



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Crecimiento y Caracterización de recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni depositados mediante la técnica de *co-sputtering*

Lizeth Vanessa Ramos Adame

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C., Colombia
2023

Crecimiento y Caracterización de recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni depositados mediante la técnica de *co-sputtering*

Lizeth Vanessa Ramos Adame

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería-Materiales y Procesos

Director (a):

Ph D. Jhon Jairo Olaya Flórez

Codirector (a):

Ph D. Óscar Edwin Piamba Tulcán

Línea de Investigación:

Ingeniería de superficies

Grupo de Investigación:

Análisis de Fallas, Integridad y Superficies-AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Faculta de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica

Bogotá Colombia

2023

*En memoria de mi papá, quién ahora está en
todas partes y en cualquier lugar.
A mi mamá y a mis hermanos por su amor y
paciencia, y a mi gato por existir.*

*No hay nada repartido de modo más
equitativo que la razón: todo el mundo está
convencido de tener suficiente.*

René Descartes

Declaración de obra original

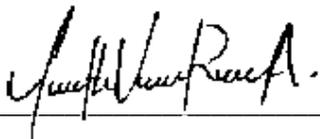
Yo declaro lo siguiente:

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.



Lizeth Vanessa Ramos Adame

Fecha DD/MM/AAAA

Fecha

Agradecimientos

A los profesores PhD. Jhon Jairo Olaya y PhD. Oscar Edwin Piamba por su asesoría, su conocimiento y su paciencia en el desarrollo de este trabajo.

A mi familia por ser soporte y motivación.

A mi mamá por creer en mi incluso cuando yo dejo de hacerlo y por ser quién me ayuda a transitar momentos difíciles.

A mi papá que, aunque hoy no esté físicamente, se enorgullecía de mis logros, por su amor, su ejemplo y sus enseñanzas le estaré eternamente agradecida.

A mis hermanos por hacer mis días más llevaderos

A mi abuelita por ser un recuerdo imborrable en mi vida, porque sé que a ella le hubiera gustado saber que pude terminar.

A Ortomac SAS quienes me apoyaron con materiales esenciales para la realización de este proyecto.

A la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales y sede Bogotá, por el financiamiento, por brindarme los equipos, las herramientas y las instalaciones para realizar el proyecto de la mejor forma.

A cada uno de mis compañeros y amigos, especialmente Giovanni Yomayuzza, Carolina Guerrero, Felipe Otálora, Sergio Rodríguez, Jimmy Junco, Fabio Vallejo y Mónica Rojas por su ayuda, sus consejos y su compañía.

Resumen

Crecimiento y Caracterización de recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni depositados mediante la técnica de *co-sputtering*: (Resolución 023 de 2015.

Artículo 02)*

En esta investigación, se depositaron recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni sobre sustratos de metal duro K20, vidrio, silicio (100) y acero inoxidable AISI 316L mediante la técnica *HiPIMS (High Power Impulse Sputtering)*; se estudiaron sus propiedades y comportamientos para establecer el efecto del Ni en el desgaste y en la resistencia a la corrosión electroquímica de los recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos fueron nombrados de acuerdo con el número de piezas de Ni puestas en el blanco de cromo durante los depósitos, por lo cual, se obtuvieron los siguientes sistemas: CrTiAlN-0Ni, CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-3Ni, CrTiAlN-5Ni y CrTiAlN-9Ni.

Se utilizaron técnicas de caracterización con el propósito de establecer la relación del contenido de Ni y las propiedades estructurales, mecánicas, tribológicas y anticorrosivas de los recubrimientos para lo cual fue necesario utilizar difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), prueba de nanoindentación, pin-on-disc, prueba scratch, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y prueba de polarización potenciodinámica (PP).

En los patrones de difracción se encontraron picos asociados al níquel presentes en los recubrimientos depositados sobre sustrato 316L, que permitieron intuir que átomos libres de Ni favorecieron la formación de una fase amorfa en los picos de DRX; sin embargo, no fue posible establecer un efecto de refinamiento del tamaño de cristalito. El análisis de las imágenes SEM sugirió que la morfología superficial es más densa y uniforme con la adición de Ni en el recubrimiento que permitió mejorar la dureza del recubrimiento con 0,08 % at. de Ni. La ausencia de un voltaje bias durante los procesos de deposición, una capa

intermedia o un pretratamiento pudieron ser las razones principales de la baja adherencia de los recubrimientos. Además, la incorporación de poco contenido de Ni influyó significativamente en el desempeño tribológico y las propiedades mecánicas de los recubrimientos estudiados. Los fenómenos de corrosión identificados después de las pruebas PP y EIS corresponden a corrosión uniforme con *pitting*.

Palabras clave: recubrimiento nanoestructurado, *HiPIMS*, CrTiAlN, desgaste, corrosión electroquímica, *pitting*.

Abstract

Growth and characterization of nanostructured coatings of CrTiAlN-Ni deposited by co-sputtering technique: (Resolución 023 de 2015. Artículo 02)*

In the present research, CrTiAlN-Ni nanostructured coatings were deposited on hard metal K20, glass, silicon (100), and stainless steel AISI 316L substrates using *HiPIMS* (High Power Impulse Sputtering); their properties and behaviors were studied to establish the effect of Ni on the wear and electrochemical corrosion resistance of the coatings. The coatings obtained were named according to the number of Ni pieces placed on the chromium target during the deposits, thus, the following systems were obtained: CrTiAlN-0Ni, CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-3Ni, CrTiAlN-3Ni, CrTiAlN-5Ni and CrTiAlN-9Ni.

Characterization techniques were used in order to establish the relationship between Ni content and structural, mechanical, tribological and anticorrosive properties of the coatings for which it was necessary to use X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), nanoindentation test, pin-on-disc, scratch test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization test (PP).

In the diffraction patterns, peaks associated with nickel were found in the coatings deposited on 316L substrate, which allowed to intuit that free Ni atoms favored the formation of an amorphous phase on DRX's peaks; however, it was not possible to establish a crystallite size refinement effect. Analysis of the SEM images suggested that the surface morphology is denser and more uniform with the addition of Ni in the coating which allowed to improve the hardness of the coating with 0.08 % at. Ni. The absence of a bias voltage during the deposition processes, an intermediate layer or a pretreatment could have been the main reasons for the low adhesion of the coatings. In addition, the incorporation of low Ni content significantly influenced the tribological performance and mechanical properties of the coatings studied. The corrosion phenomena identified after PP and EIS tests correspond to uniform corrosion with pitting areas.

Keywords: nanostructure coating, *HiPIMS*, *CrTiAlN*, wear, electrochemical corrosion, *pitting*.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XVI
Lista de tablas	XX
Introducción	1
1. Antecedentes.....	3
2. Marco teórico.....	9
2.1 Recubrimientos nanoestructurados	9
2.2 Recubrimientos nanoestructurados	9
2.3 Recubrimientos duros	10
2.4 Nitruros	11
2.4.1 Nitruros intersticiales	12
2.4.1.1 Nitruro de titanio	12
2.4.1.2 Nitruro de cromo.....	12
2.4.2 Nitruros covalentes	13
2.4.2.1 Nitruro de aluminio.....	13
2.4.3 Nitruros intermedios.....	13
2.4.3.1 Nitruro de Níquel	13
2.4.4 Nitruros salinos.....	14
2.5 Comportamiento a la corrosión y al desgaste de los materiales	14
2.5.1 Corrosión electroquímica	14
2.5.2 Desgaste	16
2.5.3 Fricción.....	17
2.6 Técnica de depósito física de vapor	19
2.6.1 High Power Impulse Magnetron Sputtering- <i>HiPIMS</i>	21
2.6.1.1 Generación de <i>HiPIMS</i>	22
2.6.1.2 Modos de operación de <i>HiPIMS</i>	23
2.6.1.3 Limitaciones de <i>HiPIMS</i>	25
2.7 Nucleación y crecimiento de los recubrimientos	26
2.7.1 Morfología de los recubrimientos	28
2.8 Técnicas de Caracterización	30
2.8.1 Difracción de Rayos X	30
2.8.2 Microscopía electrónica de barrido	31
2.8.3 Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).....	32
2.8.4 Nanoindentación.....	32

2.8.5 Prueba Scratch.....	33
2.8.6 Pruebas electroquímicas	34
2.8.6.1 Polarización potenciodinámica	35
2.8.6.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	37
3. Desarrollo experimental	39
3.1 Determinación de condiciones de depósito	40
3.2 Obtención de recubrimientos	42
3.2.1 Preparación de sustratos.....	42
3.2.2 Depósito de recubrimientos de CrTiAlN-Ni	45
3.3 Caracterización de los recubrimientos	47
3.3.1 Microestructura y fases cristalinas.....	47
3.3.2 Composición química elemental.....	48
3.3.3 Morfología superficial	48
3.3.4 Propiedades mecánicas	48
3.3.4.1 Dureza	48
3.3.4.2 Adherencia.....	49
3.3.5 Propiedades tribológicas	49
3.3.5.1 Desgaste y Coeficiente de fricción	49
3.4 Caracterización del comportamiento corrosivo.....	50
4. Resultados y discusión	53
4.1 Composición química elemental	53
4.2 Estructura y fases cristalinas	55
4.3 Morfología superficial.....	59
4.4 Propiedades mecánicas.....	60
4.4.1 Dureza	60
4.4.2 Adherencia.....	63
4.5 Propiedades tribológicas.....	65
4.5.1 Desgaste.....	65
4.6 Caracterización del comportamiento corrosivo.....	69
4.6.1 Polarización potenciodinámica	69
4.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	72
4.6.3 Mecanismos de corrosión.....	79
5. Conclusiones y recomendaciones	83
5.1 Conclusiones	83
A. Anexo: Revisión de artículos para determinar las condiciones de depósito	87
B. Anexo: Distribución de los recubrimientos para las pruebas de caracterización.....	89
C. Anexo: Diagramas de Nyquist y de Bode del sustrato de acero inoxidable AISI 316L	90
D. Anexo: Diagramas de Nyquist y de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-0Ni	92
E. Anexo: Diagramas de Nyquist y de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni	94
F. Anexo: Micrografías de los recubrimientos después de PP.....	96

G. Anexo: Micrografías de los recubrimientos después de EIS	98
Bibliografía	103

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1 Gráfica de tamaño de cristalito [nm] vs contenido de Ni [% at.].....	6
Figura 2-1 Esquema de las formas comunes de corrosión.....	15
Figura 2-2 Mecanismos de desgaste de materiales	16
Figura 2-3 Mecanismos básicos de fricción y desgaste están relacionados con adhesión, arado e histéresis.	18
Figura 2-4 Esquema del proceso de deposición de recubrimientos y películas delgadas por técnicas de <i>sputtering</i>	21
Figura 2-5 Esquema del modelo fenomenológico usado para describir el proceso de <i>HiPIMS</i> . 23	23
Figura 2-6 Esquema de configuración de la fuente de alimentación de la técnica <i>HiPIMS</i> 24	24
Figura 2-7 Proceso de deposición de recubrimientos.....	26
Figura 2-8 Modos de crecimiento de recubrimientos: a) Isla (Tipo Volmer-Weber), b) Capa por capa (Tipo Frank-van der Merwe), y c) Capa más isla (Tipo Stranski-Krastanov 27	27
Figura 2-9 Modelo de zonas propuesto por Thornton para recubrimientos depositados por magnetron sputtering	29
Figura 2-10 Esquema de funcionamiento de la técnica de difracción de rayos X - DRX. 31	31
Figura 2-11 Representación gráfica de la interacción de los electrones con la muestra 32	32
Figura 2-12 Prueba de Nanoindentación de recubrimientos	33
Figura 2-13 Prueba de <i>Scratch</i> de los recubrimientos.	34
Figura 2-14 Esquema para las pruebas de corrosión electroquímica	35
Figura 2-15 Curva de polarización potenciodinámica	36
Figura 3-1: Descripción del proceso experimental implementado. <i>Elaboración propia</i> . 40	40
Figura 3-2 Esquema de la configuración utilizada para el depósito de recubrimientos de CrTiAlN-Ni por la técnica <i>HiPIMS</i> . <i>Elaboración propia</i>	46
Figura 3-3 Distribución geométrica de las piezas de níquel sobre el blanco de TiAl....	46
Figura 4-1: Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica <i>HiPIMS</i>	56
Figura 4-2 Espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre acero inoxidable 316L mediante la técnica <i>HiPIMS</i>	57

Figura 4-3 Tamaño de cristalito y parámetro de red en función del contenido de níquel de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre K20 mediante la técnica *HiPIMS*. 58

Figura 4-4 Imágenes SE y BSE obtenidas por SEM a una magnificación 3,00 kX de los recubrimientos CrTiAlN-Ni: a) CrTiAlN-1Ni, b) CrTiAlN-3Ni, c) CrTiAlN-5Ni y d) CrTiAl-9Ni. 60

Figura 4-5 Módulo elástico y dureza de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*..... 61

Figura 4-6 Imágenes obtenidas con microscopía óptica de las huellas generadas durante las pruebas de Scratch de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*: a) CrTiAlN-0Ni, b) CrTiAlN-1Ni, c) CrTiAlN-3Ni, d) CrTiAlN-5Ni y e) CrTiAlN-9Ni..... 64

Figura 4-7 Gráfica COF de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*. 66

Figura 4-8 Gráfica de tasa de desgaste de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*..... 67

Figura 4-9 Huellas de desgaste obtenidas con microscopía óptica de los recubrimientos depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante *HiPIMS*: a) CrTiAlN-0Ni, b) CrTiAlN-1Ni, c) CrTiAlN-3Ni, d) CrTiAlN-5Ni y e) CrTiAlN-9Ni..... 67

Figura 4-10 Imágenes SEM de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados sobre sustratos K20 mediante *HiPIMS*: a) CrTiAlN-1Ni y b) CrTiAlN-5Ni.... 68

Figura 4-11 Curvas electroquímicas de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni y del sustrato acero inoxidable 316L obtenidas mediante Polarización Potenciodinámica. 70

Figura 4-12 Densidad de corriente de corrosión y potencial de corrosión del sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por *HiPIMS*. 71

Figura 4-13 Esquema de circuito equivalente para el sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos 316L mediante la técnica *HiPIMS*. 74

Figura 4-14 Diagrama de Nyquist de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre acero inoxidable 316L mediante *HiPIMS* y del sustrato 316L a 45 min y 168 h de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5%..... 75

Figura 4-15 Diagrama de Bode (Log Zmod vs Log F) de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L por *HiPIMS* y del sustrato 316L a 45 minutos y 168 h de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5%. 76

Figura 4-16 Diagrama de Bode (-Zfase vs Log F) de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L por *HiPIMS* y del sustrato 316L a 45 minutos y 168 h de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5%. 77

Figura 4-17 Resistencia a la polarización del sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos 316L mediante la técnica *HiPIMS*. 79

Figura 5-1 Diagrama de Nyquist del sustrato acero inoxidable 316L sin recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión..... 90

Figura 5-2	Diagramas de Bode de impedancia y fase del sustrato acero inoxidable 316L	91
Figura 5-3	Diagrama de Nyquist del recubrimiento de CrTiAlN-0Ni depositado sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante la técnica <i>HiPIMS</i> .	92
Figura 5-4	Diagramas de Bode: Zmod vs frecuencia y -Zfase vs frecuencia del recubrimiento de CrTiAlN-0Ni.	93
Figura 5-5	Diagrama de Nyquist del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni depositado sobre sustrato de acero inoxidable 316L mediante la técnica <i>HiPIMS</i> .	94
Figura 5-6	Diagramas de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni depositado sobre sustrato de acero inoxidable 316L mediante la técnica <i>HiPIMS</i> . A) Zmod vs Log F B)-Zfase vs Log F	95
Figura 5-7	Imágenes SEM de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable 316L después de realizadas las pruebas de Polarización Potenciodinámica a una magnificación de 100x: a) recubrimiento de CrTiAlN-0Ni b) recubrimiento de CrTiAlN-3Ni c) recubrimiento de CrTiAlN-5Ni	96
Figura 5-8	Imágenes de Interferometría IR de las muestras después de realizadas las pruebas de Polarización Potenciodinámica. a) recubrimiento de CrTiAlN-0Ni b) recubrimiento de CrTiAlN-3Ni c) recubrimiento de CrTiAlN-5Ni	97
Figura 5-9	Micrografías SEM de los recubrimientos sobre sustratos de acero inoxidable 316L después de las pruebas de Polarización Potenciodinámica, a una magnificación de 100x: a) CrTiAlN-1Ni b) CrTiAlN-5Ni c) CrTiAlN-9Ni.	98
Figura 5-10	Imágenes de Interferometría IR de las muestras después de realizadas las pruebas de Polarización Potenciodinámica a) CrTiAlN-1Ni b) CrTiAlN-5Ni c) CrTiAlN-9Ni	99

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1 Condiciones para el depósito de recubrimientos de CrTiAlN-Ni por HiPIMS.	41
Tabla 3-2 Composición química elemental promedio del acero inoxidable AISI 316L obtenida por OES.	42
Tabla 3-3 Composición química elemental del carburo de tungsteno grado ISO K20.44	44
Tabla 3-4 Composición química elemental del vidrio borosilicato LGB 3.3.....	44
Tabla 3-5 Especificaciones técnicas de los sustratos de silicio.	45
Tabla 3-6 Sistemas recubrimiento-sustrato obtenidos mediante HiPIMS.	47
Tabla 3-7: Condiciones de las mediciones realizadas por la técnica de Pin-on-disc. ..	49
Tabla 3-8 Parámetros de la Prueba electroquímica Polarización Potenciodinámica. .	50
Tabla 3-9 Parámetros de la prueba electroquímica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	51
Tabla 4-1 Composición química elemental de los recubrimientos depositados por HiPIMS.	54
Tabla 4-2 Tamaño de cristalitos y parámetro de red de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.	58
Tabla 4-3 Valores de Módulo Elástico, Dureza y relaciones H/E y H ³ /E ² de los recubrimientos CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.....	63
Tabla 4-4 Parámetros de ajuste TAFEL de las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.....	72
Tabla 4-5 Resultados del ajuste de los espectros EIS para el sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositado sobre sustratos de 316L después de 45 minutos de inmersión en la solución electrolítica NaCl al 3,5%.	73
Tabla 4-6 Composición química elemental de la superficie de las muestras depositadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L después de las pruebas electroquímicas.....	80

Introducción

Uno de los factores más importantes en aplicaciones de ingeniería es la superficie de los materiales, pues es precisamente ésta zona la más afectada por el uso constante y la exposición prolongada a ambientes extremos. En los países industrializados alrededor del 30% de la energía generada se pierde por fricción; estas pérdidas, junto con aquellas relacionadas con el desgaste, corresponden al 2% del producto nacional bruto, lo que justifica el interés creciente por encontrar técnicas de modificación superficial que permitan obtener materiales con mejores comportamientos y propiedades para los requerimientos y las necesidades de la industria. [1] Al recubrir componentes, piezas y herramientas utilizados en procesos industriales es posible modificar sus propiedades físicas, mecánicas, térmicas, tribológicas o químicas para prolongar la vida útil, mejorar la calidad superficial, disminuir las pérdidas económicas y energéticas, e incrementar rendimiento. Es necesario considerar que a pesar de que aplicaciones con condiciones de alta tensión y altas temperaturas requieren recubrimientos con buena adhesión a los sustratos, alta dureza, buena tenacidad a la fractura, alta estabilidad e inercia química, microestructura de grano fino, alta resistencia a la oxidación y a la corrosión, bajo coeficiente de conductividad térmica y bajo coeficiente de fricción, no existe un material que cumpla con todos estos requerimientos. Por lo tanto, se deben determinar las características y propiedades deseadas de acuerdo con las exigencias y necesidades del área de aplicación.

Debido a la creciente demanda por recubrimientos que posean propiedades, comportamientos y características específicas para aplicaciones industriales, las investigaciones se han centrado en estudiar y mejorar las propiedades de algunos cerámicos, como nitruros, carburos, óxidos, entre otros. Los TiN y CrN son los compuestos binarios usados comúnmente debido a que con sus propiedades mecánicas y tribológicas es posible mejorar significativamente el rendimiento de las herramientas y los componentes. Por esta razón, los investigadores han continuado trabajando en el desarrollo de estos recubrimientos introduciendo uno o más elementos para establecer si

es posible obtener materiales con estructuras multicomponente o multicapa con mejores propiedades.

Así, se ha reportado que la adición de Al en el recubrimiento de CrN resulta en valores de dureza más elevados (aprox. 33 GPa), mejor estabilidad térmica hasta 800 °C, mejores comportamientos tribológicos y mejor resistencia a la corrosión electroquímica en comparación con el nitruro binario. Estos resultados se deben a las características estructurales del material, a la densificación de la microestructura, a la presencia de enlaces covalentes y a la formación películas densas de Al_2O_3 cuando se somete a ambientes extremos con temperaturas elevadas y la presencia de agentes corrosivos [2]. Del mismo modo, con la adición de Ti, los recubrimientos de CrN presentan una mayor dureza y resistencia al desgaste debido a las estructuras presentes en la solución sólida y a la formación de pequeños cristalitas por la presencia de TiN [3]. La adición de ambos elementos al recubrimiento de CrN puede mejorar su comportamiento tribológico y mecánico; los recubrimientos de Cr-Ti-Al-N presentan alta dureza, mejor resistencia al desgaste y a la corrosión, y buena estabilidad estructural a altas temperaturas en comparación con los recubrimientos ternarios [4].

Otras investigaciones se han enfocado en la obtención de recubrimientos de menor dureza, pero mayor resistencia mediante la adición de elementos metálicos, como el níquel o el cobre, a nitruros binarios, ternarios y cuaternarios. Al añadir metales dúctiles en recubrimientos duros es posible construir estructuras nanocompuestas conformadas por fases duras y blandas [5].

La incorporación de Ni puede favorecer la estructura densa, mejorar la superficie y optimizar las propiedades del recubrimiento depositado por técnicas de deposición física de vapor; se debe tener en cuenta que el efecto del Ni sobre la microestructura y la dureza del recubrimiento depende del método de deposición, la forma y el contenido obtenido del elemento[6]. Chuchan Sha et al. estudiaron la microestructura y el comportamiento mecánico de recubrimientos de CrAlNiN con diferentes contenidos de Ni. Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de acero AISI M2 en una estructura graduada de Cr/CrN/CrAlNiN. Se obtuvo una dureza alta (25 – 28 GPa) con bajos valores de I_{NiCr} (0 – 2 A) debido al alto nivel de tensión de compresión, el endurecimiento de la solución sólida por la presencia de la fase FCC CrAlN y al refinamiento del tamaño de cristalitas. En contraste, se obtuvo una dureza relativamente baja (14–21 GPa) con valores

altos de I_{NiCr} (3 – 5 A); esto se atribuyó a la disminución del esfuerzo de compresión y a la presencia de una fase metálica blanda de Ni. [7] Chunlin Ite et al. reportaron que debido al alto contenido de Ni (17,42 % at.) fue posible formar una fase cristalina de átomos libres de Ni y una solución sólida de Ti-Al-Ni-N. La dureza del recubrimiento de Ti-Al-Ni-N pasó de 18,1 GPa a 12,2 GPa; esta tendencia, además de estar relacionada con el aumento del contenido de Ni y la disminución del contenido de N, puede deberse a la presencia de oxígeno en los recubrimientos.[8] Con el propósito de contribuir al estudio de las propiedades y los comportamientos de los recubrimientos, la presente investigación titulada '*Crecimiento y caracterización de recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni depositados mediante la técnica de co-sputtering*' estudiará el comportamiento tribológico y de corrosión electroquímica de los recubrimientos cuaternarios de CrTiAlN-Ni depositados mediante la técnica HiPIMS (*High Pulse Impulse Magnetron Sputtering*) sobre sustratos de carburo de tungsteno (metal duro K20), vidrio, silicio (100) y acero inoxidable AISI 316L. El análisis de la microestructura cristalina, composición química, morfología superficial, dureza, desgaste, adherencia, corrosión electroquímica de los recubrimientos con diferentes contenidos de Ni se realizará mediante las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), prueba de nanoindentación, pin-on-disc, prueba scratch, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y prueba de polarización potenciodinámica,

El documento se divide en los siguientes capítulos:

CAPITULO I. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la adición de Ni en el comportamiento frente a la corrosión electroquímica y en las propiedades tribológicas de los recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, metal duro, silicio y vidrio, mediante la técnica *HiPIMS*

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Depositar recubrimientos funcionales de CrTiAlN-Ni con diferentes contenidos de Ni sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, metal duro, vidrio y silicio (100) utilizando la técnica *HiPIMS*
- Caracterizar la estructura, morfología y composición química superficial de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni con microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (XRD)
- Estudiar el comportamiento al desgaste y a la corrosión de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni y CrTiAl

1. Antecedentes

En los años 1980 los recubrimientos duros cerámicos de TiN, TiC y Al₂O₃ fueron introducidos comercialmente como capas superficiales en herramientas utilizadas en procesos industriales debido a que las tasas de desgastes se redujeron en uno o dos órdenes de magnitudes [9]. Desde hace algunos años, se han venido investigado los efectos de introducir otros elementos a los recubrimientos previamente estudiados, como TiN, CrN, CrAlN y CrTiAlN, sobre sus propiedades mecánicas y comportamientos tribológicos y corrosivos. A partir de estos estudios, se ha concluido que añadir otros elementos permite aumentar la dureza, disminuir los coeficientes de fricción, mejorar la estabilidad térmica a altas temperaturas, y optimizar otros aspectos potencialmente decisivos para su uso [10].

P.W. Shum et al. reportaron que la adición de Al en el compuesto de TiN permite obtener mejores propiedades mecánicas y tribológicas debido a la microestructura densificada; además se obtuvo una disminución de los tamaños de cristalito y una reducción de la rugosidad superficial. El Al en los recubrimientos proporciona una estructura de grano más fino, esto posiblemente se deba a que forma una fina capa de óxido que impide un mayor crecimiento y promueve granos más finos [11].

Barshilia H. et al. realizaron un estudio comparativo de las propiedades de los recubrimientos de CrN y CrAlN depositados mediante la técnica de magnetron *sputtering* DC. En ambos recubrimientos se presentaron estructuras cristalinas de tipo B1 NaCl. El recubrimiento de CrAlN tuvo una microestructura más compacta y densa, que benefició el aumento de la dureza (33 GPa). La técnica de espectroscopía de Raman les permitió determinar que los recubrimientos de CrN se oxidaron a 600 °C, mientras que en los recubrimientos de CrAlN no se formaron óxidos detectables incluso a 800 °C. Además, las mediciones de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3,5% mostraron

una resistencia a la corrosión superior de los recubrimientos de CrAlN respecto a los de CrN [2].

El recubrimiento cuaternario de CrTiAlN ha atraído bastante interés debido a que es un compuesto que puede lograr valores altos de dureza (31 ~ 39 GPa) y de módulo elástico (319 GPa) [12], con excelente resistencia a la oxidación a 800°C [13] y buena resistencia al desgaste a temperatura ambiente y a 400 °C [14].

Jianliang Lin, et al. estudiaron las propiedades mecánicas, estructurales, tribológicas y la resistencia a la oxidación de los recubrimientos de $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$) depositados mediante la técnica híbrida de HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) y magnetrón *sputtering* DC pulsado. La adición de una pequeña cantidad de Ti mejoró las propiedades del recubrimiento base $\text{Cr}_{0,66}\text{Al}_{0,34}\text{N}$; el recubrimiento de $\text{Cr}_{0,61}\text{Ti}_{0,10}\text{Al}_{0,29}\text{N}$ presentó el máximo valor de dureza (40 GPa), el coeficiente de fricción más bajo (0,4), la tasa de desgaste más baja ($7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$) a temperatura ambiente, excelente resistencia a la oxidación después del recocido a 1000 °C y buena resistencia al desgaste desde 600 °C a 800 °C. Las mejoras se relacionaron con los efectos combinados del fortalecimiento de la solución sólida, la microestructura densa y la fuerte orientación preferencial en el plano (111); sin embargo, al aumentar más el contenido de Ti, estas propiedades disminuyen. [15]

Wang Q. et al. estudiaron la microestructura, las propiedades mecánicas, la tenacidad a la fractura y la fuerza adhesiva de los recubrimientos de CrN, CrTiN, CrAlN y CrTiAlN depositados mediante la técnica magnetrón *sputtering* desbalanceado de campo cerrado. En esta investigación, los autores reportaron que la dureza aumentó con el recubrimiento de CrTiAlN (22 GPa) y disminuyó con el recubrimiento de CrTiN (13.9 GPa); además, el recubrimiento de CrTiAlN presentó la resistencia más fuerte a las grietas radiales, mientras que el recubrimiento de CrN tuvo la tenacidad a la fractura más débil y los recubrimientos ternarios de CrTiN y CrAlN mostraron una tenacidad a la fractura intermedia [16].

Las investigaciones más recientes han enfocado sus esfuerzos en estudiar el efecto de la adición de otros elementos, especialmente metales dúctiles, a los recubrimientos duros para mejorar su resistencia al desgaste, a la oxidación y a la corrosión, aumentar su dureza, aumentar su estabilidad térmica a altas temperaturas y disminuir sus coeficientes

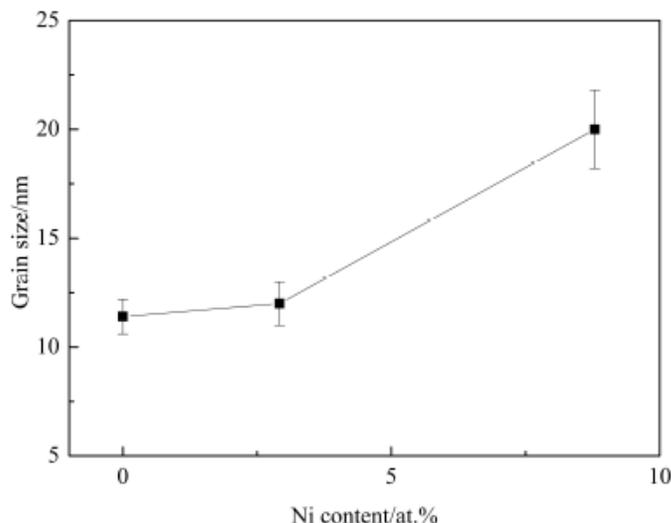
de fricción, entre otros. Los metales dúctiles como níquel (Ni) o cobre (Cu), en los recubrimientos ternarios y cuaternarios, permite lograr estructuras nanocompuestas conformadas por fases duras y blandas [5].

Borja-Goyeneche E. y Olaya-Flórez J. investigaron la influencia del contenido de Ni en las propiedades estructurales y de corrosión de las películas ZrSiTiN depositadas mediante la técnica de *co-sputtering* reactivo sobre sustratos de aleación de Ti6Al4V. Con los resultados de XRD se corroboró la formación de una fase amorfa debido al incremento de Ni en el recubrimiento; con las pruebas electroquímicas se determinó que la densidad de corriente de corrosión disminuye con el aumento de níquel. El aumento de Ni, cuyo contenido máximo fue de 6,9 % at., favoreció el refinamiento del tamaño de los cristalitas, el aumento de las micro deformaciones y la inhibición de la corrosión. Se concluyó que la presencia de Ni en el recubrimiento retrasan la degradación del sistema recubrimiento-sustrato [17].

Shuyong Tan, et al. estudiaron el efecto del contenido de Ni en el recubrimiento de CrNiN. El análisis XRD les permitió determinar que los recubrimientos presentaban una fase de CrN con estructura cristalina fcc, y que con el incremento del contenido de Ni la orientación preferencial cambió de (220) a (111). Aunque el Ni mejoró la suavidad superficial de los recubrimientos, no hubo evidencia de un efecto de refinamiento de grano. En la Figura 1-1 se muestra la gráfica que realizaron del tamaño de cristalito en función del porcentaje atómico de Ni, allí se observa un aumento del tamaño de cristalito con el aumento del contenido del metal. En este mismo estudio se constató que la dureza aumentó al añadir 2,92 % at. de Ni debido a que se presenta un efecto de cobertura discontinua de la fase cerámica con el Ni, que permite obstaculizar el límite de grano deslizante, favoreciendo así la estructura densa y una superficie más suave del nitruro. Al seguir aumentando el contenido de Ni hasta un 8,79 % at., se reduce la dureza como consecuencia de la presencia de una fase amorfa demasiado suave. En la investigación se concluye que la incorporación de níquel puede favorecer la estructura densa, mejorar la superficie y optimizar las propiedades de los recubrimientos depositados por técnicas de deposición física de vapor debido principalmente al efecto del límite de grano deslizante y no al tamaño de grano; se considera que los granos nanocristalinos duros recubiertos por una fase amorfa de una o más monocapas podrían tener un efecto endurecedor del material; en la gráfica, es posible observar que los recubrimientos de CrNiN no tuvieron un efecto de

refinamiento de grano debido que el tamaño de cristalito aumenta conforme aumenta el contenido de níquel (Ver Figura 1-1). Se debe tener en cuenta que el efecto del Ni sobre la microestructura y la dureza del recubrimiento depende del método de deposición, la forma y el contenido obtenido del elemento [6].

Figura 1-1 Gráfica de tamaño de cristalito [nm] vs contenido de Ni [% at.].



Nombre de la fuente: Effect of Ni content on CrNiN coatings prepared by RF magnetron sputtering.

