamiento contrario se presentó con los esfuerzos residuales en los recubrimientos. El incremento de la densidad de potencia genera un aumento en los esfuerzos residuales, obteniendo un valor tope de 1GPa a máxima densidad en 5.5Wcm^{-2} sobre el blanco de SiN.

En un estudio posterior, Sam Zhang et al. [24], estudiaron el efecto de la densidad de potencia sobre la topografía y los esfuerzos residuales sobre películas nanocompuestas nc-TiN a-SiNx. Para esto, efectuaron la variación de la densidad de potencia sobre el blanco SiN de 1.1 a 5.5Wcm^{-2} . Por medio de XPS, los autores detectaron el compuesto estequiométrico Si_3N_4 , además del pico correspondiente al silicio libre, por medio de SAED en TEM. No hallaron rastros de níquel cristalino y observaron una disminución en el tamaño de cristalito con el aumento de Ni, de 8.8nm a 2.1% de adición, hasta 4.4nm con 16.4% . Esto repercute en una caída en la dureza, que reportó valores iniciales entre $28 - 30\text{GPa}$ con un porcentaje de adición de 2.1% de Ni, hasta llegar a un valor de 14GPa en 38.8% , debido al aumento de la fase blanda proporcionada por Ni metálico. De forma contraria, se reportó un aumento de la tenacidad y ductilidad de las muestras debido al aumento de Ni, puesto que la adición progresiva de este da lugar a una distribución de las tensiones locales, lo que dificulta la localización de bandas de corte que a su vez promueve el aumento de la tenacidad.

Vipin Chawla et al., realizaron dos estudios relacionados con las propiedades de películas TiSiN. En el primero [7], evaluaron la influencia de la variación de la potencia en el blanco de silicio y, de este modo, el cambio del porcentaje de adición del mismo sobre las propiedades mecánicas y estructurales de las películas. La potencia aplicada al blanco de titanio se mantuvo constante en 150W , mientras que para el blanco de silicio tuvo una variación de 25 a 125W , lo cual corresponde a un rango de adición de Si de 3 a 21.4% atómico. Los resultados de la caracterización microestructural arrojaron que, con el aumento

en el contenido de Si hasta 12.8%, el plano de crecimiento predominante es el (111), y al sobrepasar este grado de adición, se produce un cambio hacia los planos (200) y (220). Con la adición por encima del 15.6%, las películas fueron completamente amorfas. De manera análoga, el aumento de la concentración de silicio conduce a la disminución del tamaño de cristalito. Se informó que tanto la dureza como el módulo de elasticidad se intensificaron hasta alcanzar los valores de 34GPa y 276GPa, respectivamente. Ambos parámetros corresponden al porcentaje de adición de 15.6%. Mayores concentraciones de Si en los recubrimientos repercuten en la caída de estos parámetros. Los autores concluyen que esto se puede deber a la presencia de Silicio libre, lo que afecta las propiedades de la fase amorfa característica de los recubrimientos con altas adiciones del mismo.

En un segundo estudio, Vipin Chaula et al. [25], analizaron la influencia de la presión de descarga en el proceso de deposición sobre las propiedades mecánicas y estructurales de recubrimientos TiSiN. Las potencias para los blancos de titanio y silicio fueron de 150W y 95W, respectivamente. La presión de trabajo cambió gradualmente en el rango 0.7 – 6.7Pa con el aumento de presión. Los resultados de microestructura indicaron que a bajos niveles de presión se detectaron los picos (111), (200) y (220), correspondientes a una estructura FCC, pero conforme aumenta la presión, predomina únicamente el plano (111). Se reportó que el tamaño de cristalito sufre un aumento de 17.8nm a 23.4nm a 6.7Pa con el incremento de presión. La dureza y el módulo de elasticidad disminuyen con el aumento progresivo de la presión. A una presión de 0.7Pa se registraron valores de dureza en 33.7GPa y de módulo de elasticidad en 278GPa, mientras que a la máxima presión en 6.7Pa, los valores cambian a 18.6GPa y 203GPa, respectivamente. Este efecto se generó debido a que el aumento de la presión reduce el camino libre medio y por lo tanto disminuye el número de colisiones entre las especies del recubrimiento y los átomos del gas reactivo durante el proceso de deposición, lo que da como resultado una caída en la energía cinética de los mismos, contribuyendo de este modo al aumento en la porosidad de los recubrimientos, y afectando así las propiedades mecánicas.

Chung et al. [26], analizaron el cambio en el grado de cristalinidad y su efecto en las propiedades mecánicas en recubrimientos TiSiN. Las variables de estudio fueron la graduación de la potencia sobre el blanco de titanio en rango entre 75 y 200W, y el incremento en el contenido de N₂ de 3 a 20%. Con una potencia constante de 100W en el blanco de Ti, las películas mantienen un grado de cristalinidad con aumento de N₂ entre 3 y 5%, pero al alcanzar el 7% de adición, la cristalinidad se reduce y al entrar en el rango 10 – 20% de nitrógeno, la estructura es completamente amorfa. Conforme aumenta el flujo de N₂, la dureza sufre un decaimiento desde 21.5GPa con 5% de contenido de nitrógeno hasta 15.7GPa con 20%. Por otra parte, al mantener constante el contenido de N₂ en

5% y variando la potencia sobre el titanio, se observó que con el aumento de titanio el plano que domina es el (200), lo cual implica que la energía interfacial durante el crecimiento decrece y la disposición es menos densa para la liberación de tensiones de compresión. La dureza de los recubrimientos crece con el aumento de la potencia de 19 hasta 32GPa. Este efecto es atribuido a la influencia de la textura dominante en el plano (200), puesto que se encuentra presente en mayor cantidad la fase nitruro de titanio nanocristalino embebido en la matriz amorfa de SiN.

Q.Wan et al. [27], realizaron un estudio sobre las propiedades anticorrosivas de películas TiN y TiSiN sobre sustratos de Si (100) y acero 304. Las muestras fueron analizadas por medio de curvas de polarización y EIS. El parámetro que se varió fue el contenido de silicio pues se compararon tres muestras: el recubrimiento TiN y dos muestras adicionales de TiSiN, una con 2.9% y otra con 5% de Si. El proceso de deposición utilizado fue el de arco catódico por plantación de iones. Los autores lograron espesores de película para los tres tipos de muestra de 2µm con un tiempo de deposición de 30 min. El análisis morfológico muestra que las películas TiN presentan un crecimiento columnar bien marcado, mientras que con la adición de Si la estructura se torna más densa. Los espectros DRX indican que el plano predominante para el compuesto TiN es el (111), mientras no se reporte presencia de picos de silicio, lo cual indica su posición en estado amorfo dentro de las películas. El tamaño de cristalito para el TiN fue de 18nm, mientras que para una adición de 2.9% de Si pasó a ser de 13nm y con adición del 5% fue de 9nm. Se identificó el tipo de estructura cristalina para este tipo de recubrimientos como NaCl. En cuanto al comportamiento frente a corrosión, en ambos ensayos tanto TAFEL como EIS, el recubrimiento que mostró el mejor comportamiento fue el de TiSiN con contenido de Si de 5%. En cuanto a la prueba TAFEL, presentó un valor de potencial de corrosión de -0.413V y una densidad de corriente de 2.008×10^{-7} A/cm². De igual forma, presentó los mejores resultados para EIS con un valor de transferencia de carga de 199KΩcm² en comparación con la R_{tc} del sustrato con un valor de 25.6KΩcm². El mecanismo de corrosión que se identificó fue el de celda galvánica entre las partículas de Ti y el recubrimiento.

H. Wang et al. [28], evaluaron la influencia de capas de TiSiN en la estructura de películas multicapa TiSiN/CrAlN comparando sus propiedades con películas base tanto de TiSiN como de CrAlN. Se lograron obtener periodos bicapa o espesores de cada capa entre 5.2 y 5.9nm. Con este arreglo intercapa, se logró una mejora en la estabilidad térmica del recubrimiento a elevadas temperaturas. Esta propiedad se estudió realizando un proceso de recocido en atmosfera de argón en un rango de temperatura de 800 hasta 1450°C. Durante el ensayo, la película CrAlN a temperatura de 900°C mostró la fase w-AlN y a 1200°C prevaleció el cromo puro BCC. En el recubrimiento multicapa, las capas de TiSiN inhiben este proceso de descomposición de fases, además logran retardar el

inicio de la formación de la fase Wurtzita en 200°C. En cuanto a la dureza, la película multicapa obtuvo valores intermedios entre los recubrimientos en rango de 36.1 a 38GPa. La película de TiSiN mostró un valor de 38.6GPa y el CrAlN el menor valor de 27.3GPa.

1.5 Nitruro de Tungsteno Tiano (WTiN)

L. Shaginyan et al. [29], estudiaron la microestructura, microdureza y esfuerzos residuales en películas WTiN depositadas por medio del proceso *sputtering* con magnetrón desbalanceado, variando los contenidos de nitrógeno desde 0 hasta 48%. A bajas concentraciones de N₂ en el rango de 0 a 28%, las películas estuvieron compuestas por las fases BCC W y FCC W₂N, mostrando un bajo nivel de esfuerzos residuales de 1.5GPa. Con un 36% de nitrógeno, los autores afirman que la estructura que prevalece es la FCC WTiN en forma de una solución sólida constituida por las fases FCC δ-TiN y W₂N, la cual exhibe un menor grado de dureza y microdeformaciones que las películas con bajos contenidos de N₂, pero muestra un aumento en el nivel de esfuerzos residuales. La muestra con 19% de concentración de nitrógeno presentó el mayor valor de dureza con 65GPa, mientras que las películas con bajos niveles de adición cuentan con un rango entre 20 y 30GPa. Con porcentajes de N₂ superiores al 20%, los esfuerzos residuales se incrementan, siendo la muestra de 40% la que presentó el mayor grado de este parámetro con 6GPa.

R.F. Londoño et al. [30], sintetizaron películas de WTiN y las depositaron sobre sustratos de silicio (100) utilizando el proceso de *sputtering* magnetrón DC. En este estudio, el objetivo fue variar la temperatura del sustrato en 100, 200, 300 y 400°C. Utilizaron nitrógeno y argón como gases de trabajo en una relación de 85/15, respectivamente. La presión de trabajo total deseada fue de 1.3Pa. Utilizaron un blanco de W/Ti con composición porcentual de 90/10, a una potencia de fuente DC de 90 W, voltaje de 370 V y 245 mA de corriente de trabajo. Encontraron un parámetro de red aproximado de 4.22 Å, que es un valor intermedio entre los parámetros del WN (4.12 Å) y TiN (4.25 Å). Mediante DRX, observaron los planos preferenciales (111), (200), (220), (311) y (222) y concluyeron que la estructura cristalina del compuesto es de tipo FCC – NaCl con una fase cristalina WTiN. Utilizando AFM observaron que la muestra depositada a 200°C muestra el menor grado de rugosidad de 3.14nm, por lo que tuvo el mejor desempeño en propiedades mecánicas. Esta muestra presentó el mayor grado de adherencia, el menor valor de COF y el menor valor de tasa de desgaste puesto que tuvo el menor grado de asperezas superficiales, lo que evitó un elevado nivel de cizallamiento de estas y, por tanto, su acumulación durante el proceso de fricción, que aumentaría su grado.

1.6 Recubrimientos TiWSiN (nc TiWSiN/a-Si₃N₄)

H. Macias realizó dos estudios donde evaluó la microestructura y las propiedades mecánicas y tribológicas del compuesto cuaternario TiWSiN. En su primer estudio [1], observó el efecto del contenido de nitrógeno en la microestructura y en las propiedades con el proceso *co-sputtering*. Se trabajó con una fuente DC para alimentar el blanco de Ti y una fuente RF para los blancos de W y Si. Las deposiciones se realizaron con una presión base de 4.4×10^{-5} Pa, presión de trabajo de 0.4 Pa y temperatura de trabajo de 300 °C. El flujo de argón se mantuvo constante en 50 sccm, mientras que el flujo de nitrógeno se varió en 4.8, 9.1, 16.7 y 33.3%. Lograron un espesor de película de 600 nm. Los resultados muestran que en el rango de porcentaje de N₂ entre 4.8-9.1 % se presenta una fase amorfa, mientras que en 16,7% aparecen compuestos TiN y WN, como lo indica el análisis de XPS. Mayores porcentajes de N₂ producen una estructura TiWN cristalina acompañada de la fase amorfa Si₃N₄. Estas últimas presentan el mayor grado de tensión residual, un alto grado de dureza (22GPa) y un bajo coeficiente de fricción. Se concluye que el compuesto TiWSiN presenta una mejora en la resistencia al desgaste a medida que aumenta el porcentaje de N₂, con un incremento tanto en el esfuerzo de compresión residual como en los valores de H/E que para las películas con 16.7 y 33.3% presentan valores cercanos a 0.1 lo que indica un rendimiento moderado frente al desgaste.

En su segundo estudio, H. Macias [2], depositó películas TiWSi_xN por medio del proceso *co-sputtering* sobre los aceros 316L y M2. En este caso, se varió la densidad de corriente objetivo del silicio de 0 a 4.32 mA/cm², para modificar el contenido del mismo en los recubrimientos, lo que resultó en una adición de este elemento en rango de entre 0 y 28%. La película base TiWSiN presentó una estructura FCC con picos de difracción en los planos (111), (200), (220), (311) y (222), registrando cambios en los patrones de difracción a medida que aumenta el contenido de silicio. Estos cambios son atribuidos al efecto de sustitución de átomos del mismo en la estructura y la formación de SiN. El aumento de la densidad de corriente de Si produce estructuras cristalinas hasta 2.47 mA/cm². Al superar este valor, la estructura es completamente amorfa, lo cual se corroboró por medio de SEM al distinguir que la estructura columnar típica comienza a desaparecer con densidades de potencia superiores a este valor. Con la adición de Si aumenta la dureza de las películas, pero se reporta un detrimento en la resistencia al desgaste, puesto que el incremento del silicio produjo una disminución en la tenacidad a la fractura, lo que se vio reflejado en el aumento del coeficiente de fricción a medida que se adicionó Si de un valor de 0.15 hasta 0.66 para las muestras depositadas con mayor corriente de objetivo (corriente aplicada sobre el blanco). Los mecanismos de desgaste identificados de la prueba "*Pin on disc*" fueron una combinación de desgaste adhesivo, abrasivo y tribooxidativo.

1.7 Influencia del Ni

P. Karvankova et al. [8], estudiaron la estabilidad térmica de los compuestos ZrN y CrN con adiciones de níquel para cada compuesto. El rango de porcentaje de Ni fue de 0.5-8% en peso. En los recubrimientos ZrN-Ni, los autores trabajaron con variación del bias de -30V y -200V, mientras que para las películas CrN-Ni, el bias utilizado fue -200V. La temperatura de los sustratos de acero fue de 300 °C para los recubrimientos ZrN-Ni y de 200°C para CrN-Ni. La presión total de los gases de trabajo fue de 10mbar con un flujo de 30sccm. En este estudio, no se concluye que la adición de Ni a las películas logre disminuir su dureza, sino que esto se atribuye a un efecto conjunto del cambio en el contenido de Ni, la variación del voltaje bias y el cambio en la densidad de corriente de los iones depositados sobre la superficie de crecimiento por efecto del voltaje bias. Esto sumado al efecto del recocido efectuado, revela que el tamaño de cristalito disminuye con el aumento del bias hasta llegar al valor de -100V. Al sobrepasar este valor, el tamaño del cristal se mantiene constante. Se observa también que la dureza disminuye por efecto del aumento de la temperatura de recocido, debido a que esta disminuye a su vez el valor de tensión biaxial de compresión en las películas. Estos efectos se presentan de igual modo tanto en los recubrimientos ZrN-Ni como en los CrN-Ni. En general, se observa que al aumentar el porcentaje de níquel disminuye la dureza, pero como se describió anteriormente, esto se suma a la variación del bias y la temperatura de recocido.

E. Grigore et al. [31], estudiaron la influencia del níquel en películas compuestas de grafito para crear el sistema C-Ni, realizando el cambio gradual en la potencia sobre el blanco de Ni de 2 a 43W, lo cual representó en un cambio porcentual de Ni entre 5.8 y 62%. Se observó que conforme aumenta el contenido de níquel, el oxígeno también aumenta ya que para una relación Ni/(Ni+C) de 5.8%, se detectó un 26% de O₂, mientras que con el 62% de Ni, el oxígeno alcanzó un 96%. Se reportó el crecimiento de los cristalitos y de las microdeformaciones con 7.8nm para un porcentaje de adición de 30.5%, en contraposición a 67nm y 0.68% de microdeformación para el 62% de Ni. El grado de dispersión de las fases metálicas por efecto del contenido de níquel induce una gran distribución de la resistividad eléctrica de $5 \times 10^{-3} \Omega m$ hasta $6 \times 10^{-6} \Omega m$.

J. Yang et al. [32], evaluaron el efecto del níquel en recubrimientos WN₂ preparados mediante *sputtering* con magnetrón. Los resultados mostraron que la adición de Ni en recubrimientos de WN indujo cambios en la morfología inicial en polígono y columnar a una forma granular más densa, y logró también una reducción en la rugosidad en la superficie de las muestras a medida que el porcentaje de Ni aumentó entre 0 y 21%. En contraste, se observó un ligero aumento inicial de la dureza para los recubrimientos con bajo contenido de Ni, pero el aumento gradual generó la disminución de este parámetro, siendo el mayor valor correspondiente a la película con 10.2% de 38GPa que contó con la

coexistencia de las fases W_2N y Ni_3N . Por encima de esta concentración, la dureza decae hasta llegar a los 10GPa por la prevalencia de la fase blanda de níquel sobre la fase W_2N .

L.B. Varela et al. [33], realizaron un estudio sobre el efecto de la adición de Ni a películas de NbC con el fin de comprender el comportamiento de sus propiedades mecánicas, su microestructura, resistencia a la oxidación y la composición química. Para el proceso de deposición, utilizaron una combinación de blancos de Nb con pureza de 99.99% y otro blanco de Nb con pellets de Ni. Para generar adhesión al sustrato, generaron una capa de unión de Cr. En este estudio trabajaron con silicio (100), para analizar su composición química e imágenes de sección transversal, alúmina para analizar el punto de inicio de oxidación, y para la medición de nanodureza y módulo de Young utilizaron la aleación FeCrAl goodfellow como sustrato. El porcentaje de níquel se varió desde 0.03 % hasta 0.24%. Con el aumento en el contenido de Ni se observa que la morfología columnar que crece desde el sustrato hasta la superficie del recubrimiento funcional y con apariencia granular en las películas sin adición van perdiendo dicha morfología. Las columnas no desaparecen hasta el máximo contenido de Ni, pero disminuyen su grosor. El Ni disminuye el grado de cristalinidad de las películas. Por medio de TEM se calcula una reducción de tamaño de grano aproximado de 2.5nm. Los resultados de XPS informan que a medida que el contenido aumenta, se presenta un estado de carbono libre en las películas, lo cual es confirmado también por espectros RAMAN. En cuanto a propiedades mecánicas, el valor máximo de dureza registrada fue de 25GPa con contenido de Ni aproximado de 13%. Luego de superar este valor, la dureza decae a valores cercanos a los de las películas de referencia sin adiciones, con valores cercanos a 17GPa. Las probetas se recocieron en temperaturas de 600 y 800°C. Dicho proceso contribuyó a la mejora de la relación H^3/E^2 .

B.S. Belov et al. [34], depositaron películas de (Ti, Al)N-Ni sobre sustratos de carburo y analizaron el efecto de la adición de níquel sobre la resistencia al desgaste. Los autores observaron que los recubrimientos mostraron una microestructura equiaxial con la adición de Ni, cuyo tamaño de grano se redujo entre 15 y 20nm, a diferencia del recubrimiento (Ti, Al)N cuya morfología fue columnar con tamaño de grano de 120nm. La tenacidad a la fractura tuvo un incremento gracias al níquel, ya que las películas con mayor contenido presentaron un trabajo relativo de deformación plástica ~65%. En contraposición, el recubrimiento base mostró una disminución en la tenacidad a la fractura ~45%. Un comportamiento similar se observó para la dureza con 27GPa para la película (Ti, Al)N y un valor mayor de 50GPa para las películas con adición de Ni. El comportamiento frente a fricción fue evaluado a temperatura ambiente y a 500°C. La tasa de desgaste a temperatura ambiente para el recubrimiento con adición de Ni fue de $5.1 \times 10^{-6} m^3/Nm$ y su coeficiente de fricción fue de 0.56, mientras que el recubrimiento base mostro una tasa de $16.5 m^3/Nm$ y un coeficiente de 0.68. A temperatura de 500°C, no se observó una variación apreciable en el recubrimiento base, cuyo coeficiente fue de 0.61 para (Ti, Al)N-Ni en

comparación con 0.70 para la película base. Se concluyó que la adición de níquel exhibe una alta adaptabilidad tribológica ya que contienen Ni plástico (blando) que produce un efecto lubricante durante el proceso de fricción, además de que aumenta la resistencia a la formación y propagación de grietas.

Jiyong Yi et al. [35], estudiaron la influencia del níquel en películas de AlTiN y su efecto en las propiedades mecánicas, en la microestructura y su comportamiento frente al trabajo de corte, ya que el estudio se realizó sobre sustratos de Inconel 718, material utilizado para ejecutar desbaste de material en operaciones de mecanizado. En esta investigación, se trabajó con un rango de porcentaje de Ni de 0, 1.5 y 3%. Los recubrimientos se depositaron sobre los sustratos a temperatura de 500°C. La estructura de las películas AlTiN muestra una cristalinidad marcada con una estructura FCC con picos de orientación preferencial en (111), (200) y (220). A medida que el contenido de Ni aumenta, el grado de cristalinidad de AlTiN disminuye. El espesor de las películas es en promedio de 2µm. Para el AlTiN se observa una estructura columnar y a medida que aumenta el % de Ni, la estructura se torna más densa y amorfa. Los resultados de pruebas mecánicas arrojaron una disminución en la dureza de las películas a causa de la adición de Ni. La dureza para las películas sin adición fue de 26.2GPa, la cual bajó a 24.3GPa con 1.5% de Ni y con la adición máxima de 3% fue de 20.9GPa. Esto muestra que el Ni contribuyó a la reducción del tamaño de cristal de la estructura original, pero aumentó la tenacidad de las películas. Los resultados muestran que el mejor rendimiento de corte del Inconel 718 fue con el recubrimiento con 1.5% de Ni, que llegó a aumentar hasta en un 160% el tiempo de duración de vida útil. En dicho % se registró el menor desgaste adhesivo.

C. Sha et al. [36], evaluaron la influencia de Ni sobre la microestructura y el comportamiento mecánico de películas CrAlNiN, en cuyo caso se modificó la corriente en el blanco de NiCr en los valores de 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5A. Se observaron los picos (111), (200), (220), (311), (222) y (400) para una estructura FCC de CrN en compañía de AlN FCC, con lo que se especula una fase (Cr, Al)N en forma de solución sólida. En este caso, la adición de níquel produce modificaciones en los planos preferenciales (111) y (200) de ampliación o agudización. En cuanto a la morfología, se reportan cambios bien definidos a medida que se incrementa el porcentaje de Ni. Se tenía la estructura típica columnar en la muestra base, que pasó a un refinamiento en los granos para corrientes de 0.5 hasta 3A, adquiriendo una forma de granos equiaxiales entre 4 y 5A. El aumento de la corriente objetivo produce un aumento en el porcentaje atómico de Ni de 0 a 31%, que mostró el crecimiento de una fase rica en níquel. La dureza y el módulo de elasticidad sufrieron un aumento leve a bajas concentraciones de Ni, pero se redujeron significativamente cuando este excedió el 7%. El recubrimiento base presentó un valor de 25.6GPa, con un aumento hasta los 28GPa en un máximo de 1A de corriente objetivo. Sin embargo, al superar el valor de 3A el parámetro cae hasta 15GPa cuando la corriente llega a

4A, posiblemente debido a que, con valores elevados de corriente, la dureza cae por el exceso de átomos de Ni que se acumulan en grupos de fases metálicas dentro de la matriz de CrN. Esto reduce el endurecimiento proporcionado por la solución sólida de la fase CrAlN, y disminuye además la tensión de compresión ganada por esta fase, lo que produce una predominancia de la fase de níquel blando.

Zhe Liu et al. [37], fabricaron recubrimientos de AlCrSiN con adición de níquel en un rango entre 0 a 20%. Se observó que el incremento del níquel produce la aglomeración de macropartículas, lo que lleva al aumento de la rugosidad. Aun así, todas las muestras exhibieron una morfología densa. La adición de níquel promueve la formación de w-AlN sobre todo en la muestra con 5% de Ni, que reportó la existencia de la fase metálica c-Ni en unión a Cr metálico, formando una solución sólida que aumenta la relación atómica de Al en Cr. De este modo, se facilita la formación de la Wurtzita. Combinando DRX y XPS, los autores determinaron la estructura nanocompuesta c-(Cr, Al)N w-AlN en compañía de las fases Ni y SiNx. El recubrimiento AlCrSiN presentó una dureza de 29.9GPa y un módulo de elasticidad de 374GPa, que mostró un detrimento de ambas propiedades por la aparición de la fase Wurtzita (AlN) con propiedades mecánicas inferiores, sumado a que el níquel provoca una caída adicional de ambos parámetros. Se evidenció una reducción de la dureza en 26.8GPa para 5% de adición y 21.3GPa en 20%, lo que muestra que la presencia de Ni reduce la resistencia intrínseca a la deformación y genera una unión débil entre las fases metálicas en comparación con el nitruro base. Al evaluar el coeficiente de fricción a una temperatura de 600°C, los recubrimientos con adición mostraron una mejora con valores de 0.86 para 5% y 0.66 para 20% de adición, en contraposición al valor de 0.93 mostrado para la película base. Adicionalmente, sometieron las muestras a un proceso de oxidación isotérmica (TGA) a temperatura de 1000°C, donde se observó que las películas con Níquel muestran energías de activación más bajas para la oxidación que la muestra base ya que el Ni facilita la difusión del cromo lo que le proporciona mayor facilidad para formar Cr₂O₃ además del compuesto NiAl₂O₄, capa que cuenta con un alto grado de porosidad que reduce en gran medida la resistencia a la oxidación de las películas AlCrSiN.

Estrella Borja et al. [38], produjeron recubrimientos de (ZrSiTi)N con un rango de adición de níquel entre 0 y 6.9%. El estudio arrojó que conforme crece el contenido de Ni, de manera alterna se presenta una disminución de Zr de un valor inicial de 72% hasta un 58.2%. El níquel se ubicó en pellets sobre el blanco de zirconio en la zona de mayor erosión, lo que posiblemente produjo una reducción en la polarización de este último y disminuyó su eficiencia de *sputtering*. El níquel generó la reducción del tamaño de cristalito de 53.4 hasta 16.7nm, debido a la presencia de una fase de Ni metálico además de Ni disuelto en la red, detectando señales de la fase FCC (Zr, Ti)N en los planos (111) y (200) que van disminuyendo su intensidad conforme crece la presencia de Ni. Los autores evaluaron la resistencia a la corrosión de los recubrimientos por medio de polarización potenciodinámica y encontraron que la densidad de corriente de

corrosión más baja pertenece a la película con 6.05% de Ni con un valor de $1.86E^{-8}A$ y un potencial de corrosión de $-4.39E^{-2}V$, aunque al llegar al máximo contenido de níquel de 6.97%, se presentó un aumento en la densidad de corriente de corrosión. Esto indica que hasta cierto grado de adición de Ni, el recubrimiento alcanza una mayor resistencia. En general el níquel inhibe la corrosión y promueve el crecimiento de material con menor grado de cristalinidad, lo cual reduce las rutas por las que la solución puede alcanzar al sustrato, retrasando así el proceso de corrosión en el sistema.

2 Marco Teórico

2.1 Sustratos

TiAlV

La aleación de titanio Ti6Al4V es del tipo alfa + beta, es decir, tiene composiciones que soportan una mezcla de fases α y β y puede contener entre 10 y 50% de fase β a temperatura ambiente. Las propiedades de esta aleación pueden controlarse mediante tratamientos térmicos, por medio de los cuales se logra ajustar las cantidades y los tipos de fase β presentes. El principal tratamiento térmico que se aplica a esta aleación es de envejecimiento de 480 a 650 °C (900 a 1200 °F), donde se logra precipitar la fase α , lo que da como resultado una fina mezcla de α y β en una matriz de fase β retenida o transformada. La fase α se caracteriza por tener una estructura HCP a temperatura ambiente, mientras que la fase β tiene una estructura BCC. La fase α tiene el aluminio y el estaño como elementos estabilizadores, que le proporcionan alta tenacidad. Por otro lado, la fase β contiene elementos como molibdeno, vanadio y niobio, que proporcionan alta templabilidad, lo que produce una respuesta favorable frente al tratamiento térmico [39].

Tabla 2-1: Composición química básica para la aleación Ti6Al4V según la designación B265 [40].

Composición Química %								
Carbono	Oxígeno	Nitrógeno	Hidrogeno	Hierro	Aluminio		Vanadio	
Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
0.08	0.20	0.05	0.015	0.40	5.5	6.75	3.5	4.5

Acero H13

Este acero para trabajo en caliente se caracteriza por un contenido controlado de cromo junto con otros elementos de aleación. También contiene molibdeno, que le ofrece excelente tenacidad y alta templabilidad. Se usan con frecuencia en aplicaciones de trabajo en frío que requieren tenacidad a niveles de dureza relativamente altos [41].

Este acero se encuentra constituido por una masiva precipitación de carburos esferoidales embebidos en una matriz ferrítica, microestructura propia en estado recocido, con una dureza aproximada de 22 HRC. Los carburos están compuestos por elementos aleantes como el molibdeno, tungsteno y vanadio. A continuación, se presenta la composición química según norma A681:

Tabla 2-2: Composición química básica para el acero H13 según la designación A681 [41].

Composición Química %													
Carbono		Manganeso		Fósforo	Azufre	Silicio		Cromo		Vanadio		Molibdeno	
Min.	Máx.	Min.	Máx.	Máx.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
0.32	0.45	0.20	0.60	0.03	0.03	0.8	1.25	4.75	5.50	0.8	1.20	1.1	1.75

Acero 4340

Es un acero de medio carbono, tenaz, con alta resistencia a la fatiga, dúctil, con alta templabilidad, contando con el níquel como principal aleante. Es utilizado especialmente para la fabricación de herramientas y piezas con alta demanda mecánica, en la industria aeronáutica, en la fabricación de ejes de hélices y automotriz en la manufactura de partes del motor, específicamente en la fabricación de engranajes. Es solicitado en este tipo de aplicaciones por poseer alta resistencia a la tracción y elevado límite elástico [42]. En cuanto a su microestructura es un acero ferrito-perlítico en estado de entrega (recocido), que cuenta con una dureza de 17 HRC. En la tabla, se presenta su composición química según la norma A29 [43]:

Tabla 2-3: Composición química básica para el acero 4340 según la designación A29 [43].

Composición Química %													
Carbono		Manganeso		Fósforo	Azufre	Silicio		Níquel		Cromo		Molibdeno	
Min.	Máx.	Min.	Máx.	Máx.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
0.38	0.43	0.60	0.80	0.035	0,040	0.15	0.35	1.65	2.0	0.7	0.9	0.2	0.3

2.2 Proceso PVD – referencias de la bibliografía de la propuesta

Las películas delgadas son elementos de protección creados para mejorar las propiedades en la superficie de un material. Estas tienen espesores del orden de nanómetros hasta un rango en micras [44]. El proceso típico funciona como el sistema sustrato, es decir, una fuente de material de aporte y un medio de transporte para dicho material. El proceso se genera en vacío [45].

