



“PRODUCCION Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS DE $TiSiN$ OBTENIDAS POR LA TECNICA DE MAGNETRON SPUTTERING REACTIVO”

PRESENTADO POR:

JOSE LUIS GUERRA BETANCOURT

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2012**

**“PRODUCCION Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS DE TiSiN
OBTENIDAS POR LA TECNICA DE MAGNETRON SPUTTERING REACTIVO”**

JOSE LUIS GUERRA BETANCOURT

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TITULO DE
INGENIERO DE MATERIALES**

Director: Federico Sequeda Osorio, Ph.D

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2012**

Nota de aceptación:

Federico Sequeda Osorio, Ph.D
Director

Jurado

Jurado

Santiago de Cali, 2012

***Dedicado a mi familia, quienes siempre me dieron aliento para seguir adelante,
enseñándome que no existen cosas imposibles.***

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi abuela Olga Mercedes Erazo, mi madre Miriam Betancourt, a mi padre William Guerra y mis hermanos Billy y Tomas, quienes fueron las personas que me brindaron siempre su apoyo incondicional y su cariño durante todas las etapas de mi vida.

Agradezco a mis tíos y primos por el apoyo que me dieron cuando más lo necesite.

A mis amigos y compañeros pertenecientes al laboratorio de Recubrimientos Duros RDAI, Ing. Darío Zambrano, Carolina Ortega, Edison Berrio, Ing. Gustavo Adolfo Holguín, Ing. Paola Jurado, Ing. Álvaro Gómez por su amistad y apoyo durante la realización de mi trabajo de grado.

A los estudiantes de doctorado, Ing. Juan Manuel González y Michel Cano, por sus consejos, su paciencia y críticas constructivas, las cuales me ayudaron a formarme cada día más, en lo personal y profesional.

A los ingenieros, Alexander Ruden, Jhonnatan de la Roche, Daniel Escobar, Alexandra Gómez, Juliana Jaramillo y Christian Barbosa, por su colaboración y su tiempo en la realización de las pruebas realizadas en Cali y Manizales.

Al profesor Irvin Castro por toda su ayuda en la preparación de las muestras de acero y los ensayos de SEM.

Al mi director, el profesor Federico Sequeda, Ph.D, por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de grado en las instalaciones del Laboratorio de Recubrimientos duros y Aplicaciones Industriales RDAI.

A todo el profesorado de ingeniería de materiales.

Muchas gracias.

CONTENIDO

	pág.
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	13
RESUMEN	14
INTRODUCCION	15
JUSTIFICACION	16
OBJETIVOS.....	17
OBJETIVO GENERAL.....	17
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	17
1. MARCO TEORICO	18
1.1 DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE RECUBRIMIENTOS DUROS	18
1.2 DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR (PVD)	19
1.2.1 Plasma	19
1.2.2 Sputtering.....	20
1.2.3 D.C Magnetron Sputtering	21
1.2.4 Parámetros de crecimiento de recubrimientos PVD.....	22
1.2.5 Crecimiento y nucleación de la microestructura	22
1.3 CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	26
1.3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	26
1.3.2 Difracción de rayos X (XRD)	26
1.3.3 Microscopia electrónica de barrido–SEM	28
1.3.4 Espectroscopia dispersiva de energía-EDS.....	29
1.3.5 Perfilometría	30
1.3.5.1 Rugosidad	30
1.3.5.2 Parámetros de medición de rugosidad	31
1.3.5.3 Medición del espesor	32
1.3.6 Nanoindentación.....	32
1.3.6.1 Dureza	34
1.3.6.2 Modulo de elasticidad	34
1.3.6.3 Resistencia a la deformación plástica	35
1.3.6.4 Tipos de comportamientos en indentación	35
1.3.7 Prueba de rayado dinámico	37
1.3.7.1 Adhesión	38
1.3.7.2 Interfases.....	39
1.3.8 Tribometría.....	39
1.3.8.1 Parámetros de la prueba bola sobre disco.....	40
1.3.8.2 Fricción	40

1.3.8.3 Desarrollo de la fricción con el tiempo	41
1.3.8.4 Desgaste	42
1.3.8.5 Tipos de desgaste	42
1.3.8.6 Mecanismos de desgaste y fricción macro mecánica	43
1.3.8.7 Medición del desgaste sin lubricación	43
1.3.9 Corrosión en recubrimientos duros	44
1.3.9.1 Resistencia a la polarización Lineal (RPL)	45
1.3.9.2 Polarización potenciodinámica	46
 2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	 47
2.1 ACERO INOXIDABLE AISI 304	47
2.2 TITANIO (Ti)	47
2.3 NITRURO DE TITANIO (TiN)	49
2.4 NITRURO DE SILICIO (SiN).....	50
2.5 NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN).....	51
 3. DETALLES EXPERIMENTALES	 60
3.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	60
3.2 ELECCIÓN PARÁMETROS DE CRECIMIENTO PARA PELÍCULAS DE TiSiN	61
3.2.1 Curva vacío vs tiempo	61
3.2.2 Curvas corriente vs voltaje	61
3.2.3 Voltaje de polarización (BIAS)	62
3.2.4 Flujo de nitrógeno (sccm).....	62
3.2.5 Espesor deseado	63
3.3 SISTEMA DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS TiSiN	64
3.4 METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS TiSiN	65
3.5 CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiSiN	66
3.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	66
3.5.2 Difracción de rayos X (XRD).....	66
3.5.3 Perfilometría	67
3.5.4 Nanoindentación.....	68
3.5.5 Tribometría.....	69
3.5.6 SEM-EDS	70
3.5.7 Potenciostato-Galvanostato.....	70
 4. ANALISIS DE RESULTADOS.....	 72
4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	72
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	72
4.3 RUGOSIDAD.....	74

4.4 NANOINDENTACIÓN.....	75
4.5 RAYADO DINÁMICO.....	77
4.6 TRIBOMETRÍA	82
4.6.1 Bola sobre disco	82
4.6.2 Tasa, evolución y características del desgaste	83
4.7 RESISTENCIA A LA CORROSION	92
5. CONCLUSIONES	95
6. RECOMENDACIONES	96
REFERENCIAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema del sistema recubrimiento/sustrato	18
Figura 2. Variación de T_e y T_g en función de la presión (Torr) en una descarga en arco en atmosfera de argón	19
Figura 3. Proceso de colisión entre los iones de plasma y los átomos de la superficie del blanco (a) colisión ideal elástica, entre dos partículas independientes (b) esquema de los diferentes sucesos que pueden ocurrir en el proceso real de sputtering de tipo inelástico	21
Figura 4. Esquema del proceso de Magnetron Sputtering.....	4
Figura 5. Etapas iniciales crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor	23
Figura 6. Representación esquemática de los modos de crecimiento. a) por islas b) capa bidimensional c) combinado capa más isla	24
Figura 7. Esquema de zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura reducida (T/T_m).....	24
Figura 8. Esquema realizado por Thornton de las zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la presión y la temperatura para técnicas PVD	25
Figura 9. Espectro de infrarrojo correspondiente a una concentración de Si/Ti de 20/80	26
Figura 10. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B')	27
Figura 11. Microscopio Electrónico de Barrido (a) esquema del SEM (b) fenómenos físicos en SEM	29
Figura 12. Esquema del Principio de operación y componentes de un perfilómetro	30
Figura 13. Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación.....	31
Figura 14. Esquema del perfil de rugosidad	32
Figura 15. Representación del escalón formado en un recubrimiento en forma de capa delgada para la medición de su espesor (a) probeta (b) perfil generado por el perfilómetro	32
Figura 16. Esquema indentación (a) cambio del perfil superficial durante el contacto con un indentador (b) Curva de carga-descarga en nanoindentación de recubrimientos duros	33
Figura 17. Esquema de la indentación de un material completamente elástico con un diamante piramidal, (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.....	36
Figura 18. Esquema de indentación de un material completamente plástico con un indentador piramidal, (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material	36
Figura 19. Esquema de indentación de un material elastoplástico (a) Curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material	37
Figura 20. Esquema de los principales mecanismos de deformación durante la indentación de un sistema recubrimiento-sustrato	37
Figura 21. Esquema rayado dinámico a) esquema del equipo b) grafica que se obtiene al realizar la prueba	38
Figura 22. Diferentes Tipos de Interfases a) abrupta b) compuesta c) difusión d) anclaje mecánico.....	39
Figura 23. Esquema del tribómetro y su funcionamiento	40
Figura 24. Etapas de los Mecanismos de Fricción que se desarrollan en la prueba Bola sobre disco	41
Figura 25. Condiciones del Contacto macro mecánico para distintos mecanismos que influyen cuando una superficie dura se desliza sobre un recubrimiento	44

Figura 26. Comportamiento de la corrosión en recubrimientos duros ($\uparrow$, ánodo; cátodo, $\downarrow$).....	45
Figura 27. Esquema de la curva de polarización potenciodinámica	46
Figura 28. Estructura titanio (a) hexagonal compacta (b) cubica centrada en cuerpo	48
Figura 29. Nitruro de Titanio a) Diagrama de fase b) Estructura cristalina FCC- δ -TiN	50
Figura 30. Espectro del TiN con un espesor de 0,53 μ m	50
Figura 31. Nitruro de silicio (a) estructura tetragonal (b) estructura cubica (FCC)	51
Figura 32. Tipos de estructuras para TiSiN (a) TiN-FCC para el nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ (b) TiSiN 21% Si, de forma intersticial. (c) TiSiN 21% Si, forma sustitucional	52
Figura 33. Patrones de difracción de los recubrimientos para las muestras de TSN1, TSN2, TSN3 y TSN4, con tasas de flujo de nitrógeno de 1.6, 3, 5 y 7 sccm respectivamente	53
Figura 34. patrones XRD para recubrimientos de nanocompuesto Ti-Si-N con un contenido variable de Si.....	54
Figura 35. Estructura transversal de recubrimientos de Ti-Si-N con diferentes contenidos de silicio: (a) 0 at. %, (b) 3.7 at. %, (c) 6.0 at. %, (d) 6.7 at. %, (e) 8.6 at. %, y (f) 12.0 at. %	55
Figura 36. Dureza medida (carga= 15mN) de recubrimientos de Ti-Si-N en función del contenido de silicio en su estructura	55
Figura 37. Curvas de coeficiente de fricción vs. Distancia de recorrido para la muestra de acero inoxidable 302 sin recubrir y muestras recubiertas obtenidas con targets de 5, 10, 15, 20 at% de Si, conteniendo en los recubrimientos 0.5, 1.4, 4.9, 7.7 at% Si respectivamente	56
Figura 38. Imagen 3D de las pistas de desgaste de acero 440a y TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, y TiSi20N contra un par de acero 302 a 1N de carga y 300m de recorrido.....	57
Figura 39. Perfiles de desgaste de acero 440a, TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, y TiSi20N contra un par de acero inoxidable 302	57
Figura 40. Morfología y EDS de las pistas de desgaste después del deslizamiento en seco contra una bola de acero (a) Micrografía óptica a contenido de Si de 5 at. % (b) Micrografía SEM (c) EDS del debris a 5 at. % de Si (d) Micrografía óptica a contenido de Si de 13 at. % (e) Micrografía SEM (f) EDS del debris a 13 at. % de Si	58
Figura 41. Curvas de polarización potenciodinámicas para TiSiN, TiSi(N,O), y el acero SKH 51 en una solución acuosa aireada de NaCl al 3.5 wt %.	59
Figura 42. Probetas de acero con dimensiones de 12,7 mm diámetro y espesor de 5 mm	60
Figura 43. Ultrasonido marca Rio Grande, modelo UD50SH-2L con capacidad volumétrica de 2 Litros y con control de temperatura	60
Figura 44. Log (Presión) vs. Tiempo (horas) para el equipo Magnetron Sputtering	61
Figura 45. Curvas de Corriente (A) vs. Voltaje (V) a presiones de 2, 3 y 5mTorr	62
Figura 46. Esquema de sistema depositado TiSiN/Ti/s	64
Figura 47. Magnetron Sputtering AJA INTERNACIONAL ATC 1500	65
Figura 48. Esquema del procedimiento a seguir para la síntesis de recubrimientos en forma de capa delgada.....	65
Figura 49. Equipo de espectroscopia por transformada de Fourier (FT-IR)	66
Figura 50. Arquitectura del difractómetro de rayos X	67
Figura 51. Equipo de Perfilometría Modelo XP-2, marca AMBIOS TECHNOLOGY	67
Figura 52. Equipo de Nanoindentación y rayado SCRATCH TESTER Serie NANOVEA MICROPHOTONICS Modelo MTR3/50	68

Figura 53. Equipo para ensayos de coeficiente de fricción, Tribómetro marca CSM Instruments	69
Figura 54. Equipo para Microscopia Electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia por energía dispersiva de electrones (EDS)	70
Figura 55. Equipo Potenciostato-Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB.....	70
Figura 56. Espectros FTIR para las muestras de TiSiN y vidrio	72
Figura 57. Patrones de difracción para los recubrimientos de TiSiN	73
Figura 58. Rugosidad de los recubrimientos de TiSiN (en función del flujo de nitrógeno sccm), capa de titanio y acero inoxidable 304.....	74
Figura 59. Dureza recubrimientos de TiSiN depositados a diferentes flujos de nitrógeno	75
Figura 60. Modulo de elasticidad de los recubrimientos de TiSiN depositados a diferentes flujos de nitrógeno.....	76
Figura 61. Curvas carga-descarga para Recubrimientos (a) TiSi 0.0 (b)TiSiN 0.2 sccm N ₂	77
Figura 62. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.0 sccm N ₂ a) grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) micrografía del rayado (10x)	78
Figura 63. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.2 sccm N ₂ a) grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) micrografía del rayado (10x)	79
Figura 64. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.4 sccm N a) grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) micrografía del rayado (10x)	79
Figura 65. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.6 sccm N a) grafica Coeficiente de fricción, Carga vs distancia b) micrografía del rayado (10x).....	80
Figura 66. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.8 sccm N a) grafica Coeficiente de fricción, Carga vs distancia b) micrografía del rayado (10x).....	81
Figura 67. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 1.0 sccm N ₂ a) grafica Coeficiente de fricción, Carga vs distancia b) micrografía del rayado (10x)	81
Figura 68. Coeficiente de fricción vs. Distancia de deslizamiento para (a) 0.0, 0.2, 0.4 sccm N ₂ , acero 304 (b) 0.6, 0.8, 1.0 sccm N ₂ , acero 304.....	82
Figura 69. Tasa de desgaste en función de la distancia para el sistema TiSiN y para el acero inoxidable 304	83
Figura 70. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.0 sccm N ₂).....	84
Figura 71. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento con flujo 0.0 sccm N ₂ , a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m	84
Figura 72. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.2 sccm N ₂).....	85
Figura 73. Micrografías (10x) de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.2 sccm N ₂ , a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m	85
Figura 74. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.4 sccm N ₂).....	86
Figura 75. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.4 sccm N, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m	86
Figura 76. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.6 sccm N ₂).....	87
Figura 77. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.6 sccm N, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m	87
Figura 78. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.8 sccm N ₂).....	88
Figura 79. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.8 sccm N, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m	88

Figura 80. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 1.0 sccm N ₂).....	89
Figura 81. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 1.0 sccm N ₂ , a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m	89
Figura 82. Micrografías SEM de la pista de desgaste a 100m de deslizamiento para TiSiN flujo 0.2 sccm N ₂ (a) x150 (b) x350 (c) x750	90
Figura 83. Micrografías SEM tomadas a magnificaciones de x3500, x1500, x750, x350 de la pista de desgaste a distancias de (a) 3m (b) 6m (c) 9m (d) 12m de deslizamiento para TiSiN flujo 0.6 sccm N ₂	91
Figura 84. Micrografías SEM tomadas a magnificaciones de (a) x150 (b) x350 (c) x750 (d) x1500 de la pista de desgaste a 50m de deslizamiento para TiSiN flujo 1.0 sccm N ₂	92
Figura 85. Curvas potenciodinámicas en solución electrolítica de NaCl 3,5%p/p para el acero inoxidable 304 y de los recubrimientos de TiSiN depositados sobre este mismo material	93
Figura 86. Comparación de las curvas potenciodinámicas del acero 304 y de los recubrimientos depositados a flujos de 0.2 y 1.0 sccm N ₂	94

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química del acero inoxidable AISI 304	47
Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas del acero inoxidable AISI 304.....	47
Tabla 3. Propiedades físicas del titanio	48
Tabla 4. Propiedades mecánicas del titanio	49
Tabla 5. Propiedades físicas del TiN	49
Tabla 6. Propiedades mecánicas del TiN	50
Tabla 7. Características generales del Si_3N_4	51
Tabla 8. Tasas de flujo de gases utilizadas para la preparación de los recubrimientos de TiSiN y su correspondiente análisis químico elemental (EDS)	53
Tabla 9. Tasa de desgaste de las muestras sin recubrir, TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, TiSi20N y del contrapar de acero 302 después de realizada las pruebas tribológicas	58
Tabla 10. Datos de linealización de las curvas a 5, 3 y 2mTorr	62
Tabla 11. Experimentos realizados variando el flujo de N_2 (sccm)	63
Tabla 12. Espesores con desviación y tasa de deposición para los recubrimientos de TiSiN a diferentes flujos de nitrógeno	64
Tabla 13. Condiciones de deposición de las películas de Ti y TiSiN realizadas por medio de Magnetron Sputtering.....	66
Tabla 14. Parámetros utilizados en las mediciones realizadas por el perfilómetro	68
Tabla 15. Parámetros utilizados en el ensayo de Nanoindentación	68
Tabla 16. Parámetros utilizados en el ensayo de rayado dinámico	69
Tabla 17. Parámetros utilizados en la prueba de bola sobre disco con y sin interrupciones.....	70
Tabla 18. Porcentajes atómicos de los elementos de la superficie de los recubrimientos depositados a flujos de 0.2, 0.6 y 1.0 sccm de nitrógeno.....	74
Tabla 19. Valores de dureza, modulo de elasticidad y penetración del indentador obtenidos mediante la prueba de nanoindentación	75
Tabla 20. Relación (H^3/E^2) para los diferentes recubrimientos obtenidos.....	77
Tabla 21. Carga critica de cohesión y adhesión de los recubrimientos con respecto al flujo de nitrógeno (sccm)	78
Tabla 22. Condiciones utilizadas en la prueba de bola sobre disco	82
Tabla 23. Datos obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica y resistencia a la polarización lineal (RPL)	93

RESUMEN

Se depositaron recubrimientos de TiSiN mediante D.C Magnetron Sputtering reactivo sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, vidrio y silicio (111), variando el flujo de N_2 , con el fin de estudiar su efecto en las propiedades estructurales, mecánicas, tribológicas y de corrosión. Los recubrimientos se depositaron utilizando un blanco de Ti-Si (90-10 %at.) con 99.999% de pureza. La caracterización estructural se realizó por medio de Difracción de Rayos X (XRD), encontrando los picos correspondientes a cristalitas de TiN. Al no encontrar evidencias de la formación de las fases Ti-Si-N, Ti-Si, Ti ó Si libre, se determinó que el compuesto está formado por granos cristalinos de TiN en una matriz amorfa de SiN. Dicho resultado está apoyado en análisis realizados por FTIR y EDS. Las propiedades superficiales se obtuvieron por medio de perfilometría, obteniendo capas densas con rugosidad promedio de ~ 24 nm. Las propiedades mecánicas y la adhesión fueron estudiadas por medio de nanoindentación y rayado, obteniendo valores de dureza alrededor de 23 GPa cuando se utilizan bajos flujos de N_2 . Los recubrimientos obtenidos muestran signos de fragilidad al presentar cargas cohesivas bajas ($Lc1 \sim 4$ N), sin embargo muestran fallas adhesivas a cargas críticas de ~ 27 N. El comportamiento de la fricción se obtuvo por medio de Bola en Disco –PIN ON DISK, con un contrapar de acero 440. Los resultados indican alta fricción causada por procesos de abrasión-adhesión, dominados por el comportamiento del debris. Los análisis de las pistas de desgaste, realizados por medio de perfilometría, estereoscopia y SEM, mostraron que la adhesión de partículas duras sobre la superficie incrementa la resistencia al desgaste del sustrato en un orden de magnitud. Este efecto se ve favorecido cuando se depositan los recubrimientos con flujos de N_2 entre 0.2 y 0.8 sccm. La resistencia a la corrosión fue evaluada por medio de curvas potenciodinámicas y resistencia a la polarización lineal (RPL), calculando los valores de potencial de corrosión (mV), potencial de picado (mV), velocidad de corrosión (MPY) y el factor de porosidad (%). Se observó que los recubrimientos protegen la superficie del acero del ataque corrosivo, incrementando la pasivación y reduciendo el picado.

Palabras claves: Estructura cristalina, tribología, propiedades mecánicas, corrosión.

INTRODUCCION

Los recubrimientos en forma de película delgada son muy utilizados en el desarrollo de la industria mejorando propiedades superficiales de herramientas y piezas de maquinaria, aumentando su vida útil en servicio. Mediante este tipo de tratamiento es posible disminuir el costo de mantenimiento y reemplazo prematuro por nuevas piezas [Kauffmann, F. *et al.* 2005], [Kalss, W. *et al.* 2006]. Por medio de la deposición de recubrimientos por Magnetron Sputtering D.C [Tung, S.C. *et al.* 2004], y R.F [Vaz, F. *et al.* 2001], es posible mejorar el desempeño de materiales en aplicaciones de manufactura, obteniendo elevadas durezas, coeficientes de fricción estables y resistencia al oxidamiento a elevadas temperaturas [Tung, S.C. *et al.* 2004].

Para recubrimientos duros, como es el caso del Nitruro de Titanio Silicio (TiSiN), durezas iguales o mayores a 30GPa lo hacen muy útil en aplicaciones como dados y herramientas cortantes [Jiang, N. *et al.* 2004]. Este sistema ternario posee propiedades influenciadas por la incorporación de Silicio en la estructura de TiN, añadiéndolo en un primer momento para formar óxidos estables y prevenir que el TiN convencional se vea afectado por una oxidación severa, estabilizándolo térmicamente [Tung, S.C. *et al.* 2004]. Entre las configuraciones microestructurales del sistema TiSiN se encuentra la formación de nanocristales de TiN embebidos en una matriz amorfa de Si_3N_4 [Xu, Y. *et al.* 2007]. Esta estructura mejora ciertas propiedades del TiN ya que este último se ve afectado en condiciones de maquinado a alta velocidad y por una baja resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas [Tung, S.C. *et al.* 2004]. Otro tipo de microestructuras se pueden presentar debido a la formación de una solución sólida intersticial o por sustitución de átomos de titanio o nitrógeno en el cristalito de TiN. Sin embargo la solución intersticial posee una energía cohesiva mucho menor que la estructura de TiN lo que significa que no hay una solución de este tipo en condiciones de equilibrio [Liu, X. *et al.* 2011]. Debido a estas diferencias en composición y estructura, el comportamiento tribológico y la resistencia a la corrosión dependerán de dichas relaciones. Sin embargo, las altas prestaciones mecánicas, fragilidad y la adhesión, ubican al material como abrasivo, con influencia de las partículas que se puedan formar en la intercara, las cuales sufren procesos endurecimiento por deformación plástica [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009]. Debido a estas dificultades, es importante estudiar dichas propiedades, en términos de estandarización de los procesos de obtención y la aplicación de este tipo de materiales. De igual forma, el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) estudia el comportamiento de capas delgadas, con el fin de realizar investigación aplicada y determinar la viabilidad de nuevos materiales en aplicaciones que demanden ciertas propiedades mecánicas, tribológicas y de corrosión, que se ajusten a los requerimientos de la industria actual, brindando a las empresas una opción viable de alta tecnología.

JUSTIFICACIÓN

La productividad es la palabra clave para los fabricantes de herramientas de corte y recubrimientos para los mismos. Los avances en las tecnologías de fabricación (mayor velocidad de corte, mecanizado en seco, entre otros) provocó el rápido crecimiento comercial de los recubrimientos PVD para este tipo de herramientas [Kalss, W. *et al.* 2006]. De acuerdo con el valor vendido, más del 40% de todo este tipo de utensilios están recubiertos en la industria moderna de hoy. La cuota de mercado de las herramientas con recubrimiento está en continuo crecimiento, pero los diferentes tipos de modelos necesitan de revestimientos diferentes de acuerdo a su uso [Cselle, T.; Barimani, A. 1995].

En las pasadas décadas se han introducido recubrimientos cerámicos ultra duros en diferentes sectores industriales como herramientas de mecanizado, así como muchas otras aplicaciones en la cual se requiera una alta resistencia al desgaste. Aunque durante este tiempo los investigadores han estado buscando mayor dureza, ya que es un buen indicador de la resistencia al desgaste en aplicaciones reales, otros parámetros juegan un papel crucial en el comportamiento frente al desgaste de recubrimientos. De hecho el coeficiente de fricción y el módulo elástico, también son propiedades a tener en cuenta, y en algunas aplicaciones, son incluso más relevantes que la dureza para la resistencia al desgaste [Rodríguez, R.J.; García, J.A. 2004].

Los recubrimientos que se presentan en esta investigación se basan en sistema TiSiN, a los que se pretende determinar sus propiedades estructurales, químicas y superficiales, su comportamiento tribológico y resistencia a la corrosión para futuras aplicaciones en herramientas de corte, punzones y dados, influenciadas por la variación de la cantidad de flujo de nitrógeno en su deposición. La modificación de dicho parámetro, permitirá observar la dependencia de las propiedades mencionadas anteriormente, lo cual dará como resultado la estandarización del proceso de deposición y permitirá posteriormente aplicarlo en la industria nacional, en aplicaciones donde se exija alta fricción y bajo desgaste, tales como herramientas de corte y de conformado.

Debido a las diferencias estructurales observadas en el material en función del porcentaje de silicio y el porcentaje de nitrógeno [Xu, Y. *et al.* 2007], [García-González, *et al.* 2006], es conveniente desarrollar un procedimiento que permita obtener recubrimientos de TiSiN y realizar un estudio profundo sobre la dependencia de las propiedades en términos de la variación del flujo de nitrógeno, determinando condiciones ideales y propiedades obtenidas; además, el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) cuenta con la infraestructura necesaria para llevar a cabo la presente investigación, planta física y personal capacitado en el campo de la ciencia e ingeniería aplicados a recubrimientos en forma de película delgada, teniendo como objetivo mejorar las propiedades superficiales, mecánicas, tribológicas y la resistencia a la corrosión.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Producir y caracterizar recubrimientos de TiSiN por medio de la técnica D.C Magnetron Sputtering Reactivo, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, silicio (111) y vidrio, determinando la influencia del contenido de nitrógeno en las propiedades estructurales, superficiales, mecánicas, tribológicas y de corrosión de los recubrimientos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer los parámetros óptimos de deposición (presión, densidad de potencia, voltaje de polarización del sustrato), para obtener recubrimientos de TiSiN, con el fin de general un procedimiento estándar, asegurando reproducibilidad y calidad en el proceso de deposición.
- Estudiar la influencia del flujo de nitrógeno en la microestructura del recubrimiento usando diferentes técnicas de caracterización, como XRD para determinar sus fases, SEM-EDS para determinar la morfología y la composición química elemental y FTIR para determinar sus modos vibracionales atómicos.
- Determinar las propiedades superficiales por medio de perfilometría, propiedades mecánicas por nanoindentación, la adhesión por medio de rayado dinámico, las propiedades tribológicas utilizando bola en disco y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos por medio de resistencia a la polarización lineal y curvas potenciodinámicas, con el fin de observar la influencia del incremento del flujo nitrógeno durante la deposición de las capas.

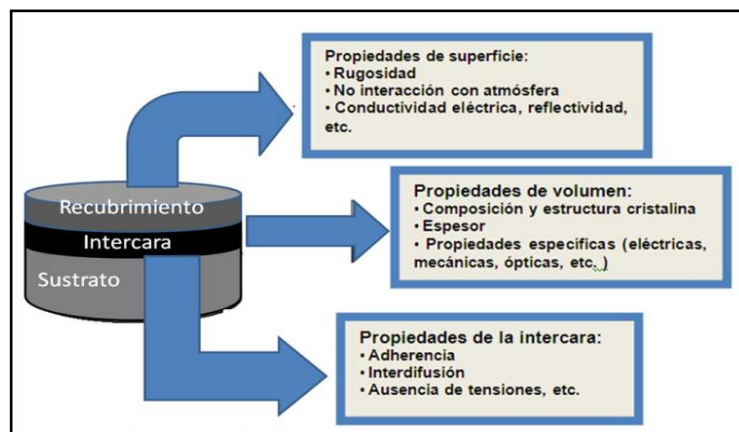
1. MARCO TEORICO

1.1 DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE RECUBRIMIENTOS DUROS

Los recubrimientos duros son tratamientos superficiales que se efectúan a materiales de distinta naturaleza con el fin de mejorar las propiedades (mecánicas, tribológicas, químicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, entre otras) del sustrato o material base [Albella, J. M. 2003].

En películas delgadas es conveniente señalar ciertos requerimientos exigidos para alcanzar las especificaciones de funcionalidad en las aplicaciones a las cuales van a ser destinados. Por ello en el sistema recubrimiento/sustrato se analiza individualmente cada una de las regiones del conjunto [Albella, J. M. 2003], y se lo puede resumir en la **figura 1**:

Figura 1. Esquema del sistema recubrimiento/sustrato



Fuente: ALBELLA, J. M. ed. *Laminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones* (2003) 31 p. (Figura modificada)

Las partes conformadas para el sistema recubrimiento/sustrato mencionadas en la figura 1 deben poseer ciertas propiedades para mejorar la aplicación a la cual este destinada, definiendo:

- **La superficie externa de la capa:** Ofrece buena estabilidad en contacto con la atmósfera ambiente y algunas propiedades especiales como la rugosidad, la cual me puede ayudar a determinar el desgaste [Albella, J. M. 2003].
- **El material del propio recubrimiento:** Debe reunir las propiedades de composición, estructura y morfología adecuadas, según la función a la que sea sometido. En muchas de las aplicaciones mecánicas, la dureza y la resistencia mecánica del recubrimiento son un requisito indispensable para su aplicación [Albella, J. M. 2003].
- **La interfase:** La zona de unión entre el sustrato y el recubrimiento. En esta parte es necesario que exista cierta afinidad química entre los dos materiales y ausencia de tensiones, entre otras propiedades, para que generen una mayor adherencia del recubrimiento con respecto al sustrato [Albella, J. M. 2003].
- **El sustrato:** Seleccionado en función de la aplicación, en unos casos con un papel activo [Albella, J. M. 2003], como por ejemplo mejorar las propiedades superficiales de un acero para herramientas de corte [Kalss, W. *et al.* 2006], y en otros solo de soporte de la película, como es el caso del material plástico utilizado como soporte en los sistemas de registro magnético [Albella, J. M. 2003].

1.2 DEPOSICION FISICA DE VAPOR (PVD)

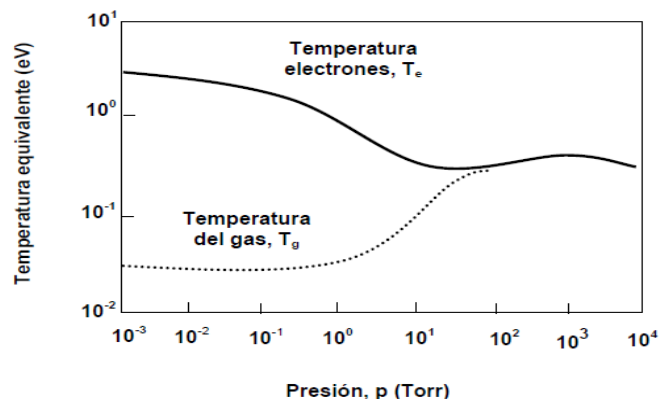
La técnica de deposición física de vapor, es una de las más empleadas en la generación de recubrimientos en forma de película delgada, utilizando medios físicos para obtener las especies de un material conocido como blanco, evaporarlas y depositarlas sobre el sustrato. Por tal razón, este procedimiento demanda una baja temperatura, a diferencia de una deposición química de vapor (CVD) convencional en donde se generan reacciones de los gases precursores para obtener así el crecimiento de un recubrimiento [Brühl, S. 2001].

Las técnicas de PVD asistidas por plasma aportan una eficiencia del proceso mucho mayor que las técnicas físicas tradicionales debido a la condición de no equilibrio del plasma, es decir que aumenta la velocidad de deposición por la presencia de iones que pueden ser acelerados hacia el sustrato. Es por esto que la deposición física de vapor PVD está siendo muy desarrollada industrialmente para desarrollar tipos de recubrimientos para diversas aplicaciones que incluyen los campos de la metalurgia, microelectrónica, óptica y biología [Brühl, S. 2001].

1.2.1 Plasma. Es un tipo de gas ionizado que contiene especies cargadas eléctricamente y de tipo neutro, incluyendo de los siguientes algunos o todos: Electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas. Posee la propiedad de ser cuasi-neutral, es decir que el número de partículas negativas es aproximadamente igual al número de partículas positivas. Además de esto su comportamiento colectivo actúa de manera que si se encuentra un desbalance de carga en el plasma, las partículas restantes y de carga contraria tenderán a movilizarse para eliminar el desbalance. Por lo tanto la densidad de electrones, mas la densidad de iones negativos será igual a la densidad de iones cargados positivamente [Cecchi. J.L. 1990].

El plasma puede ser clasificado dependiendo de la presión de vacío en el cual este confinado, por esto para presiones menores a 10^2 Torr, los electrones debido a su pequeña masa son acelerados por el campo eléctrico aplicado alcanzando una energía relativamente elevada, pero la probabilidad de colisiones entre electrones y especies pesadas es pequeña lo que me genera un plasma en desequilibrio térmico o plasma frio, y a presiones mayores a 10^2 Torr, el intercambio energético entre los electrones y las especies pesadas es mucho mayor obteniendo así un plasma en equilibrio térmico (**Figura 2**) [Gordillo, F.J; Albella, J. M. 2003].

Figura 2. Variación de T_e y T_g en función de la presión (Torr) en una descarga en arco en atmosfera de Argón



Fuente: GORDILLO, F.J.; ALBELLA, J. M. eds. Descargas eléctricas en gases: plasmas. Laminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 76 p.

1.2.2 Sputtering. El proceso de sputtering es un mecanismo físico, en el cual se produce la pulverización de un material, conocido como blanco, cátodo o target. Esta pulverización se realiza mediante el choque de partículas energéticas llamadas iones, los cuales colisionan con los átomos del cátodo, dándoles la energía suficiente para romper en enlace interatómico, dando como resultado la eyección de estos átomos hacia la superficie del sustrato a recubrir. Este proceso se realiza mediante el intercambio de momento lineal entre las partículas energéticas (iones) y los átomos del blanco [Albella, J. M. 2003].

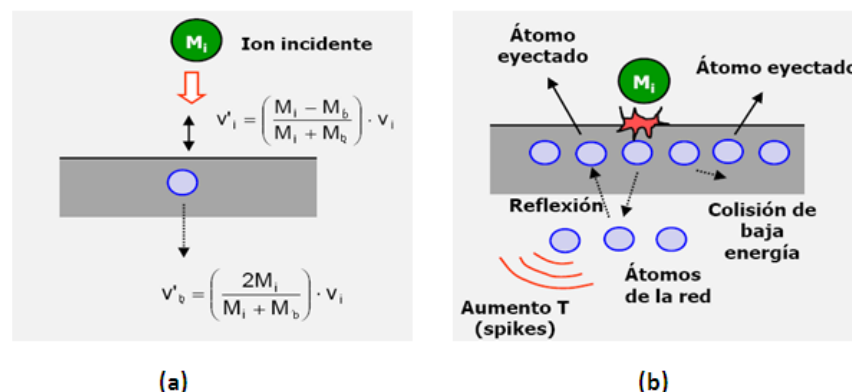
El sputtering es ampliamente utilizado no solo en el crecimiento de películas, sino también en la limpieza de sustratos, previa a otros tratamientos de deposición [Albella, J. M. 2003]. De esto podemos inferir:

- Las especies pulverizadas son generalmente neutras.
- La energía de los iones del blanco tienen una distribución maxwelliana con una larga cola hacia las energías altas. Cuando se eleva la energía de los iones incidentes, el pico de la distribución se desplaza solo levemente hacia energías mayores, debido al efecto opuesto que proviene del hecho de que a mayor energía los iones incidentes penetran mayor distancia en el blanco.

La eficiencia o velocidad del proceso de pulverización se conoce en inglés *sputtering Yield*, simbolizada por la letra Y, lo que representa número de átomos expulsados de la superficie del cátodo por ion incidente [Brühl, S. 2001].

De la **Figura 3a** se puede observar en un principio que los iones incidentes de masa M_i alcanzan la superficie con velocidad V_i . Los átomos del blanco de masa M_b , están en reposo y son independientes. En un proceso de colisión ideal entre partículas independientes, de tipo elástica, con $M_i > M_b$, la partícula incidente después del choque cambia su velocidad a V_i' . Al mismo tiempo, la partícula del blanco, inicialmente en reposo, sufre un empuje hacia el interior con velocidad V_b' [Albella, J. M. 2003].