Misina M., et al. reportaron que las películas delgadas compuestas de TiN-Ni depositadas mediante la técnica de magnetron *sputtering* de corriente directa (DC). Los análisis XRD evidenciaron la presencia de las fases de fcc Ni y de δ -TiN. Hubo un incremento del tamaño de cristalito al aumentar la temperatura de los sustratos durante la deposición de los recubrimientos. La dureza obtenida fue relativamente menor (10,5 GPa), por lo cual se concluye que la disminución del contenido de este elemento conlleva un aumento de la dureza [18].

Chuchan Sha et al. estudiaron la microestructura y el comportamiento mecánico de recubrimientos de CrAlNiN con diferentes contenidos de Ni. Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de acero AISI M2 en una estructura graduada de Cr/CrN/CrAlNiN mediante la técnica de magnetron *sputtering* desbalanceado de campo cerrado; en esta investigación utilizaron varias corrientes en el blanco de NiCr para lograr el cambio en el contenido de Ni. Los resultados de XRD evidenciaron que los recubrimientos de CrAlNiN estaban compuestos por una solución sólida de (Cr, Al)N con

estructura fcc y una fase metálica a base de Ni. El valor de dureza más alto (25 – 28 GPa) se obtuvo con bajos valores de la corriente del blanco NiCr I_{NiCr} (0 – 2 A) debido al alto nivel de tensión de compresión, el endurecimiento de la solución sólida por la presencia de la fase FCC CrAlN y al refinamiento del tamaño de cristalino. En contraste, se obtuvo una dureza relativamente baja (14–21 GPa) con valores altos de I_{NiCr} (3 – 5 A). Esto se atribuyó a la disminución del esfuerzo de compresión y a la presencia una fase metálica demasiado blanda de Ni. [7]

Chunlin Ite et al. reportaron que debido al alto contenido de Ni (17,42 % at.) fue posible formar una fase cristalina de átomos libres de Ni y una solución sólida de Ti-Al-Ni-N. La dureza del recubrimiento de Ti-Al-Ni-N pasó de 18,1 GPa a 12,2 GPa. Esta tendencia, además de estar relacionada con el aumento del contenido de Ni y la disminución del contenido de N, puede deberse a la presencia de oxígeno en los recubrimientos. Las películas de Ti-Al-Ni-N eran relativamente suaves y densas, con un tamaño de cristalito de aprox. 8 nm, más pequeño que el obtenido con el Ti-Al-N. Al añadir Ni en el nitruro base se presentó un aumento de la tenacidad del recubrimiento; el endurecimiento surge por la relajación del campo de deformación alrededor de la punta de la grieta a través de la fase dúctil Ni, y de la fluencia y puenteo de las grietas mediante ligamentos de la fase dúctil Ni. Estos dos mecanismos pueden aumentar el trabajo de deformación plástica [8].

2.Marco teórico

Los recubrimientos son utilizados como método de modificación superficial para incrementar la vida útil y obtener mejores características, propiedades y comportamientos de piezas y herramientas utilizadas a nivel industrial. La síntesis de nuevos materiales mediante la manipulación controlada de los tamaños de grano ha llevado a establecer una relación estrecha entre las propiedades y los tamaños de grano, particularmente la resistencia mecánica, la tenacidad a la fractura, resistencia al desgaste y a la corrosión, estabilidad térmica y química, entre otras. Esta relación se ha convertido en tema de interés actual en muchos campos de investigación, como los biomateriales, la física de sólidos, la ingeniería y la ciencia de materiales.

2.1 Materiales nanoestructurados

La síntesis de materiales con propiedades nuevas u optimizadas mediante la manipulación controlada de la estructura cristalina a nivel atómico se ha convertido en un campo interdisciplinario emergente en varias ciencias, como la física del estado sólido y la ciencia de materiales. [19]

Los materiales nanoestructurados tienen microestructuras del orden de unos pocos nanómetros. En principio, los materiales nanoestructurados pueden tener longitudes entre 1 y 1000 nm en una sola dimensión, pero también pueden tener diámetros en el rango de 1 a 100 nm [20]. Las propiedades de los materiales nanoestructurados son diferentes a las propiedades de los monocristalinos, de los policristalinos de grano grueso y de los vidrios con la misma composición química promedio, debido principalmente al tamaño y a la morfología de los granos y cristalitas presentes en cada uno.

2.2 Recubrimientos nanoestructurados

Los recubrimientos nanoestructurados están conformados por materiales de una o más fases cristalinas cuyos tamaños de grano son del orden de algunos pocos nanómetros.

Las propiedades y características de los recubrimientos nanoestructurados dependen en mayor o menor medida del tamaño de grano, la distribución y morfología de los cristalitos, el espesor, la composición química presente en los límites de granos, los defectos del material, entre otras. El tamaño de grano es un factor determinante en el recubrimiento debido a que con su disminución se consigue un aumento de la densidad atómica promedio en los límites de grano [21], es decir, se aumenta la dureza y la tenacidad. Al disminuir el tamaño de grano se logran mejores comportamientos mecánicos y tribológicos. Esto ha dado lugar a un mayor interés por el estudio e implementación de recubrimientos nanoestructurados, especialmente cerámicos, óxidos, carburos y nitruros. [1]

2.3 Recubrimientos duros

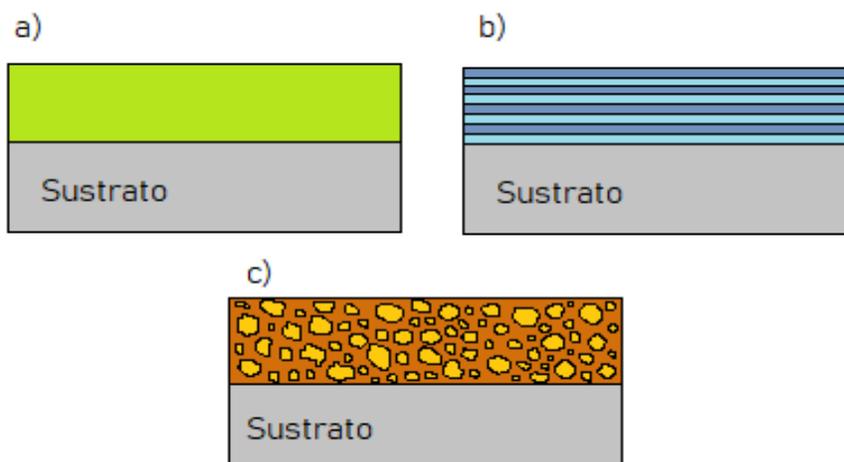
Los recubrimientos duros son materiales que se depositan con el objetivo de asegurar mayores valores de dureza, mejores resistencias a la corrosión, a la oxidación y al desgaste, y/o alta estabilidad térmica y química. En la ciencia de materiales, la dureza se entiende como la capacidad que tiene un material para resistir a la deformación plástica concentrada en un volumen pequeña de su superficie o como la resistencia que opone un material al tratar de ser rayado o penetrado por otro. La dureza y la microdureza son dos de los parámetros importantes que describen las características tribológicas de un material [22]. La mayoría de los aceros endurecidos tienen una dureza menor a 10 GPa, mientras que los recubrimientos duros típicos de nitruro y carburo pueden alcanzar durezas de 20 GPa a 30 GPa. [23]

Los recubrimientos duros se pueden clasificar de acuerdo con su dureza en intrínsecos y extrínsecos. La dureza de los recubrimientos intrínsecos se debe al fuerte enlace covalente entre sus componentes y su resistencia mecánica depende de la dureza de los elementos que lo conforman. Los recubrimientos extrínsecos, por su parte, se endurecen al incorporar heteroestructuras o nanoestructuras. Estas estructuras inhiben el movimiento de dislocaciones debido a que poseen un tamaño de grano pequeño. Los extrínsecos se pueden presentar como multicapas o nanocompuestos (Figura 2-1).

El desarrollo de recubrimientos nanocompuestos representa una nueva generación de materiales debido a su alta dureza y gran resistencia a la propagación de grietas. Estos recubrimientos pueden alcanzar durezas de 30 GPa a 60 GPa [24]. Además, tienen propiedades magnéticas, mecánicas, ópticas y físicas distintas a las de los materiales en

bulto. Este tipo de recubrimientos duros puede estar conformado por más de una fase, con la adición de una fase en los límites de grano provee una estructura más densa. Además de su dureza y su bajo coeficiente de fricción, otros aspectos como su estabilidad térmica y tenacidad son decisivos para su uso [25]. Así, los nitruros, carburos y boruros de metales de transición son compuestos usados como recubrimientos duros debido a que presentan altas durezas, bajos coeficientes de fricción y resistencias altas a la corrosión y a la oxidación[26]. La obtención de sistemas basados en materiales cerámicos es una alternativa de protección para componentes, piezas y herramientas que se encuentran en ambientes con condiciones extremas que favorezcan los procesos de corrosión y desgaste, ya que su presencia incrementa la vida útil y mejora las propiedades funcionales del sustrato: dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, entre otros.

Figura 2-1 Tipos de recubrimientos nanoestructurados a) recubrimiento de una sola capa b) recubrimiento multicapa c) recubrimiento nanocompuesto.



2.4 Nitruros

Los nitruros son compuestos formados por nitrógeno y otros elementos que tienen baja o similar electronegatividad.[27] Debido a sus características y propiedades, estos compuestos se suelen utilizar como materiales refractarios, lubricantes, materiales de corte, aislantes y recubrimientos metálicos.

De acuerdo con la estructura electrónica y el tipo de enlace presente es posible clasificar los nitruros entre intersticiales, covalentes, intermedios y salinos. Partiendo de la idea de que los materiales refractarios tienen altos puntos de fusión y alta estabilidad química, solo

algunos nitruros intersticiales y covalentes son considerados nitruros refractarios, como los del grupo IV y V y los covalentes de B, Al y Si. Dentro de las aplicaciones de los nitruros refractarios se encuentran recubrimientos de herramientas de corte, lubricantes, aislantes, semiconductores, entre otros. [28]

2.4.1 Nitruros intersticiales

Los nitruros intersticiales tienen una diferencia alta en electronegatividad y tamaño atómico, por lo cual, átomos de nitrógeno ocupan los espacios vacíos (intersticios) de la estructura del metal. Los elementos que forman nitruros intersticiales son los siguientes: Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W. Los nitruros del grupo IVB (Ti, Zr y Hf) y grupo VB (V, Nb y Ta) tienen puntos de fusión más altos y mejor estabilidad química, mientras que los del grupo VIB (Cr, Mo y W) tienen puntos de fusión más bajos y se descomponen con facilidad. Los nitruros TiN, TaN, CrN y ZrN tiene una estructura de tipo NaCl. Las propiedades mecánicas, termodinámicas, magnéticas y eléctricas de los intersticiales están relacionadas con la concentración de vacantes en el material. [24]

2.4.1.1 Nitruro de titanio

El nitruro de titanio es un compuesto que tiene alta micro dureza y estabilidad química y térmica. Este compuesto tiene muchas aplicaciones, por mencionar algunas es utilizado como material de crisoles para la fundición anóxica de metales, recubrimiento decorativo por ser similar al oro[29], recubrimiento de herramientas de corte, entre otras. Desde mitad de los años 60, el TiN ha sido utilizado como recubrimientos de los aceros de herramientas porque permite incrementar la vida útil de la herramienta, mejorar la calidad superficial e incrementar la tasa de producción. Las ventajas del recubrimiento de TiN incluyen buena dureza, adhesión y ductilidad, excelente lubricación, alta estabilidad térmica y buena resistencia a la corrosión y al desgaste. [30]

2.4.1.2 Nitruro de cromo

El nitruro de cromo es un compuesto que al igual que el TiN ha sido bastante utilizado como un recubrimiento duro, protector y resistente al desgaste de herramientas de corte. Los recubrimientos de CrN presentan alta resistencia a la corrosión, buena resistencia al

desgaste, bajo coeficiente de fricción, alta estabilidad térmica y buena dureza (aprox. 22 GPa), propiedades que los hacen ser funcionales a altas temperaturas. [31]

2.4.2 Nitruros covalentes

Los nitruros covalentes se forman a partir de elementos del grupo IIIA (Al, B y Ga) y el grupo IVA (Si y C). A diferencia de los intersticiales, los nitruros covalentes no tienen enlaces metálicos; su diferencia en electronegatividad y tamaño atómico es pequeña, así que los enlaces son covalentes. Estos nitruros tienen una estructura HCP y propiedades similares a los materiales cerámicos, como alto punto de fusión, baja densidad y buen aislamiento térmico y eléctrico.

2.4.2.1 Nitruro de aluminio

El nitruro de aluminio (AlN) es un material cerámico con excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y químicas. No se produce de forma natural, sino que debe sintetizarse químicamente. El AlN tiene un excelente potencial en varias aplicaciones electrónicas debido a sus propiedades térmicas y electroópticas, por su alta pureza y densidad, y también debido a sus propiedades estructurales, pues dada su naturaleza refractaria, presenta alta temperatura de fusión y buena resistencia al ataque químico. [32]

2.4.3 Nitruros intermedios

Los metales de transición tardía (Grupo VII y VIII) no forman nitruros en lo absoluto o forman nitruros con estructuras intersticiales intermedias. Los nitruros intermedios son inestables químicamente, por lo cual, tienen estructuras deformables; los elementos que forman este tipo de nitruro son: Mn, Fe, Co, Te, Re y Ni. Investigaciones han reportado que la familia de nitruros de metales de transición exhibe interesantes propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y magnéticas, altas resistencia al desgaste y a la corrosión, y buenas durezas.

2.4.3.1 Nitruro de Níquel

El nitruro de níquel es un compuesto inestable a altas temperaturas, frágil químicamente y mal conductor eléctrico. Las fases del nitruro de níquel poseen energías de formación positivas, lo que indica que son materiales intrínsecamente menos estables que el fcc-Ni y

la molécula de nitrógeno. El Ni_3N es la fase más estable a bajas temperaturas, tiene una estructura de empaquetamiento cerrado hexagonal (hcp) y una energía de formación de +32,9 meV por átomo. Se han identificado otras fases menos estables, específicamente, Ni_2N , Ni_4N cúbica centrada en las caras (fcc) y tetragonal, y NiN_6 . Las nanoestructuras de Ni metálico y NiN han sido estudiadas y utilizadas en varias aplicaciones energéticas, como absorbentes de radiación electromagnética, dispositivos de almacenamiento de energía, dispositivos fotovoltaicos, en el campo de la catálisis y la electrocatálisis, entre otros. [33]

2.4.4 Nitruros salinos

Los nitruros salinos se forman con elementos muy electropositivos del grupo IA y IIA. En este caso, la diferencia en electronegatividad y tamaño atómico de estos elementos con el nitrógeno es muy alta. Estos nitruros tienen puntos de fusión altos y tienden a formar óxidos o hidróxidos al estar en contacto con el agua, por lo cual, son inestables químicamente.

2.5 Comportamiento a la corrosión y al desgaste de los materiales

La corrosión, el desgaste o los efectos combinados de estos modos de falla destructivos generan sobrecostos a las economías industriales anualmente. Uno de los métodos más eficientes para mitigar los efectos de la corrosión y el desgaste es realizar modificaciones en las superficies de los materiales de manera que permitan obtener propiedades y comportamientos específicos diferentes a las propiedades y comportamientos del resto del material. [34]

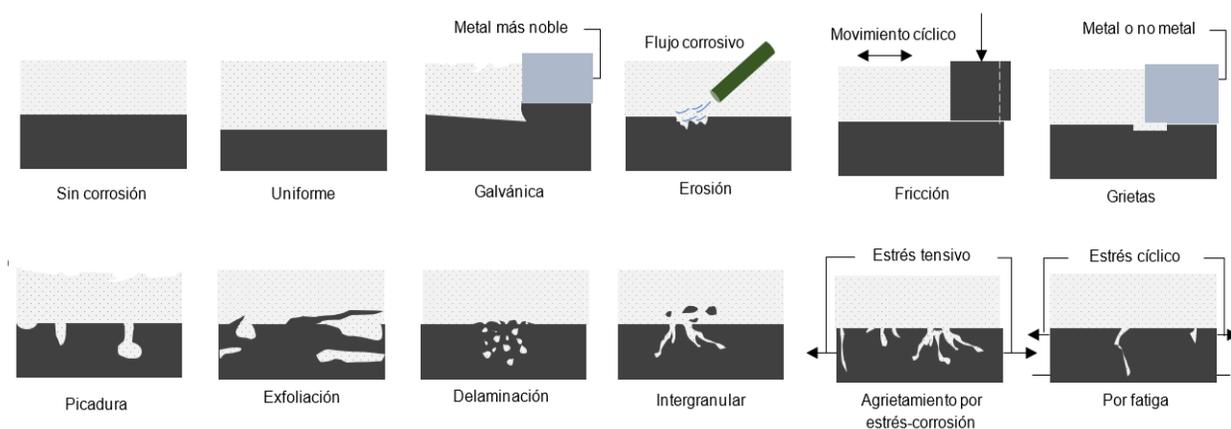
2.5.1 Corrosión electroquímica

La corrosión puede ser definida como una reacción química o electroquímica que se presenta entre un metal y su entorno que genera deterioro de las propiedades y características del material. La forma más común de corrosión es la electroquímica debido a que es el resultado de la interacción de superficies metálicas con entornos conductores de iones. La mayoría de los casos de corrosión electroquímica se presentan en soluciones acuosas, atmósfera, suelo y soluciones artificiales como agua de calderas, agua de refrigeración, solución química, entre otros. La corrosión en gases caliente se conoce como corrosión a altas temperaturas. Aunque el entorno no es conductor, esta forma de corrosión

también puede considerarse electroquímica debido a que los procesos iónicos se restringen a la superficie del metal y las capas de productos de corrosión. [35]

La reacción de corrosión real es invariablemente la reacción anódica o de oxidación, mediante la cual un metal se disuelve mientras libera electrones como iones. El sitio donde se oxida el metal se llama ánodo, y el sitio donde se reduce un componente del medio se llama cátodo. La carga negativa (electrones) se toma en el cátodo, que por lo tanto se vuelve negativa, mientras que los electrones se descargan en el ánodo, que por lo tanto reacciona positivamente. [36]

Figura 2-1 Esquema de las formas comunes de corrosión.



Nombre de la fuente: Surface engineering for corrosion and wear resistance

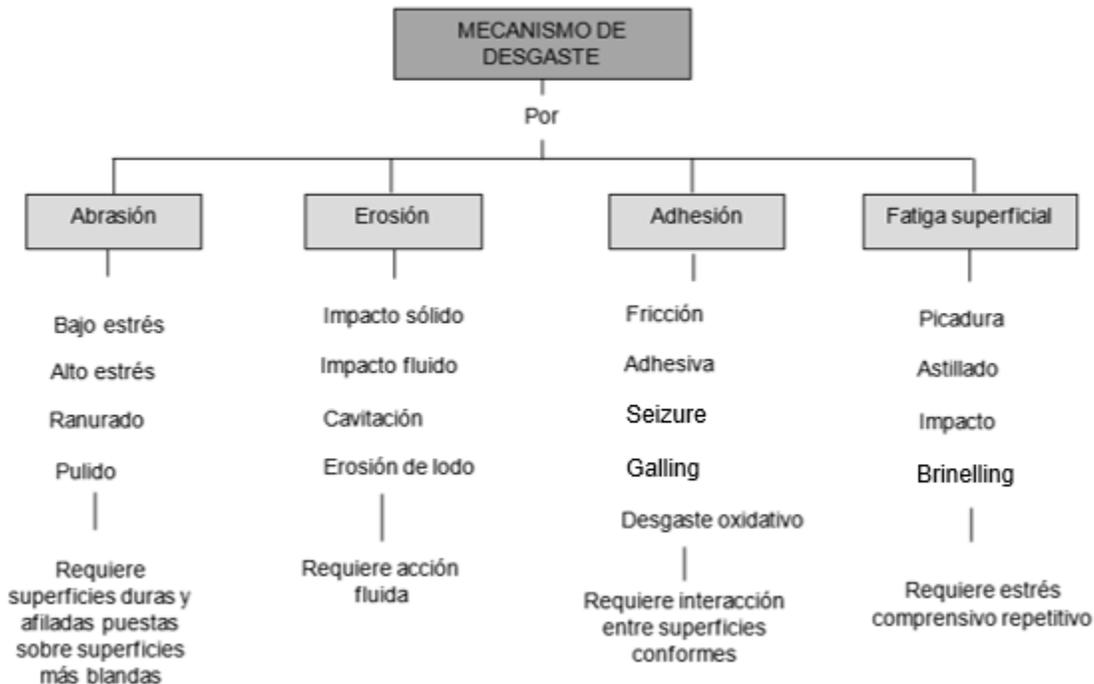
En el caso de la corrosión electroquímica las reacciones tanto de oxidación como de reducción son fundamentales, ambas reacciones se mantienen en equilibrio. Si la reacción de uno de los electrodos es bloqueada por acumulación de productos de reacción se presenta un estado denominado polarización en el cual el proceso de corrosión se detiene. La corrosión se reanuda tras la despolarización del ánodo o del cátodo. La clasificación de la corrosión electroquímica en varias formas es algo arbitraria. Según Fontana y Green, hay ocho formas de corrosión electroquímica: uniforme o general, galvánica o bimetálica, por grietas, por picadura, intergranular, lixiviación o desaleación selectiva, por impacto (por erosión, impacto, cavitación y fricción, y agrietamiento por corrosión bajo tensión (incluida la fatiga por corrosión).

2.5.2 Desgaste

El desgaste se puede definir como el daño que presenta la superficie de un material que implica generalmente la pérdida progresiva debido al movimiento relativo entre la superficie y la sustancia en contacto. La mayoría de los mecanismos presentan algún tipo de fractura del material de una superficie.

El desgaste suele clasificarse en función de la apariencia de la superficie del material luego del evento de contacto y los mecanismos fundamentales de remoción de material, por lo cual, se pueden establecer las siguientes categorías: abrasión, adhesión, erosión (triboquímico) y fatiga superficial. En la Figura 2-2 se indican los procesos de desgaste de los materiales según los mecanismos comunes.

Figura 2-2 Mecanismos de desgaste de materiales



El desgaste por abrasión se produce por partículas duras o protuberancias forzadas que se mueven a lo largo de la superficie del material. El término duro significa que la sustancia que produce abrasión tiene mayor dureza que la superficie que recibe el daño por desgaste. Un calificador adicional para los procesos de abrasión es que el abrasivo

generalmente tiene bordes angulares afilados para producir una acción de corte o cizallamiento en el material.

La pérdida progresiva por erosión se debe a la interacción mecánica entre la superficie del material y un fluido o una corriente de fluido que choca sobre la superficie. Los fluidos pueden ser multicomponentes y pueden contener sólidos. Cuando los fluidos son capaces de reaccionar químicamente con la superficie del material, la remoción de material se debe a procesos de acción mecánica y de corrosión.

El desgaste adhesivo es la pérdida progresiva de material de las superficies sólidas en movimiento relativo que al menos se inicia por la unión localizada entre estas superficies. Siempre que dos sólidos experimentan un movimiento relativo, la fuerza de fricción que tiende a resistir este movimiento se produce debido a la adhesión entre las dos superficies. En el desgaste adhesivo, la unión entre las superficies en contacto finalmente da como resultado la fractura del material de una o ambas superficies que interactúan. Si la unión a una superficie es más fuerte que la unión a la otra, puede ocurrir una transferencia de material. Si las características de la superficie se fracturan en ambas superficies, se forman residuos de desgaste. El problema de usar el término desgaste adhesivo es que, después del paso de iniciación, las superficies suelen estar separadas por partículas de desgaste, y es posible que ya no se produzca la adhesión entre los miembros del par deslizante. En muchos casos, los residuos de desgaste son abrasivos y el mecanismo de eliminación de material se convierte en abrasión. Por esta razón, términos como desgaste de metal a metal puede ser más apropiados que el término desgaste adhesivo.

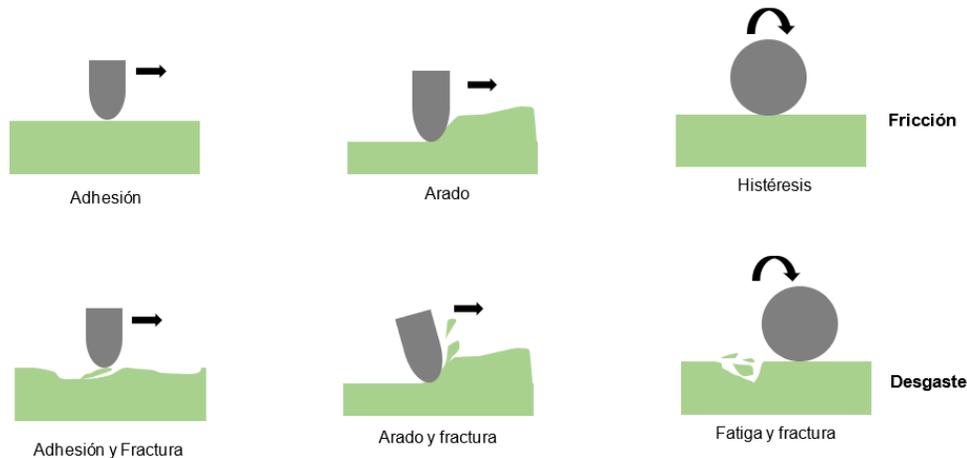
La fatiga superficial es la fractura de la superficie sólida de un material causada por los esfuerzos cíclicos producidos por el rodado o deslizamiento repetido sobre una superficie. El ejemplo más frecuente de un sistema que sería propenso a esta forma de desgaste es una pista que está sujeta al recorrido repetido de una bola o un rodillo. En este caso, la remoción de material ocurriría por agrietamiento del subsuelo. Se produciría un hoyo cuando la grieta del subsuelo progrese hacia la superficie. [68]

2.5.3 Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento cuando dos cuerpos en contacto se mueven uno respecto del otro. El término fricción está estrechamente asociado con cualquier

mecanismo de desgaste que pueda estar operando y con cualquier lubricante y/o películas superficiales que puedan estar presentes, así como con las topografías de la superficie. Generalmente se mencionan dos mecanismos básicos de fricción: adhesiva y de arado. En los mecanismos básicos de fricción no interviene la remoción de material. Algunos residuos en la zona de contacto harían que los mecanismos de contacto fueran mucho más complicados, pero aun así los mecanismos básicos para la resistencia al movimiento son los mencionados previamente. [9] El desgaste producto de esos mecanismos de contacto da como resultado fractura, delaminamiento y remoción tal como se muestran en la Figura 2-3.

Figura 2-3 Mecanismos básicos de fricción y desgaste están relacionados con adhesión, arado e histéresis.



Nombre de la Fuente: Friction and wear coated surfaces-scales, modelling and simulation of tribomechanism

Es importante diferenciar los términos y conceptos asociados con la fricción, como: fuerza de fricción, coeficiente de fricción, energía de fricción, y calentamiento por fricción. La fuerza de fricción es la fuerza tangencial que debe vencerse para que un cuerpo sólido en contacto se deslice sobre otro. Actúa en el plano de las superficies y suele ser proporcional a la fuerza normal a las superficies, N , o:

$$F = \mu N$$

La constante de proporcionalidad designada generalmente como μ o f se denomina como coeficiente de fricción, que es la relación entre la fuerza de fricción, F , y la carga, N :

$$\mu = F/N$$

El coeficiente de fricción suele oscilar entre 0,03 para un cojinete muy bien lubricado, entre 0,5 y 0,7 para deslizamiento en seco e incluso ≥ 5 para superficies metálicas limpiadas en vacío.

A altas magnificaciones, incluso la superficie mejor pulida mostrará crestas, valles, asperezas, depresiones y porosidades. Cuando se unen dos superficies, se tocan íntimamente solo en las puntas de algunas asperezas; en estos puntos, la presión de contacto puede estar cerca del valor de la dureza del material más blando. Cuando empieza el deslizamiento, estas uniones se rompen por la fuerza de fricción, y esto proporciona el componente adhesivo de la fricción. Algunas asperezas pueden surcar la superficie del material de contacto y la deformación plástica resultante o histéresis elástica contribuye a la fuerza de fricción. Las contribuciones adicionales pueden deberse al desgaste de las partículas de escombros que quedan atrapadas entre las superficies deslizantes. Debido a que hay tantos mecanismos involucrados en la generación de la fuerza de fricción, está claro que la fricción no es una propiedad exclusiva de los materiales, sino que depende en cierta medida de las condiciones de medición, de la rugosidad de la superficie, de la presencia o ausencia de óxidos o películas adsorbidas, entre otros. [37]

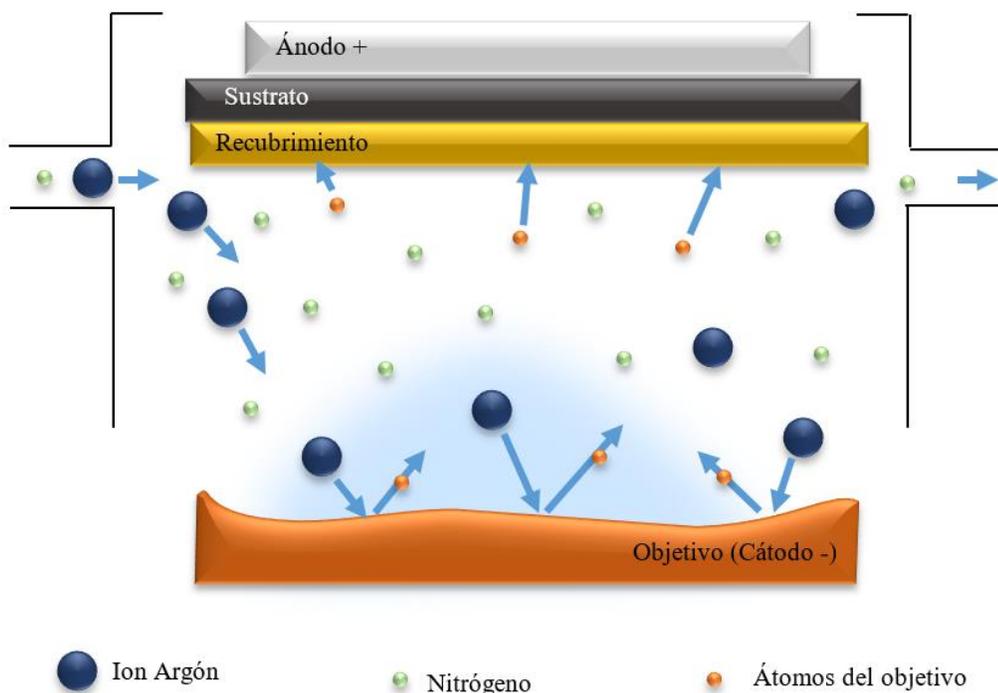
2.6 Técnica de deposición física de vapor

La deposición física de vapor (PVD) es una tecnología ampliamente usada para el crecimiento de películas delgadas y recubrimientos duros porque permite obtener sistemas con mejores comportamientos y propiedades. Los recubrimientos depositados por PVD presentan algunas ventajas sobre los obtenidos por deposición química de vapor (CVD), como la inhibición de microgrietas debidas a la tensión residual de compresión, granos más finos, superficies con menor rugosidad, y recubrimientos con estequiometrias complejas y mayores valores de dureza; además, es un proceso que tiene un menor gasto energético[26]. La técnica CVD se lleva a cabo a temperaturas más altas, lo que induce mayores tensiones en los recubrimientos y en el sustrato. Los procesos PVD permiten depositar sistemas de recubrimiento monocapa, multicapa y multigraduado, así como estructuras y composición de aleaciones especiales. Su flexibilidad y adaptabilidad a las demandas del mercado ha llevado al desarrollo y perfeccionamiento de técnicas para los distintos procesos, por lo que han surgido múltiples variantes.[38]

En PVD, el recubrimiento crece sobre el sustrato átomo por átomo en un entorno de vacío, gas, plasma o electrolítico. Estas técnicas implican la atomización o vaporización de un material sólido, generalmente llamado objetivo. Los átomos o moléculas de un material se transportan en forma de vapor a través de un gas o plasma a presiones bajas hasta el sustrato; en la superficie del sustrato, los átomos se condensan formando una capa de material con espesores que van desde niveles atómicos hasta varias micras. El proceso PVD provoca un cambio en las propiedades de la superficie y de la zona de transición entre el sustrato y el material depositado. Además, las propiedades de las películas también pueden verse afectadas por las propiedades del sustrato. [39]

Según el mecanismo utilizado para el desprendimiento de los átomos, los procesos de PVD se pueden clasificar en: térmico, por arco y por *sputtering*. En los procesos de PVD térmico, el desprendimiento de los átomos se da por el calentamiento del cátodo hasta temperaturas en las que la presión de vapor genera una nube que acaba impactando sobre la superficie del sustrato formando el recubrimiento. En los procesos de PVD por arco, se aplica una corriente eléctrica de alta intensidad y baja diferencia de tensión que impacta en el electrodo calentándolo localmente y provocando que este expulse material en forma de átomos evaporados. En los procesos de *sputtering* PVD, la vaporización del cátodo tiene lugar mediante el bombardeo con iones de alta energía; los más utilizados son los de Ar^+ . Los iones generan un plasma situado entre el cátodo (blanco) y el sustrato, son acelerados mediante un campo eléctrico en dirección al cátodo; el impacto provoca que los iones transfieran su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco, y el desprendimiento de algunos átomos del blanco y electrones secundarios. En la técnica de *sputtering* es posible utilizar un campo magnético perpendicular al campo eléctrico (*magnetron sputtering*) [39], que permite confinar los electrones secundarios en una región cercana al cátodo. La técnica con mayor impacto en su desarrollo es sin duda la de magnetrón; sin embargo, se pueden usar también sistemas de diodos, triodos, haz de iones, y *sputtering* reactivo (Figura 2-4). Los estudios relacionados a la técnica de magnetrón *sputtering* en DC y RF han contribuido al surgimiento de otros procesos como magnetrón *sputtering* dual (DMS), magnetrón *sputtering* dual pulsado bipolar reactivo (BPDMS), magnetrón *sputtering* de potencia pulsada modulada (MPPMS), magnetrón *sputtering* de impulso de alta potencia (HiPIMS), *sputtering* ánodo dual (DAS), entre otros. [38]

Figura 2-4 Esquema del proceso de deposición de recubrimientos y películas delgadas por técnicas de *sputtering*



2.6.1 High Power Impulse Magnetron Sputtering-*HiPIMS*

High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) es una técnica de deposición física de vapor, investigada por primera vez en 1999 por Kouznetsov et al. [40], que permite mejorar los comportamientos y características de los recubrimientos y películas delgadas depositadas.