El sistema de deposición física en fase vapor *sputtering* implica evaporar el material de aporte (blanco) en una cámara al vacío, cuyo valor es inferior a 1×10^{-4} Pa. El blanco es desintegrado por la acción de un diodo que generará la energía necesaria para la generación del plasma al ionizar el gas que se comportará como el medio transportador de las partículas hacia el sustrato. Los iones energizados bombardean la superficie del blanco, lo que produce la expulsión de átomos, que posteriormente se depositarán en la superficie del sustrato para comenzar el proceso de crecimiento de islas compuestas por la aglomeración de adátomos.

El sistema de vacío consta de dos etapas, cada una caracterizada por la acción de una bomba de vacío. La primera etapa se lleva a cabo por una bomba mecánica generalmente de paletas, la cual genera un vacío en el rango de 10^{-3} Torr. Una vez alcanzado este nivel de vacío, entra en funcionamiento una bomba turbomolecular que tiene la capacidad de funcionar hasta 42000 rpm y puede llegar a un grado de succión de hasta 6500 L/s [46]. Esta última se encarga de llevar la cámara hasta una presión de 10^{-6} Torr y lograr el grado de alto vacío. Al bajar la presión, aumenta la tasa de depósito, que se complementa con la incorporación del sistema magnetrón, cuya función es superponer un campo magnético sobre el cátodo del sistema (blanco) y que es paralelo a la superficie de este.

2.3 Sputtering asistido con magnetrón

El sistema *sputtering* con magnetrón es quizá la técnica con mayor estabilidad de deposición dentro de las técnicas pertenecientes al modo PVD, pero tiene la limitante de que solo se pueden depositar capas de un solo tipo de blanco. Si se utiliza un blanco combinado, es decir, un blanco compuesto por dos tipos de material para aportar, se presenta una superficie de película no homogénea, pues los diferentes materiales de aporte se depositan en diferentes regiones del sustrato y las propiedades finales del recubrimiento no serán iguales en la película protectora [47].

En la Figura 2-1 se observa la configuración del sistema PVD *co-sputtering*, utilizando fuentes DC en ambos magnetrones. Para que la deposición de la película sea homogénea en composición y propiedades en toda la superficie del sustrato se requiere que este último tenga la propiedad de estar rotando, con esto se asegura que pueda recibir el aporte desde ambas fuentes generadoras.

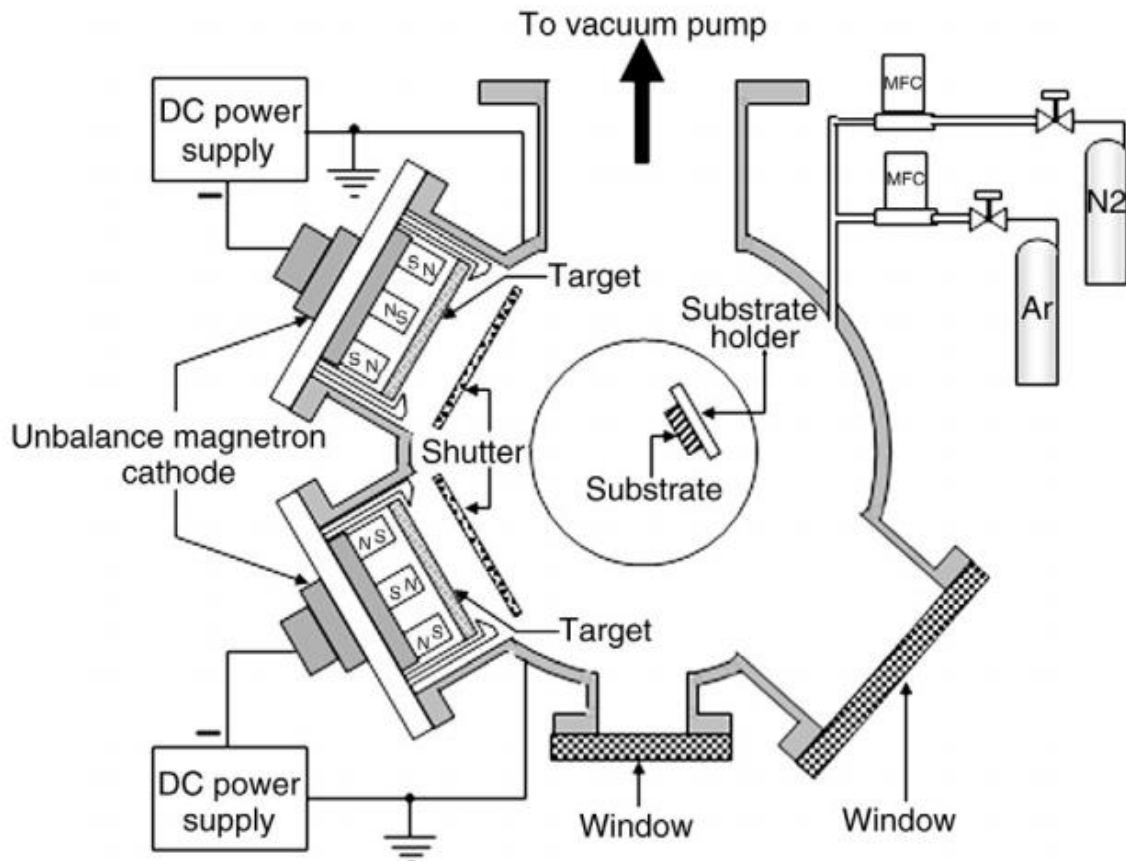


Figura 2-1: Diagrama esquemático del sistema de deposición de magnetron reactiva *co-sputtering* [48].

Los magnetrones utilizados tienen generalmente dos geometrías: cilíndricas y planas. Los magnetrones empleados en este estudio son de geometría plana. La labor de estos es superponer un campo magnético sobre el cátodo, de forma paralela a la superficie de este. Los átomos que se desprenden y entran en el plasma son impulsados en una órbita cicloide generada por la interacción del campo eléctrico E y el campo magnético B . Así se produce un efecto de atrapamiento de los átomos, del plasma y del flujo de electrones (descarga luminosa), que los concentra en dirección hacia el ánodo (sustrato). Con el aumento del campo magnético, la densidad del plasma aumentará también. Esto produce que se incremente la densidad de corriente en el blanco, lo cual a su vez conlleva el incremento en la eficiencia del *sputtering*, es decir, aumenta la tasa de bombardeo sobre la superficie del material.

2.4 Rendimiento de Sputtering

El proceso *sputtering* es producido por la incidencia de iones en la superficie del material blanco. El grado de desprendimiento de átomos desde el blanco se denomina rendimiento de *sputtering* (S), que se define como la velocidad con

que se desprenden los átomos debido al bombardeo de iones provenientes del gas reactivo [45].

$$S = \frac{\text{Átomos Removidos}}{\text{Iones Incidentes}} \quad (2.1)$$

Dicho rendimiento se ve afectado por factores como la energía de los iones, la composición del blanco y el ángulo de incidencia de los iones.

2.5 Técnicas de caracterización Electroquímicas

La corrosión es un proceso electroquímico que genera diversos tipos de daño, entre los que se encuentran la corrosión uniforme, galvánica, por esfuerzos, por picadura, etc. Estos modos de falla afectan la integridad y la vida útil de los componentes, por lo que obligan a tomar medidas para minimizar su efecto.

Entre estas medidas, se encuentra la protección de superficies por medio de recubrimientos, con el fin de reducir el grado de degradación que implica cambios en la morfología y las fases presentes en el material. La precipitación de otras fases, como en el caso de esferoidización o de carburos secundarios, puede producir efectos perjudiciales como el ablandamiento o fragilidad en el material [49].

La velocidad de las reacciones electroquímicas depende de su cinética. El proceso de corrosión es análogo al proceso en una celda en cortocircuito. El sistema no se encuentra en equilibrio y la reacción entre los electrodos genera un flujo de corriente finito en el circuito. La magnitud de la corriente es una medida directa del grado de corrosión, y la velocidad del flujo es medida de la velocidad de reacción. Cuando la corriente fluye por la celda en cortocircuito, como en el proceso de corrosión, aparecen reacciones de oxidación y reducción de manera simultánea entre los electrodos. Como consecuencia, los potenciales de los electrodos varían y sufren una desviación de sus valores en equilibrio, la cual se denomina polarización. La amplitud de esta desviación se denota como sobrepotencial (η). La polarización se presenta por dos modos, por activación y por concentración. La primera surge por efecto del paso lento de la reacción en el electrodo, para el que se requiere una energía de activación, que se consigue con el incremento del potencial para forzar la continuación de la reacción. El sobrepotencial aumenta linealmente con la velocidad de reacción. El punto de intersección de las líneas de polarización anódica y catódica representa la situación en la que las velocidades tanto de oxidación como de reducción son iguales. Esto corresponde a la velocidad de corrosión (I_{corr}), cuya región lineal entrega las pendientes de Tafel [50].

2.5.1 Polarización Potenciodinámica

Mediante el uso de métodos electroquímicos se pueden medir los cambios en la tasa de corrosión de forma continua durante cualquier periodo deseado. En este sentido, se han desarrollado dos métodos: polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). El flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo es una medida de corrosión I_{corr} . Por tanto, la velocidad de corrosión se puede determinar utilizando la siguiente expresión:

$$C = \frac{I_{corr} \times E}{A \times D} \times 128.67 \quad (2.2)$$

donde C es la tasa de corrosión en milímetros por año (mpy), E es el peso equivalente del metal corroído (gr), A es el área del electrodo corroído (cm²) y D es la densidad del metal (gr/cm³). La medición directa de I_{corr} no es posible, sin embargo, con la introducción de un pequeño potencial superpuesto externamente (polarización), se producirá un cambio en el potencial ΔE , que a su vez generará un cambio en el flujo de corriente medible ΔI . Con base en la ecuación de Stern-Geary [51], se encuentra que con pequeños valores de ΔE , el cambio en la corriente ΔI es directamente proporcional a I_{corr} :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(\beta_a + \beta_c)}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.3)$$

donde β_a y β_c son las constantes de Tafel. Entonces, la relación anterior se puede expresar como:

$$I_{corr} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \times Cte \quad (2.4)$$

donde $\Delta I/\Delta E$ se conoce como resistencia a la polarización. A partir de este método, se puede medir la velocidad de corrosión si la polarización se mantiene dentro de un rango ± 10 a 20mV del potencial de circuito abierto (OCP) [52], es decir, en las ramas noble y activa. El sistema de tres electrodos utiliza circuitos separados para medir ΔE y ΔI . Se aplica un potencial de 20mV a través de los electrodos y la corriente resultante que es proporcional a I , se convierte en una tasa de corrosión instantánea en mpy [49].

Los métodos electroquímicos se basan en la introducción de una señal eléctrica ya sea corriente o voltaje y el registro de una señal eléctrica de salida. En general, el proceso que se realiza con mayor frecuencia es introducir y variar voltaje en el sistema, registrando la corriente como señal de respuesta. Los dispositivos que llevan a cabo esta operación reciben el nombre de Potenciostatos [50]. La disposición de la celda para llevar a cabo el proceso consta de la configuración de tres electrodos, como se muestra en la figura 2:

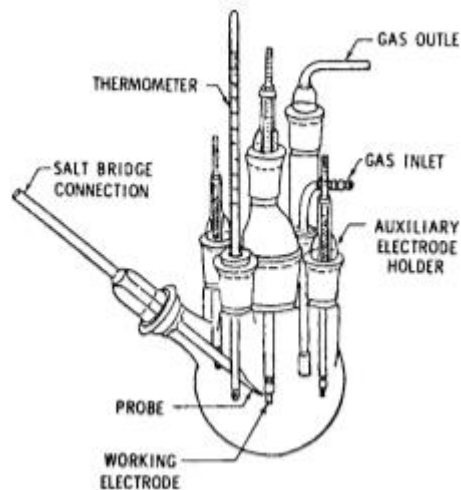


Figura 2-2: Diagrama esquemático de Celda electroquímica [53].

Electrodo de Referencia (RE): Este tiene la función de mantener un valor fijo de potencial en relación con la solución, mediante la medición del electrodo de trabajo. El electrodo de este tipo más recomendado es el electrodo saturado de Calomel, pues presenta una tasa de fuga controlada de $3\mu\text{L/h}$ aproximadamente [53].

Electrodo de trabajo (WE): Es el material sobre el que ocurren las reacciones electroquímicas, es decir, la muestra de análisis.

Electrodo Auxiliar o contador (CE): Su función es la de cerrar el circuito. Puede estar fabricado por un material inerte como el grafito o por un metal noble, como el platino.

2.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica EIS

Es un método electroquímico útil para el estudio de corrosión localizada, que se enfoca en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales. Este método tiene la capacidad de proporcionar un análisis de los pasos que constituyen la reacción electroquímica global en una celda [54], [55]. A diferencia de la polarización potenciodinámica, este método trabaja bajo corriente alterna, lo que obliga a tener en cuenta el comportamiento sinusoidal tanto de la corriente como del potencial aplicado. Teniendo en cuenta la ley de Ohm, el potencial aplicado como función del tiempo se expresa como:

$$E(t) = Z(t)I(t) \quad (2.5)$$

También se puede expresar como:

$$E(t) = \Delta E \text{sen} \omega t \quad (2.6)$$

donde ΔE es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial. En un sistema lineal, la corriente está desfasada del potencial. Del mismo modo, como función del tiempo, la corriente se presenta como:

$$I(t) = \Delta I \text{sen}(\omega t - \varphi) \quad (2.7)$$

donde ΔI es la amplitud de la señal de corriente y φ es el ángulo de desfase entre las ondas sinusoidales del potencial y la corriente. De la frecuencia radial se obtiene la frecuencia como se muestra en la ecuación:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.8)$$

La espectroscopia de impedancia electroquímica se mide con una pequeña señal de excitación, con el fin de conseguir una respuesta pseudolineal en la celda. Dicha respuesta en la corriente se caracteriza por tener la misma frecuencia que la señal de potencial, pero mostrará un desplazamiento en la fase [55].

Con las ecuaciones anteriores se obtiene la expresión para la impedancia análoga a la ley de Ohm:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\text{sen} \omega t}{\text{sen}(\omega t - \varphi)} \quad (2.9)$$

Al aplicar la relación de Euler tanto en el potencial como en la corriente y la impedancia, se obtiene su forma compleja así:

$$E(t) = \Delta E \exp(j\omega t) \quad (2.10)$$

$$I(t) = \Delta I \exp(j\omega t - j\varphi) \quad (2.11)$$

$$Z = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j\text{sen}\varphi) \quad (2.12)$$

Como se mencionó anteriormente, las señales de entrada y salida en corriente continua no son lineales. Entonces, se hace necesario aplicar señales de potencial muy pequeñas para lograr que el sistema se comporte de forma pseudo-lineal. El rango de las señales está entre 1 y 10mV [55].

2.5.2.1 Circuito Equivalente

Los valores de impedancia arrojados por el ensayo de EIS se pueden condensar en un circuito eléctrico equivalente (CE), cuya función es proporcionar información sobre la velocidad y modos de corrosión presentes en el sistema. En el análisis mediante los CE, la impedancia, y las resistencias son elementos que limitan el flujo de la corriente en un circuito [50]. En la figura 3, se muestra el diagrama esquemático del circuito equivalente más utilizado para modelar interfaces compuestas por recubrimientos duros y sustrato.

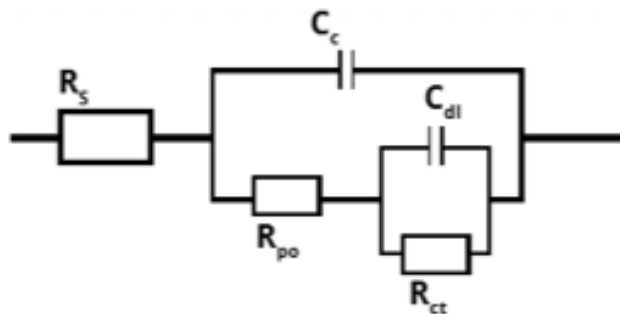


Figura 2-3: Diagrama esquemático del circuito equivalente para electrodos con recubrimientos duros [56].

El circuito modela el comportamiento del proceso electroquímico en el que intervienen el efecto del electrolito, representado en la resistencia a la solución (R_s), y la interacción de dos interfaces que actúan en el sistema película/sustrato. La primera interfase electrolito/película está descrita por un circuito en paralelo de un capacitor variable (C_c), o capacitor del recubrimiento (elemento de fase constante CPE), y la resistencia de poro (R_{po}), o la resistencia a la penetración del electrolito en función de la defectología de la película. En la segunda interfase película/Sustrato intervienen de igual modo una capacitancia (C_{dl}), o capacitancia de doble capa, y la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) [56], [57].

2.5.2.2 Porcentaje de porosidad

En películas delgadas es posible hallar el porcentaje de porosidad (P) mediante las técnicas electroquímicas por medio de la ecuación:

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{\frac{-|\Delta E_{corr}|}{\beta a}} \quad (2.13)$$

donde R_p es la resistencia a la polarización del recubrimiento, ΔE_{corr} es la diferencia entre el potencial de corrosión del sustrato y del recubrimiento, $R_{p,s}$ es la resistencia a la polarización del sustrato y β_a es el coeficiente de transferencia de carga de la rama anódica, obtenida con la técnica de extrapolación Tafel. La corriente catódica es despreciable para la determinación de la porosidad, por lo que la ecuación se reescribe del modo:

$$P = \left(\frac{R_{p,s}}{R_p} \right) \times 10^{\frac{-|\Delta E_{corr}|}{\beta_a}} \quad (2.14)$$

En esta ecuación, se toma en consideración la pendiente de Tafel anódica (disolución activa) solamente para la evaluación de este parámetro.

Básicamente, la evaluación de la porosidad por métodos electroquímicos se basa en la relación de la densidad de corriente de corrosión a través de los poros y del recubrimiento [58].

2.6 Caracterización mecánica de los recubrimientos

2.6.1 Fricción en deslizamiento sin lubricación

Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acople entre las superficies que interactúan. En términos generales, el ensayo se compone de cuatro etapas. En una primera etapa, el coeficiente de fricción sufre una variación amplia que se refleja en un aumento o disminución del mismo. Esta etapa se denomina periodo de ajuste inicial, en el cual puede ocurrir que las asperezas de cada superficie se deformen durante el proceso, lo que conduce a que ambas superficies se acoplen. Por otra parte, se podrían producir capas, sobre alguna de las superficies o en ambas, compuestas por óxidos, contaminantes, etc., sin embargo, por el efecto de deslizamiento estas capas sufren degradación o en caso contrario es posible que se formen nuevas capas estables por causa del mismo efecto. La segunda etapa se caracteriza por la estabilización de la fuerza de fricción que está representada por un valor de coeficiente de fricción promedio sin grandes variaciones durante esta etapa. Posteriormente, debido a la presencia constante de la carga cíclica, la superficie de contacto se va degradando, lo que conduce a un aumento abrupto del nivel de fricción del sistema, que caracteriza una tercera etapa. Finalmente, en una cuarta etapa, el grado de fricción disminuye, lo cual se observa en la estabilización del coeficiente de fricción que presenta en este punto pequeñas fluctuaciones, por causa de las partículas generadas durante todo el proceso y el cambio de la morfología en ambas superficies, producto del par tribológico [59].

2.6.2 Degaste

En general, el desgaste puede definirse como el daño a una superficie sólida causado por la eliminación o desplazamiento del material por la acción mecánica de un sólido, líquido o gas en contacto. El deterioro gradual a menudo está implicado, y los efectos son en su mayor parte fenómenos relacionados con la superficie; pero estas restricciones no deben aplicarse rigurosamente al analizar problemas de desgaste o fallas. Tampoco debe aceptarse la suposición de que el desgaste es completamente mecánico, porque la corrosión química puede combinarse con otros factores de desgaste [60].

2.6.2.1 Tasa de Degaste

Para la obtención de la tasa de desgaste, en general se utiliza la ecuación 2.15 denominada ecuación de Archard [61]:

$$K = \frac{Vol.}{K * S} \quad (2.15)$$

donde Vol es el volumen removido en mm^3 , K es la carga normal aplicada en Newtons (N) y S corresponde a la distancia de deslizamiento en metros, por lo tanto, la expresión está basada en la medida del volumen removido, en consecuencia, este parámetro se obtiene por medio de la siguiente ecuación [62]:

$$Vol_{Rem} = \frac{\pi(\text{radio huella})(\text{Ancho huella})}{6(\text{radio bola})} \quad (2.16)$$

donde el radio de la huella está en mm^3 , el ancho de la huella en mm y el radio de la bola en mm .

2.6.3 Técnica pin on disk

En la prueba de desgaste *Ball-on-disk*, el objetivo es evaluar el comportamiento de desgaste por deslizamiento de una superficie. El ensayo se lleva a cabo aplicando una carga normal constante sobre un pasador con punta redondeada (bola), el cual se coloca de manera perpendicular a la superficie de prueba, generalmente un disco circular plano (ver Figura 4). La máquina de prueba hace que la muestra o el pasador giren, teniendo la contraparte fija según su configuración específica. En cualquier caso, el camino deslizante es un círculo en la superficie del disco. Los resultados del ensayo se informan como pérdida de volumen en milímetros cúbicos para la bola y el disco por separado. Las

medidas lineales de desgaste se convierten en volumen de desgaste (mm^3), y se usan con frecuencia en la práctica, ya que la pérdida de masa a menudo es demasiado pequeña para medir con precisión. Los resultados de desgaste generalmente se obtienen realizando una prueba para una distancia de deslizamiento seleccionada y para valores seleccionados de carga y velocidad.

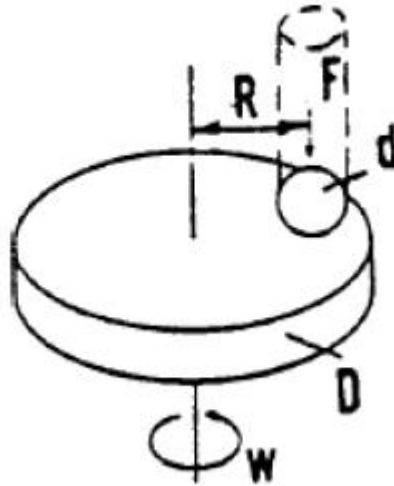


Figura 2-4: Esquema del sistema de ensayo *Pin on Disc* [59].

2.6.4 Nanoindentación

Por medio de este ensayo, se mide la nanodureza de un material a través de un equipo que cuenta con la capacidad de medir la profundidad o desplazamiento de una carga aplicada y su posterior recuperación (cese de aplicación de esta). Además, permite obtener propiedades como la dureza H y el módulo de elasticidad E .

Este procedimiento se desarrolló para evitar la medida del área de contacto ya que al utilizar cargas tan pequeñas, se dificulta la medición de dicha área. Este parámetro se infiere a partir de los datos recopilados de carga y profundidad, además de la geometría del indentador que se use durante la prueba. Como resultado, se obtiene una curva de carga vs. desplazamiento (P - H), de la cual se pueden calcular tanto la dureza, como el módulo de elasticidad del material ensayado [63]. En la Figura 5, se presenta un esquema ilustrativo con los parámetros que intervienen durante el proceso de indentación con los que se puede encontrar el área de contacto para una carga máxima y la curva típica del ensayo.

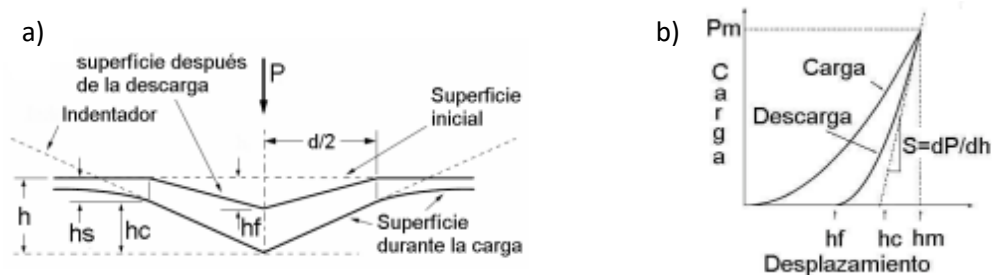


Figura 2-5: Diagrama esquemático de los parámetros que intervienen en el proceso de nanoindentación en (a), donde h es la profundidad total, h_c es la profundidad de contacto para la carga máxima, h_f es la profundidad final de la huella. En (b) se aprecia la curva típica del ensayo, donde S corresponde a la rigidez [63], [64].

donde S contempla tanto la rigidez del sistema como del contacto. Se puede utilizar el inverso de la rigidez C que consta de dos componentes: C_f que se relaciona con el equipo de pruebas y C_s que pertenece a la probeta ensayada.

$$\frac{1}{S} = C = C_f + C_s \quad (2.17)$$

Una vez obtenido este parámetro, se puede calcular la profundidad de contacto por medio de la expresión:

$$h_c = h_m - 0.75 \frac{P_m}{S} \quad (2.18)$$

Donde h_m es la profundidad o penetración máxima. El área de contacto se obtiene:

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad (2.19)$$

Una vez conocida el área de contacto se puede calcular la dureza por medio de la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (2.20)$$

El módulo de elasticidad reducido del material se calcula por medio de la expresión [6]:

$$\frac{1}{E^*} = \left[\frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right] + \left[\frac{1-\nu_m^2}{E_m} \right] \quad (2.21)$$

donde E_i y ν_i corresponden al módulo de elasticidad y la relación de Poisson del indentador, mientras que E_m y ν_m corresponden al material.

Por último, el módulo elástico se obtiene [6]:

$$E = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{Ac}} \quad (2.22)$$

3 Desarrollo Experimental

3.1 Preparación de los sustratos

Para alcanzar la mayor eficiencia posible en la adherencia de las películas, se hace necesario realizar una preparación adecuada sobre la superficie de los sustratos ya que se ha demostrado que la adherencia disminuye con el aumento de la rugosidad [30], además se logra la eliminación de contaminantes e impurezas presentes en la superficie [65]. El proceso consta de un proceso de pulido mecánico con el cual se alcanza la reducción gradual de la rugosidad inicial de las probetas que cuentan con un espesor promedio de 3mm como resultado del proceso de corte por hilo. Posteriormente, se utilizan solventes abrasivos para llevar las superficies al brillo espejo, sumado a limpieza por ultrasonido para generar el mayor grado de limpieza de los residuos producidos por el pulido mecánico, antes de la inserción de las probetas en la cámara de deposición. Los sustratos utilizados fueron aceros H13, 4340 y la aleación de titanio Ti6Al4V.

La primera etapa de preparación superficial mediante lijado se llevó a cabo usando lijas con granulometrías pasando por los grados 80, 150, 300, 600, 1000, 1500 hasta 2500 para garantizar la reducción de la rugosidad. Una vez terminada la fase anterior, se complementó el proceso de homogenización de las superficies mediante pulido en paño para llevar las superficies a brillo espejo. Los agentes abrasivos utilizados fueron la alúmina para los aceros, mientras que para la aleación Ti6Al4V se utilizó óxido de magnesio, seleccionado para cada tipo de sustrato por su capacidad de desarrollar el grado de brillo especular sobre cada uno de ellos.

3.1.1 Limpieza

El siguiente paso consistió en llevar cada probeta a inmersión por acetona dentro del equipo de ultrasonido, durante 3 minutos y repitiendo el procedimiento usando isopropanol como agente de limpieza durante el mismo tiempo.

Ya puestas las probetas dentro de la cámara de deposición, se realizó un último proceso de limpieza por medio de descargas de argón durante un minuto con el fin de ionizar el gas y dirigir sus iones hacia el portasustrato, logrando así la remoción de las impurezas remanentes de los procesos de limpieza anteriores.

3.2 Depósito de los recubrimientos

El proceso de deposición inició con la determinación de los parámetros óptimos para obtener una estructura homogénea y con grado de cristalinidad suficiente. Para ello se parte de parámetros preestablecidos de estudios previos, tomando como parámetros fijos la temperatura del sustrato, la presión de trabajo y por último la relación de flujo de gases. Se realizaron descargas de prueba para ajustar las potencias adecuadas para cada blanco. El blanco de tungsteno fue alimentado por la fuente DC, mientras que el blanco de TiSi por una fuente RF. Las potencias con las que se logró obtener el grado de homogeneidad y las fases nitruro fueron de 90W para el blanco de tungsteno y 115W para el blanco de TiSi, el tiempo de deposición de prueba fue de 30 min, pero para la elaboración de los recubrimientos el proceso se extendió hasta los 60 minutos puesto que con este periodo de tiempo se alcanzó el espesor promedio de $1\mu\text{m}$ necesario para efectuar las pruebas mecánicas. La presión seleccionada fue de $6.4 \times 10^{-3} \text{mBar}$. Todos los parámetros seleccionados para la producción de las películas WTiSiN + Ni se muestran en la Tabla 4.

3.2.1 Blancos o Targets

Se utilizaron dos blancos en las pruebas: uno compuesto por tungsteno con 99.9% de pureza conectado a una fuente DC, mientras que el otro está constituido por una combinación de titanio y silicio en la proporción de Ti_5Si_2 conectado a una fuente RF. El níquel con 99.9% de pureza se adicionó por medio de pellets anclados sobre el blanco de tungsteno en forma de cubos con medidas de $3 \times 3 \times 3 \text{mm}$. La disposición se muestra en la Figura 6, donde se muestra que los pellets se ubicaron en el área de mayor erosión del blanco de tungsteno para generar el mayor desprendimiento de átomos. Los anexos 5 y 6 presentan las propiedades de los aceros utilizados y la aleación de titanio, además de los elementos constituyentes de los blancos.

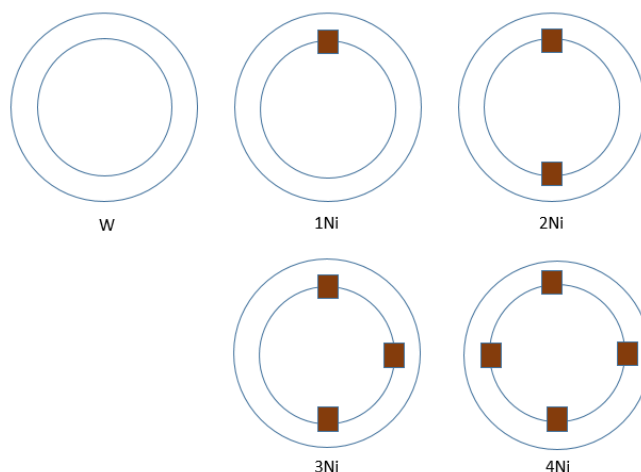


Figura 3-1: Configuración experimental del montaje de pellets de níquel sobre el blanco de titanio.

3.2.2 Sistema de deposición

El sistema de deposición *co-sputtering* consta de dos magnetrones. Cada uno está conectado a una fuente de alimentación: una fuente de radiofrecuencia alimenta al magnetrón con el blanco de naturaleza cerámica, mientras que una fuente DC alimenta al magnetrón con el blanco metálico.