Figura 3. Proceso de colisión entre los iones de plasma y los átomos de la superficie del blanco (a) colisión ideal elástica, entre dos partículas independientes (b) esquema de los diferentes sucesos que pueden ocurrir en el proceso real de sputtering de tipo inelástico



Fuente: ALBELLA, J. M. ed. *Deposito mediante pulverización catódica (sputtering). Laminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones* (2003) 151 p.

Para la **figura 3a**, M_i , M_b es la masa del ion incidente y del átomo del blanco respectivamente, V_i , V_i' es la velocidad del ion incidente y del ion reflejado respectivamente y V_b' es la velocidad

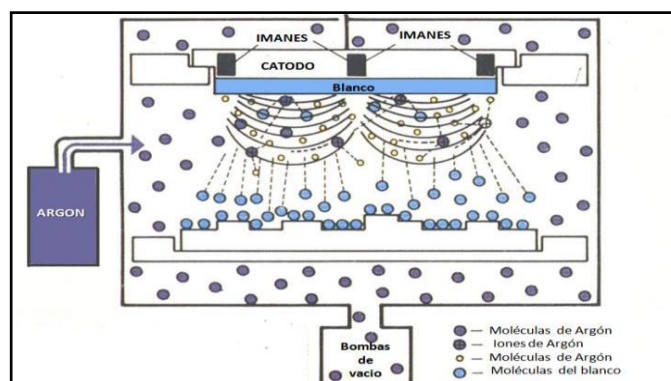
del átomo del blanco. Hay que tener en cuenta que el proceso real es mucho más complejo, donde se encuentra dos tipos de fenómenos al momento de eyectar átomos del material a pulverizar. El primero es que la partícula incidente golpea simultáneamente a dos átomos de la superficie con cierta inclinación, añadiendo una componente lateral del momento a un átomo vecino iniciando la eyección tipo "Pala", aquí la interacción es directa y de baja energía; el segundo fenómeno que puede ocurrir es una interacción de mayor energía, en la que el átomo de bombardeo genera una colisión en cascada en la que son eyectados muchos átomos del target por efecto de una "Reflexión" de un átomo del interior (**Figura 3b**) [Albella, J. M. 2003].

1.2.3 D.C Magnetrón Sputtering. Para esta técnica la pulverización catódica se asiste mediante campos magnéticos con el fin de mejorar el rendimiento de pulverización catódica [Brühl, S. 2001]. La representación esquemática del proceso se encuentra en la **Figura 4**. El diseño consta de unos imanes que se ubican detrás del cátodo para que de esta manera el campo magnético, que es paralelo a la superficie del blanco y normal al campo eléctrico, refuerce el bombardeo de los electrones con los átomos del gas. Estos electrones del plasma siguen ciertas trayectorias helicoidales por encima del cátodo. Al ser mucho mayor el producto vectorial entre el campo magnético y el campo eléctrico, la fuerza resultante generada será más grande, logrando así, una aceleración de los electrones. Como consecuencia de esto se presenta el choque de los átomos de argón y los electrones generando el proceso de ionización del gas, estos iones de argón bombardearán la superficie de cátodo siendo mucho más eficiente la pulverización del mismo [Brühl, S. 2001].

La corriente continua (DC) aplicada al sistema magnetrón sputtering con la configuración diodo planar, es comúnmente utilizada para materiales conductores. La descarga eléctrica es de tipo luminoso, en la que un aumento del voltaje implica un aumento de la corriente de descarga. También hay que tener en cuenta que esta técnica funciona de manera reactiva o no reactiva, denominándose sputtering no reactivo a aquel en el cual el gas de trabajo no reacciona químicamente con el material de deposición y sputtering reactivo, si el proceso se realiza en presencia de un gas que reaccione con los átomos pulverizados del cátodo [Brühl, S. 2001].

A menudo se utiliza argón como gas de trabajo para generar el plasma, debido a que se consigue rendimientos altos y es una opción más económica que otros tipos de gases [Mattox, D. M. 1998]. De lo mencionado anteriormente vemos que la técnica magnetrón sputtering D.C se aplica muy convenientemente para materiales conductores y a algunos semiconductores [Martínez, E. P. 2002].

Figura 4. Esquema del proceso de magnetrón sputtering



Fuente. Laboratorio Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Univalle

1.2.4 Parámetros de crecimiento de recubrimientos PVD. Para el sistema PVD Magnetron Sputtering se presentan diferentes parámetros, los cuales influyen en el crecimiento de la microestructura y propiedades del recubrimiento a depositar [Muñoz-Saldaña, J. *et al.* 2006] [Chawla, V. *et al.* 2010], por esta razón se mencionara los más importantes para esta técnica:

- **Temperatura del sustrato:** Por medio de la aplicación de temperatura sobre el material a recubrir, se controla los procesos de difusión superficial de las partículas durante el crecimiento del recubrimiento sobre el sustrato. Esto genera películas más densas con mejores propiedades mecánicas y una mayor adhesión que otras similares depositadas a menores temperaturas [Rodrigo, A. 2001].
- **Densidad de Potencia del blanco:** De este parámetro depende la tasa de pulverización del material. Puede ser de corriente directa (DC) para blancos conductores o de corriente alterna (RF) para blancos no conductores. Su unidad de medida es (W/Cm²) [Rodrigo, A. 2001].
- **Voltaje de polarización:** Al aplicar un potencial al sustrato de referencia negativo con respecto al plasma, los iones positivos (de baja energía) provenientes de este último, bombardean la superficie de la película en formación, promoviendo un recubrimiento más denso de alta calidad estructural, con buenas propiedades de dureza y adherencia [Rodrigo, A. 2001].
- **Flujo de gases de trabajo:** Controla la cantidad de gas dentro del reactor. Sean gases reactivos o no reactivos. En el caso del uso de gas reactivo (N, C, O; según sea el caso), el proceso se denomina Sputtering reactivo y el control de los gases permite tener el control de la estequiometría del compuesto que se desea depositar. Las unidad de medida de este parámetro es Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto (Standard Cubic Centimeter Per Minute sccm) [Rodrigo, A. 2001].

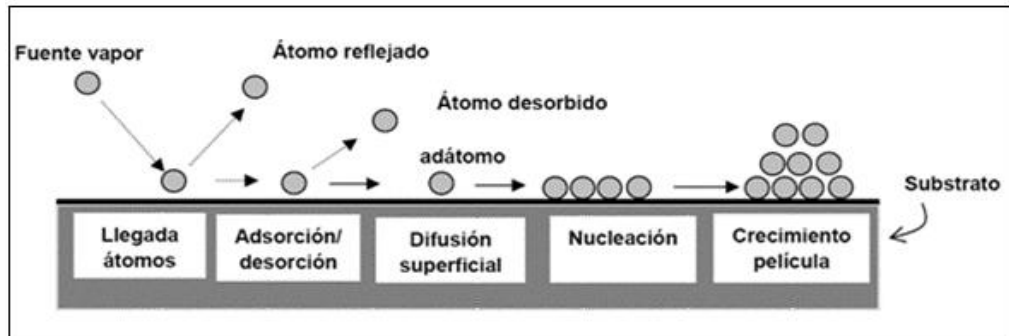
Los gases reactivos generalmente tienen baja masa atómica (N=14u, O=16u), siendo no efectivos para el proceso de sputtering, lo cual es deseable al momento de tener un gas más pesado (argón por ejemplo), para que se realice el proceso de pulverización. La mezcla de argón con gases reactivos permite la activación de estos últimos por procesos de ionización y excitación de Penning. También hay que tener en cuenta que estos gases reactivos pueden reaccionar con la superficie del blanco generando un envenenamiento y disminuyendo la pulverización de este a medida que se deposita sobre otros materiales. Por esto es de gran importancia determinar el flujo adecuado para este tipo de gases [Mattox, D. M. 1998].

1.2.5 Crecimiento y nucleación de la microestructura. Para recubrimientos en forma de capas delgadas los estados de crecimiento suceden en forma microscópica y el desarrollo de los diferentes pasos depende de las etapas previas para cada uno de ellos. Por esta razón el proceso de condensación de un gas es un fenómeno termodinámico complejo presentándose diferentes etapas desde la llegada de los átomos a la superficie en crecimiento hasta la formación de estructuras pequeñas ya sea ordenadas o desordenadas que determinan en última instancia la morfología y la cristalinidad de la película en formación [Albella, J. M. 2003].

Las etapas de crecimiento las podemos explicar de la siguiente manera: Las moléculas que llegan al sustrato ceden parte de su energía cinética aumentando el estado de vibración de los átomos de la superficie manifestándose en forma de calor. Ya estando en la superficie estos átomos oscilan en un principio con una frecuencia de vibración propia hasta acomodarse y encontrar un equilibrio térmico, y si no se logra esto, se presenta la desorción del mismo. Después de esto se presenta la difusión superficial de estos átomos, debido en parte a su

energía cinética o a la energía proporcionada por los átomos de la red del sustrato. Al llegar a un equilibrio térmico las partículas que se han difundido empiezan a formar núcleos, que son grupos pequeños de átomos adsorbidos en la superficie, y que al aumentar en cantidad forman islas que tienden a crecer hasta el punto en que se fusionan entre sí [Albella, J. M. 2003]. La tendencia a formar grandes islas es conocida como aglomeración dando lugar al crecimiento de la película [Ospina, R. 2011]. En la **figura 5** se muestra el crecimiento de películas delgadas en fase vapor de una manera general (teniendo en cuenta que adátomo se define como el átomo depositado sobre la superficie del sustrato, el cual posee movilidad):

Figura 5. Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor



Fuente: ALBELLA, J. M. ed. *Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas. Laminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones* (2003) 102 p.

Existen tres etapas iniciales de nucleación y crecimiento de películas dependiendo de las condiciones de deposición [Albella, J. M. 2003], las cuales son:

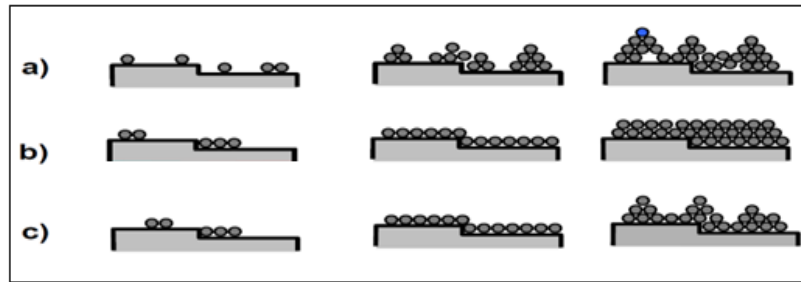
- **Modelo de crecimiento tridimensional por islas Volmer- Weber:** Se da cuando los átomos pulverizados están ligados más fijamente a otros que al propio sustrato formando islas pequeñas (**Figura 6a**).
- **Modelo de crecimiento bidimensional por monocapas Frank-van der Merwe:** Se presenta cuando las desigualdades en la red son pequeñas y la energía de enlace entre los átomos pulverizados es igual o menor que la energía de enlace de los átomos pulverizados con el sustrato. Esto genera un crecimiento de monocapas (**Figura 6b**).
- **Modelo mixto de Stranski-Krastinov:** Se presenta una combinación del crecimiento bidimensional de monocapas seguidas por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (**Figura 6c**).

El crecimiento de los recubrimientos depende de los parámetros del proceso, afectando directamente su estructura y propiedades, pero también estos parámetros dependerán del tipo de equipo a utilizar, ya que sus condiciones y/o características son diferentes para cada sistema en particular. A pesar de esto existen modelos que permiten explicar el crecimiento de un recubrimiento de manera general.

En un principio estos modelos fueron desarrollados por Mouchan y Demchishin en 1969, posteriormente fueron adaptados por Thornton en 1974 para equipos de pulverización catódica. Messier modificó el modelo en 1984 introduciendo los efectos de conglomeración de defectos en el sustrato y recientemente, este ha sido mejorado por Nelly & Arnell [Albella, J. M. 2003]. Se establece que la microestructura de los recubrimientos depositados por PVD para estos modelos está determinada por la rugosidad de la superficie del sustrato, las condiciones

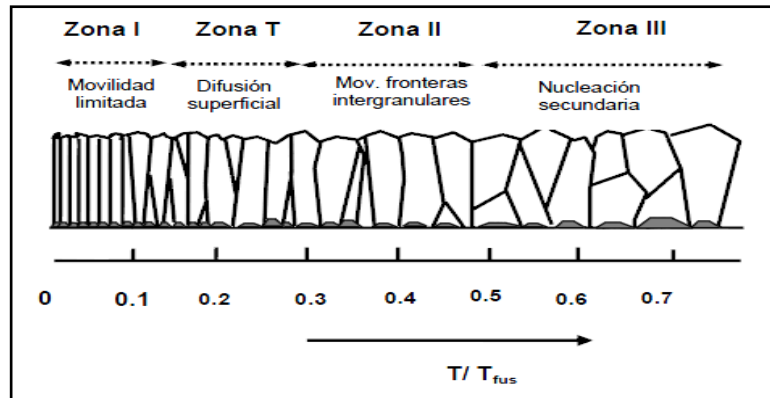
de deposición y la movilidad de los átomos en la superficie. Thornton explico de manera sencilla la influencia de la presión y la temperatura en la deposición por PVD basado en los trabajos previos desarrollados por Demchishin. El manifestó la influencia de la presión del gas y la relación entre temperatura del sustrato (T) y la temperatura de fusión del material a depositar (T_m), en la morfología de la capa obtenida [Albella, J. M. 2003]. En la **figura 7** se representa las zonas de crecimiento dependientes de la temperatura.

Figura 6. Representación esquemática de los modos de crecimiento a) Por islas b) capa bidimensional c) Combinado capa más isla



Fuente: ALBELLA, J. M. ed. Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas. Laminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 111 p.

Figura 7. Esquema zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura reducida (T/T_m)



Fuente: ALBELLA, J. M. ed. Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas. Laminas delgadas Y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 121 p.

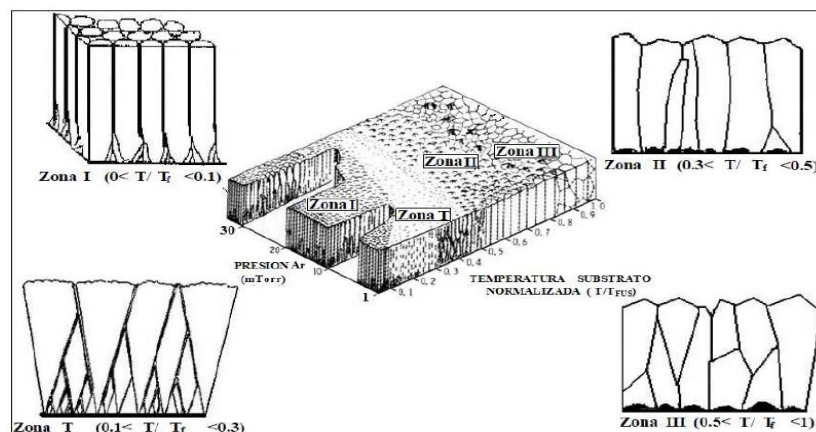
Mediante el estudio de la influencia de la variable (T/T_m) en el proceso de deposición, se pueden distinguir diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas existiendo también una zona de transición introducida concretamente por Thornton para explicar el crecimiento mediante la técnica de Sputtering [Albella, J. M. 2003]. Estas zonas se explican a continuación (**figura 8**).

- **Zona I ($0 < T/T_m < 0.1$):** Para la primera zona con temperaturas bajas de deposición se tiene que los átomos que se depositan sobre la superficie del sustrato (adátomos) no tienen la capacidad de desorberse y difundirse superficialmente debido a que tienen poca energía para su movilización, presentándose una alta densidad de nucleación, ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos prácticamente inhibidos. También se producen efectos de “sombreado” en la superficie, originados

por la rugosidad y otras regiones elevadas, esto quiere decir que cuando los átomos alcanzan los puntos más elevados de la superficie obstaculizan la llegada de otros átomos sobre las áreas situadas detrás de los depositados previamente. Por esta razón se obtienen estructuras alargadas con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno se favorece cuando la presión es alta debido a la densidad de los átomos de gas llegando a la superficie con poca energía (Figura 8)

- **Zona T, o de “transición” ($0.1 < T/T_m < 0.3$):** Esta zona denominada de “transición” puede existir una cierta difusión, si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal a una superficie plana, es decir, no hay efecto de la rugosidad. En esta parte la formación de la película inicia por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos, debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. Como resultado final se tiene una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas (Figura 8).
- **Zona II ($0.3 < T/T_m < 0.5$):** Para esta zona el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras inter-granulares. Esto genera un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie, siendo mayor el tamaño de estos granos debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. Esta estructura, al igual que la obtenida en la zona anterior, también es de tipo columnar, densa, formada por granos micro-cristalinos y de buenas propiedades mecánicas. El diámetro medio de estos granos aumenta con la relación T/T_m , llegando a alcanzar el espesor de la capa (Figura 8).
- **Zona III ($0.5 < T/T_m < 1$):** La estructura está dominada por los fenómenos de difusión interna y de re-cristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de T bajas) a tipo “equiaxial” (T altas), acercándose a la que ocurre en un material masivo (Figura 8).

Figura 8. Esquema realizado por Thornton de las zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la presión y la temperatura para técnicas PVD

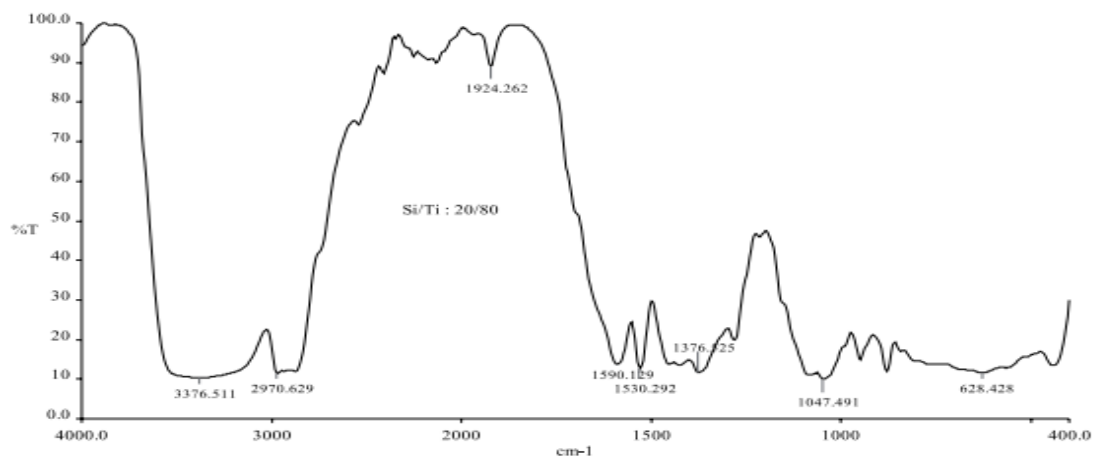


Fuente: ALBELLA, J. M. ed. Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas. Laminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 122 p. (figura modificada)

1.3 CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

1.3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica de análisis químico permite identificar y cuantificar compuestos presentes en una muestra, sean orgánicos o inorgánicos, mediante la medición de la cantidad de luz que el material absorbe, o transmite al ser sometido a una fuente de rayos infrarrojos. Al aplicar una fuente de luz infrarroja sobre una muestra, ésta puede absorber las longitudes de onda que corresponden a las frecuencias de vibración de sus moléculas, que son características para cada tipo de enlace y átomo, y transmite las frecuencias que no fueron absorbidas. Se puede determinar la estructura molecular del compuesto al analizar el espectro generado por las longitudes de onda que no fueron absorbidas, las cuales, al ser detectadas e identificadas por computadora, pueden mostrar las frecuencias absorbidas, que corresponden a una molécula determinada. El análisis cuantitativo se logra mediante la determinación del área bajo la curva del espectro generado y el establecimiento de una curva estándar para diversas concentraciones [Hanke, L. D. 2001]. Este método de análisis usualmente se complementa con un análisis de espectroscopia por difracción de rayos X (EXD) [Skoog, D.A. *et al.* 2001]. En la **figura 9** se observa un espectro típico obtenido por FT-IR.

Figura 9. Espectro de infrarrojo correspondiente a una concentración de Si/Ti de 20/80



Fuente: RODRIGUEZ PAEZ, J. E; MAFLA, A; ANDRADE, G; DURAN A. Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice- titanio: Uso de acetilacetona. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. 43 (1) (2004) 53-55p.

1.3.2 Difracción de rayos X (XRD). La difracción se presenta cuando una onda se encuentra con obstáculos separados regularmente, los cuales son capaces de dispersarla. La distancia de separación de estos obstáculos es comparable a la longitud de la onda. La técnica XRD es una de las herramientas más utilizadas para el estudio de la estructura atómica de la materia [Callister, W.D. 1998]. Para las estructuras cristalinas, y, en el caso de recubrimientos duros, esta técnica brinda información, en forma no destructiva, de fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica), tensiones residuales y micro-deformaciones [Mingolo, N.; Ortiz, M. 2001]. Cuando un haz de rayos X pasa a través de un conjunto de átomos, las cortezas electrónicas de los átomos interactúan con la onda incidente dispersándola mediante procesos elásticos e inelásticos. La mayor parte de la radiación es dispersada elásticamente formando el diagrama de difracción (se producen picos de intensidades variables cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino) cuyo estudio permite conocer la distribución de los átomos dispersores [Callister, W.D. 1998]. En 1913, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg desarrollaron una forma sencilla de

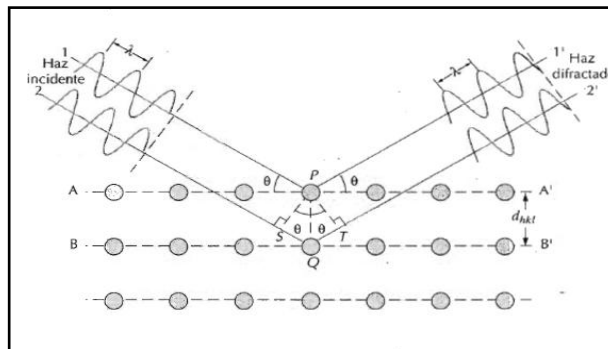
entender y predecir fenómenos de difracción de un cristal [Callister, W.D. 1998]. Para esto hay que considerar dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los mismo índices de Miller h, k y l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} (**Figura 10**). Suponiendo que un haz paralelo, monocromático y coherente, (es decir, que se encuentra en fase) de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos según un ángulo θ . Dos rayos de este haz señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Según un ángulo θ con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1'y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (por ejemplo SQ + QT) equivalgan a un número entero, n , de longitud de onda es decir, la condición (**ecuación 1**) [Callister, W.D. 1998] para la difracción es:

$$n\lambda = \overrightarrow{SQ} + \overrightarrow{QT} \quad \text{Ecuación (1)}$$

La **ecuación (2)** se la conoce como ley de Bragg donde n es el orden de difracción, d_{hkl} es el espaciamiento o distancia interplanar de los planos de cristal de índices (hkl), λ es la longitud de onda de los rayos x incidentes y θ es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia [Callister, W.D. 1998].

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Ecuación (2)}$$

Figura 10. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B')



Fuente: CALLISTER, W.D. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté 2 (1998) 57p.

Cada sustancia produce un diagrama de difracción distinto, independientemente si está en estado puro o compuesto, realizando de forma cualitativa, la identificación de fases presentes, o de forma cuantitativa, ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. Mediante la variación de las intensidades de los picos de difracción es posible determinar la textura cristalográfica y también la medición de las tensiones residuales teniendo en cuenta la variación de la posición de los picos ($\Delta 2\theta$), tomando como medida de la deformación la variación relativa de la distancia inter-reticular d entre los planos cristalinos.

Por último la existencia de defectos y micro-deformaciones se refleja en la forma de los picos de difracción por medio de un ensanchamiento de estos y cualitativamente se puede obtener una idea global a través del ancho a una altura media del pico, siendo que a mayor ensanchamiento, menor es el dominio de difracción y mayor la heterogeneidad de las micro-deformaciones o micro-tensiones [Míngolo, N.; Ortiz, M. 2001].

1.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM). El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y el análisis de toda clase de superficies, como materiales en forma de capas delgadas [Ipohorski, M. 2001].

Las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico electrónico siendo parte fundamental, la columna de electrones del microscopio electrónico de barrido [Ipohorski, M. 2001], la cual está compuesta [Newbury, D. E. *et al.* 1987] generalmente por las siguientes partes:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

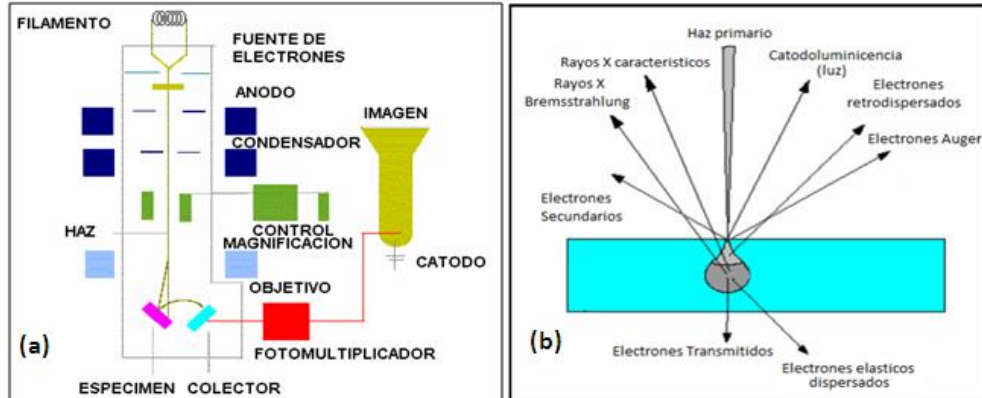
La técnica empieza con la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. Este haz consiste en un flujo colimado de electrones libres que poseen una velocidad elevada y es disparado por el cañón de electrones el cual consta de un filamento incandescente (el material del filamento por lo general es tungsteno, el cual es de emisión termoiónica, o también, existen diferentes tipos como es el hexaboruro de lantano (LaB_6) y los filamentos de emisión de campo) [Newbury, D. E. *et al.* 1987]. Estos electrones emitidos se aceleran por una rejilla polarizada positivamente, sin embargo, debido a las repulsiones electrostáticas entre ellos tienden a separarse y es necesario la aplicación de un campo eléctrico que se encargue de focalizar el haz y condensarlo (lentes condensadores). Después se da un control de la posición del haz mediante las bobinas del sistema de deflexión, permitiendo de esta manera realizar un barrido horizontal y vertical en una región específica de la superficie de la muestra [Ipohorski, M. 2001].

La interacción inelástica o elástica de un haz de electrones de alta energía (20-30kV) con la muestra hace que se transfiera parte de la energía cinética de los electrones del haz a los átomos del material a estudiar generando respuestas [Ipohorski, M. 2001] las cuales producen:

- **Electrones secundarios:** Permiten obtener una imagen real de la morfología de la muestra y poseen una energía menor a 50 eV. esta emisión depende tanto del material como de su forma (hay mayor emisión en los bordes y aristas debido a la mayor concentración de carga en estos puntos).
- **Electrones retrodispersados:** Se obtiene una imagen de la diferencia de fases en tonalidad de grises de la muestra, estos electrones emergen de esta con una energía casi igual a la del haz incidente (20 KeV). La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z (número atómico) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor Z, esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.
- **Rayos x característicos:** Se obtiene un análisis elemental de la zona analizada. Esta técnica se denomina espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (EDS- energy dispersive spectroscopy)...Véase apartado 1.3.4...

En la **figura 11** se observa con más detalle las partes y las respuestas que se producen en un microscopio electrónico de barrido (SEM) al incidir el haz de electrones:

Figura 11. Microscopio Electrónico de Barrido (a) esquema del SEM (b) Fenómenos físicos en SEM



Fuente: OSPINA, R. Producción y caracterización de una bicapa w/wc por la técnica deposición física de vapor asistida por plasma. (2011) 57-58 p.

La emisión termoiónica de electrones en el filamento (de tungsteno, por ejemplo), ocurre cuando se suministra una cantidad de calor suficiente al emisor de tal manera que los electrones pueden superar la barrera de energía impuesta por la función trabajo del material y poder escapar de su superficie. De esta forma los electrones emitidos termoiónicamente son acelerados hacia el ánodo formando un fino haz de electrones de alta energía el cual es dirigido a través de un orificio circular hacia la columna del microscopio. Este haz se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro de las 5-50 μ m que tiene en el punto de cruce a los 2- 20nm que se utilizan en la sonda que barre la muestra [Newbury, D. E. *et al.* 1987].

1.3.4 Espectroscopia dispersiva de energía (EDS). El microscopio electrónico de barrido puede realizar un análisis químico midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de rayos X característicos generados por el haz de electrones a partir de una pequeña área de la superficie de la muestra, y por ello, cuenta con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Este microanálisis permite la identificación de los elementos presentes en una muestra, en zonas de 1 μ ³, centrándose en la determinación de las energías de los fotones X característicos emitidos, siendo prácticamente inmediato el reconocimiento de los diferentes elementos [Ipohorski, M. 2001]. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, los electrones interactúan con las capas atómicas internas de cada uno de los elementos químicos presentes en el material, removiendo electrones de estas capas y creando a su vez vacancias, entonces se dice que el átomo está excitado y así se mantiene un tiempo determinado. Posteriormente, el átomo regresa a su estado fundamental permitiendo transiciones electrónicas de las capas externas a las vacancias creadas en las capas internas del átomo [Goldstein, J.I.; Newbury, D. E. 2004].

Las energías de los electrones en las capas atómicas están perfectamente definidas con valores característicos de la especie de átomos. La diferencia de energía de la transición es, por lo tanto, un valor característico debido a que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por lo tanto tampoco la misma energía. Entonces, cada electrón tiene un único conjunto de números cuánticos que lo describe, lo cual da como resultado que los electrones atómicos sean acomodados en capas (K, L, M...etc), las cuales a su

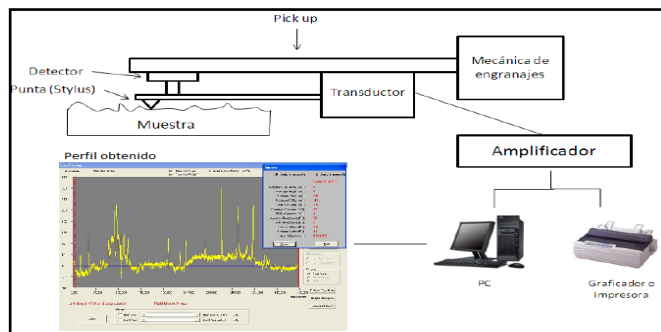
vez están divididas en subcapas (LI, LII, LIII....etc.).Cada una de las energías de los fotones de rayos X emitidos, está definida por un símbolo que identifica la transición de la cual proviene [Goldstein, J.I.; Newbury, D. E. 2004].

Algo a tener en cuenta a la hora de realizar este microanálisis, es que la muestra debe estar seca y ser conductora. Para materiales que no posee esta última propiedad, es necesario volverlos conductores recubriéndolos de un material conductor como el oro o el carbón, siendo este recubrimiento lo suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare las características superficiales que se requieren [Goldstein, J.I.; Newbury, D. E. 2004]

1.3.5 Perfilometría. La perfilometría se utiliza para cuantificar el espesor, la rugosidad y esfuerzos intrínsecos de los recubrimientos y se basa en el registro de perfiles de alturas mediante el perfilómetro. La forma en que opera el equipo consiste de la siguiente forma: Una fina punta en contacto con la superficie a analizar realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas registrándose y graficándose [Hinojosa, M. *et al.* 2001] (**Figura 12**).

Para este tipo de equipos, un parámetro importante es la forma y el radio de la punta ya que esta influye en la resolución lateral de las mediciones, generalmente es de 2 micras. No se detecta con alta precisión valores de rugosidad menores al radio anterior, aunque la resolución vertical es generalmente menor que el radio de las puntas. Por lo general, el perfilómetro permite longitudes de muestreo de algunos centímetros con resolución micrométrica. Una desventaja es el desgaste que esta punta pueda tener, ya que una punta burda o desgastada resulta en valores más bajos que los obtenidos usando puntas finas [Hinojosa, M. *et al.* 2001].

Figura 12. Esquema del Principio de operación y componentes de un perfilómetro



Fuente: HINOJOSA, M.; REYES, M.E. *Rugosidad de las superficies: Topometría. Ingenierías. México: Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. 4 (2001) 28 p. (figura modificada)*

A continuación se explicara los conceptos básicos como rugosidad, parámetros de rugosidad, espesor, para su mejor entendimiento:

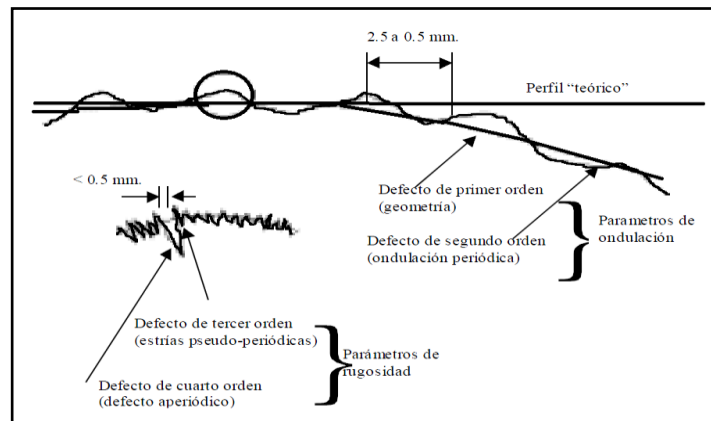
1.3.5.1 Rugosidad. Las superficies de los materiales son muy diferentes en composición química respecto a la que está dentro del sólido, siendo también diferente el ordenamiento atómico, el cual es más complicado de describir. Por esto, la topografía en los materiales, se encarga de la descripción del conjunto de particularidades geométricas de tipo natural o artificial, que caracterizan a las superficies, siendo la rugosidad un concepto utilizado para el estudio de estos fenómenos. Muchas de las veces es favorable que un material posea una rugosidad alta, pero en otras ocasiones, este estado no es ideal, todo depende de las

propiedades que se quiera dar a las superficies con respecto a su utilización ya sea en aplicaciones industriales o en la vida cotidiana como tal [Hinojosa, M. *et al.* 2001].

1.3.5.2 Parámetros de medición de rugosidad. Es importante saber distinguir entre la rugosidad real y los componentes de la morfología superficial como son la ondulación, la curvatura y la inclinación o tendencia [Hinojosa, M. *et al.* 2001].

En la **Figura 13**, se observa que la desviación del perfil respecto a la forma esperada se considera el defecto de primer orden, la ondulación periódica a nivel mesoscópico y macroscópico se considera defecto de segundo orden mientras que las estrías pseudo-periódicas pertenecen al tercer orden, y los defectos aperiódicos están en el cuarto orden. Por tal razón las componentes como la curvatura y la ondulación periódica o no periódica deben eliminarse o extraerse antes de cuantificar la rugosidad [Hinojosa, M. *et al.* 2001].

Figura 13. Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación



Fuente: HINOJOSA, M.; REYES, M.E. *Rugosidad de las superficies: Topometría. Ingenierías. México: Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. 4 (2001) 30 p.*

A continuación se revisa los parámetros de rugosidad propios de la distribución estadística de alturas del perfil o superficie bajo análisis. Los más importantes en ingeniería son:

- **Rugosidad promedio (Ra):** es el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas [Hinojosa, M. *et al.* 2001] (**Figura 14**) Matemáticamente Ra [Stachowiak, G.W. *et al.* 2001] se representa en la **ecuación 3**.
- **Rugosidad media cuadrática (Rms o Rq):** representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es decir es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas, siendo la raíz cuadrada de la varianza o segundo momento respecto a la media [Hinojosa, M. *et al.* 2001]. Matemáticamente Rms [Stachowiak, G.W. *et al.* 2001], se representa en la **ecuación 2**.

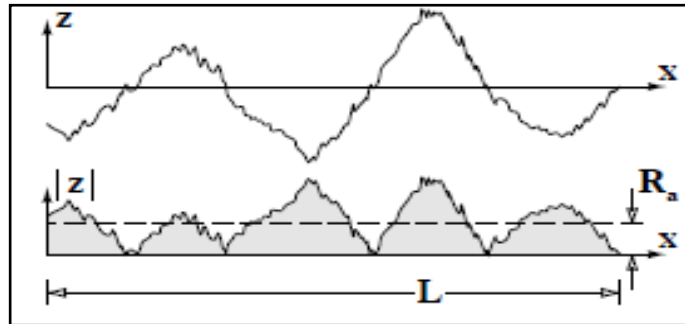
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx}$$

Ecuación (4)

Donde **L** es la longitud de muestreo y **z** es la altura del perfil a lo largo de la distancia **X** (**Figura 14**).

