Maestría en Materiales y Procesos
Facultad de ingeniería
Sede Bogotá

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

RECUBRIMIENTO TiSiN SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 316 L: COMPORTAMIENTO MECANICO, RESISTENCIA AL DESGASE Y RESISTENCIA A LA CORROSION

Félix Yesid Velasco Velasco

Bogotá, Colombia

Año 2019

Patrimonio de todos los colombianos

RECUBRIMIENTO TiSiN SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 316 L: COMPORTAMIENTO MECANICO, RESISTENCIA AL DESGASE Y RESISTENCIA A LA CORROSION

Félix Yesid Velasco Velasco

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para Optar al título

de:

Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director:

Jhon Jairo Olaya Flórez- M.Sc. y PhD en Materiales- Ingeniero Metalúrgico

Codirector:

Luis Camilo Jiménez – M.Sc en Ciencias físicas- M.Sc en Enseñanza de las ciencias- Físico

Universidad Nacional de Colombia

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies

Grupo de Investigación:

AFIS Análisis de fallas, integridad y superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2019

RECUBRIMIENTO TiSiN SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 316 L: COMPORTAMIENTO MECANICO, RESISTENCIA AL DESGASE Y RESISTENCIA A LA CORROSION

Este trabajo fue realizado con la colaboración del Laboratorio del Grupo de Películas Delgadas

y Nanofotónica de la Pontificia Universidad Javeriana

Departamento de Física

Dirigido por:

Luis Camilo Jiménez

ABSTRACT

This paper examines the fabrication and properties of nanostructured composites based on silicon nitride / titanium nitride on AISI 316L substrates obtained by the magnetron reactive sputtering technique in order to test corrosion resistance and wear.

The elementary quantification together with the elementary mappings offered by the EDS technique revealed the chemical composition of the coatings. Through the experimental design L9 of Taguchi, the influence of the discharge variables on the final concentration of Si in each coating was determined, revealing that the individual influence of the variables describes the behavior of the model almost in its entirety. The microstructure of the coatings was analyzed by X-ray diffraction using the Bragg-Bretan technique, estimating the behavior of the grain size and the micro-tensions present in the coatings.

The electrochemical characterization showed that the silicon-containing coatings decreased the corrosion rate with respect to the substrate and TiN coating. The electrochemical impedance tests were modeled by an analogous electrical circuit, the resistance to corrosion of the obtained coatings shows dependence of the amount of silicon, presenting the best behavior for TiSiN-3.

The roughness of the coatings does not show a dependence on the silicon concentration, while the adhesion in the coatings decreases with the silicon content. The tribological behavior estimated by the coefficient of friction and the wear rate present the best results at an intermediate concentration of silicon.
The results show that an outstanding behavior was obtained for the TiSiN-3 coating, demonstrating that by means of the control of the discharge variables a coating with an optimum silicon content is obtained that allows to improve its electrochemical and tribological performance.

Keywords: TiSiN Coating, Magnetron Sputtering, Silicon Content, Corrosion, Wear, Fractional Factorial Design.

Dedico este trabajo a mi madre quien ha sido el motor de mis logros y a Maria Paz quien es un motivo para que mi madre sonría.

Aunque me siento enriquecido por el valor de los logros académicos, es su enseñanza de vida la que fundo los cimientos mas solidos en mí y me permite recordarla y evocarla con orgullo.

Este trabajo no estaría completo sin plasmar su lado humano a través de mi agradecimiento a todas las personas que por su apoyo y amistad han tenido que ver en su consecución, empezando por el Dr. Jhon Jairo Olaya, a quien agradezco infinitamente por haberme dado la oportunidad de trabajar en el grupo de investigación AFIS, permitiéndome aprender del ámbito de la ingeniería, los materiales cerámicos. Así mismo, agradezco al Profesor Luis Camilo Jimenez perteneciente al grupo de películas delgadas y nanofotónica de la Pontificia Universidad Javeriana por aceptar codirigir el presente trabajo y prestarme toda su disposición personal y sus instalaciones para el desarrollo del proyecto.

Quisiera también agradecer a Martha Manrique, profesora de Ingeniería Industrial de la Pontificia Universidad Javeriana por su colaboración y disposición en la preparación de muestras y al Dr. en Ciencias químicas Camilo Otalora de la Universidad Nacional de Colombia, por poner a mi disposición el análisis químico por EDS que enriquecieron el análisis del comportamiento tribológico de los recubrimientos.

Por otra parte, no podría dejar de mencionar a los otros miembros del Grupo AFIS, por su camaradería, sus consejos, por el apoyo en lo referente en el aprendizaje y de quienes soy reconocido deudor, en gran parte por su generoso sentido de colaboración y mayoritariamente por su amistad que me enriquece.

Al resto del personal del laboratorio, profesores, técnicos, investigadores, compañeros y demás becarios también expreso mi agradecimiento por su trato amable y porque de todos siempre he recibido ayuda si la he necesitado.