3.2.3 Sistema de Vacío

El sistema de generación de vacío se compone de dos etapas. En la primera etapa se realizó un proceso de reducción de la presión por medio de bombas mecánicas que llevaron la presión de la cámara alrededor de los 10^{-3} mbar. Para lograr reducir aún más el nivel de presión en una segunda etapa, se recurrió a una bomba turbomolecular con la cual se logró alcanzar presiones de 9.8×10^{-6} mbar.

3.2.4 Flujo de gases

Los flujos de gases se mantuvieron en la relación 14sccm para el argón y 2sccm para el nitrógeno. Esta relación se seleccionó puesto que se encuentra en la región donde se forman los nitruros, es decir, la zona de reactividad, que se encuentra entre 1.5 y 20sccm como se reporta en estudios previos [66], [67].

Tabla 3-1: Parámetros de deposición utilizados para la fabricación de los recubrimientos (WTiSiN) con adiciones de níquel.

Parámetro	
Presión base (mBar)	9,80E-06
Presión de trabajo (mBar)	6,48E-03
Potencia DC (W)	90
Potencia RF (W)	115
Temp. deposición (°C)	265
Tiempo deposición (min)	60
Distancia confocal total (°)	30
Distancia portasust. Blancos (cm)	10
Revoluc. Por min. porta sustr. (rpm)	5
Flujo de argón (sccm)	14
Flujo de nitrógeno (sccm)	2
Diámetro blancos (pulg)	4

3.3 Técnicas de Caracterización

3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido - SEM

La morfología de las películas se analizó por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM). Las imágenes se tomaron con una velocidad de barrido de 7, intensidad del haz de 6 y voltaje de trabajo de 30KV. El equipo utilizado fue un TESCAN vega 3. El análisis Químico elemental se tomó con un voltaje de trabajo de 20KV y una distancia de trabajo de 15.



Figura 3-2: Imagen del microscopio electrónico de barrido, modelo Tescan Vega 3 [68].

3.3.2 Difracción de rayos X

Los análisis se hicieron por medio de un equipo DRX Panalitical ExpertPro en modo Bragg-Brentano. Las mediciones se tomaron con línea monocromática K del Cobre con longitud de onda $1,54 \text{ \AA}$. La difracción de rayos X se utilizó para determinar las fases cristalinas presentes en las películas, el tamaño de cristalito y las microdeformaciones. La intensidad de corriente usada fue de 40 mA y diferencia de potencial 45 kV. El rango de barrido estuvo en el rango de 10° a 100° con tamaño de paso $0,02^\circ$ en modo continuo. Para realizar el proceso de cálculo del tamaño de cristalito y las microdeformaciones, se utilizó el software HighScore Plus. Por medio de este se pudo realizar el proceso de análisis de los difractogramas, empezando por la eliminación del background en cada patrón. Por medio de la herramienta Strip k alpha2 se efectuó la eliminación de la contribución del equipo alcanzando un mayor grado de ajuste (refinado) [88], [89]. Se utilizó el programa Origin para hallar el valor del FWHM (full width at half maximum) y se usó la función pseudo voigh (análisis de ajuste de curva no línea) y a este se resta el valor de la contribución del instrumento obtenido mediante el patrón estándar

(hexaboruro de lantano LaB_6) [90]. De este modo se obtiene el valor del Tamaño de cristalito por medio de la ecuación de Scherrer y la microdeformación [91].



Figura 3-3: Equipo de difracción de rayos X Expert-Pro, utilizado en el estudio. Fuente [69].

3.3.3 Pruebas Electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo por medio de un sistema de tres electrodos utilizando un potenciostato GAMRY 600 a temperatura ambiente. El sustrato se utilizó como electrodo de trabajo, un electrodo saturado de Calomel (SCE, Saturated Calomel Electrode) como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo auxiliar. Se utilizó como electrolito una solución al 3,5 wt.%. El área de exposición fue de $0,2042\text{cm}^2$. Antes de realizar cada ensayo, se estabilizó la celda con 60 min de inmersión en el electrolito. Los experimentos de impedancia electroquímica se llevaron a cabo durante 1, 24, 48, 72 y 168 horas. Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron a una velocidad de escaneo de 0.5mV/s para un rango de voltaje desde -0.3V hasta 0.4V .



Figura 3-4: Potenciostato Gamry 600 [70], equipo utilizado para la medición de las pruebas electroquímicas (izquierda). Celda electroquímica empleada para la ejecución de las pruebas, con la disposición de 3 electrodos (derecha), fuente(El Autor).

3.3.4 Ensayos de desgaste

Los ensayos de desgaste se llevaron a cabo en un equipo CETR, utilizando una esfera de alúmina Al_2O_3 de radio 6mm, con velocidad de 823,215 Rpm y una carga de 1 Newton aplicada sobre la bola en todas las pruebas.



Figura 3-5: Equipo de ensayo de *Pin on Disc* CETR usado para la medición de las pruebas tribológicas. Fuente [69].

4 Análisis de resultados

4.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La Figura 11 muestra el análisis semicuantitativo de la composición química elemental en función del porcentaje de adición de níquel. En ambos aceros, se observa que el elemento predominante en los recubrimientos es el tungsteno, cuyos porcentajes oscilan entre el 76 % y el 79%, seguido del titanio con un rango de porcentajes entre 7% y 9%. Tanto el silicio como el níquel se encuentran en menor grado, en comparación con el tungsteno y el titanio. Los porcentajes de níquel de acuerdo con el grado de adición de los pellets se muestran en la Tabla 5.

El tungsteno tiene mayor presencia en la composición de las películas posiblemente porque presentó una mayor área de pulverización, proveniente del blanco de su naturaleza a diferencia del blanco de TiSi en cuyo caso cada uno de estos elementos tenía un área de pulverización más reducida. Además, al ser el tungsteno el elemento con mayor masa atómica, posee mayor peso que el titanio, silicio y níquel, por lo que cuenta con una mayor cantidad de momento que le proporciona mayor facilidad para llegar a la superficie del sustrato [65]. En términos generales, se observa una disminución ligera de tungsteno en contraposición a un aumento gradual del titanio, de igual manera para este último se cumple como se mencionó anteriormente que al tener mayor peso que el silicio y el níquel, cuenta con mayor cantidad de movimiento que estos últimos. Otra causa que explica que el tungsteno se encuentre como elemento predominante es que cuenta con mayor rendimiento de *sputtering* (S) de 0.62 en comparación con el titanio y el silicio, con valores de 0.58 y 0.53, respectivamente. Aunque el níquel es el elemento que cuenta con el mayor valor de este parámetro con 1.52, al provenir de blancos de menor tamaño, el área de pulverización reducida jugó un papel en contra, que minimizó su porcentaje en la composición química general de todos los recubrimientos [45].

En la aleación Ti6Al4V, el elemento en mayor concentración en todos los recubrimientos fue el tungsteno, rondando el 80% de porcentaje en peso. El segundo elemento en proporción fue el titanio variando su porcentaje entre el 13 y el 15%. Los elementos con menor porcentaje fueron el silicio, presente en el rango del 1.3 al 2%, y por último el níquel, con un rango entre el 0.3 y el 1.1%.

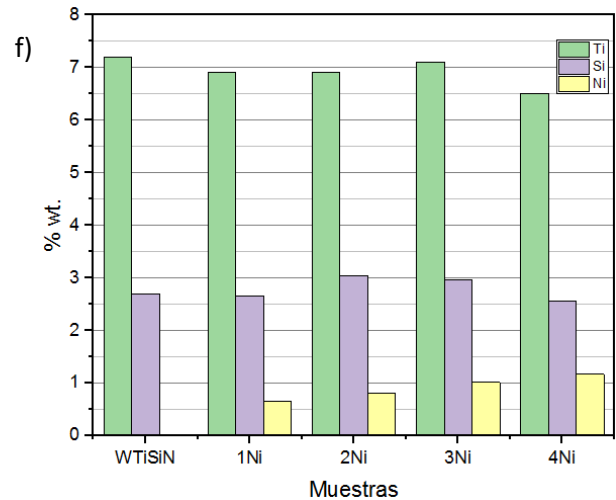
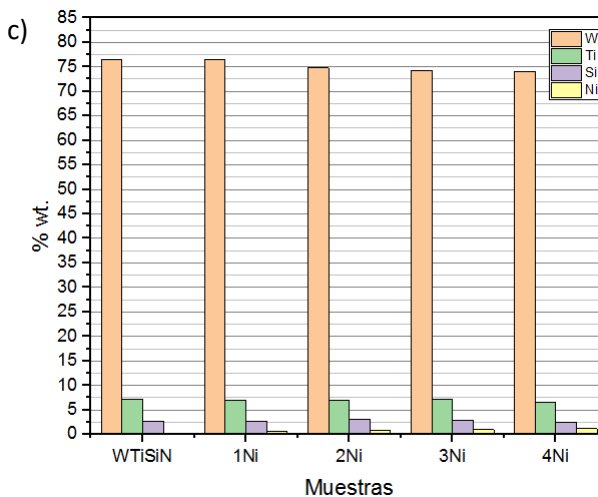
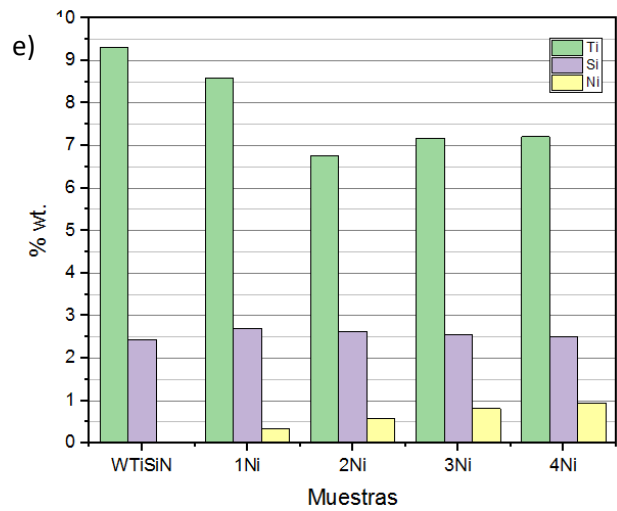
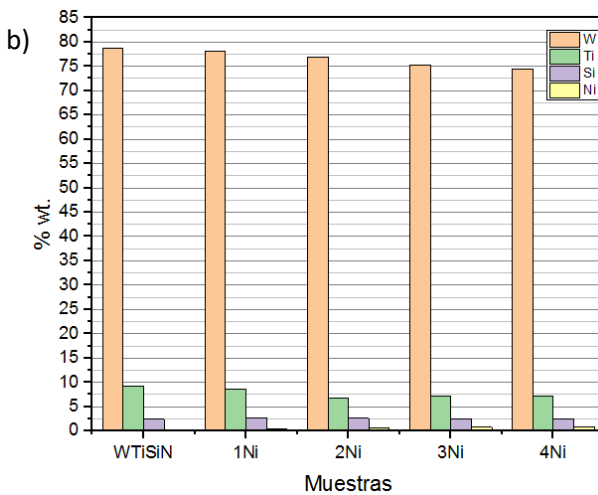
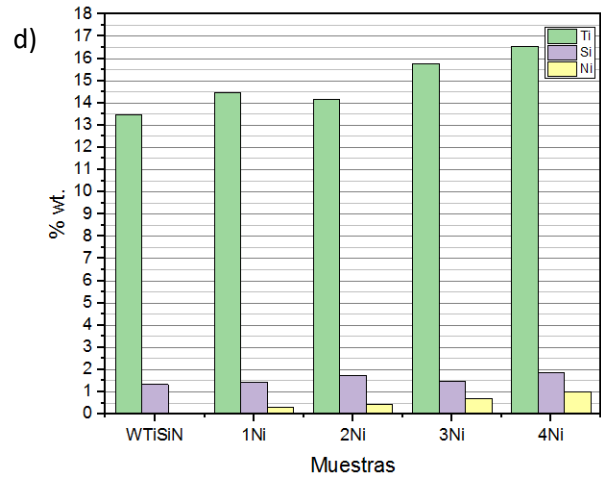
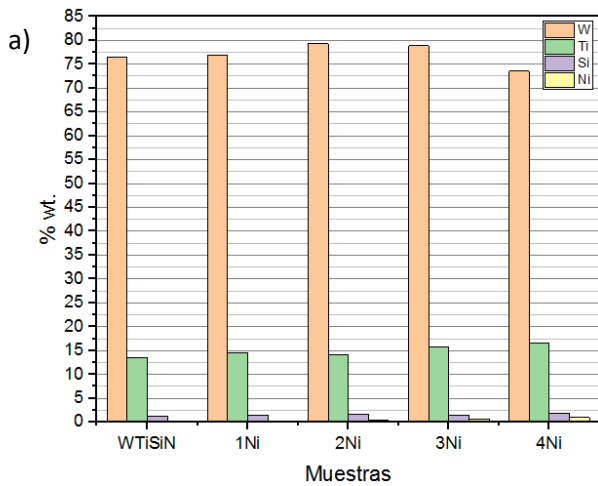


Figura 4-1: Composición química elemental en función de la adición de pellets de níquel: (a), porcentaje de cada elemento correspondiente a los depósitos sobre Ti6Al4V, (d), detalle de las adiciones de níquel, (b y e), composición correspondiente a los depósitos sobre acero H13 y (c y f), composición de las películas sobre acero 4340.

Tabla 4-1: Porcentaje de níquel de acuerdo con el número de pellets adicionados a los recubrimientos sobre cada sustrato.

Muestras	Ti6Al4V	H13	4340
1Ni	0,29	0,33	0,65
2Ni	0,45	0,59	0,82
3Ni	0,72	0,81	1,02
4Ni	1,01	0,94	1,17

En los recubrimientos depositados sobre la aleación Ti6Al4V, se observó mayor concentración de titanio en comparación con los depositados sobre los aceros. Este elemento es el constituyente principal de la aleación, por lo tanto, favoreció el incremento de la tasa de depósito del Ti acrecentando su presencia en estos recubrimientos y efectuando un proceso de sustitución de sus átomos con los de silicio, por lo que este último sufre una reducción aproximada de la mitad de contenido con respecto a los depósitos sobre los aceros.

Según la Tabla 5, los mayores porcentajes de níquel se encuentran en las películas depositadas sobre acero 4340. Esto podría deberse al hecho de que este acero contiene un porcentaje de adición de Ni de 2.323%, según se presenta en el Anexo 5. De igual forma, en el caso del titanio y la aleación Ti6Al4V, esto pudo producir que, durante el proceso de deposición sobre este acero, los átomos de Ni tuviesen mayor capacidad de enlace con la superficie que con los otros dos sustratos. Se puede observar que para los recubrimientos 1 y 2 Ni, los depósitos sobre acero 4340 contienen entre 23 y 37% de mayor concentración, casi el doble de contenido de lo que se observa para los otros sustratos, por lo que se reduce la proporción en las películas con mayor contenido, con 3 y 4Ni, entre 16 y 30%.

Tabla 4-2: Composición química elemental EDS correspondiente a cada película depositada sobre los tres sustratos utilizados en el estudio de acuerdo con la adición de níquel.

	TiAlV			
	W	Ti	Si	N
WTiSiN	76,57	13,48	1,33	8,09
1Ni	76,88	14,46	1,45	7,17
2Ni	79,27	14,15	1,73	5,9
3Ni	78,84	15,77	1,46	6,67
4Ni	73,54	16,55	1,86	6,74
H13				
WTiSiN	78,64	9,3	2,44	5,43
1Ni	78,01	8,59	2,7	8,11

2Ni	76,9	6,75	2,63	6,76
3Ni	75,29	7,17	2,54	7,9
4Ni	74,44	7,21	2,51	8,48
4340				
WTiSiN	76,41	7,2	2,7	8,5
1Ni	76,52	6,9	2,66	8,72
2Ni	74,8	6,91	3,04	8,5
3Ni	74,29	7,1	2,97	8,78
4Ni	74,11	6,51	2,57	8,07

4.2 Morfología de las películas

En la Figura 12, se muestran las imágenes SEM para las películas de WTiSiN con diferentes adiciones de níquel depositadas sobre la aleación Ti6Al4V. Todas las muestras presentan una superficie densa y a medida que se adiciona níquel, la morfología sufre cambios representados en el crecimiento de cúmulos que con mayores contenidos de Ni (3 y 4 pellets), se transforman en aglomerados o macropartículas, posiblemente generadas a partir del objetivo de tungsteno y segregación del níquel en la superficie [37]. En todas las películas, independientemente del sustrato, se observó que el mayor grado de distribución de partículas se presenta en la muestra 2Ni. Tanto en el recubrimiento base como en la muestra con mayor porcentaje de adición 4Ni, el grado de concentración de partículas es mínimo, alcanzando el máximo en 2Ni como ya se mencionó. Este efecto se puede deber a que el material pulverizado llega a la superficie del sustrato con gran energía, produciendo colisiones elásticas y generando de este modo el efecto de repulverización o *resputtering* sobre la superficie de la película ya creada. Si las partículas colisionan con baja energía de difusión, los adatomos resultantes se trasladan con baja energía también sobre la superficie, formando islas que posteriormente conforman los cúmulos. El efecto de *resputtering* se ocasiona si se supera el tamaño crítico de formación de los cúmulos ΔG_{crit} . Si este parámetro es muy elevado, el tamaño de las partículas también lo será, pero este depende de factores como la velocidad de arribo de las partículas pulverizadas provenientes desde el blanco, y las energías de absorción y difusión en la superficie [71].

En la Figura 4-2, se muestran imágenes de SEM correspondientes a las superficies de los recubrimientos depositados sobre el sustrato de aleación de titanio Ti6Al4V, donde se muestra el cambio en el grado de aglomeración de partículas de acuerdo con el porcentaje de adición de níquel. Las imágenes semejantes para las películas sintetizadas sobre los aceros H13 y 4340 se exhiben en el anexo 1.

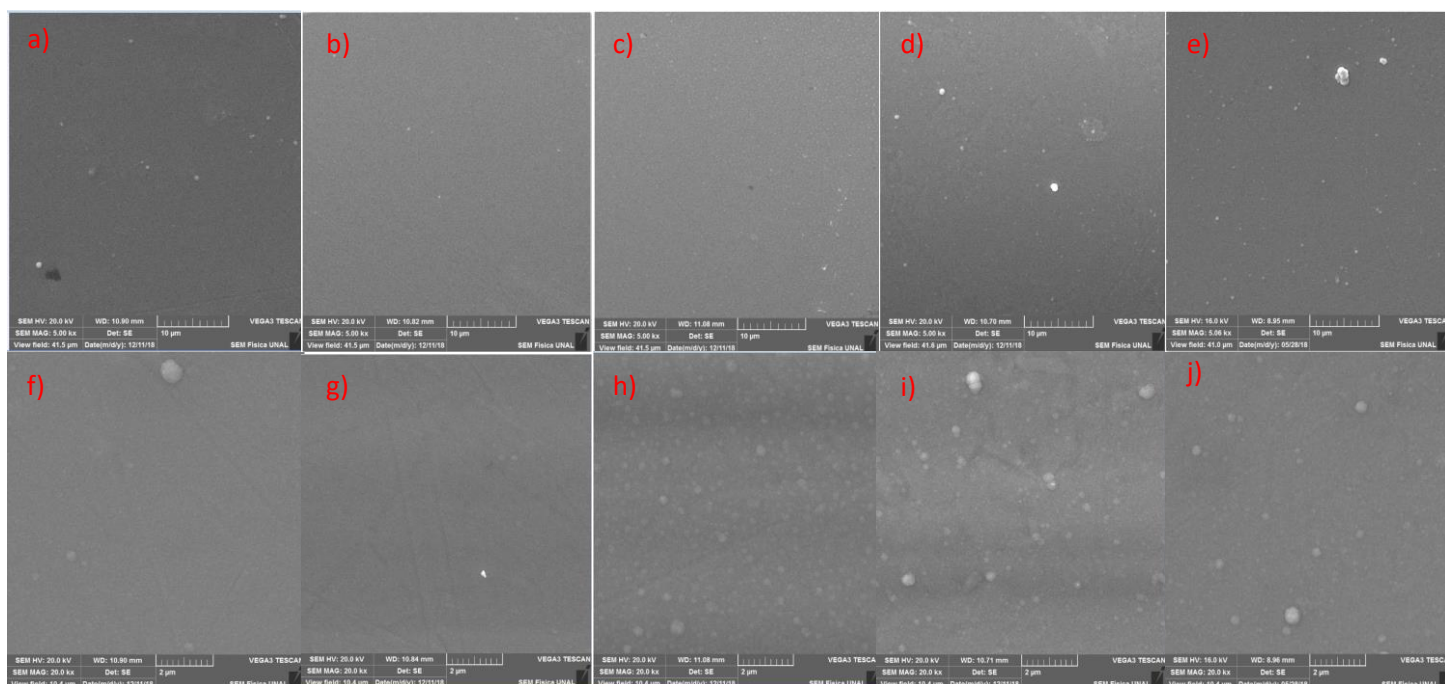


Figura 4-2: Imágenes de SEM de los recubrimientos depositados sobre sustrato de Ti6Al4V: (a-e) 0Ni hasta 4Ni, tomadas a una magnificación de 5KX, con (f-j) sus respectivas magnificaciones a 20KX.

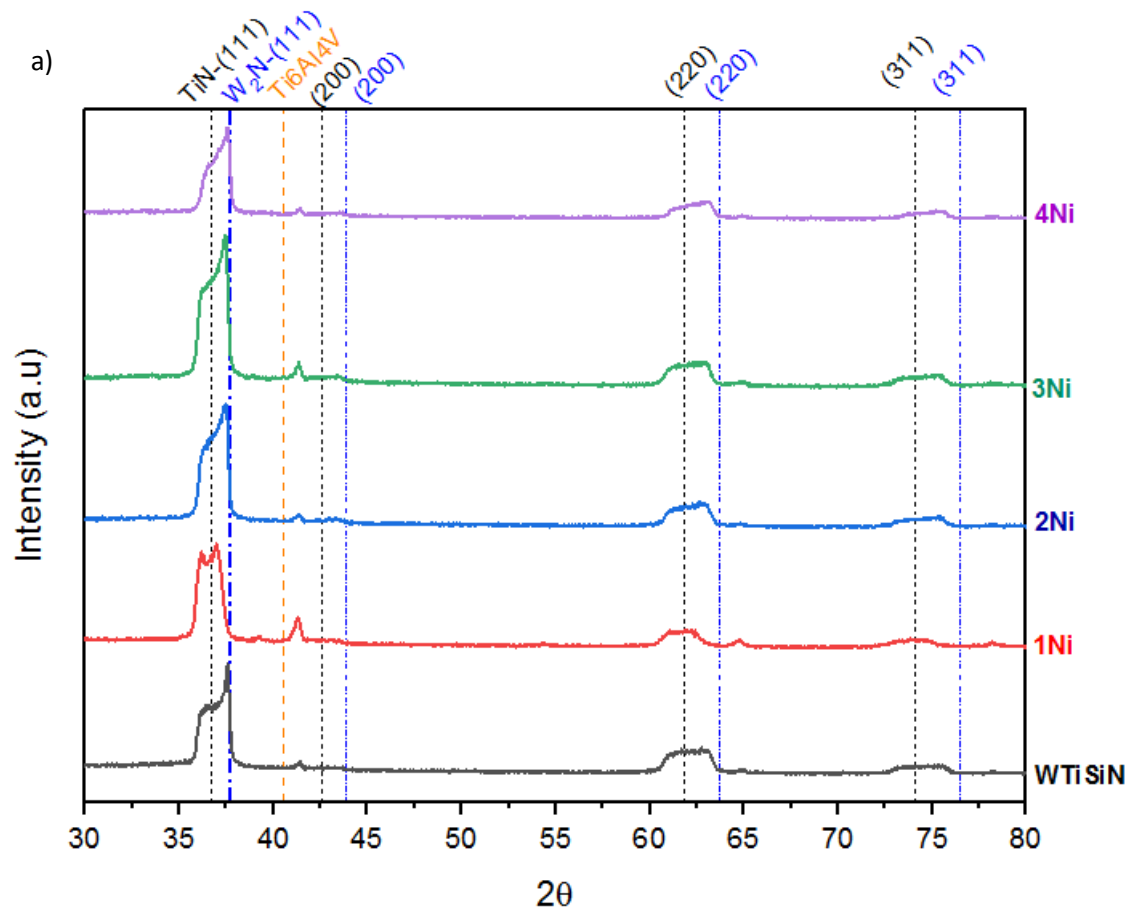
4.3 Caracterización Microestructural de los recubrimientos

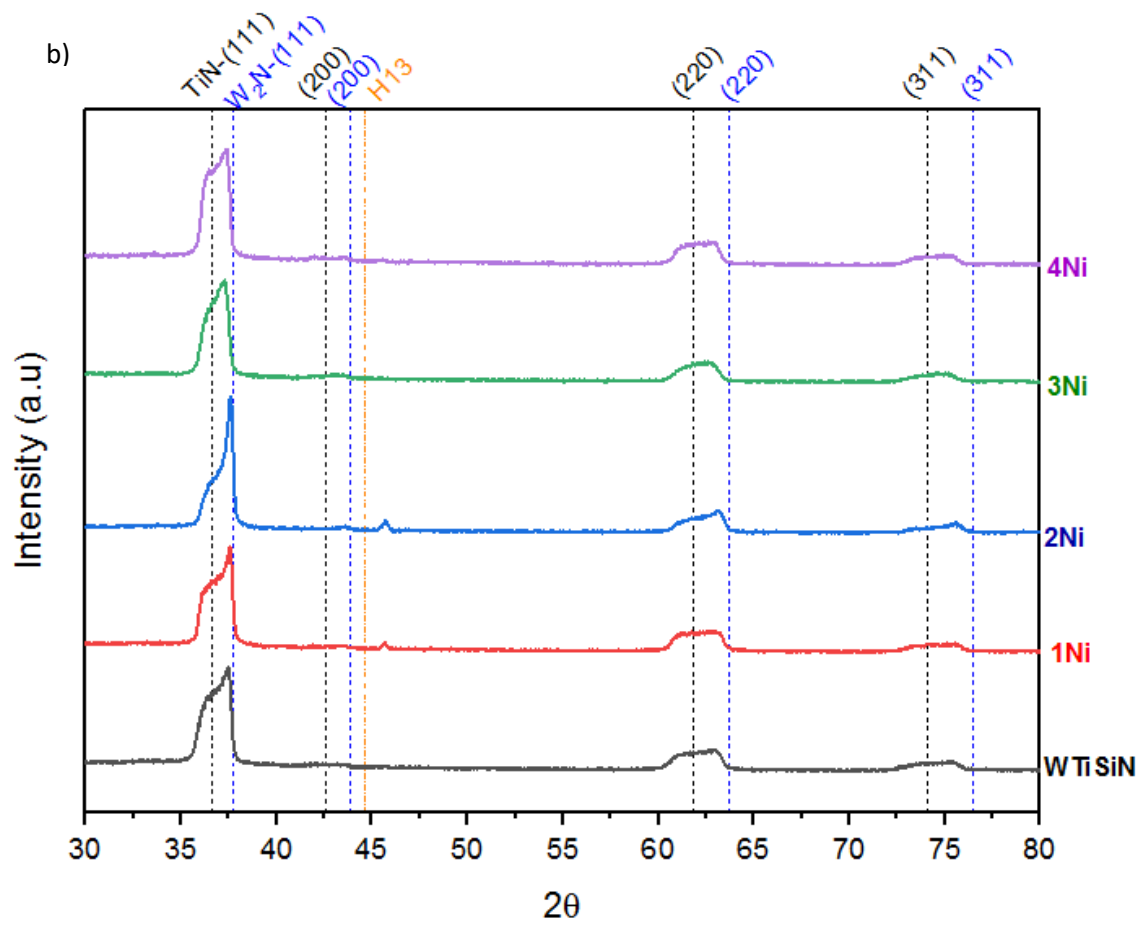
Los espectros de difracción de rayos X (DRX) para los recubrimientos $WTiSiN + Ni$ se muestran en la Figura 4-3. Todas las muestras exhiben picos de alta intensidad ubicados de manera general en las siguientes posiciones 2θ : 36.6° , 43.6° , entre las posiciones 61.8 y 63° y en 74.3° , que corresponden a los planos hkl (111), (200), (220) y (311), característicos de la estructura cúbica centrada en las caras FCC.

El posicionamiento de dichos picos concuerda con las posiciones 2θ señaladas en las cartas cristalográficas 00-038-1420 para el nitruro de titanio TiN y 00-025-1257 para el nitruro de tungsteno W_2N , ambos correspondientes a estructuras FCC.

Al observar en detalle los espectros de todas las películas, se puede destacar que los picos de alta intensidad se encuentran ubicados en posiciones 2θ intermedias frente a las relacionadas en las cartas cristalográficas del TiN y el W_2N , lo que sugiere que las fases presentes podrían estar formando una solución sólida del tipo $(WTiSiN)Ni$. Por otra parte, no se detectaron picos característicos para el silicio ni para el níquel, lo que indica que ambos elementos pueden encontrarse en una fase amorfa o no se encuentran en una cantidad apreciable para producir picos de reflexión significativos. Cabe destacar que en

todos los espectros de las películas depositadas sobre Ti6Al4V, se puede ver la reflexión de un pequeño pico en las posiciones (43°C), así como en las muestras 1 y 2Ni depositadas sobre acero H13 (46°C) y que corresponden a los sustratos. Se puede observar que los picos están corridos hacia posiciones 2θ mayores con respecto a la posición original que muestra cada sustrato, lo que indica que la interfaz (recubrimiento/sustrato) en todas las películas está dominada por esfuerzos de compresión [72].





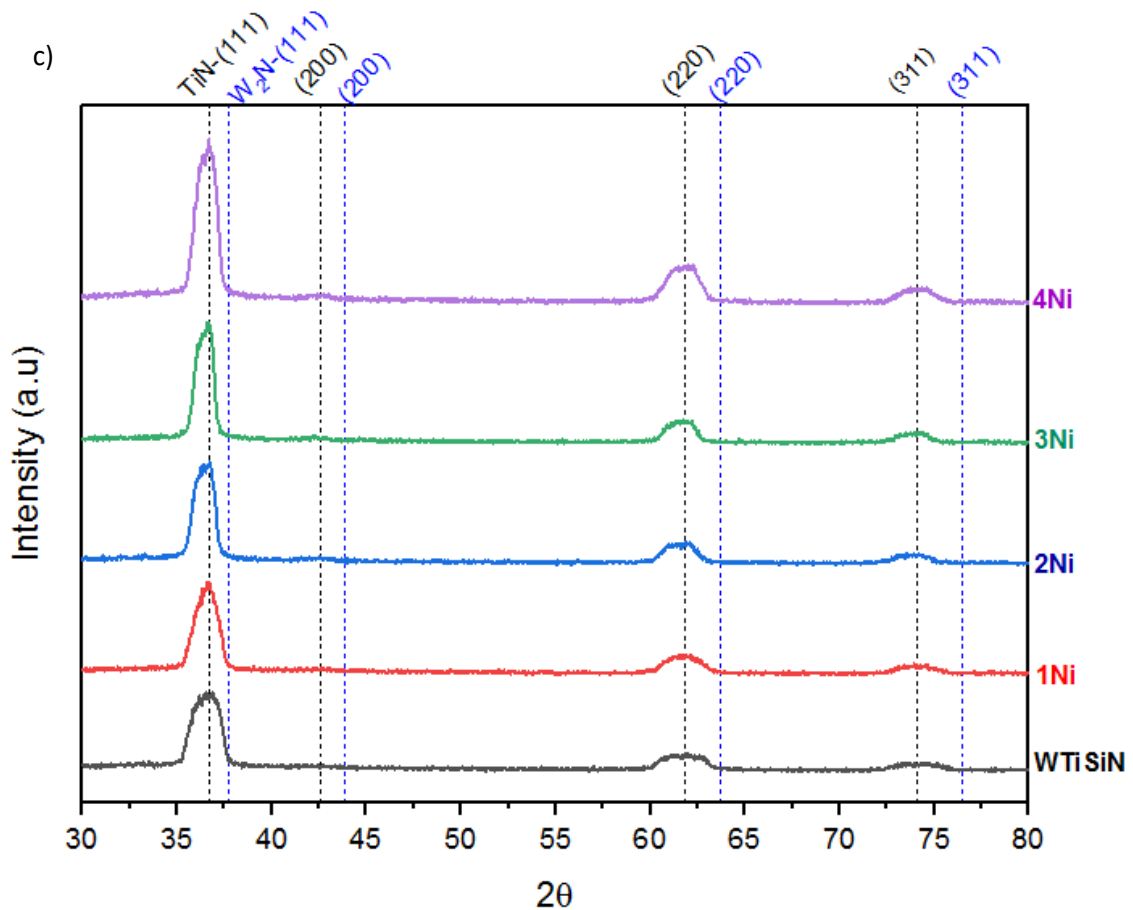


Figura 4-3: Patrones de DRX para las muestras WTiSiN con diferentes adiciones de níquel, sobre la aleación (a) Ti6Al4V, (b) acero H13 y (c) acero 4340.