Esta técnica de deposición de recubrimientos se caracteriza por las altas densidades de potencia objetivo máximas (de varios kWcm^{-2}) y altas densidades de plasma (hasta 10^{19} m^{-3}), proporcionando en algunos casos relaciones de flujo de iones metálicos a átomos metálicos en el sustrato que se aproximan a la unidad, dependiendo de las condiciones específicas de operación. Los parámetros de corriente máxima y las altas densidades de potencia están limitados por el sobrecalentamiento del objetivo (material a depositar). Comparado con otras técnicas tradicionales de PVD, el plasma generado en HiPIMS mejora en gran medida el flujo de especies energéticamente ionizadas hacia la película o recubrimiento en crecimiento, permitiendo que este sea más suave y denso. Además,

permite eliminar posibles capas de óxido formadas sobre los materiales y mejorar la adherencia. [41]

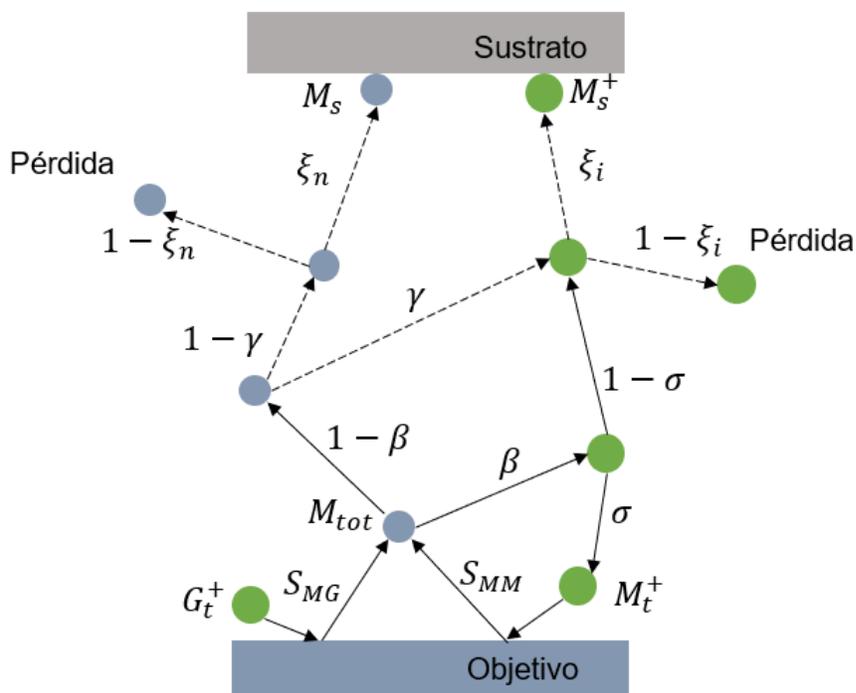
2.6.1.1 Generación de HiPIMS

En esta técnica se utiliza una fuente de energía pulsada de alto voltaje que permite lograr densidades de alta potencia y disminuir los ciclos de trabajo con el objetivo de aumentar la cantidad de partículas ionizadas del material a recubrir sobre la superficie del sustrato [4],[5]. La fuente de alimentación típica de *HiPIMS* consta de un banco de condensadores que se cargan a un voltaje constante mediante una fuente de alimentación de corriente directa. Estos condensadores luego se descargan en el plasma a través de un inductor[44].

Usando un ciclo de trabajo específico o frecuencia de repetición f del pulso, la potencia promedio en el cátodo se puede calcular fácilmente. Por lo general, tanto el voltaje como la corriente del objetivo se monitorean durante un solo pulso usando un osciloscopio.

Christie et al. desarrolló un modelo fenomenológico para describir el proceso *HiPIMS* y predecir la tasa de deposición dependiendo de la retrodispersión de los iones metálicos. Los resultados del modelo indican que se puede mejorar el rendimiento de HiPIMS para materiales con *sputtering yield* más altos, como Ag, Au y Cu. En la figura 2-5, se observa que un ion de gas G_t^+ golpea el objetivo y pulveriza un átomo M_{tot} del material objetivo con un rendimiento de pulverización S_{MG} . Existe una probabilidad β de que el átomo objetivo M_{tot} se ionice. Con una probabilidad $1 - \beta$ el átomo permanece neutral. La probabilidad de que el átomo se ionice por colisiones en fase vapor es γ . El átomo neutro puede perderse con una probabilidad de $1 - \xi_n$ o llegará al sustrato como átomos neutros M_s con una probabilidad ξ_n . El material objetivo ionizado M_t^+ frente al objetivo puede ser redirigido al objetivo con una probabilidad de σ y pulverizar el objetivo con un rendimiento de pulverización de S_{MM} . $1 - \sigma$ es la probabilidad de que el ion del objetivo viaje hacia el sustrato. $1 - \xi_i$ es la probabilidad de que un ion se pierda en el trayecto hacia el sustrato. ξ_i finalmente es la probabilidad de que el átomo objetivo ionizado M_s^+ llegará al sustrato.

Figura 2-5 Esquema del modelo fenomenológico usado para describir el proceso de *HiPIMS*.

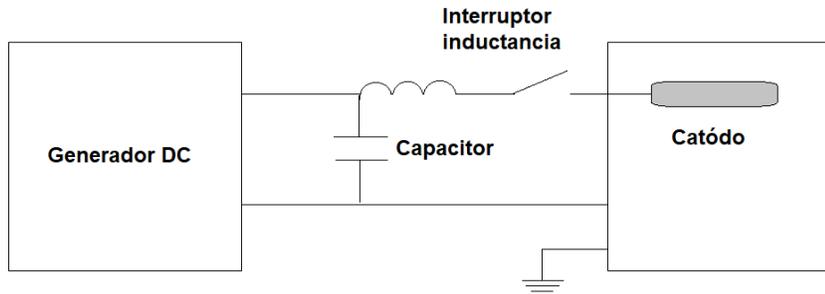


Nombre de la fuente: A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering

2.6.1.2 Modos de operación de *HiPIMS*

En la figura 2-6 se muestra la configuración común del generador de *HiPIMS*; esta configuración está compuesta por un generador DC, un capacitor, un interruptor de inductancia y un cátodo. De acuerdo con la configuración de la fuente de alimentación utilizada durante el depósito de recubrimientos por la técnica *HiPIMS*, se pueden presentar diferentes modos de operación, tal como, modo unipolar, bipolar o en ráfagas (paquetes de pulsos, trenes de pulsos, etc.). Los tiempos típicos de pulso en cualquier caso de los procesos *HiPIMS* van desde unos cuantos microsegundos hasta algunos milisegundos [44].

Figura 2-6 Esquema de configuración de la fuente de alimentación de la técnica *HiPIMS*



Nombre de la fuente: *HiPIMS*

- a) Modo unipolar. El modo de funcionamiento unipolar es el más utilizado en los procesos *HiPIMS*. Dependiendo de la configuración de la fuente de alimentación, el voltaje aplicado es alto al inicio, pero disminuye después de la ignición debido al aumento de la corriente. En la actualidad se aplica un voltaje cuasiconstante al cátodo sputtering y la corriente aumenta de forma triangular. Dependiendo de la duración del pulso, la corriente muestra una forma triangular o, para pulsos más largos, alcanza un máximo seguido de un estado estable o decaimiento de la corriente de pulso. Debido al mayor voltaje aplicado en *HiPIMS* y la correlación no lineal del rendimiento de sputtering, la tasa de deposición en *HiPIMS* no reactivo disminuye [44].
- b) Modo bipolar. El modo de funcionamiento bipolar permite descargar la superficie del objetivo y evitar la formación de arcos. En este modo se utiliza una configuración de magnetrón dual, los cátodos se pulsan de forma alternativa. En la primera mitad de un ciclo de pulso bipolar, se aplica un voltaje negativo al primer cátodo mientras que el segundo cátodo es ligeramente positivo. Luego, en la segunda mitad, el segundo objetivo sirve como cátodo mientras que el primero está en potencial positivo con referencia al segundo objetivo. Pulsando alternativamente, se evita una carga de la superficie del objetivo y, por lo tanto, se puede reducir o eliminar por completo la formación de arcos [44].
- c) Paquetes de pulsos (trenes de pulsos, pulsos oscilatorios). El uso de paquetes de pulsos ofrece la ventaja de crear una pre-ionización con el primer pulso para los

siguientes. Además, al interrumpir un solo pulso largo en diferentes segmentos, también se reduce la probabilidad de formación de arcos [44].

Al modificar los tiempos de encendido y apagado de los pulsos dentro de una secuencia, se modifica el nivel de corriente resultante de la descarga. Dependiendo de la configuración de la fuente de alimentación, la diferencia de tensión es fija o puede modificarse.

Una reciente modificación de los procesos de *HiPIMS* utiliza oscilaciones de voltaje para generar paquetes de pulsos con alta corriente de descarga. Otro enfoque para evitar la formación de arcos durante los procesos de deposición consiste en alcanzar el nivel cero entre las oscilaciones.

2.6.1.3 Limitaciones de *HiPIMS*

A pesar de sus muchas ventajas, los depósitos realizados mediante *HiPIMS* tienen tasas de deposición más bajas en comparación con las técnicas tradicionales de *sputtering*; la reducción se sitúa entre el 30% y el 70% durante el depósito de materiales metálicos, óxidos y nitruros. [45] Debido a que la tasa de deposición es un parámetro importante en la obtención de los recubrimientos, investigaciones se han centrado en establecer las causas de las bajas tasas de rendimiento de *HiPIMS* y determinar los métodos que permitan optimizar el proceso.

De acuerdo con las condiciones operativas de la técnica, hay una serie de factores que pueden influir en la disminución de la tasa de deposición, como: [46]

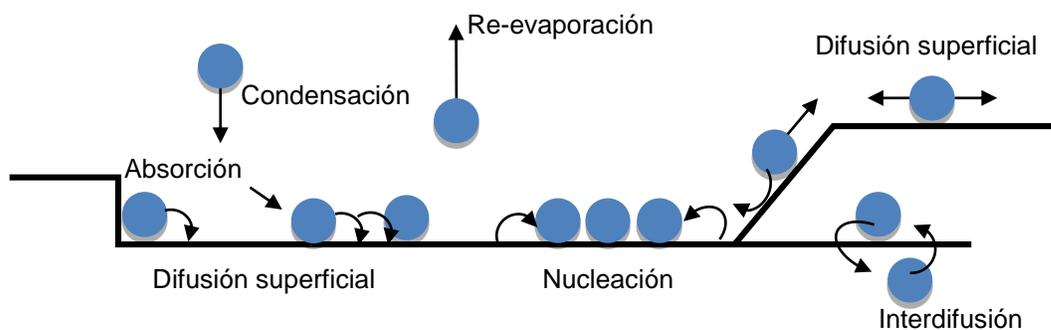
- Aumento no tan lineal de los rendimientos de *sputtering* con el voltaje del objetivo, ya que funcionan a voltajes más altos que las técnicas *sputtering* DC y RF
- Pérdida tangencial de las partículas pos-ionizadas debido al transporte de los iones toroidales en *HiPIMS*.
- Establecimiento de fuertes gradientes de potencial axial en el plasma de *HiPIMS* que retrasan el transporte de iones metálicos pos-ionizados de baja energía creados cerca del objetivo del sustrato.
- Rarefacción significativa del gas que puede ocurrir durante pulsos más largos (> 50 μ s), lo que provoca una disminución de los iones disponibles para la pulverización.

- Altos componentes de autopulverización con rendimientos asociados típicamente entre un 10 % y un 15 % más bajo que para sputtering Ar+ y con la pérdida de iones metálicos M+ del proyectil, lo que reduce el rendimiento general.

2.7 Nucleación y crecimiento de los recubrimientos

Los átomos desprendidos del blanco con iones de argón se desplazan hacia el sustrato y golpean la superficie de la muestra a recubrir. Una vez el átomo llega a la superficie se enlaza químicamente con el material hasta que: (a) se re-evaporan, (b) forman un núcleo de tamaño crítico, (c) sean capturados por un clúster existente, y (d) sean atrapados en un sitio activo, tal como se muestra en la Figura 2-7. [47]

Figura 2-7 Proceso de deposición de recubrimientos.



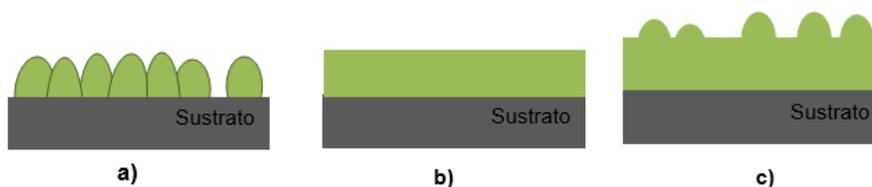
Nombre de la fuente: Deposición de películas delgadas de TiN.

Los sitios activos son defectos capaces de modificar la energía de enlace de un átomo o pequeños clusters y causar que los átomos incidentes experimenten fisorción o quimisorción. La fisorción se presenta cuando los átomos incidentes se acercan lo suficiente al sustrato y las fuerzas de Van der Waals son lo suficientemente fuertes que el átomo incidente es atraído por los átomos del sustrato. El átomo incidente continúa bajando su energía potencial conforme este se acerque al núcleo del sustrato, hasta que este alcance cierto punto, en el cual dicho átomo incidente está lo suficientemente cerca y entonces es repelido por los átomos del sustrato. El átomo incidente puede ser quimisorbido cuando la energía potencial permite la formación de enlaces químicos con el sustrato.

La formación de películas delgadas o recubrimientos se caracteriza por la formación de núcleos y su crecimiento. Dependiendo de las energías de interacción de los átomos del sustrato y los átomos desprendidos del objetivo, pueden ocurrir los siguientes tres modos de crecimiento (Figura 2-8):

- Isla. En el modelo Volmer-Weber, se forman islas tridimensionales separadas en el sustrato. La interacción entre los átomos del recubrimiento es mayor que entre los átomos adyacentes de la película y del sustrato.
- Capa por capa. En el modelo bidimensional de Frank-van der Merwe, las capas de material crecen una encima de otra. La interacción entre el sustrato y los átomos de la película es mayor que entre los átomos de la película adyacentes.
- Capa más isla. En el modelo de Stranski-Krastanov, primero se forman una o dos monocapas, seguidas de islas individuales. Este crecimiento se debe a que la energía de interfaz aumenta con el espesor de la película.

Figura 2-8 Modos de crecimiento de recubrimientos: a) Isla (Tipo Volmer-Weber), b) Capa por capa (Tipo Frank-van der Merwe), y c) Capa más isla (Tipo Stranski-Krastanov [48])



Una vez formados los primeros nanómetros del recubrimiento (1nm – 20 nm), el crecimiento estará determinado por el ensombrecimiento, la difusión superficial, la difusión en masa y la recristalización del material, dará lugar a la estructura final del recubrimiento.

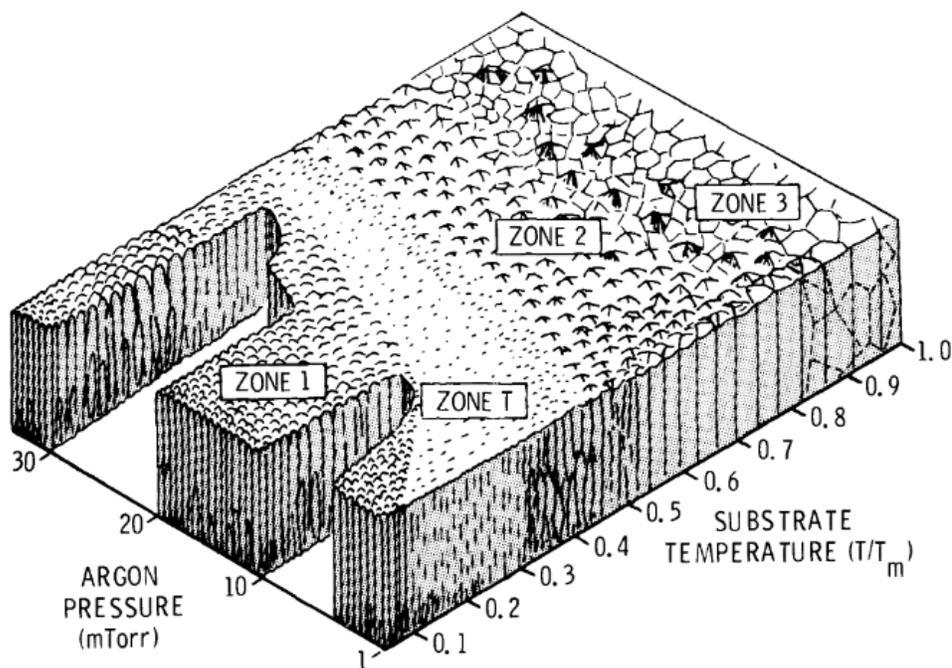
Thornton J.A. representaba el crecimiento de recubrimientos en tres pasos. Primero, los átomos incidentes transfieren energía cinética a la red y se convierten en átomos adsorbidos (adatomos). Luego, estos adatomos se difunden sobre la superficie, intercambiando energía con la red y otras especies adsorbidas, hasta que son desorbidas por evaporación o sputtering, o más comúnmente quedan atrapados en sitios de la red de baja energía. Finalmente, los átomos incorporados reajustan sus posiciones dentro de la red cristalina mediante procesos de difusión masiva.

2.7.1 Morfología de los recubrimientos

Los modelos de zona de estructura han brindado información importante para categorizar los aspectos generales del comportamiento del crecimiento de los recubrimientos. Estos modelos relacionan el proceso de crecimiento del recubrimiento a nivel atómico y la microestructura resultante con aspectos definidos por la temperatura homologa ($T_h = T/T_m$). En el caso de la deposición por técnicas de sputtering, se utilizan parámetros adicionales como la presión del gas de trabajo o el potencial de polarización del sustrato. [49] La microestructura de los recubrimientos depositados mediante técnicas de PVD depende en gran medida de las condiciones de depósito: temperatura del sustrato, flujo de los gases, presión de trabajo, voltaje, entre otros. La relación entre los parámetros de depósito y la microestructura cristalina de los recubrimientos se ha estudiado mediante los diagramas de zonas.

Movchan y Demchishin establecieron tres posibles microestructuras de los recubrimientos depositados por evaporación, en función de la temperatura homologa. El modelo *structural zone model* (SZM) propuesto por ambos describe las posibles morfologías que pueden presentar los recubrimientos depositados por técnicas de evaporación térmica. El modelo no considera efectos del bombardeo de iones y la química activa, solo considera que los átomos adsorbidos son afectados exclusivamente por la energía térmica debida al sustrato. En 1974, Thornton modifica el diagrama SZM (Ver Figura 2-9), considera la influencia que tiene la presión del gas al depositar mediante técnicas de sputtering y establece una zona denominada zona T. Las estructuras de la zona T se consideran generalmente como la estructura interna de las estructuras de la zona 1, lo que es consistente con el modelo de crecimiento evolutivo. El límite la zona 1-T no es lineal y varía de manera similar al potencial de polarización de la película en función de la presión del gas. Messier, et. al, [50] incluyó la energía cinética media de los átomos depositados por deposición física y la evaluación de crecimiento de la morfología en el modelo de zona propuesto por Thornton, y añade una nueva zona denominada M.

Figura 2-9 Modelo de zonas propuesto por Thorton para recubrimientos depositados por magnetrón sputtering



La zona 1 se debe a la baja movilidad de los átomos adsorbidos, y la baja movilidad a su vez se debe a que T/T_m es menor a 0,3, el bombardeo de iones es muy poco o nulo, y las energías de bombardeo son bajas, menores de 5 a 25 eV. Otro factor que influye en la formación de esta estructura es la rugosidad del sustrato ya que la nucleación ocurre preferentemente sobre las imperfecciones. Los recubrimientos con esta estructura tienen una morfología superficial en forma de coliflor que se caracteriza por granos columnares con fronteras abiertas y presentan propiedades mecánicas deficientes debido a la alta porosidad entre las fronteras columnares. La zona M ocurre bajo condiciones de bombardeo de iones moderados, altas presiones de gas y con una relación de T/T_m de aproximadamente 0,35 a 0,45. Los recubrimientos con esta estructura presentan una morfología que consiste en columnas paralelas con puntas en forma de domos. Para formar la morfología de la zona 2 es necesario que los valores de T/T_m sean de 0,3 a 0,6. La presión de gas de erosión catódica tiene poco efecto sobre las películas formadas a altas temperaturas. Las columnas formadas en esta zona son totalmente densas, paralelas, con granos orientados y superficies facetadas, por lo cual, presenta un mejor comportamiento mecánico. La estructura de la zona 3 se debe a que la relación entre temperaturas es igual o mayor a 0,5, las temperaturas del sustrato son más altas, al igual

que la zona 2, la presión en este caso no afecta la morfología de los recubrimientos. Esta morfología proporciona una excelente resistencia mecánica.[47]

2.8 Técnicas de Caracterización

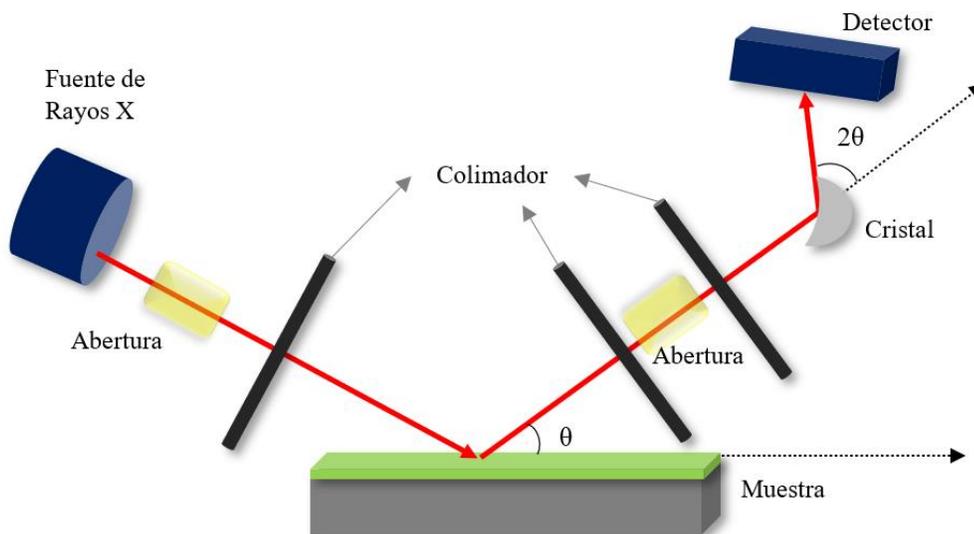
Dependiendo del principio físico, las técnicas de caracterización son pruebas que permiten evaluar y determinar ciertas propiedades, características y comportamientos de los recubrimientos. En el estudio de los materiales es fundamental disponer de información relacionada con la morfología superficial o transversal, estructuras y fases cristalinas presentes, tamaños de cristalito, dureza, resistencias al desgaste, corrosión u oxidación, entre otros.

2.8.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva muy utilizada en el estudio de materiales y recubrimientos. Esta técnica permite obtener información sobre las estructuras y las fases cristalinas, las orientaciones preferenciales de los cristales (textura) y otros parámetros como el tamaño promedio de los cristalitos, el grado de cristalinidad, la tensión y los defectos de los cristalitos de los materiales.

Al incidir rayos X sobre la materia se pueden presentar varios tipos de interacciones, que a su vez generan los fenómenos físicos de absorción y dispersión. La dispersión elástica (coherente), también denominada dispersión de Rayleigh, se produce entre los fotones y los electrones cercanos a los núcleos atómicos; en este caso, la energía de onda dispersada no cambia. Debido a la naturaleza periódica de las estructuras cristalinas, se produce radiación dispersiva tanto constructiva como destructiva. [51] Los picos de difracción de rayos X se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersados en ángulos específicos desde cada conjunto de planos reticulares en un material; las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de los átomos dentro de la red. Por consiguiente, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de los arreglos atómicos periódicos de un material determinado. [52]

Figura 2-10 Esquema de funcionamiento de la técnica de difracción de rayos X - DRX.

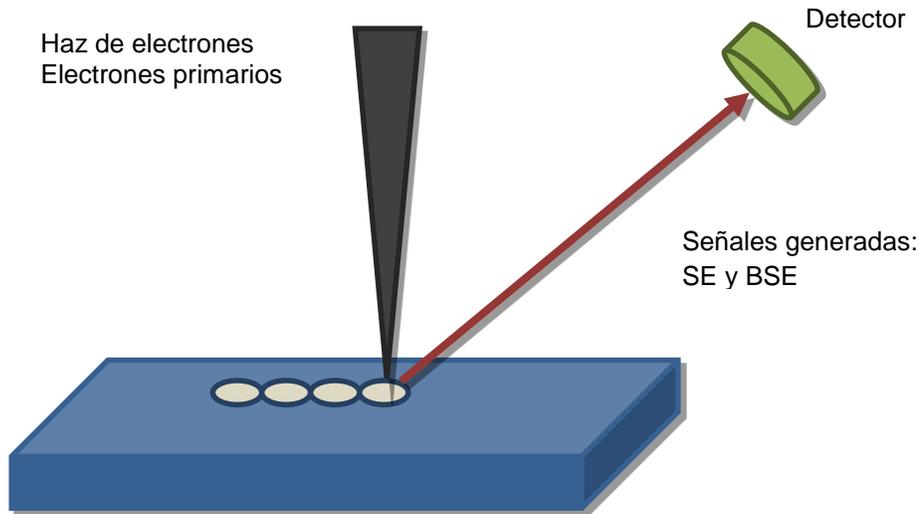


2.8.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, incluidos metales, cerámicas y polímeros, con la que se obtiene información cualitativa sobre la morfología, la estructura cristalina, el comportamiento eléctrico y la composición química elemental de la superficie. La técnica consiste en aplicar un haz de electrones de alta energía en varios puntos a lo largo del material, como se muestra en la Figura 2-11, y recolectar las señales generadas. La interacción de los electrones incidentes y la muestra genera una serie de radiaciones útiles para la obtención de imágenes, como electrones secundarios (SE), electrones primarios retrodispersados (BSE), rayos X y electrones Auger.

Comparada con la microscopía óptica, la SEM tiene una mayor profundidad de campo, de modo que gran parte de la superficie de la muestra se enfoca de manera simultánea, independientemente de la rugosidad superficial; por el contrario, los microscopios ópticos que funcionan con grandes aumentos tienen una profundidad de campo reducida que hace que la calidad de la imagen dependa de la suavidad de la superficie.

Figura 2-11 Representación gráfica de la interacción de los electrones con la muestra



2.8.3 Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es una técnica de análisis para determinar la composición química elemental de los materiales mediante rayos X emitidos al incidir el haz de electrones sobre la superficie del material. La emisión de rayos X se produce cuando los electrones incidentes penetran e interactúan con los átomos dentro de la muestra. El principio físico establece que cuando los electrones entran en el campo de coulombio de la muestra, se desaceleran y la pérdida de energía de los electrones se emite como un fotón, estos fotones tienen energías específicas de acuerdo con los elementos presentes en el material. El análisis EDS no es favorable para elementos de bajo número atómico, pero sí lo es para elementos con números atómicos altos donde el rendimiento es cercano a la unidad en la capa K.

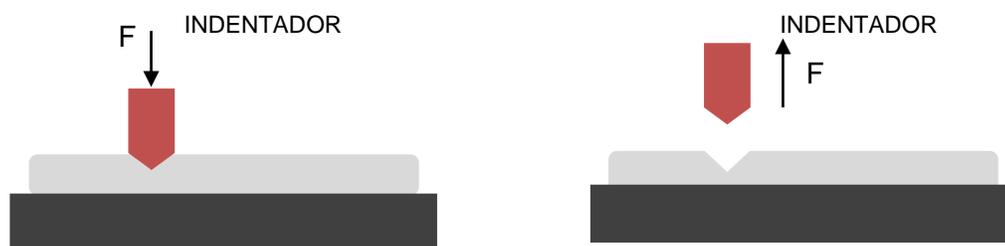
2.8.4 Nanoindentación

La técnica de nanoindentación permite caracterizar el comportamiento mecánico de películas delgadas, recubrimientos y materiales nanoestructurados ya que mide sus durezas, módulos de elasticidad de Young, resistencias a la fricción y al desgaste, fuerzas

de adhesión al sustrato, tensiones residuales, fluencia en el tiempo, propiedades de relajación, tenacidad a la fractura y fatiga.

A diferencia de otras pruebas mecánicas, en Nanoindentación se hacen las mediciones sin necesidad de retirar el recubrimiento o película del sustrato; la técnica consiste en aplicar una carga de algunos mN y medir el desplazamiento del indentador o la profundidad de la huella, después se obtiene una curva de profundidad de carga que se puede analizar más a fondo y así determinar las propiedades mecánicas del material, en este caso, la dureza y módulo elástico. La técnica de nanoindentación permite caracterizar el comportamiento mecánico de películas delgadas, recubrimientos y materiales nanoestructurados ya que mide sus durezas, módulos de elasticidad de Young, resistencias a la fricción y al desgaste, fuerzas de adhesión al sustrato, tensiones residuales, fluencia en el tiempo, propiedades de relajación, tenacidad a la fractura y fatiga. A diferencia de otras pruebas mecánicas, en nanoindentación se hacen las mediciones sin necesidad de retirar el recubrimiento o película del sustrato; la técnica consiste en aplicar una carga de algunos mN y medir el desplazamiento del indentador o la profundidad de la huella, después se obtiene una curva de profundidad de carga que se puede analizar más a fondo y así determinar las propiedades mecánicas del material, en este caso, la dureza y módulo elástico.

Figura 2-12 Prueba de Nanoindentación de recubrimientos

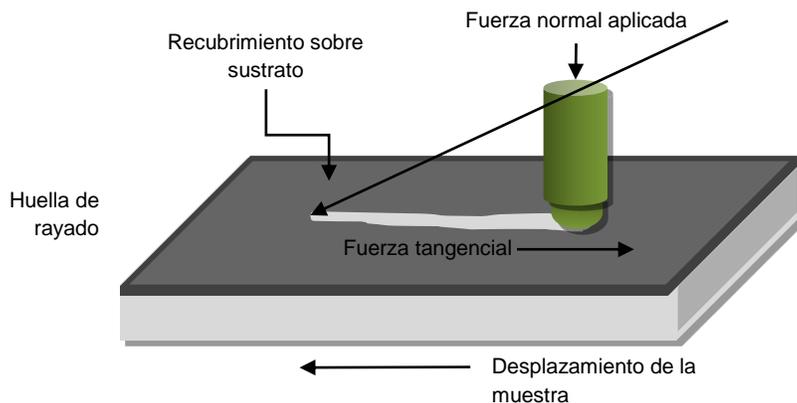


2.8.5 Prueba Scratch

La adherencia o adhesión es considerada como una de las propiedades importantes de los recubrimientos. De acuerdo con ASTM Definition D 907-70, la adhesión se define como el estado en el cual dos superficies se mantienen unidas por fuerzas de valencia o por anclaje mecánico o por ambos. La prueba *Scratch* permite determinar la fuerza de adhesión (extrínseca) y los modos de falla mecánica de los recubrimientos cerámicos

duros (carburos, nitruros, óxidos, diamante y carbono tipo diamante) sobre sustratos metálicos y cerámicos a temperatura ambiente. La prueba consiste en desplazar un indentador Rockwell C de diamante o de un metal duro a lo largo de la muestra recubierta a una velocidad constante y una fuerza normal constante o progresiva. La prueba puede estar influenciada por los parámetros del ensayo (propiedades y geometría del indentador, velocidad de carga, velocidad de desplazamiento, condiciones ambientales, etc.) y propiedades del sistema recubrimiento/sustrato (dureza, resistencia a la fractura, módulo de elasticidad, microestructura, rugosidad superficial, etc.) [53]

Figura 2-13 Prueba de *Scratch* de los recubrimientos.