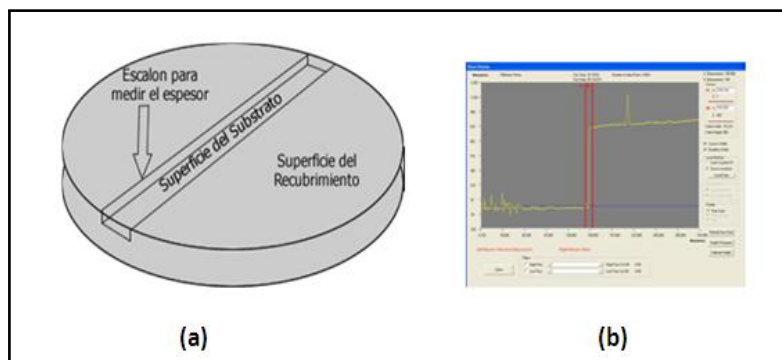
Figura 14. Esquema del perfil de rugosidad



Fuente: STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. *Engineering tribology*. Australia: University of Western Australia, Department of Mechanical and Materials Engineering. Butterworth Heinemann (2001) 453 p.

1.3.5.3 Medición del Espesor. Mediante la perfilometría es posible medir espesores de capas delgadas [Rodrigo, A. 2001] y se realiza de la misma manera que el registro de la rugosidad, a través de perfiles, los cuales son detectados y graficados por el perfilómetro. Para poder medir el espesor es necesario tener una muestra semi-cubierta con el fin de que la punta del perfilómetro sea capaz de realizar un barrido entre la parte recubierta de la muestra y la parte no recubierta. De esta manera se logra la captación del “escalón” que se presenta entre la zona de la muestra depositada y de la zona sin depositar. En la **figura 15** se observa con más detalle:

Figura 15. Representación del escalón formado en un recubrimiento en forma de capa delgada para la medición de su espesor (a) Probeta (b) Perfil generado por el perfilómetro



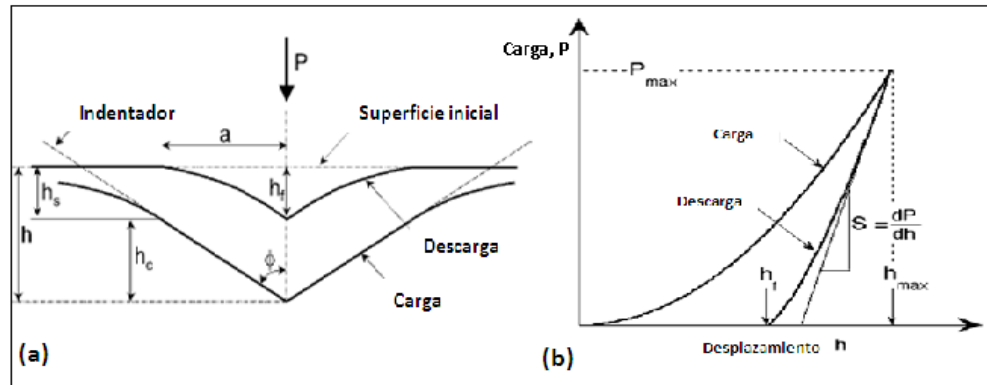
Fuente: Autor

1.3.6 Nanoindentación. La nanoindentación se basa en la medida de la deformación plástica (huella) que se produce en la superficie del recubrimiento después de haber aplicado una carga sobre un indentador. Esta carga se presenta en el orden de los miliNewtons (mN)

utilizando ya sea utilizando un transductor piezoeléctrico o electrostático para aplicar la fuerza y un sensor para medir los desplazamientos del indentador. La forma de la huella no depende de la carga aplicada y el material que realiza la indentación es por lo general punta de diamante. Mediante esta técnica es posible la medición de propiedades mecánicas de los recubrimientos como es el modulo de elasticidad (E) y la dureza (H) [Albella, J. M. 2003].

La medida realizada en nanoindentación para recubrimientos duros genera una curva de carga-descarga (**Figura 16**), pero esta curva puede cambiar de acuerdo al material debido a que el perfil superficial cambia conforme a la forma del indentador como se muestra en la **figura 16a**, tanto la deformación elástica como plástica ocurre cuando el material esta bajo la carga del indentador... véase apartado 1.3.6.4... Una vez alcanzado el valor máximo en la curva de carga, la curva de descarga no regresa por el mismo camino debido a la deformación plástica permanente o residual que queda en la muestra (**Figura 16b**) [Oliver, W.C.; Pharr, G.M. 2004].

Figura 16. Esquema indentación (a) Cambio del perfil superficial durante el contacto con un indentador (b) Curva típica de carga descarga en nanoindentación de recubrimientos duros.



Fuente: OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19 No 1 (2004) 3-12 p.

Hay que tener en cuenta que en la prueba de nanoindentación se sigue la regla del 10% en recubrimientos. Esta regla se refiere a la máxima profundidad de penetración a la cual puede llegar un indentador en el espesor del recubrimiento sin comprometer en la medición a las propiedades del sustrato. Las medidas de dureza independientemente de las del sustrato pueden ser tomadas a una profundidad de penetración mucho mayor que las mediciones del modulo elástico debido a que la zona de plasticidad es mucho más pequeña que la zona elástica [Berger, M. 2001]. De las curvas carga y desplazamiento, se obtiene la carga máxima P y la pendiente de la descarga inicial $S = (dP/dh)_i$ en el punto de descarga en función de la profundidad de indentación. Entonces la profundidad de contacto es h_{cop} se calcula por la **ecuación 5** [Oliver, W.C.; Pharr, G.M. 2004].

$$h_{cop} = h - \frac{P}{S} \frac{2(\pi - 2)}{\pi} \quad \text{Ecuación (5)}$$

El área de contacto se calcula de la **ecuación 6**.

$$A_{op} = c_0 h_{cop}^2 + \sum_{i=1}^N c_i h_{cop}^{1/2^{i-1}}$$

Ecuación (6)

Esta función de área describe el área proyectada o la sección transversal del indentador donde C_0 y C_i son constantes conocidas determinadas a través de un proceso de calibración, E_i (Módulo de Elasticidad del Indentador). Para el cálculo de la dureza H y los módulos se utilizan la **ecuaciones 7**, la **ecuación 8** y la **ecuación 9**, siendo E_{op} el Módulo de elasticidad Reducido y E el Módulo del recubrimiento [Oliver, W.C.; Pharr, G.M. 2004].

$$\frac{1}{E_{op}} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad H_{op} = \frac{P}{A_{op}}$$

Ecuación (7) Ecuación (8)

$$E_{op} = \frac{\sqrt{\pi}(1-v^2)}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_{op}}}$$

Ecuación (9)

Donde β (**Ecuación 9**) es una es una constante del Indentador, que depende de su forma, v es el módulo de poisson del recubrimiento. $\beta = 1.0$ se ha justificado teóricamente para la deformación infinitesimal [Oliver, W.C.; Pharr, G.M. 2004].

A continuación se explicara los conceptos básicos de estas propiedades y los tipos de comportamiento en indentación:

1.3.6.1 Dureza. Se la puede definir como la resistencia a la deformación plástica expresada en términos de la presión media entre un indentador y la muestra. La dureza solamente tiene un valor cuantitativo en términos de la deformación producida por un indentador de forma específica, con una carga aplicada, por un tiempo dado [Gómez, M.A. 2005]. La medición de esta propiedad mecánica es bastante compleja de determinar ya que depende de algunos factores a estudiar como:

- El limite elástico del material
 - La capacidad de endurecimiento por deformación del material
- El tipo de indentador a utilizar (Forma cónica (Rockwell) o piramidal de base cuadrada (Vickers), romboédrica (Knoop) o triangular (Berkovich) [Gómez, M.A. 2005].

El principal propósito de la medida de dureza es determinar si un material o el tratamiento particular al que ha sido sometido son adecuados para un uso específico [Gómez, M.A. 2005]. Para recubrimientos duros, H depende de las propiedades extrínsecas, como el tamaño de grano, la fuerza de límite de grano y el contenido de defectos, así como sobre las propiedades intrínsecas, las cuales son la fuerza y longitud de enlace [Berger, M. 2001].

1.3.6.2 Modulo de elasticidad. Se define como la razón entre el incremento del esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria. Si el esfuerzo es una tensión o una compresión, el modulo se denomina módulo de Young y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico [Gómez, M.A. 2005].

Tanto el módulo de Young como el límite elástico, son naturalmente distintos para las diversas sustancias. El hecho de que la variación de deformación unitaria sea directamente proporcional a la variación de esfuerzo, siempre que no se sobrepase el límite elástico, se conoce como ley de Hooke (**Ecuación 10**) [Gómez, M.A. 2005].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Ecuación (10)

1.3.6.3 Resistencia a la deformación plástica. Se la puede definir como la relación entre la dureza y el modulo compuesto, por medio de la cual se infiere cierto comportamiento tribológico de la superficie recubierta (**Ecuación 11**) [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009].

$$H_c^3/E_c^2$$

Ecuación (11)

Donde H_c y E_c son la dureza y el módulo de Young del recubrimiento respectivamente

La dureza de un material está relacionada muy estrechamente con el desgaste y la fricción. Sin embargo se descuida mucho la propiedad elástica representada por el módulo de Young, E , aunque también tiene una influencia importante en muchas condiciones de contacto, y por lo tanto es muy relevante para estudiar estos dos parámetros juntos. El desgaste de un material de ingeniería está estrechamente relacionado con el límite elástico de deformación del material. Se usó la relación E/H , donde E , combina los valores del módulo de Young de las dos superficies de contacto y se encontró que tal relación tiene que ver con la resistencia al desgaste de las dos superficies. Se reitera que la relación H_c/E_c , define el límite de la deformación elástica del material, que es la cantidad por la cual el recubrimiento se puede elongar antes de que la deformación permanente ocurra. Esto da una indicación de la capacidad que tiene la película para deformarse con el sustrato mediante una carga sin ceder. La reducción al mínimo de H_c/E_c representa que la deformación plástica y el desgaste pueden ser evitados reduciendo la fricción por arado [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009].

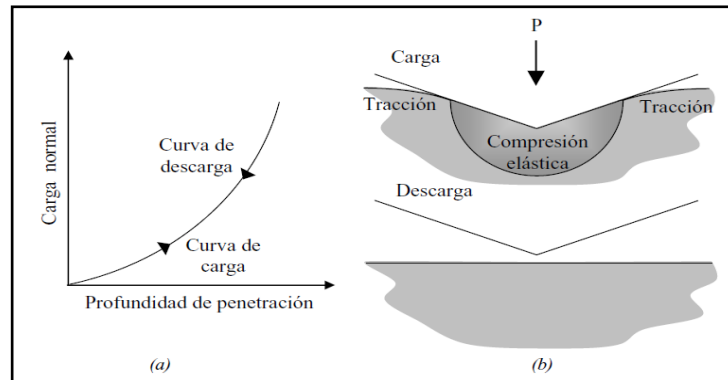
Una comparación de los valores de E/H de la capa y el sustrato da una indicación de la cantidad de deformación plástica que ocurre en estos dos. La relación H_c^3/E_c^2 , llamada el parámetro de resistencia plástica, ha sido teóricamente derivada del comportamiento del material y se utiliza como un indicador de la resistencia el flujo plástico de la capa [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009].

1.3.6.4 Tipos de comportamientos en indentación. El contacto elástico se produce cuando los materiales cambian su forma, volumen o ambos, bajo la influencia de un esfuerzo, con la condición de que este cambio producido es recuperado totalmente. En la indentación de un material elástico, la forma de la curva de carga coincide perfectamente con la curva de descarga, es decir que, al retirar el indentador la deformación sobre la muestra desaparece completamente [Gómez, M.A. 2005]. Esta curva es típica para materiales duros [Albella, J. M. 2003] (**Figura 17**).

El Contacto plástico se presenta cuando se excede el límite elástico del material, provocando una deformación irreversible. Para la indentación de un material totalmente plástico, cuando se retira el indentador en el material queda una huella permanente igual a la formada a la máxima profundidad de penetración del indentador con la carga máxima aplicada (**Figura 18**) [Gómez, M.A. 2005]. Esta curva es típica para materiales blandos [Albella, J. M. 2003].

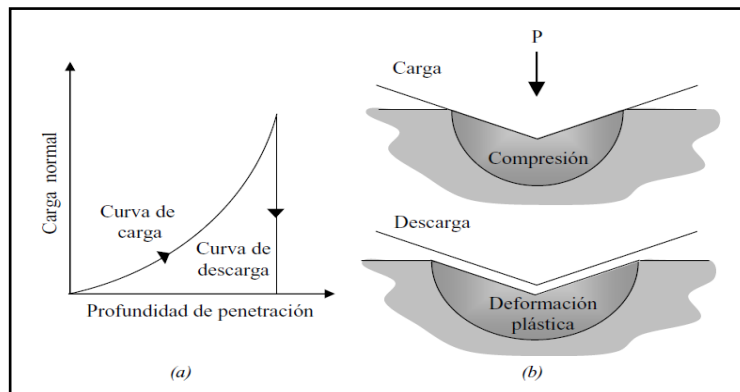
En el contacto elastoplástico se presenta en un mismo volumen una deformación plástica y elástica del material, por lo que el volumen deformado plásticamente muestra una cierta recuperación elástica cuando se retiran los esfuerzos exteriores (**Figura 19**) [Gómez, M.A. 2005]. Curva típica para recubrimientos duros, los cuales poseen una naturaleza elastoplástica [Albella, J. M. 2003]

Figura 17. Esquema de la indentación de un material completamente elástico con un diamante piramidal (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.



Fuente: GÓMEZ, M.A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Memoria doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Departamento de física aplicada y óptica (2005) 40 p.

Figura 18 Esquema de indentación de un material completamente plástico con un indentador piramidal, (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.



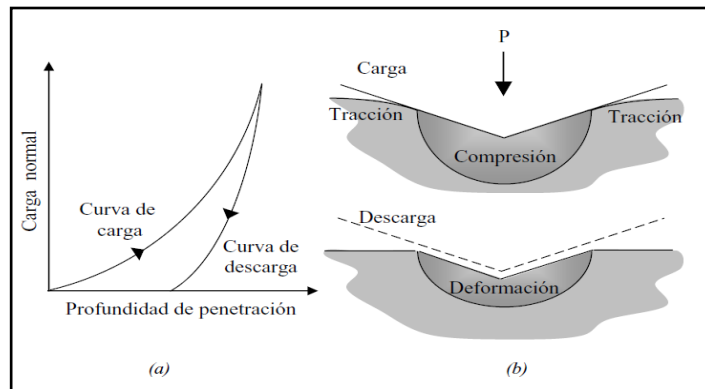
Fuente: GÓMEZ, M.A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Memoria doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Departamento de física aplicada y óptica (2005) 40 p.

Para recubrimientos duros la secuencia de eventos previstos que contribuyen al comportamiento de indentación global del sistema compuesto por el recubrimiento y el sustrato para una deformación elastoplástica son [Gómez, M.A. 2005]:

- Deformación elasto-plástica del recubrimiento (región I).
- Transición mixta de recubrimiento-sustrato con fractura del recubrimiento (Región IIa).
- Transición mixta dominada por el sustrato (región IIb).
- Respuesta totalmente dominada por el sustrato (región III)

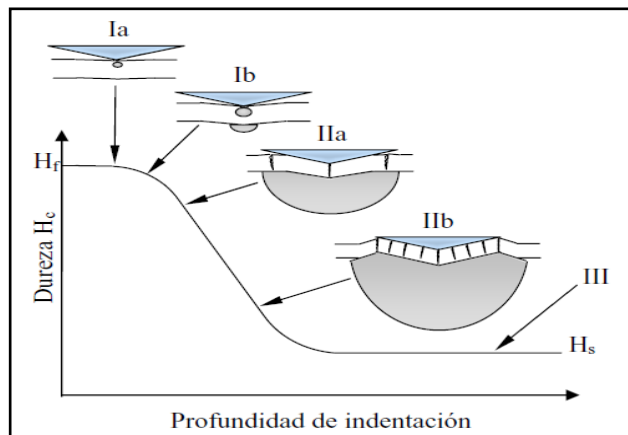
En la **figura 20** se observa estos eventos con más detalle.

Figura 19. Esquema de indentación de un material elasto-plástico (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.



Fuente: GÓMEZ, M.A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Memoria doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Departamento de física aplicada y óptica (2005) 43 p.

Figura 20 Esquema de los principales mecanismos de deformación durante la indentación de un sistema recubrimiento-sustrato



Fuente: GÓMEZ, M.A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Memoria doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Departamento de física aplicada y óptica (2005) 43 p.

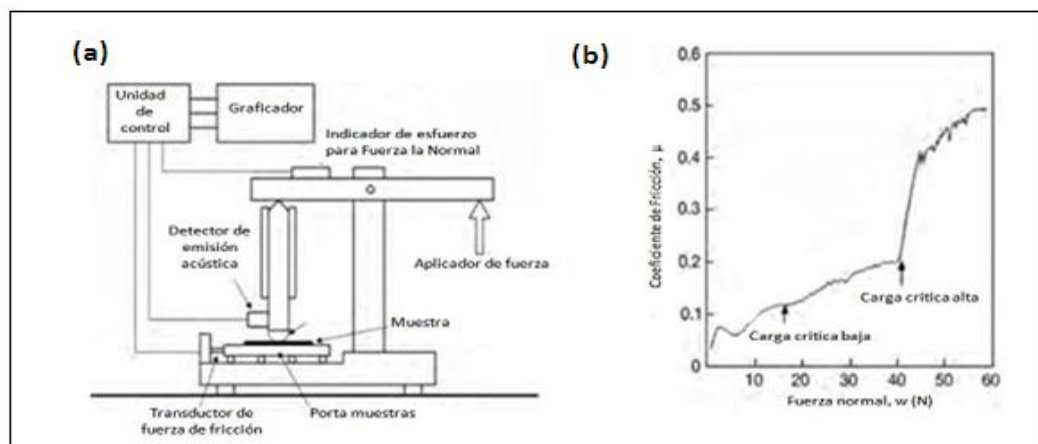
Donde H_c es la dureza medida del sistema compuesto recubrimiento-sustrato, H_f es la dureza del recubrimiento y H_s es la dureza del sustrato (**Figura 20**).

La región I es caracterizada por deformación plástica del recubrimiento altamente localizada sobre un sustrato elástico. La meseta de la curva en S invertida es donde las propiedades del sistema son dominadas por las propiedades intrínsecas del recubrimiento. En la zona Ib empieza la contribución elástica del sustrato. La región IIa es parcialmente dominada por el sustrato, pero hasta una profundidad significativa permanece una contribución del recubrimiento. La región IIb empieza desde el punto donde ocurre la fractura del espesor del recubrimiento en forma de un disco completo. En la región III ocurre la respuesta del sustrato sólo y el valor de la dureza medida refleja solamente la propiedad del sustrato [Gómez, M.A. 2005] (**Figura 20**).

1.3.7 Prueba de rayado dinámico. Esta técnica ha recibido una amplia aceptación científica e industrial para la evaluación de la adherencia y es basada en la norma ASTM C1624. Su

funcionamiento se da mediante un indentador que se desliza sobre la superficie del recubrimiento con la carga creciente normal hasta que se produce el desprendimiento de la película [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009]. Los modos de fallo que se observan en la prueba de rayado dinámico dependen de muchos factores y son más fáciles de caracterizar en términos de la dureza del sustrato y del recubrimiento [Bull, S.J.; Berasetegui, E.G. 2006]. Por esto cuando se considera los mecanismos de daño, se observan dos tipos de fallo en general La falla cohesiva se define como daño significativo o separación de en una porción del sistema, ya sea recubrimiento o sustrato, y la falla adhesiva, como separación entre el sustrato y el recubrimiento [ASTM C 1624 – 05. 2009]. El esquema del equipo y de la prueba se presenta en la **figura 21**.

Figura 21. Esquema rayado dinámico a) Esquema del equipo b) grafica que se obtiene al realizar la prueba



Fuente: HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. eds. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier (2009) 339 p.

Esta técnica permite vincular la carga crítica de adherencia con la tensión de corte o con el trabajo necesario para separar la película del sustrato, pero también existen modos de falla más complejos que la adhesiva, los cuales incluyen fallas cohesivas en las que el proceso de separación del recubrimiento se inicia en este mismo o en el sustrato como resultado de las tensiones generadas por la deformación elastoplástica de este conjunto. Para determinar la carga crítica de adherencia existen ciertos factores intrínsecos como velocidad de aplicación de la carga, radio del indentador, condición de la superficie del indentador y factores extrínsecos como dureza del sustrato, espesor del recubrimiento, efectos de fricción entre el indentador y el recubrimiento. Debido a estos factores, la comparación de los valores de carga critica de adherencia solo tiene sentido si en los ensayos se mantienen constantes los factores intrínsecos y extrínsecos que condicionan las medidas [Rodrigo, A. 2001].

A continuación se explicará los conceptos básicos de adhesión e interfases en recubrimientos duros:

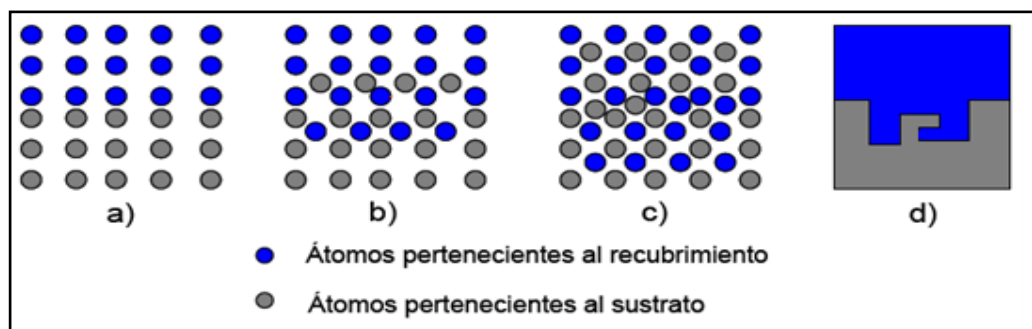
1.3.7.1 Adhesión. La adhesión en capas delgadas es la capacidad que tiene el recubrimiento de permanecer unido al sustrato en las condiciones de operación requeridas para un buen desempeño. Si la adherencia es inadecuada se puede perder toda la funcionalidad de la superficie [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009] presentándose fallos que incluyen

desprendimiento del recubrimiento, fisuras a través del espesor y la deformación plástica o formación de grietas en la capa o en el sustrato [Bull, S.J.; Berasetegui, E.G. 2006].

1.3.7.2 Interfases. Debido a la importancia que tiene la interfase en la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato y/o recubrimiento-recubrimiento, conviene entender como es el funcionamiento en la parte de unión de estos materiales [Albella, J. M. 2003]. Por esto, a continuación se mencionan los distintos tipos de interfase más comunes en recubrimientos duros:

- **Interfase abrupta:** La interfase presenta un cambio súbito entre la película y el sustrato del orden del espaciamiento interatómico. Existe una baja interacción entre la película y el sustrato donde dominan esencialmente fuerzas de Van Der Waals y una baja Interdifusión (**Figura 22a**) [Rodrigo, A. 2001].
- **Interfase compuesta:** Está caracterizada por una capa o multicapas de muchas dimensiones atómicas, es creada por reactividad química entre los átomos de ambos componentes del sistema e interdifusión entre los átomos de la película y el sustrato (**Figura 22b**) [Rodrigo, A. 2001].
- **Interfase de difusión:** se caracteriza por un cambio gradual en la composición entre la película y el sustrato, la solubilidad de la película y el sustrato excluye la formación de compuestos en la interfase. Las interfases de difusión tienen una alta adherencia y en ciertos casos es posible producirlas intencionalmente en base a bombardeo del sustrato con iones, de esta manera átomos retro dispersados del sustrato se mezclan con los átomos de vapor que llegan a la película (**Figura 22c**) [Rodrigo, A. 2001].
- **Interfase de anclaje mecánico:** caracterizada por un enganche entre el material depositado cuando la rugosidad del sustrato es importante. La intensidad de la adhesión depende primeramente sobre las propiedades mecánicas de la película y el sustrato (**Figura 22d**). [Rodrigo, A. 2001].

Figura 22. Diferentes Tipos de Interfases a) abrupta b) compuesta c) difusión d) anclaje mecánico



Fuente: MITTAL, K.L. Adhesion measurement of films and coatings, VSP BV. The Netherlands (1995)

1.3.8 Tribometría. Prueba basada en la norma DIN 50324, el ensayo de bola en disco consiste básicamente en la interacción dinámica entre dos cuerpos de igual o distinto material, en donde una bola fija generalmente de 6mm de diámetro, está en contacto sobre la muestra a analizar la cual gira a una velocidad constante (**Figura 23**). En la prueba se configuran y controlan los parámetros de carga aplicada sobre la bola (w), velocidad del ensayo (v) la cual

se da en unidades de cm/s, radio de la pista (r) y el material de la bola. Al sistema bola-muestra se le define como par tribológico [Forlerer, E. 2001].

1.3.8.1 Parámetros de la Prueba Bola sobre Disco. Los parámetros a controlar durante y por fuera del ensayo realizado por el tribómetro se describen a continuación:

Fuerza: Se refiere a la fuerza que se opone a la carga que se aplica para que exista el movimiento. Estos valores se expresan en Newton.

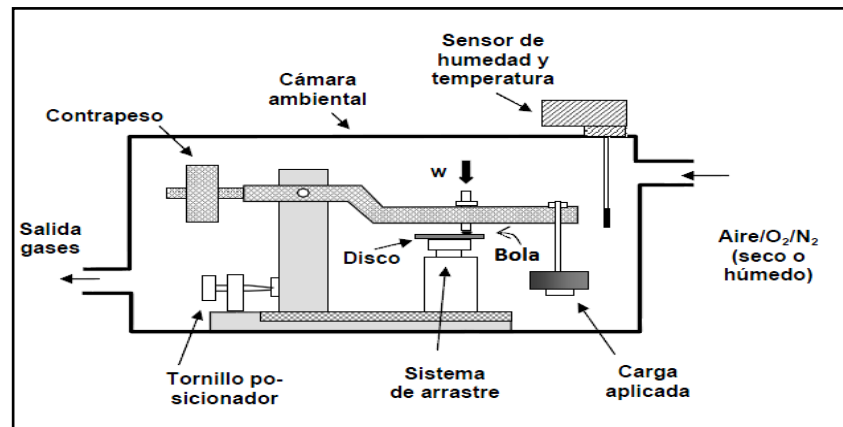
Carga: Peso que se coloca junto con el pin sobre el disco o muestra a ensayar. Este parámetro se la modifica antes del ensayo. Sus unidades se expresan en Newton.

Velocidad: Es la velocidad de recorrido de deslizamiento con que se lleva a cabo el ensayo y sus unidades se expresan en revoluciones metros por segundo (m/s).

Distancia: Es la longitud de recorrido acumulada de deslizamiento, las unidades se expresan en metros (m).

Atmósfera: Este parámetro se refiere a las condiciones atmosféricas en que se desarrollará la prueba (aire del laboratorio, humedad relativa, temperatura de cuarto).

Figura 23. Esquema del tribómetro y su funcionamiento



Fuente: ALBELLA, J. M. ed. *Caracterización mecánica de los recubrimientos. Laminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones* (2003) 534 p.

A continuación se explicara los conceptos generales de fricción y desgaste:

1.3.8.2 Fricción. La fricción es la resistencia al movimiento que se experimenta cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto, por tanto esta no será una propiedad del material, sino una respuesta integral del sistema. Se tiene que la fuerza tangencial resistiva que es opuesta al movimiento es llamada fuerza de fricción [Martínez Pérez, F. 1997]. Existen tres leyes fundamentales para la fricción, las dos primeras se debe a Guillaume Amontons, quien las redescubrió en 1699, ya que el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal fue Leonardo da Vinci [Gómez, M.A. 2005].

La primera ley estipula que:

$$F_r = \mu N \quad \text{Ecuación (12)}$$

Donde **F**, es la fuerza de fricción, sus unidades son Kgf ó (Lbf), **N** es la carga normal sobre el contacto, Kgf ó (Lbf) y **μ** es conocida como coeficiente de fricción estático (μ_s) o coeficiente de

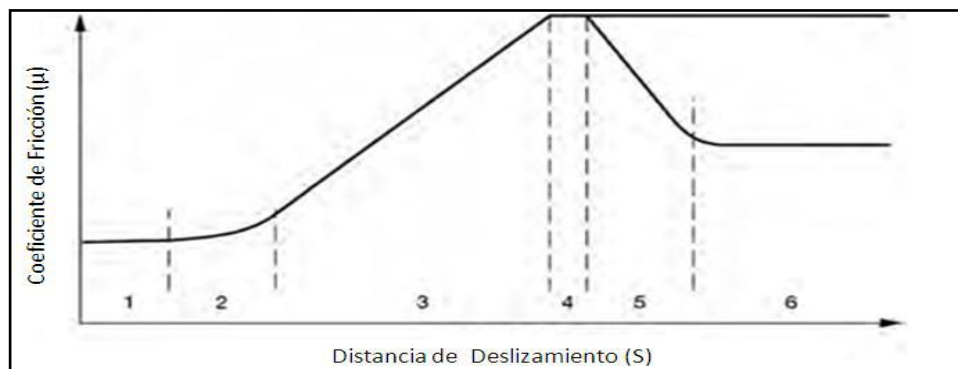
fricción cinético (μ_k) que es independiente de la carga normal. De esto se diferencia la fuerza de fricción estática de la dinámica. La primera es la necesaria para iniciar el movimiento y la segunda para mantenerlo [Gómez, M.A. 2005].

La segunda ley menciona que la fuerza de fricción o coeficiente de fricción es independiente del área aparente o nominal de contacto, pero no del área real de contacto. Por esta razón objetos grandes y pequeños del mismo par de materiales, presentan el mismo coeficiente de fricción [Gómez, M.A. 2005]

Para la tercera ley fundamental de la fricción, a menudo se la atribuye a coulomb, estipula que la fuerza de fricción cinética o coeficiente de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza, aunque no es así en la práctica debido a la sensibilidad de los materiales de fricción que dependen de las condiciones de operación como la presión, humedad y la temperatura. [Gómez, M.A. 2005]

1.3.8.3 Desarrollo de la Fricción con el Tiempo. En la **Figura 24** se esquematiza una curva típica para un ensayo de fricción expuesta por Suh y Sin (1981) [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009]. A medida que se desarrolla la prueba empiezan a actuar los distintos mecanismos de fricción, en las cuales atraviesa distintas etapas antes de alcanzar el estado de equilibrio.

Figura 24. Etapas de los Mecanismos de Fricción que se desarrollan durante la prueba bola sobre disco



Fuente: HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. eds. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier (2009) 48 p.

- **Etapa 1:** Inicialmente, la fuerza fricción es debida al pulimiento de las asperezas de las superficie. La adhesión no es significativa en este periodo. Debido a las deformaciones de las asperezas se afecta el coeficiente de fricción por lo que en esta etapa el coeficiente se debe en gran medida a las condiciones de superficie y las condiciones ambientales (**Figura 24**).
- **Etapa 2:** El pulimiento de la superficie influye en la eliminación de las impurezas, debido a esto se presenta un leve incremento en el coeficiente de fricción por la interacción química ocasionada por el par tribológico (**Figura 24**).
- **Etapa 3:** El coeficiente de fricción aumenta debido a la cantidad de partículas de desgaste atrapadas entre el par tribológico. La continua deformación de asperezas y el efecto de la adhesión aumenta debido a las grandes áreas limpias en la interface. Algunas de las partículas de desgaste quedan atrapadas entre las superficie generando arado (**Figura 24**).

- **Etapa 4:** El número de partículas de desgaste atrapadas entre las superficies se mantiene constante debido a que el número de partículas atrapadas que entra es el mismo que el número de partículas que salen de la interfaz, de tal forma la adhesión también se mantiene constante y hay continua deformación de asperezas, ya que el desgaste por delaminación crea nuevas superficies rugosas. La etapa 4 representa la fricción en estado estacionario cuando dos materiales idénticos se deslizan entre sí o cuando los mecanismos de la fase 5, no son significativos (**Figura 24**).
- **Etapa 5:** En algunos casos, cuando un espécimen muy duro se desliza sobre otro espécimen suave, las asperezas de la superficie dura se eliminarán progresivamente, creando una superficie lisa tipo espejo. La fuerza de fricción disminuye debido a la disminución de la deformación de asperezas y del pulimiento, porque las partículas de desgaste no pueden anclar tan fácilmente a una superficie pulida (**Figura 24**).
- **Etapa 6:** El coeficiente de fricción se estabiliza lentamente y alcanza un valor de estado estacionario cuando la superficie dura se convierte en una tipo espejo al igual que la superficie suave (**Figura 24**) [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009].

1.3.8.4 Desgaste. El desgaste es, en simples términos, la pérdida de material de una o ambas superficies en contacto, las cuales están sometidas a un movimiento relativo, pero existe una definición más amplia que incluye cualquier tipo de daños en la superficie causados por el contacto superficial de un material con otro [Mate, C.M. 2008]. Dentro del proceso continuado de desgaste el cual puede ocurrir por mediación de fenómenos mecánicos y químicos a excepción del mecanismo de desgaste por fatiga, podemos encontrar que el material removido superficialmente puede ser [Gómez, M.A. 2005]:

- Expulsado del sistema, es decir que es puesto fuera del contacto de la interfase en el par tribológico
- Transferido a la otra superficie en contacto.
- Atrapado como partículas libres actuando en forma de agentes de desgaste

Los tipos más comunes se verán a continuación.

1.3.8.5 Tipos de Desgaste. Los tipos de desgaste que son más comunes en recubrimientos son:

- **Desgaste adhesivo.** Para superficies sin capas adsorbidas y principalmente en metales se forman soldaduras a nivel atómico, que a su vez generan calor y disminuyen la resistencia al corte de la nueva interfase o sus adyacencias. La rotura de la unión genera partículas libres o asperezas irregulares que producen abrasión o nuevas micro soldaduras. Cuando la dureza de los componentes del par tribológico es distinta puede observarse al final del proceso partículas de uno de los componentes adheridos en la superficie del otro, entendiéndose que el mecanismo de adhesión es dominante [Forlerer, E. 2001].
- **Desgaste abrasivo.** Es un tipo de desgaste muy común y que puede generar daños muy serios. Se presenta cuando hay interacción de dos superficies en contacto físico directo y una de ellas es significativamente más dura que la otra. Por medio de una carga normal las asperezas de la superficie dura penetran la superficie del material más blando produciendo deformaciones plásticas. Al inducir un movimiento tangencial, el material es removido de la superficie blanda por una acción combinada de micro-surgado y micro-corte [Stolarski, T. A. 1990]. El desgaste abrasivo se puede clasificar en dos clases, el primero llamado desgaste abrasivo de dos cuerpos y el segundo llamado desgaste abrasivo de tres o de tercer cuerpo. Para el desgaste a dos cuerpos las

asperezas de la superficie más dura generan un rozamiento abrasivo en la superficie más blanda y para el desgaste a tres cuerpos la parte dura es un tercer cuerpo, siendo partículas libres de carácter abrasivo atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto. En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer abrasivo [Gómez, M.A. 2005].

- **Desgaste por fatiga.** Mediante los repetidos ciclos de carga y descarga a los que están sometidas las superficies de los materiales se puede inducir la formación de grietas superficiales o sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes agujeros. Es por esto que es mucho más relevante saber el número de revoluciones o ciclos de trabajo previo a la falla por fatiga que a conocer la cantidad de material removido por desgaste [Gómez, M.A. 2005]
- **Desgaste por vibraciones “fretting”.** Este tipo de desgaste se presenta cuando hay un movimiento oscilatorio de baja amplitud en dirección tangencial entre superficies en contacto que están nominalmente en reposo. Esta amplitud de oscilación ocurre desde nanómetros hasta unos cuantos micrómetros. El “fretting” es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su rotura [Gómez, M.A. 2005].
- **Desgaste químico.** Ocurre cuando dos superficies deslizantes están presentes en un ambiente corrosivo. Se tiene que en el aire el medio de corrosión es el oxígeno, por esta razón el desgaste químico o corrosivo en aire se lo denomina desgaste oxidativo. Para una ausencia de deslizamiento, los productos de corrosión como los óxidos pueden formar una película que detendría la corrosión, pero la acción del deslizamiento desgasta la película. Por esta razón para que el proceso de desgaste continúe se requiere la unión del ataque corrosivo y del desgaste por frotamiento [Gómez, M.A. 2005].

Otras combinaciones de estos tipos de desgaste, como por ejemplo la fatiga por fretting, puede aparecer en las superficies de dos elementos en contacto unidos bajo presión y cuyas superficies están sometidas a un deslizamiento relativo de pequeña amplitud. Este fenómeno se lo puede encontrar en multitud de componentes de máquinas y estructuras como uniones atornilladas y roblonadas, acoplamientos con ajuste a presión, cadenas, entre otras. Es por esto que los recubrimientos duros ayudan a mejorar la resistencia al desgaste y a la fatiga ya sea por fretting o fatiga simple [Muñoz, S. et al. 2005].