En todas las muestras se observa que el plano de crecimiento preferencial es el (111), seguido en intensidad por el plano (220). El plano (111) se caracteriza por ser el plano de crecimiento preferencial en la mayoría de los nitruros porque en este predomina la energía de deformación. Este plano también favorece mayores tamaños de cristalito y su orientación genera que las dislocaciones se anclen frente a esfuerzos de corte, aumentando de este modo la dureza superficial por deformación plástica [73].

Otra característica concerniente a este plano es que presenta el mayor módulo de Young y en oposición un coeficiente de adhesión bajo [74]. Los factores mencionados ocasionan que se convierta en el plano de deslizamiento típico en las estructuras FCC [75]. Como este plano domina el crecimiento preferencial de manera general en nitruros de metales de transición, tiene una probabilidad alta de producir un crecimiento columnar por efecto de la coalescencia de islas [65].

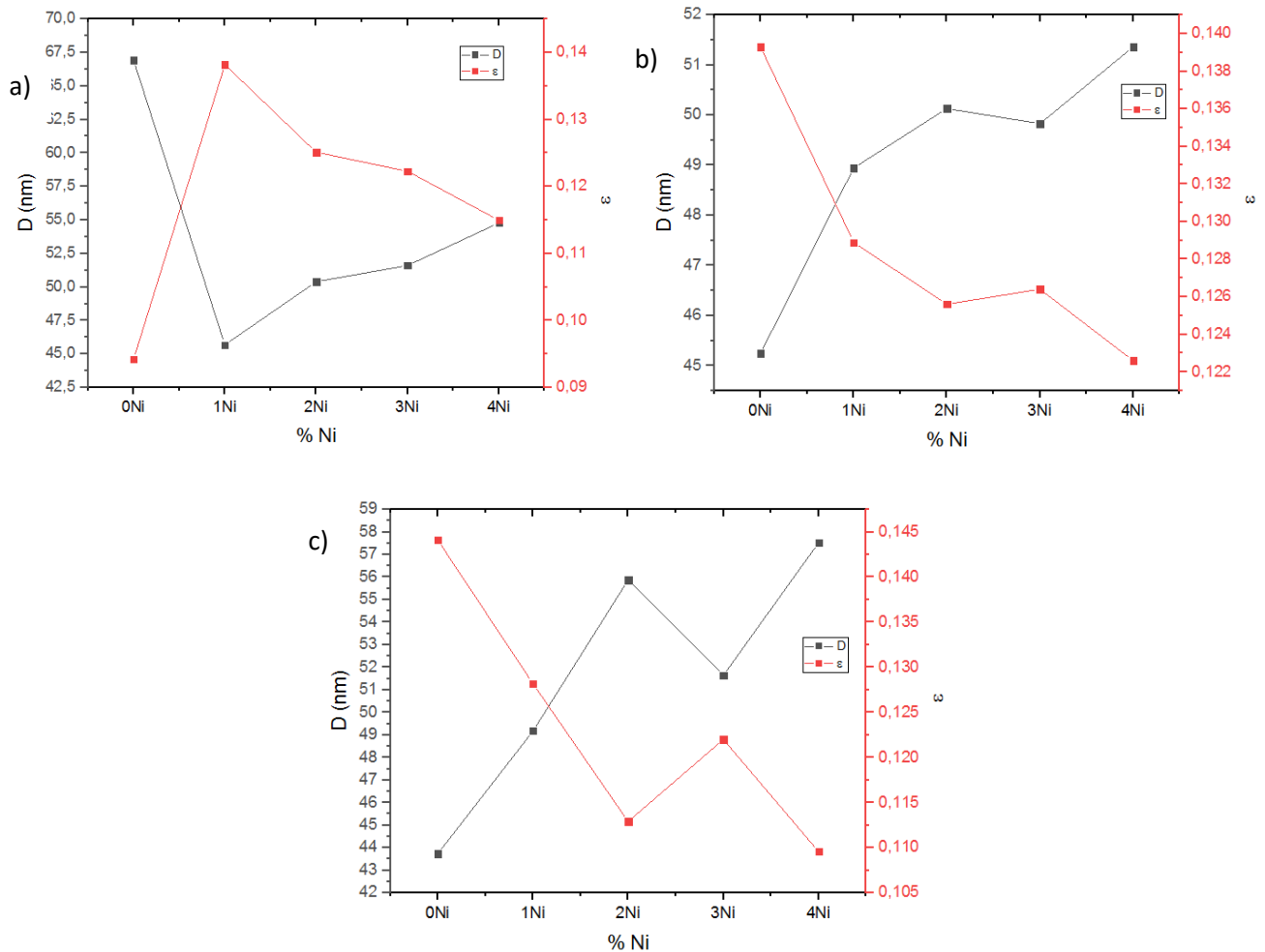


Figura 4-4: Tamaños de cristalito y sus respectivas microdeformaciones para cada muestra, en: (a) películas sobre aleación Ti6Al4V, (b) sobre acero H13 y (c) acero 4340.

Los tamaños de cristalito y las microdeformaciones se muestran de forma gráfica en la figura 14. Las microdeformaciones para todos los recubrimientos constan de valores positivos, lo que se traduce en que los cristalitos constituyentes de las películas se encuentran en estado de tensión. En términos generales, se puede apreciar que, a medida que se incrementa el contenido de níquel, el valor de las microdeformaciones disminuye en todas las muestras, independientemente del sustrato. Por el contrario, se puede ver un aumento general del tamaño de cristalito conforme crece la concentración de Ni.

El recubrimiento base depositado sobre la aleación de Ti6Al4V presentó un comportamiento diferente, mostrando un mayor tamaño de cristalito de 67nm, en comparación con las demás muestras, debido a que contó con un mayor porcentaje de los elementos tungsteno y titanio que en las películas depositadas sobre los aceros. En contraparte, su contenido de silicio se vio reducido en cerca de la mitad de porcentaje, es decir, que la red se constituyó en mayor proporción

de los elementos con radio atómico más elevado lo que provocó un tamaño de cristalito más grande. A diferencia de esta muestra, los demás recubrimientos exhiben valores en el rango entre 53 y 58nm y a grosso modo se puede afirmar que las películas presentan de manera general grandes tamaños de cristalito en comparación con los resultados reportados en estudios previos, como lo reporta [38], donde se obtuvieron mayores proporciones de adición de Ni (0 – 6.9%). Esto contribuyó a la refinación de los cristalitos en mayor grado, en rango de 53.43 nm y 16.69 nm. En [24], se logró disminución en el tamaño del cristalito trabajando con porcentajes de níquel de 2.1 hasta 16.4%, repercutiendo en un rango de tamaño de cristalito entre 8.8nm a 4.4nm. Por otra parte, el silicio también estuvo presente en las películas en una baja proporción, por lo que no pudo ejercer en gran medida el efecto de refinamiento de los cristalitos con el rango de contenido general entre 1.33 hasta 3%. Como se sabe, este elemento forma con facilidad Si₃N₄, nitruro obtenido desde un 5% [27], hasta valores de 21% [7], donde se obtuvieron cristalitos de hasta 3nm.

Los valores de las microdeformaciones y los tamaños de cristalito obtenidos para todas las películas se muestran en la Tabla 4-3:

Tabla 4-3: Microdeformaciones y tamaños de cristalito de las películas de acuerdo con la adición de níquel.

TiAlV		
Porcentaje de níquel (%)	Microdeformación (%)	Tamaño de Cristalito (nm)
0	0.094	66.9
1	0.138	45.7
2	0.125	50.4
3	0.122	51.6
4	0.114	54.8
H13		
0	0.139	45.2
1	0.128	48.9
2	0.125	50.13
3	0.126	49.8
4	0.122	51.4
4340		
0	0.144	43.7
1	0.128	49.2
2	0.112	55.9
3	0.122	51.6
4	0.109	57.5

Los mayores tamaños de cristalito se aprecian en los recubrimientos depositados sobre el acero 4340, seguido de la aleación Ti6Al4V y el acero H13 lo que se puede explicar debido a que el acero 4340 cuenta con el mayor coeficiente de expansión térmica (13.7µm/m°C), a temperatura superior a 250°C, por lo que su

mayor capacidad de expansión pudo provocar que las islas de adatomos crecieran con mayor tamaño. En cuanto a los otros dos sustratos, aunque la aleación tiene el menor coeficiente ($9.2 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$), cuenta en general con una mayor proporción de los elementos de mayor radio atómico, el tungsteno y sobre todo el titanio, por este motivo, superó ligeramente los valores observados en los recubrimientos depositados sobre el acero H13.

4.4 Comportamiento electroquímico del recubrimiento (W,Ti,Si,N)Ni

4.4.1 Polarización potenciodinámica

La Figura 4-7 muestra las curvas de polarización potenciodinámica para las muestras WTiSiN con las diferentes adiciones de níquel, las cuales fueron comparadas con la curva del sustrato de aleación de Ti6Al4V. La curva del recubrimiento que presenta una mayor protección contra la corrosión después del sustrato es el recubrimiento cuaternario base con un valor de $I_{\text{corr}} = 200 \times 10^{-6} \text{ A}$, seguido de la muestra con adición de 1Ni y una $I_{\text{corr}} = 270 \times 10^{-6} \text{ A}$. Los recubrimientos con el más bajo desempeño frente a la corrosión son el 3Ni y 4Ni con $I_{\text{corr}} = 360 \times 10^{-6} \text{ A}$ y $629 \times 10^{-6} \text{ A}$, respectivamente. Se observa que todas las películas lograron reducir el potencial de corrosión con respecto al sustrato, lo que se puede interpretar como un aumento en el carácter noble del material, puesto que los valores de potencial son más positivos lo que conlleva una reducción en la actividad electroquímica de las muestras. Aun así, aunque el sustrato presenta el potencial más bajo, tiene la menor corriente de corrosión, debido a la capacidad natural del titanio y sus aleaciones de generar una capa pasivante de óxido de titanio, típicamente el TiO_2 . Sin embargo, aunque se pueden generar mezclas de este óxido con el TiO y Ti_2O_3 que cuentan con mayor grado de protección en ambientes acuosos [51].

Los valores elevados de corriente de corrosión de los recubrimientos en comparación con el sustrato se pueden deber a varias causas. En primer lugar, debido a que las estructuras producidas por el proceso PVD son columnares. Esto produce la difusión del electrolito hacia el sustrato a través de los límites de grano entre las columnas, además de atravesar por medio de la defectología propia del proceso de deposición como microgrietas y poros [76]. La naturaleza de crecimiento columnar tiende a proporcionar canales directos para que la solución alcance con mayor velocidad la superficie del sustrato, esto debido a que dicha estructura posee un alto volumen de límites de grano. Esta característica está asociada a la reducción de la coordinación atómica en estructuras nanocristalinas. Este efecto genera una mayor absorción de especies disociativas como el oxígeno e hidroxilos del electrolito, lo que produce que el calor de sublimación aumente en el nanocompuesto y desemboca en una mayor tasa de eliminación de átomos de la superficie del material [77]. De este modo se explica que las películas posean altos valores de I_{corr} . En segundo término, según lo mencionado anteriormente, si la solución alcanza al sustrato, este genera una capa pasiva que empieza a contribuir a la oposición del paso de

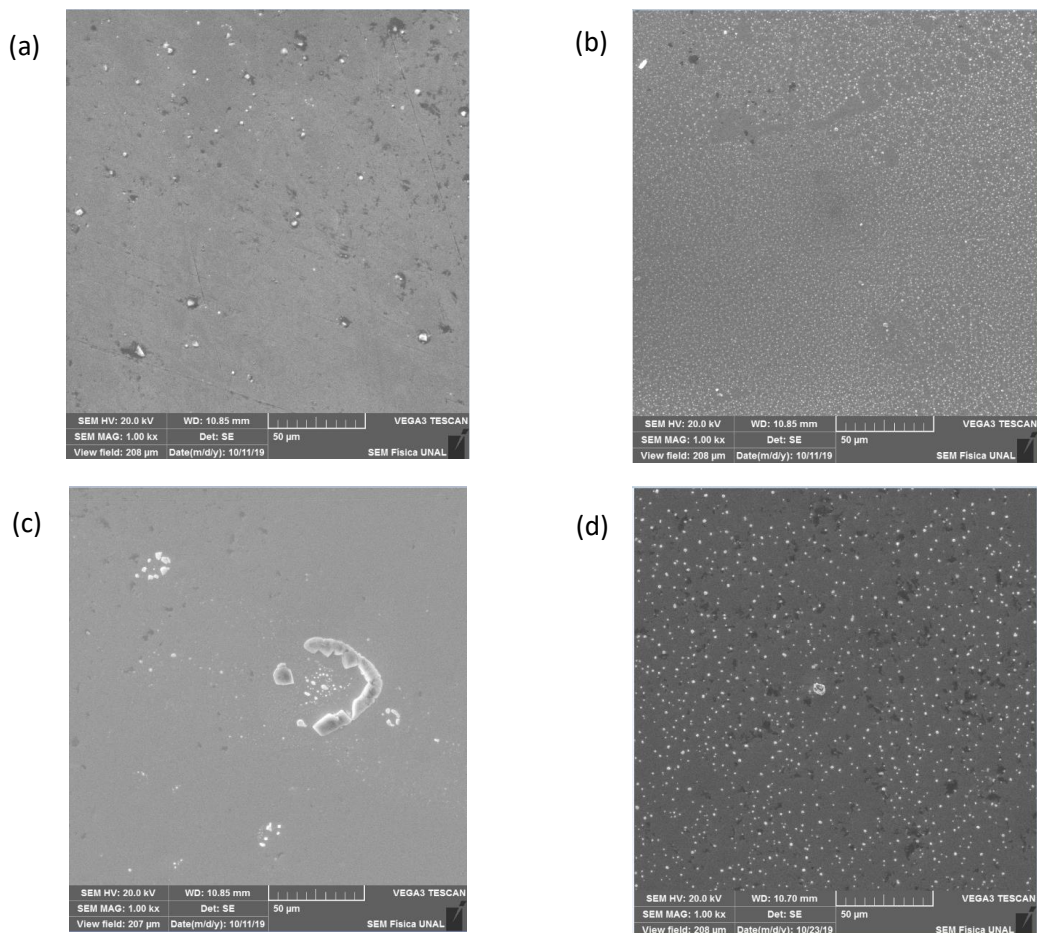
la solución, pero como contraparte, dicha capa puede crear tensiones en la película y convertirse en fuente de generación de defectos extra como grietas a causa de las tensiones mencionadas. Además, la capa de pasivación del sustrato no tiene las mismas propiedades de protección al generarse dentro de la defectología del recubrimiento (poros) que cuando está presente de manera uniforme sobre la superficie desnuda del sustrato, por lo que no presentará la misma efectividad de protección y dará como resultado que la solución logre atravesarla y llegue a la aleación de titanio empezando el proceso de corrosión sobre la misma, ya que el TiO_2 al ser un óxido con una dureza elevada (3.49 GPa), pudo entrar en efecto de esfuerzos de compresión dentro de los poros producidos en las películas WTiSiN lo que llevó a que el óxido se fragilizara y se crearan grietas en el mismo, provocando que el electrolito lo atravesara con facilidad perdiendo así su eficiencia protectora [78]. Como consecuencia de la interacción del electrolito y el sustrato, no solo sucede el proceso de corrosión en este último, sino que se crea un par galvánico entre la película y la aleación, que provocará la formación de óxidos procedentes de la película, sumado a la creación de productos de la corrosión que migraran hacia la superficie, como es el caso del WO_3 ya que de acuerdo a lo mencionado anteriormente, el tungsteno es el elemento con mayor presencia en las películas, y este óxido al contar con una entalpia de formación muy elevada ($\Delta H_{\text{WO}_{2.7-3}} = -743$ a -853 KJ/mol) [79], pudo formarse con facilidad y contribuir a la formación de la capa pasivante. Estos elementos sumados pueden producir pérdida de la adherencia del recubrimiento y se puede llegar a presentar la delaminación de este [27].

En la Tabla 4-4 se muestran los valores obtenidos de la extrapolación Tafel, correspondientes a la corriente de corrosión I_{corr} , el Potencial de corrosión E_{corr} , la tasa de corrosión representada en milímetros de material perdido por año o mpy y el porcentaje de porosidad calculado a partir de la ecuación 2.14.

Se puede observar como primera medida el aumento de la corriente de corrosión en cuanto crece el porcentaje de adición de níquel, de igual manera se observa el aumento de la tasa de corrosión a medida que aumenta la adición de Ni. Por el contrario, se puede ver que el porcentaje de porosidad presenta un comportamiento inverso, es decir, la porosidad disminuye para las muestras con menor contenido de níquel y la película base. De este modo se observa que la muestra con menor I_{corr} , el recubrimiento base presenta el segundo mayor grado de porosidad con un 0.01% y presenta la menor tasa de corrosión con 0.14mpy. En caso contrario, la muestra 4Ni presenta la mayor corriente de corrosión, pero presenta un porcentaje de porosidad de 0.005%, con la mayor tasa de corrosión de 0,42mpy. El anexo 2 muestra el grado de porosidad sobre la superficie de las películas por medio de interferometría. Posiblemente, lo que produjo el mejor desempeño de las películas con bajo porcentaje de adición de Ni, fue la colaboración de la capa de TiO_2 proporcionada por el sustrato, es decir, en estas muestras se presentó un trabajo mancomunado de los óxidos producidos por el recubrimiento (WO_3) junto con la capa pasivante suministrada por el sustrato, la cual tuvo mayor presencia en el efecto protector sobre el sistema. En cambio, en las muestras con mayores adiciones de Ni, al no tener tanta inferencia el sustrato en la labor de protección, la capa pasivante estuvo

dominada por la formación de WO_3 , en cuyo caso, pudo sufrir un gran volumen de expansión por el efecto del proceso electroquímico, lo que genera microporos y grietas [80]. Dichos factores contribuyeron a que la solución pudiera atravesar las películas, lo que produjo un efecto de corrosión concentrada (por picadura), que se vio reflejado en los mayores valores tanto de corriente como de tasa de corrosión.

En la Figura 4-5 se exhiben imágenes SEM de las superficies de los recubrimientos después de los ensayos de polarización potenciodinámica, donde se observa que el tipo de corrosión presente en todas las superficies es la corrosión uniforme, pero a medida que aumenta la adición de níquel, se observa la formación de cavidades (poros), en las superficies atacadas, particularmente en mayor medida en las muestras 3 y 4Ni. En la Figura 4-6 se muestra el detalle de las cavidades en la superficie de las muestras 3Ni y 4Ni.



(e)

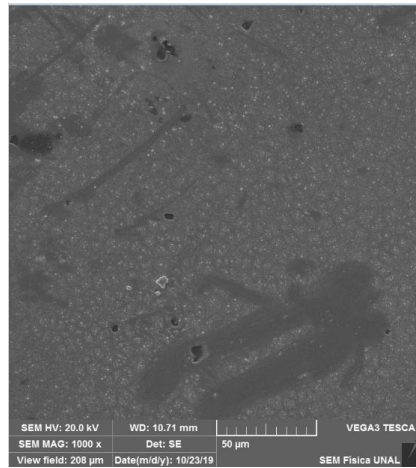
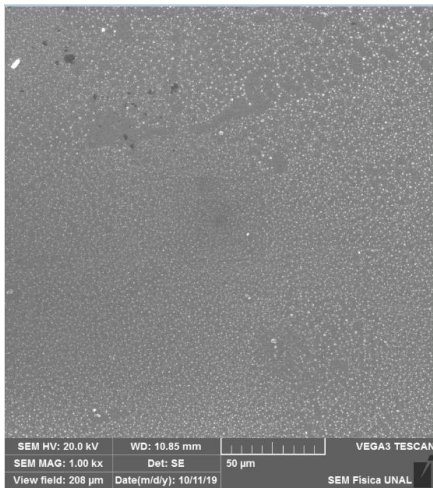
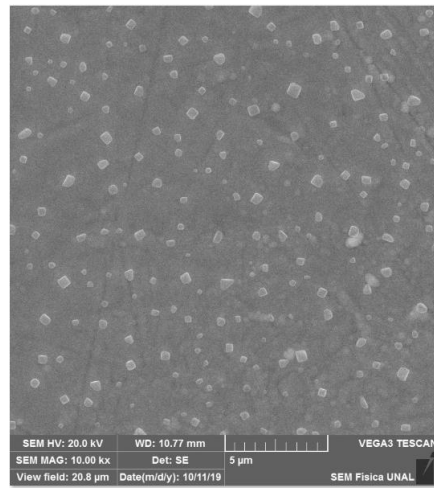


Figura 4-5: Imágenes de SEM de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de polarización potenciodinámica, en (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.

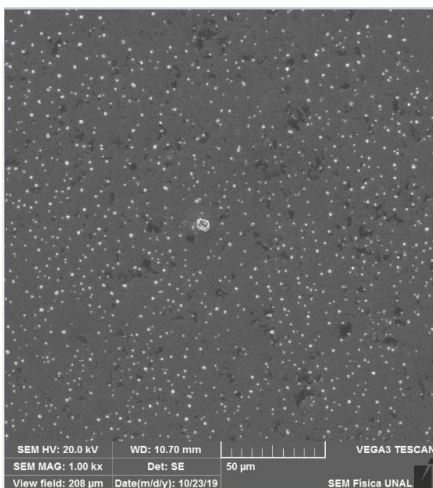
(a)



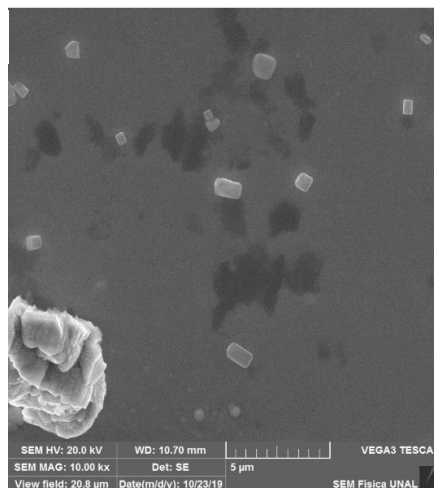
(d)



(b)



(e)



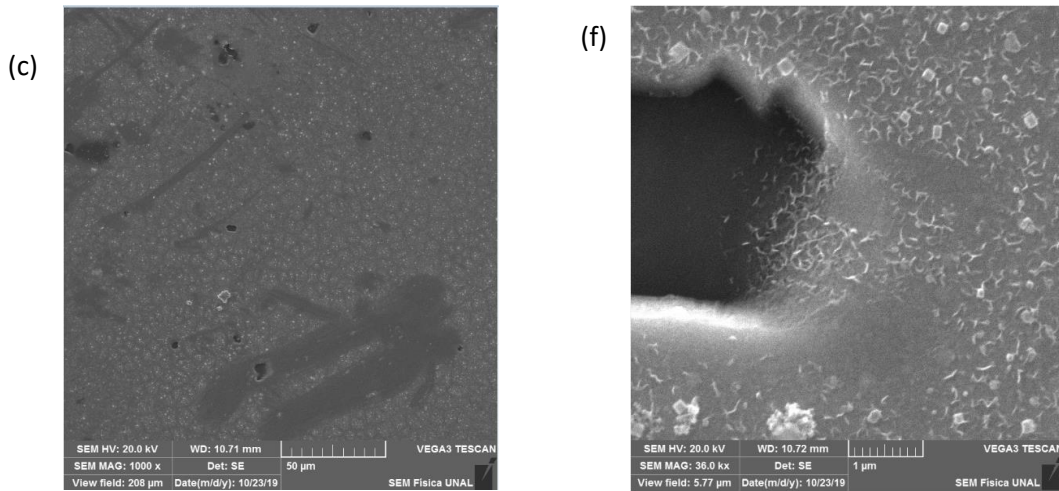


Figura 4-6: Imágenes de SEM de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de polarización potenciodinámica a 1KX: (a) recubrimiento 1Ni, (b) 3Ni y (c) 4Ni, junto a imágenes de detalle del grado de degradación y formación de cavidades conforme crece el contenido de níquel, en (d) película 1Ni a 10KX, (e) 3Ni a 10KX y (f) 4Ni a 36KX.

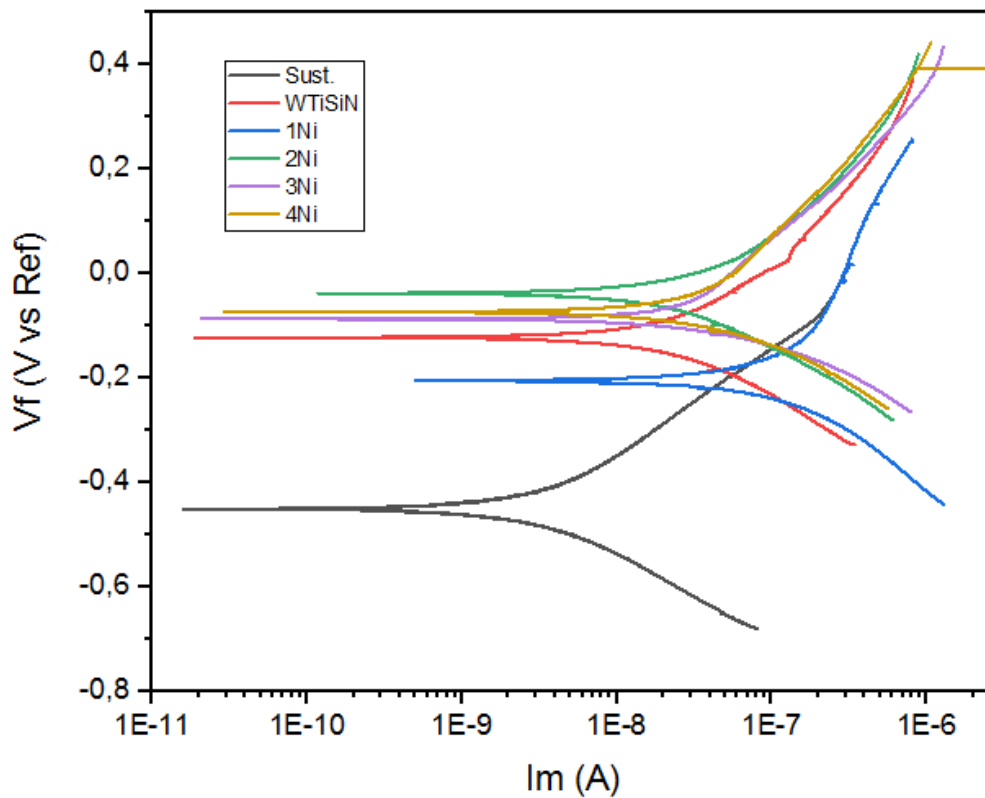


Figura 4-7: Curvas de polarización potenciodinámica para las muestras con diferentes porcentajes de adición de níquel y el sustrato de Ti6Al4V.

Tabla 4-4: Parámetros electroquímicos obtenidos mediante el ensayo de polarización potenciodinámica para las diferentes muestras con adiciones de níquel.

Muestra	I _{corr} (μ A)	E _{corr} (mV)	Mpy	% Por.
Sustrato	267E-07	-451	0.02	-
0Ni	207E-06	-123	0.14	0.010
1Ni	272E-06	-205	0.18	0.080
2Ni	347E-06	-38.1	0.23	0.003
3Ni	365E-06	-87.3	0.24	0.006
4Ni	629E-06	-73.6	0.42	0.005

4.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Figura 4-8 muestra el módulo de impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia correspondiente al diagrama de Bode obtenido para los recubrimientos con diferentes niveles de adición de níquel y para el sustrato, inmersos en un electrolito al 3.5 % wt. de NaCl durante 168 horas. Las gráficas de ángulo de fase se caracterizan por tener 2 constantes de tiempo para todas las muestras, lo que es indicativo de que el mismo fenómeno de corrosión se presenta tanto para las películas con las adiciones de níquel, como para el recubrimiento base y el sustrato, como se puede apreciar en la Figura 18b. En las muestras recubiertas con adiciones de Ni, se presenta una primera constante de tiempo en el rango de altas frecuencias, la cual representa las características dieléctricas del recubrimiento, mientras que la segunda representa la interfase entre el recubrimiento y el sustrato en el rango de frecuencias medias (10^{-1} hasta 10^2 Hz) y bajas (10^{-2} Hz). En el caso del sustrato se observa el efecto de la capa de TiO₂ (capa pasivante) generada por la superficie de este, donde dicha constante relaciona los poros y defectos del recubrimiento en contacto con el electrolito.

En la Figura 4-8a, se observan los valores de impedancia (Z) para las películas a bajas frecuencias. Se aprecia que el sustrato de Ti6Al4V presenta el mejor comportamiento con el mayor valor de impedancia, gracias a la capa pasivante que es muy estable, con la facilidad de reponerse de manera instantánea ante algún daño o degradación por parte del electrolito [51], [81]. Todos los recubrimientos muestran valores de Z inferiores, probablemente debido a los defectos y poros presentes que permiten el paso del electrolito con mayor facilidad que la capa de óxido creada por el sustrato de manera natural. Todas

las muestras presentan un alto grado capacitivo a bajas frecuencias, pues se encuentran en el rango de entre 60 y 80°, lo que indica una alta resistencia a la corrosión.