Nombre de la fuente: ASTM C1624-05

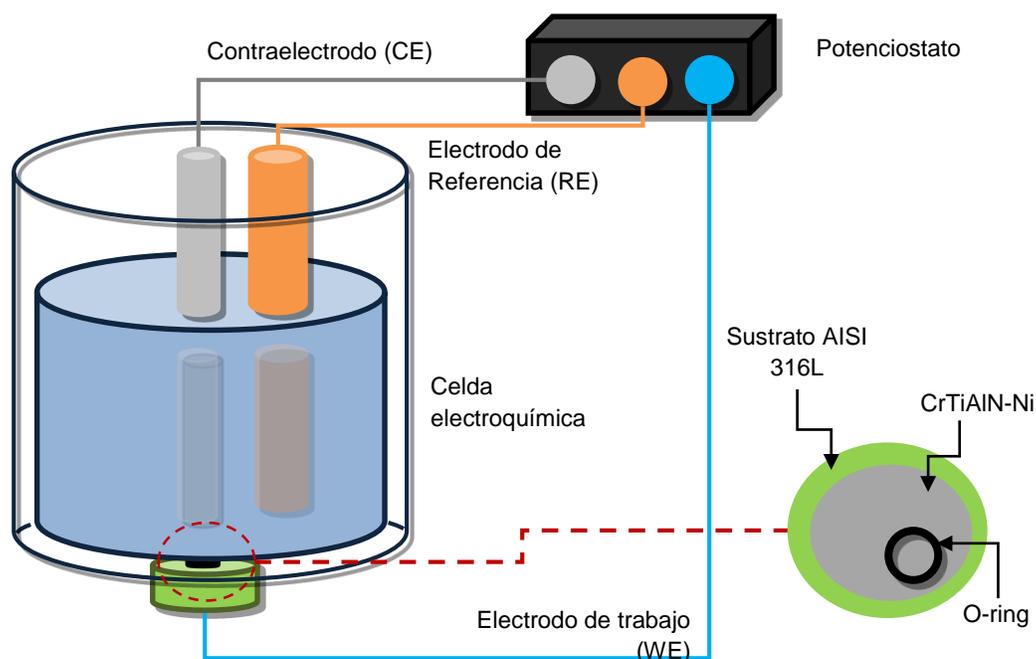
2.8.6 Pruebas electroquímicas

La mayor parte de la corrosión metálica ocurre por medio de reacciones electroquímicas en la interfaz entre el metal y una solución electrolítica. La corrosión se denomina que es un proceso electroquímico cuando los electrones se mueven de un área de una superficie metálica a otra a través de un entorno propicio para los iones. El medio líquido actúa como un electrolito que reacciona químicamente con las superficies metálicas. [54]

Las pruebas electroquímicas permiten evaluar las reacciones de corrosión en sistemas acuosos donde se simulan condiciones reales de ambientes corrosivos; se basan en la medición de la respuesta de una celda electroquímica, que contiene una solución

electrolítica, al aplicar una perturbación eléctrica a través de dos o tres electrodos conductores; se incorpora un tercer electrodo denominado electrodo auxiliar o contraelectrodo para minimizar la corriente que pasa por el electrodo de trabajo.[55] Las técnicas más utilizadas para el estudio de recubrimientos son polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Figura 2-14 Esquema para as pruebas de corrosión electroquímica



2.8.6.1 Polarización potenciodinámica

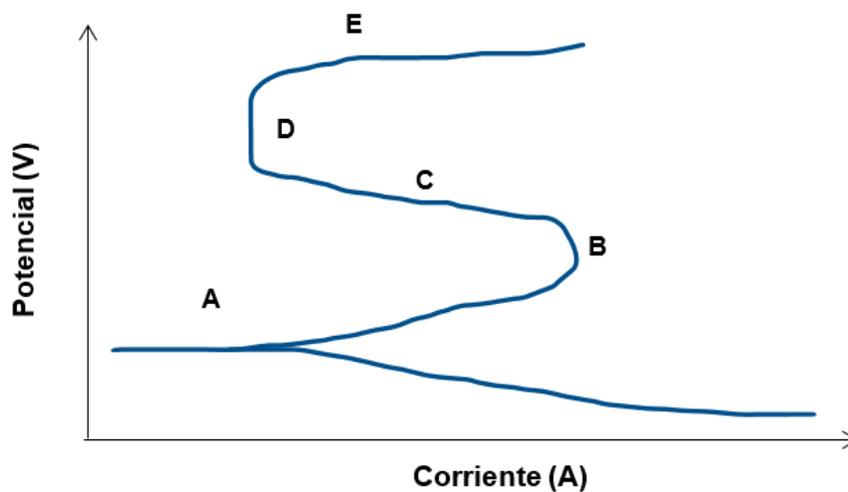
En los sistemas electroquímicos cuando se incrementa la polarización se incrementa consecuentemente la intensidad de corriente anódica y disminuye la densidad de corriente catódica. La prueba consiste en aplicar por medio de un potenciostato una diferencia de potencial entre los dos electrodos, referencia y de trabajo para determinar la velocidad de corrosión con base en la corriente de corrosión (I_{corr}) a un potencial de circuito abierto (E_{corr}), teniendo presente la siguiente ecuación denominada Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left(\exp \left[\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\beta) n F \eta}{RT} \right] \right)$$

Esta ecuación () se compone de dos partes: densidad de corriente anódica y densidad de corriente catódica. En los sistemas electroquímicos, cuando se aumenta la polarización, se incrementa la intensidad de corriente anódica y disminuye la densidad de corriente catódica.

En la técnica de polarización potenciodinámica se obtienen curvas de polarización, que se grafican generalmente como potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente. Estas curvas permiten establecer el comportamiento del material, obtener información sobre la cinética de las reacciones de corrosión y de la velocidad de corrosión. Cuando un material presenta un comportamiento pasivo, en las curvas de polarización (ver Figura 2-15) es posible apreciar una zona de transición activo-pasiva seguida de una zona pasiva, así como una región de evolución de oxígeno a potenciales más grandes.

Figura 2-15 Curva de polarización potenciodinámica



En la Figura 2-16, el punto A corresponde al potencial que se obtiene cuando el material está en reposo. La polarización catódica permite la presencia de un proceso de reducción a causa de los electrones que llegan; este comportamiento se evidencia por debajo del punto A. La polarización anódica permite que se pierdan electrones, se presenta un comportamiento lineal hasta el punto B conocido como punto de pasivación donde la muestra está pasivada. Al incrementar el potencial la corriente de corrosión en el punto C se desplaza hacia valor más pequeños como resultado de la formación de una capa de óxido estable sobre la superficie del sustrato. Al llegar a la zona D se produce la estabilización de la capa de óxido, el espesor y la densidad de esta capa permiten que los

electrones se desprendan de la muestra a velocidad constante. A mayores potenciales, la capa de óxido se rompe y en el punto E se generan picaduras que favorecen el ingreso del electrolito hacia el sustrato.

2.8.6.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es un método que permite evaluar el rendimiento de los recubrimientos metálicos, formadores de películas pasivas o de otro tipo, y los recubrimientos de barrera orgánica. Esta técnica que no acelera la reacción de corrosión y no es destructiva, y que es bastante sensible a los cambios en la naturaleza resistiva-capacitiva de los recubrimientos; también es posible determinar la tasa de corrosión de los sistemas estudiados. En este sentido, EIS ofrece algunas ventajas sobre las técnicas electroquímicas CC en las que la resistencia a la polarización relacionada con la velocidad de corrosión puede separarse de la alta resistencia de la capa dieléctrica; esto no es posible con los métodos DC. [37]

La técnica EIS consiste en aplicar un potencial eléctrico a diferentes frecuencias para evaluar el comportamiento a la corrosión de los materiales sin destruirlos. La respuesta al potencial aplicado es una señal de corriente alterna que se puede analizar como una suma de funciones sinusoidales, una serie de Fourier. Los espectros que se obtienen con EIS son de impedancia:

- Nyquist, donde el eje X es la Impedancia real (Z') y el eje Y es el valor negativo de la impedancia imaginaria ($-Z''$)
- Bode, donde el eje X puede ser el logaritmo del módulo de la impedancia ($\text{Log } |Z|$) o el ángulo de fase (ϕ) y el eje Y es el logaritmo de la frecuencia. Estos gráficos permiten obtener información sobre la resistencia a la solución y de poro, formación de capacitores y los tiempos de relajación.

Los datos obtenidos con la técnica EIS se analizan comúnmente mediante un modelo de circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los elementos del circuito en el modelo son elementos eléctricos comunes, como resistencias, capacitores e inductores. Los elementos del modelo deben tener una base en la electroquímica física del sistema.

3.Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los aspectos relevantes para el desarrollo experimental de la investigación, que consistió en caracterizar las propiedades mecánicas, físicas, tribológicas y corrosivas de los recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni obtenidos por la técnica HiPIMS (*High-Power Impulse Magnetron Sputtering*) y depositados sobre acero inoxidable AISI 316L, carburo de tungsteno grado ISO K20, silicio con orientación preferencial (100) y vidrio. La investigación constó de cuatro fases principales: determinación de condiciones de depósito, obtención de recubrimientos, caracterización de recubrimientos y caracterización del comportamiento corrosivo, tal como se muestra en la *Figura 3-1*.

En la primera fase, “Determinación de parámetros de depósito”, se identificaron los parámetros adecuados para obtener recubrimientos de CrTiAlN-Ni con diferentes contenidos de Ni sobre los sustratos AISI 316L, K20, Si (100) y vidrio mediante la técnica de deposición física de vapor HiPIMS (*High Pulse Impulse Magnetron Sputtering*). Algunos de estos fueron tiempo, potencia de magnetrones, frecuencia, flujos de argón y nitrógeno, intensidad de corriente, ancho de pulso y presión de trabajo.

En la segunda fase, “Obtención de recubrimientos”, se realizaron los procesos de crecimiento de los recubrimientos nanoestructurados mediante la técnica de deposición, utilizando los parámetros previamente definidos. Los materiales utilizados como sustratos fueron seleccionados debido a su gran utilidad en el estudio de las propiedades físicas, mecánicas, químicas, eléctricas y tribológicas de los recubrimientos y las películas delgadas.

En la tercera fase, “Caracterización de los recubrimientos”, se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de electrones dispersiva (EDS), *pin-on-disc* y prueba *Scratch*. Esto con el objetivo de caracterizar la microestructura, fases cristalinas, morfología, composición

química y propiedades tribológicas de los recubrimientos obtenidos. Los recubrimientos depositados sobre acero 316L fueron útiles para estudiar la morfología, la estructura cristalina y la composición química elemental, mientras los recubrimientos depositados sobre el metal duro se utilizaron para caracterizar el comportamiento tribológico y mecánico.

En la última fase, “Caracterización del comportamiento corrosivo”, se utilizaron las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y polarización potenciodinámica (PP) para caracterizar el mecanismo de corrosión electroquímica de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L. En ambas pruebas se emplearon celdas electroquímicas conectadas al potenciostato GAMRY 600, con una solución de NaCl al 3,5%, a temperatura ambiente y con una configuración de tres electrodos: electrodo de referencia de calomel saturado, contraelectrodo de platino y electrodo de trabajo (recubrimiento-sustrato). Las celdas electroquímicas se estabilizaron durante 45 minutos. Los recubrimientos sometidos a las pruebas electroquímicas se analizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de electrones dispersiva (EDS) para identificar los productos de corrosión que pudieron formarse.

Figura 3-1: Descripción del proceso experimental implementado. *Elaboración propia.*



3.1 Determinación de condiciones de depósito

Para establecer las condiciones de depósito se realizó una revisión del estado del arte de investigaciones relacionadas con el crecimiento de recubrimientos cerámicos mediante técnicas PVD, específicamente magnetrón *sputtering* y *HiPIMS*; la información recopilada

de los artículos consultados se muestra en el Anexo A. Además, se revisaron los registros del equipo a utilizar. Con la información previamente utilizada en el depósito de recubrimientos y películas delgadas, se pudieron establecer los siguientes parámetros: presión de trabajo, flujos de gases, temperatura, tiempo de depósito, potencia de blancos y velocidad de rotación.

Tabla 3-1 Condiciones para el depósito de recubrimientos de CrTiAlN-Ni por HiPIMS.

Parámetros de depósito	CrTiAlN-0Ni	CrTiAlN-1Ni	CrTiAlN-3Ni	CrTiAlN-5Ni	CrTiAlN-9Ni	
Flujo de N ₂ [sccm]	4	4	4	4	4	
Flujo de Ar [sccm]	14	14	14	14	14	
Frecuencia [Hz]	500	500	500	500	500	
ΔT_2 [μ s]	1	1	1	1	1	
Tiempo de depósito [min]	35	35	35	35	35	
Ancho de pulso (P_{w1} , P_{w2}) [μ s]	60	60	60	60	60	
Presión de trabajo [10^{-3} mbar]	4,97 \pm 0,02	5,03 \pm 0,009	4,97 \pm 0,02	4,96 \pm 0,02	4,98 \pm 0,009	
Temperatura de sustrato [$^{\circ}$ C]	250,12 \pm 1,31	249,87 \pm 1,36	249,50 \pm 3,12	250,25 \pm 1,61	250,37 \pm 2,45	
Potencia [W]	B ₁	158,13 \pm 4,23	201,38 \pm 1,40	190,56 \pm 3,65	171,56 \pm 3,78	144,13 \pm 5,48
	B ₂	398,75 \pm 6,85	359,06 \pm 1,26	413,13 \pm 6,55	406,75 \pm 8,91	417,31 \pm 6,08
I _{dc} [mA]	B ₁	238,63 \pm 5,46	312,88 \pm 2,38	292,19 \pm 5,28	262,44 \pm 5,76	214,25 \pm 8,17
	B ₂	537,75 \pm 8,35	483,88 \pm 1,87	556,44 \pm 10,49	553,19 \pm 10,06	551,56 \pm 37,94
U _{dc} [V]	B ₁	649,88 \pm 0,26	652,50 \pm 0,13	652,94 \pm 0,06	648,88 \pm 0,18	649,69 \pm 0,22
	B ₂	748,75 \pm 0,34	749,00 \pm 0,26	744,88 \pm 1,86	745,25 \pm 1,62	746,50 \pm 0,18

3.2 Obtención de recubrimientos

3.2.1 Preparación de sustratos

Los materiales utilizados como sustratos fueron seleccionados debido a su gran utilidad en el estudio de las propiedades físicas, mecánicas, químicas, eléctricas y tribológicas de recubrimientos y películas delgadas.

- **Acero inoxidable 316L**

El acero inoxidable AISI 316L es un acero austenítico con muy buena resistencia a la corrosión debido a un alto contenido de cromo y molibdeno, y un bajo contenido de carbono. Este material se utiliza principalmente en aplicaciones con altas temperaturas y atmosferas extremas, por lo cual, es bastante utilizado en piezas de hornos, intercambiadores térmicos, equipos farmacéuticos y químicos, componentes expuestos a atmósferas marinas, tuberías, piezas médicas, entre otros. Debido a que este material cuenta con muy buenas propiedades frente a la corrosión, en la investigación será útil estudiar el comportamiento a la corrosión los recubrimientos depositados sobre este material. Para lograr los sustratos de acero 316L con espesor de 7 mm, se cortó una barra cilíndrica de diámetro 14 mm, cuya composición química fue determinada por la técnica de espectroscopía de emisión óptica (OES) (ver Tabla 3-2).

Tabla 3-2 Composición química elemental promedio del acero inoxidable AISI 316L obtenida por OES.

ELEMENTO	(%)	ELEMENTO	(%)	ELEMENTO	(%)
Fe	63,050	C	0,018	Cr	17,839
Si	0,569	Cu	0,034	W	0,055
Sn	0,005	Al	0,016	S <	0
Mn	1,492	V	0,03	Mo >	2,2
Ni	13,276	P	0,019	Nb	0,01
Co	0,089	Ti	0,004		

Después del corte, se realizó la preparación metalográfica para minimizar impurezas y rugosidades, y asegurar una buena adherencia del recubrimiento. Esto requirió de lijas abrasivas de diferentes tamaños de grano (120, 220, 320, 400, 600 y 1000), pulidora de paño y solución de alúmina de 3 μm . Se pulió la superficie de los aceros con las lijas abrasivas hasta observar que las líneas de pulido estuvieran en una sola dirección, después, se giraron los sustratos 90° y se pulieron nuevamente; este proceso se repitió con cada una de las lijas, de menor a mayor tamaño de grano. Finalmente, se utilizó un paño especial de pulido junto con la solución de alúmina para lograr un acabado brillo espejo.

Antes de la introducción de los sustratos pulidos a la cámara de *sputtering*, se limpiaron en un baño de ultrasonido con acetona y alcohol isopropílico durante cinco minutos cada uno. Los recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero se emplearon para estudiar la corrosión electroquímica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica, aprovechando su alta resistencia a la corrosión. Además, se analizaron su morfología, por microscopía electrónica de barrido, y su composición química elemental, por espectroscopía de electrones dispersiva.

- **Carburo de tungsteno grado ISO K20**

El carburo de tungsteno grado ISO K20 es un material duro y quebradizo conformado mayormente por wolframio, carbono y cobalto. Este material se utiliza principalmente en la fabricación de herramientas de corte debido a su alta resistencia al desgaste y buena resistencia a compresiones elevadas y a altas temperaturas; debido a estas características, en la investigación será útil estudiar el comportamiento tribológico de los recubrimientos depositados sobre este material. Los sustratos de carburo de tungsteno, también denominados metales duros, de dimensiones $5/32 \times 5/8 \times 5/8$, se pulieron con un disco de diamante hasta visualizar líneas de pulido unilaterales sin planos; luego, se utilizó el paño de pulido junto con suspensión de diamante de 6 μm y 3 μm sucesivamente, hasta obtener un acabado brillo espejo. La composición química elemental estandarizada del carburo de tungsteno de grado ISO K20 se muestra en la Tabla 3-3. Los recubrimientos depositados sobre los metales duros se utilizaron en la medición de magnitudes que permitieron estudiar su tribología, como desgaste, adherencia, coeficiente de fricción y dureza, mediante las técnicas de caracterización *pin-on-disc*, prueba *Scratch* y nanoindentación.

Tabla 3-3 Composición química elemental del carburo de tungsteno grado ISO K20.¹

ELEMENTO	% EN PESO
Cobalto, Co	6
Wolframio y Carbono, WC	94

- **Vidrio**

Se cortaron láminas de portaobjetos para obtener sustratos de vidrio con dimensiones de aproximadamente $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. De acuerdo con las especificaciones técnicas del producto, las láminas eran de vidrio borosilicato LGB 3.3. Este tipo de vidrio borosilicato tiene un contenido mínimo de sílice del 80% y muy bajo coeficiente de expansión ($3,3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$). Antes del proceso de depósito, los sustratos se limpiaron en un baño de ultrasonido con acetona y alcohol isopropílico durante cinco minutos.

Tabla 3-4 Composición química elemental del vidrio borosilicato LGB 3.3.²

COMPUESTO	% EN PESO
SiO ₂	80,4
B ₂ O ₃	13,0
Na ₂ O	4,2
Al ₂ O ₃	2,4

¹ La composición química elemental del carburo de tungsteno grado K20 mostrada en la Tabla 2-2 se recuperó de la base de datos de la empresa Special Metals and Products, S.L, URL: <https://smp.es/>.

² La composición química del vidrio borosilicato LGB 3.3 mostrada en la Tabla 2-3 se extrajo de la Ficha Técnica de Labbox. <https://ien.labbox.com/wp-content/uploads/FT/PDS-290.pdf>

- **Silicio (100)**

Las especificaciones de las obleas de silicio utilizadas como sustrato se indican en la Tabla 3-5. Las obleas de Si (100) fueron cortadas con dimensiones de $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. Antes del depósito, se limpiaron en un baño de ultrasonido con acetona y alcohol isopropílico durante cinco minutos.

Tabla 3-5 Especificaciones técnicas de los sustratos de silicio.

Material	Silicio	Diámetro [mm]	$76,2 \pm 0,5$	Orientación	$\langle 1-0-0 \rangle \pm 1^\circ$
Tipo de dopante	P/Boro	Resistividad [ohm-cm]	100	Espesor [μm]	381 ± 25

3.2.2 Depósito de recubrimientos de CrTiAlN-Ni

Para el depósito de los recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni se utilizó el equipo de *co-sputtering* ubicado en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. El sistema PVD estaba conformado por dos magnetrones balanceados con blancos de cromo (Cr) y aleación de titanio-aluminio (TiAl) conectados al sistema *HiPIMS* (Ver *Figura 3-2*).

Previo a los procesos de depósito de los recubrimientos se encendieron las bombas mecánicas y la bomba turbo molecular para alcanzar presiones de vacío dentro de la cámara *sputtering* del orden de 10^{-5} o 10^{-6} mbar, se realizaron procesos de limpieza con la intención de minimizar la cantidad de oxígeno, carbono, impurezas u otras partículas presentes dentro de la cámara; estas limpiezas consistieron en introducir flujo de argón (Ar) de 14 sccm y de nitrógeno (N) de 4 sccm durante 20 minutos sin temperatura, bajo las mismas condiciones mostradas en la Tabla 2-1; por último se introdujeron los sustratos al equipo.

En la deposición de los recubrimientos, primero se calentaron gradualmente los sustratos hasta una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se introdujeron los gases argón (Ar) y nitrógeno (N), se encendieron las fuentes HiPIMS con los valores indicados en la Tabla 2-1, se alcanzó la presión de trabajo ($5,00 \pm 0,02$) 10^{-3} mbar, se encendió el sistema de rotación del portasustratos a una velocidad de 5 rpm (8,50

V), y finalmente se retiró el obturador (*shutter*). Como el propósito fundamental de la investigación era determinar el efecto del níquel (Ni) en el comportamiento tribológico y en el comportamiento del nanocompuesto CrTiAlN-Ni frente a la corrosión electroquímica, sobre el blanco de Cr se colocaron cubos de este elemento, con dimensiones de $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, en diferentes puntos para lograr la variación en la composición química elemental (Figura 3-3).

Figura 3-2 Esquema de la configuración utilizada para el depósito de recubrimientos de CrTiAlN-Ni por la técnica HiPIMS. *Elaboración propia.*

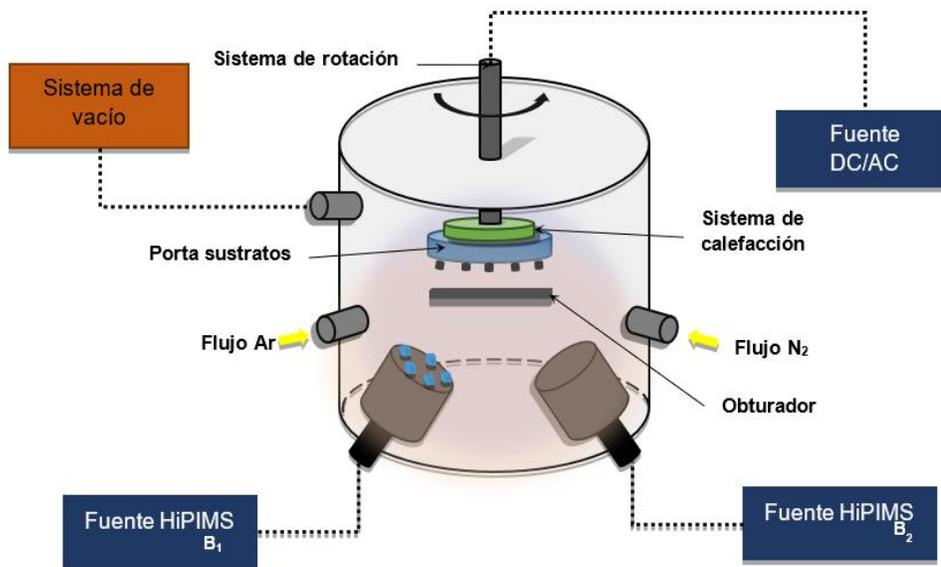


Figura 3-3 Distribución geométrica de las piezas de níquel sobre el blanco de Cr.



Por cada variación del contenido de Ni se hicieron dos procesos de deposición donde se recubrieron 4 sustratos de 316L, 2 sustratos de vidrio, 2 sustratos de K20 y 2 sustratos de Si (100), tal como se muestran en la Tabla 3-6; para un total de 10 sustratos de K20, 18 316L, 17 vidrios y 9 Si (100) depositados.

Tabla 3-6 Sistemas recubrimiento-sustrato obtenidos mediante HiPIMS.

RECUBRIMIENTO	SUSTRATOS			
	316L	K20	Vidrio	Si (100)
CrTiAlN-0Ni	4	2	4	2
CrTiAlN-1Ni	4	2	4	2
CrTiAlN-3Ni	4	2	4	2
CrTiAlN-5Ni	4	2	4	2
CrTiAlN-9Ni	4	2	4	2

3.3 Caracterización de los recubrimientos

Las técnicas de caracterización brindan información relevante sobre los recubrimientos ya que permiten identificar las microestructuras y fases cristalinas presentes, observar las morfologías superficiales, medir la adherencia de los recubrimientos al sustrato, las durezas, los coeficientes de fricción y los valores de resistencia al desgaste. A continuación, se describe brevemente cada una de las técnicas utilizadas durante el desarrollo de la investigación, además de sus condiciones de funcionamiento.

3.3.1 Microestructura y fases cristalinas

Se caracterizaron la microestructura y las fases cristalinas presentes en los diferentes recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre acero inoxidable 316L y metal duro K20. Con esta información se estudió el efecto del Ni en el nitruro en la estructura cristalina y en el tamaño del cristalito. Los espectros de difracción se obtuvieron con una configuración haz rasante (2θ) de $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ con una resolución de $0,001^\circ$; sólo se realizó una medición por cada variación. Difractómetro X-Pert Pro Panalytical. Cu-K α (35 mA, 40 kV). Los tamaños de cristalito se calculan utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde K es la constante Scherrer, que es 0.94 para el caso en que los cristales son cúbicos, pequeños y de tamaño uniforme; λ es la longitud de onda de la radiación de CuK α (0.15406 nm); B es el ancho o amplitud de los picos (FWHM) y θ es el ángulo de

difracción de Bragg Los parámetros de red se calculan mediante la ecuación obtenida combinando la ecuación de la ley de Bragg con la distancia interplanar (ver Ecuación 3.2)

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

donde h, k y l son los índices de Miller.

3.3.2 Composición química elemental

Se determinó la composición química elemental de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre metal duro K20 mediante el análisis de espectroscopía de electrones dispersiva (EDS), para lo cual se utilizó la sonda EDS del microscopio electrónico FEI QUANTA 200. Las mediciones se hicieron abarcando toda la superficie de los recubrimientos a una magnificación de 3,00 kX.

3.3.3 Morfología superficial

Se utilizó el microscopio electrónico FEI QUANTA 200 de la Universidad Nacional de Colombia para el análisis de la morfología superficial de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre metal duro K-20. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes: presión de alto vacío, distancia de trabajo de aproximadamente 15 mm, magnificaciones de 3000x, 5000x y 10000x, y voltaje del haz de electrones de 20 kV.

3.3.4 Propiedades mecánicas

3.3.4.1 Dureza

Los valores de dureza de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre los sustratos de metal duro K20 se midieron con el equipo nanoindentador Hysitron TI 950. Este equipo cuenta con un indentador de diamante tipo Berkovich cuya carga máxima es 10 mN. Se realizaron 9 mediciones por cada muestra bajo los lineamientos de la norma ISO 14577-1:2015 para ensayos de penetración de materiales metálicos.

3.3.4.2 Adherencia

La prueba *Scratch* permitió evaluar la adherencia de los recubrimientos depositados sobre los sustratos de metal duro K20. El equipo utilizado fue el CSM Revestest Xpress Scratch Tester con un indentador Rockwell C de radio 0.2 mm. Las mediciones fueron realizadas con una carga progresiva de 1N a 35N. Las huellas generadas durante las pruebas fueron evaluadas con un microscopio óptico para establecer los modos de falla presentes y medir las cargas críticas L_{c1} y L_{c2} .

3.3.5 Propiedades tribológicas

3.3.5.1 Desgaste y Coeficiente de fricción

Los valores de desgaste y coeficiente de fricción de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre metal duro K20 se obtuvieron mediante la técnica Pin on disc, para lo cual, se utilizó el Tribómetro CETER-UMC-2-110. Los ensayos se hicieron bajo los criterios definidos en la norma ASTM G99:2017 'Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus'; las condiciones de los ensayos se indican en Tabla 3-7.

Tabla 3-7: Condiciones de las mediciones realizadas por la técnica de Pin-on-disc.

Temperatura	Temperatura ambiente
Humedad relativa	Aprox. 60 %HR
Díámetro de la bola	6 mm
Carga	4 N
Velocidad de ensayo	10 mm/s
Duración	5 min

Los espesores de las huellas de desgaste fueron medidos con el analizador de imágenes LECO 500; se tomaron 4 puntos a lo largo de las huellas y se calcularon los promedios de ancho de cada una.

3.4 Caracterización del comportamiento corrosivo

Se realizaron las pruebas de corrosión electroquímica: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Polarización Potenciodinámica, para caracterizar el comportamiento de los recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 316L y del sustrato sin recubrimiento; los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM G1-03(2017) *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. En ambas pruebas se utilizaron celdas electroquímicas con configuración de tres electrodos: electrodo de referencia de Calomel Saturado, electrodo de trabajo y electrodo auxiliar de Platino, conectadas al potenciostato 600 Gamry Instruments; la solución electrolítica empleada fue NaCl al 3,5 % a temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

- **Polarización Potenciodinámica (PP)**

Los parámetros utilizados en las pruebas de Polarización Potenciodinámica se muestran en la Tabla 3-8. Antes de cada ensayo, el potencial de corrosión se estabilizó durante 45 minutos de inmersión en la solución de NaCl, dentro de la Jaula de Faraday.

Tabla 3-8 Parámetros de la Prueba electroquímica Polarización Potenciodinámica.

Potencial inicial [V]	-0,30
Potencial final [V]	0,40
Área de trabajo [cm²]	0,196
Tasa de escaneo [mV/s]	0,50
Tiempo de estabilización [min]	45

- **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Esta técnica consistió en aplicar un potencial eléctrico sobre el sistema recubrimiento/sustrato a diferentes frecuencias y medir la intensidad de corriente resultante que permitió determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos; al igual que en Polarización potenciodinámica, los potenciales de corrosión se estabilizaron durante 45 minutos en presencia de la solución electrolítica dentro de la Jaula de Faraday. Las

mediciones se tomaron durante 0 h, 24 h, 48 h, 72 h y 168 h. Los parámetros utilizados en EIS se muestran en la Tabla 3-9.

Tabla 3-9 Parámetros de la prueba electroquímica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Frecuencia inicial [MHz]	1,00
Frecuencia final [Hz]	0,01
Área de trabajo [cm²]	0,178
Voltaje AC [mV rms]	1
Puntos/década	10

4. Resultados y discusión

4.1 Composición química elemental

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) permitió el análisis semicuantitativo de la composición química de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante *HiPIMS*. La Tabla 4-1 muestra los porcentajes atómicos (% at.) y en peso (% wt.) de los elementos presentes en los recubrimientos. Los sistemas recubrimiento/sustrato fueron nombrados de acuerdo con el número de piezas de Ni colocadas sobre el blanco de Cr durante los procesos de depósito. De este modo, se tienen los siguientes sistemas: CrTiAlN, CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-3Ni, CrTiAlN-5Ni y CrTiAlN-9Ni.

En los espectros EDS estaban presentes tres elementos que no corresponden al recubrimiento en estudio: W, Co y O. Dado que la técnica EDS utiliza un haz de electrones incidentes con altas intensidades, es posible que las emisiones generadas estén influenciadas por el sustrato, por lo tanto, el wolframio (W) y el cobalto (Co) corresponden a la composición química del sustrato de metal duro K20. La presencia de oxígeno en los recubrimientos podría corresponder a impurezas en la superficie de los blancos, contaminación de las piezas de Ni utilizadas o a la manipulación posterior de los recubrimientos. [8] Sin embargo, es apropiado recordar que esta técnica no es favorable para elementos de bajo número atómico, como el oxígeno, por lo que sería necesario corroborar con otras técnicas de caracterización la estimación del contenido de oxígeno presente en los recubrimientos.

Tabla 4-1 Composición química elemental de los recubrimientos depositados por HiPIMS.

Recubrimiento	Composición química at. %							
	Cr	N	Al	Ti	Ni	W	Co	O
CrTiAlN-0Ni	28,36	47,66	11,56	5,33	0,00	1,68	0,67	4,73
CrTiAlN-1Ni	26,24	52,50	12,95	5,62	0,08	2,05	0,57	--
CrTiAlN-3Ni	22,50	49,21	13,90	6,51	0,55	2,06	0,80	4,46
CrTiAlN-5Ni	19,52	50,67	15,24	6,90	0,93	2,11	0,89	3,75
CrTiAlN-9Ni	14,20	53,01	14,71	6,86	1,27	3,46	1,24	5,25

Recubrimiento	Composición química wt. %							
	Cr	N	Al	Ti	Ni	W	Co	O
CrTiAlN-0Ni	47,05	18,78	8,78	8,14	0,00	9,87	1,27	2,42
CrTiAlN-1Ni	43,55	23,48	12,02	8,59	0,15	12,02	1,06	--
CrTiAlN-3Ni	38,04	22,41	12,19	10,13	1,05	12,33	1,52	2,32
CrTiAlN-5Ni	33,61	23,50	13,62	10,93	1,80	12,82	1,73	1,99
CrTiAlN-9Ni	24,01	24,15	12,91	10,68	2,43	20,71	2,38	2,73

En el depósito de recubrimientos mediante técnicas de sputtering, el *sputtering yield* es un parámetro importante que indica el número de átomos expulsados de un blanco por un ion de argón con una energía cinética de 600 eV, la energía típica del plasma de Ar. Aunque el Ni tiene un *sputtering yield* (1,5) mayor que los demás elementos presentes: Al (1,2), Cr (1,3) y Ti (0,6), el mayor porcentaje de Ni obtenido fue de apenas 1,27 % at. (2,43 % wt.) en el recubrimiento de CrTiAlN-9Ni.