1.3.8.6 Mecanismos de desgaste y fricción macro mecánica. Para el contacto entre materiales los cuales pueden estar recubiertos o no, se definen cuatro parámetros principales que controlan el comportamiento tribológico, el primero se define como la relación de dureza entre el sustrato-recubrimiento, el espesor, la rugosidad, el tamaño y la dureza del debris (**Figura 25**). La relación entre estos cuatro parámetros resultara en un número de diferentes condiciones de contacto [Holmberg, K.; Matthews, A. 2009].

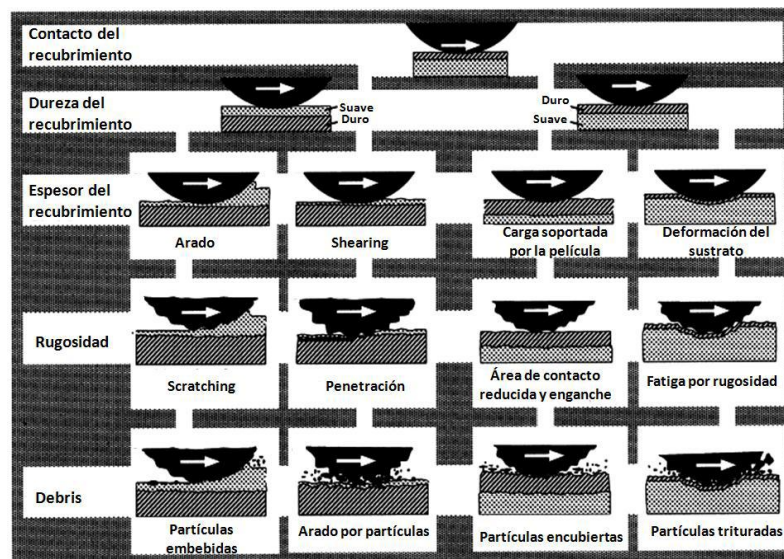
1.3.8.7 Medición del desgaste sin lubricación. Para realizar la medición de la tasa de desgaste K (mm^3/Nm), se utilizó el modelo de Archard, J.F. et al. (1958), definido por la **ecuación 13** [Muñoz, A.R. 2011]:

$$K = V/W \quad \text{Ecuación (13)}$$

Siendo V el volumen del material a desgastar (mm^3) y W , el trabajo aplicado (este es igual es la carga aplicada (N) multiplicado por la distancia total recorrida (m)). Para el método de Pappus afirma que el volumen a desgastar V (mm^3) es proporcional al área desgastada A (mm^2) medida con el equipo de Perfilometría...véase apartado 3.5.3..., por el perímetro de la pista $2\pi r$ donde r es el radio (mm) de la pista de desgaste (ecuación 14) [Muñoz, A.R. 2011]:

$$V = A \cdot 2\pi r \quad \text{Ecuación (14)}$$

Figura 25. Condiciones del contacto macro mecánico para distintos mecanismos que influyen cuando una superficie dura se desliza sobre un recubrimiento



Fuente: HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. eds. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier (2009) 143 p.

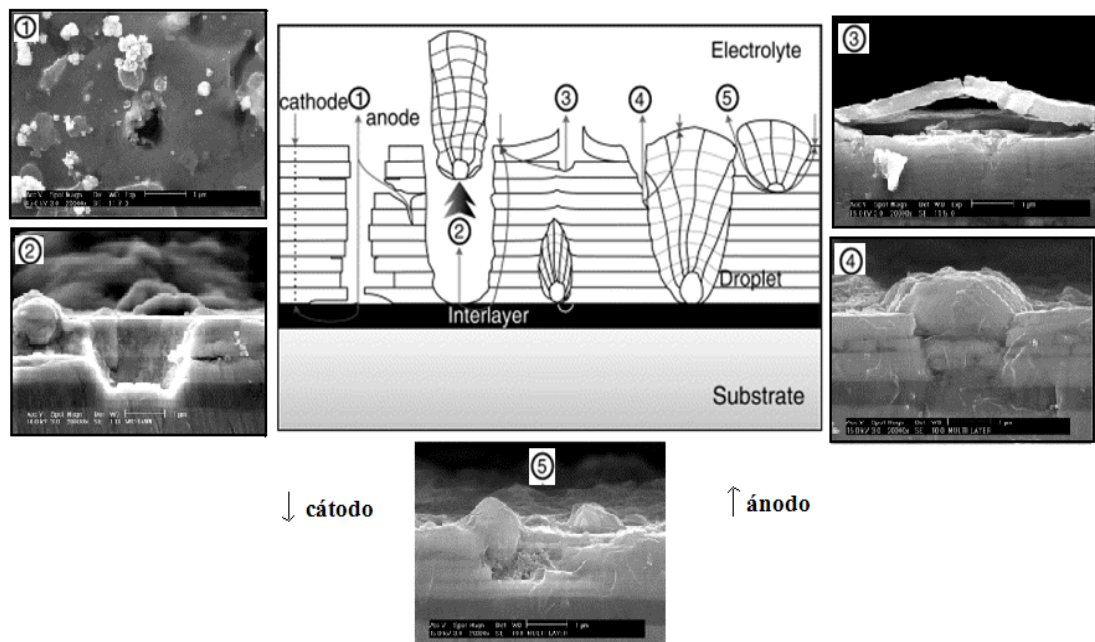
1.3.9 Corrosión en recubrimientos duros. La resistencia a la corrosión para recubrimientos duros está determinada por los defectos en la película, la habilidad de pasivación del sustrato, la microestructura y la magnitud de la corriente catódica del recubrimiento. Se puede presentar que el ataque corrosivo aparezca fácilmente de forma localizada generando picado, y mediante la combinación de poros puede llegar hasta el material base degradándolo, lo cual afecta la adherencia de la película desprendiéndola. Se puede presentar corrosión galvánica si el recubrimiento es anódico respecto al sustrato [Ahn, S.H. 2004]. En la **figura 26** se esquematiza los mecanismos que suceden en la corrosión de recubrimientos duros [Ahn, S.H. 2004].

Para las diferentes zonas de la figura 26, tenemos que:

1. El ataque localizado como los picados, genera caminos directos entre el ambiente corrosivo y la intercapa/sustrato. La lámina subyacente/sustrato será atacado por la corrosión galvánica inducida tan pronto como la capa de recubrimiento está perforada; además, las capas individuales han contribuido a una modificación del mecanismo de propagación de picados, es decir, la presencia de un gran número de interfaces entre las capas individuales de una estructura de múltiples, muestran como resultado, una drástica inhibición a la hora de enfrentar la propagación del defecto.

2. Una parte se desprende de la superficie de la película, generando un poro en el recubrimiento propiciando en la superficie del sustrato una zona anódica, estableciendo la pila de corrosión galvánica la cual es dominada por los procesos de corrosión localizada.
3. Una baja adherencia se puede atribuir a un débil enlazamiento químico, pobre contacto interfacial, altas tensiones residuales, generando fallos locales, de tal manera que el electrolito puede penetrar fácilmente en los poros iniciando el proceso de corrosión. La limitada cantidad de cloro y el agua está presente en la celda. Estas circunstancias incluyen acidez en la solución, por la reacción de hidrólisis, alta conductividad de la solución debido a la creciente concentración de Cl^- . El sustrato subyacente será atacado por la corrosión galvánica. Este proceso de corrosión será muy rápido por el índice de área extensa cátodo a ánodo.
4. La corrosión galvánica se da principalmente por las diferencias de energía de enlace y la composición química entre el recubrimiento de la matriz y microgota.
5. Las microgotas dan lugar a efecto de sombra que limitan una difusión superficial. La parte inferior de la microgota es poco densa mientras que la porción del recubrimiento crecido en la parte superior de esta, se compone de una estructura densa. Esto da lugar a corrosión por crevice con la correspondiente disminución del pH y conduciendo a un ataque severo. Por lo tanto, las microgotas forman una grieta entre esta y la matriz del recubrimiento [42].

Figura 26. Comportamiento de la corrosión en recubrimientos duros (↑, ánodo; cátodo, ↓)



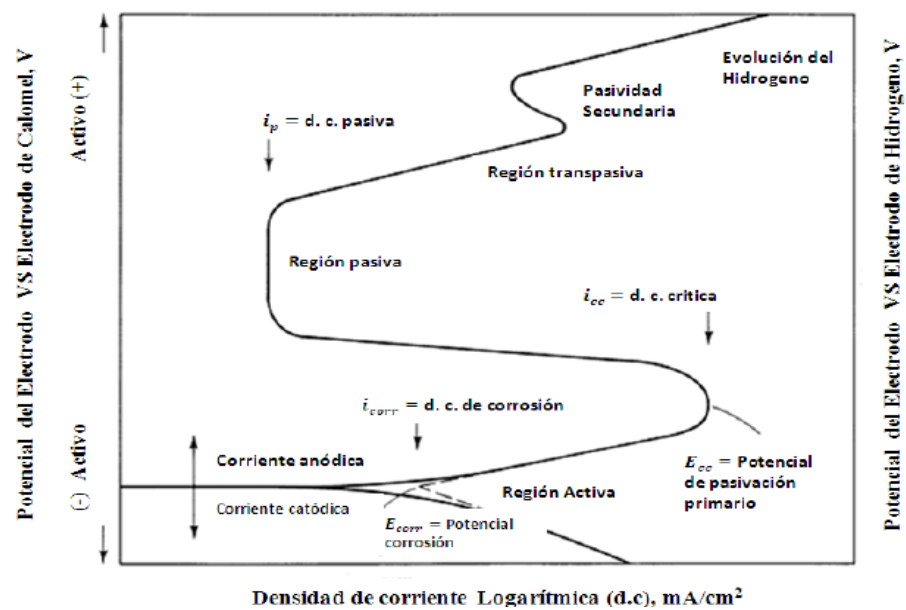
Fuente: AHN, S.H. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. *Surface and Coatings Technology* 177–178 (2004) 638–644 p.

1.3.9.1 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL). Basada en la norma ASTM G59, esta técnica implica el uso de electrodos salinos que acerquen el electrodo de referencia a 2 o 3mm del electrodo de trabajo, 5 minutos después se registra el potencial de corrosión y se aplica un potencial de 30mV más negativo que el registrado. Un minuto después de aplicado el potencial inicial se aplica un pequeño voltaje o barrido de potencial ($E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$) en dirección anódica, el proceso termina cuando se alcanzan un valor de 30mV mas positivo que el potencial de

corrosión y los datos de corriente arrojados se grafican linealmente con el potencial como rango.

1.3.9.2 Polarización Potenciodinámica. Prueba electroquímica basada en la norma ASTM G5, la cual permite caracterizar las regiones activas y pasivas del material. La zona activa representa la parte donde el metal se corroe a medida que el potencial aplicado es más positivo. Cuando cesa el incremento de la velocidad de corrosión se da inicio al proceso de pasivación. Luego la corriente disminuye rápidamente a medida que el material se pasiva; en el material ya pasivado los cambios de corrientes son mínimos a medida que el potencial aumenta. Por último el recubrimiento comienza a romperse cuando se llega a la región transpasiva. Esto se lo representar en la **Figura 27**

Figura 27. Esquema de la curva de polarización potenciodinámica



Fuente: ROBERGE, P.R. *Corrosion Engineering Principles and Practice*. Mc Graw Hill (2008) 108 p.

2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

2.1 ACERO INOXIDABLE AISI 304

Material perteneciente al grupo de los aceros inoxidable austeníticos. Este tipo de acero contiene más de un 7% de níquel y tiene una estructura mecanográfica en estado recocido, formada básicamente por austenita, siendo no magnéticos en este estado [Avner, S. 1988]. Su composición química se puede ver en la **tabla 1**:

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable AISI 304

Acero Inoxidable AISI 304	% C	% Cr	% Ni	% S	% Mn	% Si
	< 0.08	18.0- 20.0	8.0-10.5	0.03	< 2.00	0.75 -1.0

Fuente: CIA General de Aceros. 2008 (Sitio visitado 25-02-2012)
http://www.cga.com.co/index.php?option=com_docman&task=doc_details&qid=83&&Itemid=186.
 (Sitio visitado 25-02-2012).

Los aceros austeníticos se pueden endurecer por deformación, pasando su estructura metalográfica a contener martensita. En esta situación se convierten en parcialmente magnéticos. Estos aceros se usan en lugar de los aceros convencionales por sus excelentes propiedades como resistencia a la corrosión, dureza a baja temperatura y buenas propiedades a alta temperatura [Avner, S. 1988]. En la **Tabla 2** se observa algunas de las propiedades físicas y mecánicas para este material:

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas del acero inoxidable AISI 304

Acero Inoxidable AISI 304	Densidad (mg/m ³)	Modulo de Young (E , GPa)	Modulo cortante (G , GPa)	Relación de Poisson's (n)	Resistencia a la tracción (σ _y , MPa)	UTS (σ _f MPa)
	7.8	210	76	0,28	240	590

Fuente: CIA General de Aceros. 2008
http://www.cga.com.co/index.php?option=com_docman&task=doc_details&qid=83&&Itemid=186.
 (Sitio visitado 25-02-2012)

En aplicaciones se utiliza el acero inoxidable 304 para resistencia a la corrosión, herramientas médicas y de cirugía, mangueras flexibles, partes de computadora, partes electrónicas, joyería, sellos, tubería calibrada, partes arquitectónicas y variedad de piezas estampadas [Avner, S. 1988].

2.2 TITANIO (Ti)

El titanio es un material de naturaleza metálica el cual posee ciertas propiedades que lo hacen muy útil en diversas aplicaciones, como por ejemplo, tiene una buena resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa dura y adherente de óxido (TiO₂) que lo protege del ataque de ácidos inorgánicos, orgánicos y del cloro húmedo. En la **Tabla 3** se menciona las propiedades físicas del titanio.

Este elemento posee alta ductilidad, alto punto de fusión y una excelente biocompatibilidad [Rodríguez, D. 1999]. Denominado metal de transición, su estructura electrónica presenta una capa d incompleta (1s² 2s² p⁶ 3s² p⁶ d² 4s²), permitiendo la formación de soluciones sólidas con

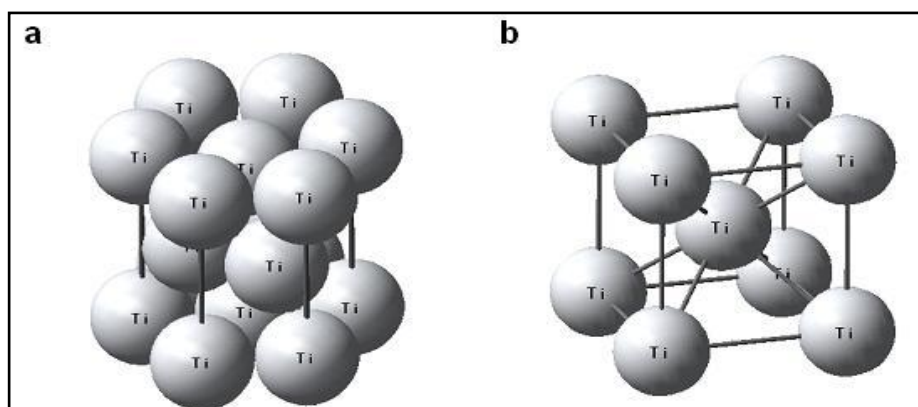
muchos elementos sustitucionales con un factor de tamaño atómico del 20% y el cual determina que tan activo es el metal, lo que propicia la formación espontanea de una capa de óxido de varios nanómetros de espesor para su protección [Rodríguez, D. 1999] [Revie, W.R.; Uhlig, H. 2008]. Este material es el único metal ligero que presenta diformismo, ya que en su estado puro cristaliza en una estructura tipo hexagonal HCP (**Figura 28a**) también denominada fase α (α -Ti), con un relación $c/a \sim 1,587$. A los 882°C presenta una transformación alotrópica pasando a un estructura cubica centrada en cuerpo denominada fase β (β -Ti) con un parámetro de red $a = 0,332\text{nm}$ (**Figura 28b**) [Revie, W.R.; Uhlig, H. 2008]. Propiedades del titanio como dureza, modulo de elasticidad y esfuerzo de cedencia son menores comparadas con las del acero, pero posee un porcentaje de mayor elongación lo que indica que este material metálico es de carácter dúctil y de medianas propiedades mecánicas, muy utilizado en fuselajes de aviones y tanques de almacenamiento de químicos [Welsh G.; Boyer R. 1994].

Tabla 3. Propiedades físicas del titanio

Propiedad	Característica
Numero atómico	22
Peso atómico	47,88 g/mol
Volumen atómico	10,6 Å ³
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	1670°± 5°C
Punto de ebullición	3260°C
Estructura cristalina	α (HCP) para $T < 882^\circ\text{C}$ β (BCC) para $T > 882^\circ\text{C}$
Parámetros de red cristalina	α $a = 0,295\text{ nm}$; $c = 0,468\text{ nm}$ β $a = 0,332\text{ nm}$ (a 900°C)
Temperatura de transición α - β	882°± 2°C
Densidad	Fase α (20°C): 4,51 g/cm ³ Fase β (885°C): 4,35 g/cm ³

Fuente: WELSH G.; BOYER R. Material Properties Handbook: Titanium alloys, ASM, Ohio, EE.UU. (1994).

Figura 28. Estructura titanio (a) Hexagonal compacta (b) Cubica centrada en cuerpo del Titanio.



Fuente: Autor

En la **tabla 4** se observa la dureza y el modulo de elasticidad del Titanio.

Tabla 4. Propiedades mecánicas del titanio

Material	Dureza (GPa)	Modulo elasticidad (GPa)
Titanio	5.5	165
<i>Fuentes: Kim, G.S; Lee, S.Y; Hahn, J.H; Lee, B.Y; Han, J.G; Lee, J.H; Lee, S.Y. Surface and Coatings Technology 171 (2003) 83–90 p.</i>		

2.3 NITRURO DE TITANIO (TiN)

Este material es de naturaleza cerámica, el cual posee muy buenas propiedades como elevada dureza, alta resistencia al desgaste, a la corrosión y alto punto de fusión. Es muy utilizado en herramientas de corte, piezas de maquinaria, recubrimientos ópticos y donde se presente contacto a elevada temperatura [Styervoyedov, A. Farenik V. 2006], [Correa, F. *et al.* 2008]. En la **tabla 5** se encuentran las propiedades características del TiN.

Tabla 5. Propiedades físicas del TiN

Propiedad	Característica
Fase mayor	TiN
Estructura y parámetro de red	FCC (NaCl), $a=0,424$
Grupo espacial	Fm3m
Composición	TiN _{0,6} a TiN _{1,1}
Peso molecular	64,95 g/mol
Color	Dorado
Punto de fusión	2950 °C
Calor específico (Cp)	33,74 J/Kmol
Resistencia a la oxidación	En aire aproximadamente 800 °C
<i>Fuente: PIERSON, H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. Noyes publications (1996) 193 p.</i>	

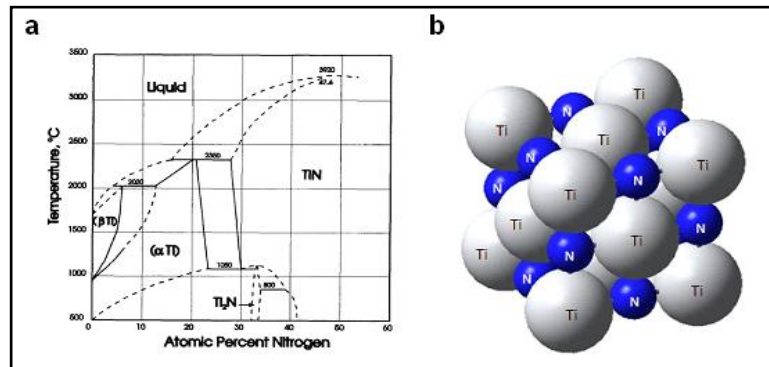
También presenta varios tipos de fases solidas en equilibrio, como son la solución sólida terminal hcp, α -Ti, la solución sólida terminal bcc β -Ti, el Nitruro tetragonal Ti₂N, el Nitruro FCC δ -TiN y, el Nitruro BCT (Bulk Centered Tetragonal) δ' -TiN. Para las dos estructuras iniciales se encuentra que poseen átomos de nitrógeno en bajo porcentaje acomodados en los intersticios o espacios libres dentro de la estructura cristalina. La fase δ -TiN con estructura FCC (**Figura 29b**), es la más estable, la cual posee mejores propiedades mecánicas, eléctricas, tribológicas, comparadas con las otras estructuras de este mismo material [Pierson, H.O. 1996], [LeClair P. *et al.* 2000]. En la **figura 29a** se muestra el diagrama de fase para este compuesto.

El difractograma para típico para el TiN (**Figura 30**) muestra los picos (111), (200), (311) y (222), característicos de la estructura FCC del δ -TiN, siendo (400) y (420) los picos correspondientes al sustrato, en este caso silicio [Machunze, R.; Janssen, G.C.A.M. 2009].

La excelente resistencia a la corrosión del titanio se debe a su carácter cerámico, siendo inerte químicamente en muchas soluciones, pero en algunas se producen picados en la película generando corrosión galvánica con el sustrato [Chen, B.F. *et al.* 1999]. Esta propiedad está altamente ligada al espesor de la película y a la facilidad de la solución para penetrar el

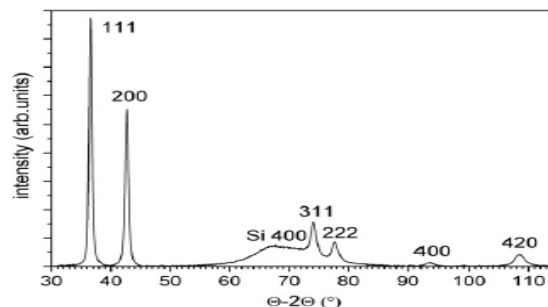
recubrimiento [Huang, J-H. *et al.* 2007]. Para las propiedades tribológicas posee un bajo coeficiente de fricción, siendo de ~ 0.45 [Devia, D.M. *et al.* 2009] y que al aumentar el espesor en una intercapa de titanio para el sistema TiN-sustrato metálico, mejora a las propiedades tribológicas del TiN, debido a que aumenta la resistencia al desgaste, incrementando la durabilidad del material [De La Roche, J. 2010].

Figura 29. Nitruro de Titanio a) Diagrama de fase b) Estructura cristalina FCC- δ -TiN



Fuente: (a) PIERSON, H.O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Noyes publications (1996) 193 p. (b) Autor

Figura 30. Patron de difracción del TiN con un espesor de 0,53 μ m



Fuente: Machunze, R.; Janssen, G.C.A.M. *Stress and strain in titanium nitride thin films*. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5888–5893 p.

La dureza y el modulo de elasticidad del Nitruro de Titanio se muestran en la **tabla 6**.

Tabla 6. Propiedades mecánicas del Nitruro de titanio (TiN)

Material	Dureza (GPa)	Modulo elasticidad (GPa)
TiN	17-24	210-320

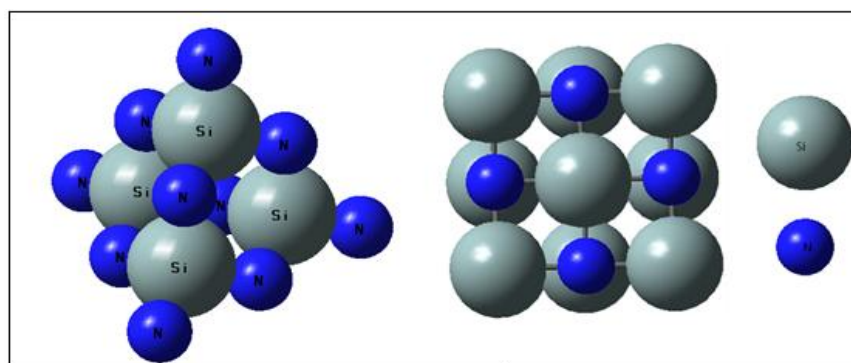
Fuente: Patsalas, P. *et al.* *The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films*. *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 335–340p.

2.4 NITRURO DE SILICIO (SiN)

El Nitruro de silicio es un material de carácter cerámico, el cual posee gran resistencia a la oxidación y al desgaste a altas temperaturas, alta resistencia al choque térmico, bajo

coeficiente de fricción, buena resistencia a la abrasión, baja densidad y por lo tanto un momento bajo de inercia [Qi, Y-X. *et al.* 2004]. La forma principal es Si_3N_4 , pero se pueden presentar otro tipo de composiciones tales como Si_2N_3 , SiN , and Si_3N [Pierson, H.O. 1996]. Este compuesto principal existe en dos tipos de estructuras cristalográficas: hexagonales señaladas como la fase α y la fase β , esta última frecuente a altas temperaturas. Las impurezas metálicas son negativas para las características termo-mecánicas del Si_3N_4 y en los polvos más puros su concentración total no excede de 100 ppm [Pierson, H.O. 1996]. En la **figura 31** se observa la formación estructural para el compuesto de Nitruro de silicio.

Figura 31. Nitruro de silicio a) estructura tetragonal b) estructura cubica (FCC).



Fuente: Autor

Las propiedades generales del Si_3N_4 encuentran en la **tabla 7**:

Tabla 7. Características generales del Si_3N_4 .

Propiedad	Característica
Dureza (GPa)	19-26
Modulo de Young (GPa)	320-360
Densidad (g cm^{-3})	2.4
Porosidad aparente (%)	15-23
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1900
Fuentes: PIERSON, H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. Noyes publications (1996) p.219-221 y Gong, J. et al. Effect of peak load on the determination of hardness and Young's modulus of hot-pressed Si_3N_4 by nanoindentation. Materials Science and Engineering A354 (2003) 140-145p.	

Las aplicaciones del Nitruro de silicio están como herramientas de corte, rodamientos, rotores de turbocargadores, válvulas de motores y dispositivos electrónicos [Qi, Y-X. *et al.* 2004].

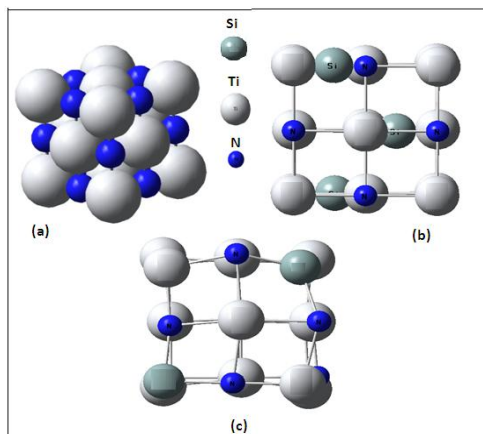
2.5 NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN)

El Nitruro de titanio silicio es un material de carácter cerámico el cual posee excelentes propiedades como dureza elevada, alta resistencia al desgaste, a la corrosión a elevadas temperaturas y alto punto de fusión, entre otras. Por esto es muy utilizado como recubrimiento en forma de película delgada mejorando las propiedades superficiales de materiales aplicados a herramientas de corte, punzones y dados [Chang Kang, M. *et al.* 2005]. Este material ha sido depositado por varias técnicas entre las cuales se encuentran Magnetron Sputtering D.C [Tung, S.C. *et al.* 2004], R.F [Vaz, F. *et al.* 2001], Plasma Acoplado

Inductivamente (ICP) con ayuda del Sistema de Pulverización Catódica Reactiva (ICP Assisted Hybrid PVD/CVD), la cual combina la técnica de Magnetron Sputtering con procesos químicos en fase gaseosa inducidos por plasma [Zhang, X. 2003] obteniendo muy buenos resultados como alta dureza, coeficiente de fricción estable, entre otras propiedades [Tung, S.C. *et al.* 2004].

El sistema ternario TiSiN ha sido estudiado previamente y se ha encontrado que la cantidad de silicio en la estructura afecta de manera significativa las propiedades finales del recubrimiento. El silicio en un primer momento se añadió para superar ciertos inconvenientes de los recubrimientos de TiN convencional, ya que se ha encontrado que estos últimos poseen limitaciones cuando son usados en condiciones de maquinado a altas velocidades en seco presentando baja resistencia a la oxidación a altas temperaturas. La incorporación de Si genera formación de nanocristales de TiN embebidos en una matriz amorfa de Si_3N_4 , (en la **Figura 32a** se observa la fase cristalina del TiN para este compuesto) en donde la dureza máxima (30-50 Gpa) se la obtiene con contenidos de silicio de 7-10at% por PACVD y 6-12 at% por magnetron sputtering [Tung, S.C. *et al.* 2004]. El silicio añadido promueve la segregación de fase Si_3N_4 suprimiendo el crecimiento de los cristales de TiN y proporcionando mas limites de grano, los cuales producen una estructura de reforzamiento entre el grano y el límite de grano, evitando la propagación de grietas en la estructura. Una reducción en la dureza se atribuye al incremento espacial entre nano partículas cristalinas y la fase amorfa Si_3N_4 y al no efecto del silicio libre, ya que este material no genera segregación en la microestructura [Kim, S.H. *et al.* 2002], [Tung, S.C. *et al.* 2004]. También se puede presentar soluciones solidas de tipo sustitucional e intersticial (**Figura 32b y 32c**). Si no se presenta ningún defecto en el cristalito de TiN la posible configuración seria de tipo intersticial, pero al poseer una energía de cohesión mucho menor que la del TiN, significa que esta estructura no existe en condiciones de equilibrio [Liu, X. *et al.* 2011]. Si hay un átomo faltante en el cristalito de TiN, es posible para un átomo de silicio ocupar está vacante, debido a que la energía cohesiva del cristalito TiN con un átomo de silicio es más grande que la de el cristalito sin el átomo de titanio. Este tipo de estructura es una solución solida por sustitución [Liu, X. *et al.* 2011].

Figura 32. Tipos de estructuras para TiSiN (a) TiN-FCC para el nc-TiN/a- Si_3N_4 (b) TiSiN 21% Si, de forma intersticial. (c) TiSiN 21% Si, forma sustitucional.



Fuente Autor

En la investigación realizada por L. García-González, *et al* (2006), se depositaron recubrimientos de TiSiN por DC. Magnetron co-sputtering sobre sustratos de vidrio y acero variando la tasa de flujo de nitrógeno de 1.6 a 7 sccm, con flujo constante de argón en 25

sccm. Su objetivo es estudiar la estructura, composición elemental, propiedades mecánicas de los recubrimientos y su dependencia de la relación argón/nitrógeno. En la **tabla 8** se encuentran las tasas de flujo de gases usados y la composición química elemental de los recubrimientos de TiSiN.

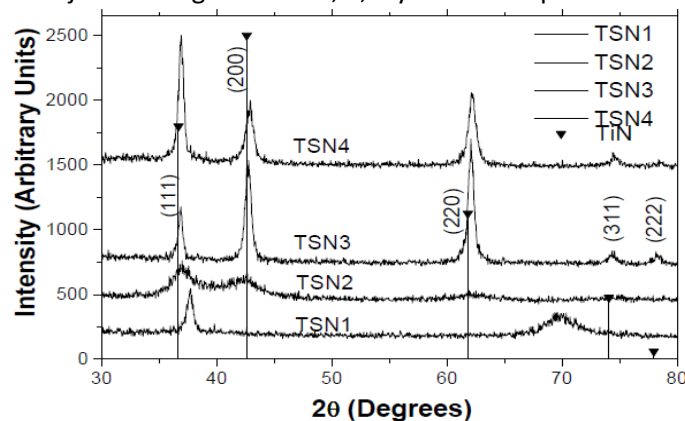
Tabla 8. Tasas de flujo de gases utilizadas para la preparación de los recubrimientos de TiSiN y su correspondiente análisis químico elemental (EDS)

recubrimiento	Tasa flujo Argón (sccm)	Tasa flujo N ₂ (sccm)	at.% Ti	at.% Si	at.% N ₂
TSN1	25	1.6	77.3	1.4	21.3
TSN2	25	3.0	54.3	5.7	40.0
TSN3	25	5.0	38.0	7.4	54.7
TSN4	25	7.0	50.1	7.7	42.2

Fuente: GARCIA-GONZÁLEZ, et al. Structure and Mechanical Properties of TiSiN Coatings Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering. Materials Science Forum 509 (2006) 94 p. (Tabla modificada)

En la **Figura 33** se muestran los patrones de difracción para los cuatro recubrimientos (TSN1-TSN4). Para la muestra TSN1, se observan dos picos de difracción cerca de 37.8° y a 70° los cuales corresponden a (111) y (222) causadas por TiN_x sub-estequiométrico y mediante análisis EDS, esta muestra contiene cerca de 21.3 at. % de nitrógeno (**Tabla 8**). Debido al incremento de la tasa de flujo de nitrógeno, se observa un cambio continuo de la estructura del material hacia la fase fcc-TiN. Para la muestra TSN2 con una tasa de flujo de nitrógeno de 3 sccm se forma la estructura cubica B1-NaCl, típica del TiN. Para las muestras TSN2-TSN3 exhiben tres picos con orientaciones de (111), (200) y (220) pero con diferentes texturas. No reportaron la formación de fases cristalinas de Si, Si₃N₄ o de Ti-Si, lo que para ellos implica que el silicio está presente en fase amorfa, ya sea, solo o formando el Nitruro de silicio. Estos resultados están de acuerdo con otros trabajos realizados anteriormente [Phinichka, N. *et al.* 2004].

Figura 33. Patrones de difracción de los recubrimientos para las muestras de TSN1, TSN2, TSN3 y TSN4, con tasas de flujo de nitrógeno de 1.6, 3, 5 y 7 sccm respectivamente

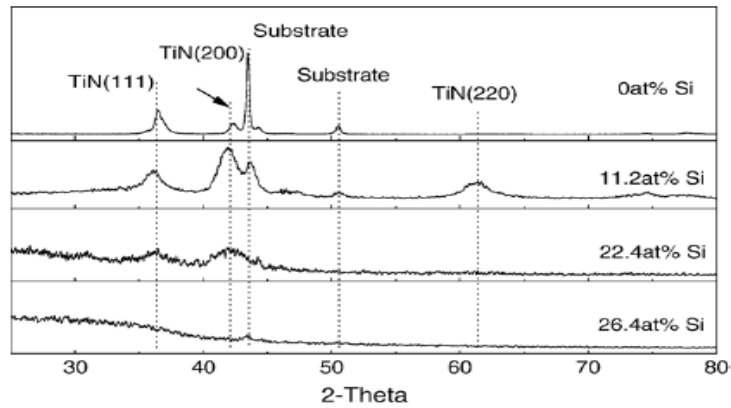


Fuente: GARCIA-GONZÁLEZ, et al. Structure and Mechanical Properties of TiSiN Coatings Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering. Materials Science Forum 509 (2006) 95 p.

Para observar la influencia del contenido de silicio en la estructura de los recubrimientos de Nitruro de titanio Silicio, Y. Xu, *et al* (2007), depositaron películas de TiSiN sobre acero inoxidable 321 por medio de magnetrón sputtering DC. En la **Figura 34** se observa los picos

característicos de la fase cristalina de TiN la cual tiene una estructura B1 de tipo NaCl sin reportar ningún pico correspondiente del compuesto de Si_3N_4 o de Ti-Si y obteniendo, según sus investigaciones, la formación de nanocompuesto de nc-TiN/a- Si_3N_4 .

Figura 34. Patrones XRD para recubrimientos de nanocompuesto Ti-Si-N con un contenido variable de Si



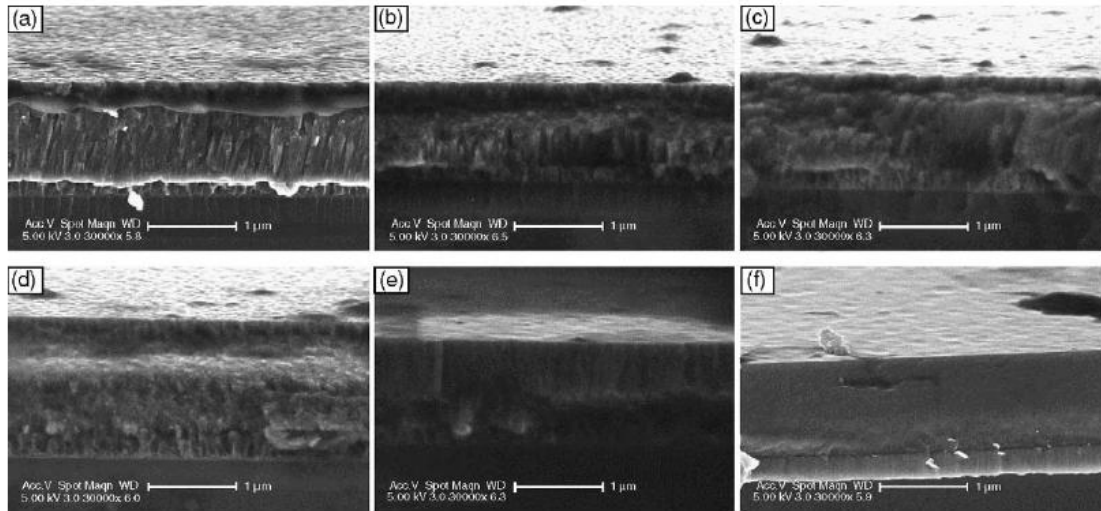
XU, Y.; LI, L.; CAI, X.; CHU, P.K. Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6825 p.