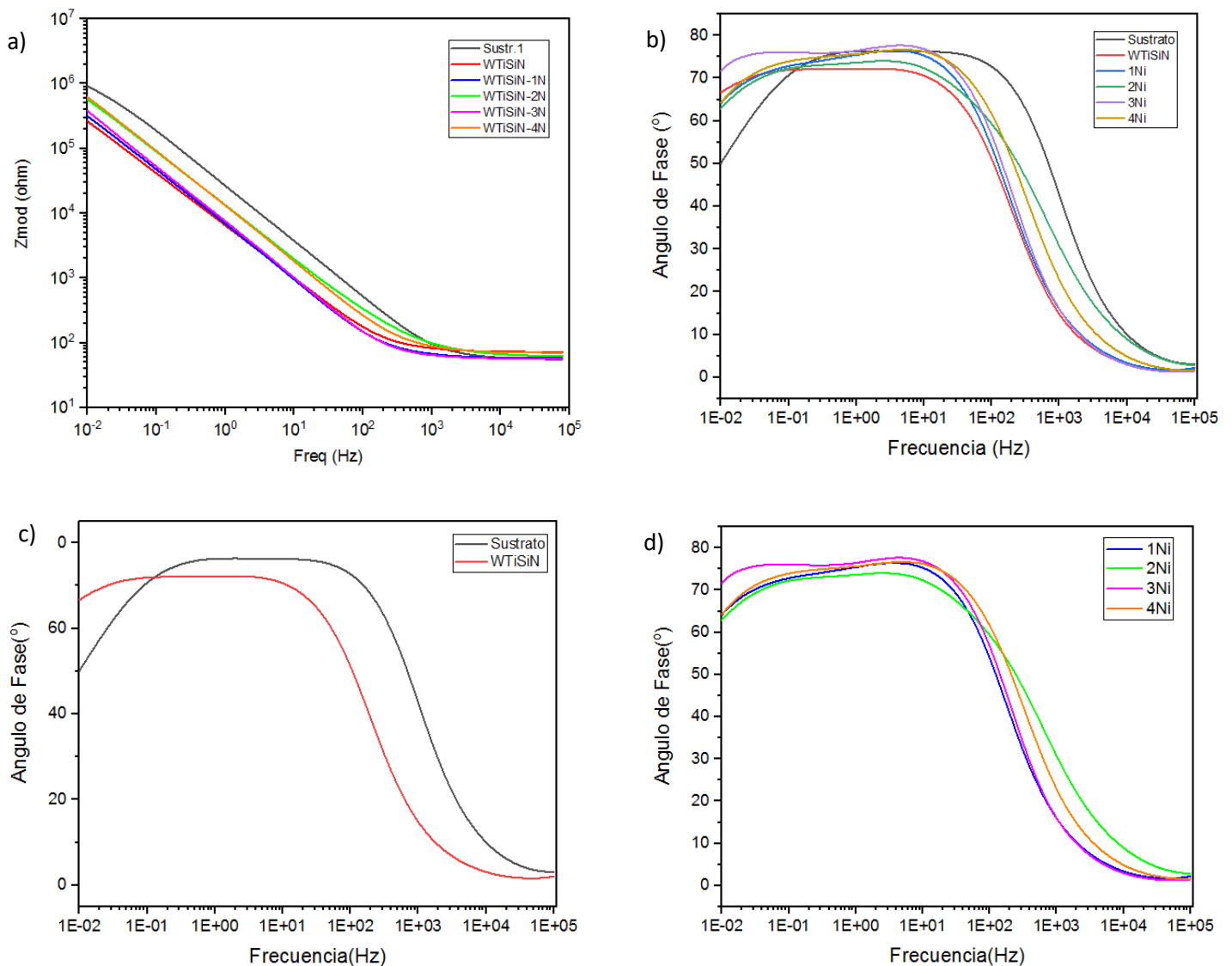


Figura 4-8: Diagramas de Bode: (a) Módulo de Impedancia y (b) ángulo de fase de las películas de WTiSiN con adiciones de níquel y el sustrato de Ti6Al4V. Detalle de las curvas del ángulo de fase para (c) el sustrato y la película base y para (d) las películas con los diferentes porcentajes de adición de níquel.

Un análisis cualitativo de los resultados del ensayo EIS muestra de manera general en el gráfico de impedancia total (Z) vs frecuencia, que con el aumento gradual de níquel se alcanza un mayor grado de impedancia en las películas.

En los gráficos de ángulo de fase vs frecuencia se observan con claridad las dos constantes de tiempo. Estas constantes son menos notorias en el sustrato y en el recubrimiento sin adición de Ni, como se observa en la figura 18c, pero más claras en las muestras con adiciones de níquel, como se puede ver en la figura 4-8d. De la figura 4-8b se pueden extraer varios detalles. Por ejemplo, se observa

el aumento de la intensidad de las curvas (altura que presenta cada una), a medida que se adiciona el níquel. Por otro lado, como se mencionó con anterioridad, se observa una simetría entre las dos constantes de tiempo en todas las muestras, de manera que casi no se nota la diferencia entre ambas en las curvas de la aleación de titanio y el recubrimiento base. Esto indica que el circuito se mantuvo cargado, es decir, que la capa protectora en las muestras, combinación de las películas en sí, junto a la capa de pasivación proporcionada por el sustrato, es estable en el tiempo. Esto se puede corroborar de manera visual al observar que todas las curvas correspondientes a las muestras recubiertas sufren un corrimiento hacia frecuencias más bajas en comparación con la curva del sustrato, lo que denota que los circuitos se cargan y dan como resultado la estabilidad en el sistema.

Por último, de acuerdo con los valores de ángulo obtenidos, se puede decir que las películas muestran un comportamiento capacitivo a las 168 horas de inmersión, ya que se observan los siguientes valores para cada muestra: 66° para la película base, 64° para la muestra 1Ni, 62.9° para 2Ni, 71.7° para 3Ni y 64° correspondiente a 4Ni. Esto, refuerza lo mencionado anteriormente, ya que en términos generales las películas muestran un comportamiento estable frente a la solución.

La Figura 4-9 muestra el circuito equivalente que describe el comportamiento de las constantes de tiempo representadas en las curvas de Bode y que analiza con mayor precisión la interacción entre las películas delgadas y el electrolito. Este circuito está basado en el modelo de circuito equivalente para electrodos con recubrimientos duros (Figura 2-3), el cual se compone de los elementos R_{sol} , que representa la resistencia a la solución. A continuación, se presenta la primera constante de tiempo formada por los elementos C_c y R_{po} , donde el primer término es la representación del elemento de fase constante para la constante de tiempo y el segundo simboliza la resistencia de poro, es decir, los defectos presentes en el recubrimiento. Estos elementos constituyen la interfase electrolito/recubrimiento e indican el carácter dieléctrico de la película. La segunda constante de tiempo que representa la interfase recubrimiento/sustrato se esquematiza por medio de los elementos C_{cor} y R_{cor} . El primero es el elemento de fase constante para la interfaz y el segundo simboliza la resistencia de transferencia de carga.

Los valores obtenidos del circuito equivalente se muestran en la Tabla 9, donde se puede apreciar que los valores tanto de R_{po} como de R_{cor} aumentan con la adición progresiva de níquel. El valor de R_{po} para el recubrimiento base es el más bajo, probablemente debido a que este presentó el mayor tamaño de cristalito y por lo tanto posee la estructura menos densa de todas las muestras, de naturaleza columnar. Esto se refuerza al observar que el recubrimiento base presenta un alto grado de porosidad, como muestra la Tabla 8, en comparación con las películas con adición de níquel. De modo análogo, se observa que la muestra 1Ni, exhibe el menor valor de R_{cor} , lo que se puede explicar puesto que esta muestra presentó el mayor porcentaje de porosidad. Ambas muestras poseen defectos que facilitan el recorrido para que el electrolito alcance con

mayor facilidad la superficie del sustrato. Al analizar el parámetro C_c , se puede enfatizar que disminuye de manera gradual en los recubrimientos comparados con la aleación de titanio, ya que todos disminuyeron en un orden de Magnitud. Esto señala que, al ganar mayor densidad gracias al níquel, se dificulta el paso de la solución hacia el sustrato, lo que logra una reducción en la admitancia de las películas. Así, mientras que tanto el sustrato como el recubrimiento WTiSiN muestran valores de $7.6E^{-6}$ y $3.3E^{-6}$, respectivamente, el recubrimiento 4Ni muestra una disminución de este parámetro con un valor de $1.5E^{-5}$. De manera general, a las 168 horas de inmersión, las películas con adición de Ni presentan un aumento de la impedancia en la superficie en presencia del electrolito. Este comportamiento es reforzado por lo observado en los valores del exponente m , que no exhiben gran variación y tienen un ligero cambio en el recubrimiento base donde se observa el valor de 1, lo que indicaría una respuesta puramente capacitiva. Esto se debe posiblemente a la contribución de la capa de TiO_2 desarrollada por el sustrato que impide el paso de la solución y se ve reflejada en dicho valor. Los demás valores de C_c a modo general señalan una buena resistencia, ya que se mantienen constantes en el rango de 0.8.

El parámetro C_{cor} muestra un comportamiento sin variación significativa para todas las muestras, con un aumento de su valor para la muestra 4Ni. Como se mencionó anteriormente, los elementos de fase constante representan condensadores variables y, en términos prácticos, la admitancia del sistema. Se puede inferir que la impedancia cae a las 168 horas en la interfase película/sustrato en mayor medida en esta muestra. Por el contrario, la muestra que exhibe el menor valor en este parámetro es la de 2Ni, indicando que está tiene una mejora en la impedancia en su interfase. El exponente (n) presenta variabilidad, por lo que muestra comportamientos capacitivos para los recubrimientos base, 4Ni y la aleación de titanio, mientras que refleja comportamientos resistivos para las muestras 1, 2 y 3 Ni. De esto se infiere que en el tiempo de análisis estas últimas perdieron capacidad de oposición al electrolito, permitiéndole mayor facilidad de paso hacia el sustrato.

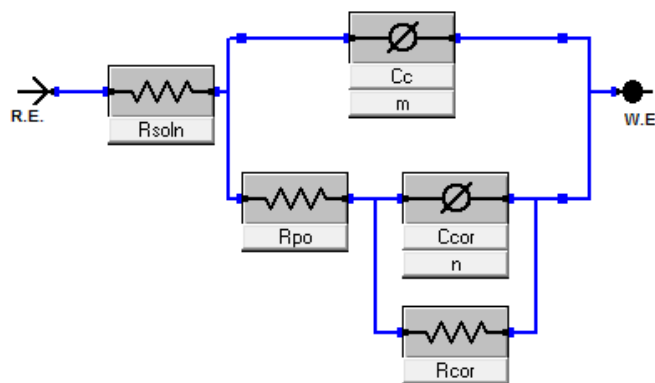


Figura 4-9: Circuito Equivalente para las películas (WTiSiN)Ni y el sustrato de Ti6Al4V.

Tabla 4-5: Parámetros obtenidos del circuito equivalente para los recubrimientos (WTiSiN)Ni y el sustrato Ti6Al4V.

Muestras	Parámetros						
	Rsol (ohm)	Rpo (ohm)	Rcor (ohm)	Cc	m	Ccor	n
Sustrato	55.85	1.36E+06	2.00E+06	7.60E-06	0.86	1.28E-05	0.80
WTiSiN	72.44	12.1	3.00E+06	3.35E-06	1	3.15E-05	0.79
1Ni	58.97	1.15E+06	317.7	3.09E-05	0.86	8.82E-05	0.01
2Ni	65.4	3.36E+06	3.52E+04	1.66E-05	0.82	2.17E-11	0.01
3Ni	57.13	3.01E+06	3.60E+02	2.79E-05	0.87	5.08E-05	0.02
4Ni	71.91	7.69E+05	1.62E+06	1.56E-05	0.86	2.23E-06	0.96

La Tabla 4-6 muestra los valores de resistencia a la polarización arrojados por el circuito equivalente, donde se observa que la película 2Ni cuenta con el mayor valor de este parámetro, con un valor de 3.39 Mohm, el cual supera ligeramente la resistencia a la polarización del sustrato de Ti6Al4V de 3.36 Mohm. Este comportamiento se debe posiblemente a que la muestra 2Ni presentó el menor porcentaje de porosidad, y tuvo la menor cantidad de defectos que pudieran conducir el electrolito hacia el sustrato. Por otra parte, el recubrimiento 1Ni exhibió la menor resistencia con 1.15 Mohm, debido a que esta muestra contó con el mayor grado de porosidad, lo que contribuyó a que la solución penetrara con mayor facilidad al recubrimiento para atacar en mayor medida al sustrato. Además de la muestra 2Ni, la muestra 3Ni presentó una ligera disminución de la resistencia, pero este parámetro cae abruptamente para la película 4Ni. Probablemente, aunque esta muestra presenta un bajo porcentaje de porosidad, la caída se debe a que los pocos defectos que contiene pudieron tener vías directas que facilitaron el alcance del electrolito al sustrato. Esto concuerda con lo revelado por la imagen SEM de la Figura 4-6f, donde se observa en detalle que en este recubrimiento se formaron cavidades que lo degradaron durante el ensayo de polarización potenciodinámica. En la Figura 4-10 se puede observar lo descrito anteriormente, al detallar cómo a medida que aumenta la concentración de Ni, las superficies de las películas cuentan con un menor grado de ataque corrosivo. Se observa así que el recubrimiento base presenta corrosión general, pasa por una reducción de las zonas corroídas en la muestra 1Ni, y presencia casi nula de zonas de corrosión en las películas 2, 3 y 4 Ni. Este comportamiento durante tiempos prolongados frente al electrolito puede explicarse debido a varios factores relacionados con la naturaleza de la capa pasivante de WO₃. Primero, esta capa se caracteriza por tener un crecimiento preferencial sobre el plano (111) en su fase monoclinica y en presencia del electrolito durante el proceso de corrosión aumenta su volumen de expansión. En dicho proceso, la capa tiende a fragilizar su estructura, lo que facilita la formación de grietas [80]. Segundo, al carecer de un equilibrio nodal de vectores de Burguer, las estructuras columnares presentan un exceso de dislocaciones,

es decir, un alto grado de esfuerzos internos que afectan la estabilidad de la capa de óxido [82], [83]. Tercero, la fase monoclinica de WO_3 se caracteriza por ser un semiconductor tipo n en el cual las vacantes de oxígeno son especies donantes dominantes en la microestructura [84]. En estos semiconductores, se genera acumulación de carga negativa sobre la superficie expuesta al electrolito, lo que genera como resultado un cambio en el potencial de corrosión hacia una dirección menos noble [85].

Tabla 4-6: Valores de resistencia a la polarización obtenidos del circuito equivalente para los recubrimientos (WTiSiN)Ni y el sustrato Ti6Al4V.

Muestra	R_P (ohm)
Sustrato	3.36E+06
0Ni	2.86E+06
1Ni	1.15E+06
2Ni	3.39E+06
3Ni	3.01E+06
4Ni	2.38E+06

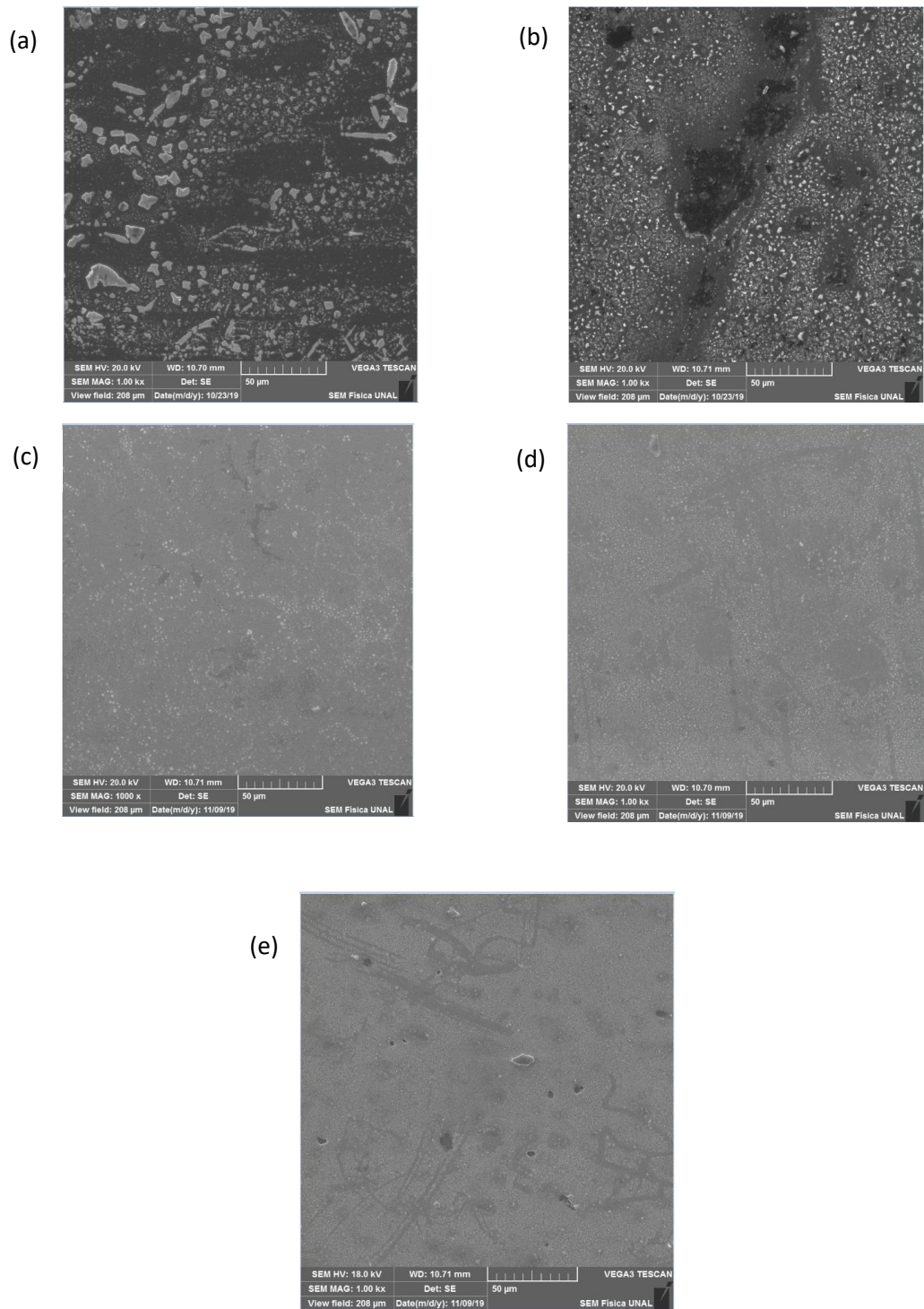
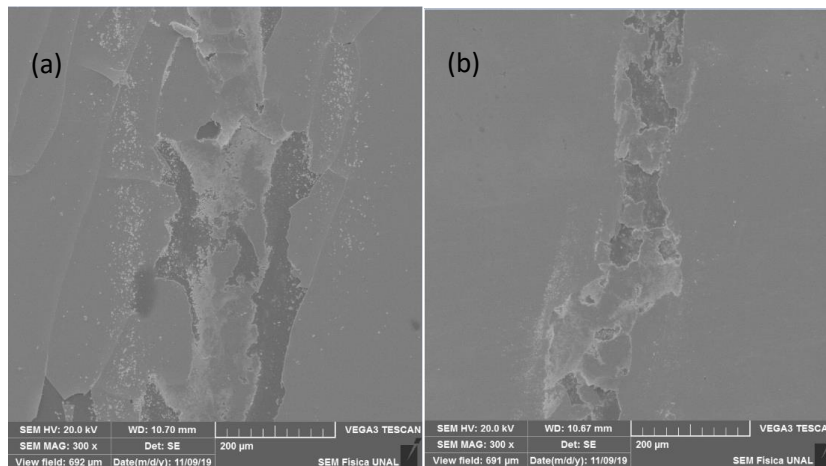


Figura 4-10: Imágenes de SEM de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS: (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.

4.5 Comportamiento tribológico de las películas

4.5.1 Prueba de Ball on Disc

En la Figura 4-11 se presentan imágenes SEM de las pistas de desgaste para cada uno de los recubrimientos depositados sobre el acero H13 correspondientes al ensayo ball on disc. El mecanismo de falla que predomina sobre todos los recubrimientos es el desgaste adhesivo, caracterizado por la presencia de partículas desprendidas de la película en forma de escombros y regiones (islas) donde el recubrimiento se mantuvo. En las muestras que corresponden a las adiciones de níquel 1Ni y 4Ni se observan pequeñas ranuras sobre el sustrato que concuerdan con el desprendimiento de la película que generó microsurcos originados posiblemente por la acción de las partículas o escombros desprendidos por efecto de la bola, que actuaron como un tercer cuerpo, lo que llevó a producir deformación plástica sobre la superficie del acero, sumada al efecto de fatiga superficial presente en la superficie del sustrato de forma leve por causa de la carga cíclica ejercida por la bola de Al_2O_3 . Un comportamiento similar se puede ver en las películas 3Ni y 4Ni depositadas sobre acero 4340, en donde la dificultad para alcanzar la fase estable se debió posiblemente a que la bola se tuvo que deslizar sobre una superficie con mayor grado de rugosidad y asperezas presentes en la superficie de estas películas. Esto causó el retardo en llevar toda la superficie de la pista al estado de aplanamiento y pulido. Por efecto de la carga cíclica y el aumento de temperatura debido a la fricción generada, es posible que se produjeran microsoldaduras de partículas desprendidas del recubrimiento, lo que produjo nuevas superficies en la etapa de asentamiento que crearon la fase estable del COF [86].



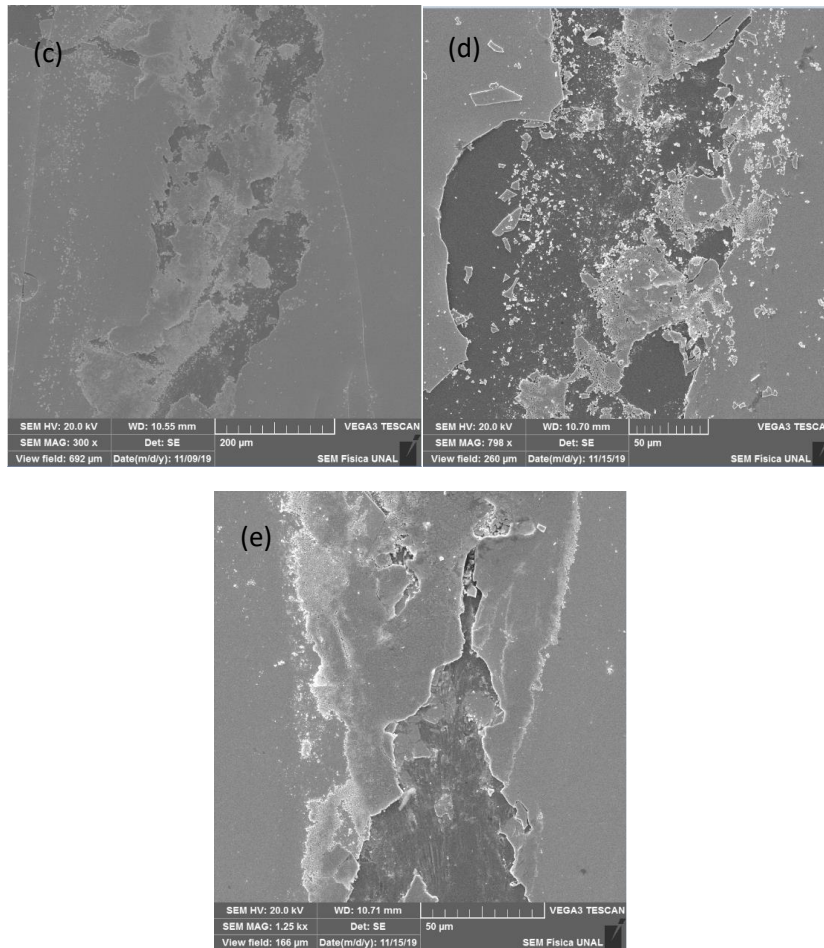


Figura 4-11: Imágenes SEM en modo de detección de electrones secundarios SE correspondientes a las pistas de desgaste efectuadas por el ensayo de Ball on Disc sobre la superficie de los recubrimientos en sustrato de acero H13, de acuerdo con el número de pellets de Ni adicionados: (a) WTiSiN, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.

4.5.2 Coeficiente de fricción y tasa de desgaste

Los valores de coeficiente de fricción para los recubrimientos WTiSiN con adición gradual de níquel se muestran en la Figura 4-12. Las películas presentan valores en un rango entre 0.17 y 0.26. En términos generales, los recubrimientos depositados sobre el acero H13 tienen valores de COF levemente menores que los depositados sobre acero 4340. En la Figura 4-12a se aprecia que las muestras 1 y 4Ni depositadas sobre acero H13 exhiben un incremento prolongado en el nivel del COF antes de alcanzar la fase estable. En la Figura 4-12b, correspondiente a las películas sobre acero 4340, se observa un comportamiento similar presente en las muestras 3 y 4Ni. Estas películas se caracterizan por tener un alto grado de rugosidad sobre ambos sustratos y muestran un mayor nivel de desgaste que los demás recubrimientos de acuerdo con lo observado en el apartado 5.1. La dificultad en alcanzar la fase estable probablemente se debió a que la bola tuvo una oposición más marcada a su paso por efecto del incremento de la rugosidad superficial, lo que causó que

tardara en llevar a la superficie de la pista al estado de asentamiento y pulido. Además, se pudo sumar otro factor como la fractura de la película por efecto de sus tensiones intrínsecas, complementadas con tensiones generadas por la carga cíclica ejercida por la bola de Al_2O_3 [2].

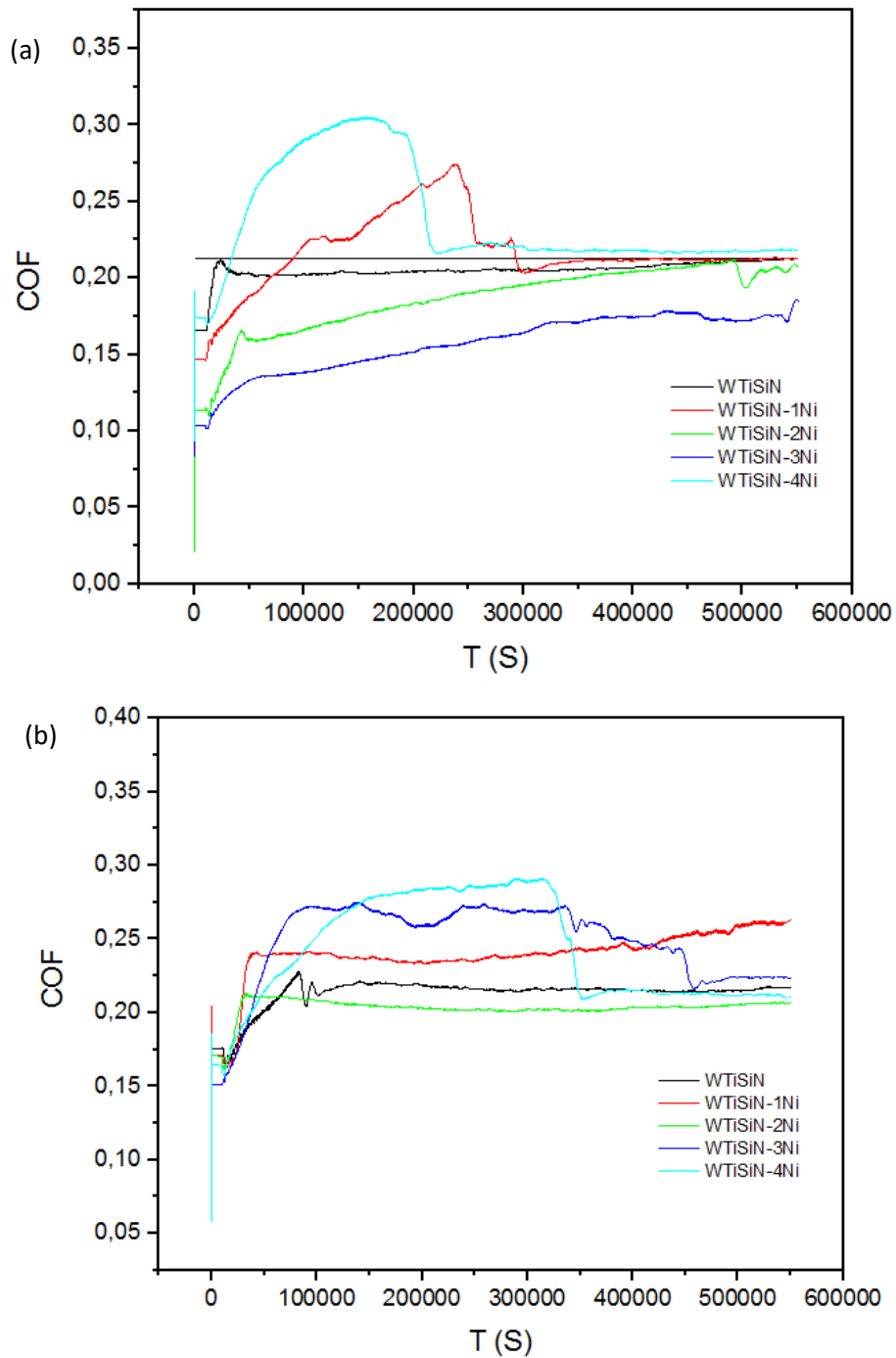


Figura 4-12: Curvas del coeficiente de fricción del ensayo *Ball on Disc* aplicado sobre las películas depositadas: (a) sustrato de acero H13 y (b) acero 4340.

Como el acero H13 está compuesto de carburos embebidos en una matriz ferrítica, es posible que durante la prueba de *Ball on disc* dichos carburos sufrieran un desprendimiento. Estos carburos, sumados a los escombros presentes del recubrimiento, actuarán como tercer cuerpo. De este modo, se genera una deformación plástica, lo cual se observó en gran medida sobre la superficie de las pistas de desgaste de las películas depositadas sobre el acero H13 en las muestras 1Ni y 4Ni. El aumento de la temperatura debido a la fricción generada produjo la formación de microsoldaduras del material particulado no desalojado en la pista de desgaste, lo cual a su vez derivó en la formación de nuevas superficies durante la etapa de asentamiento y la consecuente reducción de la fricción. Esto se evidencia en la etapa de estabilidad final observada en el coeficiente de fricción registrado para todas las curvas. Se sabe que la temperatura desarrollada durante el ensayo puede alcanzar los 1000°C [86], [74], [87]. Otro factor que pudo contribuir a la reducción del COF es la orientación de crecimiento preferencial que en el caso de los recubrimientos WTiSiN + Ni se produjo en el plano (111). Este fue el plano de deslizamiento para las estructuras cúbicas centradas en la cara FCC, ya que posee el mayor grado de densidad atómica y el menor nivel de energía superficial [75]. En consecuencia, presenta el mínimo de adhesión interplanar y en contraposición cuenta con el módulo de elasticidad más elevado, por lo que el aporte de estos factores contribuye al decrecimiento del coeficiente de fricción. Por otra parte, el plano cristalográfico que muestra el coeficiente de adhesión más elevado, es decir, la fuerza requerida para separar dos superficies sólidas es el plano (100) [74].

Sumado a lo anterior, tanto el níquel como el tungsteno contribuyen a la reducción de la fricción. En primer lugar, el Ni tiene la tendencia a segregarse hacia la superficie del recubrimiento, ya que al ser un metal blando presenta un alto grado de inmiscibilidad con los nitruros de metales de transición, porque muestra poca afinidad química con estos [34]. Al posicionarse sobre la superficie, el Ni produce una capa que funciona como lubricante, gracias a su alta ductilidad inherente, y obtiene la capacidad de reducir los esfuerzos cortantes. De manera alterna, el tungsteno se combina con el oxígeno del ambiente formando una capa de óxido de tungsteno WO_3 , cuyas propiedades frente a la fricción son similares a las proporcionadas por el níquel, puesto que dicha capa realiza una función de lubricación [16], [18], [19]. La combinación de las propiedades proporcionadas por cada elemento da como resultado la formación de una tribopelícula que logra complementar el efecto de la orientación preferencial en el plano (111) mencionado anteriormente, y disminuir el coeficiente de fricción.