Ahora bien, todo no habría sido posible si no hubiera tenido la certeza de que podía contar siempre con el apoyo de mi familia y amigos en cualquier decisión que tomara. A mis padres no

tengo forma de agradecerles su sabiduría y la ayuda incondicional que me han dado siempre, a mi madre que a pesar de las dificultades y de los años nunca dejo de sorprenderme y sin saberlo nunca dejo de entregarme su sabiduría, es ella quien me ha demostrado el valor de la resiliencia entre los "ires y venires" del camino. A Andrea Herrera y mi hija Maria Paz les agradezco mucho la consideración y cariño que siempre me han brindado por animarme y sé que también se alegran de que esta etapa concluya.

CONTENIDO

INTRODUCCION 14

OBJETIVO 17

1. CAPITULO 1 19

FUNDAMENTOS TEORICOS: PELICULAS DELGADAS DE NITURO DE TITANIO (TiN) Y NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN) SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE 360L 19

1.1. *Acero inoxidable 316L* 19

1.1.1. *Estructura del acero inoxidable 316 L [6]* 20

1.1.2. *Aplicaciones del acero inoxidable 316 L* 20

1.2. *Nitruro de Titanio (TiN)* 22

1.2.1. *Estructura y propiedades del TiN* 22

1.2.2. *Aplicaciones del TiN* 27

1.3. *Nitruro de Titanio Silicio (TiSiN)* 28

1.3.1. *Estructura y propiedades del TiSiN* 30

1.3.2. *Aplicaciones de los recubrimientos de TiSiN* 33

2. CAPITULO 2 37

DISEÑO EXPERIMENTAL, TRATAMIENTO DE SUSTRATOS Y OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO TiSiN 37

2.1. *Diseño experimental* 37

2.1.1. *DOE aplicado a producción de recubrimientos* 37

2.1.2. *Objetivo de emplear un DOE* 39

2.1.3. *Selección de los factores K del experimento* 39

2.1.4. *Selección del diseño experimental* 41

2.2. *Desarrollo experimental* 45

2.2.1. *Preparación de los sustratos* 45

2.2.2. *Operación del Sputtering y obtención de los recubrimientos* 46

2.2. *Caracterización de los recubrimientos* 49

2.3. *Comportamiento electroquímico* 49

2.4. *Comportamiento Tribológico* 50

3. CAPITULO 3 52

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN) 52

3.1. *Caracterización Química mediante SEM/EDS* 52

3.2. *DRX y Microestructura de los recubrimientos.* 61

4. CAPITULO 4 67

RESISTENCIA A LA CORROSION DE LAS PELICULAS DE TiSiN 67

4.1. *Polarización potenciodinámica* 67

4.2. *Evaluación de la resistencia a la corrosión empleando Espectroscopia de impedancia electroquímica en la corrosión* 70

4.2.1. *Modelo del circuito eléctrico equivalente de los recubrimientos de TiSiN* 73

5. CAPITULO 5 78

ADHERENCIA Y RESISTENCIA AL DESGASTE DE LAS PELICULAS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN) 78

5.1. *Espesor de película*.....79

5.2. *Adherencia recubrimientos de TiSiN*.....80

5.3. *Rugosidad en recubrimientos de TiSiN*.....84

5.4. *Desgaste de recubrimientos de TiSiN* 88

1. CONCLUSIONES.....96

Bibliografía 99

INTRODUCCION

Las películas delgadas se elaboran mediante la deposición de especies individuales de materia atómica, moleculares o iónicas en un sustrato. Se denominan películas delgadas ya que su espesor típicamente es menor a unas cuantas micras, espesor en el cual los fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen en las propiedades de un material [1].

En la industria moderna las películas delgadas se emplean en una amplia variedad de aplicaciones tales como, la fabricación de dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, recubrimientos duros de instrumentos o piezas, materiales de interés en el desarrollo de energías limpias, implantes, materiales con aplicaciones médicas y también con objetivos decorativos. Lo anterior es justificado con los excesivos gastos generados a causa de la corrosión y el desgaste de piezas industriales. En "Trends in oil and gas corrosión reseach and technologies" publicado en 2017 [2] en el capítulo Cost of corrosión estiman que el costo anual de la corrosión para los Estados Unidos corresponde a 276.000 millones de dólares, equivalentes a 3,1 % del producto interno bruto (PIB) de los EE.UU. El costo global de la corrosión se calcula en 2,5 billones de dólares, lo que equivale aproximadamente a un 3,4 % del PIB mundial. Al emplear las prácticas de control de corrosión ya disponibles, se estima que se podrían lograr ahorros entre 375 mil y 875 mil millones de dólares anuales a nivel mundial.