Ellos observaron un cambio en el crecimiento preferencial de los cristales de TiN, siendo el pico preferencial de orientación (111) para el Nitruro de Titanio puro, al añadir silicio obtuvieron que el pico dominante cambio a (200). Con el aumento de la cantidad de silicio no reportaron ningún pico en el diagrama de difracción correspondiente para este material en fase cristalina pura o compuesta, lo que indicó que cristales de Nitruro de Titanio son demasiado pequeños para ser detectados o la capa entera se convierte en amorfa. Debido a la ampliación de los picos de TiN sugirieron un decremento en el tamaño de los cristales debido a la incorporación de Si. Resultados similares fueron obtenidos por diferentes investigadores [Park, O-N. *et al.* 2004].

Para los estudios realizados por L. García-González, *et al* (2006), y Y. Xu, *et al* (2007), la ubicación de los picos de TiN (111), (200) y (220) es similar. Esto indica que, ya sea variando el flujo de nitrógeno o el contenido de silicio en la estructura de TiSiN, es posible identificar las fases cristalinas que componen el material cuando la estructura es de tipo nc-TiN/a- Si_3N_4 .

C.H. Zhang, *et al* (2006), depositaron películas de TiSiN por medio de Magnetron Sputtering no balanceado de campo cerrado de un espesor de $0.8\ \mu\text{m}$ y con una capa de adherencia de Ti con espesor de $0.45\ \mu\text{m}$, sobre obleas de Si (100) y acero de alta velocidad AISI M42 para estudiar el comportamiento estructural y mecánico de los recubrimientos y la influencia del dopaje de silicio en la microestructura. Concluyen que el TiN sin contenido de silicio muestra una estructura de tipo columnar (**Figura 35a**). A medida que el contenido de silicio aumenta a 3.7 at. % (**Figura 35b**) y 6.0 at. % (**Figura 35c**) todavía encuentran columnas, sin embargo su longitud y diámetro disminuyen en comparación a las de TiN sin contenido de silicio. En los recubrimientos con contenido de 6.7 at. % de Si (**Figura 35d**) la estructura columnar desaparece mostrando un crecimiento granular. Para un contenido de 8.6 at. % (**Figura 35e**) no observan ni el crecimiento columnar ni el granular y el recubrimiento muestra una mayor densificación que las capas a menor contenido de Si. Y por ultimo con un incremento de 12.0 at. % de contenido de Si (**Figura 35f**) el recubrimiento exhibe una morfología de tipo amorfa.

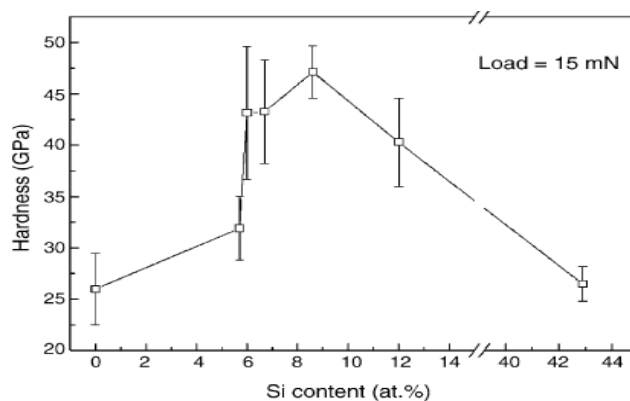
Figura 35. Estructura transversal de recubrimientos de Ti–Si–N con diferentes contenidos de silicio: (a) 0 at. %, (b) 3.7 at. %, (c) 6.0 at. %, (d) 6.7 at. %, (e) 8.6 at. %, y (f) 12.0 at. %



Fuente: ZHANG, C.H. et al. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti–Si–N coatings. *Applied Surface Science* 252 (2006) 6145 p.

La medición de las propiedades mecánicas la realizaron por nanoindentación utilizando un indentador de punta de diamante trigonal Berkovich, basados en el modelo de Oliver y Pharr. En la **Figura 36** muestran la dureza de TiSiN en función del contenido de silicio en los recubrimientos, siendo muy sensible a esta variable. La dureza se incrementa con el contenido de Si alcanzando un máximo de 47.1 GPa a un porcentaje de 8.6 at. % pero decrece a mayores contenidos de Si. De acuerdo a sus investigaciones, atribuyen esta elevada dureza a la formación de nanocristales de TiN embebidos en una matriz amorfa delgada de Si₃N₄, siendo este tipo de estructura limitante a las grietas en la matriz de Si₃N₄. Concluyen que la multiplicación y el movimiento de dislocaciones se dificultan en nanocristales de TiN, lo que inhibe la deformación plástica de la película resultando en una mejora de la dureza.

Figura 36. Dureza medida (carga=15mN) de recubrimientos de Ti–Si–N en función del contenido de silicio en su estructura

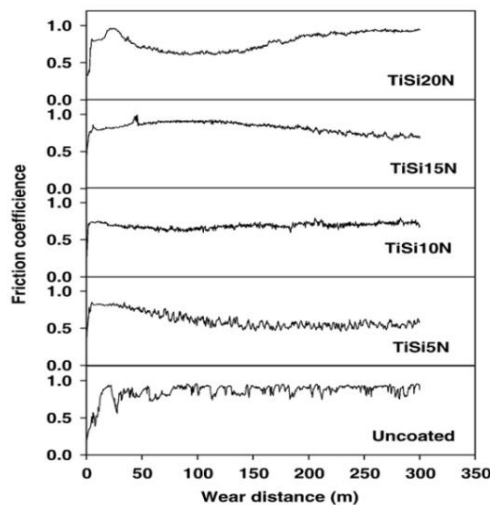


Fuente: ZHANG, C.H. et al. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti–Si–N coatings. *Applied Surface Science* 252 (2006) 6148 p.

En el estudio realizado por Y.H. Cheng, et al (2010), se depositó películas de TiSiN mediante la técnica por arco (LAFAD) con un espesor de 2.5µm, para determinar la influencia de la

cantidad de silicio en el coeficiente de fricción y el comportamiento al desgaste de los recubrimientos utilizando un acero inoxidable 302 como contrapunto. Los recubrimientos fueron depositados mediante varios blancos los cuales contenían la una cantidad de silicio variable, de esta manera: aleación de TiSi con 5, 10, 15, 20 at%. La cantidad de silicio que se encontró en los recubrimientos fueron de 0.5, 1.4, 4.9, 7.7 at% respectivamente. En la **figura 37** se observa que todas las curvas de coeficiente de fricción vs. Distancia de recorrido poseen dos etapas, la de aumento drástico del coeficiente y la de estado estacionario.

Figura 37. Curvas de coeficiente de fricción vs. Distancia de recorrido para la muestra de acero inoxidable 302 sin recubrir y muestras recubiertas obtenidas con targets de 5, 10, 15, 20 at% de Si, conteniendo en los recubrimientos 0.5, 1.4, 4.9, 7.7 at% Si respectivamente

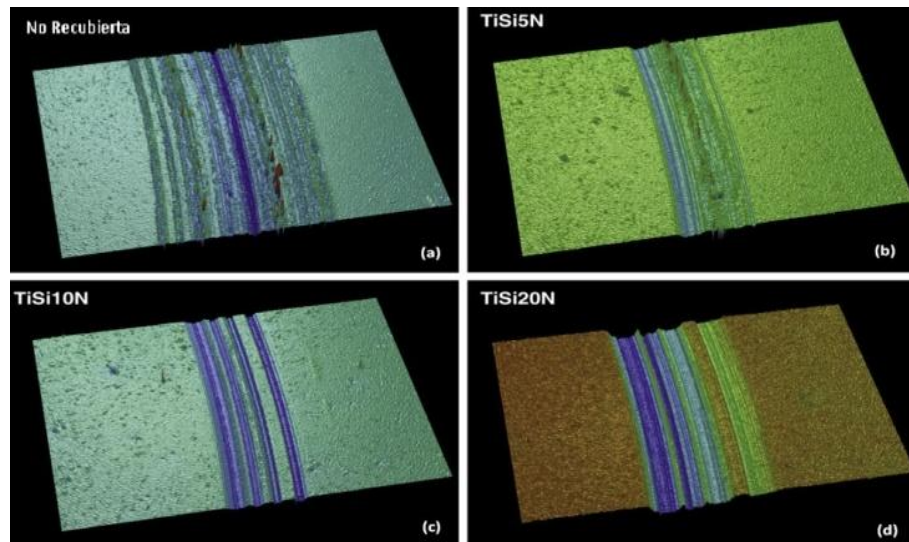


Fuente: CHENG, Y.H. et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2125 p.

Para la **figura 38** se observa las pistas de desgaste 3D para un acero sin recubrir y para las muestras de TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, y TiSi20N. Esta prueba se realizó a una carga normal de 1N y 300 m de recorrido. Para el acero 440a sin recubrir (**figura 38a**) la pista de desgaste es muy rugosa y amplia, donde se presenta protuberancias indicando un mecanismo de desgaste adhesivo. Para todos los recubrimientos de TiSiN (**Figura 38b, 38c, 38d**) poseen surcos profundos a lo largo de la dirección de deslizamiento. En algunas áreas de magnificación altas de los recubrimientos con bajos contenidos de silicio también se presenta este fenómeno, indicando que el mecanismo de desgaste es de tipo adhesivo-abrasivo, pero el mecanismo de desgaste para TiSi20N es de tipo abrasivo.

En la comparación de la profundidad de las pistas, se utilizó perfiles en 2D para las muestras estudiadas (**Figura 39**). Se determinó que la profundidad en la pista era muy baja para todas las pruebas. En la muestra no recubierta se presenta varios picos alrededor de la pista de desgaste y el origen de estas se atribuye a la adhesión del material de acero inoxidable 302. Para la muestra TiSi5N esta profundidad está por debajo de los $0.4\mu\text{m}$ y con el incremento del contenido de silicio en el blanco a 10 at %, la profundidad de la pista de desgaste se incrementa a $0.8\mu\text{m}$. Un aumento adicional del contenido de Silicio en los recubrimientos resulta en un incremento continuo de la profundidad, el ancho y el número de surcos en la pista de desgaste, indicando que el aumento en el contenido de silicio conduce a un incremento en la tasa de desgaste.

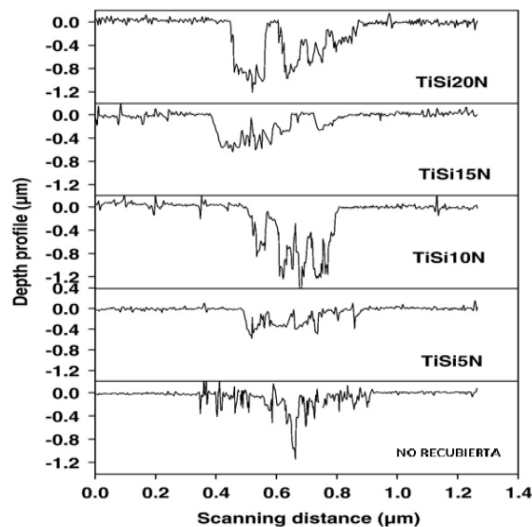
Figura 38. Imagen 3D de las pistas de desgaste de acero 440a y TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, y TiSi20N contra un par de acero 302 a 1N de carga y 300m de recorrido



Fuente: CHENG, Y.H. et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings. Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2126 p.

La **tabla 9** indica los valores calculados de tasa de desgaste para las muestras, con y sin recubrimiento, y para el contraparte de acero 302. Debido a la alta dureza del acero 440a esta muestra una baja tasa de desgaste ($1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Sin embargo las bolas de acero inoxidable 302 exhiben una alta tasa de desgaste de $1.15 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ debido al desgaste de adhesivo. Para los discos recubiertos esta tasa se reduce ligeramente a $8.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para recubrimientos de TiSiN con un contenido de silicio de 0.5 at% y para el contraparte de acero se reduce en un 75%. El aumento adicional a contenidos de silicio de 7.7 at% resulta en un continuo incremento de la tasa de desgaste de los discos recubiertos a $3.63 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ que es aproximadamente dos veces más alta que la del material sin recubrir.

Figura 39. Perfiles de desgaste de acero 440a, TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, y TiSi20N contra un par de acero inoxidable 302.



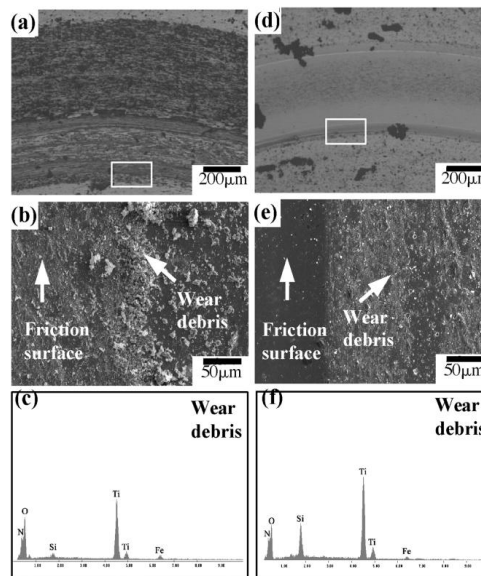
Fuente: CHENG, Y.H. et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings. Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2127p.

Tabla 9. Tasa de desgaste de las muestras sin recubrir, TiSi5N, TiSi10N, TiSi15N, TiSi20N y del contrapar de acero 302 después de realizada las pruebas tribológicas

Material bola	Tasa de desgaste Material	Material sin recubrir	TiSi5N	TiSi10N	TiSi15N	TiSi20N
302 SS	Tasa desgaste disco (mm ³ /Nm)	1.13x10 ⁻⁵	8.61x10 ⁻⁶	1.87x10 ⁻⁵	1.58x10 ⁻⁵	3.63x10 ⁻⁵
	Tasa desgaste bola (mm ³ /Nm)	1.15x10 ⁻⁵	2.84x10 ⁻⁶	1.893x10 ⁻⁶	2.51x10 ⁻⁶	3.39x10 ⁻⁶
Fuente: CHENG, Y.H. et al. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings. Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2127 p. (Tabla modificada)						

Investigadores encabezados por O-N. Park, *et al* (2004), depositaron películas de TiSiN sobre sustratos de WC–Co por medio de un sistema híbrido de plateado iónico por arco combinado con la técnica de Magnetron Sputtering para estudiar la morfología y la composición química elemental de las pistas de desgaste de los recubrimientos utilizando un contrapar de acero. Realizaron una comparación del comportamiento al desgaste de los recubrimientos, usando una velocidad de 0.1 m/s. Ellos observaron que a contenidos de silicio de 13 at. %, la superficie desgastada de la pista fue muy poca (**Figura 40d y 40e**) mientras que el debris se adhirió sobre la pista de desgaste para contenidos de silicio de 5 at. % (**Figura 40a y 40b**)

Figura 40. Morfología y análisis EDS de las pistas de desgaste después del deslizamiento en seco contra una bola de acero (a) Micrografía óptica a contenido de Si de 5 at. % (b) Micrografía SEM (c) EDS del debris a 5 at. % de Si (d) Micrografía óptica a contenido de Si de 13 at. % (e) Micrografía SEM (f) EDS del debris a 13 at. % de Si.



Fuente: Park, O-N. et al. Tribological behavior of Ti–Si–N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. Surface and Coatings Technology 179 (2004) 86 p.

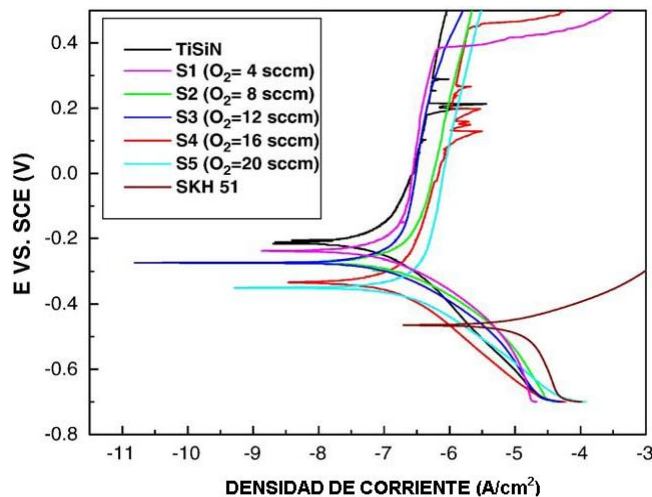
Ellos atribuyen este comportamiento a las posibles reacciones tribo-químicas formando películas SiO₂ o Si(OH)₂ las cuales, mencionan que probablemente actúen como auto-lubricantes. En los análisis EDS observan la presencia de Ti, Si, Fe y O (**Figura 40c y 40f**) y concluyen que la masa transferida desde la bola de acero ocurre durante la prueba de

deslizamiento sin importar el contenido de silicio y sugirieron que el debris de la pista de desgaste se oxida durante el proceso de desgaste por deslizamiento con ayuda de la humedad.

En la investigación realizada por C-L. Chang, *et al* (2009), estudiaron el comportamiento a la corrosión de recubrimientos de TiSiN por medio de curvas de polarización Potenciodinámica en una solución acuosa aireada de NaCl al 3.5 wt. %. Este recubrimiento fue depositado mediante arco catódico por plasma sobre acero SKH 51.

En la **Figura 41** se observa las curvas potenciodinámicas para el TiSiN, TiSi(N,O) y para el acero SKH 51. El comportamiento de resistencia a la corrosión del acero es mejorado cuando se deposita los recubrimiento de TiSiN y TiSi(N,O). Los valores de E_{corr} , I_{corr} y R_p para el acero SKH 51 están dados por -0.472V, $14.1\mu A/cm^2$ y $1.978k\Omega/cm^2$ respectivamente mostrando una resistencia a la corrosión mucho menor comparada con este mismo material recubierto. El material TiSiN revela un mejor comportamiento de resistencia a la corrosión comparado con las películas de TiSi(N,O), debido a su elevada resistencia a la polarización ($414.8 k\Omega/cm^2$). Los valores de E_{corr} y de I_{corr} para el recubrimiento de TiSiN son -0.209V y $0.09\mu A/cm^2$ respectivamente.

Figura 41. Curvas de polarización potenciodinámicas para TiSiN, TiSi(N,O), y el acero SKH 51 en una solución acuosa aireada de NaCl al 3.5 wt. %.



Fuente: CHANG, C-L.; WU, C-W. Tribological and corrosion behaviors of TiSi(N,O) coatings prepared by cathodic arc plasma deposition. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5222 p.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

En la siguiente sección se describirá los procesos, materiales y equipos que se utilizaron en la producción y caracterización de los recubrimientos de TiSiN.

3.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Los materiales que se utilizaron como sustratos fueron acero inoxidable AISI 304 utilizados para la caracterización mecánica, tribológica y de resistencia a la corrosión del recubrimiento TiSiN. También se utilizó silicio orientado (111) y vidrio para medir las propiedades estructurales y químicas de los recubrimientos a obtener. El acero inoxidable AISI 304 se cortó a partir de una barra de 100 mm de largo y diámetro de 12,7 mm para obtener muestras con un espesor de 5 mm. Después se realizó un pulimiento mecánico con lijas abrasivas de carburo de silicio (SiC) con tamaño de grano desde 80 hasta 1500 obteniendo de esta forma un acabado fino y posteriormente se pasó por paño haciendo uso de pasta de alúmina (Al_2O_3) de una micra de diámetro de partícula, el cual me garantiza un acabado especular de las muestras, como se ilustra en la **Figura 42**. Las muestras de silicio (111) y vidrio no se realizó pulimiento mecánico debido a que ya se encontraban en estado especular.

Figura 42. Probetas de acero con dimensiones de 12,7 mm diámetro y espesor de 5 mm



Fuente: Autor

Después del proceso de pulimiento mecánico, la rugosidad promedio del acero fue de 54.41nm, con una desviación estándar de 22.86nm. Para estas muestras se realizó una limpieza química previa a la deposición, utilizando alcohol en ultrasonido por 15 minutos para eliminar impurezas, posibles óxidos y grasas de la superficie. Este tipo de limpieza por ultrasonido también se les realizó a las muestras de silicio (111) y vidrio, previo al ingreso de las mismas en la cámara de vacío del equipo Magnetrón Sputtering. El equipo utilizado se observa en la **Figura 43**.

Figura 43. Ultrasonido marca Rio Grande, modelo UD50SH-2L con capacidad volumétrica de 2 litros y con control de temperatura



Fuente: Autor

3.2 ELECCION DE PARAMETROS DE CRECIMIENTO PARA PELICULAS DE TISIN

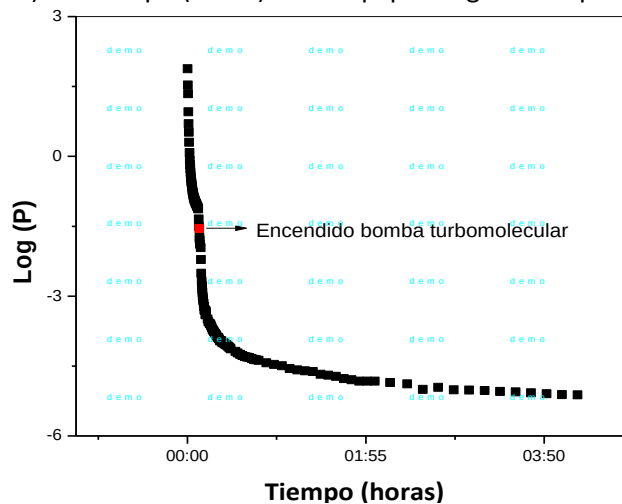
Con el fin de determinar las mejores condiciones de deposición, se realizaron diferentes pruebas con el objetivo de obtener reproducibilidad. Dichas pruebas son curva presión-tiempo, curva corriente-voltaje, voltaje de polarización, flujo de gases y espesor.

3.2.1 Curva Vacío vs Tiempo. Se realizaron curvas de presión (log (P)-mTorr) contra tiempo (horas) (**Figura 44**), con el fin de determinar la presión base óptima del equipo de deposición, estudiando la eficiencia en el tiempo. Las condiciones iniciales fueron las siguientes:

- Temperatura del laboratorio: 22°C (RT)
- Humedad relativa: 55 %
- Temperatura de la cámara de vacío: Ambiente-RT
- Tiempo de prueba: 4 h 16 min 53s
- Presión inicial (P atmosférica): 762 torr

La presión mínima alcanzada fue de 5.1×10^{-6} torr. Esta es la condición de presión base que se utilizó, previo al crecimiento de los recubrimientos de TiSiN y Ti.

Figura 44. Log (Presión) vs. Tiempo (horas) en el equipo Magnetron sputtering

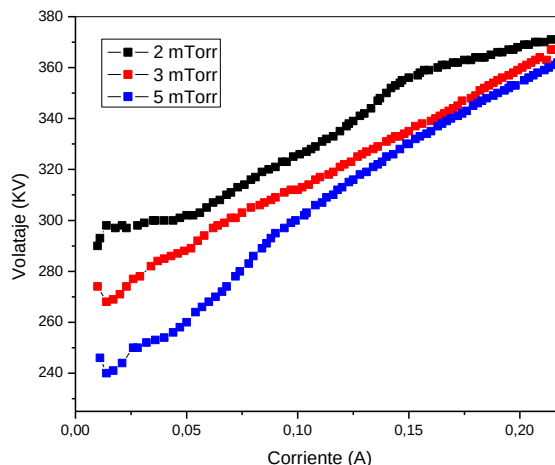


Fuente: Autor

3.2.2 Curvas Corriente vs Voltaje. Por medio de curvas Corriente-Voltaje (I Vs. V) se determinó la densidad de potencia (W/cm^2) mínima de activación eléctrica del cátodo [Sequeda, F. 1976]. El valor de la densidad de potencia de trabajo fue $5 \text{ W}/\text{cm}^2$, corriente DC. Se trabajó en corriente continua debido a que se utilizó un blanco con alto porcentaje de titanio (90 At%), el cual es un material de carácter conductor (el otro 10 At % corresponde al silicio) [Martínez, E. P. 2002]. De la misma manera la técnica Magnetron Sputtering, trabaja eficientemente en la zona de descarga anormal, donde la corriente es aproximadamente proporcional al voltaje aplicado, esto muy importante en procesos PVD ya que controla tanto el número, como la energía de los iones el plasma [Brühl, S. 2001]. Se determinó la presión óptima de trabajo, realizando curvas a 2, 3, y 5mTorr [Mattox, D. M. 1998]. En la **Figura 45** se puede observar que la curva realizada a 5mtorr requiere de mayor corriente, seguido de la curva de 3 y 2mTorr, las cuales requieren de menor corriente con respecto al voltaje aplicado. La presión optima para el crecimiento de los recubrimientos de TiSiN se escogió mediante la curva de I vs. V que genera la presión de 3mTorr, ya que es la más estable y se ajusta mejor a un comportamiento

lineal [Brühl, S. 2001]. De la misma manera, los datos obtenidos muestran que al trabajar con densidades de potencia entre 4 y 5 W/cm², las curvas para presiones de 3 y 5 mTorr poseen un comportamiento similar.

Figura 45. Curvas de Corriente (A) vs. Voltaje (V) a presiones de 2, 3 y 5mTorr



Fuente: Autor

En la **tabla 10** se encuentran los datos de la linealización de las curvas obtenidas a diferentes presiones de trabajo. Mediante este procedimiento, fue posible determinar que las pendientes son similares. El factor de ajuste R^2 cercano a uno, obtenido a una presión de 3mTorr, indica mejor adaptación a un comportamiento lineal, por estas razones se tomo la decisión de trabajar a esta presión durante la deposición de los recubrimientos.

Tabla 10. Datos de linealización de las curvas a 5, 3 y 2mTorr

	5mTorr		3mTorr		2mTorr	
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error
Intercepto	235,18	0,969	265,65	0,361	283,96	0,943
Pendiente	612,08	7,03531	467,53	2,663	437,95	7,202
Factor de ajuste R^2	0,9898	--	0,99748	--	0,97933	--
Fuente: Autor						

3.2.3 Voltaje de polarización (BIAS). Mediante el voltaje de polarización se genera redistribución atómica a medida que el recubrimiento está en crecimiento, por esta razón se aplicó voltaje negativo al sustrato durante la deposición de los recubrimientos. Se determinó un voltaje de polarización constante de -100 V, ya que además de utilizar acero inoxidable (de tipo conductor), se utilizó material dieléctrico y semiconductor. De esta manera se logra una mejor redistribución de partículas en el crecimiento atómico de los recubrimientos sobre estos tipos de sustratos. [Martínez, E. P. 2002], [Brühl, S. 2001].

3.2.4 Flujo de Nitrógeno (sccm). En procesos de PVD el flujo de gas afecta de manera significativa la estequiometría de los recubrimientos, siendo uno de los parámetros importantes para observar transiciones en las propiedades estructurales y químicas de las películas obtenidas. En la fabricación de los recubrimientos se observa que menores flujos de nitrógeno dan como resultado menores partículas en el sistema de deposición, esto significa que el camino libre medio entre partículas es mayor y por tanto la tasa de crecimiento de las

películas es mucho mayor en comparación a flujos de nitrógeno mayores. [Vaz, F. *et al.* 2005]. Por tal razón se determinaron flujos de nitrógeno de 0,0 hasta 1,0 sccm, en rangos de 0,2 sccm para observar cómo influye dicho parámetro en la estructura, propiedades superficiales, mecánicas, tribológicas y de corrosión del material, manteniendo constante el flujo de Argón en 10 sccm para el crecimiento de las películas. En la **Tabla 11** se especifica cómo se plantearon los experimentos con respecto a la variación del flujo de nitrógeno:

Tabla 11. Experimentos realizados variando el flujo de N₂ (sccm)

Nº. Experimento	Flujo de Nitrógeno (sccm)
1	0,0
2	0,2
3	0,4
4	0,6
5	0,8
6	1,0
<i>Fuente: Autor</i>	

3.2.5 Espesor deseado. En recubrimientos duros el espesor está vinculado directamente a propiedades relevantes como la adhesión, la dureza y el coeficiente de fricción y se requiere de un bajo valor (en el orden de nanómetros hasta algunas micras), ya que si aumenta se podría presentar problemas como alta fragilidad y baja adherencia con el sustrato [Rodrigo, A. 2001]. Debido a la gran influencia de esta característica en las propiedades finales del recubrimiento se realizaron tasas de deposición previas para cada flujo de nitrógeno sobre vidrio, para determinar cuantitativamente la cantidad de material depositado en función del tiempo. En este procedimiento se utilizó una máscara sobre la superficie del sustrato (previo a la colocación de las muestras en la cámara de vacío), la cual es limpiada cuidadosamente con alcohol y algodón. Esto genera un “escalón”, lo cual se mide como espesor [Rodrigo, A. 2001] por medio de perfilometría generando...ver apartado 3.5.3...

Este procedimiento se realizó 5 veces en diferentes lugares del escalón y mediante su promedio estadístico se determinó el valor del espesor generado en una hora. Teniendo en cuenta las curvas de corriente-voltaje y la descarga luminosa anormal que se presenta para la deposición de recubrimientos en Magnetron Sputtering [Rodrigo, A. 2001], vemos que el crecimiento de material sigue un comportamiento cuasi-lineal a través del tiempo, por esta razón se hizo una extrapolación de la cantidad de material crecido para obtener un espesor cuasi constante. El espesor de los recubrimientos de titanio (capa de adherencia) fue de 60 nm [De La Roche, J. 2010] y el espesor final obtenido fue de $\sim 59 \pm 4.47$ nm.

El espesor deseado de los recubrimientos de TiSiN es de ~ 600 nm, diez veces mayor al espesor de la capa de titanio [De La Roche, J. 2010]. En la **tabla 12** se muestran los espesores de TiSiN depositados a diferentes flujos de nitrógeno y la tasa de deposición del material en nm/min. El espesor promedio final obtenido fue de $\sim 585 \pm 115$ nm, resultado que se ve afectado por la cantidad de nitrógeno en la cámara generando envenenamiento gradual de la superficie del cátodo y evitando que la pulverización del material siga el comportamiento cuasi-lineal.

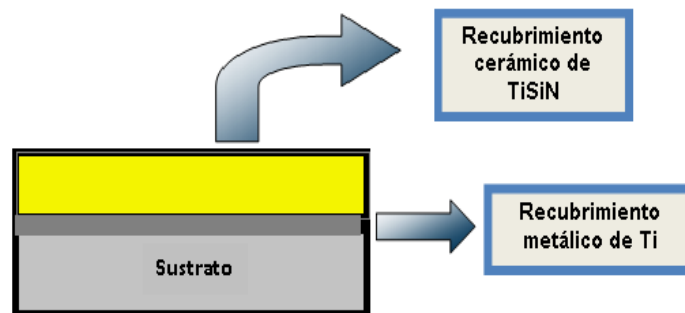
Tabla 12. Espesores con desviación y tasa de deposición para los recubrimientos de TiSiN a diferentes flujos de nitrógeno

Flujo de N (sccm)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Medida						
Promedio Espesor	799,2	503,4	573,4	620	527,2	489,8
Desviación Espesor	5,35	16,81	4,27	5,33	7,75	13,79
Tasa de deposición (nm/min)	5,73	3.33	4.08	3.83	3.60	3.53
Fuente: Autor						

3.3 SISTEMA DE DEPOSICION DE PELICULAS DELGADAS DE TiSiN

Por medio de la técnica de DC Magnetron Sputtering Reactivo se llevo a cabo la síntesis de los recubrimientos de TiSiN sobre los diferentes sustratos. En la **figura 46** se muestra el esquema de recubrimiento/sustrato obtenido. Para tal fin, se utilizo un equipo marca AJA International ATC 1500 (**Figura 47**) usando un blanco de Titanio Silicio (Ti-Si) de composición atómica 90-10 at% de 99,999% de pureza fabricado por PLASMATERIALS INC, cuyo diámetro es de 50,8 mm y su espesor es de 6,35 mm. También se utilizo un blanco de titanio para el crecimiento de la capa de adherencia sobre los diferentes sustratos, con una pureza de 99.995% fabricado por PLASMATERIALS, con igual geometría al blanco de TiSi.

Figura 46. Esquema de sistema depositado TiSiN/Ti/s



Fuente: Autor

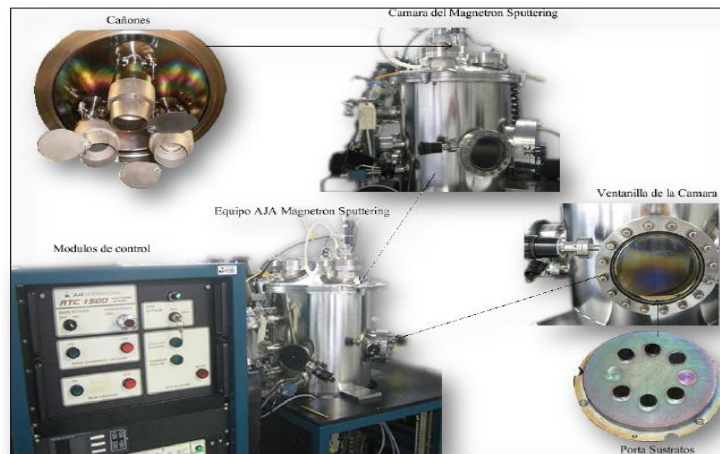
El sistema de Magnetron Sputtering pertenece al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle. Este equipo está compuesto por:

- Un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica marca Alcatel y una bomba turbo-molecular marca Varían para obtener presiones hasta de 10^{-7} Torr
- 3 cañones para blancos de 2 pulgadas de diámetro
- 3 fuentes de potencia ADVANCED ENERGY (2 DC y 1 RF)
- Voltaje Bias DC y RF
- Fluxómetros con 4 canales con un rango de 0.1 a 100 sccm

3.4 METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiSiN

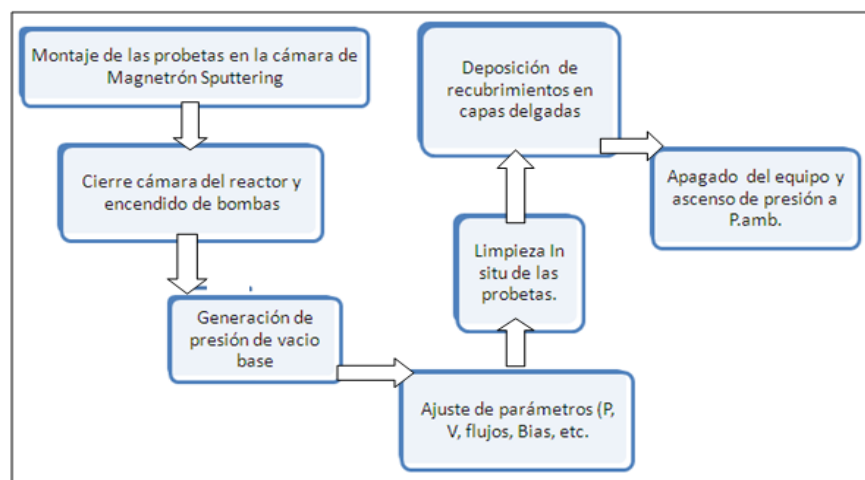
Los pasos a seguir en la síntesis de los recubrimientos en forma de película delgada se observan en la **Figura 48**. Después de realizar el corte, pulimiento y limpieza química del sustrato de acero inoxidable 304, estas se introducen en la cámara junto con las muestras de Silicio y vidrio. A continuación se procedió a hacer vacío hasta obtener una presión base (del orden de 10^{-6} Torr). Una vez ejecutado los pasos anteriores se dispone a realizar el ajuste de los parámetros del proceso seguido por limpieza por plasma. Posteriormente se obtienen los recubrimientos, comenzando por la deposición de la capa de adhesión. A partir de esto se realiza el crecimiento de las películas de TiSiN ajustando los parámetros antes mencionados, y variando por cada experimento el flujo de nitrógeno (sccm) a la cámara de vacío [De la Roche, J. 2010].

Figura 47. Magnetron Sputtering AJA INTERNACIONAL ATC 1500



Fuente: Autor

Figura 48. Esquema del procedimiento a seguir para la síntesis de recubrimientos en forma de capa delgada



HOLGUIN, G.A. Estudio superficial, mecánico y tribológico de recubrimientos de Ti, TiN y Ti-TiN sobre aceros AISI 316L de aplicación médica. Tesis de grado. Santiago de Cali: Universidad del Valle (2011)

Para la deposición de la capa de titanio se utilizaron parámetros constantes [De La Roche, J. 2010]. En la **tabla 13** se muestran los parámetros de deposición para las películas crecidas por Magnetron sputtering:

Tabla 13. Condiciones de deposición de las películas de Ti y TiSiN realizadas por medio de Magnetron Sputtering

Blanco	Presión (Pa)	Densidad de potencia del blanco (W/cm ²)	Bias (V)	Flujo argón/nitrógeno	Temperatura sustrato (°C)
Ti	3 x 10 ⁻³	5	0	10/0,0	RT ~25
TiSi	3 x 10 ⁻³	5	-100 R.F	10/0,0	RT ~25
				10/0,2	
				10/0,4	
				10/0,6	
				10/0,8	
				10/1	

Fuente: Autor

3.5 CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TISIN

3.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR). Se realizó la caracterización química de los recubrimientos por medio de Espectroscopia Infrarroja (FTIR), en un equipo Jasco Spectra Manager FT/IR-4100 (**Figura 49**), con Interferómetro tipo Michelson de 45°, espejos tipo cubo, con mecanismo de autoalineación. Mecanismo de impulsión del espejo móvil mecánico con propulsión electromagnética y sistema de control digital. Diámetro de apertura: de 0,5 a 7,1mm de diámetro en 8 pasos. Divisor de haz: sustrato de KBr revestido de germanio. Este equipo está ubicado en escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle. Los espectros FTIR fueron registrados a temperatura de ~25°C en el modo de absorbancia en el rango de frecuencia de 400 a 4000cm⁻¹

Figura 49. Equipo de espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)



Fuente: Escuela ingeniería química, Universidad del Valle

3.5.2 Difracción de rayos X (XRD). Mediante XRD se caracterizo estructuralmente los recubrimientos, utilizando un difractometro Bruker D8 advance perteneciente al laboratorio de Física de Plasma, ubicado en la universidad Nacional de Colombia sede Manizales. El equipo

cuenta con una fuente de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), utilizando el método de difracción de haz rasante, con un ángulo de 2 grados, un barrido en 2θ de 20 a 80° , abertura del colimador primario y paralelo secundario de 3 mm, monocromador secundario de grafito con filtro de níquel. El incremento del barrido angular fue de 0.02° y la velocidad 2s/paso. En la **figura 50** se observa el equipo descrito anteriormente.