Aunque la disminución de la tasa de deposición depende en gran medida del material objetivo, también depende de otros parámetros del proceso de depósito: presión de trabajo, intensidad del campo magnético, amplitud del pulso de corriente, longitud del pulso, entre otros. Se ha reportado que la tasa de deposición con HiPIMS suele ser menor que con otras técnicas de *sputtering*. La razón principal de la baja tasa corresponde a la atracción inversa de los iones de las especies pulverizadas hacia el objetivo del cátodo.

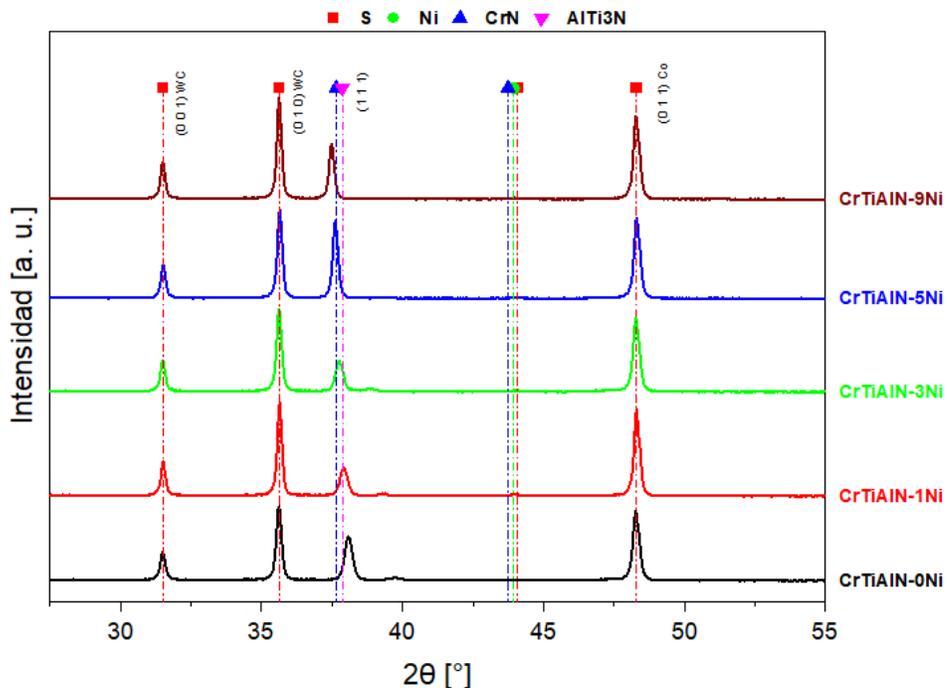
4.2 Estructura y fases cristalinas

La técnica de difracción de rayos X en la geometría Bragg-Bretano permitió establecer que la estructura presente en los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre los sustratos de metal duro K20 corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de tipo B1 asociada a una posible solución sólida de (Cr, Ti, Al)N. [4], [56] La Figura 4-1 muestra los espectros de difracción obtenidos para los recubrimientos denominados 0Ni, 1Ni, 3Ni, 5Ni y 9Ni por el número de piezas de Ni.

Los picos de difracción ubicados en los ángulos 2θ 37,62°, 44,07° y 63,87° están asociados a los planos cristalinos de la estructura cúbica del CrN (ICDD 98-062-6341) en las orientaciones preferenciales (111), (2 0 0) y (2 2 0). Los picos de difracción asociados a la estructura cúbica del AlN (ICDD 98-005-2642), que están ubicados en 2θ 37,87°, 44,01° y 63,99°, coinciden con los del CrN, por lo que cabe pensar que podría haberse formado solución sólida fcc de (Cr, Al, Ti)N durante el depósito. [4], [56]

Aunque los patrones de difracción de los recubrimientos depositados sobre metal duro K20 no muestran ningún pico relacionado con el Ni en fase metálica, fue posible detectarlos en los patrones de difracción de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable 316L (Ver Figura 4-1); estos espectros de difracción se obtuvieron mediante la técnica de DRX de haz rasante. En el ángulo 2θ 51,38° se observa la formación de un pequeño pico de difracción relacionado con el Ni (ICDD 98-004-1508), con una orientación preferencial de (2 0 0); este pico se hace ligeramente más fuerte con el aumento del contenido de Ni, lo que concuerda con las observaciones realizadas por Chuchan Sha et.al. Los espectros de difracción de los recubrimientos de CrAlNiN depositados mediante la técnica CFUMS (*Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering*) mostraron un pico asociado al Ni en el ángulo 2θ 52,00° como fase metálica en lugar del enlace Ni-N; al ser el Ni un elemento de poca afinidad para reaccionar con el nitrógeno, la formación de nitruros estables es difícil.[6]

Figura 4-2: Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*.

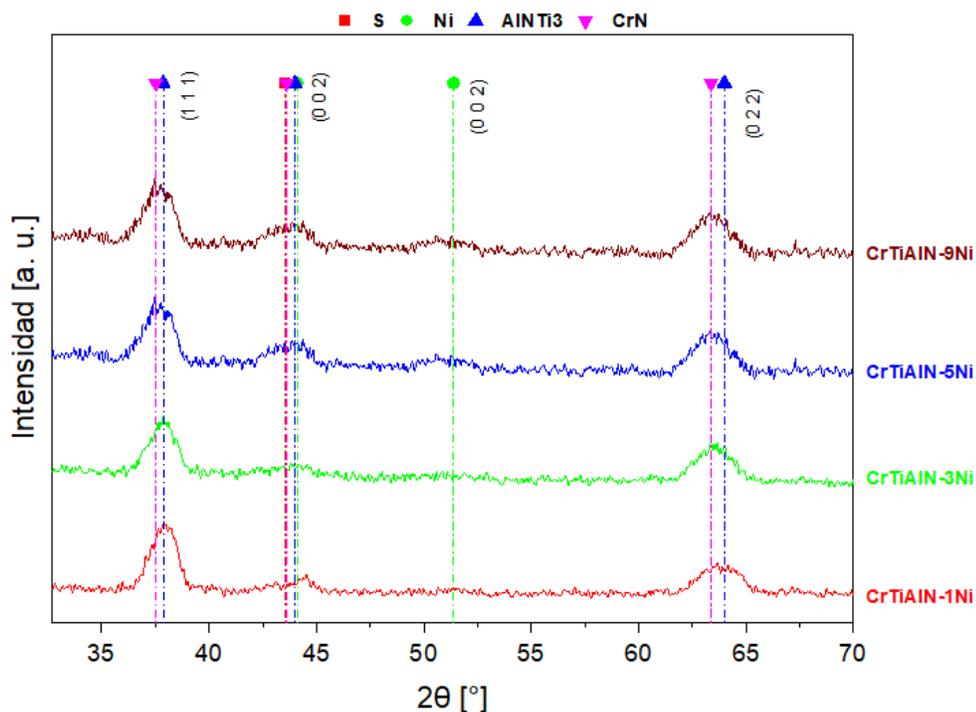


La adición de átomos de Ni y la baja temperatura de depósito favorecen la formación de una fase amorfa dentro de los recubrimientos; el Ni puede incorporarse en forma cristalina en una solución sólida cuando la temperatura del sustrato es superior a 600°C . [17] Esto explicaría el comportamiento amorfo presente en los ángulos pequeños de los espectros DRX de los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero inoxidable y la disminución de la intensidad del pico de difracción ubicado en 2θ $37,62^\circ$ a medida que aumenta la cantidad de Ni. Los átomos libres de Ni metálico favorecen la formación de una fase amorfa en los límites de las fases cerámicas. [8]

Además, en los patrones se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia ángulos 2θ más pequeños; los cambios en los picos de difracción pueden deberse a la sustitución de átomos más pequeños y a la introducción de tensiones residuales de compresión. [56],[57] Dado que los átomos de Ni ($R_a = 0,124$ nm) y de Al ($R_a = 0,143$ nm) son más pequeños que los átomos de Cr ($R_a = 0,166$ nm), es posible que los átomos de Cr en la red cristalina del CrN hayan sido sustituidos por átomos de Ni y Al, lo que produciría la reducción de la distancia entre los planos cristalinos (1 1 1). Los átomos de Ti ($R_a = 0,176$

nm) se ubicaron dentro de la red cristalina de forma intersticial, causando deformación y aumentando la distancia entre planos.

Figura 4-3 Espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre acero inoxidable 316L mediante la técnica *HiPIMS*.



Los tamaños de los cristalitas de los recubrimientos CrTiAlN-Ni se estimaron para los picos reflejados asociados a la fase CrTiAlN en la orientación preferencial (111), utilizando la ecuación de Scherrer (ver Ecuación 3.1). La Tabla 4-2 muestra los valores de tamaño de cristalito y los parámetros de red (a) para cada recubrimiento de acuerdo con el plano de difracción (1 1 1) asociado al recubrimiento de CrTiAlN.

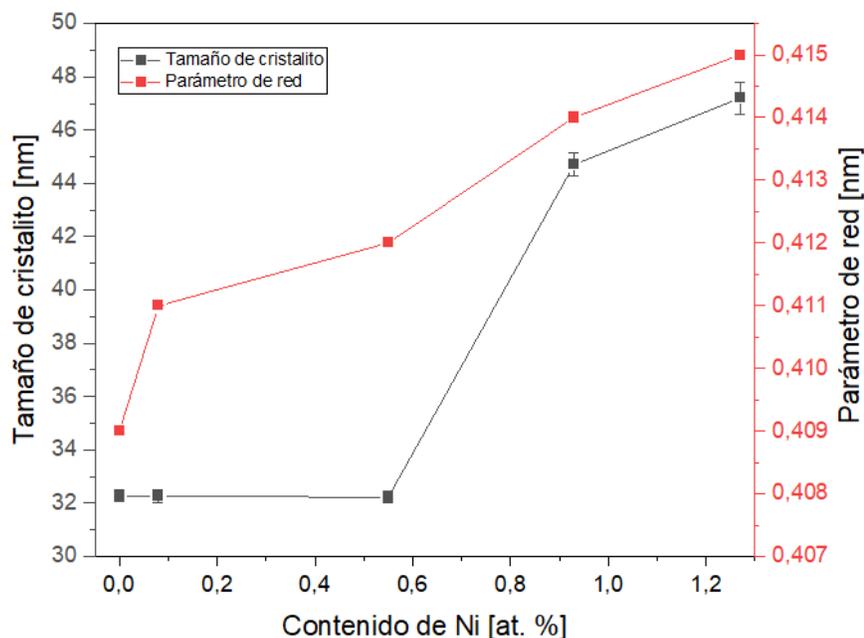
La gráfica del tamaño de los cristalitas en función de la variación de Ni (Figura 4-4) muestran que en los recubrimientos con bajo contenido de Ni (0,6 % at.) se observa que el tamaño de los cristalitas se mantiene igual y en contenidos más altos (>0,6 % at. de Ni) los tamaños aumentan considerablemente, pasan de 32,0 nm a 47,5 nm, por lo cual, se concluye que no hay un efecto de refinamiento de cristalito evidente. Aunque algunos investigadores han reportado que los recubrimientos cerámicos que contienen níquel tienen una tendencia a disminuir los tamaños de grano, hay investigaciones que muestran que la presencia de Ni mejora la densificación estructural del recubrimiento y disminuye la rugosidad superficial sin un efecto de refinamiento de cristalito, como es el caso de

Shuyong Tan, et al., quienes reportaron que el Ni no tuvo efecto de refinamiento de grano en los recubrimientos de CrNiN, pero sí favoreció la estructura densa y mejoró la suavidad de la superficie. Hay otras posibles razones que permiten obtener cristalitas más pequeños, entre ellas se puede establecer que el método de deposición y la estructura cristalina presente en los recubrimientos. [6]

Tabla 4-2 Tamaño de cristalitas y parámetro de red de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.

Recubrimiento	D [nm]	a [nm]
CrTiAlN-0Ni	32,270 ± 0,207	0,409 ± 2,524 x 10 ⁻⁷
CrTiAlN-1Ni	32,266 ± 0,245	0,411 ± 2,910 x 10 ⁻⁷
CrTiAlN-3Ni	32,221 ± 0,215	0,412 ± 2,603 x 10 ⁻⁷
CrTiAlN-5Ni	44,703 ± 0,421	0,414 ± 2,685 x 10 ⁻⁷
CrTiAlN-9Ni	47,205 ± 0,609	0,415 ± 2,609 x 10 ⁻⁷

Figura 4-5 Tamaño de cristalito y parámetro de red en función del contenido de níquel de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre K20 mediante la técnica *HiPIMS*.



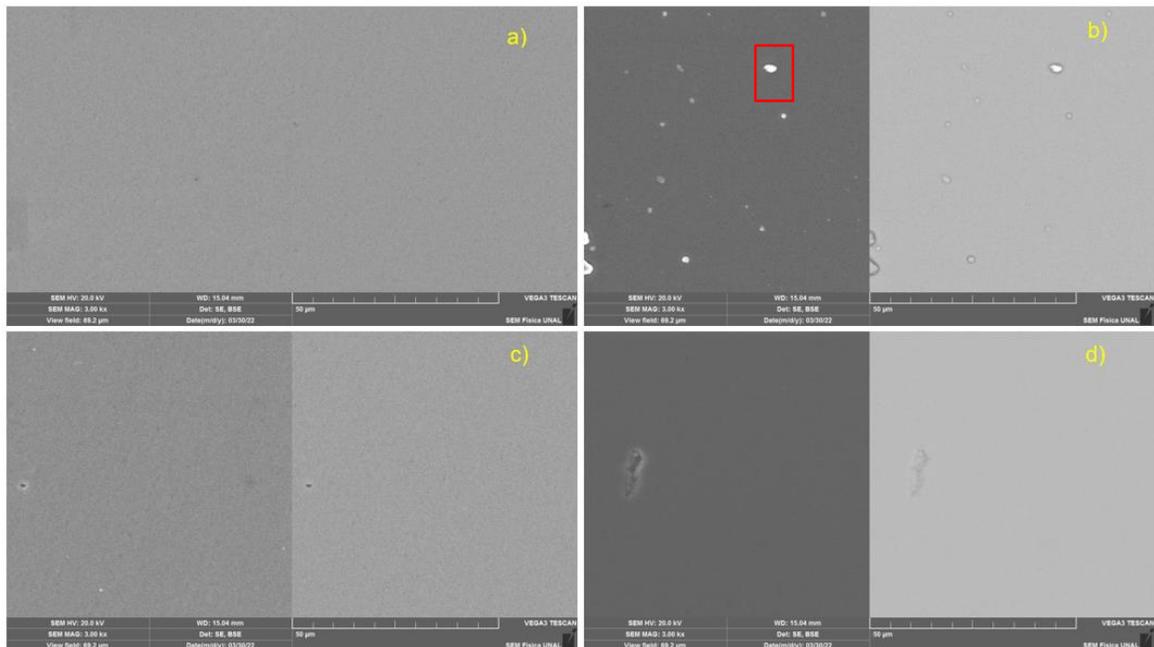
4.3 Morfología superficial

Las imágenes de la superficie de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 se obtuvieron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y se muestran en la Figura 4-4. Estas imágenes SEM son formadas por los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE) resultantes de la interacción del haz de electrones con la muestra.

En el caso del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni, se observan puntos claros y brillantes, y una superficie significativamente más uniforme. Los puntos brillantes en las imágenes SEM pueden estar relacionados con pendientes, crestas, incrustaciones de elementos más pesados, como el Ni (58,64 u), o con los bordes del recubrimiento, ya que en las regiones angulares hay mayores emisiones de electrones secundarios. También es útil analizar la imagen generada por los electrones primarios retrodispersados (BSE), ya que, si también hay puntos brillantes, es posible que estos puntos se deban a la presencia de fases de elementos más pesados (Z alto). En este caso, los puntos brillantes en la superficie el recubrimiento de CrTiAlN-3Ni corresponden a incrustaciones de Ni en la superficie del recubrimiento.

Para los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-5Ni y CrTiAlN-9Ni, se observan morfologías más suaves y homogéneas, con poca presencia de poros y rugosidades. En algunas de estas imágenes se pudieron observar pequeños trazos o líneas en un mismo sentido que pueden estar relacionadas con las líneas de pulido que se forman durante la preparación metalográfica del sustrato. Los recubrimientos de CrTiAlN-Ni con mayor contenido de Ni presentan una morfología superficial más suave y compacta, con poca presencia de poros, lo que concuerda con la investigación de los recubrimientos de CrNiN donde se observó que una estructura más densa mejora la suavidad de la superficie y consigue valores de rugosidad superficial más bajos. [6]

Figura 4-6 Imágenes SE y BSE obtenidas por SEM a una magnificación 3,00 kX de los recubrimientos CrTiAlN-Ni: a) CrTiAlN-1Ni, b) CrTiAlN-3Ni, c) CrTiAlN-5Ni y d) CrTiAl-9Ni.



El análisis de la morfología superficial permitió concluir que los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados mediante *HiPIMS* pueden tener una morfología superficial situada en la zona T del diagrama de Thornton (Ver Figura 4-7), que es una representación gráfica de la influencia de la presión y la temperatura de deposición sobre la morfología de los recubrimientos metálicos y cerámicos depositados mediante técnicas de PVD. Thornton describió la zona T como la morfología de transición entre las zonas 1 y 2. La morfología de esta zona tiene granos más finos pero una mayor presencia de defectos en comparación con la zona 1[47]. Será necesario analizar la morfología de sección transversal de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por *HiPIMS* para verificar que existe un crecimiento con apariencia de fibras asociado con la estructura de la zona T.

4.4 Propiedades mecánicas

4.4.1 Dureza

La nano-dureza (H) y el módulo elástico (E) de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre metal duro K20 se midieron mediante la técnica de nanoindentación. La

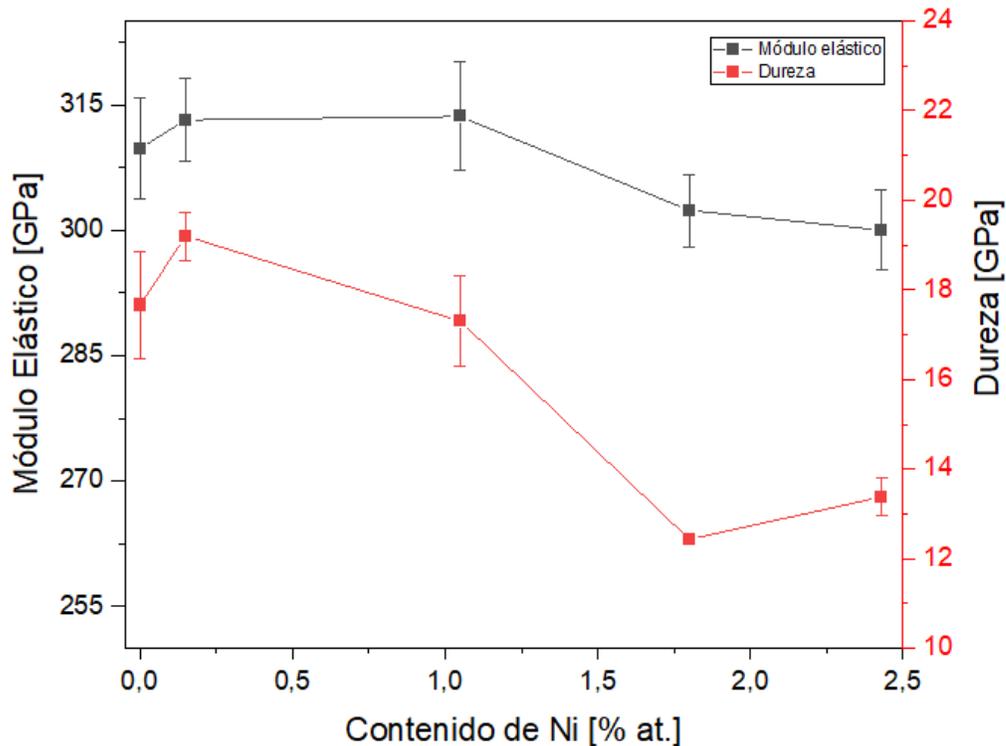
Tabla 4-3 muestra los valores obtenidos y las relaciones H/E y H^3/E^2 . La Figura 4-5 muestra las gráficas de dureza (GPa) y módulo elástico (GPa) en función del contenido de Ni (% at.).

La alta dureza de los recubrimientos es el resultado de la combinación del refinamiento de grano, la densificación y el bloqueo del deslizamiento del límite de grano. Algunas investigaciones sugieren que los granos nanocristalinos cubiertos por una fase amorfa de una o dos monocapas podrían tener un efecto de endurecimiento; sin embargo, hay que tener en cuenta que la cantidad de metal suave presente en los límites de grano disminuye la dureza. [58],[6] Zhe R., et al. reportaron que introducir una fase metálica dúctil, que incluye elementos como Ni, Cu y Ar, favorece el endurecimiento de los recubrimientos depositados.[59]

De acuerdo con las gráficas de dureza vs. contenido de Ni y módulo elástico vs. contenido de Ni, el recubrimiento de CrTiAlN presentó una dureza de $17,66 \pm 1,20$ GPa y un módulo elástico de $309,78 \pm 9,45$ GPa; al incorporar níquel (0,08 % at. de Ni) la dureza aumenta a $19,20 \pm 0,54$ GPa y el módulo elástico a $313,17 \pm 4,92$ GPa, pero al seguir aumentando el contenido de Ni estos valores disminuyen, llegando incluso a valores inferiores a los obtenidos en el recubrimiento base. Esta tendencia a la disminución de la dureza y del módulo elástico podría deberse a la baja resistencia a la deformación y al débil enlace químico de las fases metálicas presentes en comparación con los nitruros. La resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2), como medida de la resistencia a la fractura de los recubrimientos, también muestra una tendencia a disminuir con contenidos de Ni relativamente altos. La mejora de la dureza producto de la adición de 0,08 % at. de Ni en el recubrimiento de CrTiAlN-1Ni se debe posiblemente a la formación de una estructura densa y a la formación de la fase amorfa en los límites de los cristalitos de (Cr, Ti, Al)N; además, está asociada al leve refinamiento de grano que experimenta el recubrimiento.

En la gráfica de Dureza vs Contenido de Ni (Figura 4-5) se observa una tendencia a disminuir la dureza y el módulo elástico después de que el contenido Ni se excede de 0,08 % at. (0,15 % wt.); logrando el valor mínimo de dureza en el recubrimiento de CrTiAlN-5Ni (12,43 GPa con contenido de Ni de 0,93 % at.).

Figura 4-8 Módulo elástico y dureza de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*.



En un principio, esta tendencia podría explicarse por el ligero aumento de níquel en el recubrimiento, pero sería una explicación apresurada, ya que Shuyong Tan, et al. reportaron que cuando se dopa con bajo contenido de Ni (2,92 % at.), la dureza del recubrimiento de CrNiN depositado mediante la técnica de magnetrón *sputtering* RF mejora debido a la cobertura discontinua de la fase amorfa de Ni. [6] Por lo tanto, esta tendencia puede estar relacionada con la presencia de oxígeno en los recubrimientos de CrTiAlN-Ni más que con el aumento del contenido de Ni. S. Veprek et al. reportaron que la presencia de pequeñas impurezas de oxígeno en los recubrimientos puede provocar una disminución de su dureza; de este modo, reportaron que la dureza decrece bruscamente con la adición de oxígeno de 0 a 2% at. a los recubrimientos de Cr-Si-N y disminuye ligeramente con el aumento adicional de oxígeno por encima del 5 % at. [60], [61]

Tabla 4-3 Valores de Módulo Elástico, Dureza y relaciones H/E y H³/E² de los recubrimientos CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.

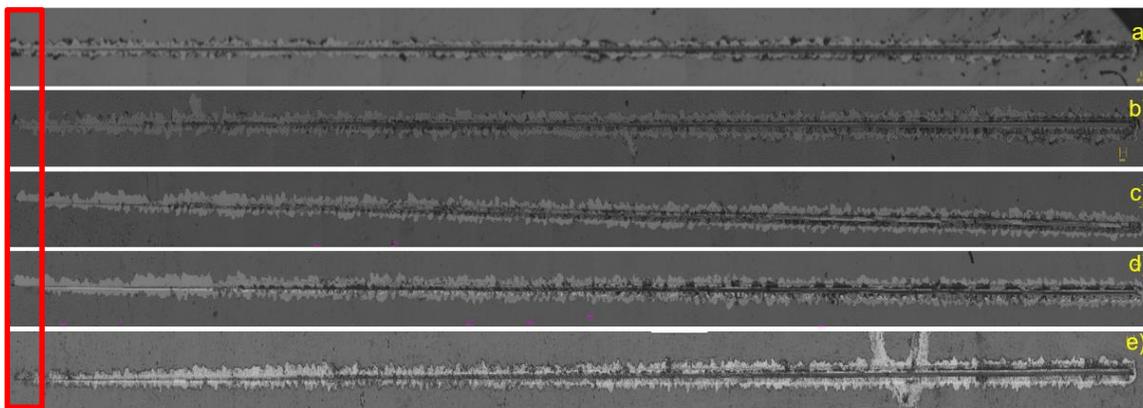
RECUBRIMIENTO	CONTENIDO DE Ni [% at.]	MÓDULO ELÁSTICO [GPa]	DUREZA [GPa]	H/E	H ³ /E ²
CrTiAlN-0Ni	0,00	309,78 ± 9,45	17,66 ± 1,20	0,0570	0,0574
CrTiAlN-1Ni	0,08	313,17 ± 4,92	19,20 ± 0,54	0,0613	0,0722
CrTiAlN-3Ni	0,55	313,60 ± 6,50	17,30 ± 1,00	0,0551	0,0526
CrTiAlN-5Ni	0,93	302,36 ± 4,34	12,43 ± 0,05	0,0411	0,0210
CrTiAlN-9Ni	1,27	300,00 ± 4,83	13,38 ± 0,43	0,0446	0,0266

A medida que aumenta el contenido de Ni hasta 0,93 % at. y 1,27 % at., se observa una disminución de los valores de dureza y módulo elástico, posiblemente relacionada con la presencia de una fase metálica altamente dúctil en los límites de grano y con el aumento del tamaño de los cristalitas, entre 44,03 nm y 47,205 nm, respectivamente.

4.4.2 Adherencia

Las huellas de rayado generadas durante las pruebas de *scratch* realizadas sobre los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustrato de carburo de tungsteno (K20) para determinar las fuerzas de adhesión de los sistemas recubrimiento/sustrato se analizaron mediante la técnica de microscopía óptica. Las imágenes de las huellas de rayado se muestran en la Figura 4-6. Todos los recubrimientos de CrTiAlN-Ni estudiados presentaron fallas severas, en las que dominaron los fenómenos de *gross spallation* y *recovery spallation*. Estos fenómenos se caracterizan por regiones de desprendimiento del recubrimiento del sustrato debido a la baja fuerza de adherencia entre ellos. En las imágenes de microscopio óptico los agrietamientos frágiles por tracción fueron difíciles de ver porque las fallas adhesivas se presentaron a unos pocos μm del inicio del movimiento del indentador.

Figura 4-9 Imágenes obtenidas con microscopía óptica de las huellas generadas durante las pruebas de Scratch de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*: a) CrTiAlN-0Ni, b) CrTiAlN-1Ni, c) CrTiAlN-3Ni, d) CrTiAlN-5Ni y e) CrTiAlN-9Ni

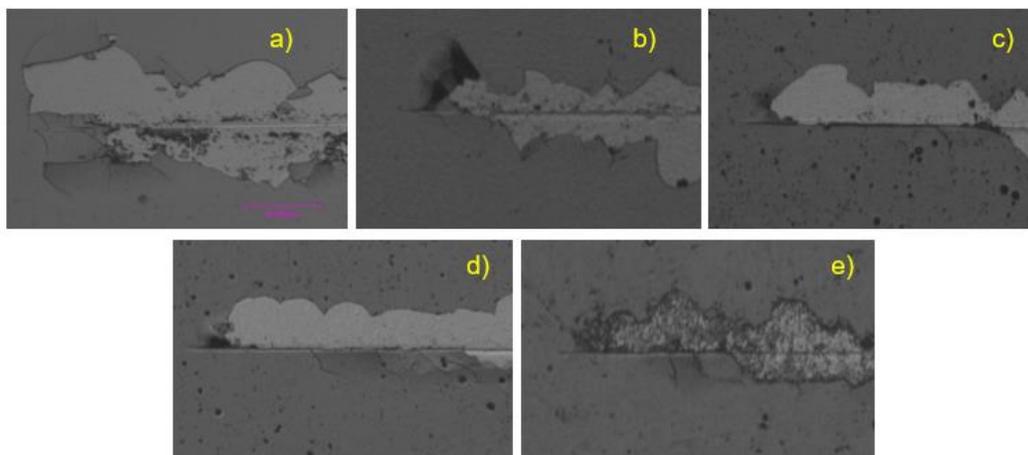


En la Figura 4-7 se muestran las imágenes amplificadas donde se pueden evidenciar los momentos en los que el recubrimiento comenzó a fallar por adherencia y ocurrió el desprendimiento. Debido a las fallas fueron severas y la delaminación fue casi que inmediata en todos los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustrato K20, no fue posible medir las cargas críticas de las huellas por medio de microscopía óptica tal como lo establece la norma ASTM C1624 – 05. Sin embargo, fue posible establecer de acuerdo con las micrografías que el agrietamiento de los recubrimientos se presenta aproximadamente a 5 N.

Aunque las investigaciones sobre recubrimientos depositados mediante *HiPIMS* sugieren un mejoramiento de la adherencia, en este caso, los recubrimientos presentan problemas de adhesión que pueden estar relacionados principalmente a la falta del voltaje bias durante los procesos de deposición, la ausencia de una capa intermedia y al deficiente pretratamiento utilizado, limpieza con plasma o descarga de arco catódico.

Un pretratamiento por *HiPIMS* permite mejorar la adherencia de los recubrimientos debido a que no se forman gotas adicionales y macropartículas en la interfase a comparación con el método de descarga de arco catódico.[62]

Figura 4-5: Micrografías ampliadas de las huellas de rayado de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*: a) CrTiAlN-0Ni, b) CrTiAlN-1Ni, c) CrTiAlN-3Ni, d) CrTiAlN-5Ni y e) CrTiAlN-9Ni.



4.5 Propiedades tribológicas

4.5.1 Desgaste

El comportamiento tribológico de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de carburo de tungsteno (metal duro K20) se evaluó mediante la prueba de *pin-on-disc* a temperatura ambiente. Primero, se determinaron los coeficientes de fricción presentados por los recubrimientos de CrTiAlN-Ni con diferentes contenidos de níquel; estos valores se muestran en la Figura 4-7. El recubrimiento de CrTiAlN-0Ni presentó el coeficiente más alto (0,392) y los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni y de CrTiAlN-9Ni presentaron los coeficientes más bajos (0,245 y 0,295, respectivamente). En la gráfica de COF (Figura 4-7) se observa que la introducción de un bajo contenido de níquel en el recubrimiento favorece la disminución del coeficiente; sin embargo, con contenidos superiores a 0,15 %wt. de Ni, los coeficientes de fricción aumentan significativamente hasta alcanzar un valor de 0,360, lo que ocurre en el recubrimiento de CrTiAlN-5Ni. Esta tendencia podría estar relacionada con la observada en la dureza de los recubrimientos, donde este recubrimiento presentó el menor valor de dureza (12,43 GPa); en este caso, el comportamiento mecánico podría explicar el coeficiente de fricción tan alto.

En el recubrimiento de CrTiAlN-1Ni se obtuvo un menor volumen de material removido ($0,00684 \text{ mm}^3$); mientras que en los recubrimientos de CrTiAlN-3Ni y CrTiAlN-5Ni los

volumenes fueron más altos, $0,00941 \text{ mm}^3$ y $0,011 \text{ mm}^3$, respectivamente, lo que podría indicar que al haber una mayor presencia de la fase amorfa y blanda producto del aumento del contenido Ni, el volumen de material desprendido aumenta y el comportamiento tribológico del recubrimiento nanoestructurado de CrTiAlN-Ni se compromete.

Segundo, se determinaron las tasas de desgaste de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni a partir de la anchura de las huellas de desgaste generadas durante los ensayos; en la Figura 4-9 se muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con el objetivo de medir estas longitudes. La gráfica de tasa de desgaste muestra su tendencia a disminuir con un ligero aumento del contenido de Ni. Esto es consistente con los valores correspondientes de dureza (H), módulo (E), H/E y H^3/E^2 de los recubrimientos, en los que un valor de dureza más alto implica una resistencia a la deformación plástica más alta, y un módulo relativamente más bajo permite que la carga aplicada se distribuya sobre un área más amplia. Las tasas de desgaste más bajas se presentaron en los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni ($1,42 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mN}$) y CrTiAlN-3Ni ($1,95 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mN}$).

Figura 4-10 Gráfica COF de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*.