El aumento de la concentración de níquel en las películas logró que los valores de COF no sobrepasaran el 0.26 presente para la muestra 1Ni depositada sobre acero 4340. Se obtuvo así una mejora en este parámetro en comparación con estudios anteriores, ya que en [1] reportaron valores de coeficiente de fricción entre 0.42 y 0.66, correspondientes a películas cuaternarias WTiSiN.

4.5.2.1 Tasa de desgaste

En la Figura 4-13, se muestran las tasas de desgaste para los recubrimientos WTiSiN + Ni depositados sobre sustratos de acero H13 y 4340. Las tasas indican valores más elevados para los depósitos sobre el acero H13 en el rango entre 3.5 y 4.7×10^{-7} mm³/Nmm y se evidencia que la tasa aumenta a medida que el porcentaje de adición de níquel se incrementa. En el caso de los recubrimientos depositados sobre acero 4340, el comportamiento es contrario, ya que a medida que aumenta la concentración de níquel, la tasa decrece. Esta tendencia concuerda con lo mostrado por los valores de volumen removido para cada sustrato. Las películas depositadas sobre acero 4340 se encuentran en el rango entre 3.63 y 3.25 mm³.

La contraposición en los resultados obtenidos en ambos sustratos se puede deber a la naturaleza de la capa lubricante predominante en cada muestra, como se mencionó en el apartado 5.2. Dicha capa podría estar compuesta en gran parte por el trióxido de tungsteno WO₃, en colaboración de una capa de Ni. En el caso del acero H13, la muestra 1Ni obtuvo menor tasa de desgaste. Al observar los resultados de análisis químico elemental sobre la pista de desgaste, se evidencia la mayor concentración de oxígeno en comparación con las demás películas depositadas sobre el mismo sustrato. Esto indica que en estas muestras prevaleció la concentración de óxido de tungsteno sobre el contenido de níquel.

En cambio, las películas depositadas sobre acero 4340 muestran no solo la presencia de la capa de WO₃ sino que el níquel es notorio en gran medida, sobre todo para las muestras con mayor porcentaje de adición (3Ni y 4Ni). Según los resultados de EDS, en estos recubrimientos se aprecia que la tribocapa está compuesta por ambos elementos, lo que provee una mayor capacidad para reducir los efectos de los esfuerzos cortantes ejercidos por la bola de Al₂O₃ y, en consecuencia, la obtención de tasas de desgaste mayores a las de los recubrimientos sobre el acero H13. En el anexo 3, se exhiben los valores de composición química elemental (EDS) para las pistas de desgaste en las películas depositadas en ambos sustratos de acero junto a sus respectivas imágenes morfológicas de las pistas de desgaste.

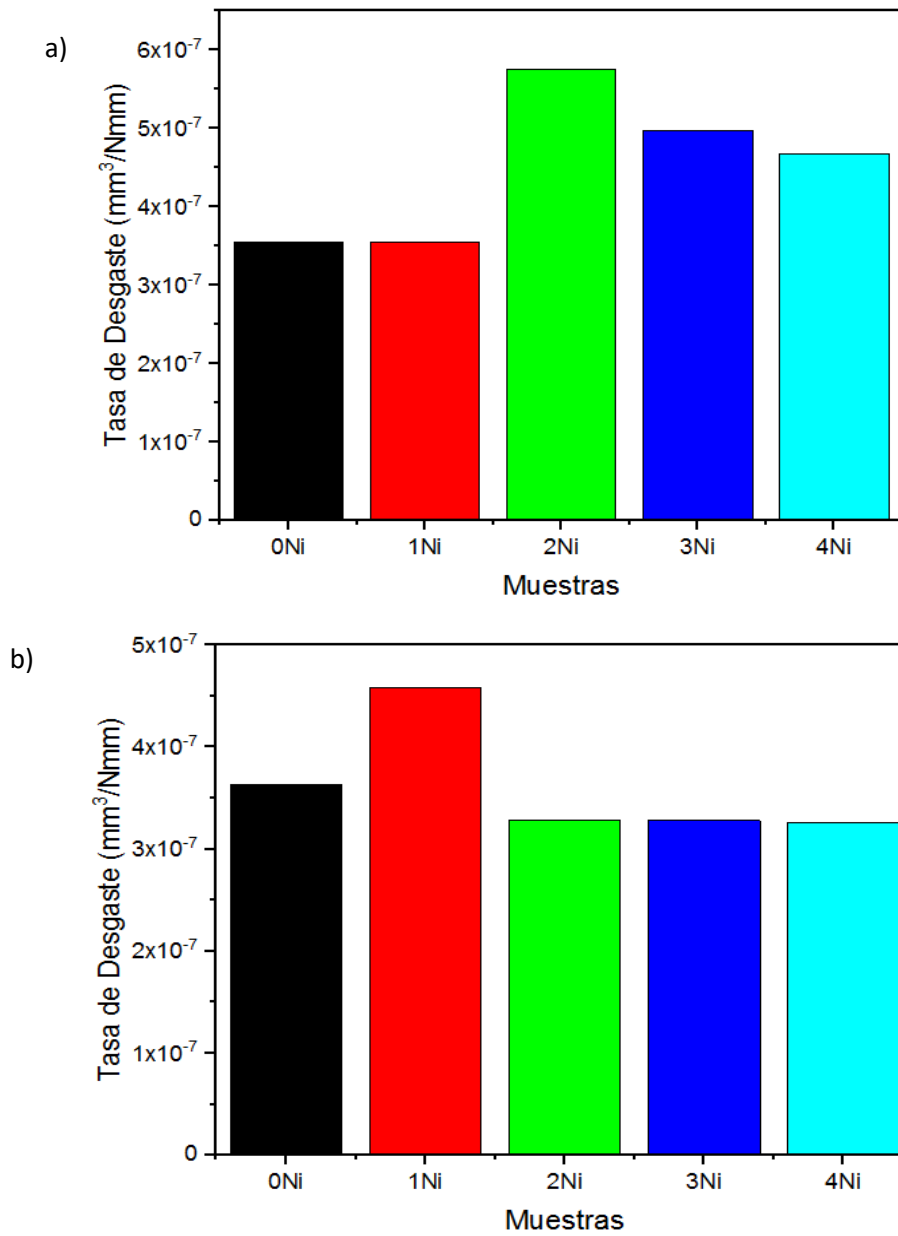


Figura 4-13: Tasas de desgaste calculadas para el ensayo *Ball on disc* en las muestras recubiertas depositadas sobre (a) sustrato de acero H13 y (b) acero 4340.

Tabla 4-7: Parámetros obtenidos durante el ensayo *Pin on Disc* para el cálculo de la tasa de desgaste de las películas depositadas sobre el sustrato de acero H13.

H13										
Nombre de la Huella	Radio [mm]	Duración [s]	Velocidad [rev/s]	Fuerza [N]	Número de revoluciones	Distancia [mm]	Ancho [mm]	Radio de esfera [mm]	Volumen Removido (mm ³)	Tasa de Desgaste (mm ³ /Nmm)
0Ni	3.256	55.06	823.215	1	45350.9	927791.3	0.1095	6	0.330	3.56E-07
1Ni	3.256	55.09	823.215	1	45350.9	927791.3	0.10925	6	0.329	3.55E-07
2Ni	3.22	55.09	823.215	1	45350.9	917533.2	0.181	6	0.527	5.75E-07
3Ni	3.233	55.09	823.215	1	45350.9	921237.5	0.1555	6	0.459	4.98E-07
4Ni	3.072	55.09	823.215	1	45350.9	875360.9	0.162	6	0.410	4.68E-07

Tabla 4-8: Parámetros obtenidos durante el ensayo *Pin on Disc* para el cálculo de la tasa de desgaste de las películas depositadas sobre el sustrato de acero 4340.

4340										
Nombre de la Huella	Radio [mm]	Duración [s]	Velocidad [rev/s]	Fuerza [N]	Número de revoluciones	Distancia [mm]	Ancho [mm]	Radio de esfera [mm]	Volumen Removido (mm ³)	Tasa de Desgaste (mm ³ /Nmm)
0Ni	3.255	55.09	823.215	1	45350.9	927506.4	0.112	6	0.337	3.63E-07
1Ni	3.24	55.08	823.215	1	45342.7	923064.6	0.1425	6	0.423	4.58E-07
2Ni	3.179	55.08	823.215	1	45342.7	905685.9	0.106	6	0.297	3.28E-07
3Ni	3.403	55.08	823.215	1	45342.7	969502.7	0.0925	6	0.318	3.28E-07
4Ni	3.261	55.08	823.215	1	45342.7	929047.4	0.1	6	0.303	3.26E-07

4.6 Propiedades Mecánicas

La Figura 4-14 presenta los resultados de la dureza y el módulo de Young de los recubrimientos de WTiSiN con los diferentes porcentajes de adición de Níquel. Las medidas de la dureza se realizaron con una profundidad no mayor al 10% del espesor del recubrimiento, con el fin de separar la contribución del sustrato. Se aprecia que la dureza de las muestras disminuye en términos generales conforme aumenta la concentración de níquel. La máxima dureza fue de 27.62GPa para la muestra 1Ni, mientras que la muestra con menor el menor valor correspondió a la muestra 3Ni con un valor de 24.17GPa, pasando por un

incremento leve para la muestra 4Ni con 25.15GPa. Aunque se puede apreciar una disminución en el valor de la dureza conforme aumenta el contenido de níquel, las películas presentan valores típicos que corresponden a los reportados para nitruros de metales de transición, como los presentados en [29] entre 20 y 30GPa para películas WTiN, 27.3GPa en películas CrAlN [28], 34GPa para TiSiN [7], 30GPa para el WN [18] y para el WTiSiN se reportó 22GPa [1].

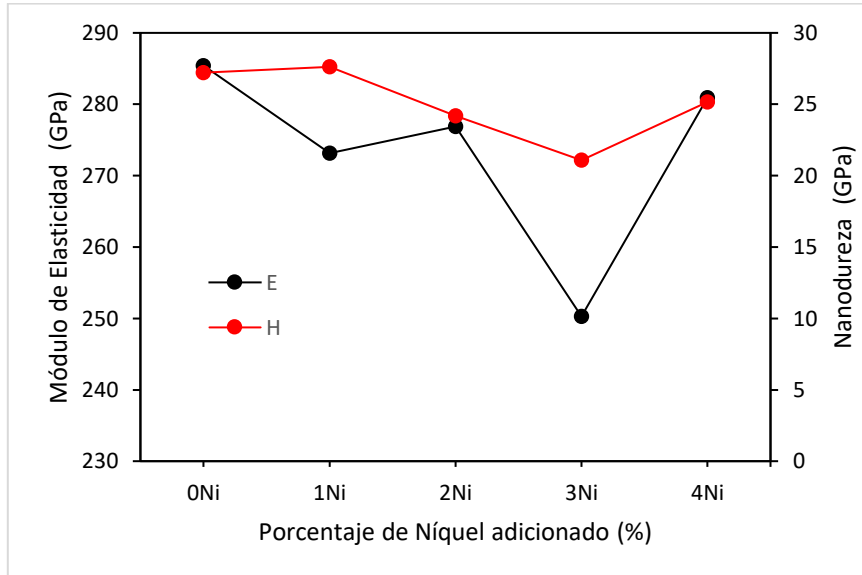


Figura 4-14: Módulo de Elasticidad (E) y Nanodureza (H) para las muestras recubiertas con los diferentes porcentajes de níquel depositadas sobre sustrato de acero H13

En la Tabla 4-9 se observan los datos relacionados de nanodureza, módulo de Elasticidad, límite de deformación elástica (H/E) y la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) para los recubrimientos WTiSiN con las diferentes adiciones de níquel. Se puede apreciar que tanto la dureza como el módulo de Elasticidad, disminuyen conforme aumenta el contenido de níquel. Este mismo comportamiento se da para la resistencia a la deformación plástica que disminuye igualmente. En el caso del límite de deformación plástica los valores están cercanos a 1, lo que evidencia que los recubrimientos presentan una mejor resistencia al desgaste, ya que, de acuerdo con investigaciones previas [2] y [37], valores de (H/E) elevados indican alta resistencia al desgaste, comportamiento que se observó en los resultados arrojados de tasa de desgaste.

Tabla 4-9: Parámetros obtenidos durante el ensayo nanodureza para la obtención de la dureza y el módulo de elasticidad de las películas depositadas sobre el sustrato de acero H13.

Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)	Microdeformación (%)	H (GPa)	E (GPa)	H^3/E^2	H/E (10^{-1})
0Ni	45.2	0.139	27.22	285.42	0.25	0.95
1Ni	48.9	0.128	27.62	273.12	0.28	1
2Ni	50.13	0.125	24.17	276.9	0.18	0.87
3Ni	49.8	0.126	21.08	250.28	0.15	0.84
4Ni	51.4	0.122	25.15	280.94	0.20	0.9

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

- El análisis de la morfología por medio de SEM mostró superficies lisas con un aumento de macropartículas conforme crecía el porcentaje de adición del níquel sobre sustratos de acero 4340, H13 y la aleación de aluminio Ti6Al4V. Por medio del análisis químico básico EDS, se encontró que tanto el tungsteno como el titanio sufren una disminución leve de sus concentraciones, conforme el silicio y el níquel aumentan su contenido, excepto por las películas depositadas sobre Ti6Al4V, donde se evidenció un aumento en el Ti con la adición de Ni, cuyos porcentajes fueron aproximadamente el doble en comparación con los sustratos de acero. Esto ocurrió debido a que, como elemento constituyente principal de la aleación, favoreció el incremento de la tasa de depósito del Ti y acrecentó su presencia en estos recubrimientos. Aunque el níquel cuenta con la mayor eficiencia de *sputtering* de todos los elementos constituyentes de las películas, no contó con el mayor porcentaje de concentración. En su lugar, el tungsteno tuvo la mayor concentración en todos los recubrimientos, debido a varios factores: cuenta con la segunda mayor eficiencia de *sputtering* y, al ser el elemento más pesado, posee una mayor cantidad de movimiento, lo que le da una mayor capacidad de arribo hacia la superficie del sustrato. Además, el tungsteno fue el elemento que contó con la mayor área de evaporación frente a los demás elementos. El níquel, al tener la menor área de evaporación, tuvo una reducción de la tasa de depósito, lo que se vio reflejado en la menor proporción con un máximo de 1.17%, en comparación con los demás elementos.
- Por medio del análisis estructural DRX, se evidenció que los recubrimientos poseen una estructura cubica centrada en las caras FCC del tipo NaCl, con plano de crecimiento preferencial (111). Los picos de difracción de todas las películas se encuentran ubicados entre las posiciones 2θ los nitruros TiN y W₂N cúbicos FCC, lo que sugiere que se pudo formar una solución sólida del tipo (WTiSiN)Ni. Los recubrimientos exhiben un tamaño de cristalito en el rango entre 53 y 58nm, lo que indica grandes tamaños. En términos generales, conforme aumenta el contenido de Ni, se incrementa el tamaño de cristalito y disminuyen las microdeformaciones, pero estas últimas registraron valores positivos, es decir, las películas se encuentran en estado de tensión. Esto se debe a que los bajos porcentajes tanto de silicio como de níquel repercutieron en que los recubrimientos no obtuvieran la cantidad suficiente de la fase SiNx amorfa ni un mayor grado de refinamiento de los cristalitos aportado por el níquel. Como resultado probablemente lo que predominó fue una estructura columnar en todas las películas.

- Los recubrimientos lograron reducir el potencial de corrosión, en comparación con la aleación Ti6Al4V, lo que se traduce en una mejora en su carácter noble. En contraposición, conforme aumenta el contenido de níquel en los recubrimientos, la corriente de corrosión crece y de igual modo la tasa de degradación. Sin embargo, el porcentaje de porosidad disminuye, lo que posiblemente condujo a que el proceso de corrosión se concentrara en las zonas delimitadas por los defectos y se incrementa la corrosión por picadura. Aunque el sustrato tuvo un potencial de corrosión inferior al de los recubrimientos, presentó la menor corriente de corrosión, debido a que tuvo la capacidad de desarrollar una capa pasivante de TiO₂ que posee un alto grado de protección en ambientes acuosos. Los defectos (poros) generados por efecto del electrolito en las películas reducen el efecto protector de dicha capa, lo cual debilita el sistema, y ocasiona que la velocidad de corrosión aumente sobre el sustrato recubierto.

- La resistencia a la polarización muestra una dependencia del porcentaje de porosidad de las muestras. Así, la película con el menor grado de defectos (2Ni) presentó la mayor resistencia, mientras que en contraparte la muestra 1Ni, cuyo grado de porosidad fue el más elevado, obtuvo la menor R_p. Aunque con el aumento progresivo del contenido de níquel, el porcentaje de porosidad disminuye, la resistencia a la polarización para el recubrimiento 4Ni sufre una caída, probablemente porque los pocos defectos que contiene pudieron tener vías más directas que la defectología de las muestras 2Ni y 3Ni, lo que facilitó el paso del electrolito hacia el sustrato. Aunque todos los recubrimientos presentan un comportamiento estable en el tiempo, el sustrato de Ti6Al4V tiene una resistencia superior, ya que exhibe un mayor periodo de carga del circuito, es decir, la capa natural de pasivación de TiO₂ que desarrolló tiene una mayor capacidad de resistencia en presencia del electrolito durante mayor cantidad de tiempo.

- En cuanto al comportamiento tribológico de los recubrimientos, predominó el desgaste adhesivo, caracterizado por la mezcla de regiones de película y la aglomeración de escombros producto del recubrimiento desprendido. El coeficiente de fricción mostró una variación entre 0.17 y 0.26, que fueron los menores valores en las películas depositadas sobre el acero H13. Esto se debió posiblemente a que las películas depositadas sobre acero 4340 presentaron un mayor grado de rugosidad, que proporcionó un mayor nivel de desgaste. Como resultado, se generó un mayor grado de oposición para la bola de Al₂O₃ que se vio reflejado en que tardara mayor tiempo en llevar a la superficie a la fase de estabilidad del COF. La reducción del coeficiente se produjo por la sinergia de tres factores: (a) El primer factor es la formación de microsoldaduras de los escombros que derivó en la formación de superficies nuevas. (b) El segundo factor es la

orientación de crecimiento preferencial en el plano (111) que posee el mínimo de adhesión interplanar, lo que contribuye a que la microestructura se deforme con mayor facilidad. El tercer factor es la formación de una tribopelícula que realizó la labor de capa lubricante, posiblemente constituida por la mezcla de WO_3 y una capa de Ni producto de la posible migración de este hacia la superficie.

- La tasa de desgaste presentó un comportamiento diferente dependiendo del sustrato. A medida que la concentración de níquel crece, la tasa de desgaste aumenta en los recubrimientos depositados sobre acero H13, mientras en las películas depositadas sobre acero 4340 ocurre lo contrario, es decir, la tasa disminuye con el aumento de Ni. El factor que probablemente determinó la oposición en los resultados fue la naturaleza de la capa lubricante que predominó sobre las superficies de las películas sobre cada sustrato, la cual estaba compuesta mayormente por WO_3 en los recubrimientos sobre acero H13, mientras que en las películas sobre acero 4340 pudo tener mayor participación la capa de níquel segregado hacia la superficie. Los menores valores de tasa se obtuvieron en las películas con mayor contenido de níquel depositadas sobre acero 4340 para las muestras de 3Ni y 4Ni, con 3.28 y $3.26\text{mm}^3/\text{Nmm}$, respectivamente. Esto indica que una mayor proporción de una fase de Ni en la composición de la película lubricante contribuye al aumento del comportamiento plástico de los recubrimientos.
- Los valores de nanodureza indicaron una ligera disminución de este parámetro conforme aumenta la concentración de níquel. Aun así, de acuerdo con los resultados arrojados, se puede inferir que los recubrimientos presentan altos valores de nanodureza, lo que corrobora que la adición de níquel no logro llevar a la microestructura de las películas hacia una composición nanocompuesta y predominó la estructura columnar propia de los Nitruros de metales de transición. Esto se ve reflejado en la disminución de los valores de resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) al aumentar el contenido de Ni, mientras que el límite de deformación Elástica (H/E) se mantiene en valores elevados sin demasiada variación, indicativo de una alta resistencia al desgaste, debido posiblemente a los efectos de los esfuerzos en la interfase recubrimiento – sustrato y a la naturaleza frágil propia de la estructura columnar que conlleva a la concentración de dislocaciones.

6.2 Recomendaciones

- ✓ Se recomienda realizar ensayos con mayores concentraciones de níquel, superiores al 1.5%, ya que en este estudio al conseguir un contenido máximo de 1.17%, la microestructura no alcanzó una fase nanocompuesta. Para alcanzar dicha fase, se recomienda aumentar la temperatura del sustrato hasta los 300°C, y trabajar con un voltaje de polarización negativo (Bias) sobre el mismo. El ajuste de estos parámetros lograría un aumento en la eficiencia de *sputtering* sobre el níquel, además de lograr estructuras de nanocomposito.
- ✓ Se recomienda realizar estudios para mejora de las películas frente a la corrosión, variando el metal de transición base de mayor concentración sobre el recubrimiento cuaternario WTiSiN, que para esta investigación fue el tungsteno, puesto que los recubrimientos obtenidos no mostraron un gran desempeño en esta aplicación.
- ✓ Los recubrimientos obtenidos mejoraron las propiedades tribológicas de la película base, por lo que se sugiere que se continúe la investigación de estas películas en aplicaciones de fricción y desgaste con aumento de temperatura, para analizar su desempeño en ambientes más cercanos a la industria.

7. Bibliografía

- [1] H. A. Macías, L. Yate, L. E. Coy, J. J. Olaya, and W. Aperador, "Effect of nitrogen flow ratio on microstructure, mechanical and tribological properties of TiWSi_x thin film deposited by magnetron co-sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, no. January, pp. 445–456, 2018.
- [2] H. A. Macías, L. Yate, L. E. Coy, W. Aperador, and J. J. Olaya, "Influence of Si-addition on wear and oxidation resistance of TiWSi_xN thin films," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. February, pp. 17363–17375, 2019.
- [3] G. Greczynski, S. Mráz, L. Hultman, and J. M. Schneider, "Unintentional carbide formation evidenced during high-vacuum magnetron sputtering of transition metal nitride thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 385, pp. 356–359, 2016.
- [4] S. Mitrovic, D. Adamovic, F. Zivic, D. Dzunic, and M. Pantic, "Friction and wear behavior of shot peened surfaces of 36CrNiMo4 and 36NiCrMo16 alloyed steels under dry and lubricated contact conditions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 290, pp. 223–232, 2014.
- [5] A. Inspektor and P. A. Salvador, "Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 138–153, 2014.
- [6] S. Veprek and A. S. Argon, "Mechanical properties of superhard nanocomposites," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 147, pp. 175–182, 2001.
- [7] V. Chawla, R. Jayaganthan, and R. Chandra, "A study of structural and mechanical properties of sputter deposited nanocomposite Ti – Si – N thin films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 9–10, pp. 1582–1589, 2010.
- [8] C. Karvánková, P., Mannling, H.D., Eggs and S. Veprek, "Thermal stability of ZrN – Ni and CrN – Ni superhard nanocomposite coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 147, pp. 280–285, 2001.
- [9] S. Veprek and S. Reiprich, "A concept for the design of novel superhard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 268, pp. 64–71, 1995.
- [10] T. Sato, M. Tada, and Y. C. Huang, "PHYSICAL VAPOR DEPOSITION OF CHROMIUM AND TITANIUM NITRIDES BY THE HOLLOW CATHODE DISCHARGE PROCESS," *Thin Solid Films*, vol. 54, pp. 61–65, 1978.
- [11] D. Matthews, A. Teer, "EVALUATION OF COATING WEAR RESISTANCE FOR BULK METAL FORMING," *Thin Solid Films*, vol. 73, pp. 315–321, 1980.
- [12] E. Buhl, R., Pulker, H.K, Moll, "TiN COATINGS ON STEEL," *Thin Solid Films*, vol. 80, pp. 265–270, 1981.
- [13] H. A. Colorado, "Damping behavior of physical vapor-deposited TiN coatings on AISI 304 stainless steel and adhesion determinations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 442, pp. 514–518, 2006.
- [14] Y. X. Ou, J. Lin, S. Tong, H. L. Che, W. D. Sproul, and M. K. Lei, "Wear

- and corrosion resistance of CrN / TiN superlattice coatings deposited by a combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 332–343, 2015.
- [15] H. Wang, R. Zhang, Z. Yuan, X. Shu, E. Liu, and Z. Han, "A comparative study of the corrosion performance of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), titanium dioxide (TiO₂) and nitrogen-doped titanium oxides (N – TiO₂), as coatings for biomedical applications," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11844–11851, 2015.
- [16] J. Castanho and A. Cavaleiro, "Study of tungsten sputtered films with low nitrogen content," *Vacuum*, vol. 45, no. 93, pp. 1051–1053, 1994.
- [17] T. Polcar, N. M. G. Parreira, and A. Cavaleiro, "Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering," *Wear*, vol. 262, pp. 655–665, 2007.
- [18] T. Polcar, N. M. G. Parreira, and A. Cavaleiro, "Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature," *Wear*, vol. 265, pp. 319–326, 2008.
- [19] T. Polcar and A. Cavaleiro, "Structure , mechanical properties and tribology of W – N and W – O coatings," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 15–22, 2010.
- [20] V. Tiron, I. Laura, C. Porosnicu, I. Burducea, P. Dinca, and P. Malinsk, "Tungsten nitride coatings obtained by HiPIMS as plasma facing materials for fusion applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 878–884, 2017.
- [21] H. Zhao and F. Ye, "Effect of Si-incorporation on the structure , mechanical , tribological and corrosion properties of WSiN coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 958–966, 2015.
- [22] F. Diserens, M., Patscheider, J., Lévy, "Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN – SiN_x physical-vapor-deposited thin films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 121, pp. 158–165, 1999.
- [23] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, and Q. Zhang, "Effect of sputtering target power density on topography and residual stress during growth of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 1777–1784, 2004.
- [24] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, Y. T. Pei, and J. T. M. De Hosson, "Ni-toughened nc-TiN/a-SiN_x nanocomposite thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1530–1534, 2005.
- [25] V. Chawla, R. Jayaganthan, and R. Chandra, "Influence of Sputtering Pressure on the Structure and Mechanical Properties of Nanocomposite Ti-Si-N Thin Films," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 8, pp. 673–678, 2010.
- [26] C. K. Chung, H. C. Chang, S. C. Chang, and M. W. Liao, "Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti-Si-N thin films using magnetron reactive co-sputtering," *J. Alloys Compd.*, vol. 537, pp. 318–322, 2012.