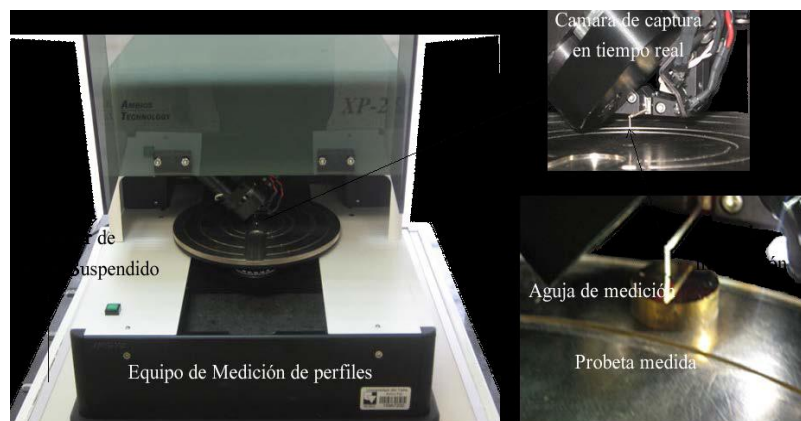
Figura 50. Arquitectura del difractómetro de rayos X.



Fuente: Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

3.5.3 Perfilometría. Se utilizó un perfilómetro marca AMBIOS TECHNOLOGY Modelo XP-2 (**Figura 51**) perteneciente al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI).

Figura 51. Equipo de Perfilometría Modelo XP-2, marca AMBIOS TECHNOLOGY



Fuente: Autor

Con este equipo, el cual posee una aguja tipo Stylus con punta de diamante que le permite obtener perfiles con resoluciones que van desde $100\ \mu\text{m}$ hasta $10\text{\AA}$, se realizaron las respectivas mediciones de rugosidad, espesores y perfiles de desgaste para los diferentes recubrimientos. En la **tabla 14** se numeran las condiciones utilizadas para la realización de las medidas por perfilometría.

Tabla 14. Parámetros utilizados en las mediciones realizadas por el perfilómetro

Parámetro	Distancia (mm)	Velocidad (mm/seg)	Rango (μ)	Número de puntos
Rugosidad	0.7	0.05	100	50.000
Espesor	0.4	0.05	100	50.000
Desgaste	0.5	0.05	100	50.000
Fuente: Autor				

3.5.4 Nanoindentación. Las propiedades mecánicas (dureza y modulo de elasticidad), se obtuvieron mediante Nanoindentación instrumentada. El equipo pertenece al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI (**Figura 52**). Por medio de un indentador Berkovich de punta de diamante, acoplado a una cabeza de Nanoindentación IBIS de Fischer–Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES con una complianza de 0.00035 $\mu\text{m}/\text{mN}$, se uso el programa IBIS para control de indentación. Mediante el modelo de Oliver y Pharr se realizo la corrección y análisis de resultados con indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento [Oliver, W.C.; Pharr, G.M. 2004]. Las condiciones utilizadas para las mediciones de nanoindentación se muestran en la **tabla 15**.

Figura 52. Equipo de Nanoindentación y rayado SCRATCH TESTER Serie NANOVEA MICROPHOTONICS Modelo MTR3/50.



Fuente: Autor

Tabla 15. Parámetros utilizados en el ensayo de Nanoindentación

Flujo de N ₂ (sccm)	Carga (mN)	σ Carga (mN)	Tasa carga (mN/min)	Tasa descarga (mN/min)	Numero de indentaciones
0,0	3.996	0.005	8	8	5
0,2	3.991	0.009	8	8	5
0,4	3.994	0.008	8	8	5
0,6	3.996	0.006	8	8	5
0,8	3.995	0.007	8	8	5
1,0	3.991	0.007	8	8	5
Fuente: Autor					

La prueba de rayado dinámico se realizó mediante este mismo equipo utilizando el programa STICS TESTER, ubicado en el equipo de nanoindentación. En la **tabla 16** se muestran las condiciones a las cuales se ejecutaron las pruebas.

Tabla 16. Parámetros utilizados en el ensayo de rayado dinámico

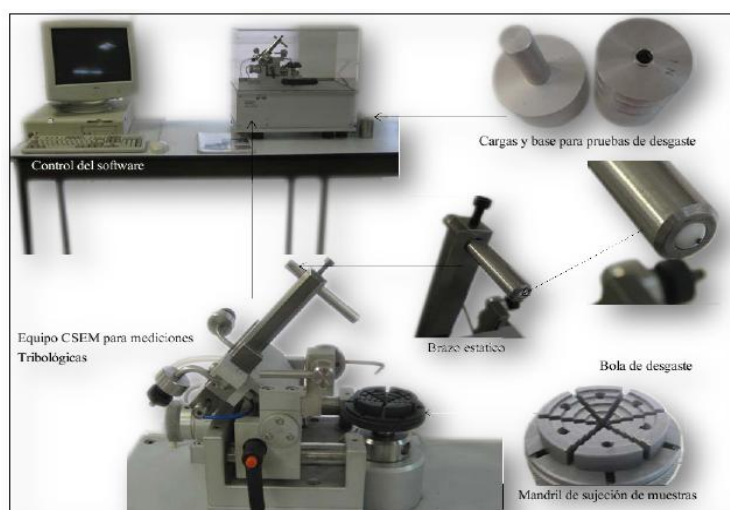
Parámetro	Característica
Indentador	Punta diamante Rockwell C ($\varnothing = 200\mu\text{m}$)
Carga inicial (N)	0.100
Carga final (N)	35.000
Tasa de carga (N/min)	35.000
Velocidad (mm/min)	2.006
Longitud de prueba (mm)	2.000

Fuente: Autor

Este ensayo se realizó con el fin de observar las fallas cohesivas y adhesivas que pueden presentarse en el sistema recubrimiento/sustrato, mediante una carga normal dinámica.

3.5.5 Tribometría. Las pruebas de coeficiente de fricción se realizaron por medio del ensayo de Bola sobre Disco en el Tribómetro marca CSM Instruments S.A (**Figura 53**) perteneciente al Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle.

Figura 53. Equipo para ensayos de coeficiente de fricción, Tribómetro marca CSM Instruments



Fuente: Autor

La medición del coeficiente de fricción se realizó con las condiciones mencionadas en la **tabla 17**, ejecutando la prueba con y sin interrupciones (paradas cada 6m hasta los 24m). Estas interrupciones se las realizó con el fin de determinar la tasa y evolución del desgaste de los recubrimientos de TiSiN, midiendo mediante perfilometría la parte transversal de la pista de desgaste. Este estudio se complementó con SEM...véase apartado 3.5.6... y micrografía óptica tomando a diferentes magnificaciones el estado de las pistas de desgaste de los recubrimientos estudiados.

Tabla 17. Parámetros utilizados en la prueba de bola sobre disco con y sin interrupciones

Parámetro	Característica
Contrapar	Acero 440 (6mm diámetro)
Distancia (m)	100
Carga (N)	1
Velocidad lineal (cm/seg)	10
Fuente: Autor	

3.5.6 SEM-EDS. Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido SEM y espectroscopia de dispersión de electrones EDS se realizó la caracterización química y morfológica de los recubrimientos (**Figura 54**). En un equipo marca JEOL JSM 6490 LV pertenece a la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle. Las especificaciones del equipo se muestran la **tabla 22**.

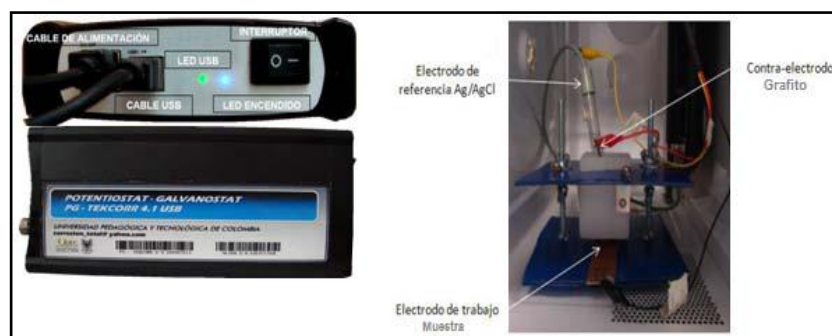
Figura 54. Equipo para Microscopia Electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia por energía dispersiva de electrones (EDS)



Fuente: Autor

3.5.7 Potenciostato-Galvanostato. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un equipo Potenciostato-Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB (**Figura 55**), obteniendo las curvas potenciodinámicas, para determinar el potencial de corrosión, potencial de picado, velocidad de corrosión y porcentaje de porosidad para los diferentes muestras depositadas. Se utilizó una corriente de 10 nA y un potencial de Barrido de -400 a 900mV, con una velocidad de 1 mV/s.

Figura 55. Equipo Potenciostato-Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB



Fuente: Autor

El modelo utilizado para hallar el valor de porosidad fue propuesto inicialmente por Matthews, en el cual, mediante una ecuación empírica, es posible estimar el valor de la porosidad en un recubrimiento.

$$F = \frac{R_{p_{\text{sustrato}}}}{R_{p_{\text{sistema sustrato-recubrimiento}}}} \times 10^{-\left|\frac{\Delta E}{\beta_a}\right|} \quad (\text{Ecuación 15})$$

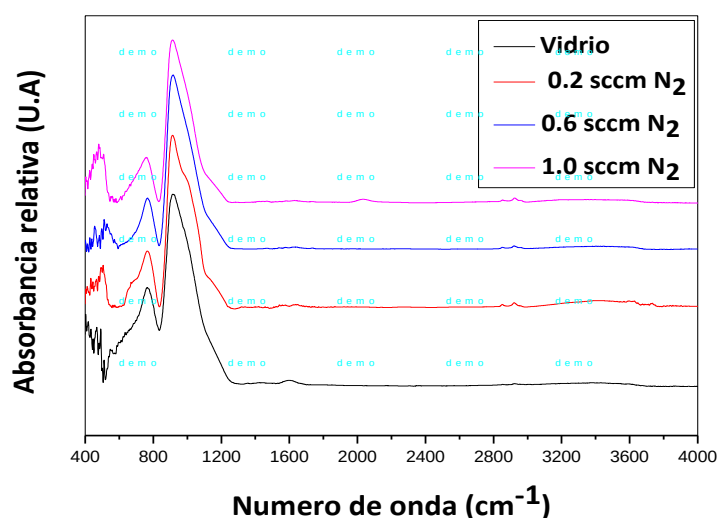
Donde F es la porosidad (%), R_p es la resistencia a la polarización, ΔE es la diferencia del potencial de corrosión entre el sustrato y el sistema recubrimiento sustrato y β_a es la pendiente anódica del sustrato [Ahn, S.H. 2004].

4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Por medio del análisis químico FTIR se caracterizaron los recubrimientos depositados, para determinar los compuestos presentes en las diferentes muestras a través de sus modos vibracionales [Skoog, D.A. *et al.* 2001]. En la **figura 56** se presentan los espectros para la muestra de vidrio y los recubrimientos depositados a flujos de 0.2, 0.6 y 1.0 sccm N_2 . Se utilizó vidrio como sustrato debido a que este material no presenta vibraciones que se puedan superponer con los elementos y compuestos en estudio [Skoog, D.A. *et al.* 2001]. Se observa que no hay presencia de modos de vibración para los recubrimientos, indicando que el material depositado no genera absorción de radiación en la zona del infrarrojo medio. Al no encontrar picos relacionados a la vibración del silicio, la aleación TiSi o titanio libre, muestra que estos elementos o compuestos no están presentes en el material, ya que estos si presentan absorción de radiación en el infrarrojo medio [Orduña Díaz, A. *et al.* 2010], [Mazaj, M. *et al.* 2009] [Taborda, F. *et al.* 2012].

Figura 56. Espectros FTIR realizadas a las muestras de TiSiN y vidrio



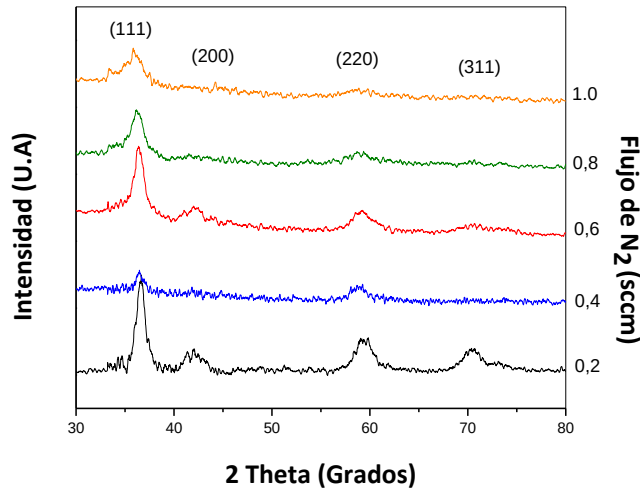
Fuente: Autor

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS (XRD)

En la **Figura 57** se encuentran los patrones de difracción para los recubrimientos obtenidos. Se observan los picos característicos de la fase cristalina de TiN, con estructura cubica centrada en las caras (FCC), presentando picos en las direcciones cristalográficas (111), (200), (220) y (311), con ángulos 2θ de aproximadamente 36.42, 41.45, 59.08 y 70.53 grados respectivamente. Este tipo de red posee el mayor factor de empaquetamiento de entre todas las celdas cubicas mostrando mejores propiedades mecánicas gracias a su orientación cristalográfica [Pierson, H.O. 1996]. Los patrones obtenidos tienen un desfase angular hacia la izquierda comparada con los espectros encontrados en la literatura [García-González, *et al.* 2006], [Xu, Y. *et al.* 2007]. Esto se debe a la existencia de tensiones residuales de tipo compresivo en la estructura, variando el parámetro de red [Míngolo, N; Ortiz, M. 2001]. No se encontró evidencia de la existencia de silicio libre, compuestos de TiSi y Nitruro de silicio en la

estructura. Complementado por los análisis de FTIR, los resultados experimentales indican que la fase de Nitruro de silicio se presenta en forma amorfa y se descarta la formación de silicio libre en la estructura. De manera general, se observa que al aumentar el flujo de nitrógeno existe la tendencia de una reorientación cristalográfica, debido a la segregación de la fase amorfa de Nitruro de silicio, la cual suprime el crecimiento de los cristalitas de TiN [Xu, Y. *et al.* 2007].

Figura 57. Patrones de difracción para los recubrimientos de TiSiN



Fuente: Autor

El patrón de difracción de la muestra depositada con flujo 0.2 sccm de nitrógeno, muestra mayor relación de intensidades de los picos de difracción, indicando un mayor tamaño de los cristalitas de TiN. Esta distribución cristalográfica presenta una mayor orientación con relación a los demás espectros obtenidos [Pierson, H.O. 1996]. Para el caso del espectro de las capas depositadas con 0.4 sccm N_2 , la intensidad de los picos (111) y (220) disminuyen y desaparecen los picos asociados con las direcciones cristalográficas (200) y (311). Esto se atribuye al fenómeno de reorientación cristalográfica preferente, debido a la segregación de la fase amorfa de Nitruro de silicio [Xu, Y. *et al.* 2007].

El patrón de los recubrimientos depositados con 0.6 sccm de nitrógeno, es similar al patrón de las capas depositadas con 0.2 sccm, indicando que una gran cantidad de nitrógeno ha reaccionado, formando nuevamente las orientaciones perdidas en el espectro de 0.4 sccm, debido a la estabilidad del compuesto de TiN. Al aumentar el flujo de nitrógeno entre 0.8 y 1.0 sccm de N_2 , se observa una reorientación cristalográfica, con ensanchamiento gradual de los picos, indicando la formación de cristalitas de menor tamaño [Míngolo, N; Ortiz, M. 2001], [Xu, Y. *et al.* 2007] (**figura 57**). Trabajos anteriormente realizados muestran un comportamiento similar, indicando el efecto que produce la variación del flujo de nitrógeno en el crecimiento de recubrimientos TiSiN [García-González, L. *et al.* 2006].

También se ha mencionado sobre la amorfización que se produce en el compuesto, a causa de la segregación de la fase de Nitruro de silicio en la estructura, encontrando ausencia de titanio y/o silicio libre, al igual que la aleación TiSi [García-González, L. *et al.* 2006], [Xu, Y. *et al.* 2007]. Para confirmar la presencia de Si, se realizaron análisis EDS en la superficie (**Tabla 18**), mostrando porcentajes de silicio alrededor de 8% at.

Tabla 18. Porcentajes atómicos de los elementos de la superficie de los recubrimientos depositados a flujos de 0.2, 0.6 y 1.0 sccm de nitrógeno

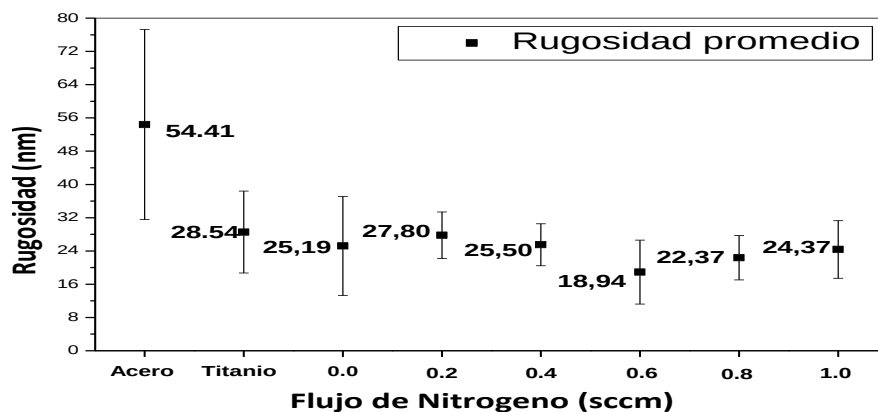
Flujo de N ₂ (sccm)	Titanio (at%)	Silicio (at%)	Nitrógeno (at%)
0,2	43.47	7.61	48.82
0,6	38.46	8.01	53.52
1,0	36.92	8.89	54.18
Fuente: Autor			

El análisis EDS muestra los elementos que se encuentran en la superficie de los recubrimientos. Mediante los análisis de difracción de rayos X y FT-IR se muestra que los recubrimientos no poseen elementos libres en su estructura, ni en forma cristalina ni amorfa, al igual que el compuesto TiSi. Esto indica que los únicos compuestos presentes en la estructura son Nitruro de titanio (cristalino), debido a la aparición de picos en los difractogramas y Nitruro de silicio (amorfo).

4.3 RUGOSIDAD

Para la medición de rugosidad se utilizó la técnica de perfilometría para determinar los parámetros Ra y Rq de los recubrimientos de Ti, TiSiN y del sustrato de Acero Inoxidable 304. En la **figura 58** se observa que la rugosidad promedio de los recubrimientos de TiSiN (~24 nm) disminuye en relación al sustrato. Esto se atribuye a una mejor combinación entre el crecimiento de monocapas y de nucleación y crecimiento de islas generando una mayor coalescencia entre ellas [Albella, J. M. 2003]. Estos recubrimientos al ser depositados bajo un voltaje de polarización constante son compactos, logrando mejor redistribución atómica y por ende menor rugosidad [Rodrigo, A. 2001].

Figura 58. Rugosidad de los recubrimientos de TiSiN (en flujo de nitrógeno sccm), capa de titanio y acero inoxidable 304



Fuente: Autor

Por otro lado se puede observar que no hay un cambio significativo en la rugosidad promedio de los diferentes recubrimientos conforme aumenta el flujo de nitrógeno (figura 58), debido a que hay una buena eficiencia en la formación de material de tipo cerámico, los cuales presentan una disminución del parámetro Ra comparados con el de la intercapa metálica de titanio [De La Roche, J. 2010].

4.4 NANOINDENTACIÓN

Las medidas de nanoindentación se realizaron bajo las condiciones previamente mencionadas... véase apartado 3.5.4... Tomando valores de S_{max} , h_c y P_{max} de la curva de carga descarga, para el obtener el módulo de elasticidad (E) y dureza (H). En la **tabla 19** se indican los valores obtenidos de las pruebas de indentación para los recubrimientos depositados a diferentes flujos de nitrógeno.

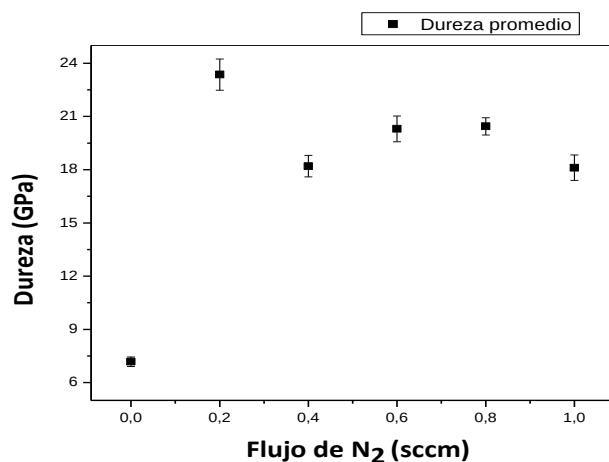
La dureza para el recubrimiento con flujo de 0.0 sccm N_2 es la más baja, debido a que en su mayoría está compuesto de material metálico (Ti) [Kim, G.S. *et al.* 2003], a diferencia de los recubrimientos con alguna cantidad de nitrógeno en su estructura, los cuales muestran una dureza superior comparada con la del recubrimiento Ti-Si (**Figura 59**). Se observa que el recubrimiento con flujo 0.2 sccm N_2 posee la más alta dureza comparada con los demás recubrimientos, debido a que presenta la mejor relación de intensidades en los picos del patrón de difracción, lo que indica mayor coherencia cristalina y mayores tamaños de cristalito y densificación del recubrimiento [Pierson, H.O. 1996]. En las muestras depositadas con mayores flujos de nitrógeno, se observa una ligera variación de la dureza, entre los 18 y 20 GPa (**Figura 59**).

Tabla 19. Valores de dureza, modulo de elasticidad y penetración del indentador obtenidos mediante la prueba de nanoindentación

Flujo N_2 (sccm)	Dureza Berkovich (GPa)	Modulo de Young (GPa)	Profundidad indentación (nm)	Desviación Prof. indentación (nm)
Acero	5.64	243.48	---	---
0,0	7.181	189.647	159.535	2.290
0,2	23.360	253.648	120.067	4.003
0,4	18.199	276.717	113.011	3.199
0,6	20.302	245.701	107.087	4.483
0,8	20.444	214.215	109.110	2.671
1,0	18.112	197.683	119.868	4.971

Fuente: Autor

Figura 59. Dureza de los recubrimientos de TiSiN depositados a diferentes flujos de nitrógeno

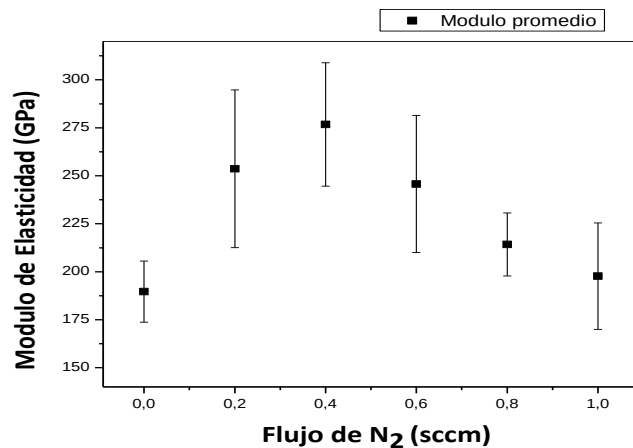


Fuente: Autor

En estudios realizados anteriormente se menciona que la segregación de fase de Nitruro de silicio promueve un reforzamiento estructural entre la unión del grano de TiN y el límite de grano, impidiendo la propagación de grietas [Kim, S.H. *et al.* 2002], [Tung, S.C. *et al.* 2004]. Este tipo de estructura se presenta debido a segregación de la fase Si_3N_4 , formando el compuesto nc-TiN/a- Si_3N_4 [Zhang, R.F; Veprek, S. 2006]. Esta tipo de materiales, muestra elevada dureza comparada con otros recubrimientos como TiN, ya que el silicio promueve la segregación de la fase Si_3N_4 , generando un fortalecimiento comparadas con el TiN convencional [Tung, S.C. *et al.* 2004].

En la **Figura 60** se observa que el modulo de elasticidad presenta incremento a flujos medios de nitrógeno (de 0,2 a 0,4 sccm) y decrece a medida que se lo aumenta. Los resultados obtenidos indican que el material cerámico posee una mejor recuperación elástica. Para los recubrimientos de naturaleza cerámica, el modulo presenta una ligera disminución con respecto al flujo de nitrógeno, siendo el mayor para el recubrimiento con flujo 0.4 sccm N_2 . El recubrimiento depositado con 0.0 sccm N_2 posee el menor modulo de elasticidad, debido a la influencia del material metálico de titanio en su estructura, el cual posee mayor plasticidad comparada con la de los recubrimientos cerámicos obtenidos.

Figura 60. Modulo de elasticidad de los recubrimientos de TiSiN depositados a diferentes flujos de nitrógeno

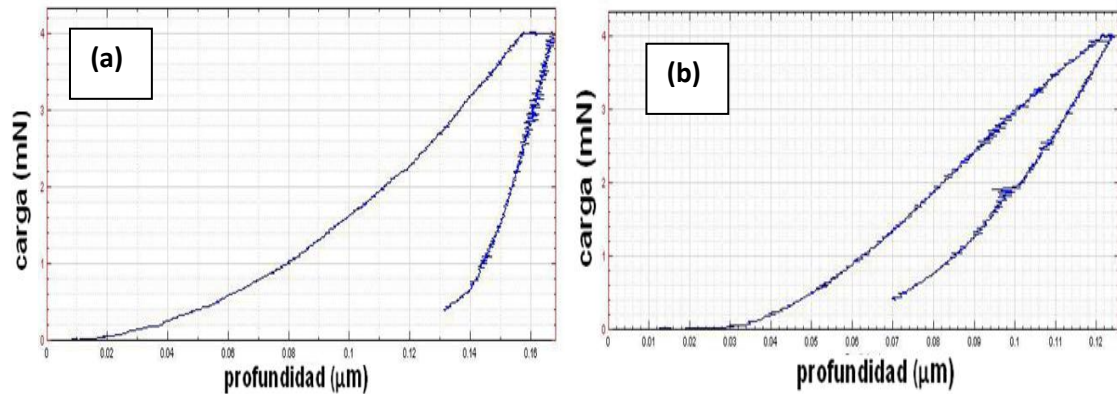


Fuente: Autor

En la **Figura 61** se muestra las curvas de carga-descarga para el recubrimientos de TiSi depositados a 0.0 y TiSiN 0.2 sccm N_2 respectivamente. En la **Figura 61a** se observa que el material TiSi, influenciado por el titanio en su composición, se recupera elásticamente en menor medida cuando se realiza la descarga del indentador, comparada con los recubrimientos cerámicos. Para la grafica **Figura 6b** se observa que el recubrimiento cerámico posee mejor recuperación elástica, ya que muestra un mayor corrimiento hacia la izquierda de la curva en la parte de descarga del indentador [Gómez, M.A. 2005].

Por medio de la relación entre la dureza y el modulo de elasticidad (H^3/E^2) se puede estimar el modo predominante de contacto inicial de los materiales (**tabla 20**), estudiando el índice de plasticidad [Holmberg, K; Matthews, A. 2009]. El análisis realizado (tabla 24), indica que los recubrimientos poseen un contacto inicial predominantemente plástico, aumentando el área real de contacto, los mayores valores los muestran los recubrimientos depositados a flujos de 0.0 y 0.4 sccm N_2 .

Figura 61. Curvas carga-descarga para Recubrimiento TiSi 0.0 sccm N₂



Fuente: Autor

Tabla 20. Relación (H^3/E^2) para los diferentes recubrimientos obtenidos.

Flujo N ₂ (sccm)	Relación (H^3/E^2)
0,0	0.010
0,2	0.198
0,4	0.078
0,6	0.138
0,8	0.186
1,0	0.152

Fuente: Autor

Materiales que presentan un comportamiento predominantemente plástico, al ser sometidos a un contacto con carga, el límite elástico es superado dejando una huella permanente en el material, la cual es similar a la formada a la máxima profundidad de indentación con carga máxima aplicada [Gómez, M.A. 2005]. Debido a la influencia del comportamiento plástico de los materiales al ser indentados, la zona de descarga obtenida en las graficas típicas de los ensayos de dureza, muestra un menor corrimiento hacia la izquierda, lo que significa una menor recuperación elástica del material [Gómez, M.A. 2005].

4.5 RAYADO DINÁMICO

Mediante la prueba de rayado dinámico se realizó el estudio de la adhesión de los recubrimientos de TiSiN sobre el sustrato acero 304, calculando los valores de carga crítica cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) presentes en los recubrimientos (**tabla 21**). Lc1 muestra deformación elastoplástica y posiblemente las primeras grietas o microfisuras y Lc2 ocurre la delaminación parcial o total del recubrimiento [ASTM C 1624–05. 2009].

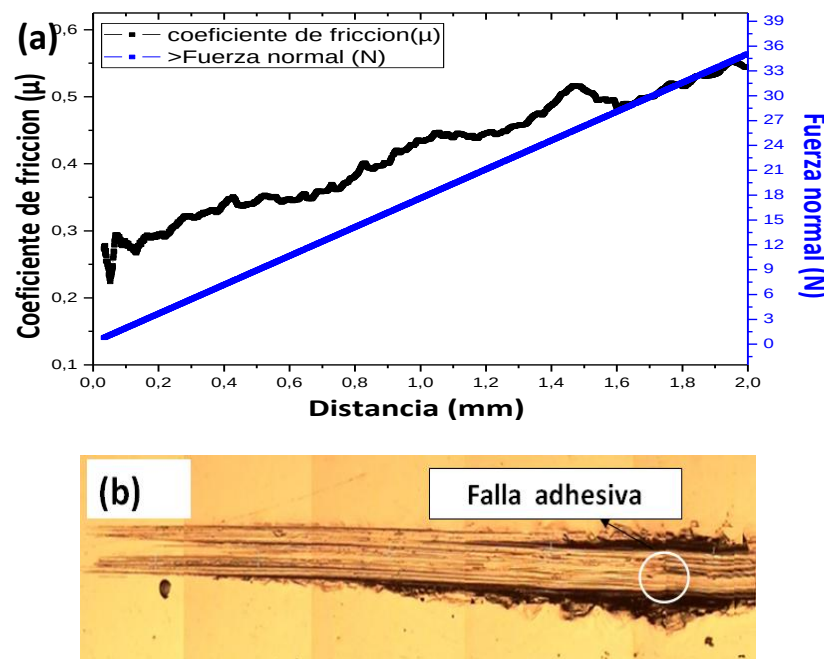
En la **Figura 62a** se muestra la grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia de deslizamiento para el recubrimiento depositado a flujo de 0.0 sccm N₂. Se observa que el coeficiente de fricción aumenta linealmente conforme aumenta la carga normal, hasta que se presenta la falla adhesiva (Lc2) de aproximadamente 30N. Por medio de las micrografías (10x) tomadas en la pista de desgaste (**Figura 62b**) se puede apreciar que existe deformación

elastoplástica en el sistema, producida por el aumento progresivo de la carga ocasionada por el indentador. No se observa la aparición de fallas cohesivas lo que indica mayor ductilidad

Tabla 21. Carga crítica de cohesión y adhesión de los recubrimientos con respecto al flujo de nitrógeno (sccm)

Flujo de nitrógeno (sccm)	Falla cohesiva Lc1 (N)	Falla adhesiva Lc2 (N)
0,0	---	30
0,2	4	16.4
0,4	7.5	33.5
0,6	5.4	>35
0,8	2.7	29.4
1,0	1.5	26.1
Fuente: Autor		

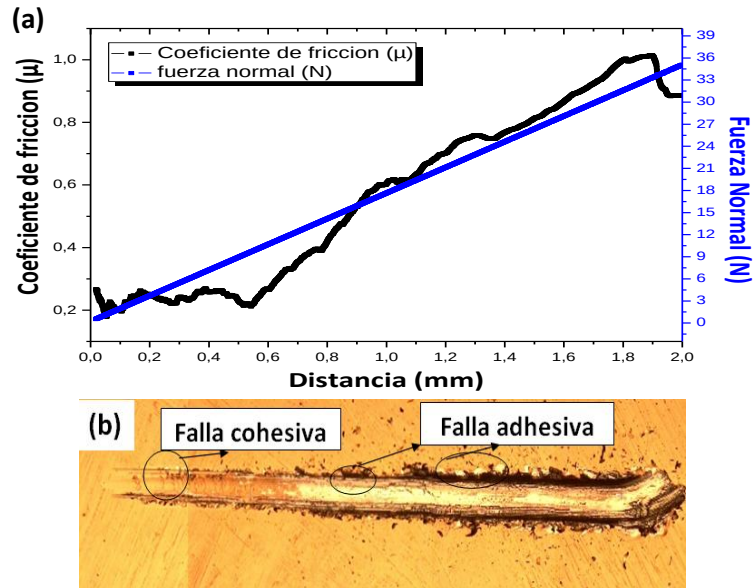
Figura 62. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.0 sccm N a) Grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) Micrografía del rayado (10x)



Fuente: Autor

La **Figura 63a** muestra la grafica para el recubrimiento depositado a flujo 0.2 sccm N₂. Se observa que a muy bajas cargas (4N) se presenta la falla cohesiva. La falla de tipo adhesivo se da a una carga crítica aproximada de 16.4N. Por medio de la micrografía tomada a 10x (**figura 63b**) se observa que la falla cohesiva se da por grietas dentro de la pista, conjuntamente con un leve desprendimiento de la película, la aparición de falla cohesiva en etapas iniciales del rayado, indica alta fragilidad del material [Rodrigo, A. 2001]. La falla adhesiva presenta una delaminación parcial del recubrimiento [ASTM C 1624–05. 2009], y más adelante se observa un desprendimiento marcado de la película.

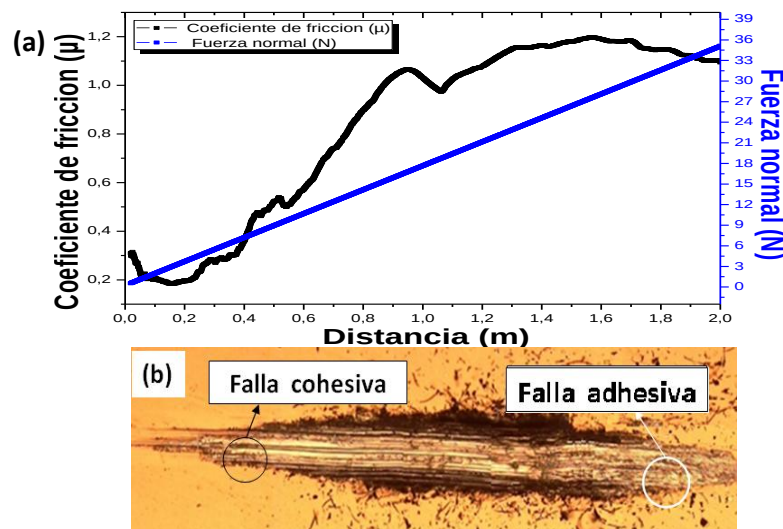
Figura 63. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.2 sccm N₂ a) Grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) Micrografía del rayado (10x)



Fuente: Autor

En la **Figura 64a** se muestra la grafica típica de la prueba para el recubrimiento depositado a flujo 0.4 sccm N₂. La falla cohesiva se presenta a una carga crítica aproximada de 7.5 N y la falla adhesiva corresponde a una carga crítica de 33.5N. En la micrografía (10x) (**Figura 64b**) se observa deformación plástica por arado de la superficie junto con pequeñas grietas, las cuales agravan la condición de estabilidad del recubrimiento presentando la falla cohesiva. La falla adhesiva se da por delaminación del recubrimiento [ASTM C 1624–05. 2009]. De la misma manera que para el recubrimiento depositado a 0.2 sccm de flujo de N₂, se observa alta fragilidad, debido a la aparición de falla cohesiva a baja carga aplicada.