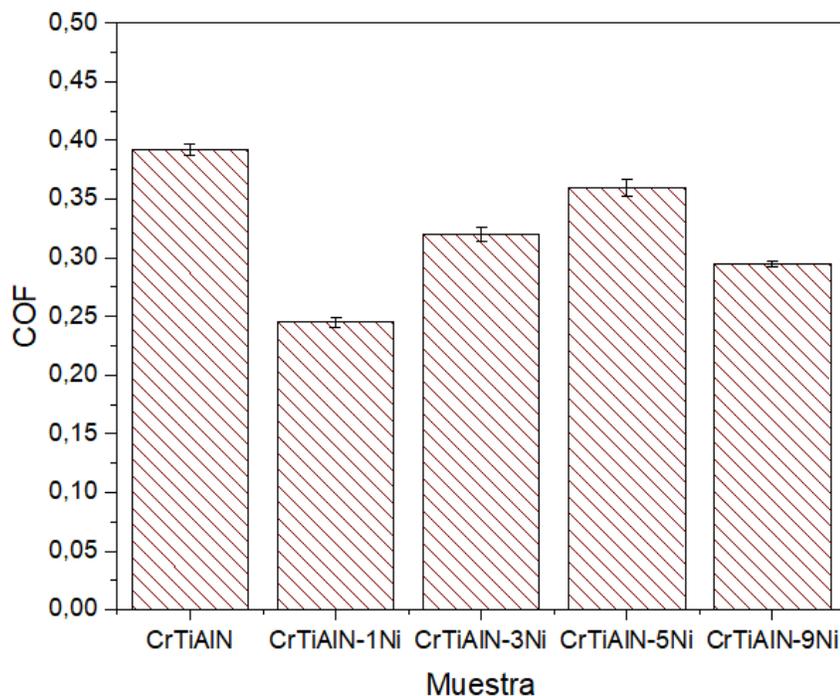


Figura 4-11 Gráfica de tasa de desgaste de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante la técnica *HiPIMS*.

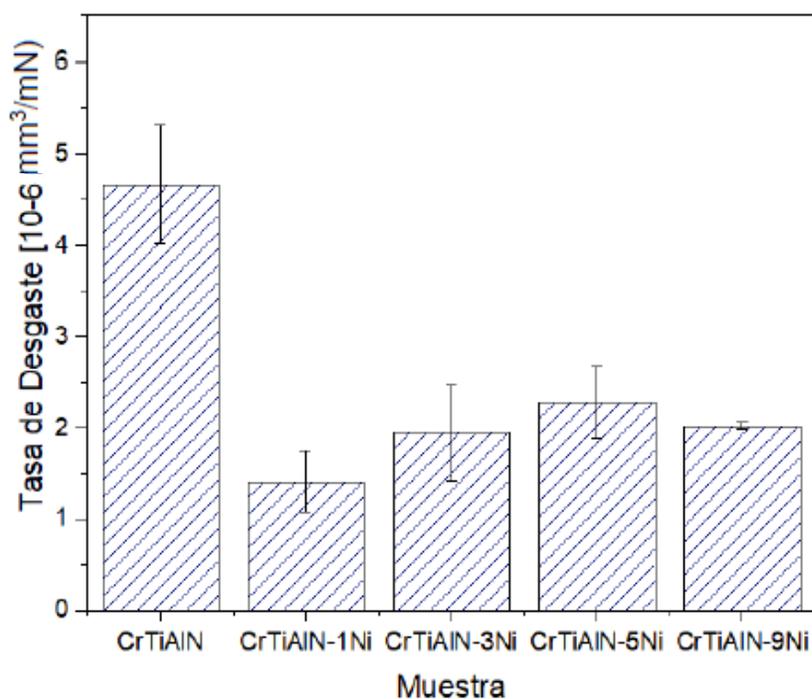


Figura 4-12 Huellas de desgaste obtenidas con microscopía óptica a 150x de los recubrimientos depositados sobre sustratos de metal duro K20 mediante *HiPIMS*: a) CrTiAlN-0Ni, b) CrTiAlN-1Ni, c) CrTiAlN-3Ni, d) CrTiAlN-5Ni y e) CrTiAlN-9Ni

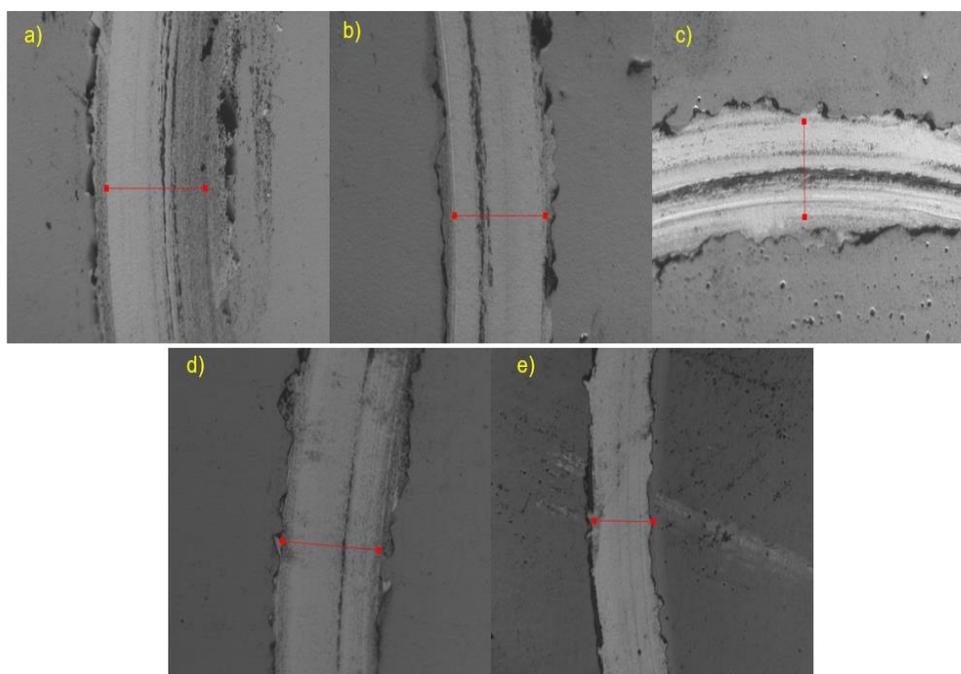
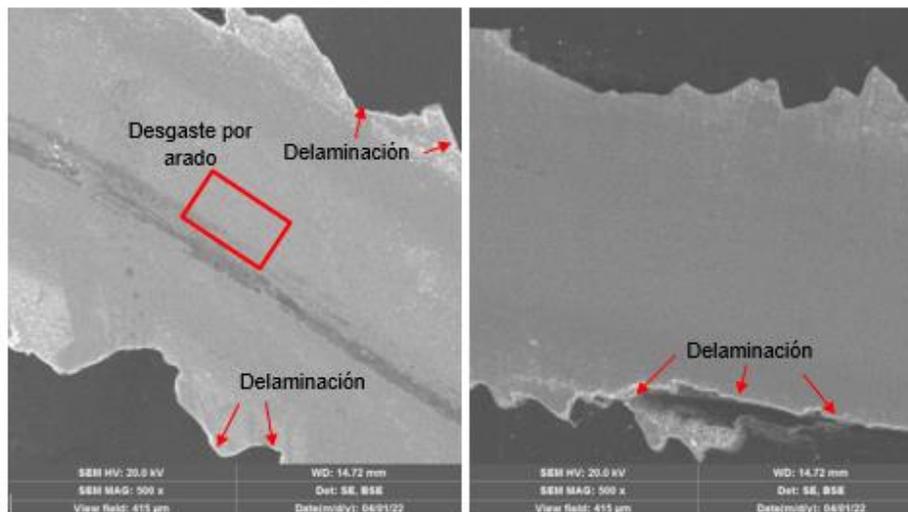


Figura 4-13 Imágenes SEM a 500x de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados sobre sustratos K20 mediante *HiPIMS*: a) CrTiAlN-1Ni y b) CrTiAlN-5Ni.



En la gráfica de tasa de desgaste es posible observar una tendencia a disminuir con un leve aumento del contenido de Ni, que es consistente con los valores correspondientes de dureza (H), módulo (E), H/E y H^3/E^2 de los recubrimientos, donde un valor de dureza más alto es responsable de la resistencia a la deformación plástica, y un módulo relativamente más bajo permite que la carga aplicada se distribuya en un área más amplia. Las menores tasa de desgaste se presentaron en los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni ($1,42 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mN}$) y CrTiAlN-3Ni ($1,95 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mN}$).

En las imágenes SEM de las huellas de desgaste de los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni y de CrTiAlN-5Ni es posible identificar que predominan los mecanismos de desgaste adhesivo y por arado en algunas zonas; en algunas regiones de la superficie se observa que el recubrimiento queda incrustado en las huellas de desgaste debido a la fricción del sistema recubrimiento/sustrato con el indentador. Además, es evidente que hay un desprendimiento severo del recubrimiento. Este desprendimiento estaría relacionado con la baja adherencia obtenida de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre el sustrato de metal duro K20 por *HiPIMS*.

4.6 Caracterización del comportamiento corrosivo

4.6.1 Polarización potenciodinámica

Los valores de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y de potencial de corrosión (E_{corr}) se determinaron a partir de las curvas electroquímicas obtenidas mediante la técnica de polarización potenciodinámica (PP) para el acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-0Ni, CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-3Ni, CrTiAlN-5Ni y CrTiAlN-9Ni estabilizados en una solución de NaCl al 3,5 % durante 1 hora. La estimación de I_{corr} se realizó mediante el ajuste lineal de las curvas utilizando la extrapolación de Tafel en el software Gamry Echem Analyst. Los valores obtenidos se indican en la Tabla 4-4 y las curvas de polarización se muestran en la figura 4-11.

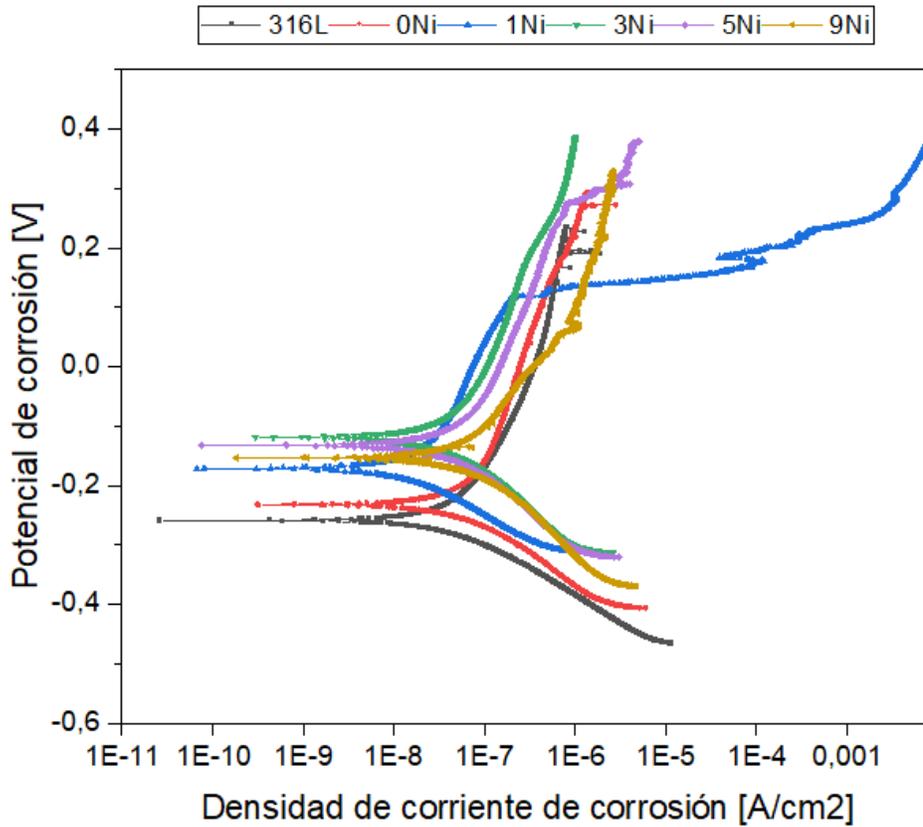
El acero inoxidable 316L presentó un potencial de corrosión de -259,0 mV y una densidad de corriente de corrosión de $0,057 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El análisis de las gráficas muestra que los potenciales de corrosión de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni son ligeramente más positivos que el potencial del sustrato. Termodinámicamente, un potencial de corrosión elevado indica una mayor inercia química y una mejor resistencia a la corrosión. [63] Por lo tanto, podría establecerse el siguiente orden de comportamiento frente a la corrosión: CrTiAlN-3Ni > CrTiAlN-5Ni > CrTiAlN-9Ni > CrTiAlN-1Ni > CrTiAlN-0Ni > 316L. Sin embargo, es necesario analizar las densidades de resistencia a la corrosión para concluir el efecto del níquel en el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento de CrTiAlN-Ni.

Las curvas de los recubrimientos no muestran un desplazamiento hacia la izquierda en el eje horizontal que supere la curva del sustrato, lo que significaría que los recubrimientos tienen una densidad de corriente de corrosión mayor que la del sustrato, es decir, una resistencia a la corrosión menor. Si sólo se comparan las curvas de los recubrimientos, se observa que aquellos que contienen Ni tienen una mayor resistencia a la corrosión que el recubrimiento de CrTiAlN-0Ni.

La Figura 4-12 muestra los cambios del potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de los recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni sobre sustratos de 316L en función del contenido de níquel. De acuerdo con la gráfica de E_{corr} , se obtienen potenciales de corrosión más nobles con contenidos bajos de níquel ($\leq 0,55$ % at. de Ni), con contenidos más altos el potencial toma valores más negativos; el recubrimiento de CrTiAlN-9Ni (1,27 at% de Ni) tuvo un potencial de -153,2 mV. Además,

se observa que con contenidos de níquel por encima de 0,08 at% y 0,55 at%, la densidad de corriente de corrosión aumenta lo que implica que la resistencia de corrosión disminuye.

Figura 4-14 Curvas electroquímicas de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni y del sustrato acero inoxidable 316L obtenidas mediante Polarización Potenciodinámica.



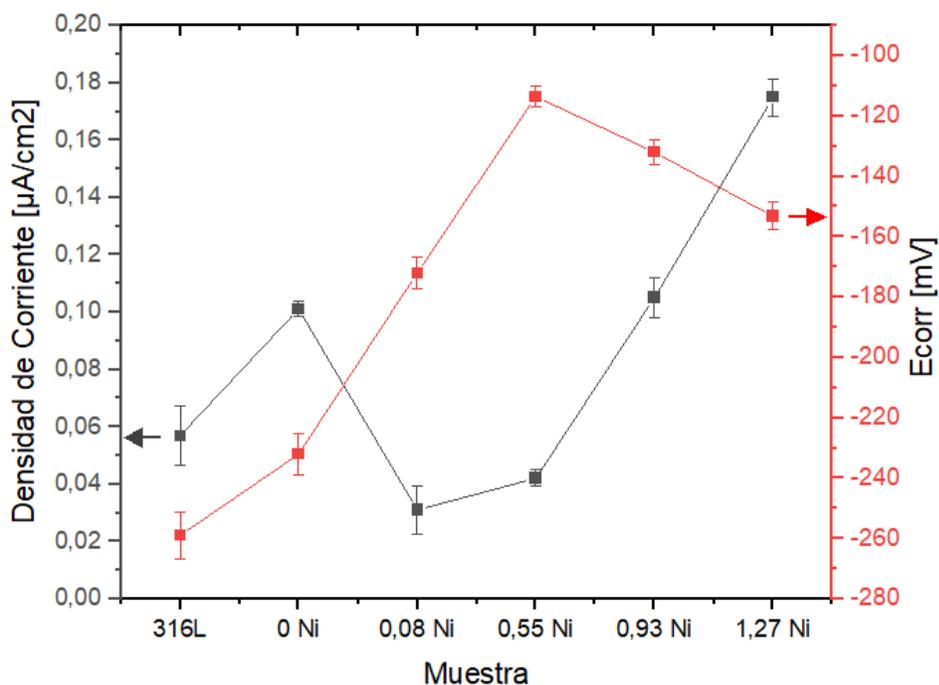
En la Tabla 4-4 también se muestran los valores de resistencia a la polarización de los recubrimientos, que fueron determinados de las curvas de polarización usando la siguiente ecuación: [64]

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 \cdot I_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, y β_a y β_c son las pendientes de Tafel catódico para las muestras, respectivamente.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 4-4, los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni y CrTiAlN-3Ni presentaron las resistencias a la polarización más altas llegando a alcanzar valores con órdenes de a la 6.

Figura 4-15 Densidad de corriente de corrosión y potencial de corrosión del sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.



El comportamiento pasivante observado en el recubrimiento de CrTiAlN-1Ni y su mayor resistencia a la polarización ($1,485 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$) indican que el recubrimiento con bajo contenido de Ni y alto contenido de Cr (0,08 % at. de Ni y 26,24 % at. de Cr) tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión, incluso superior al del acero inoxidable 316L. Esta mejora en el comportamiento frente a la corrosión electroquímica estaría asociada con la fase amorfa de Ni formada durante la deposición de los nitruros y con contenido alto de Cr presente en los recubrimientos. Algunas investigaciones describen que el níquel es un inhibidor de la corrosión y en películas delgadas favorece la formación de un material amorfo que reduce los caminos o defectos cristalinos para que la solución corrosiva no llegue al sustrato. Sin embargo, cuando se supera cierto contenido de níquel, se observa que la resistencia a la polarización de los recubrimientos disminuye a medida que los tamaños de cristalito aumentan.

Tabla 4-4 Parámetros de ajuste TAFEL de las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados por HiPIMS.

Muestra	β_A [V/década]	β_C [V/década]	I_{corr} [$\mu A/cm^2$]	E_{corr} [mV]	R_p [Ωcm^2]
Sustrato 316L	378,5e-3	106,7e-3	0,057	-259,00	6,349e5
CrTiAlN-0Ni	652,3e-3	134,4e-3	0,101	-232,00	4,797e5
CrTiAlN-1Ni	463,5e-3	137,3e-3	0,031	-172,00	1,486e6
CrTiAlN-3Ni	618,3e-3	174,8e-3	0,042	-113,60	1,411e6
CrTiAlN-5Ni	605,5e-3	193,2e-3	0,105	-132,00	6,065e5
CrTiAlN-9Ni	180,8e-3	135,8e-3	0,175	-153,20	1,927e5

4.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En los Anexo C, D y E se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para el sustrato de acero inoxidable 316L y para los recubrimientos de CrTiAlN-0Ni y CrTiAlN-3Ni depositados por *HiPIMS* después de las pruebas de EIS para 45 minutos, 24 horas, 48 horas, 72 horas y 168 horas de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5 %, respectivamente.

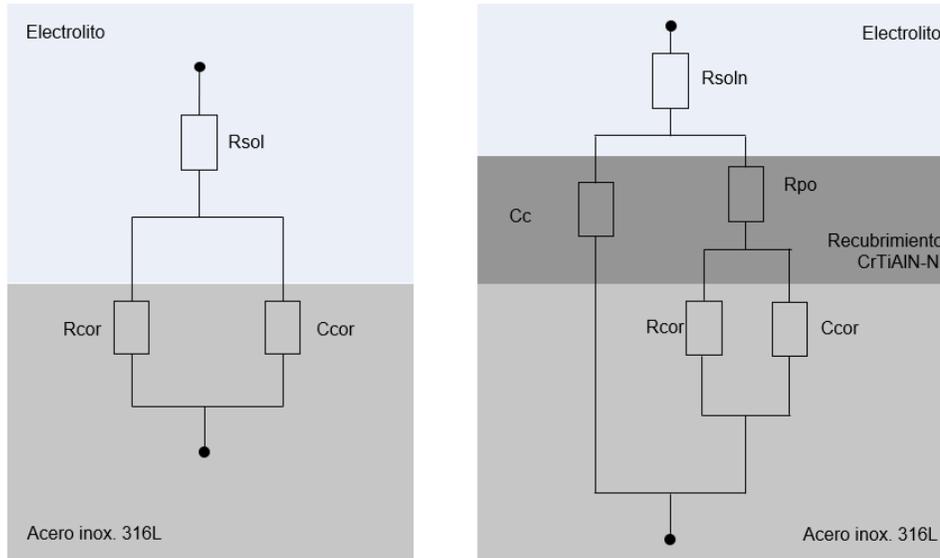
Tanto los espectros EIS de los recubrimientos como del sustrato se ajustaron a los circuitos eléctricos equivalentes mostrados en la Figura 4-13, donde R_s representa la resistencia de la solución entre los electrodos de trabajo y de referencia, CPE_1 es el elemento de fase constante del recubrimiento, R_{po} es la resistencia de poro del recubrimiento, R_{corr} es la resistencia de transferencia de carga y CPE_2 es el elemento de fase constante de la doble capa; se usaron elementos de fase constante en lugar de capacitores por la difusión presente en los espectros EIS y porque el ángulo obtenido en a altas frecuencias es menor a 90°[65], [66]. Además, de acuerdo con la literatura, los elementos de fase contante se utilizan cuando se sospecha la presencia de posibles rugosidades superficiales en el electrodo de trabajo. En la Tabla 4-5 se indican los valores calculados por medio del ajuste con los circuitos de las muestras analizadas: acero inoxidable 316L y recubrimientos de CrTiAlN-Ni, después de 45 minutos de inmersión.

Tabla 4-5 Resultados del ajuste de los espectros EIS para el sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositado sobre sustratos de 316L después de 45 minutos de inmersión en la solución electrolítica NaCl al 3,5%.

Muestra	R_{soln} [Ωcm^2]	R_{cor} [Ωcm^2]	R_{po} [Ωcm^2]	CPE ₁		CPE ₂		R_p [Ωcm^2]
				C_{cor}	n	C_c	n	
Sustrato 316L	21,92	8,39E+6	-	6,37E-6	0,90	-	-	8,39E+06
CrTiAlN-0Ni	19,90	7,04E+6	7,45E-8	1,74E-6	0,55	4,71E-7	0,94	7,04E+06
CrTiAlN-1Ni	17,82	5,16E+6	4,85E+3	2,93E-6	0,58	2,10E-6	0,87	5,16E+06
CrTiAlN-3Ni	19,86	6,34E+6	36,22	1,25E-6	0,47	2,16E-7	0,89	6,34E+06
CrTiAlN-5Ni	16,92	5,87E+6	59,86	3,07E-6	0,59	1,69E-6	0,92	5,87E+06
CrTiAlN-9Ni	17,71	1,43E+6	3,61E+3	2,69E-6	0,57	7,29E-6	0,85	1,43E+06

El sustrato de acero inoxidable 316L presentó un comportamiento característico de los aceros inoxidables austeníticos debido a que, después de 48 horas de inmersión en la solución electrolítica, la impedancia de los diagramas de Nyquist aumenta (Anexo-C); este comportamiento está relacionado con la alta resistencia a la polarización que presentan este tipo de aceros cuando son expuestos a ambientes corrosivos durante un periodo prolongado de tiempo, debido a que la velocidad de corrosión disminuye porque aumenta la pasividad de la película delgada con el tiempo. Con el diagrama de Bode del módulo de impedancia vs frecuencia (Anexo-C) es posible establecer que la impedancia presenta mayores valores a bajas frecuencias conforme aumenta el tiempo de inmersión en la solución electrolítica lo que se atribuye a la naturaleza pasivante del acero debido a que sobre su superficie se forma una capa protectora que impide la interacción del electrolito con el sustrato. Además, es posible observar que el acero inoxidable 316L es altamente capacitivo a altas frecuencias durante todos los tiempos de inmersión en la solución, y menos capacitivo a frecuencias medias-bajas, que pueden estar relacionadas a defectos de la capa protectora sobre su superficie [67] y en la gráfica del ángulo de fase es posible también observar que el ángulo es mayor conforme incrementa el tiempo de inmersión, indicando buena estabilidad y uniformidad de la capa protectora.

Figura 4-16 Esquema de circuito equivalente para el sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos 316L mediante la técnica *HiPIMS*.



En el diagrama de Nyquist (Figura 4-14) es posible observar que los recubrimientos que contienen níquel, específicamente los recubrimientos de CrTiAlN-1Ni y CrTiAlN-9Ni, tienen una impedancia mayor con respecto al recubrimiento base de CrTiAlN y una menor con respecto al sustrato. Este comportamiento no indicaría a priori una mejor respuesta al ambiente corrosivo comparado con el recubrimiento base, ya que, al aumentar el tiempo de inmersión (168 h), la impedancia disminuye, lo que sugiere que la capa protectora de óxido de Cr formada en este último recubrimiento es más estable a tiempos mayores de inmersión debido posiblemente a que en este recubrimiento el contenido de Cr es considerablemente mayor. Además, es posible pensar que la fase amorfa formada por el Ni metálico es menos estable a medida que aumenta el contenido de este elemento.

Figura 4-17 Diagrama de Nyquist de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre acero inoxidable 316L mediante *HiPIMS* y del sustrato 316L a 45 min y 168 h de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5%.

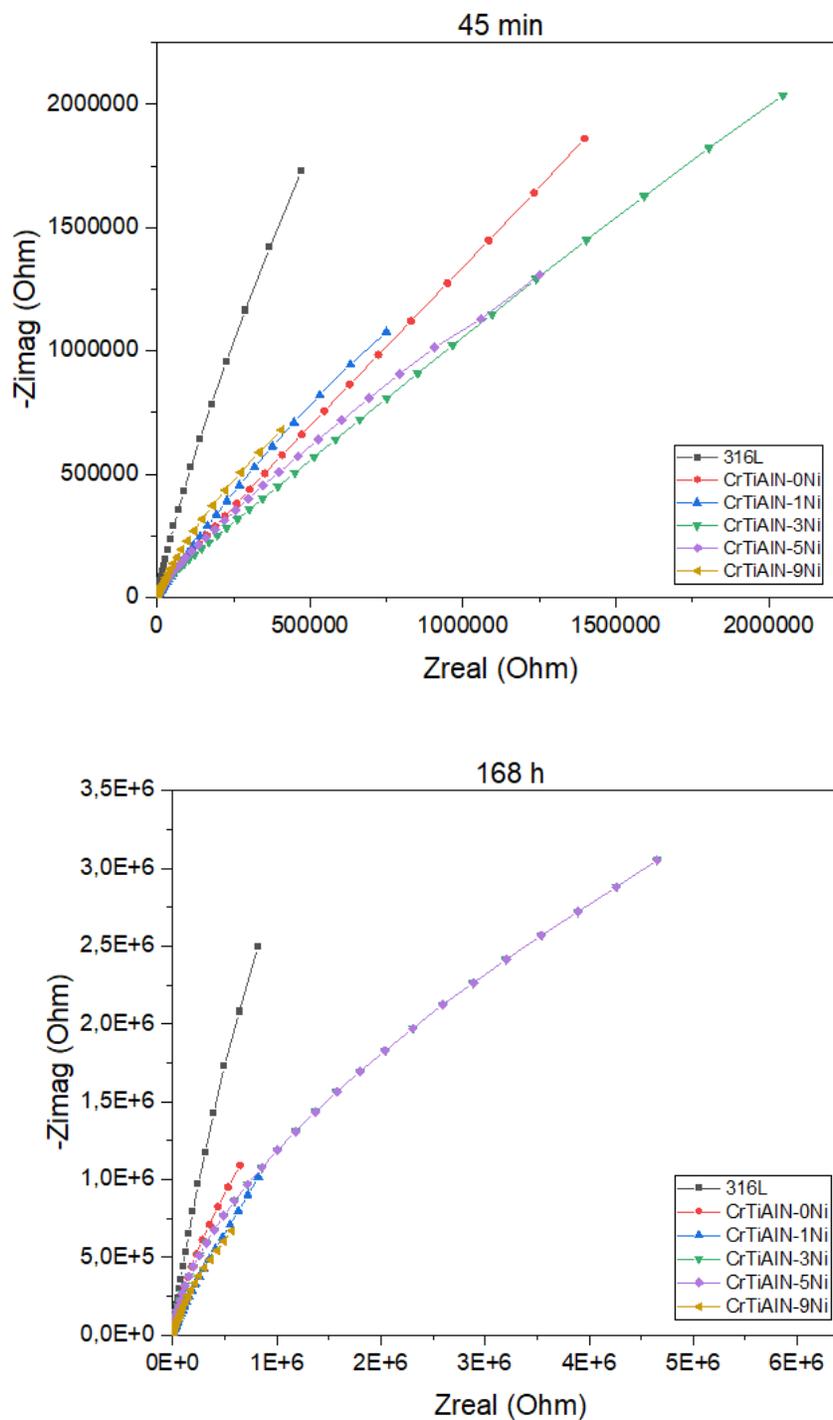


Figura 4-18 Diagrama de Bode (Log Zmod vs Log F) de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L por *HiPIMS* y del sustrato 316L a 45 minutos y 168 h de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5%.

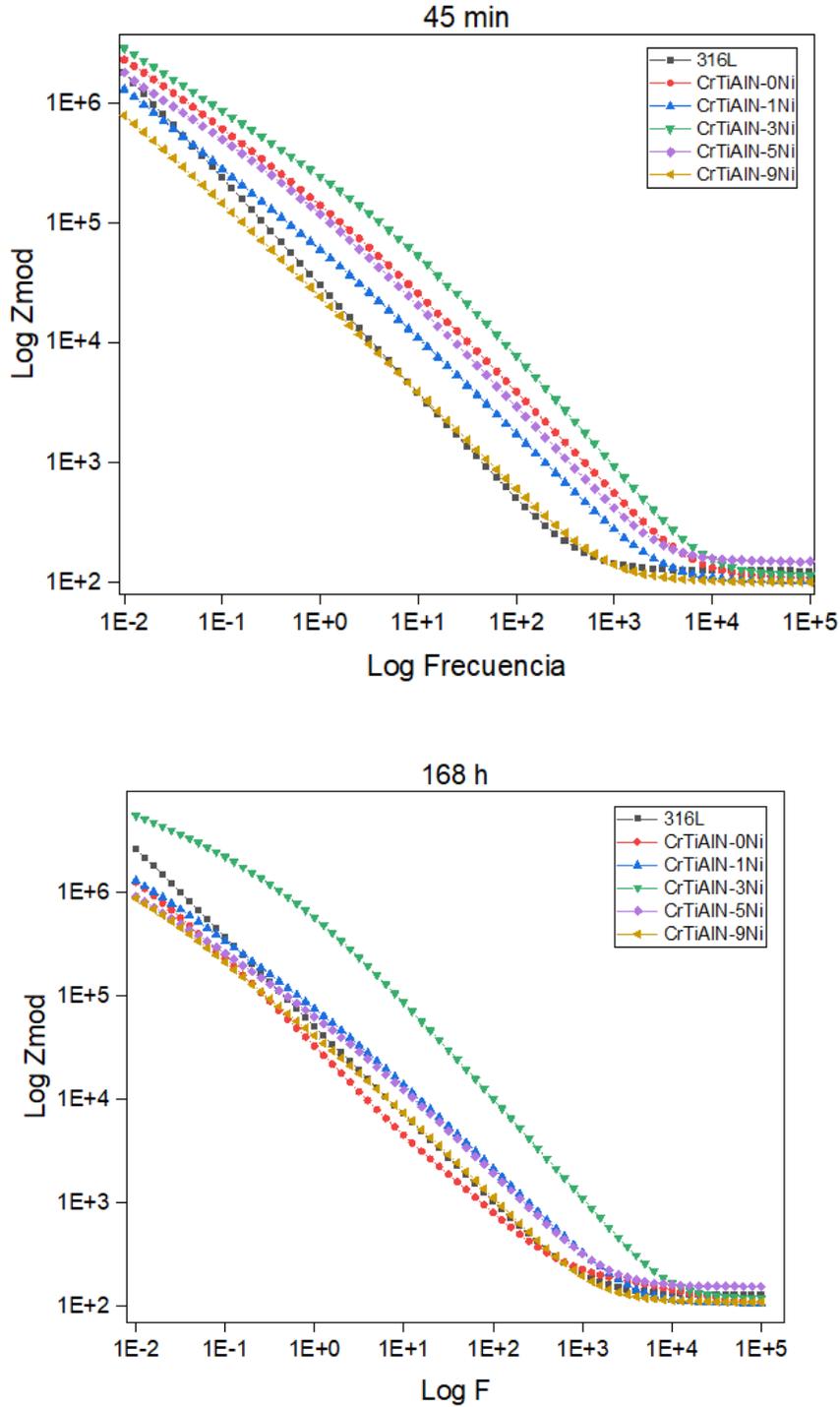
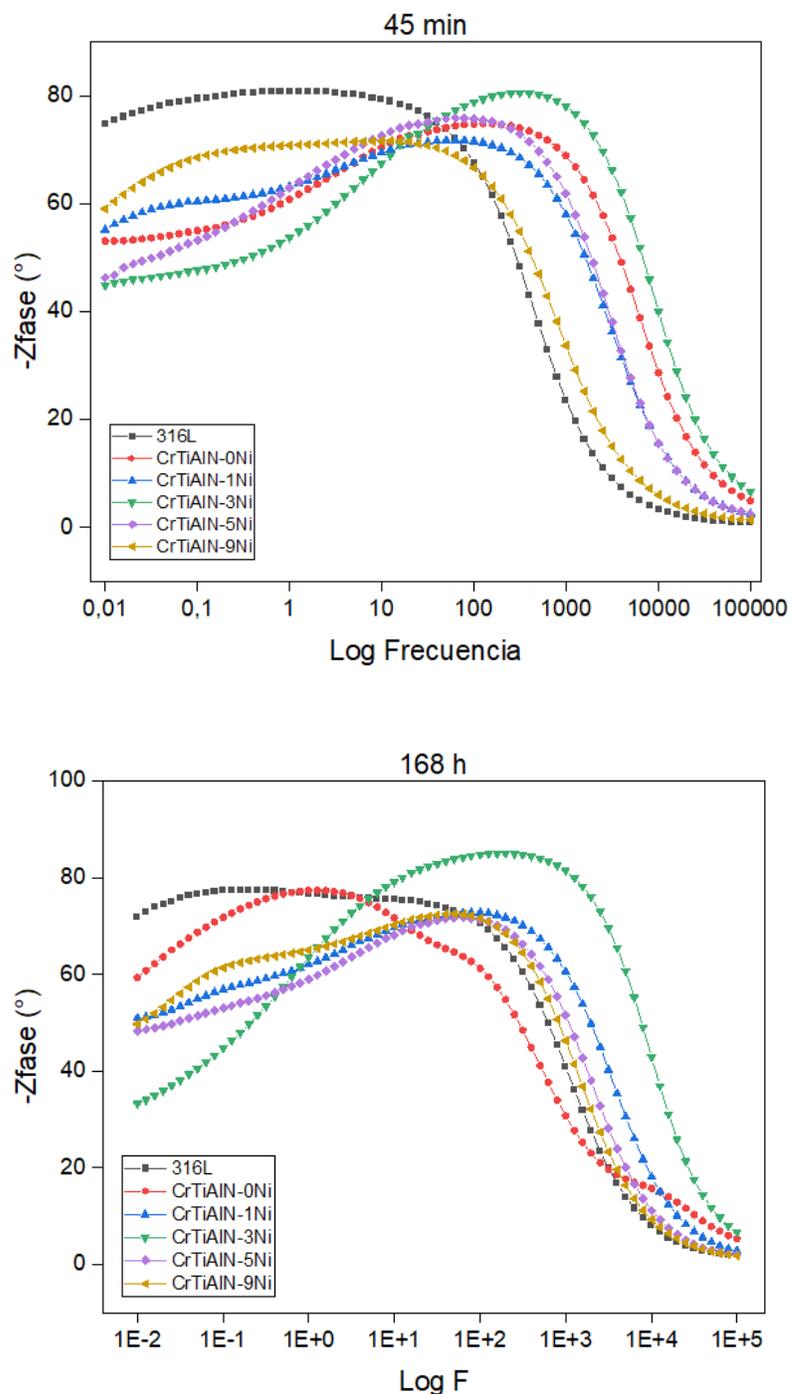


Figura 4-19 Diagrama de Bode ($-Z_{\text{fase}}$ vs Log F) de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L por *HiPIMS* y del sustrato 316L a 45 minutos y 168 h de inmersión en la solución electrolítica de NaCl al 3,5%.