- [27] Q. Wan *et al.*, "Corrosion behaviors of TiN and Ti-Si-N (with 2 . 9 at .% and 5 . 0 at .% Si) coatings by electrochemical impedance spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 616, pp. 601–607, 2016.
- [28] H. T. Wang, Y. X. Xu, and L. Chen, "Optimization of Cr-Al-N coating by multilayer architecture with TiSiN insertion layer," *J. Alloys Compd.*, vol. 728, pp. 952–958, 2017.
- [29] L. . Shaginyan, M. Misina, J. Zemek, J. Musil, F. Regent, and V. F. Britun, "Composition , structure , microhardness and residual stress of W – Ti – N films deposited by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 408, pp. 136–147, 2002.
- [30] R. . Londoño-Menjura, R. Ospina, D. Escobar, J. H. Quintero, J. J. Olaya, and A. Mello, "Influence of deposition temperature on WTiN coatings tribological performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1096–1104, 2018.
- [31] E. Grigore, A. A. El Mel, A. Granier, and P. Y. Tessier, "The influence of Ni content on the characteristics of C – Ni thin films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 211, pp. 188–191, 2012.
- [32] J. F. Yang, Y. Jiang, R. F. Yang, Y. X. Gao, X. P. Wang, and Q. F. Fang, "Microstructure and mechanical properties of W – Ni – N coatings prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 570, pp. 249–255, 2014.
- [33] L. B. Varela, F. Fernandes, A. Cavaleiro, and A. P. Tschiptschin, "NbC-Ni coatings deposited by DC reactive magnetron sputtering : E ff ect of Ni content on mechanical properties , thermal stability and oxidation resistance," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 349, no. June, pp. 1018–1031, 2018.
- [34] D. S. Belov *et al.*, "Abrasive , hydroabrasive , and erosion wear behaviour of nanostructured (Ti , Al) N-Cu and (Ti , Al) N-Ni coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 338, no. February, pp. 1–13, 2018.
- [35] J. Yi, S. Chen, K. Chen, Y. Xu, Q. Chen, and C. Zhu, "Effects of Ni content on microstructure , mechanical properties and Inconel 718 cutting performance of AlTiN-Ni nanocomposite coatings," *Ceram. Int.*, no. August, pp. 0–1, 2018.
- [36] C. Sha, P. Munroe, Z. Zhou, and Z. Xie, "Effect of Ni content on the microstructure and mechanical behaviour of CrAlNiN coatings deposited by closed fi eld unbalanced magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 357, no. October 2018, pp. 445–455, 2019.
- [37] Z. R. Liu, B. Peng, Y. X. Xu, Q. Zhang, Q. Wang, and L. Chen, "Influence of Ni-addition on mechanical , tribological properties and oxidation resistance of AlCrSiN coatings," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. October 2018, pp. 3735–3742, 2019.
- [38] E. N. Borja-goyeneche and J. J. Olaya-florez, "A microstructural and corrosion resistance study of (Zr , Si , Ti) N-Ni coatings produced through co-sputtering • Un estudio de la microestructura y resistencia a la corrosión de recubrimientos de (Zr , Si , Ti) N-Ni producidas mediante

- co- sputtering,” *Dyna*, vol. 85, no. 207, pp. 192–197, 2018.
- [39] ASM International, *Metals HandBook VOL 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 1990.
- [40] ASTM International, “Designation: B265-13a Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip , Sheet , and Plate,” pp. 1–10, 2020.
- [41] ASTM International, “Designation: A681-08 Standard Specification for Tool Steels Alloy,” pp. 1–14, 2020.
- [42] S. Kumar, D. Singh, and N. S. Kalsi, “Analysis of Surface Roughness during Machining of Hardened AISI 4340 Steel using Minimum Quantity lubrication,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 3627–3635, 2017.
- [43] ASTM International, “Designation: A29/A29M-15 Standard Specification for General Requirements for Steel Bars , Carbon and Alloy ,” pp. 1–16, 2020.
- [44] J. E. Greene, “1800s to 2017 Review Article : Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition : From the 1800s to 2017,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 204, no. 2017, pp. 1–61, 2018.
- [45] H. Wasa, Kiyotaka, Kanno, Isaku, Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology - Fundamentals and applications for functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS*, 2nd ed. 2012.
- [46] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Second edi. 2010.
- [47] D. Nilsson and U. Wiklund, “A flexible laboratory-scale approach to alloying and tailoring of thin films by single-magnetron co-sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 467, pp. 10–15, 2004.
- [48] A. Buranawong, N. Witit-anun, S. Chaiyakun, A. Pokaipisit, and P. Limsuwan, “The effect of titanium current on structure and hardness of aluminium titanium nitride deposited by reactive unbalanced magnetron co-sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 4963–4968, 2011.
- [49] A. Kumar, Lahiri, *Applied Metallurgy and Corrosion Control - A Handbook for the Petrochemical Industry*. Springer, 2017.
- [50] M. M. T. Luque, “ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS, METÁLICOS Y ORGÁNICOS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS,” 2010.
- [51] ASM International, *ASM Metals Handbook Volume 13, Corrosion*. 1987.
- [52] ASTM International, “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements,” vol. 89, no. Reapproved 2010. pp. 1–7, 2012.
- [53] ASTM International, “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements,” vol. 94, no. Reapproved 2011, pp. 1–12, 2012.
- [54] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, “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,” *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 1257–1273, 2003.
- [55] Gamry Instruments, “The basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.” p. 18.
- [56] Gamry Instruments, “EIS of Coated Metals.” p. 16.
- [57] B. Orazem, Mark E., Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Jhon Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [58] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, “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,” *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 1243–1256, 2003.
- [59] M. Patiño Infante, “EVALUACION DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS 140MXC-530AS Y 140MXC-560AS SOBRE ACERO AISI-SAE 4340 UTILIZANDO LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA,” 2015.
- [60] J. R. Davis, *SURFACE ENGINEERING FOR CORROSION AND WEAR RESISTANCE*. 2001.
- [61] R. C. Vega-morón *et al.*, “Adhesion and mechanical properties of Ti film deposited by DC magnetron sputtering,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 349, no. May, pp. 1137–1147, 2018.
- [62] ASTM International, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus,” vol. 05, no. Reapproved, pp. 1–5, 2016.
- [63] A. A. Gómez Zapata, “Determinación de propiedades estructurales y esfuerzos residuales de películas delgadas de YBaCo₄O_{7+δ} depositadas sobre sustratos monocristalinos por técnica de pulverización catódica,” 2014.
- [64] W. . Oliver and G. . Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Mater. Res. Soc.*, vol. 7, pp. 1564–1583, 1992.
- [65] O. A. T. MONTERO, “CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE TITANIO CIRCONIO (Ti,Zr)N,” 2009.
- [66] F. Gao, G. Li, and Y. Xia, “Influence of hysteresis effect on properties of reactively sputtered TiAlSiN films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 431, pp. 160–164, 2018.
- [67] S. Berg and T. Nyberg, “Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes,” *Thin Solid Films*, vol. 476, pp. 215–230, 2005.
- [68] SAFINA a.s., “Because everything needs to be just right,” 2017. [Online]. Available: <https://www.tescan.com/because-everything-needs-to-be-just->

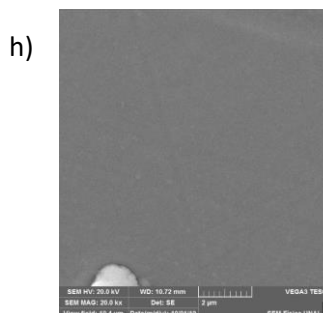
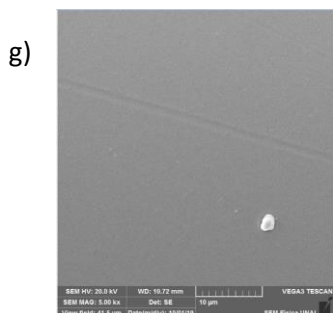
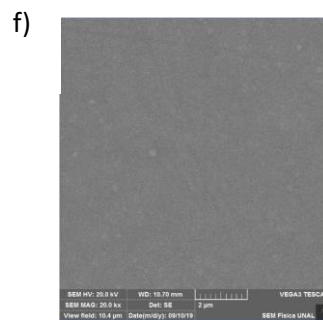
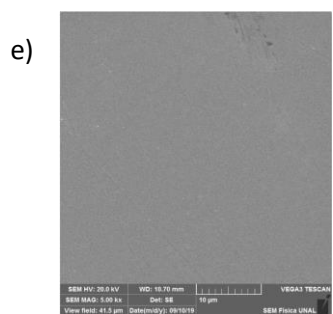
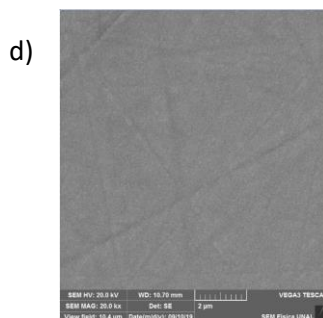
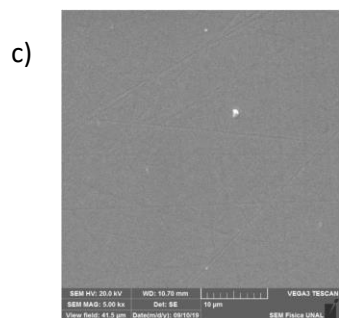
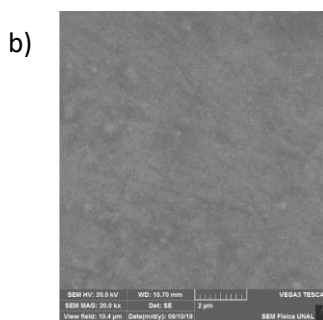
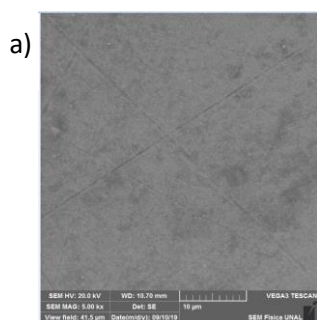
right/.

- [69] H. Antonio and E. Puentes, "Producción y caracterización de bicapas de DLC / Zr x O y usando técnicas de sputtering y CVD asistido por plasma," 2017.
- [70] Gamry Instruments, "Over 27 years of Redefining Electrochemical Measurements." pp. 0–24.
- [71] L. A. Cañon Tafur, "PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE RECUBRIMIENTOS TixAlySizN ELABORADOS POR EL SISTEMA DE SPUTTERING REACTIVO," 2017.
- [72] J. H. Quintero and H. Leyton, "Análisis del ensanchamiento de las líneas de difracción de Bragg de la fase cúbica fcc del oro," *Inventum*, vol. 11, no. 11, pp. 6–10, 2011.
- [73] A. Ruden Muñoz, "ANALISIS ESTRUCTURAL, SUPERFICIAL Y TRIBOLOGICO DE RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRON SPUTTERING REACTIVO DC," 2011.
- [74] D. H. Buckley, *Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication*. Elsevier, 1981.
- [75] J. Newell, *Ciencia de Materiales Aplicaciones en Ingenieria*. Alfaomega, 2011.
- [76] L. V. Estrada, "Producción , Caracterización Microestructural y Estudio de la Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Nanoestructurados de Nb x Si y N z Depositados con el Sistema de UBM . Producción , Caracterización Microestructural y Estudio de la Resistencia a I," 2011.
- [77] S. J. Splinter, R. Rofagha, N. S. McIntyre, and U. Erb, "XPS Characterization of the Corrosion Films Formed on Nanocrystalline Ni-P Alloys in Sulphuric Acid," *Surf. interface Anal.*, vol. 24, pp. 181–186, 1996.
- [78] M. Kalisz, M. Grobelny, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Mazur, and D. Wojcieszak, "Comparison of structural , mechanical and corrosion properties of TiO₂ -WO₃ mixed oxide films deposited on TiAlV surface by electron beam evaporation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 185–190, 2017.
- [79] D. Javdo, J. Musil, Z. Soukup, S. Haviar, R. Č, and J. Houska, "Tribological properties and oxidation resistance of tungsten and tungsten nitride films at temperatures up to 500 ° C," *Tribol. Int.*, vol. 132, no. October 2018, pp. 211–220, 2019.
- [80] X. Xiao and B. Yao, "Structure and oxidation resistance of W 1–x AlxN composite films," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 27, pp. 1063–1070, 2017.
- [81] ASM International, *ASM Handbook Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 2003.
- [82] G. Palumbo and K. T. Aust, "Triple-line Corrosion in High Purity Nickel *," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 113, pp. 139–147, 1989.

- [83] K. T. Palumbo, G., Aust, "Localized corrosion at grain boundary intersections in high purity nickel," *Scr. Metall.*, vol. 22, pp. 0–5, 1988.
- [84] K. T. Palumbo, G., Thorpe, S.J., Aust, "ON THE CONTRIBUTION OF TRIPLE JUNCTIONS TO THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS," *Nanocrystalline Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 1347–1350, 1990.
- [85] N. P. Wasekar, N. Hebalkar, A. Jyothirmayi, B. Lavakumar, and M. Ramakrishna, "Influence of pulse parameters on the mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy coatings with high tungsten content," *Corros. Sci.*, vol. 165, no. December 2019, p. 108409, 2020.
- [86] Z. V. Riveros, "ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE PELÍCULAS DELGADAS DE Ti," 2006.
- [87] I. Ponomarev, T. Polcar, and P. Nicolini, "Tribological properties of V2O5 studied via reactive molecular dynamics simulations," *Tribol. Int.*, vol. 154, no. October 2020, pp. 1–11, 2021.
- [88] M. Ermrich and D. Opper, *X-RAY Powder Diffraction for the analyst*, Second Edi. Almelo, Netherlands: PANalytical GmbH, 2011.
- [89] M. Monsalve, E. López, J. Meza, and F. Vargas, "Estudio mediante difracción de rayos X de las tensiones residuales producidas durante el depósito de películas delgadas de TiN sobre sustratos metálicos," *Revista Facultad de Ingeniería*, no. 54, pp. 32–41, 2010.
- [90] J. H. Quintero, J. A. Peñafiel Castro, and H. Leyton, "Análisis del ensanchamiento de las líneas de difracción de Bragg de la fase cúbica fcc del oro," *INVENTUM*, vol. 6, no. 11, pp. 6–10, Jul. 2011, doi: 10.26620/uniminuto.inventum.6.11.2011.6-10.
- [91] Ma. L. Ramón García, "Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5," Centro de Investigación en energía, Ciudad de México, 2007. [Online]. Available: <https://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf>

8. ANEXOS

ANEXO 1 – IMÁGENES DE SEM DE LOS RECUBRIMIENTOS (WTiSiN)Ni DEPOSITADOS SOBRE LOS SUSTRATOS DE ACERO H13 Y 4340



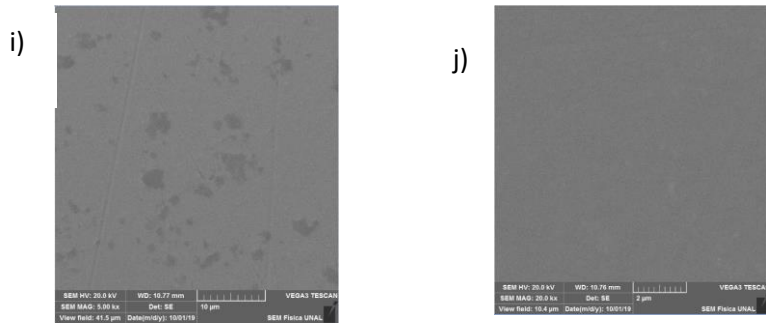


Figura 24. Imágenes de SEM de los recubrimientos depositados sobre sustrato de acero H13: (a) 0Ni, (c) 1Ni, (e) 2Ni, (g) 3Ni y (i) 4Ni, tomadas a una magnificación de 5KX. En (b), (d), (h), (i), y (j) se encuentran sus respectivas magnificaciones a 20KX.

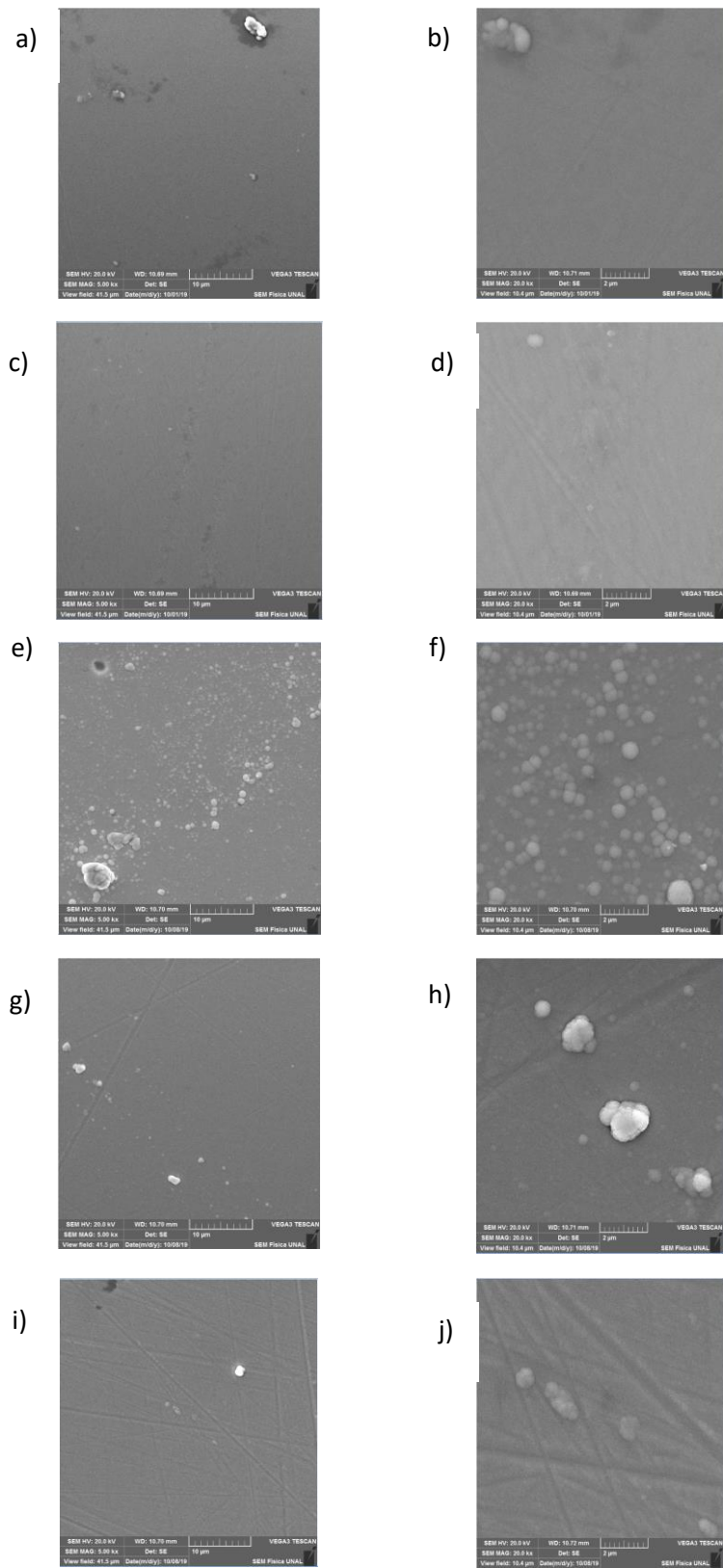


Figura 25. Imágenes de SEM de los recubrimientos depositados sobre sustrato de acero 4340: (a) 0Ni, (c) 1Ni, (e) 2Ni, (g) 3Ni y (i) 4Ni, tomadas a una magnificación de 5KX. En (b), (d), (h), (i), y (j) se encuentran sus respectivas magnificaciones a 20KX.

ANEXO 2 – IMÁGENES DE INTERFEROMETRÍA DE LAS SUPERFICIES DE LAS PELÍCULAS (WTiSiN)Ni DESPUÉS DEL ENSAYO DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA DONDE SE EXHIBE EL GRADO DE POROSIDAD

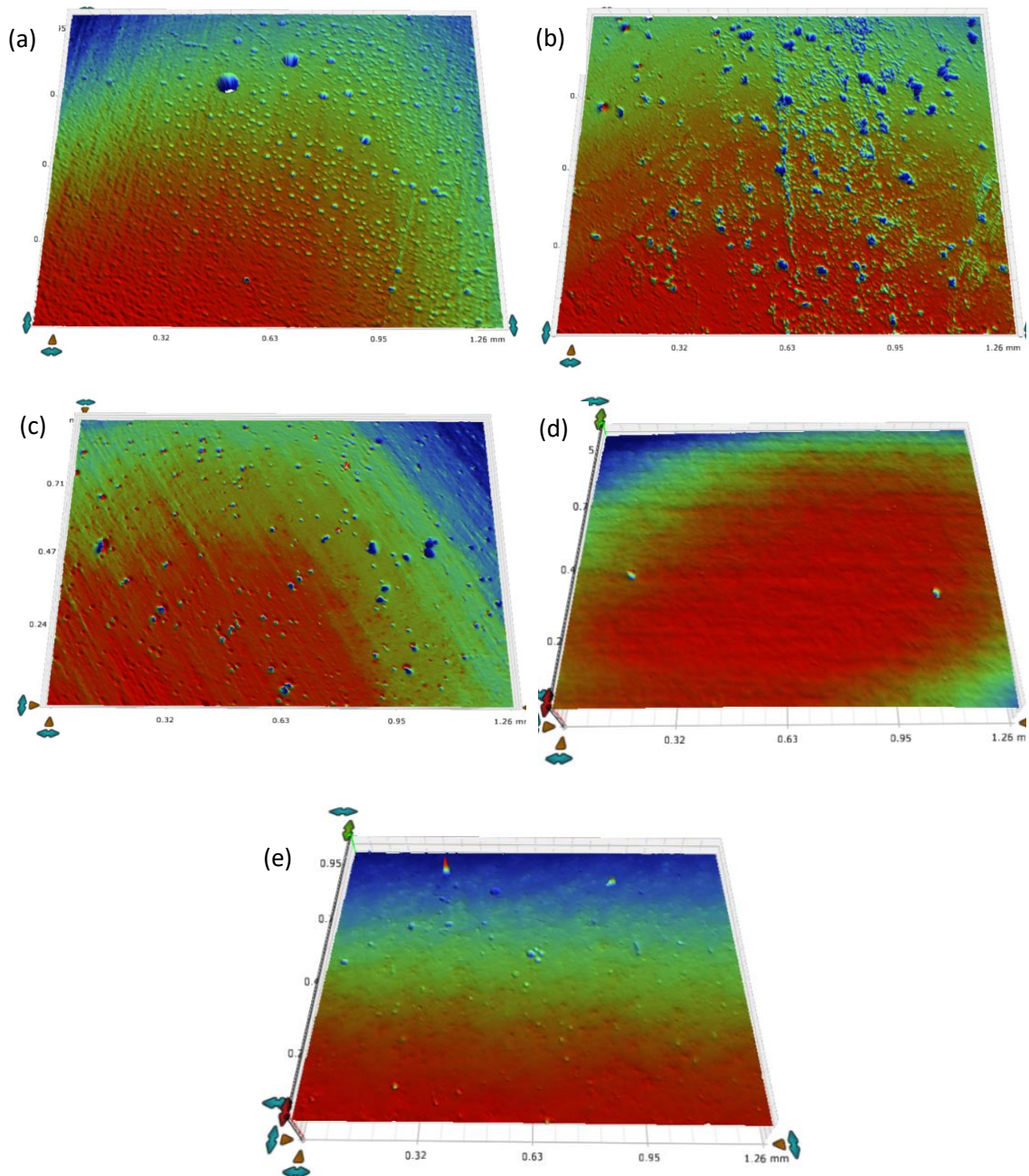
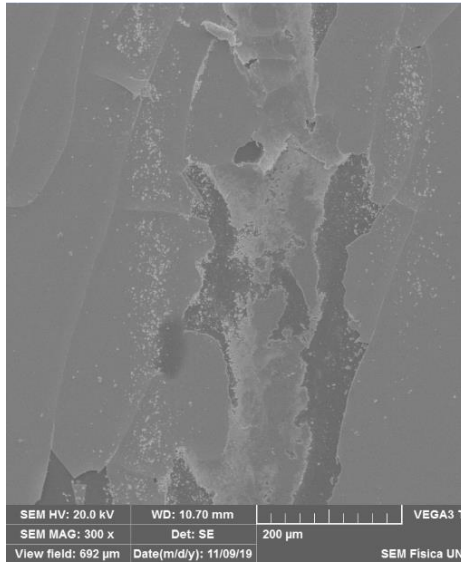
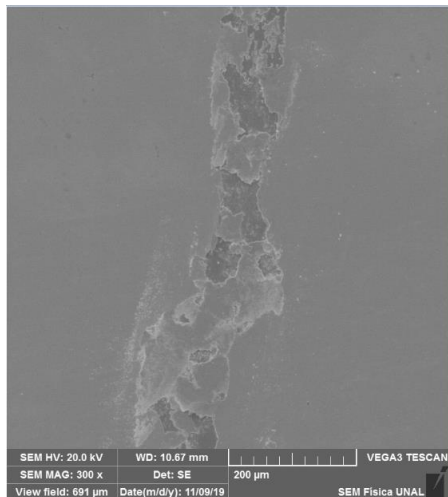


Figura 26. Imágenes de interferometría de las superficies expuestas al proceso de corrosión por medio del ensayo de polarización potenciodinámica donde se exhibe el grado de porosidad sobre las superficies de las películas, en a) recubrimiento base, b) 1Ni, c) 2Ni, d) 3Ni y e) 4Ni.

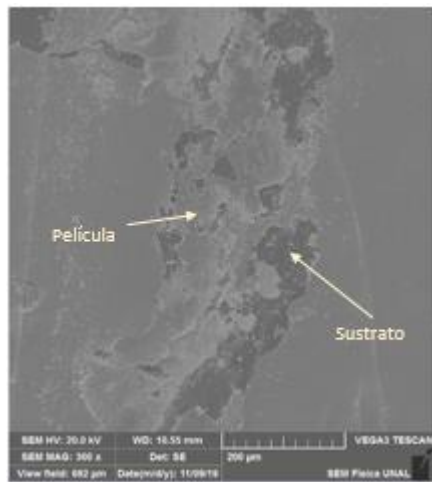
ANEXO 3 – IMÁGENES DE SEM DE LAS PISTAS DE DESGASTE DESPUES DE LA PRUEBA PIN ON DISC CON SUS RESPECTIVAS COMPOSICIONES QUIMICAS ELEMENTALES EDS DE LOS RECUBRIMIENTOS (WTiSiN)Ni DEPOSITADOS SOBRE LOS SUSTRATOS DE ACERO H13 Y 4340



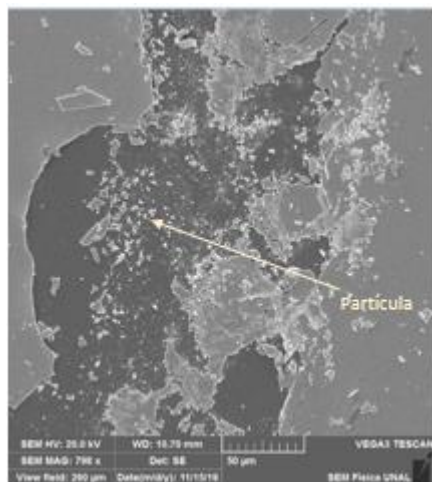
WTiSiN					
Elem.	Película	Elem	Partícula	Elem	Sustrato
W	78,52	Fe	56,36	Fe	91,45
Ti	6,99	W	34,88	Cr	4,88
N	8,62	Cr	3,87	Mo	1,62
Fe	4,39	Ti	2,62	V	1,12
O	1,48	O	1,3	Si	0,94
		V	0,83		
		Al	0,14		



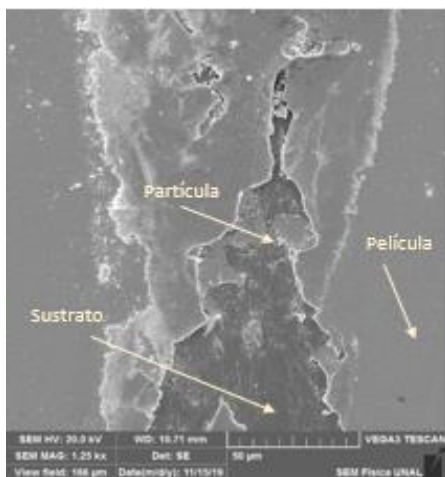
1Ni					
Elem.	Película	Elem	Partícula	Elem.	Sustrato
W	76,42	Fe	59,75	Fe	76,3
N	8,34	W	29,25	W	12,88
Ti	6	Cr	3,97	Cr	4,37
Fe	4,77	O	3,81	C	3,89
O	4,46	Ti	1,89	V	1,35
		V	1,3	Ti	0,81
		Al	0,42	S	0,39



2Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	78,83	W	57,7	Fe	85,29
N	8,39	Fe	33,1	Cr	4,75
Ti	6,67	Ti	4,06	C	4,17
Fe	4,14	Cr	2,41	O	2,99
Si	1,55	O	2,32	V	1,42
Ni	0,42	Al	0,4	Si	0,75
				S	0,63

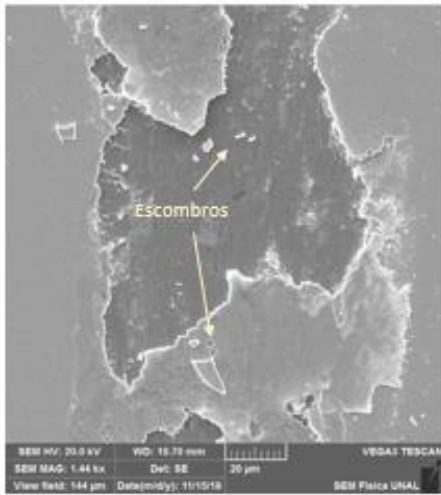


3Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	76,59	Fe	75,97	Fe	84,9
N	11,02	W	10,7	Cr	4,89
Ti	6,29	C	6,27	O	3,77
Fe	3,21	Cr	5,06	C	3,33
O	2,89	V	1,41	V	1,49
		Ti	0,47	Si	0,92
		Al	0,12	S	0,71

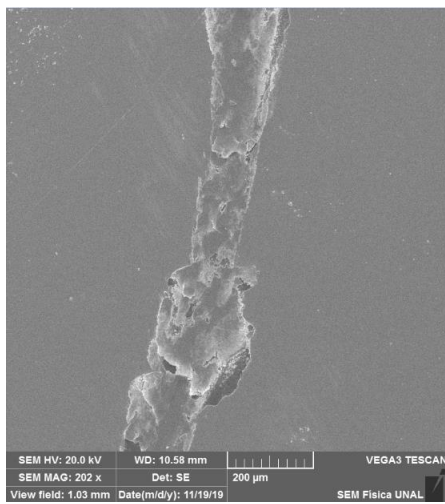


4Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	78,65	Fe	59,3	Fe	90,04
N	8,58	W	30,59	Cr	4,54
Ti	6,67	O	3,95	C	3,29
Fe	4,5	Cr	3,74	Si	1,08
O	1,6	Ti	2,02	V	1,06
		Al	0,39		

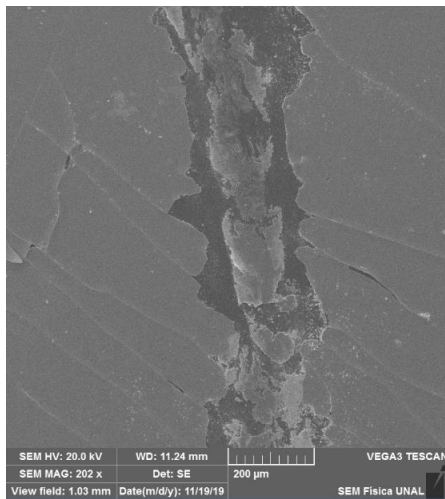
Figura 27. Imágenes SEM y análisis de puntos EDS sobre las pistas de desgaste de películas WTiSiN con adición de níquel depositadas sobre acero H13: (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.



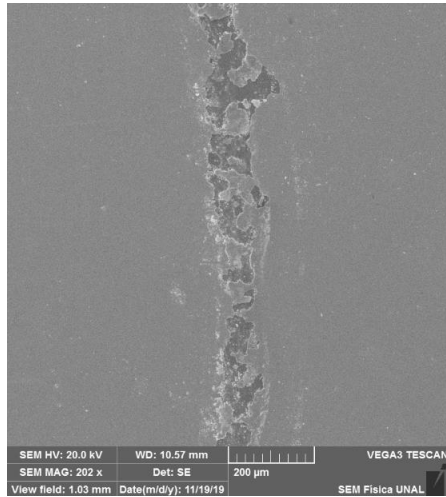
WTiSiN					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	76,93	Fe	69,82	Fe	95,43
N	8,67	W	23,37	C	3,05
Ti	7	O	5,38	Cr	0,82
Fe	5,14	Ti	1,24	Si	0,71
O	1,97	Al	0,19		
Ni	0,28				



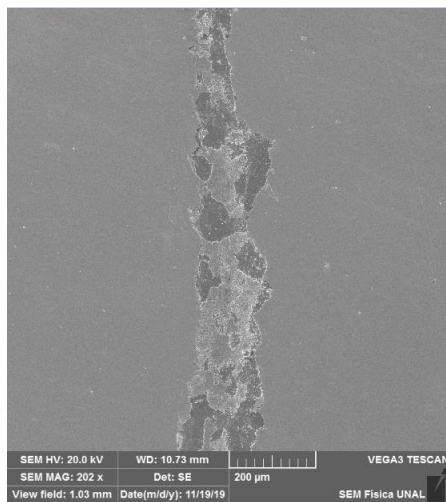
1Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	65,48	Fe	85,79	Fe	89,61
Fe	18,44	W	10,96	W	4,29
N	5,95	Ni	1,37	C	3,22
Ti	5,14	Cr	0,79	O	2,05
C	4,99	Ti	0,76	Cr	0,83
		Al	0,32		



2Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	65,08	W	65,8	Fe	98,53
Fe	19,86	Fe	25,01	Cr	0,9
N	5,28	O	7,98	Si	0,57
Ti	5,28	C	5,64		
C	4,51	Ti	4,02		
		Al	0,56		



3Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	68,14	Fe	76,37	Fe	94,55
Fe	19,32	W	15,14	C	4,15
Ti	6,15	C	5,26	Cr	0,88
N	5,31	O	1,24	Si	0,42
Ni	1,09	Ti	0,89		
		Cr	0,64		
		Al	0,46		



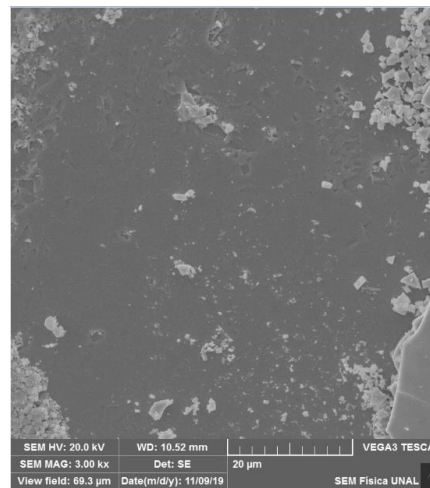
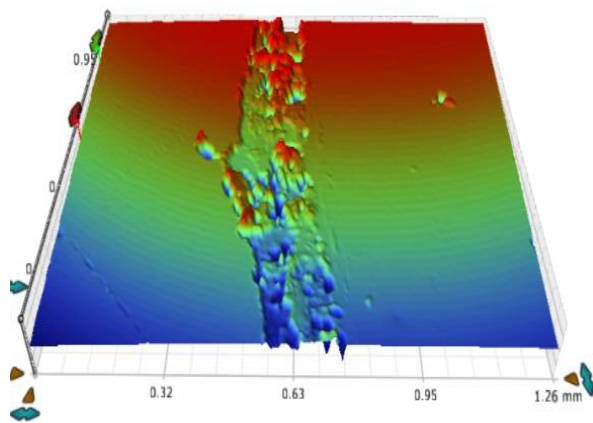
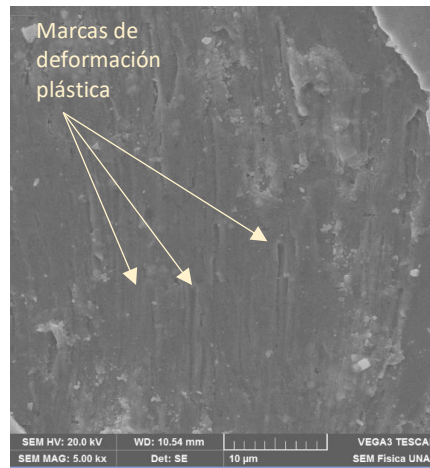
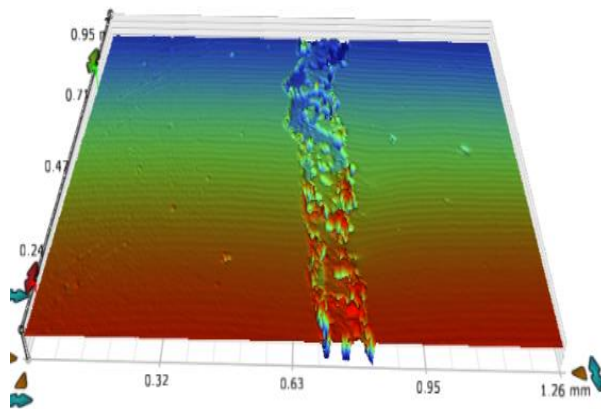
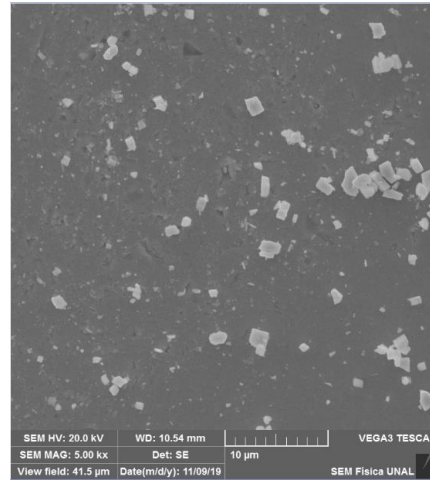
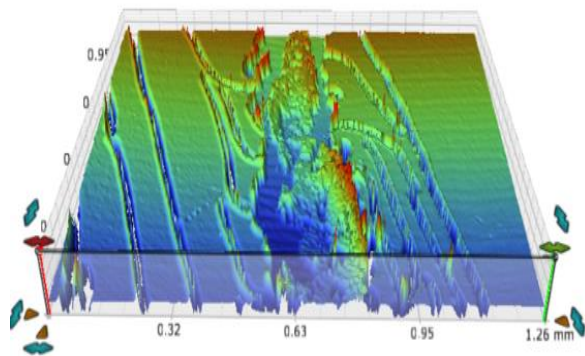
4Ni					
Elem.	Película	Elem.	Partícula	Elem.	Sustrato
W	64,07	Fe	81,06	Fe	89,75
Fe	18,08	W	7,23	C	3,43
N	6,9	C	4,84	O	2,88
Ti	5,29	O	4,04	Si	1,6
C	4,55	Ni	1,45	Ni	1,47
Ni	1,11	Cr	0,79	Cr	0,86
		Ti	0,3		
		Al	0,39		

Figura 28. Imágenes SEM y análisis de puntos EDS sobre las pistas de desgaste de películas WTiSiN con adición de níquel depositadas sobre acero 4340: (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.