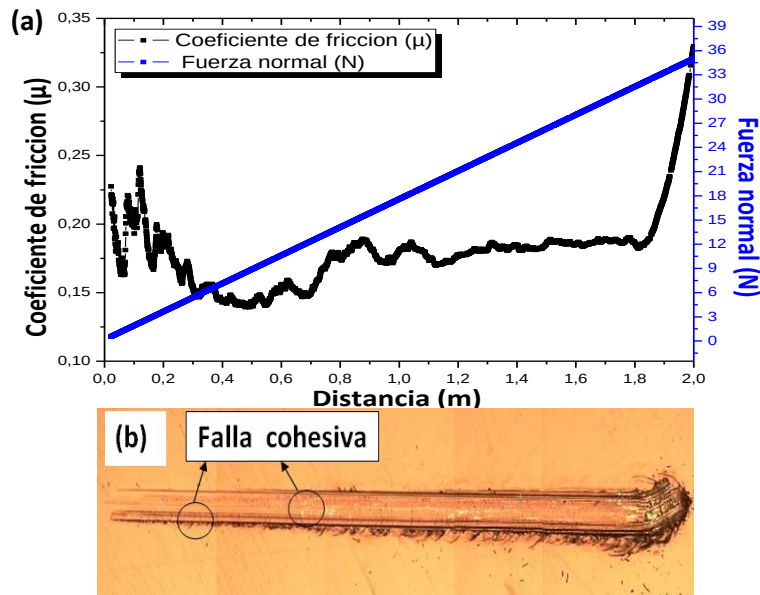
Figura 64. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.4 sccm N a) Grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) Micrografía del rayado (10x)



Fuente: Autor

En la prueba de rayado para el recubrimiento con flujo de nitrógeno de 0.6 sccm **Figura 65a** se observa que la falla de tipo adhesivo supera la distancia de la prueba. La falla de tipo cohesivo se presenta a una carga crítica de aproximadamente 2.7N, lo que indica alta fragilidad. Por medio de la micrografía (10x) (**Figura 65b**) se observa que el recubrimiento muestra grietas en la superficie del rayado. Estas fallas de tipo cohesivo se observan a lo largo de toda la pista, sin presentar propagaciones importantes [ASTM C 1624–05. 2009]. No es posible observar la falla adhesiva del recubrimiento ya que la carga crítica supera las condiciones del ensayo, siendo mayor a 35N de carga normal.

Figura 65. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.6 sccm N a) Grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) Micrografía del rayado (10x)

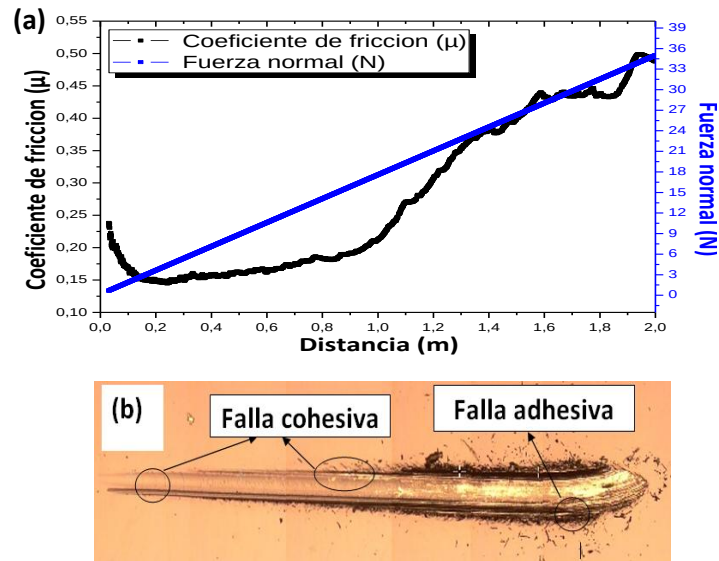


Fuente: Autor

La **Figura 66a** presenta la prueba de rayado para el recubrimiento depositado con flujo de nitrógeno de 0.8 sccm. La falla de tipo cohesivo se da a una carga crítica de 2.7N aproximadamente. La falla de tipo adhesivo se presenta a una carga crítica aproximada de 29.4N. Las micrografías (10x) (**Figura 66b**) muestran que la falla cohesiva se da por la formación de grietas ocasionada por la adaptación de recubrimiento al surco generado por indentador. Estas grietas poseen forma de arco que abren hacia la dirección del rayado. La falla adhesiva presenta recovery spallation, el cual es característico de recubrimientos duros sobre sustrato dúctil [ASTM C 1624–05. 2009].

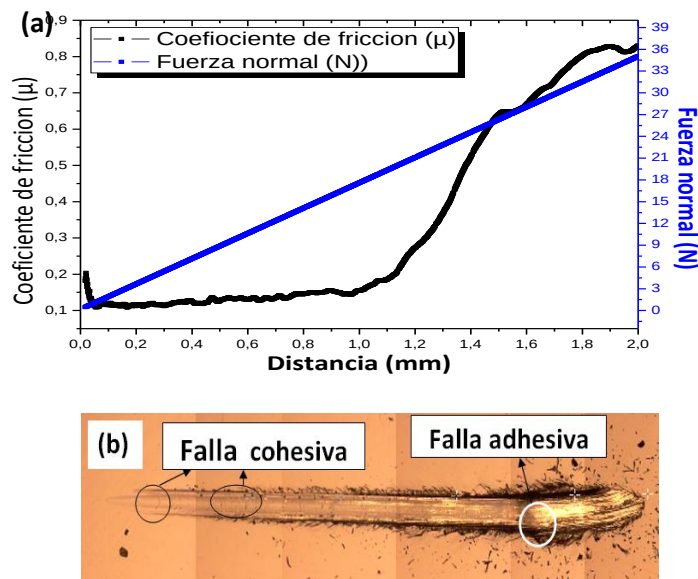
La prueba de rayado para el recubrimiento depositado con flujo de nitrógeno de 1.0 sccm, en la **Figura 67a** muestra el fallo cohesivo del recubrimiento a una carga crítica aproximada de 1.5N y para la falla adhesiva se da a una carga L_{c2} aproximada de 26.1N respectivamente. Las micrografías (10x) (**Figura 67b**) muestran el fallo cohesivo del recubrimiento generando por grietas en la superficie en forma de arcos [ASTM C 1624–05. 2009], y más adelante se observa que estas grietas originan desprendimiento de la película. La falla adhesiva del material se da por delaminación parcial, causado por stress generado por la carga dinámica del indentador [ASTM C 1624 – 05. 2009].

Figura 66. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 0.8 sccm N a) Grafica coeficiente de fricción, carga vs distancia b) Micrografía del rayado (10x)



Fuente: Autor

Figura 67. Prueba rayado dinámico para el recubrimiento con flujo 1.0 sccm N₂ a) Grafica Coeficiente de fricción, Carga vs distancia b) Micrografía del rayado (10x)



Fuente: Autor

De manera general, los recubrimientos muestran altas cargas críticas L_{c2} , indicando buena adhesión y que a pesar de la presencia de falla cohesiva, este sigue adherido a la superficie del sustrato, la aparición de fallas cohesiva a bajas cargas aplicadas indica alta fragilidad del material resultante. No es posible observar fallos críticos por delaminación total, en el recubrimiento depositado a flujo 0.6 sccm de nitrógeno, ya que este presenta una carga crítica adhesiva por encima de la carga límite de la prueba (35N). Mediante la intercapa de titanio se mejora la adhesión del sistema recubrimiento/sustrato, ya que hay una mayor compatibilidad entre el acero metálico 304 y los recubrimientos los cuales contienen titanio en su estructura.

4.6 TRIBOMETRIA

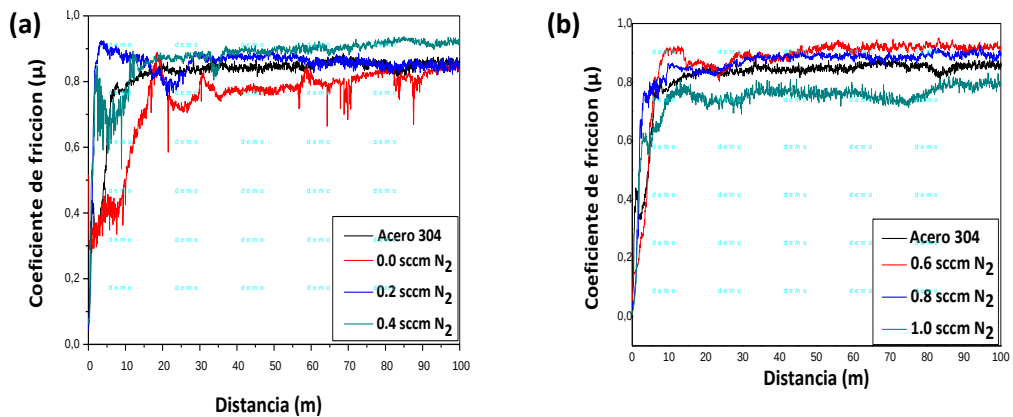
4.6.1 Bola sobre Disco. En la **tabla 27** se muestran condiciones que se utilizaron para la prueba de coeficiente de fricción.

Tabla 22. Condiciones utilizadas en la prueba de bola sobre disco

Contrapar	Acero 440 (6mm diámetro)
Distancia (m)	100
Carga (N)	1
Velocidad lineal (cm/seg)	10
Fuente: Autor	

En las figuras 70 a y b, se observa el comportamiento a la fricción de los recubrimientos depositados. La curva para el flujo de 0,0 sccm N_2 (**Figura 68a**) presenta un incremento en el coeficiente de fricción a los pocos metros de recorrido con una pequeña zona de estabilización entre 4 y 8m, debido al pulimiento inicial de la superficie, eliminando partículas e impurezas. Posteriormente el coeficiente de fricción aumenta debido a la formación de partículas abrasivas que causan arado y deformación plástica. De la misma manera, la naturaleza metálica del titanio, genera partículas con alto contenido de oxígeno de tipo abrasivo [Holmberg, K; Matthews, A. 2009]. Finalmente, el coeficiente de fricción se estabiliza en valores cercanos al obtenido para el par acero 304/ acero 440. El coeficiente de fricción obtenido para los recubrimientos depositados con 0.2 sccm N_2 (**Figura 68a**), muestra pulimiento rápido de asperezas, las cuales quedan como partículas libres incrementando el coeficiente de fricción.

Figura 68. Coeficiente de fricción vs. Distancia de deslizamiento para (a) 0.0, 0.2, 0.4 sccm N_2 , acero 304 (b) 0.6, 0.8, 1.0 sccm N_2 , acero 304



Fuente: Autor

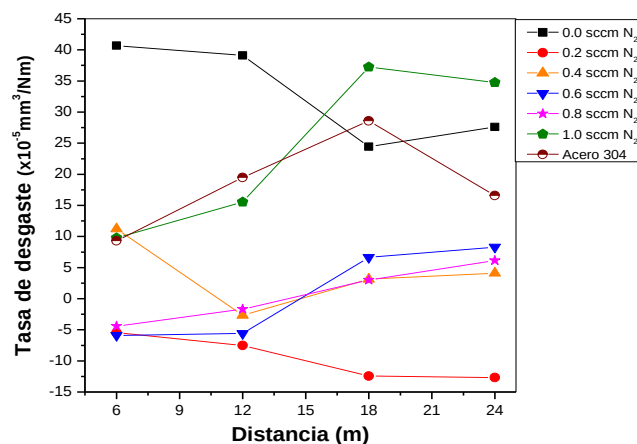
La producción de partículas de desgaste será mayor en casos donde el recubrimiento posea alta dureza, fragilidad y baja adhesión. Posteriormente se observa estabilización obteniendo valores similares a los encontrados para el par acero 440/acero 304, en donde las partículas de la película quedan como tercer cuerpo o inclusiones duras [Holmberg, K; Matthews, A. 2009].

El recubrimiento con flujo 0.4 sccm de N_2 (**Figura 68a**) muestra un rápido incremento del coeficiente de fricción, debido al pulimiento de asperezas, mostrando características generales

abrasivas por deformación plástica. Posteriormente se observa estabilización obteniendo valores similares a los encontrados para el par acero 440/acero 304. El recubrimiento depositado con flujo 0.6 sccm de N₂ (**Figura 68b**), muestra pulimiento de asperezas e incremento en el coeficiente de fricción menos pronunciado en comparación con los analizados anteriormente, sin embargo el comportamiento abrasivo del material, hace que se obtengan coeficientes de fricción similares a los observados para el par acero 304/acero 440. El comportamiento que muestran los recubrimientos depositados con flujos de 0.8 y 1.0 sccm N₂ (**Figuras 68b**), es similar al mostrado por las capas depositadas a flujos de 0.2 y 0.6 sccm de N, llegando a la zona de estabilización del coeficiente de fricción en las primeras etapas de deslizamiento. El carácter abrasivo del material obtenido se asocia a alta dureza y fragilidad, con fallas cohesivas prematuras, deformación plástica y fatiga [Holmberg, K; Matthews, A. 2009]. Los incrementos en la fricción se presentan debido a efectos de adhesión de material, en los puntos de contacto del par tribológico, creando soldaduras locales, las cuales se cortan por el deslizamiento entre las superficies. La rotura de los puntos más débiles, permite la formación de nuevos puntos creando partículas como tercer cuerpo en el sistema. Estas partículas se forman por el desprendimiento de material, al momento de generar el corte de los contactos de adhesión, contribuyendo a incrementar el coeficiente de fricción en el sistema [Gómez, M.A. 2005]. Se observa que estos fenómenos se presentan a distancias muy cortas en los recubrimientos estudiados (**figura 68**), debido al carácter abrasivo del material, creando partículas que se endurecen por deformación, las cuales se incrustan en la superficie de los materiales. Debido a la alta fricción que se presenta, su aplicación esta en las herramientas cortantes, ya que para esto, es necesario tener un material abrasivo, el cual genere un corte mayor causado por un elevado coeficiente de fricción [Chang Kang, M. et al. 2005].

4.6.2 Tasa, Evolución y características del Desgaste. Los perfiles de las pistas se obtuvieron mediante perfilometría y utilizando el modelo de Archard, J.F. *et al* (1958), que propone que el volumen desgastado es directamente proporcional al trabajo realizado sobre el sistema (carga aplicada en una distancia específica). Cada 6m se observó el comportamiento y evolución del desgaste, hasta una distancia de 24m (Debido a que alrededor de 24 se observa la estabilización del coeficiente de fricción en valores similares a los obtenidos para el par tribológico acero 304/acero 440) para todos los recubrimientos de TiSiN y el sustrato de acero 304. Este estudio se complemento por SEM, tomando micrografías a diferentes magnificaciones. En la **Figura 69** se encuentra la tasa de desgaste en función de la distancia de deslizamiento para los recubrimientos de TiSiN y el acero inoxidable 304.

Figura 69. Tasa de desgaste en función de la distancia para el sistema TiSiN y para el acero inoxidable 304

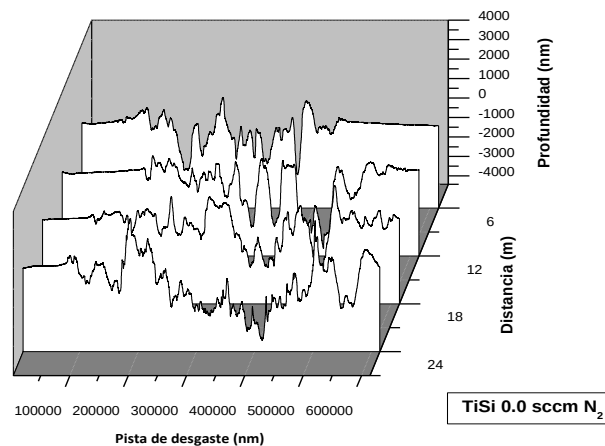


Fuente: Autor

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos (que dependen de la cantidad de nitrógeno en su estructura), influyen significativamente en la resistencia al desgaste (**Figura 69**), presentando elevadas durezas y altas cargas críticas adhesivas, lo que mejora su desempeño en aplicaciones como herramientas de corte [Urrutia, A. et al. 2009].

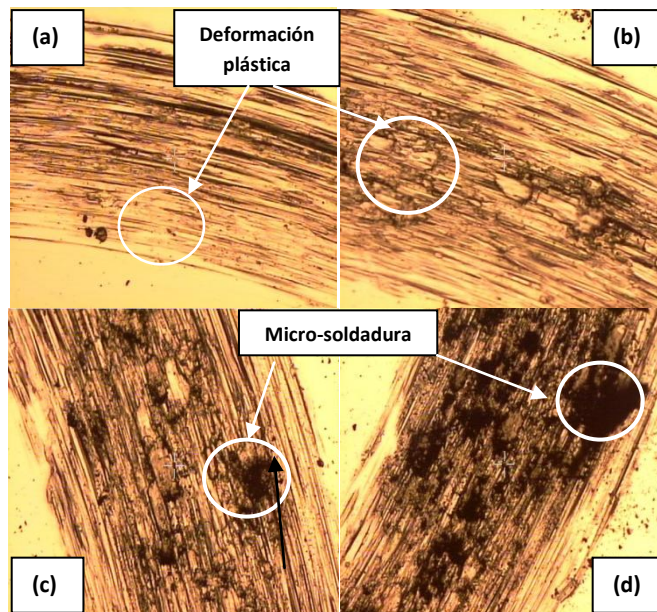
Para el recubrimiento TiSi (flujo 0.0 sccm N₂) presenta un elevado desgaste debido a su baja dureza, alta plasticidad y baja adhesión, el coeficiente de desgaste es del orden de 10⁻⁴. Las partículas deformadas se incrustan sobre la superficie generando adhesión de material, como se puede observar de los picos obtenidos en el centro de la pista por medio de perfilometría (**figura 70**) y mediante micrográficas ópticas (10x) tomadas en la pista de desgaste (**Figura 71**).

Figura 70. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSi (flujo de 0.0 sccm N₂)



Fuente: Autor

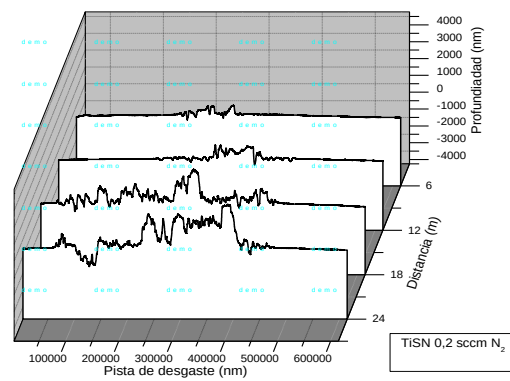
Figura 71. Micrográficas 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento con flujo 0.0 sccm N₂, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m



Fuente: Autor

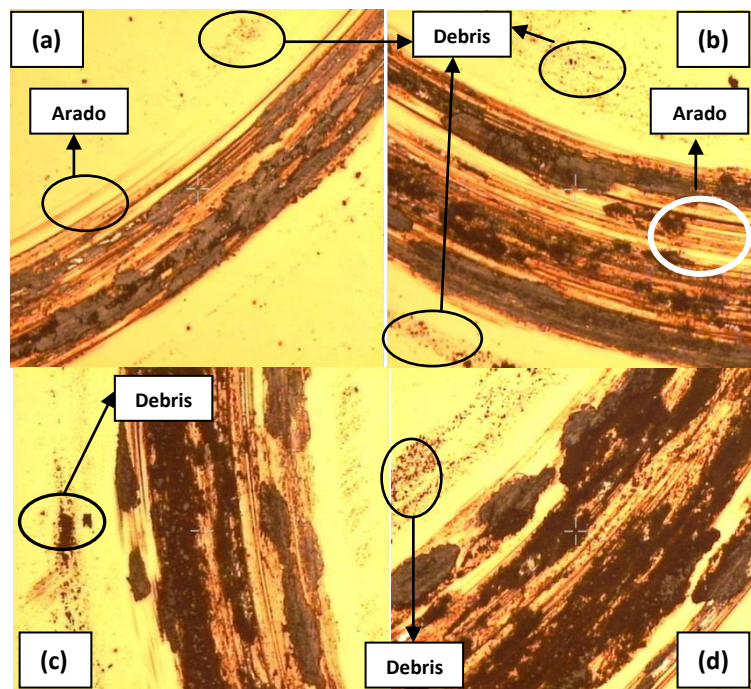
El recubrimiento con flujo 0.2 sccm N₂ presenta una mayor resistencia al desgaste (**Figura 69**), debido a su elevada dureza, con coeficiente de desgaste del orden de 10⁻⁵. Su comportamiento dominante de carácter adhesivo, muestra una ligera reducción en el coeficiente K a diferentes distancias de la prueba debida a la adhesión. La contraparte se ve afectada debido a las mejores propiedades mecánicas del recubrimiento, ocasionándole una rápida pérdida de material, el cual puede transferirse sobre la superficie del recubrimiento, ampliando el ancho de la pista de desgaste, pero manteniendo una baja profundidad. Esto se determina observando la perfilometría de la pista en la **Figura 72**. En la **figura 73** se observan las micrografías (10x) de la superficie de la pista de desgaste. La formación de debris, delaminación parcial, arado y deformación elasto-plástica son las características principales observadas durante el proceso de desgaste, las cuales son típicas de recubrimientos duros y frágiles [Devia, D.M. et al. 2009].

Figura 72. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.2 sccm N₂)



Fuente: Autor

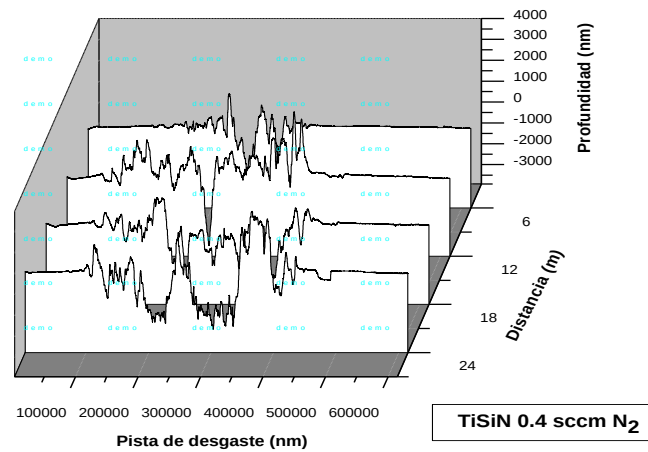
Figura 73. Micrografías (10x) de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.2 sccm N₂, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m



Fuente: Autor

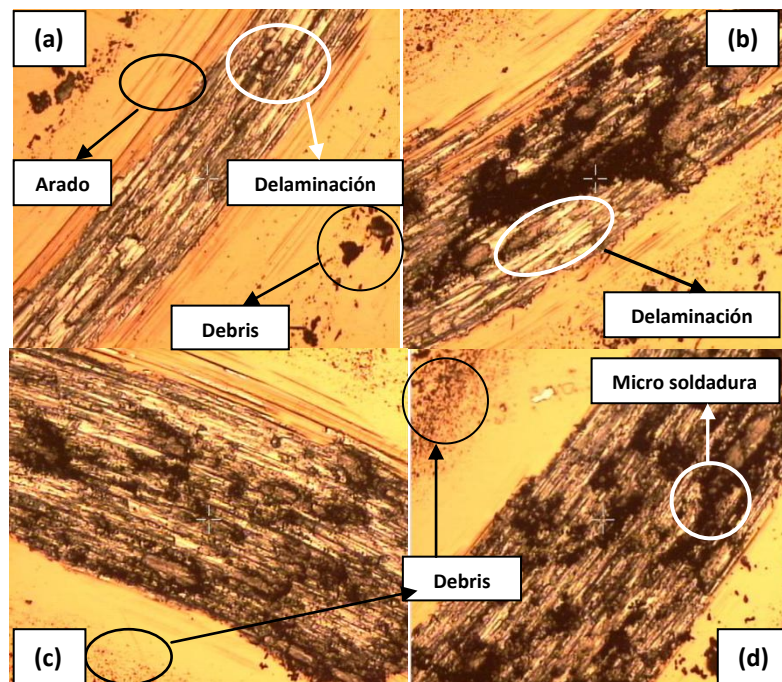
La muestra depositada a flujo 0.4 sccm N₂ presenta un comportamiento similar (**Figura 71**), comparado con los recubrimientos depositados a 0.2 sccm N₂, con coeficientes de desgaste del orden de 10⁻⁵. De la misma manera, se observa adhesión de material endurecido por deformación, generando abrasión. La **figura 74** muestra los perfiles de la pista de desgaste tomados cada 6m. Se observa que la adhesión continua siendo el mecanismo de desgaste dominante, dicho material adherido esta endurecido por deformación plástica y causa abrasión del par, generando nuevas partículas que reiniciarán el proceso de adhesión-abrasión. Estos procesos son observados claramente en las micrografías 10x tomadas de la superficie desgastada (**Figura 75**).

Figura 74. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.4 sccm N₂)



Fuente: Autor

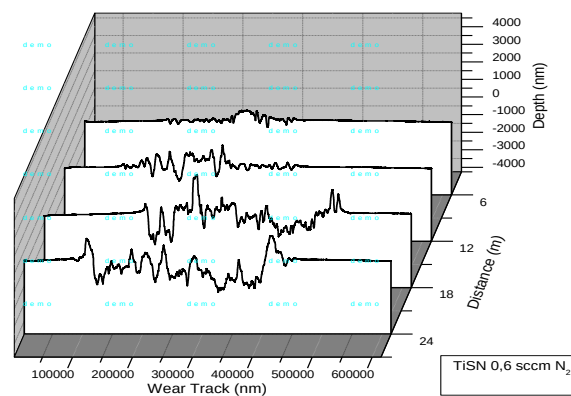
Figura 75. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.4 sccm N, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m



Fuente: Autor

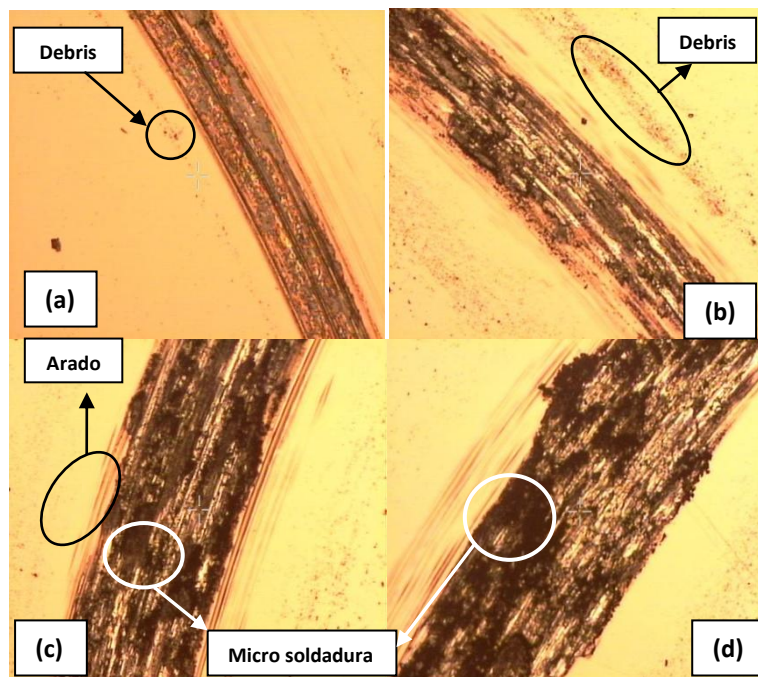
El mecanismo de desgaste predominante observado en los recubrimientos depositados a flujo de 0.6 sccm, es adhesivo-abrasivo (**Figura 69**), el material adherido a la superficie disminuye debido a una menor dureza del recubrimiento, con un coeficiente de desgaste de orden 10^{-5} . Las partículas que se generan como tercer cuerpo ya sea por parte del material TiSiN o de la contraparte ocasionan, una mayor profundidad en la pista de la prueba a medida que se aumenta el deslizamiento (**figura 76**). Las partículas generan mayor abrasión anclándose en la superficie del material del sustrato de manera gradual en forma de debris a medida que avanza el deslizamiento. Esta capa de material transferido se fractura formando más partículas abrasivas las cuales aumentan el desgaste del recubrimiento, como se puede observar de las micrografías tomadas de la superficie desgastada en la **figura 77**.

Figura 76. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.6 sccm N₂)



Fuente: Autor

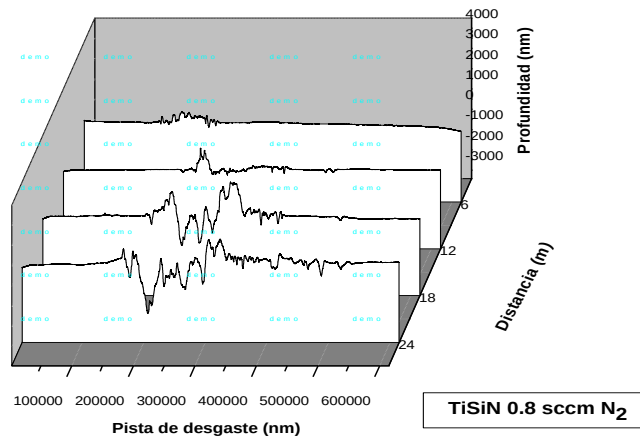
Figura 77. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.6 sccm N, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m



Fuente: Autor

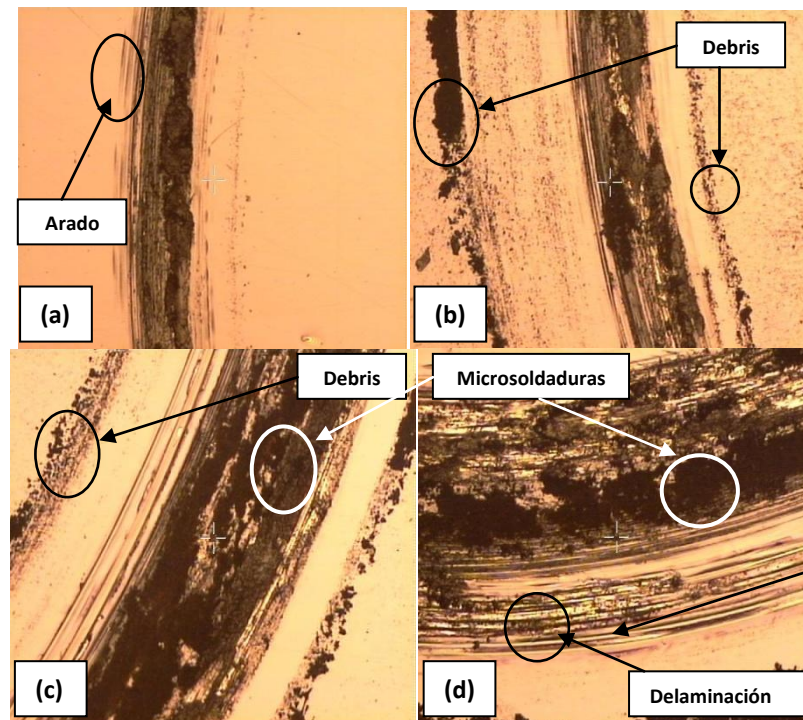
El recubrimiento depositado con flujo de nitrógeno 0.8 sccm muestra un ligero incremento cuasi lineal del coeficiente K (**Figura 69**). Su elevada dureza permite mantener un aumento moderado del desgaste a medida que avanza la prueba, mostrando un coeficiente de desgaste del orden de 10^{-5} . El mecanismo de desgaste predominante sigue siendo la adhesión, como se observa en los perfiles tomados a diferentes distancias (**Figura 78**). Las micrografías 10X de la superficie (**figura 79**) revelan arado, microsoldaduras, formación de debris y delaminación, fenómenos similares a los observados en recubrimientos depositados a menor flujo de N_2 .

Figura 78. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 0.8 sccm N_2)



Fuente: Autor

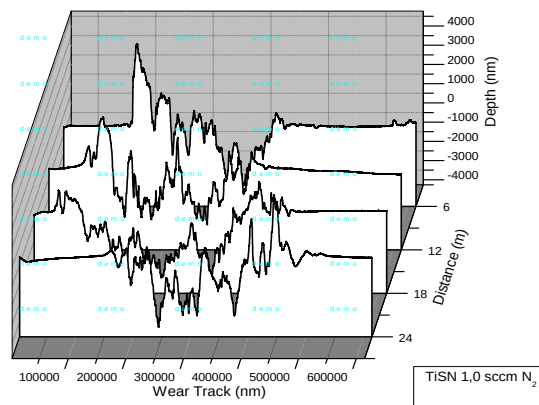
Figura 79. Micrografías 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 0.8 sccm N_2 , a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m



Fuente: Autor

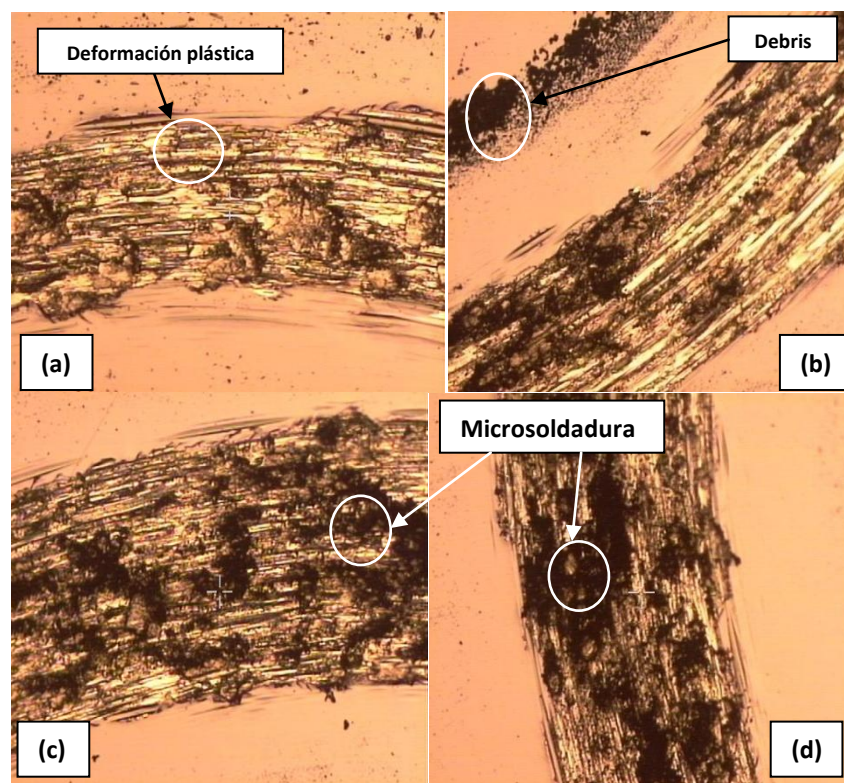
En la muestra depositada con flujo de 1.0 sccm de nitrógeno presenta desgaste severo comparado con los demás recubrimientos (**Figura 69**), sin embargo, sus características generales indican alta adhesión de material, ocasionada por formación de partículas duras como tercer cuerpo dentro del sistema, las cuales aceleran el desgaste del recubrimiento. El aumento en la abrasión observada, se debe a menores características mecánicas del material obtenido y a la influencia de otros mecanismos de desgaste como el arado y delaminación parcial (**figura 80 y 81**).