En los diagramas de Bode de $\text{Log Z}_{\text{mod}}$ en función de Log F , a 45 minutos y 168 horas de inmersión en la solución, es posible identificar que la muestra con mayor impedancia a

bajas frecuencias es la que corresponde al recubrimiento de CrTiAlN-3Ni; esto sugiere que la capa protectora que se forma sobre su superficie tiene un comportamiento pasivante que impide la corrosión, por lo cual, se espera que sea el recubrimiento obtenido por *HiPIMS* con la mayor resistencia a la polarización. En los diagramas de Bode de $-Z_{\text{fase}}$ en función de $\text{Log } F$ se observa que, en ambos tiempos de inmersión en la solución electrolítica, la muestra de CrTiAlN-3Ni es el recubrimiento que presenta el mayor ángulo de fase, indicando que la superficie es más homogénea. La falta de homogeneidad se contribuye por la rugosidad y la porosidad de los recubrimientos. La presencia de pocos micro poros en los recubrimientos influye en la disminución de la capacitancia del recubrimiento y en el incremento de la resistencia de transferencia de carga de los poros. Aunque los valores obtenidos de C_c no muestran una tendencia que pueda relacionarse con el aumento del contenido de níquel, el recubrimiento de CrTiAlN-3Ni tuvo el menor valor de C_c ($2,16E-7$ u.)

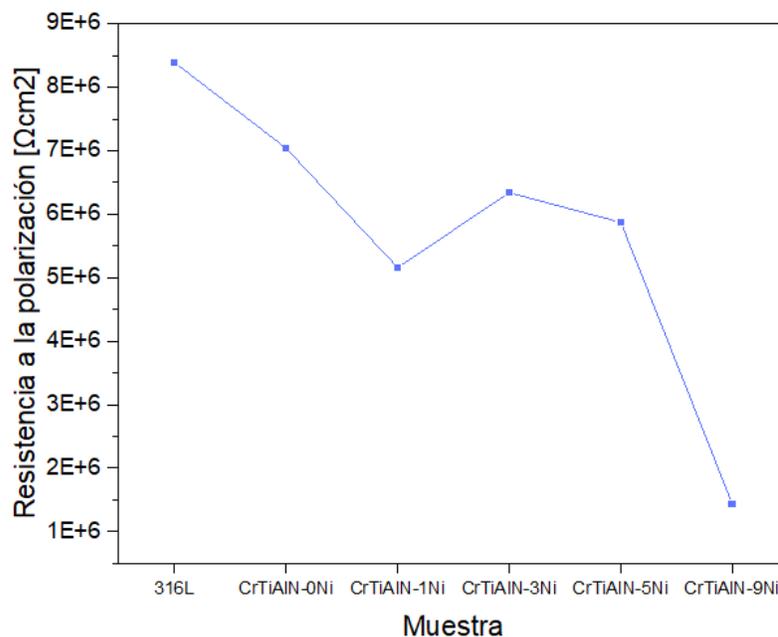
En el Anexo E se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni en sus diferentes tiempos de inmersión. Comparando estos espectros es posible observar que la capa protectora que se forma en la superficie de este recubrimiento tiene buena estabilidad, con algunos defectos superficiales.

De acuerdo con los datos indicados en la Tabla 4-4, los elementos de fase constante CEP_2 de los sistemas estudiados tuvieron valores de n cercanos a 1,0 lo que indicaría que actuaron como capacitor; un capacitor ideal se caracteriza cuando $n \rightarrow 1$, un resistor cuando $n \rightarrow 0$, un elemento de Warburg semi infinito cuando $n \rightarrow 1/2$ y un inductor cuando $n \rightarrow -1$. Mientras que los elementos de fase constante CPE_1 tuvieron valores de n bajos, en su mayoría cercanos a 0,5; esta variación estaría asociada a que los valores n para el CPE de un recubrimiento no permanecen constantes en el tiempo.

La resistencia a la polarización, R_p , de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni y del sustrato se determinó sumando los valores de las resistencias R_{soln} , R_{po} y R_{cor} de los circuitos eléctricos equivalentes establecidos. En la Figura 4-17, se observa que, aunque en un primer momento el añadir Ni en el recubrimiento de CrTiAlN no sugiere un mejoramiento en el comportamiento a la corrosión sino por el contrario una disminución debido a la capa protectora formada por el alto contenido de Cr en el recubrimiento base, en el recubrimiento de CrTiAlN-3Ni la resistencia a la polarización aumenta y disminuye considerablemente al

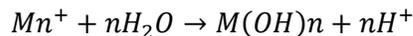
tener contenido de Ni superior a 2,67% wt. Con lo cual se concluye que la fase formada por el Ni metálico favorece las propiedades del nitruro, pero en presencia de una mayor fase amorfa y blanda en los límites de grano facilita la corrosión.

Figura 4-20 Resistencia a la polarización del sustrato acero inoxidable 316L y los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos 316L mediante la técnica *HiPIMS*.



4.6.3 Mecanismos de corrosión

Los mecanismos de corrosión se pueden describir utilizando las reacciones de corrosión que se producen con los elementos de las muestras analizadas. El proceso de corrosión está relacionado con las reacciones de reducción que tienen lugar entre los aniones de la solución electrolítica utilizada en las pruebas electroquímicas para simular ambientes corrosivos y los iones metálicos del material, como: Cr, Ti, Al, y Fe. Las energías libres de Gibbs G deben ser negativas para que se produzcan las reacciones de manera espontánea. Para esta investigación se empleó una solución de cloruro de sodio, que hizo que los iones metálicos Mn^+ (Cr, Ti, Al, Ni y Fe) de los recubrimientos y del sustrato reaccionaran con los iones $(OH)^-$ del agua de la solución para formar hidróxidos de la siguiente forma:



La reacción de los compuestos metálicos es posible siempre que se encuentren en forma de cationes, en estado ionizado.[67] Las posibles reacciones que tienen lugar en presencia de aniones son las correspondientes a la ionización de la sal en presencia de agua:



Tabla 4-6 Composición química elemental de la superficie de las muestras depositadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L después de las pruebas electroquímicas.

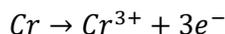
Después de la Prueba Polarización potenciodinámica									
Recubrimiento	Composición química at. %								
	Cr	N	Na	Cl	Al	Ti	Fe	O	Ni
CrTiAlN-0Ni	10,00	25,71	30,41	16,48	4,34	1,79	7,34	2,12	1,41
CrTiAlN-3Ni	18,49	40,58	6,70	2,91	11,45	4,89	3,76	3,16	1,05
CrTiAlN-5Ni	19,68	43,79	0,10	-	14,96	6,06	5,20	3,10	1,82

Después de las pruebas de Espectroscopía de impedancia electroquímica									
Recubrimiento	Composición química at. %								
	Cr	N	Na	Cl	Al	Ti	Fe	O	Ni
CrTiAlN-1Ni	18,89	36,40	17,45	7,95	8,96	3,91	2,93	2,94	0,57
CrTiAlN-5Ni	14,20	41,29	10,95	7,94	10,03	4,51	4,42	2,60	1,39
CrTiAlN-9Ni	13,64	19,97	8,28	4,66	13,22	9,25	13,09	3,72	2,16

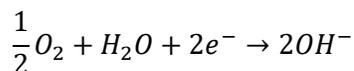
Los fenómenos de corrosión identificados corresponden a corrosión uniforme con áreas de picaduras; estos fenómenos se identificaron mediante las técnicas SEM e interferometría IR que se realizaron en las muestras: CrTiAlN-0Ni, CrTiAlN-3Ni y CrTiAlN-5Ni, después de las pruebas PP (Anexo F), y las muestras: CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-5Ni y CrTiAlN-9Ni, después de las pruebas EIS (Anexo G). En las imágenes de interferometría IR se evidenciaron zonas de delaminación (desprendimiento del recubrimiento) y poros asociados al *pitting*. Los productos de corrosión observados con las imágenes SEM presentan estructuras bastante regulares con dimensiones de aproximadamente $7,31 \mu m$ x $111,33 \mu m$, y se ubican sobre las picaduras; en la Tabla 4-6, se indica la composición química elemental de las zonas corroídas de los recubrimientos.

El proceso de *pitting* ocurre principalmente por la cantidad de defectos superficiales presentes en la capa pasiva, como: grietas, fisuras y/o poros; estos defectos permiten que los iones de la solución electrolítica atraviesan hasta llegar a la muestra estudiada.

Debido a que la solución electrolítica utilizada contiene cloruros que promueven la corrosión por picadura debido a que se desarrolla un potencial crítico de picaduras que es suficiente para desplazar el oxígeno de la capa protectora de óxido. De esta manera, los iones de Cl^- debilitan la película pasiva formada en la superficie y penetran formando así un producto de corrosión soluble. El primer paso para la generación de picaduras está asociado a la formación de regiones anódicas que causan la desintegración de la película protectora; la superficie pasivada actúa como un cátodo. La reacción anódica, donde ocurre la disolución del cromo, que es el elemento en mayor cantidad obtenido, se presenta de la siguiente forma: [67]



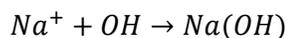
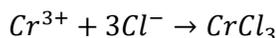
Los electrones generados en el ánodo fluyen hacia el cátodo y generan la siguiente reacción:



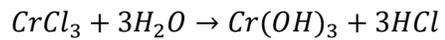
La disolución continua del recubrimiento da como resultado que el electrolito que se encuentra en el poro gane carga positiva, mientras que el electrolito que rodea la picadura se cargue negativamente. Se asume que las sales, como el NaCl del electrolito, se disocian por ionización en presencia de agua, por lo que se tiene que:



Además, se generan las siguientes reacciones:



La neutralización de las cargas se da por los iones negativos. Las cargas positivas también se mantienen neutralizadas por los iones hidroxilo a través del proceso de hidrólisis. De esta manera, la picadura cargada positivamente atrae iones negativos de cloro, lo que incrementa la acidez del electrolito. Por último, se tienen la siguiente reacción:



Los cloruros producto de la disociación del ácido clorhídrico regresan a la semicelda aniónica y reinician el proceso hasta que se perfora el recubrimiento. Debido a que los recubrimientos de CrTiAlN-Ni depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante *HiPIMS* presentaron altos contenidos de cromo se favoreció que los recubrimientos promovieran una distribución general de la corrosión, ya que es un elemento con buenas propiedades frente a la corrosión localizada en presencia de iones de cloro.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- Se depositaron recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni con diferentes contenidos de níquel (Ni) mediante la técnica de depósito *High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)*; la variación se realizó empleando piezas pequeñas de este material sobre el blanco de cromo (Cr). Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L, metal duro K20, silicio con orientación (100) y vidrio. Los sistemas recubrimiento/sustrato fueron denominados según el número de piezas de Ni utilizadas en los procesos de depósito, por lo cual, se tienen los siguientes sistemas: CrTiAlN-0Ni, CrTiAlN-1Ni, CrTiAlN-3Ni, CrTiAlN-5Ni y CrTiAlN-9Ni.
- Se caracterizaron las propiedades y comportamientos de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni. La técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) permitió determinar que el porcentaje más alto de Ni fue de 2,43 % wt. en el recubrimiento de CrTiAlN-9Ni; la poca variación obtenida del material podría estar relacionado con la pequeña tasa de deposición de la técnica *HiPIMS* comparada con otras técnicas de *sputtering*. El análisis de la morfología superficial permitió concluir que los recubrimientos podrían presentar una superficie ubicada en la zona T del diagrama de Thornton, con una estructura más densa y uniforme. La mejora de la dureza producto de la adición de 0,08 % at. de Ni en el recubrimiento de CrTiAlN-1Ni se debe posiblemente a la formación de una estructura densa y a la formación de la fase amorfa en los límites de los cristalitos de la fase cerámica (Cr, Ti, Al)N. En las pruebas de rayado, las fallas fueron severas y la delaminación fue casi que inmediata en todos los recubrimientos, el agrietamiento se presentó aproximadamente a 5

- newton (N). Aunque las investigaciones de *HiPIMS* sugieren un mejoramiento de la adherencia, en este caso, los recubrimientos presentan problemas de adhesión relacionados principalmente a la falta del voltaje bias durante los procesos de deposición, la ausencia de una capa intermedia y al deficiente pretratamiento utilizado, limpieza con plasma o descarga de arco catódico.
- El comportamiento tribológico de los recubrimientos de CrTiAlN-Ni fue estudiado en términos de las tasas de desgaste y los coeficientes de fricción, que fueron obtenidas con las pruebas de pin on disc. La incorporación de poco contenido de Ni en el recubrimiento influyó significativamente en el desempeño tribológico y las propiedades mecánicas de los recubrimientos. Los fenómenos de corrosión identificados después de las pruebas de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica, corresponden a corrosión uniforme con áreas de picaduras. El comportamiento pasivante observado en el recubrimiento de CrTiAlN-1Ni y su mayor resistencia a la polarización ($1,485 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$) indican que el recubrimiento con bajo contenido de Ni y alto contenido de Cr (0,08 % at. de Ni y 26,24 % at. de Cr) tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión, incluso mejor al del acero inoxidable 316L. Esta mejora en el comportamiento frente a la corrosión electroquímica estaría asociada con la fase blanda formada por el Ni libre durante la deposición de los nitruros.

5.2 Recomendaciones

- De acuerdo con los resultados obtenidos, se considera importante recomendar el uso de un sistema *co-sputtering* con un blanco de Ni por separado para garantizar una mejor deposición de este elemento en los recubrimientos. Se sugiere emplear en los procesos por *HiPIMS* un paso previo de limpieza y el uso del voltaje BIAS para mejorar la adherencia de los sistemas.
- Adicionalmente se sugiere realizar otras técnicas de caracterización que permitan determinar y evaluar los comportamientos magnéticos, eléctricos, ópticos, etc., con el fin de establecer un efecto más amplio del níquel en los recubrimientos nanoestructurados de CrTiAlN-Ni.

A. Anexo: Revisión de artículos para determinar las condiciones de depósito

Tabla 5-1 Revisión de artículos para determinar condiciones de depósito

AUTOR Y AÑO	NOMBRE	DESCRIPCIÓN	CONDICIONES DE DEPÓSITO
Estrella Borja-G. & Jhon Jairo Olaya-F (2018)	A microstructural and corrosion resistance study of (Zr, Si, Ti)N-Ni coatings produced through co-sputtering	Recubrimientos de (Zr, Si, Ti)N-Ni depositados sobre sustratos de Ti6Al4V mediante la técnica de <i>co-sputtering reactivo</i> Estudio de la influencia del contenido de Ni en las propiedades estructurales y anticorrosivas	Rotación de los sustratos: 10 rpm Potencia del objetivo Zr: 200 W (Fuente DC pulsada) Potencia del objetivo Ti ₅ Si ₂ : 170 W (Fuente RF) Flujo de Ar: 14 sccm Flujo de N ₂ : 2 sccm Presión de trabajo: 4 x 10 ⁻³ mbar Tiempo de depósito: 80 min
R. Machuzen, et. Al. (2009)	Stress and texture in HiPIMS TiN thin films	Películas de TiN depositadas con espesores entre 0,013 μm y 0,3 μm por la técnica de deposición HiPIMS sobre sustratos de silicio.	Presión base: 4 x 10 ⁻⁴ Pa Temperatura: 450 °C Voltaje de polarización: -350 V Flujo de Ar: 55 sccm Flujo de nitrógeno se ajustó para mantener una presión parcial constante de P _{N₂} de 0,2 Pa. Presión de trabajo: 0,4 Pa Potencia promedio: 0.24 kW Pico de potencia: 20 kW a un pico de corriente de 30 A. Corriente promedio del objetivo: 0,36 A Voltaje aplicado al objetivo: 670 V Pulso de potencia: 120 μs Frecuencia de pulso: 200 Hz

Tabla 5-1 (Continuación)

AUTOR Y AÑO	NOMBRE	DESCRIPCIÓN	CONDICIONES DE DEPÓSITO
Claudio Badini, et. al (2016)	Thermal Shock and Oxidation Behavior of HiPIMS TiAlN coatings grown on Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallic alloy	Recubrimientos de TiAlN depositados mediante la técnica <i>HiPIMS</i> sobre sustratos de aleación Ti-48Al-2Cr-2Nb	Potencia catódica media: 1000 W Densidad de potencia catódica media: 12,5 W/cm ² Longitud de pulso: 25 μ s Frecuencia: 500 Hz Mezcla de gases Ar y N ₂ (50 %) Presión de trabajo: 1 x 10 ⁻² mbar Voltaje de polarización: -50 V Tiempo de depósito: 180 min
Cheng-Hsun H., et. al. (2010)	Bias effects on the tribological behavior of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings on AISI 304 stainless Steel	Recubrimientos de CrTiAlN depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 por medio la técnica de evaporación por arco catódico (CAE) variando el voltaje de polarización del sustrato.	Presión base: 5,3 x 10 ⁻³ Pa Presión parcial Ar: 0,1 Pa Presión parcial N ₂ : 1,2 Pa Temperatura: 200-230 °C Rotación: 4 rpm Tiempo de deposición: 40 min Voltaje de polarización: -90 V, -120 V, -150 V y -180 V
Binhua Gui, et. Al. (2021)	Microstructure and properties of TiAlCrN ceramic coatings deposited by hybrid HiPIMS/DC magnetron sputtering	Recubrimientos de TiAlCrN depositados mediante una técnica híbrida de HiPIMS y DCMS.	Temperatura: 450 °C Presión de trabajo: 0,34 Pa Flujo de Ar: 300 sccm Flujo de N ₂ : 200 sccm Voltaje de polarización: -100 V Tiempo de depósito: 80 min Fuente HiPIMS Potencia media: 10 kW, frecuencia: 60 Hz, pico potencia: 197 kW y pico de corriente de 270 A. Fuente DC Aumento de potencia de 0 kW a 7 kW

B. Anexo: Distribución de los recubrimientos para las pruebas de caracterización

SISTEMAS PRUEBAS	CrTiAIN-0Ni		CrTiAIN-1Ni		CrTiAIN-3Ni		CrTiAIN-5Ni		CrTiAIN-9Ni	
	316L	K20								
DRX	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SEM	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
EDS	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
Prueba Scracth	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
Nanoindentac ión	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
Pin on disc	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
EIS	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-
PP	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-

C. Anexo: Diagramas de Nyquist y de Bode del sustrato de acero inoxidable AISI 316L

Figura 5-1 Diagrama de Nyquist del sustrato acero inoxidable 316L sin recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión.

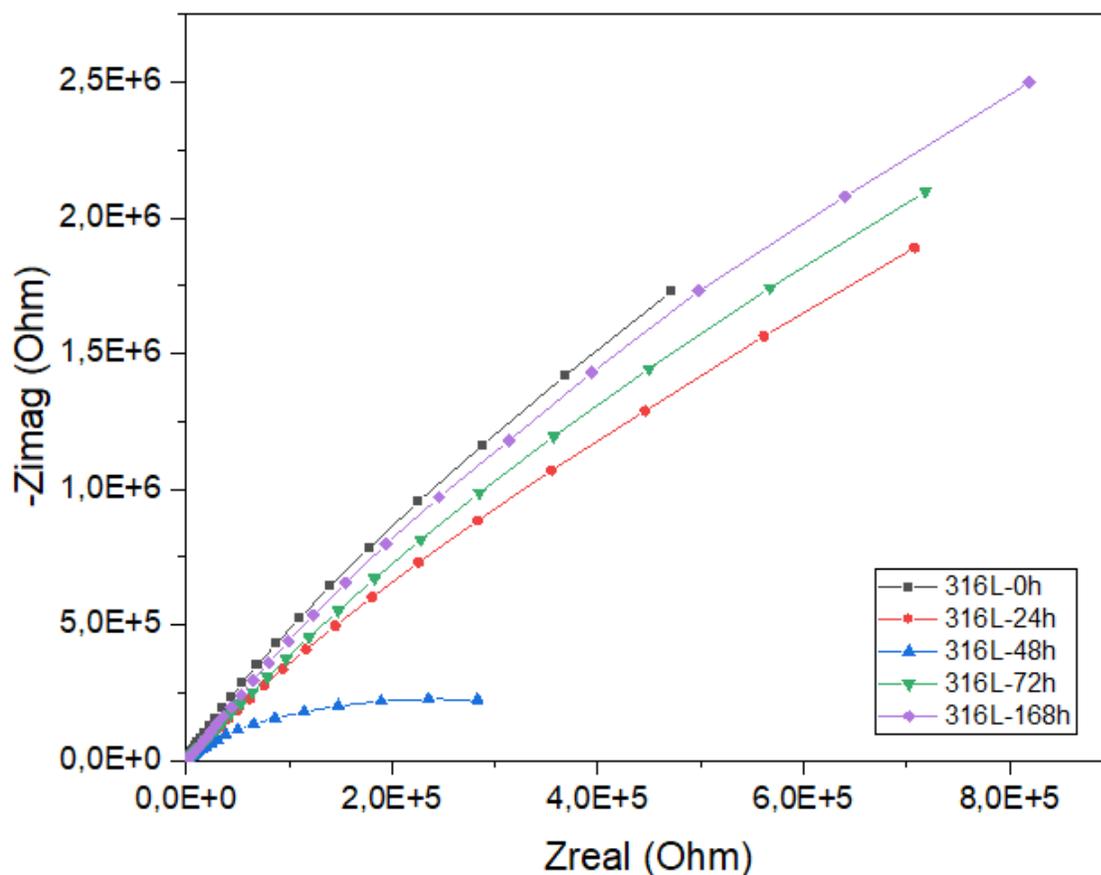
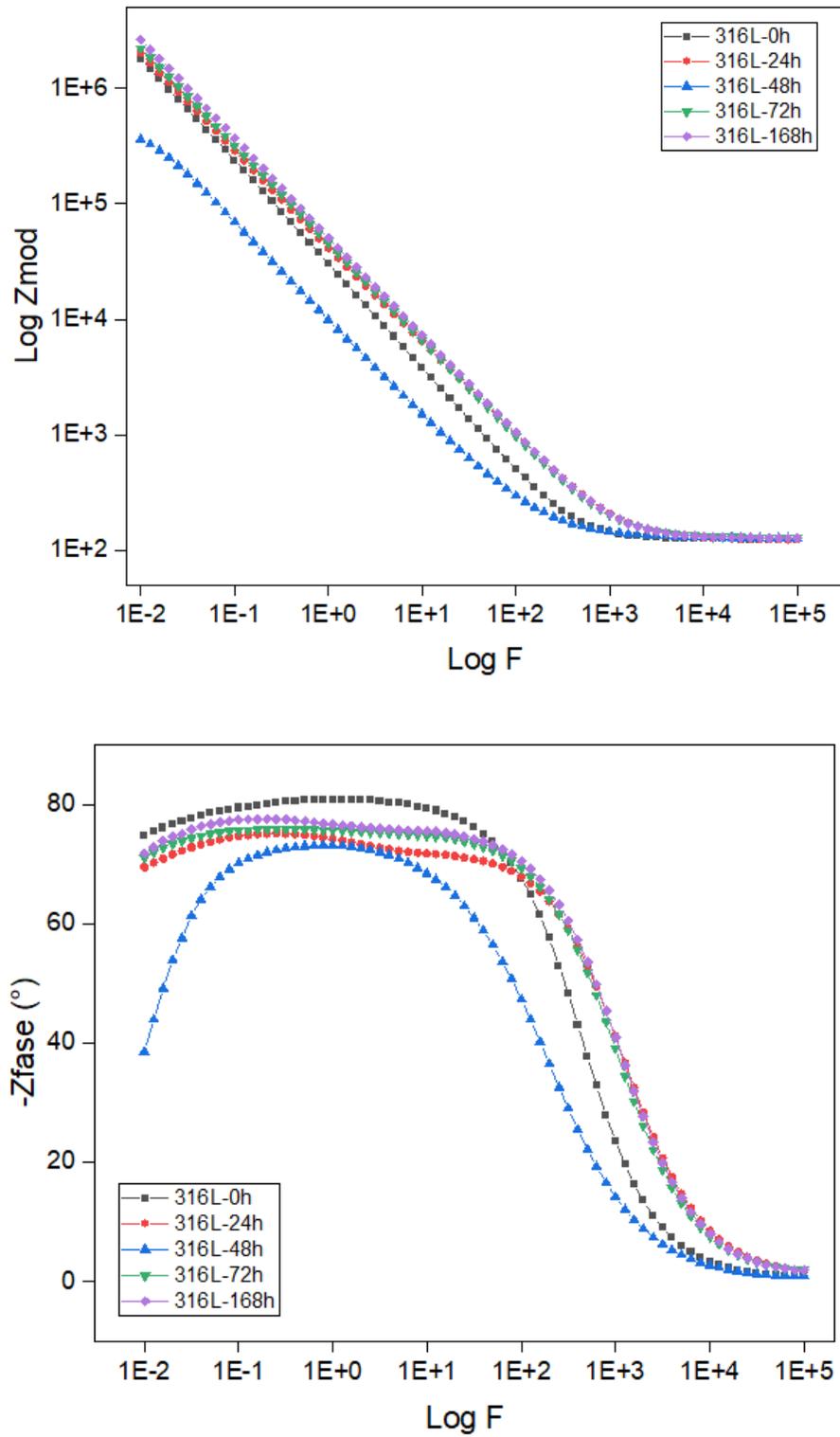


Figura 5-2 Diagramas de Bode de impedancia y fase del sustrato acero inoxidable 316L



D. Anexo: Diagramas de Nyquist y de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-0Ni

Figura 5-3 Diagrama de Nyquist del recubrimiento de CrTiAlN-0Ni depositado sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante la técnica *HiPIMS*.

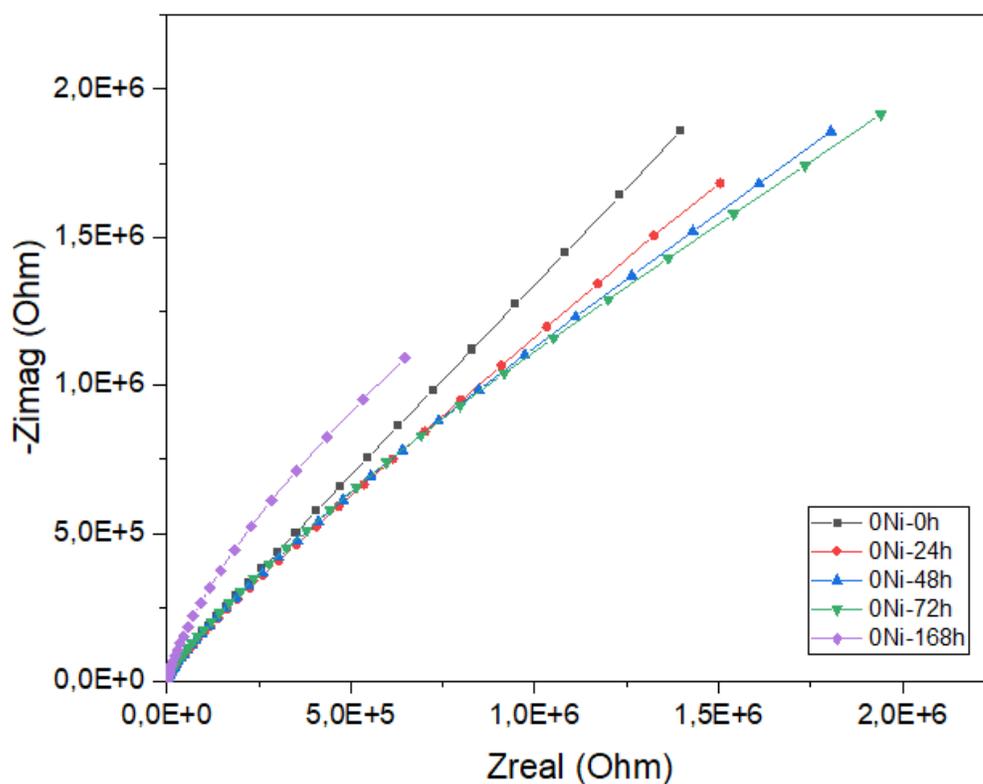
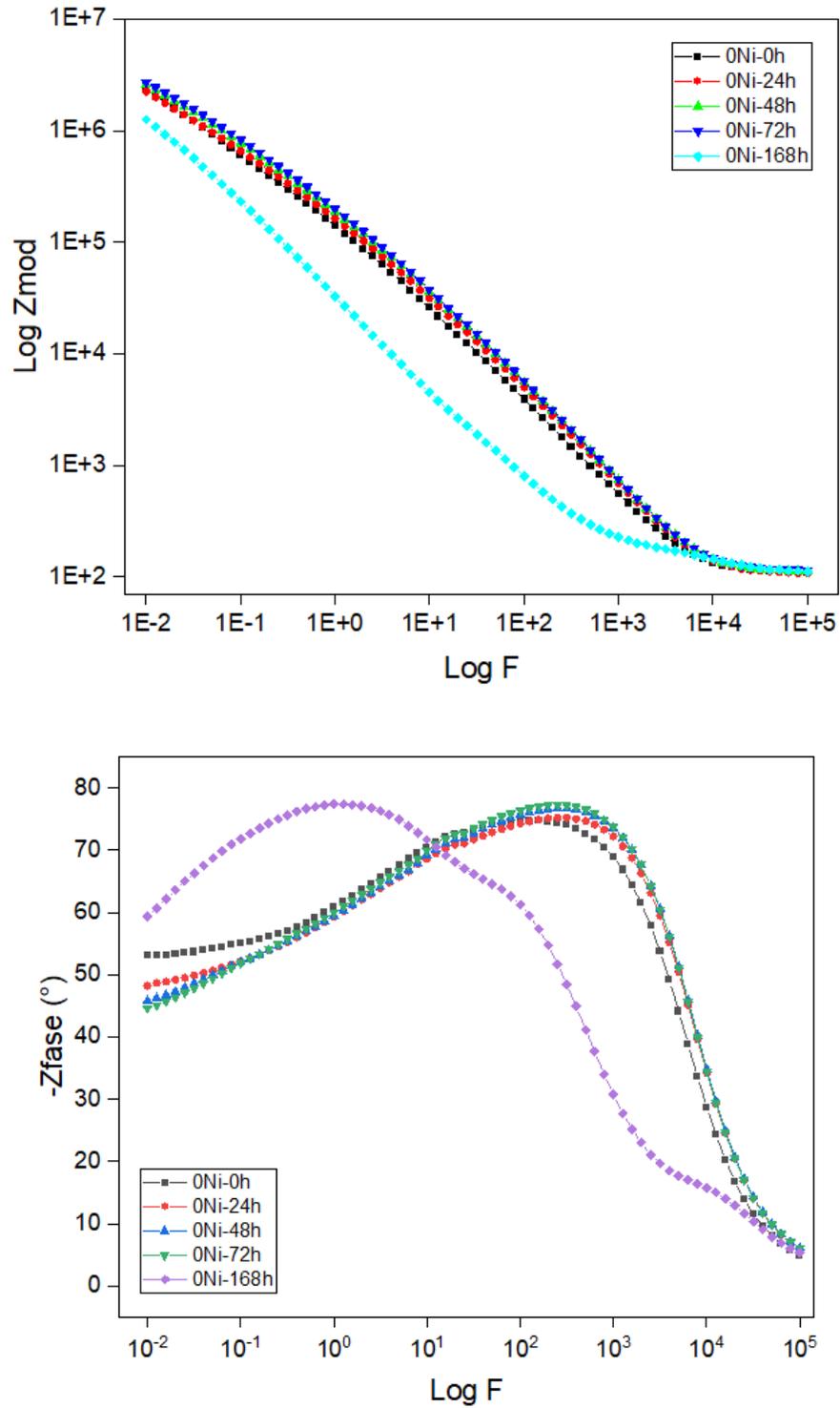


Figura 5-4 Diagramas de Bode: Zmod vs frecuencia y -Zfase vs frecuencia del recubrimiento de CrTiAlN-0Ni.