**ANEXO 4 –PROMEDIO DEL ANCHO DE LAS HUELLAS EN LAS PISTAS DE
DESGASTE DEL ENSAYO PIN ON DISC DE LOS RECUBRIMIENTOS
(WTiSiN)Ni DEPOSITADOS SOBRE LOS SUSTRATOS DE ACERO H13 Y
4340**

Muestra	H13		4340	
	Espesor (mm)	Promedio(mm)	Espesor (mm)	Promedio(mm)
0Ni	0.141	0.1095	0.128	0.112
	0.102		0.103	
	0.09		0.106	
	0.105		0.111	
1Ni	0.095	0.10925	0.134	0.1425
	0.103		0.152	
	0.107		0.15	
	0.132		0.134	
2Ni	0.186	0.181	0.087	0.106
	0.181		0.107	
	0.17		0.107	
	0.187		0.123	
3Ni	0.15	0.1555	0.099	0.0925
	0.151		0.09	
	0.166		0.086	
	0.155		0.095	
4Ni	0.199	0.162	0.102	0.1
	0.154		0.097	
	0.145		0.089	
	0.15		0.112	

Tabla 13. Promedios de las mediciones tomadas de los anchos de las pistas de desgaste en el ensayo *Ball on disc*.



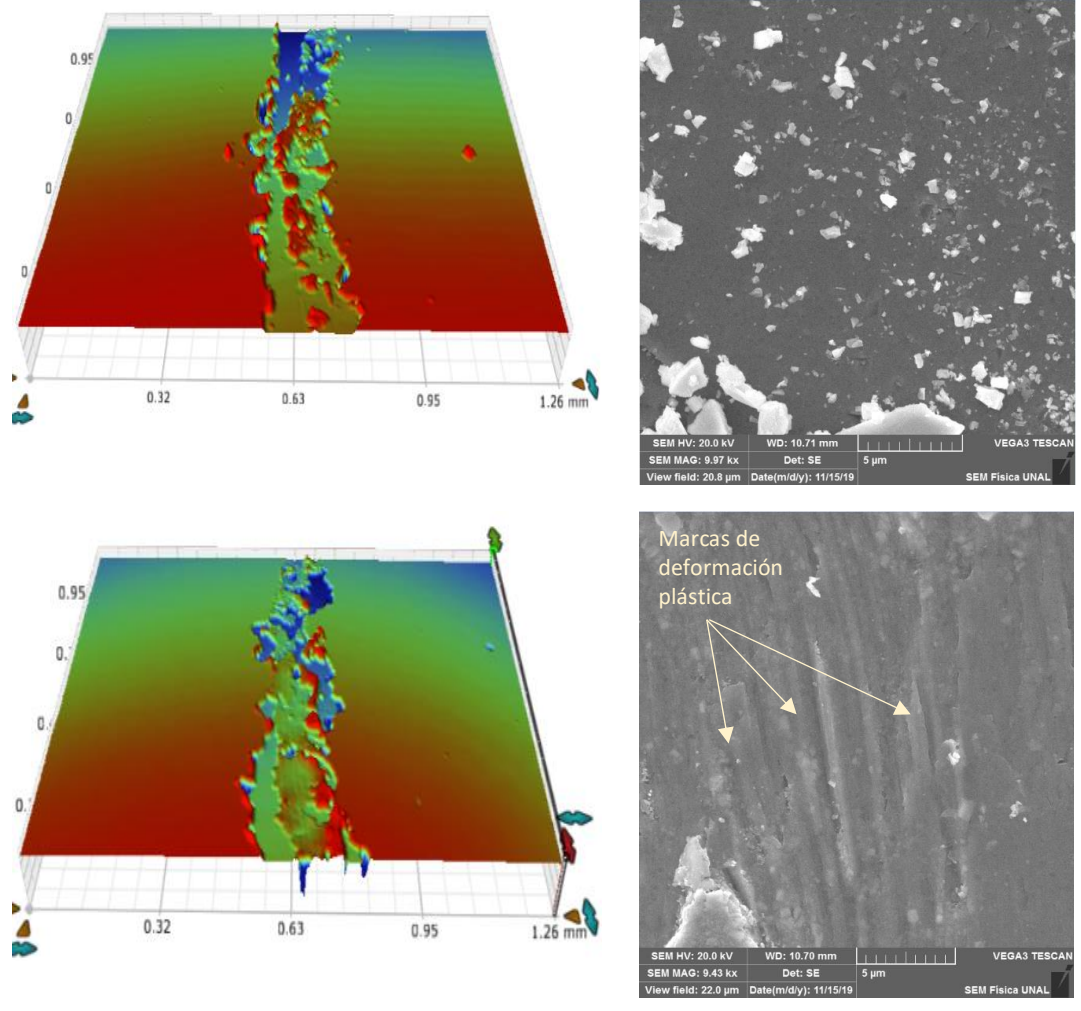
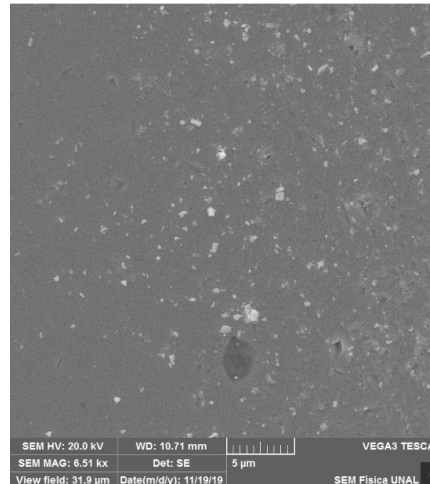
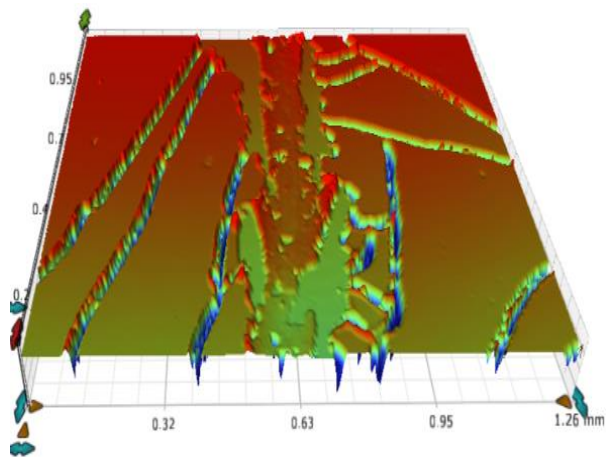
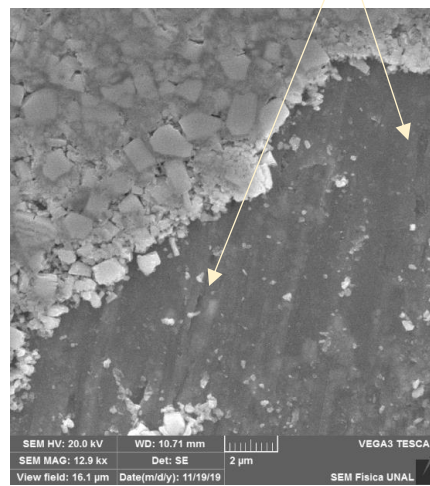
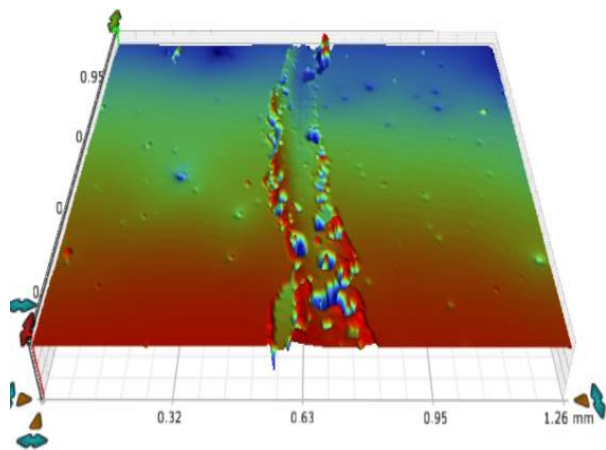
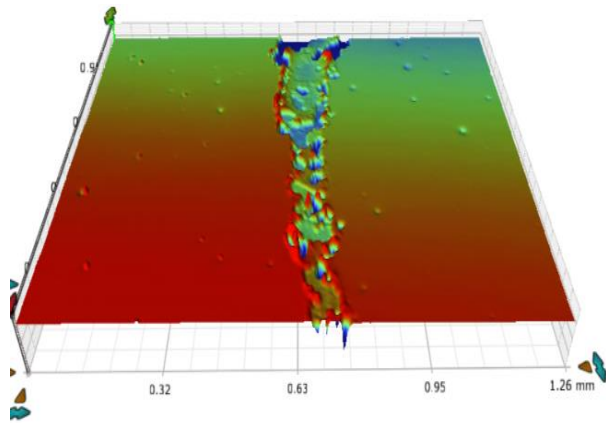


Figura 29. Imágenes de interferometría y SEM sobre las pistas de desgaste donde se exhibe el grado de daño de deformación plástica sobre la superficie del sustrato de acero H13: (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.



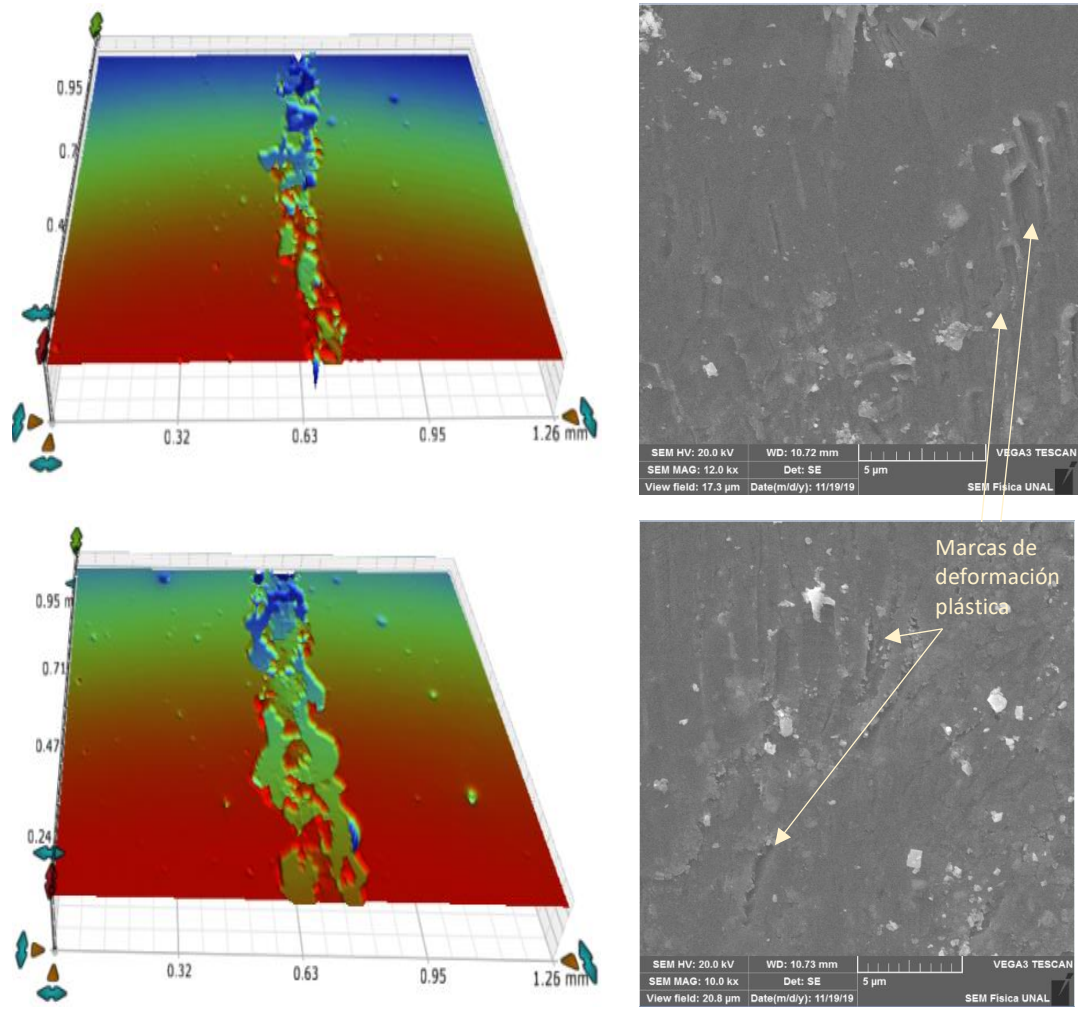


Figura 30. Imágenes de interferometría y SEM sobre las pistas de desgaste donde se exhibe el grado de daño de deformación plástica sobre la superficie del sustrato de acero 4340: (a) recubrimiento base, (b) 1Ni, (c) 2Ni, (d) 3Ni y (e) 4Ni.

**ANEXO 5 –COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS SUSTRATOS DE ACERO H13
Y 4340 OBTENIDOS MEDIANTE ENSAYO DE CHISPA OES**

H 13			
Composición 3 (3205)			
Fe	89.326	V	0.975
Al	0.008	W	0.056
C	0.35	Co	0.027
Mn	0.442	Sn	0.013
P	0.014		
S	0.005		
Si	1.301		
Ni	0.14		
Cr	5.887		
Mo	1.337		

Tabla 14. Composición química obtenida en el laboratorio, para una muestra de acero H13.

AISI 4340			
Composición 1 (3206)			
Fe	94.557	Mo	0.0239
C	0.404	W	0.015
Mn	0.787	Co	0.025
P	0.038	Ti	0.019
S	0.022	Sn	0.014
Si	0.34	Al	0.039
Cu	0.152	Nb	0.01
Ni	2.323	B	0.0016
Cr	0.95	Pb	0.016
V	0.048	Mg	0.001

Tabla 15. Composición química obtenida en el laboratorio, para una muestra de acero 4340.

ANEXO 6 – PROPIEDADES DE LOS SUSTRATOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO

MatWeb MATERIAL PROPERTY DATA Data sheets for over 135,000 metals, plastics, ceramics, and composites. [Advertise with MatWeb!](#) [REGISTER NOW](#)

HOME • SEARCH • TOOLS • SUPPLIERS • FOLDERS • ABOUT US • FAQ • LOG IN

Searches: [Advanced](#) | [Category](#) | [Property](#) | [Metals](#) | [Trade Name](#) | [Manufacturer](#) | [Recently Viewed Materials](#) Ti6Al4V Alloy [SEARCH](#)

Design better products. Solve problems faster.

Metallurgy webinars - learn about the metals used in your products
Topics: steel, aluminum, failure analysis, corrosion, cast iron, electroplating, and more

Titanium Ti-6Al-4V (Grade 5), Annealed

Categories: [Metal](#); [Nonferrous Metal](#); [Titanium Alloy](#); [Alpha/Beta Titanium Alloy](#)

Material Notes: Information provided by Allvac and the references. Annealing Temperature 700-785°C. Alpha-Beta Alloy.

Applications: Blades, discs, rings, airframes, fasteners, components. Vessels, cases, hubs, forgings. Biomedical implants.

Biocompatibility: Excellent, especially when direct contact with tissue or bone is required. Ti-6Al-4V's poor shear strength makes it undesirable for bone screws or plates. It also has poor surface wear properties and tends to seize when in sliding contact with itself and other metals. Surface treatments such as nitriding and oxidizing can improve the surface wear properties.

4 other heat treatments of this alloy are listed in MatWeb.

Key Words: Ti-6-4; UNS R56400; ASTM Grade 5 titanium; Ti6Al4V, Ti64, biomaterials, biomedical implants, biocompatibility

Vendors:



Protolabs is the world's fastest digital manufacturing source for rapid prototypes and on-demand production parts. Our automated quoting and manufacturing systems allow us to produce commercial-grade plastic, metal, and liquid silicone rubber parts within days. The result? A manufacturing partner that helps you accelerate speed to market and strategically manage demand volatility across the entire product life cycle. [Upload a part today!](#)

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	4.43 g/cc	0.160 lb/in ³	
Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Hardness, Brinell	334	334	Estimated from Rockwell C.
Hardness, Knoop	363	363	Estimated from Rockwell C.
Hardness, Rockwell C	36	36	
Hardness, Vickers	349	349	Estimated from Rockwell C.
Tensile Strength	620 MPa @ Temperature 427 °C	89900 psi @ Temperature 801 °F	
Tensile Strength, Ultimate	950 MPa	138000 psi	
Tensile Strength, Yield	880 MPa	128000 psi	
Elongation at Break	14 %	14 %	
Reduction of Area	25 %	25 %	
	36 %	36 %	
Creep Strength	150 MPa @ Temperature 455 °C, Time >=>360000 sec	21800 psi @ Temperature 851 °F, Time >=>100 hour	strain 1%
	290 MPa @ Temperature 455 °C, Time >=>252000 sec	42100 psi @ Temperature 851 °F, Time >=>70.0 hour	strain 0.1%
	395 MPa @ Temperature 400 °C, Time >=>108000 sec	57300 psi @ Temperature 752 °F, Time >=>30.0 hour	strain 1%
	500 MPa @ Temperature 400 °C, Time >=>540000 sec	72500 psi @ Temperature 752 °F, Time >=>150 hour	strain 0.1%
Rupture Strength	400 MPa @ Temperature 455 °C, Time 1.80e+6 sec	58000 psi @ Temperature 851 °F, Time 500 hour	
	675 MPa @ Temperature 400 °C, Time 252000 sec	97900 psi @ Temperature 752 °F, Time 70.0 hour	
Modulus of Elasticity	113.8 GPa	16510 ksi	

MatWeb MATERIAL PROPERTY DATA Data sheets for over 135,000 metals, plastics, ceramics, and composites. [Advertise with MatWeb!](#) [REGISTER NOW](#)

HOME • SEARCH • TOOLS • SUPPLIERS • FOLDERS • ABOUT US • FAQ • LOG IN

Searches: [Advanced](#) | [Category](#) | [Property](#) | [Metals](#) | [Trade Name](#) | [Manufacturer](#) | [Recently Viewed Materials](#) Ti6Al4V Alloy [SEARCH](#)

Design better products. Solve problems faster.

Metallurgy webinars - learn about the metals used in your products
Topics: steel, aluminum, failure analysis, corrosion, cast iron, electroplating, and more

AISI Type H13 Hot Work Tool Steel

Categories: [Metal](#); [Ferrous Metal](#); [Tool Steel](#); [Hot Work Steel](#)



Material Notes: High hardenability, excellent wear resistance and hot toughness. H13 has good thermal shock resistance and will tolerate some water cooling in service. Nitriding improves hardness, but can diminish shock resistance if hardened layer is too thick. Electroslag Remelted (ESR) H13 has greater homogeneity and an exceptionally fine structure, resulting in improved machinability, polishability and high temperature tensile strength.

Applications: hot work applications: pressure die casting tools, extrusion tools, forging dies, hot shear blades, stamping dies, plastic molds. ESR H13 is great for aluminum die-casting tools and plastic mold tools requiring a very high polish.

Weldability: Pre and Post-heating recommended, can be welded with oxy-acetylene, inert shielded gas and shielded metal arc; Filler should be similar to the base metal.

Key Words: UNS T20813, ASTM A681, FED QQ-T-570, BS 4659 BH13, BS 4659 H13, BS EN ISO 4957 :2000 X40CrMoV5-1, Werkstoff 1.2344

Vendors: No vendors are listed for this material. Please [click here](#) if you are a supplier and would like information on how to add your listing to this material.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	7.80 g/cc	0.282 lb/in ³	
Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Hardness, Rockwell C	28 - 30	28 - 30	air or oil quenched and tempered at 705°C (1300°F).
	31 - 33	31 - 33	air or oil quenched and tempered at 675°C (1250°F).
	39 - 41	39 - 41	air or oil quenched and tempered at 650°C (1200°F).
	45 - 47	45 - 47	air or oil quenched and tempered at 620°C (1150°F).
	49 - 51	49 - 51	air or oil quenched and tempered at 595°C (1100°F).
	51 - 53	51 - 53	air or oil quenched and tempered at 565°C (1050°F).
	51 - 53	51 - 53	air quenched from 1025°C (1875°F) or oil quenched from 1010°C (1850°F) with no temper, or tempered for 1 hour at 315°C (600°F), 425°C (800°F), and 480°C (900°F).
	52 - 54	52 - 54	air or oil quenched and tempered at 510°C (950°F) and 540°C (1000°F).
Tensile Strength, Ultimate	1990 MPa	289000 psi	at HRC = 55 (air or oil quenched from 995-1025°C)
Tensile Strength, Yield	1650 MPa	239000 psi	at HRC = 55 (air or oil quenched from 995-1025°C)
Elongation at Break	9.0 %	9.0 %	at HRC = 55 (air or oil quenched from 995-1025°C)
Modulus of Elasticity	210 GPa	30500 ksi	
Bulk Modulus	160 GPa	23200 ksi	Typical for steel.
Poissons Ratio	0.30	0.30	Calculated
Machinability	50 %	50 %	Based on 1% carbon steel. as 100% machinability
Shear Modulus	81.0 GPa	11700 ksi	Estimated from elastic modulus
Thermal Properties	Metric	English	Comments
CTE, linear 	11.0 µm/m-°C @Temperature 25.0 - 95.0 °C	6.11 µin/in-°F @Temperature 77.0 - 203 °F	
	11.5 µm/m-°C @Temperature 25.0 - 205 °C	6.39 µin/in-°F @Temperature 77.0 - 401 °F	
	12.4 µm/m-°C @Temperature 25.0 - 540 °C	6.89 µin/in-°F @Temperature 77.0 - 1000 °F	
Specific Heat Capacity	0.460 J/g-°C @Temperature 0.000 - 100 °C	0.110 BTU/lb-°F @Temperature 32.0 - 212 °F	
	Thermal Conductivity 	24.3 W/m-K @Temperature 215 °C	169 BTU-in/hr-ft ² -°F @Temperature 419 °F
24.3 W/m-K @Temperature 475 °C		169 BTU-in/hr-ft ² -°F @Temperature 887 °F	
24.4 W/m-K @Temperature 350 °C		169 BTU-in/hr-ft ² -°F @Temperature 662 °F	
24.7 W/m-K @Temperature 605 °C		171 BTU-in/hr-ft ² -°F @Temperature 1120 °F	
Processing Properties	Metric	English	Comments
Processing Temperature	540 - 650 °C	1000 - 1200 °F	Tempering Temperature
	995 - 1040 °C	1820 - 1900 °F	Hardening Temperature
Annealing Temperature	850 - 870 °C @Time 14400 sec	1560 - 1600 °F @Time 4.00 hour	furnace cool < 20°C/hour
	Component Elements Properties	Metric	English
Carbon, C	0.32 - 0.40 %	0.32 - 0.40 %	
Chromium, Cr	5.13 - 5.25 %	5.13 - 5.25 %	
Iron, Fe	>= 90.9 %	>= 90.9 %	as remainder
Molybdenum, Mo	1.33 - 1.4 %	1.33 - 1.4 %	
Silicon, Si	1.0 %	1.0 %	
Vanadium, V	1.0 %	1.0 %	



Design better products. Solve problems faster.



Metallurgy webinars - learn about the metals used in your products

Topics: steel, aluminum, failure analysis, corrosion, cast iron, electroplating, and more

AISI 4340 Steel, annealed, 25 mm round

Categories: [Metal](#) | [Ferrous Metal](#) | [Alloy Steel](#) | [AISI 4000 Series Steel](#) | [Low Alloy Steel](#) | [Carbon Steel](#) | [Medium Carbon Steel](#)

Material Notes: Annealed: heated to 810°C, furnace cooled 11°C/hr to 355°C, air cooled


AISI 4340 has a favorable response to heat treatment (usually oil quenching followed by tempering) and exhibits a good combination of ductility and strength when treated thusly. Uses include piston pins, bearings, ordnance, gears, dies, and pressure vessels.

Key Words: alloy steels, UNS G43400, AMS 5331, AMS 6359, AMS 6414, AMS 6415, ASTM A322, ASTM A331, ASTM A505, ASTM A519, ASTM A547, ASTM A646, MIL SPEC MIL-S-16974, B.S. 817 M 40 (UK), SAE J404, SAE J412, SAE J770, DIN 1.6565, JIS SNCM 8, IS 1570 40Ni2Cr1Mo28, IS 1570 40NiCr1Mo15

Vendors: No vendors are listed for this material. Please [click here](#) if you are a supplier and would like information on how to add your listing to this material.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	7.85 g/cc	0.284 lb/in ³	

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Hardness, Brinell	217	217	
Hardness, Knoop	240	240	Converted from Brinell
Hardness, Rockwell B	95	95	Converted from Brinell
Hardness, Rockwell C	17	17	Converted from Brinell hardness. Value below normal HRC range, for comparison purposes only.
Hardness, Vickers	228	228	Converted from Brinell
Tensile Strength, Ultimate	745 MPa	108000 psi	
Tensile Strength, Yield	470 MPa	68200 psi	
Elongation at Break	22 %	22 %	
Reduction of Area	50 %	50 %	
Modulus of Elasticity	192 GPa	27800 ksi	
Bulk Modulus	152 GPa	22000 ksi	Estimated from elastic modulus
Poissons Ratio	0.29	0.29	Typical for steel
Machinability	50 %	50 %	annealed and cold drawn. Based on 100% machinability for AISI 1212 steel.
Shear Modulus	74.0 GPa	10700 ksi	Estimated from elastic modulus

Thermal Properties	Metric	English	Comments
CTE, linear 	12.3 µm/m-°C @Temperature 20.0 °C	6.83 µin/in-°F @Temperature 68.0 °F	specimen oil hardened, 600°C (1110°F) temper
	12.6 µm/m-°C @Temperature 21.0 - 260 °C	7.00 µin/in-°F @Temperature 69.8 - 500 °F	1.88% Ni, normalized and tempered
	12.7 µm/m-°C @Temperature 20.0 °C	7.06 µin/in-°F @Temperature 68.0 °F	specimen oil hardened, 600°C (1110°F) temper
	13.7 µm/m-°C @Temperature 250 °C	7.61 µin/in-°F @Temperature 482 °F	specimen oil hardened, 600°C (1110°F) temper
	13.7 µm/m-°C @Temperature 21.0 - 540 °C	7.61 µin/in-°F @Temperature 69.8 - 1000 °F	1.88% Ni, normalized and tempered
	13.9 µm/m-°C @Temperature 21.0 - 540 °C	7.72 µin/in-°F @Temperature 69.8 - 1000 °F	1.90% Ni, quenched, tempered
	14.5 µm/m-°C @Temperature 500 °C	8.06 µin/in-°F @Temperature 932 °F	specimen oil hardened, 600°C (1110°F) temper
	Specific Heat Capacity	0.475 J/g-°C	0.114 BTU/lb-°F
Thermal Conductivity	44.5 W/m-K	309 BTU-in/hr-ft ² -°F	Typical steel

Component Elements Properties	Metric	English	Comments
Carbon, C	0.37 - 0.43 %	0.37 - 0.43 %	
Chromium, Cr	0.70 - 0.90 %	0.70 - 0.90 %	
Iron, Fe	95.195 - 96.33 %	95.195 - 96.33 %	As remainder
Manganese, Mn	0.60 - 0.80 %	0.60 - 0.80 %	
Molybdenum, Mo	0.20 - 0.30 %	0.20 - 0.30 %	
Nickel, Ni	1.65 - 2.0 %	1.65 - 2.0 %	
Phosphorous, P	<= 0.035 %	<= 0.035 %	
Silicon, Si	0.15 - 0.30 %	0.15 - 0.30 %	
Sulfur, S	<= 0.040 %	<= 0.040 %	