Figura 80. Perfiles de desgaste del recubrimiento TiSiN (flujo de 1.0 sccm N)



Fuente: Autor

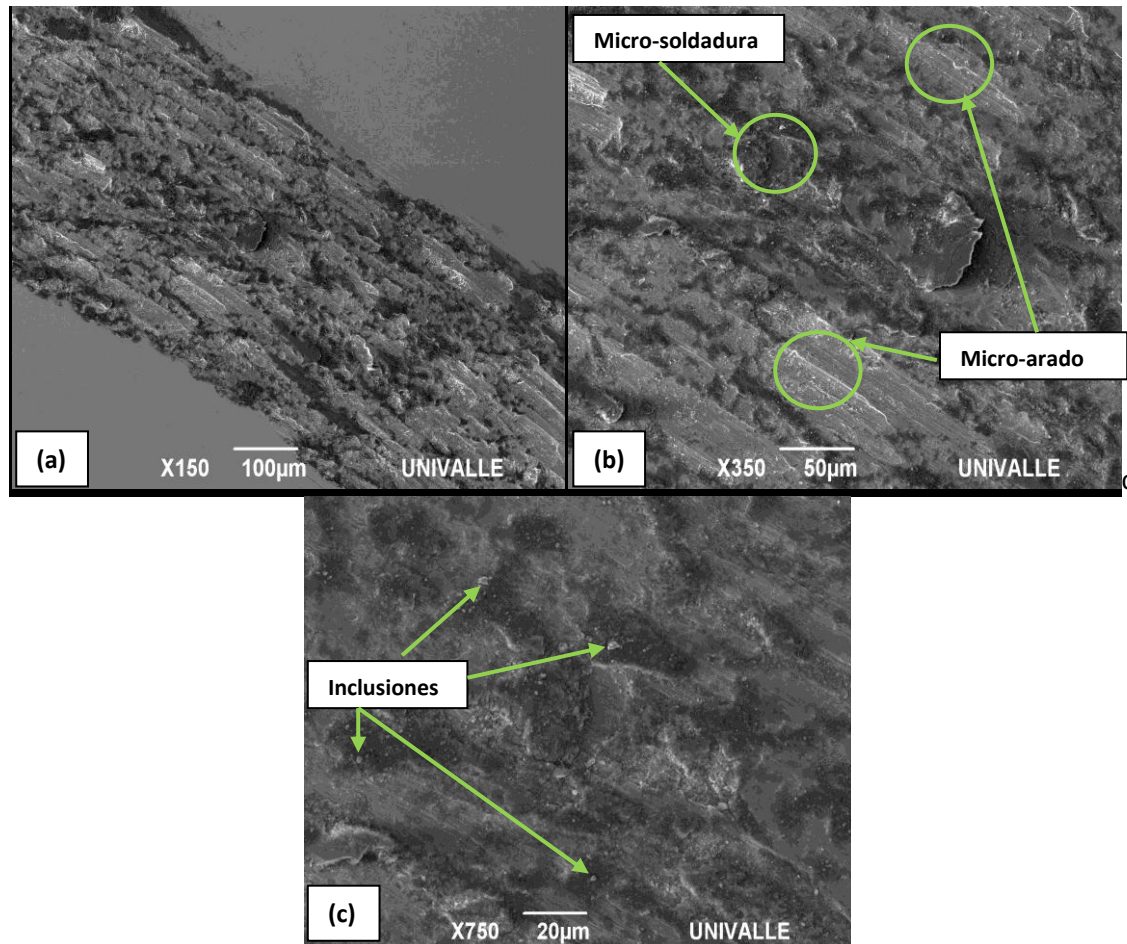
Figura 81. Micrográficas 10x de la pista de desgaste para el recubrimiento de TiSiN con flujo 1.0 sccm N₂, a distancias de (a) 6 (b) 12 (c) 18 (d) 24m



Fuente: Autor

Micrografías tomadas por SEM (**Figura 82**) para el recubrimiento depositado con 0.2 sccm N₂, muestran delaminación parcial del recubrimiento, microsoldaduras generadas por el deslizamiento continuo del pin sobre partículas de desgaste y partículas con formas irregulares, las cuales son las responsables del incremento del coeficiente de fricción.

Figura 82. Micrografías SEM de la pista de desgaste a 100m de deslizamiento para TiSiN flujo 0.2 sccm N₂ (a) x150 (b) x350 (c) x750



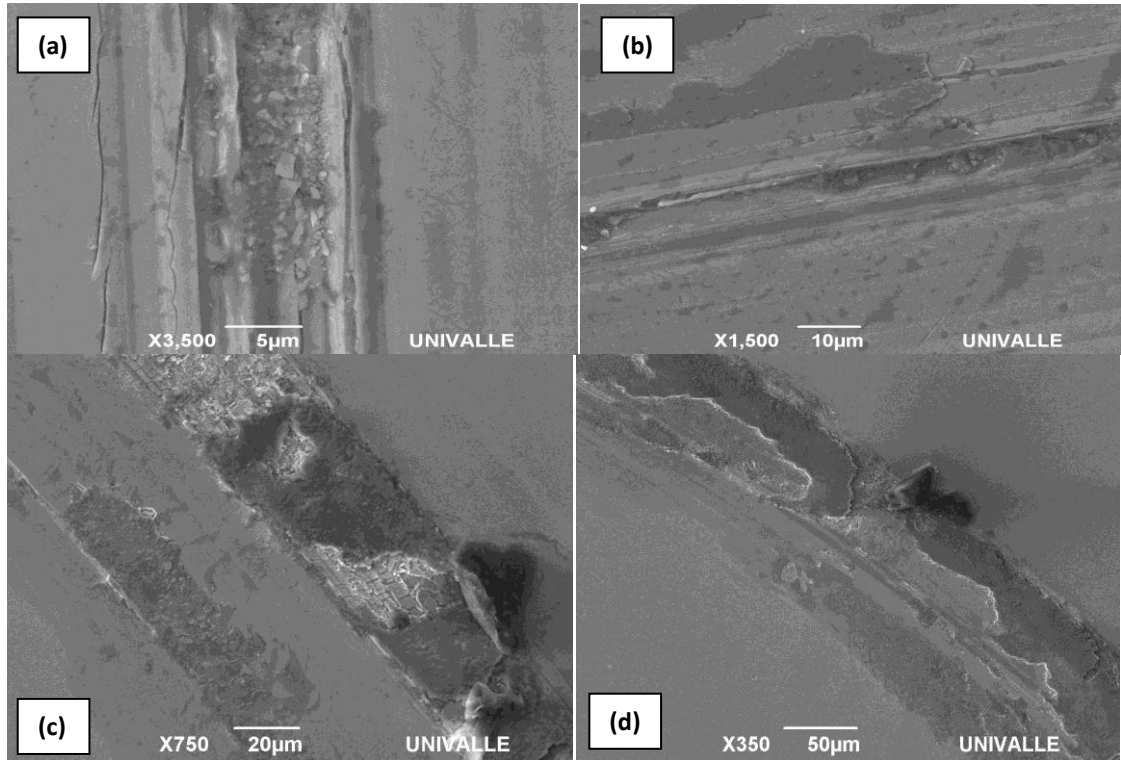
Fuente: Autor

Las inclusiones observadas en la **figura 82c**, son importantes para el aumento del coeficiente de fricción y para la disminución de la tasa de desgaste del material sustrato, ya que cumplen la función de arar la superficie del par, mientras conservan su integridad debido a su alta dureza. Esta característica básica hace que este tipo de material sea aplicado en herramientas corte y conformado. El análisis complementario, realizado por medio de SEM, en el recubrimiento depositado a flujo 0.6 sccm N₂, permite observar el mecanismo de fallo en función del recorrido de la prueba.

En la **figura 83a** (3m de recorrido) se observa que el recubrimiento sufre fracturas que se propagan en la dirección del deslizamiento. También se presenta delaminación de la película. En los 6 metros de deslizamiento (**Figura 83b**) se observa adhesión de material sobre la superficie de la pista. La fractura es predominante frágil, pero aún la mayor parte de la película permanece adherida al sustrato. A 9m de distancia de deslizamiento (**Figura 83c**), las laminas

se han subfracturado incrementando las partículas en el sistema. A los 12m (**Figura 83d**), la adhesión de material crea zonas de microsoldado, las cuales a medida que el deslizamiento continua, se endurecen por deformación plástica para luego fracturarse, creando mas partículas de desgaste de carácter abrasivo.

Figura 83. Micrografías SEM tomadas a magnificaciones de x3500, x1500, x750, x350 de la pista de desgaste a distancias de (a) 3m (b) 6m (c) 9m (d) 12m de deslizamiento para TiSiN flujo 0.6 sccm N₂



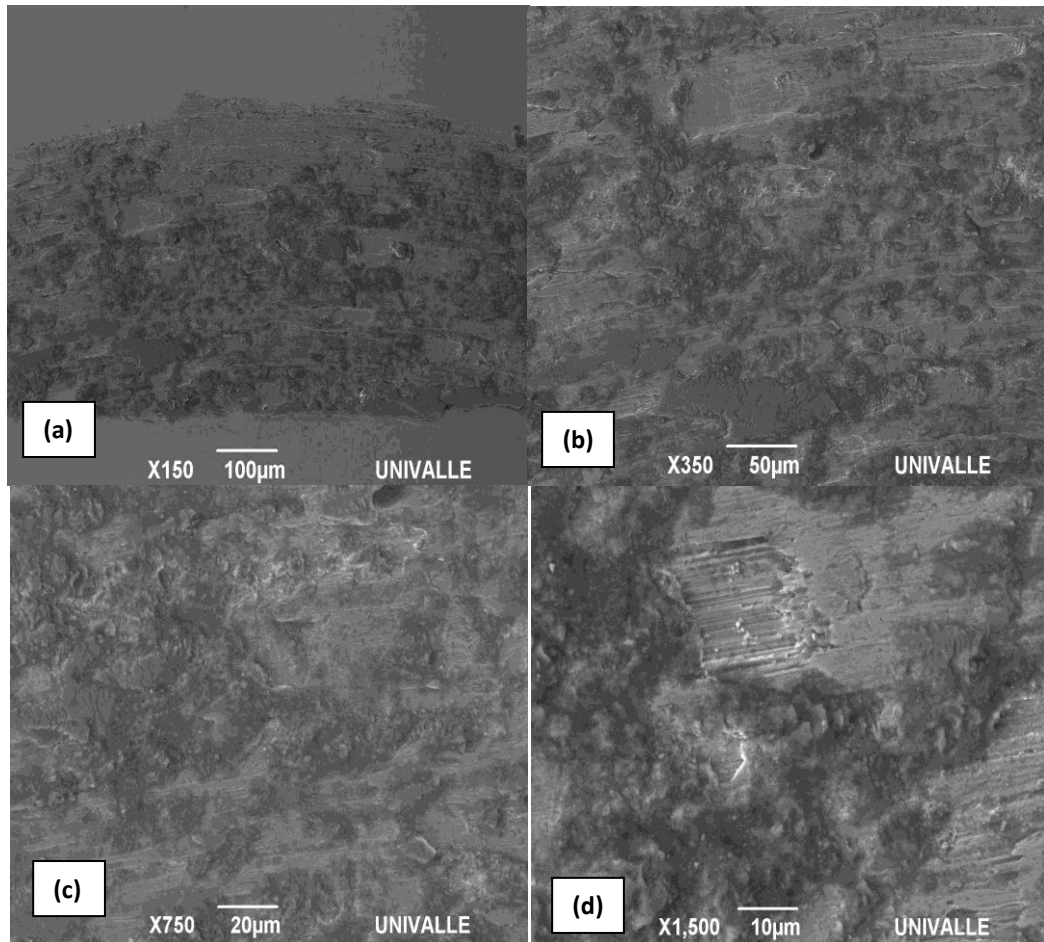
Fuente: Autor

La **figura 84** se muestra las micrografías de la pista de desgaste tomadas a una distancia de deslizamiento de 50m por medio de SEM, a los recubrimientos depositados a 1 sccm de N₂. Se muestra material adherido sobre la superficie, causado por la diferencia de propiedades mecánicas del recubrimiento con respecto al contrapar de acero 440, ya que el material TiSiN posee una alta carga critica adhesiva (**Tabla 26**) y una dureza alrededor de los 18 GPa (figura 59). Existe una marcada microsoldadura en la superficie debido al continuo deslizamiento del pin , el cual hace que el material microsoldado se endurezca por deformación plástica, creando nuevas partículas que actuaran de manera abrasiva aumentando el desgaste. Esto se observa mediante perfilometría de la pista de desgaste (**Figura 80**).

De manera general, se observa formación de partículas abrasivas con geometrías irregulares endurecidas por deformación, las cuales se incrustan en las superficies generando arado, incrementando rápidamente el coeficiente de fricción. Esto se observó en las micrografías SEM tomadas de la pista de desgaste (**figuras 76 y 81**). También se presenta transferencia gradual del material de contrapar sobre la superficie de los recubrimientos debido a la diferencia de las propiedades mecánicas entre las películas cerámicas y el acero 440. Se observó transferencia de material a partir de los perfiles de desgaste, donde existe un aumento sobre la línea del

perfil de la superficie del recubrimiento como en el caso de los recubrimientos depositados a flujos de 0.2, 0.6 y 0.8 sccm N_2 . Esto se observa también en las micrografías ópticas (10x) de la pista de desgaste a diferentes distancias. El material transferido genera microsoldaduras en la superficie de contacto debido al continuo deslizamiento, donde esta capa endurecida por deformación, se fractura para formar nuevas partículas de desgaste, también de carácter abrasivo.

Figura 84. Micrografías SEM tomadas a magnificaciones de (a) x150 (b) x350 (c) x750 (d) x1500 de la pista de desgaste a 100m de deslizamiento para TiSiN flujo 1.0 sccm N_2



Fuente: Autor

4.7 RESISTENCIA A LA CORROSION

Para el estudio de las propiedades a la corrosión se realizaron pruebas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y curvas potenciodinámicas, con el fin de determinar el potencial de corrosión, potencial de picado y velocidad de corrosión para los diferentes muestras. De igual manera, se determino el factor de porosidad (%) a partir de los datos obtenidos en estos ensayos. Los resultados de las pruebas se presentan en la **Tabla 23**.

En la **Figura 85** se presenta la grafica típica del ensayo de polarización potenciodinámica para los recubrimientos estudiados y para el acero 304. Se observa la zona de pasivación,

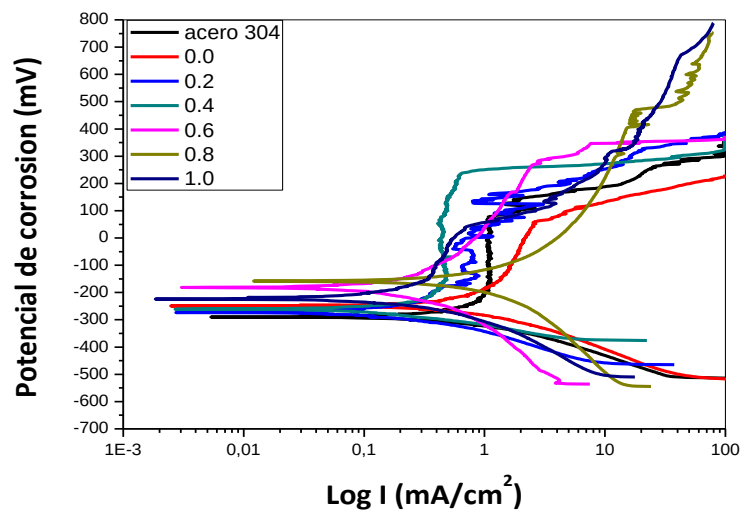
caracterizada por tener una corriente cuasi-constante independiente del voltaje aplicado. A medida que el potencial aumenta, se alcanza la zona de picado, donde la corriente se incrementa manteniendo el voltaje casi invariante [Ruden, A. *et al.* 2011].

Tabla 23. Datos obtenidos de las pruebas de polarización potenciodinámica y resistencia a la polarización lineal (RPL).

Muestra	I.cor (nA)	E.cor (mV)	Vcor (MPY)	Rp (KΩ)	Porosidad (%)	E.picado (mV)
Acero 304	164.30	-289.97	74.20	116.51	---	86
0.0 sccm N ₂	244.09	-250.05	110.23	87.28	0.290	0.58
0.2 sccm N ₂	62.53	-273.39	28.24	329.86	0.180	-183
0.4 sccm N ₂	61.74	-261.28	27.88	387.73	0.100	238
0.6 sccm N ₂	130.5	-182.06	58.96	153.21	0.012	167
0.8 sccm N ₂	510.26	-162.63	230.44	41.53	0.022	305
1.0 sccm N ₂	133.30	-222.98	60.20	162.5	0.055	55

Fuente: Autor

Figura 85. Curvas potenciodinámicas en solución electrolítica de NaCl 3,5%p/p para el acero inoxidable 304 y de los recubrimientos de TiSiN depositados sobre este mismo material



Fuente: Autor

Los recubrimientos de 0.0 y 0.8 sccm N₂ incrementan la velocidad de corrosión alcanzando la pasivación a corrientes más elevadas comparadas con el sustrato de acero 304. La muestra con flujo de 0.0 sccm N₂ alcanza una sola zona de pasivación y para el recubrimiento de flujo 0.8 sccm N₂ alcanza varias zonas estables, generando un ciclo de pasivación-repasivación hasta el final de la prueba (**figura 85**).

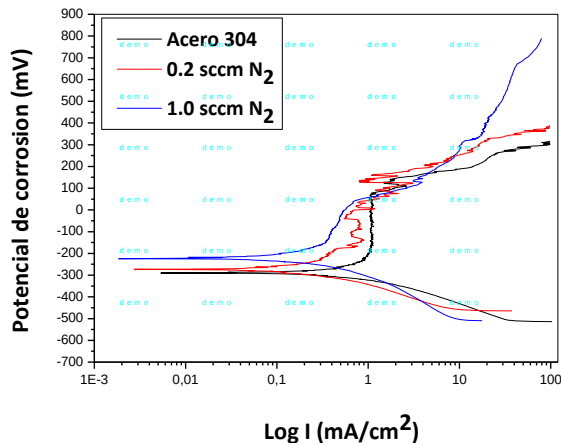
Para las curvas de los recubrimientos de 0.2 y 0.4 sccm N₂ presentan un corrimiento a la izquierda comparadas con la de acero 304 y con las muestras de flujos 0.0 y 0.8 sccm N₂. Estos recubrimientos muestran las más bajas velocidades de corrosión, logrando una pasivación a corrientes menores. La muestra con flujo de 0.2 sccm N₂ posee un comportamiento similar al recubrimiento con flujo de 0.8 sccm N₂ generando ciclos de pasivación-repasivación. Para el

caso de recubrimiento con flujo de 0.4 sccm N_2 presenta una zona grande de pasivación, las más estable comparada con los demás recubrimientos y el acero 304 (**figura 85**).

Las curvas generadas por los recubrimientos con flujos de nitrógeno de 0.6 y 1.0 sccm, poseen una velocidad de corrosión intermedia comparada con los recubrimientos mencionados en los casos 1 y 2. Las curvas poseen un corrimiento hacia la izquierda comparadas con la del acero 304, pasivándose antes que el material sin recubrir. El recubrimiento con flujo 1.0 sccm N presenta ciclos de pasivación-oxidación, indicando que el material busca una zona estable, pero debido al efecto de la corrosión localizada, esta capa pasiva es destruida, tratando de formarse nuevamente, y repitiéndose hasta la final de la prueba. Para la curva generada por el recubrimiento con flujo de 0.6 sccm N_2 , posee dos fallos por picado a corrientes más elevadas comparadas con el acero, pero en la segunda re-pasivación, el material se degrada rápidamente (**figura 85**).

La **figura 86** se muestra la comparación de las curvas obtenidas para los recubrimientos de 0.2, 1.0 sccm N_2 y acero 304. Se observa que a un flujo mayor se genera una rápida pasivación del material, siendo más estable comparada con la de menor flujo de nitrógeno. Estos recubrimientos depositados muestran velocidades de corrosión menores comparadas con el sustrato de acero sin recubrir, aumentando su protección debido al carácter cerámico de las películas.

Figura 86. Comparación de las curvas potenciodinámicas del acero 304 y de los recubrimientos depositados a flujos de 0.2 y 1.0 sccm N_2



Fuente: Autor

5. CONCLUSIONES

Por medio de los patrones de difracción se encontraron picos característicos de la fase cristalina de TiN, con estructura cubica centrada en las caras (FCC), presentando un desfase angular hacia la izquierda, indicando la existencia de tensiones residuales de tipo compresivo en la estructura. Mediante el análisis realizado por FTIR, no se observó la presencia de modos de vibración para los elementos libres o la aleación correspondiente al cátodo, indicando que el material presente está compuesto por la fase cristalina de TiN, en una matriz amorfa nitruro de silicio.

Los recubrimientos de TiSiN poseen una dureza elevada, a bajos flujos de nitrógeno en la deposición se encontraron valores de dureza alrededor de los 23 GPa, y el sistema TiSiN muestra altas cargas críticas adhesivas ($\sim 27\text{N}$), indicando que el recubrimiento permanece adherido al sustrato a elevadas fuerzas normales aplicadas. La aparición de cargas cohesivas, cuando se depositan las capas con altos contenidos de nitrógeno, indica mayor fragilidad por agrietamiento inicial durante el ensayo. Dicho comportamiento influencia la formación de partículas libres y el incremento en la adhesión.

Se determinó que los recubrimientos poseen un contacto inicial predominantemente plástico, aumentando el área real de contacto. Los mayores valores se dan para los recubrimientos depositados a flujos de 0.0 y 0.4 sccm N_2 . La aparición de bajas cargas cohesivas, indica fragilidad, con formación de grietas tipo arco y delaminación parcial en etapas iniciales del contacto.

Los recubrimientos de TiSiN poseen un alto coeficiente de fricción con respecto al contrapar acero 440, causado por partículas como tercer cuerpo endurecidas por deformación, de carácter abrasivo. Debido a la diferencia en propiedades mecánicas entre el material TiSiN y el contrapar, el acero se adhiere a la superficie del recubrimiento generando microsoldaduras, las cuales al endurecerse por deformación, se fracturan formando nuevas partículas como tercer cuerpo. Estas partículas poseen geometrías irregulares, incrustándose en las superficies generando arado e incrementando rápidamente el coeficiente de fricción.

Mediante las pruebas de corrosión se determinó el potencial de corrosión, potencial de picado, velocidad de corrosión y porcentaje de porosidad para los diferentes muestras depositadas. Se encontró que los materiales protegen la superficie del acero del ataque corrosivo, incrementando la pasivación y reduciendo el picado ocasionado por el efecto despasivante del ion cloro.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda que para próximos estudios sobre este material se incluya el efecto de la variación de la cantidad de silicio en la estructura de los recubrimientos TiSiN, ya que las propiedades estructurales se ven influenciadas por dicho elemento en procesos de PVD magnetrón sputtering.

Realizar estudios sobre el comportamiento de resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas, ya que el material se comporta eficientemente en este campo, mejorando inclusive al TiN convencional

Estudiar el efecto de los esfuerzos intrínsecos en los recubrimientos, ya que en este estudio se presentó tensiones residuales de tipo compresivo en la estructura de las películas, y su estudio es complementario para determinar la evaluación de las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos.

Depositar incluyendo un nuevo gas reactivo formando nuevos compuestos como TiSiCN, para observar nuevas propiedades influenciadas por la cantidad de carbono en la estructura.

REFERENCIAS

- AHN, S.H. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. *Surface and Coatings Technology* 177 –178 (2004) 638–644 p.
- ALBELLA, J. M. ed. Caracterización mecánica de los recubrimientos. Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 534 p.
[Chang Kang, M. et al. 2009]
- . Introducción: Ciencia y tecnología de capas delgadas. Láminas delgadas Y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 25-26, 30-31 p.
- . Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas. Láminas delgadas Y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 101-102 120-123 p.
- ASKELAND D.C. ed. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. International Thompson (1998)
- ASTM C 1624–05. Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing (2009) 22-26 p.
- AVNER, S. Introducción a la metalurgia física. McGraw Hill (1988) 360-373, 520-521 p.
- BERGER, M. Development and Tribological Characterisation of Magnetron Sputtered TiB₂ and Cr/CrN Coatings. Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 619 (2001)
- BRÜHL, S. Recubrimientos por plasma PVD. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano 4 (2001) 62, 105, 110 p.
- BULL, S.J; Berasetegui, E.G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International* 39 (2006) 99–114 p.
- CECCHI. J.L. Introduction to plasma concepts and discharge configurations. Fundamentals, etching, deposition, and surface interactions. Handbook of plasma processing technology. Noyes publications (1990) 14 p.
- CHANG, C-L; WU, C-W. Tribological and corrosion behaviors of TiSi(N,O) coatings prepared by cathodic arc plasma deposition. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5219–5223 p.
- CHANG KANG, M; SUK KIM, J; HO KIM, K. Cutting performance using high reliable device of Ti–Si–N-coated cutting tool for high-speed interrupted machining. *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) P. 1939–1944
- CHAWLA, V; JAYAGANTHAN, R; CHANDRA, R. Influence of sputtering pressure on the structure and mechanical properties of nanocomposite Ti-Si-N thin films. *Journal of Materials Science and Technology* 26(8) (2010) 673-678 p.
- CHEN, B.F; PAN, W.L; YU, G.P; HWANG, J; HUANG, J.H. On the corrosion behavior of TiN-coated AISI D2 steel. *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 16–21 p.
- CHENG, Y.H; BROWNE, T; HECKERMAN, B; MELETIS, E.I. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2123–2129 p.

CIA GENERAL DE ACEROS. Ficha técnica aceros Inoxidables, (21 Noviembre 2008) disponible en internet: http://www.cga.com.co/index.php?option=com_docman&task=doc_details&gid=83&Itemid=186. (Sitio visitado 25-02-2012).

CORREA, F; CAICEDO, J.C; APERADOR, W; RINCÓN, C.A; BEJARANO, G. Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/Nitruro de titanio. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia 46 (2008) 7-14 p.

CSELLE, T; BARIMANI, A. Today's applications and future developments of coatings for drills and rotating cutting tools. *Surface & Coatings Technology* 76-77 (1995) 712-718 p.

DE LA ROCHE, J. Influencia del espesor de la intercapa en las propiedades del Nitruro de Titanio producido por magnetron sputtering D.C. Tesis pregrado ingeniería. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Laboratorio de recubrimientos Duros y Aplicaciones industriales (RDAI). Facultad de ingeniería (2010)

DEVIA, D.M; RESTREPO, J; RUDEN, A; GONZÁLEZ, J.M; SEQUEDA, F; ARANGO, P.J. The tribological characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN films prepared by reactive pulsed arc evaporation technique. *Society of Vacuum Coaters* 505 (2009) 856-7188 p.

FORLERER, E. Tribología y recubrimientos. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano 4 (2001) 275-293 p.

GARCIA-GONZALEZ, L.; MORALES-HERNANDEZ, J.; ESPINOZA-BELTRAN, F.J.; MUÑOZ-SALDAÑA, J.; SCHOLZ, T.; SCHNEIDER, G.A. Thermal stability, structure and mechanical properties of TiSiN coatings prepared by reactive DC Magnetron co-Sputtering. *Materials Science Forum* 509 (2006) 93-98 p.

GOLDSTEIN, J.I; NEWBURY, D. E. SEM & X-ray Microanalysis. Plenum Press (2004).

GOMEZ, M.A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Memoria doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Departamento de física aplicada y óptica (2005) 14, 31-46, 51, 56-58, 201-204 p.

GONG, J; MIAO, H; PENG, Z; QI, L. Effect of peak load on the determination of hardness and Young's modulus of hot-pressed Si₃N₄ by nanoindentation. *Materials Science and Engineering A354* (2003) 140-145 p.

GORDILLO, F.J; ALBELLA, J. M. eds. Descargas eléctricas en gases: plasmas. Laminas delgadas Y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones (2003) 76 p.

HANKE, L. D. Fourier transform infrared spectroscopy. Handbook of analytical methods. Material evaluation and engineering, Inc (2001) Página principal: www.mee-inc.com, Email: mail@mee-inc.com.

HINOJOSA, M.; REYES, M.E. Rugosidad de las superficies: Topometría. Ingenierías. México: Universitaria, San Nicolás de los Garza, 4 (2001) No 1127-30 p.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. eds. Coatings Tribology: Properties, mechanisms, techniques and applications in Surface Engineering. Elsevier (2009) 47-48 103-104 337-339 320-336 p.

HOLGUIN, G.A. Estudio superficial, mecánico y tribológico de recubrimientos de Ti, TiN y Ti-TiN sobre aceros AISI 316L de aplicación médica. Tesis de grado. Santiago de Cali: Universidad del Valle (2011)

HUANG, J-H.; OUYANG, F-Y.; YU, G-P. Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7043–7053 p.

IPOHORSKI, M. Técnica de microscopia electrónica. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano (2001) 228 231, 242 p.

JIANG, N; SHEN, Y.G; MAI, Y.-W; CHAN, T; TUNG S.C. Nanocomposite Ti–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature. *Materials Science and Engineering B106* (2004) 163–171 p.

KALSS, W; REITER, A; DERFLINGER, V; GEY, C; ENDRINO, J.L. Modern coatings in high performance cutting applications. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 24 (2006) 399–404 p.

KAUFFMANN, F.; DEHM, G; SCHIER, V; SCHATTKKE, A; BECK, T; LANG, S; ARZT, E. Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-SiNx coatings prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 473 (2005) 114– 122 p.

KIM, G.S; LEE, S.Y; HAHN, J.H; LEE, B.Y; HAN, J.G; LEE, J.H; LEE, S.Y. Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings. *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 83–90 p.

KIM, S.H; KIM, J.K; KIM, K.H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti–Si–N films by DC reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 360–365 p.

LeCLAIR P.; BERERA, G.P.; MOODERA, J.S. Titanium nitride thin films obtained by a modified physical vapor deposition process. *Thin Solid Films* 376 (2000) 9-15 p.

LIU, X.; REN, Y.; TAN, X.; SUN, S.; WESTKAEMPER, E. The structure of Ti–Si–N superhard nanocomposite coatings: ab initio study. *Thin Solid Films* 520 (2011) 876-880 p.

MACHUNZE, R; JANSSEN, G.C.A.M. Stress and strain in titanium nitride thin films. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5888–5893 p.

MARTÍNEZ, E.P. Procesos de imanación en sistemas magnéticos con anisotropía de canje. Memoria doctoral en Ciencias Físicas. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias físicas. Departamento de física de materiales (2002) 31 p.

MARTÍNEZ PÉREZ, F. ed. La Tribología, ciencia y técnica para el mantenimiento. Grupo Noriega Editores (1997) 19, 99 p.

MATE, C.M. ed. A Bottom up approach to friction, lubrication and wear. *Tribology on the small scale. Mesoscopic Physics and Nanotechnology* (2008) 313 p.

MATTOX, D. M. Physical sputtering and sputter deposition (sputtering). Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Society of Vacuum Coaters. Noyes publications (1998) 366 p.

MAZAJ, M; STEVENS, W; ZABUKOVEC LOGAR, N; RISTIC A; NOVAK TUŠAR, N; ARCON, I; DANEU, N; MEYNEN, V; COOL, P; VANSANT, E; KAUCIC, V. Synthesis and structural investigations on aluminium-free Ti-Beta/SBA-15 composite. *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 458–465 p.

MAZUELAS, A. Caracterización por difracción de rayos x de heteroestructuras de semiconductores III-V. Tesis doctoral en ciencias físicas. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias físicas. Departamento de física de materiales (1992) 25 p.

MINGOLO, N. Y ORTIZ, M. Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano 4 (2001) 251-259 p.

MUÑOZ, A.R. Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de Nitruro de cromo (CrN) sintetizado por magnetrón sputtering reactivo D.C. Tesis maestría en ciencias físicas. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Laboratorio de física del plasma. Facultad de ciencias exactas y naturales (2001) 46-47 p.

MUÑOZ, S; NAVARRO, C; DOMÍNGUEZ, J. Influencia de algunos recubrimientos sobre la resistencia a fatiga por fretting. Análisis de mecánica de la fractura 22 (2005) 209-214 p.

NEWBURY, D. E; JOY, D. C; ECHLIN, P; FIORI, C. E; GOLDSTEIN, J. I. Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Plenum Press. Second Edition. (1987).

OLIVER, W.C; PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research 19 No 1 (2004) 3-12 p.

ORDUÑA DÍAZ, A; TREVIÑO PALACIOS, C.G; ROJAS LOPEZ, M; DELGADO MACUIL, R; GAYOU, V.L; TORRES JACOME, A. FTIR and electrical characterization of a-Si:H layers deposited by PECVD at different boron ratios. Materials Science and Engineering B 174 (2010) 93–96 p.

OSPINA, R. Producción y caracterización de una bicapa w/wc por la técnica deposición física de vapor asistida por plasma. Tesis maestría. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias exactas y naturales, (2011) 57-58 p.

PARK, O-N; PARK, J.H; YOON, S-Y; LEE, M-H; KIM, K.H. Tribological behavior of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. Surface and Coatings Technology 179 (2004) 83–88 p.

PATSALAS, P; CHARITIDIS, C; LOGOTHETIDIS, S. The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films. Surface and Coatings Technology 125 (2000) 335–340 p.

PIERSON, H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing and applications. Noyes publications (1996) 193, 219-221 p.

PHINICHKA, N; CHANDRA, R; BARBER, Z. H Ionized magnetron sputter deposition of hard nanocomposite TiN/amorphous-silicon nitride films. Journal of vacuum Science and Technology Archives 22 (2004) 477 p.

PLASMATERIALS INC, 2268 Research Drive Livermore, CA. 94550 United States of America, Tel: ((925) 447-4030, Fax: 925.447.4031, Email: info@plasmaterials.com, disponible en internet: http://www.plasmaterials.com/sputtering_targets.php#qc.

Qi, Y-X; Li, M-S; Wang, C-G; Bai, Y-J; Zhu, B; Wang, Y-X. Low-temperature preparation of silicon nitride via chemical metathesis route. Materials Letters 58 (2004) 3345– 3347 p.

REVIE, W.R; UHLIG, H. Corrosion and corrosion control. A John Wiley & Sons, Inc (2008) 66-67, 448-450 p.

ROBERGE, P.R. Corrosion Engineering Principles and Practice. Mc Graw Hill (2008) 108 p.

RODRIGO, A. Caracterización de adherencia, dureza y espesor de recubrimientos duros. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano 4 (2001) 195-204, 210 p.

------. Descargas eléctricas en gases. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano 4 (2001) 65 p.

------. Efectos de las variables de procesos reactivos de deposiciones por plasma sobre las propiedades de recubrimientos duros. Procesamiento de materiales por plasma. Curso latinoamericano 4 (2001) 149-150, 156-157 p.

RODRÍGUEZ, D. Obtención de capas de Nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti_6Al_4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Universidad Politécnica de Catalunya (1999) 4,9 p.

RODRIGUEZ PAEZ, J. E; MAFLA, A; ANDRADE, G; DURAN A. Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice-titanio: Uso de acetilacetona. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 43 (1) (2004) 53-55 p.

RODRIGUEZ, R.J; GARCIA, J.A. Tribological metal-carbon coatings deposited by PVD magnetron sputtering. Applied Surface Science 235 (2004) 53–59 p.

RUDEN, A; GONZÁLEZ, J.M; CALDERÓN, W; FALLEIROS, N.A, SEQUEDA, F. análisis de corrosión y tribológico de capas delgadas metálicas de Ti y aleación Ti-Zr, depositadas por D.C Magnetron sputtering no reactivo sobre acero inoxidable de aplicación medica. Informador técnico (Colombia) ed. 75 (2011) 5-10 p.

Sequeda, F. Glowdischarge optical spectroscopy for sputtering diagnostics. Tesis doctoral. Urbana, Illinois: University of Illinois at urbana-champaign (1978)

SKOOG, D.A; HOLLER, F.J; NIEMAN, T.A. Espectrometría de absorción en el infrarrojo. Principios de análisis instrumental (2001) 411 p.

STACHOWIAK, G.W; BATCHELOR, A.W. Engineering tribology. Australia: University of Western Australia, Department of mechanical and materials engineering. Butterworth Heinemann (2001) 453 p.

STOLARSKI, T. A. Tribology in machine design. Butterworth Heinemann. (1990)

STYERVOYEDOV, A; FARENIK V. Formation of Ti and TiN ultra-thin films on Si by ion beam sputter deposition. Surface Science 600 (2006) 3766–3769 p.

TABORDA, F; WANG, Z; WILLHAMMAR, T; MONTES, C; ZOU, X. Synthesis of Al–Si-beta and Ti–Si-beta by the aging–drying method. Microporous and Mesoporous Materials 150 (2012) 38–46 p.

TUNG, S.C; YIANG, N; SHEN, Y.G; LI, L; MAI, Y-W; CHAN, T. Tribological characteristics of TiSiN Films Deposited by Unbalanced Magnetron sputtering. Transient process in tribology Elsevier B.V (2004) 673-687 p.

URRUTIA, A; RINCÓN, C; BOLAÑOS, G; DE SÁNCHEZ, N; CORREA F. Efecto de la variación del flujo de nitrógeno sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de películas delgadas de nitruro de vanadio depositadas sobre aceros m2. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1 (4) (2009) 1495-1501 p.

VAZ, F; FERREIRA, J; RIBEIRO, E; REBOUTA, L; LANCEROS-MÉNDEZ, S; MENDES, J.A; ALVES E; GOUDEAU, PH; RIVIÈRE, J.P; RIBEIRO, F; MOUTINHO, I; PISCHOW, K; DE RIJK, J. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. Surface & Coatings Technology 191 (2005) 317– 323 p.

VAZ, F; REBOUTA, L; GOUDEAU, PH; GIRARDEAU, T; PACAUD, J; RIVIE´RE, J.P; TRAVERSE, A. Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: the effect of bias voltage and temperature. Surface and Coatings Technology 146 –147 (2001) 274–279 p.

WELSH G.; BOYER R. Material properties Handbook: Titanium alloys, ASM, Ohio, EE.UU (1994).

XU, Y; LI, L; CAI, X; CHU, P.K. Hard nanocomposite Ti–Si–N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti–Si mosaic target. Surface & Coatings Technology 201 (2007) 6824–6827 p.

ZHANG, C.H; LU, X.C; WANG, H; LUO, J.B; SHEN, Y.G; LI, K.Y. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti–Si–N coatings. Applied Surface Science 252 (2006) 6141–6153 p.

ZHANG, R.F; VEPREK, S. On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti–Si–N system. Materials Science and Engineering A 424 (2006) 128–137p.

ZHANG, X. Structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings. Tesis maestría de ciencias en ingeniería mecánica. Louisiana, USA: Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. The Department of Mechanical Engineering (2003)