E. Anexo: Diagramas de Nyquist y de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni

Figura 5-5 Diagrama de Nyquist del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni depositado sobre sustrato de acero inoxidable 316L mediante la técnica *HiPIMS*.

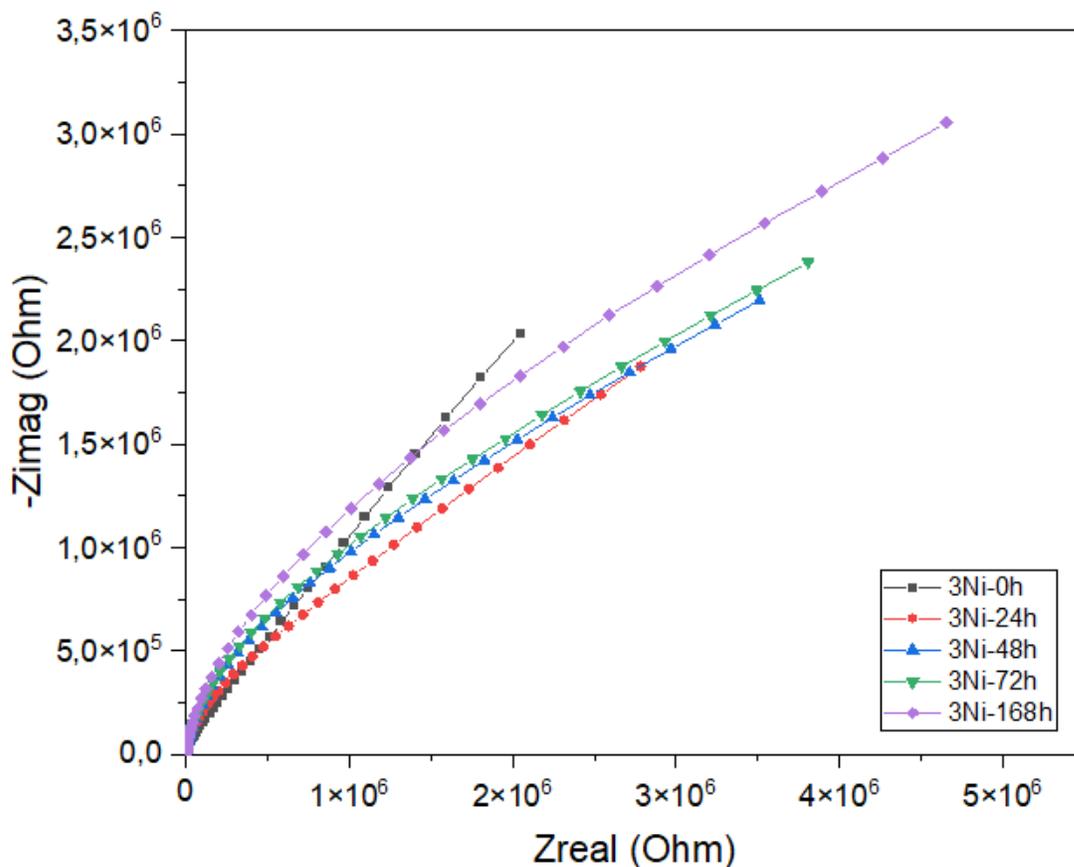
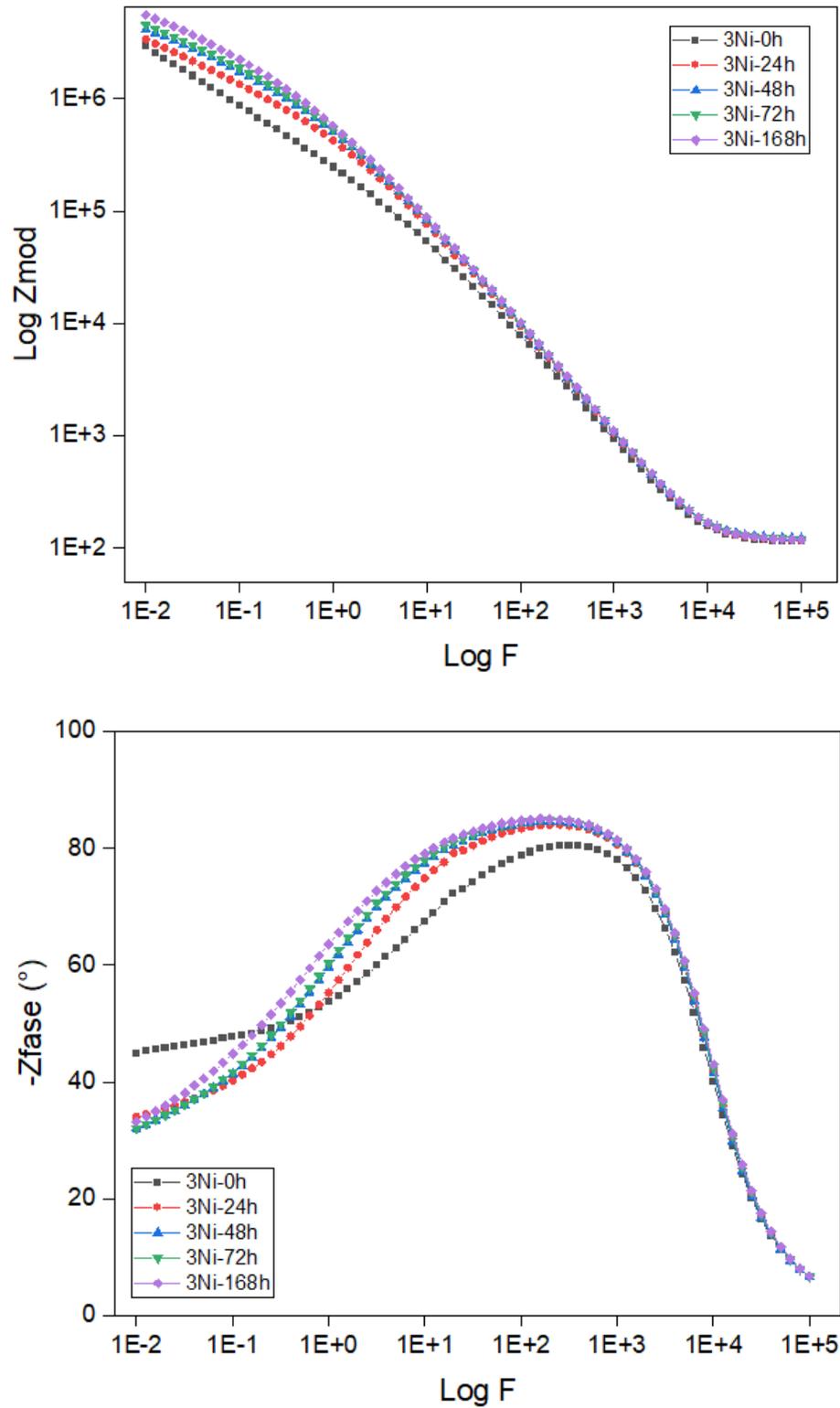


Figura 5-6 Diagramas de Bode del recubrimiento de CrTiAlN-3Ni depositado sobre sustrato de acero inoxidable 316L mediante la técnica *HiPIMS*. A) Z_{mod} vs $\text{Log } F$ B) $-Z_{fase}$ vs $\text{Log } F$



F. Anexo: Micrografías de los recubrimientos después de PP

Figura 5-7 Imágenes SEM de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable 316L después de realizadas las pruebas de Polarización Potenciodinámica a una magnificación de 100x: a) recubrimiento de CrTiAlN-0Ni b) recubrimiento de CrTiAlN-3Ni c) recubrimiento de CrTiAlN-5Ni

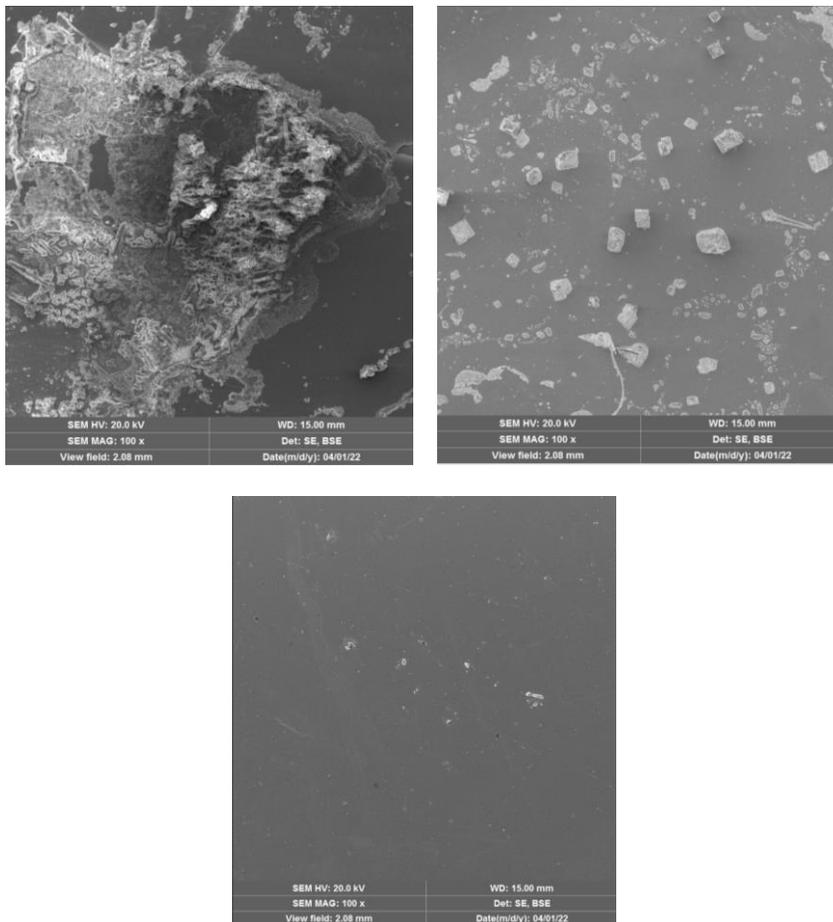
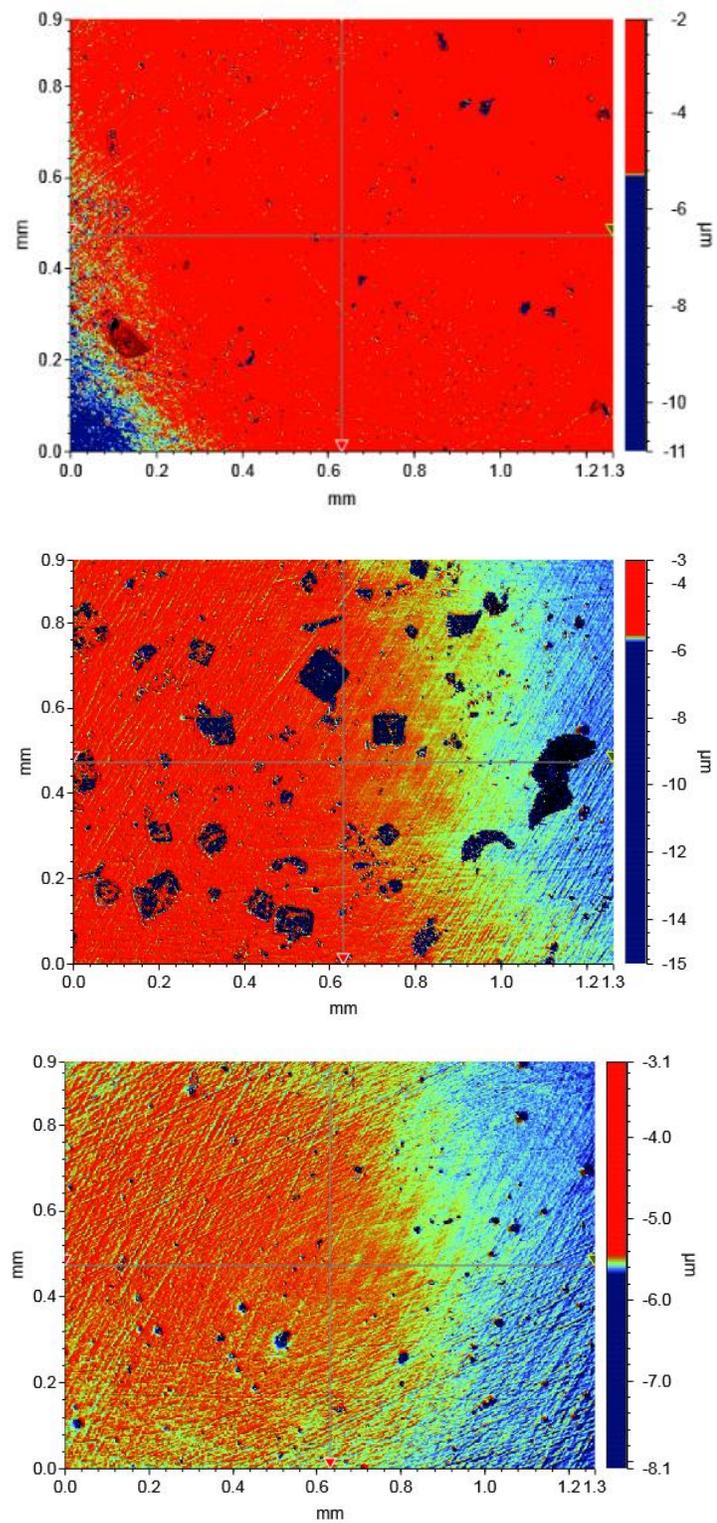


Figura 5-8 Imágenes de Interferometría IR de las muestras después de realizadas las pruebas de Polarización Potenciodinámica. a) recubrimiento de CrTiAlN-0Ni b) recubrimiento de CrTiAlN-3Ni c) recubrimiento de CrTiAlN-5Ni



G. Anexo: Micrografías de los recubrimientos después de EIS

Figura 5-9 Micrografías SEM de los recubrimientos sobre sustratos de acero inoxidable 316L después de las pruebas de Polarización Potenciodinámica, a una magnificación de 100x: a) CrTiAlN-1Ni b) CrTiAlN-5Ni c) CrTiAlN-9Ni.

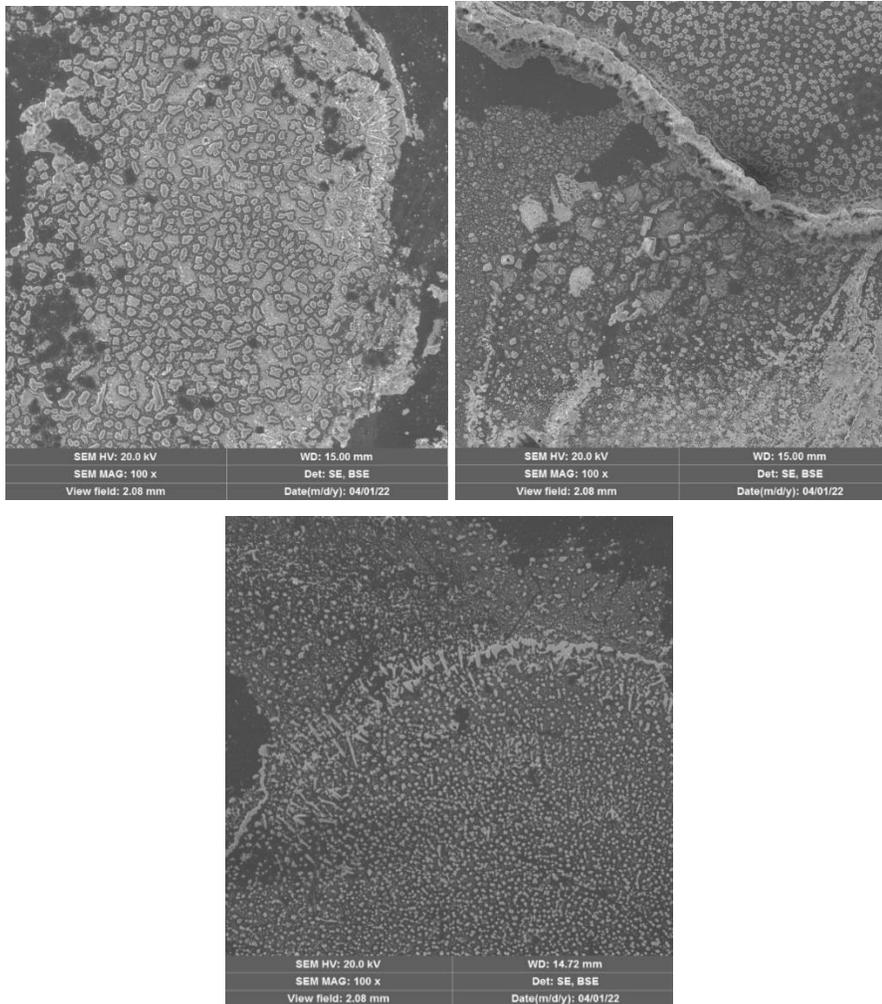
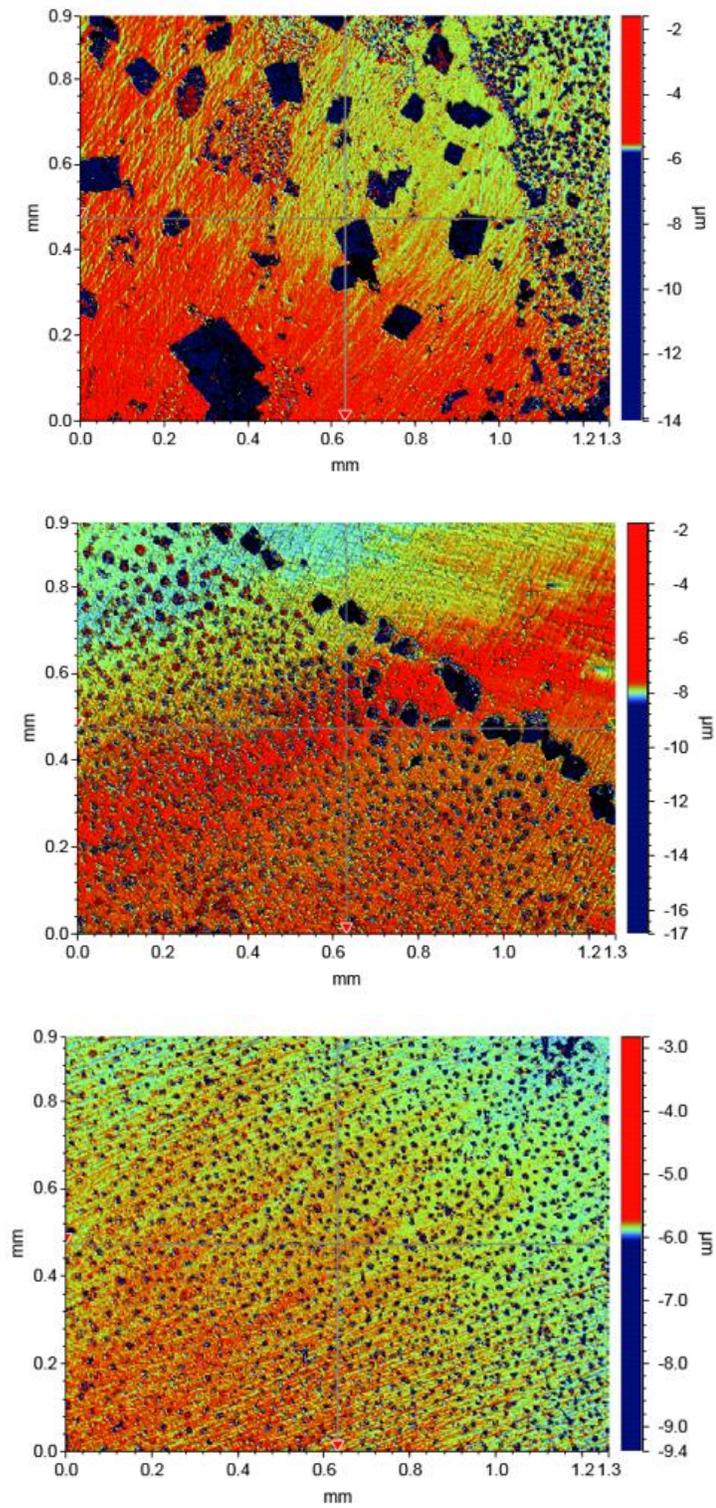


Figura 5-10 Imágenes de Interferometría IR de las muestras después de realizadas las pruebas de Polarización Potenciodinámica a) CrTiAlN-1Ni b) CrTiAlN-5Ni c) CrTiAlN-9Ni



Bibliografía

- [1] D. J. Lockwood *et al.*, “Nanostructured Coatings Nanostructure Science and Technology.”
- [2] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, and K. S. Rajam, “A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings,” *Surf Coat Technol*, vol. 201, no. 6, pp. 2193–2201, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.037.
- [3] G. A. Zhang, P. X. Yan, P. Wang, Y. M. Chen, and J. Y. Zhang, “The structure and tribological behaviors of CrN and Cr-Ti-N coatings,” *Appl Surf Sci*, vol. 253, no. 18, pp. 7353–7359, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.02.061.
- [4] P. L. Tam, Z. F. Zhou, P. W. Shum, and K. Y. Li, “Structural, mechanical, and tribological studies of Cr-Ti-Al-N coating with different chemical compositions,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5725–5731, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.127.
- [5] P. C. Wo, P. R. Munroe, Z. T. Jiang, Z. Zhou, K. Y. Li, and Z. Xie, “Enhancing toughness of CrN coatings by Ni addition for safety-critical applications,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 596, pp. 264–274, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.msea.2013.12.064.
- [6] S. Tan, X. Zhang, R. Zhen, Z. Tian, and Z. Wang, “Effect of Ni content on CrNiN coatings prepared by RF magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 120, no. PA, pp. 54–59, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.06.017.
- [7] 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 field unbalanced magnetron sputtering,” *Surf Coat Technol*, vol. 357, pp. 445–455, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.052.
- [8] C. He *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of reactive sputtered nanocrystalline Ti-Al-Ni-N thin films,” *Surf Coat Technol*, vol. 320, pp. 472–477, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.079.
- [9] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, and K. Wallin, “Friction and wear of coated surfaces - scales, modelling and simulation of tribomechanisms,” *Surf Coat*

- Technol*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1034–1049, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.105.
- [10] “Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection.” [Online]. Available: <http://advertisers.mrs.org>
- [11] P. W. Shum, K. Y. Li, Z. F. Zhou, and Y. G. Shen, “Structural and mechanical properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering,” *Surf Coat Technol*, vol. 185, no. 2–3, pp. 245–253, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.12.011.
- [12] Y. J. Kim, H. Y. Lee, S. I. Kim, J. G. Han, and K. S. Kim, “Microstructural and Mechanical Properties of CrTiAlN Nanocomposite Thin Films Synthesized by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering,” 2007.
- [13] H. Zhang, S. Duo, X. Fei, X. Xu, T. Liu, and Y. Wang, “Effect of CrTiAlN coatings on high-temperature oxidation behavior of H13 steel,” in *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd, 2012, pp. 343–346. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.544.343.
- [14] A. Georgiadis, G. G. Fuentes, E. Almandoz, A. Medrano, J. F. Palacio, and A. Miguel, “Characterisation of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings: Tribological response at room temperature and at 400 °C,” *Mater Chem Phys*, vol. 190, pp. 194–201, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.021.
- [15] J. Lin, X. Zhang, Y. Ou, and R. Wei, “The structure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of CrTiAlN coatings,” *Surf Coat Technol*, vol. 277, pp. 58–66, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.013.
- [16] Q. Wang, F. Zhou, and J. Yan, “Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests,” *Surf Coat Technol*, vol. 285, pp. 203–213, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.11.040.
- [17] 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,” *DYNA (Colombia)*, vol. 85, no. 207, pp. 192–207, Oct. 2018, doi: 10.15446/dyna.v85n207.73304.
- [18] M. Mišina, J. Musil, and S. Kadlec, “Composite TiN-Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating,” 1998.
- [19] H. Gleiter, “NANOSTRUCTURED MATERIALS: BASIC CONCEPTS AND MICROSTRUCTURE p.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/actamat
- [20] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, “Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity

- and regulations,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, no. 1. Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften, pp. 1050–1074, Apr. 03, 2018. doi: 10.3762/bjnano.9.98.
- [21] H. Samir and V. Parra, “Recubrimientos funcionales de (Zr, Ag, Si) N y (Zr, Cu, Si) N producidos por la técnica de cosputtering magnetrón reactivo.”
- [22] “Simulation of wear and friction,” *Tribology Series*, vol. 44, pp. 13–23, 2004, doi: 10.1016/s0167-8922(04)80018-x.
- [23] R. L. Boxman, S. Vepřek, and A. Raveh, “Hard Coatings Vacuum Arcs View project Teaching Scientific Writing View project,” 2014. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/245229890>
- [24] N. I. M. Nadzri, A. Khemar, J. A. Wahab, and M. M. Mahat, “High Entropy Alloy towards Functional Materials Application: A Review,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Jan. 2022. doi: 10.1088/1742-6596/2169/1/012007.
- [25] “Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection.” [Online]. Available: <http://advertisers.mrs.org>
- [26] H. Caliskan, P. Panjan, and C. Kurbanoglu, “Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish,” in *Comprehensive Materials Finishing*, Elsevier Inc., 2017, pp. 230–242. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09178-5.
- [27] R. J. Xie and N. Hirotsaki, “Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 8, no. 7–8. pp. 588–600, Oct. 2007. doi: 10.1016/j.stam.2007.08.005.
- [28] H. O Pierson, “HANDBOOK OF REFRACTORY CARBIDES AND NITRIDES Properties, Characteristics, Processing and Applications,” 1996.
- [29] V. K. Prokudina, “Titanium Nitride,” in *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Elsevier, 2017, pp. 398–401. doi: 10.1016/b978-0-12-804173-4.00160-5.
- [30] S. Zhang and W. Zhu, “TiN coating of tool steels: a review,” 1993.
- [31] A. Ruden and A. R. Muñoz, “ANÁLISIS ESTRUCTURAL, SUPERFICIAL Y TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRÓN SPUTTERING REACTIVO DC STRUCTURAL, SURFACE AND TRIBOLOGICAL ANALYZED OF CRN THIN FILMS BY REACTIVE MAGNETRÓN SPUTTERING DC.”

- [32] Y. Baik and R. A. L. Drew, "Aluminum nitride: Processing and applications," *Key Eng Mater*, no. 122–124, pp. 553–570, 1996, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.122-124.553.
- [33] A. Egeberg, L. Warmuth, S. Riegsinger, D. Gerthsen, and C. Feldmann, "Pyridine-based low-temperature synthesis of CoN, Ni₃N and Cu₃N nanoparticles," *Chemical Communications*, vol. 54, no. 71, pp. 9957–9960, 2018, doi: 10.1039/c8cc04893b.
- [34] "Surface engineering for wear resistance".
- [35] R. A. Buchanan and E. E. Stansbury, "Electrochemical Corrosion," in *Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition*, Elsevier Inc., 2012, pp. 87–125. doi: 10.1016/B978-1-4377-3455-3.00004-3.
- [36] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill, 2000.
- [37] J. R. (Joseph R.) Davis, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM International, 2001.
- [38] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, and G. Pinto, "Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands," *Coatings*, vol. 8, no. 11. MDPI AG, 2018. doi: 10.3390/COATINGS8110402.
- [39] "Handbook of Sputter Deposition Technology."
- [40] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, "A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities," 1999. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/surfcoat
- [41] C. Badini *et al.*, "Thermal shock and oxidation behavior of HiPIMS TiAlN coatings grown on Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallic alloy," *Materials*, vol. 9, no. 12, 2016, doi: 10.3390/ma9120961.
- [42] L. Zauner *et al.*, "Reactive HiPIMS deposition of Ti-Al-N: Influence of the deposition parameters on the cubic to hexagonal phase transition," *Surf Coat Technol*, vol. 382, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125007.
- [43] H. Elmkhah, F. Attarzadeh, A. Fattah-alhosseini, and K. H. Kim, "Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HiPIMS and DCMS techniques," *J Alloys Compd*, vol. 735, pp. 422–429, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.162.
- [44] R. Bandorf, V. Sittinger, and G. Bräuer, "High Power Impulse Magnetron Sputtering - HiPIMS," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier Ltd, 2014, pp. 75–99. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00404-0.

- [45] A. Mishra, P. J. Kelly, and J. W. Bradley, "The evolution of the plasma potential in a HiPIMS discharge and its relationship to deposition rate," *Plasma Sources Sci Technol*, vol. 19, no. 4, 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/4/045014.
- [46] J. W. Bradley, A. Mishra, and P. J. Kelly, "The effect of changing the magnetic field strength on HiPIMS deposition rates," *J Phys D Appl Phys*, vol. 48, no. 21, Jun. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/21/215202.
- [47] "Deposición de películas delgadas de TiN". Tesis, CIMAV. [Online]. Available: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/913/3/TESES%20DEPOSICION%20DE%20PELICULAS%20DELGADAS.pdf>
- [48] J. A. Thornton, "HIGH RATE THICK FILM GROWTH," 1977. [Online]. Available: www.annualreviews.org
- [49] J. A. Thornton, "Structure-Zone Models of Thin Films." [Online]. Available: <http://spiedl.org/terms>
- [50] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 2, no. 2, pp. 500–503, Apr. 1984, doi: 10.1116/1.572604.
- [51] J. Epp, "X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [52] A. A. Bunaciu, E. Gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, no. 4. Taylor and Francis Ltd., pp. 289–299, Oct. 02, 2015. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [53] "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing 1", doi: 10.1520/C1624-05R10.
- [54] G. Instruments, "Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement."
- [55] A. Doménech-Carbó, L. Machado De Carvalho, M. Martini, D. P. Valencia, and G. Cebrián-Torrejón, "Electrochemical monitoring of the pharmacological activity of natural products," in *Studies in Natural Products Chemistry*, Elsevier B.V., 2015, pp. 59–84. doi: 10.1016/B978-0-444-63473-3.00003-4.
- [56] A. Georgiadis, G. G. Fuentes, E. Almandoz, A. Medrano, J. F. Palacio, and A. Miguel, "Characterisation of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings: Tribological response at room temperature and at 400 °C," *Mater Chem Phys*, vol. 190, pp. 194–201, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.021.

- [57] Y. Xu, L. Chen, Z. Liu, F. Pei, and Y. Du, "Influence of Ti on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of Al-Cr-N coatings," *Vacuum*, vol. 120, no. PA, pp. 127–131, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.07.004.
- [58] M. A. Baker, P. J. Kench, C. Tsotsos, P. N. Gibson, A. Leyland, and A. Matthews, "Investigation of the nanostructure and wear properties of physical vapor deposited CrCuN nanocomposite coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 23, no. 3, pp. 423–433, May 2005, doi: 10.1116/1.1875212.
- [59] 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. 3, pp. 3735–3742, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.039.
- [60] J. Liang, S. Chen, C. Zou, C. Tian, Z. Wang, and S. Liao, "Influence of oxygen contents on the microstructure, high temperature oxidation and corrosion resistance properties of Cr-Si-O-N Coatings," *Coatings*, vol. 8, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.3390/coatings8010019.
- [61] S. Veprek and M. G. J. Veprek-Heijman, "Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature," in *Thin Solid Films*, Nov. 2012, pp. 274–282. doi: 10.1016/j.tsf.2012.08.048.
- [62] A. P. Ehasarian, "High-power impulse magnetron sputtering and its applications," in *Pure and Applied Chemistry*, 2010, pp. 1247–1258. doi: 10.1351/PAC-CON-09-10-43.
- [63] J. Jin, D. Zheng, S. Han, J. Ma, and Z. Zhu, "Effect of Ni content on the electrical and corrosion properties of CrNiN coating in simulated proton exchange membrane fuel cell," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 2, pp. 1142–1153, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.007.
- [64] N. D. Nam, J. H. Ahn, N. E. Lee, and J. G. Kim, "Electrochemical evaluation of the reliability of plasma-polymerized methylcyclohexane films," *Mater Res Bull*, vol. 45, no. 3, pp. 269–274, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2009.12.024.
- [65] R. Cabrera-Sierra, J. Marín-Cruz, and I. González, "Comunicaciones técnicas," *Bol. Soc. Quím. Méx*, vol. 1, no. 1, pp. 32–41, 2007.
- [66] U. Piratoba and A. Marino, "magnetic dilute semiconductors (DMS) View project Obtención y caracterización de recubrimientos de Nitruro de cromo mediante magnetron sputtering View project," 2010. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/303145142>
- [67] C. Liliana and E. Peña, "Resistencia a la corrosión y al desgaste de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata para aplicaciones biomédicas."

-
- [68] C. Lipson and L. Vern Colwell, "Handbook of mechanical wear: wear, fretage, pitting, cavitation, corrosion," Literary Licensing, LLC (21 Julio 2012), ISBN-10: 1258442272