El panorama no es diferente en el campo de la tribología y su significativo impacto en el consumo de la energía global, su costo económico y las emisiones al ambiente. En total un 23 % del consumo total de energía en el mundo se origina en contactos tribológicos, el 20 % se destina a superar la fricción y el 3 % restante se emplea en refabricar piezas gastadas. Al emplear las nuevas tecnologías de superficie entre las que se encuentra los recubrimientos delgados, nuevos

métodos de lubricación entre otros, las pérdidas de energía debidas a la fricción y el desgaste podrían reducirse en un 40% en un plazo de 15 años, lo que representaría un ahorro de 1,4 % del PIB anual mundial [3]. Por lo tanto, el aporte a la comprensión y producción de tecnologías que minimicen este tipo de efectos negativos para el ambiente y la economía de las naciones, que representen procesos de fabricación de bajo consumo de energía y minimización de materiales tóxicos, representa un factor clave en el desarrollo del actual siglo [4].

A pesar de que su producción se realiza desde hace varias décadas, la tecnología de películas delgadas aún está en desarrollo; a diario se presentan avances y adelantos en las técnicas de producción de películas delgadas por deposición física de vapor PVD y deposición química de vapor CVD (por sus siglas en ingles), los cuales se basan en el estudio de las condiciones para su obtención y formulación de estequiometrias óptimas para generar materiales eficaces.

Recubrimientos basados en Nitruros son aplicados en partes de automóviles y usados como recubrimientos resistentes al desgaste para herramientas de corte. Esta familia de recubrimientos posee alta dureza, buena resistencia al desgate, bajos coeficientes de fricción y buena resistencia a la corrosión [4]. El desarrollo de recubrimientos complejos de nitruros ternarios ha atraído un creciente interés en la academia e industrial en los últimos años, para obtener una mejor propiedad de la película como alta dureza, buena resistencia al desgaste y excelente protección contra la corrosión, alto punto de fusión entre otros. Recubrimientos de nitruros ternarios basados en la adición de un tercer material como el Vanadio (V), Aluminio (Al), Molibdeno (Mo), Silicio (Si), Zirconio (Zr) a compuestos de nitruros binarios como por ejemplo TiN, MoN, VN, ZrN, CrN, SiN etc. [4]

Este trabajo propone la obtención de recubrimientos ternarios de TiSiN por medio de un modelo de factorial reducido, variando las condiciones de obtención de cada una de las películas y estudiando su influencia en las diferentes propiedades mecánicas y tribológicas y su desempeño en la resistencia a la corrosión.

OBJETIVOS

Para este trabajo desde su planeación se ha trazado un objetivo general que se despliega en varios objetivos específicos, los cuales serán presentados a continuación y condujeron el desarrollo y análisis del presente trabajo

OBJETIVO GENERAL

Producir, caracterizar microestructuralmente, estudiar la resistencia a la corrosión y al desgaste, de recubrimientos nanoestructurados de TiSiN depositados a través de sistema de sputtering reactivo sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- *Producir recubrimientos de TiSiN sobre aceros inoxidables AISI 316L con el uso de la técnica de sputtering.*
- *Determinar la microestructura de los recubrimientos de TiSiN mediante el uso de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopia de barrido electrónico (SEM).*
- *Determinar la composición elemental de los recubrimientos de TiSiN por medio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS)*
- *Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de TiSiN a través de técnicas electroquímicas (Tafel e impedancia).*
- *Evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos de TiSiN por medio del ensayo de Pin On Disk.*

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS TEORICOS: PELICULAS DELGADAS DE NITURO DE TITANIO (TiN) Y NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN) SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE 360L

1.1. *Acero inoxidable 316L*

Este tipo de acero es el grado más utilizado de los aceros inoxidables con bajo contenido de carbono, 17 % de Cromo, 12 % de Níquel y 2-3% de Molibdeno. Una composición típica del acero 316L es:

Tabla 1.1 *Composición típica de un acero 316L [5]*

Elemento	*C*	*Mg*	*Si*	*S*	*P*	*Cr*	*Ni*	*Mo*
% Peso	*0,03*	*2*	*0,5*	*< 0,01*	*< 0,02*	*17*	*12*	*2,5*

Este acero se caracteriza por su excelente resistencia a la corrosión, endurecimiento por trabajo en frio y no por tratamiento térmico, una adecuada soldabilidad, apreciable factor de higiene y limpieza, de fácil fabricación y manejo. Tiene la destreza de ser funcional en temperaturas criogénicas, previniendo la fragilizacion, y a altas temperaturas (hasta 925 ºC.), son esencialmente no magnéticos, propiedad que se puede desarrollar después de trabajo en frio.

El acero inoxidable 316 L es una clase de acero inoxidable austenítico como observamos en la tabla 1.1 de cromo y níquel que es amplia mente utilizado en industrias como la producción química, en la producción de vapor, en un aceptable rango de temperaturas y hasta en química nuclear debido a su excelente resistencia a la corrosión en general, resistente a la corrosión en

ambientes marítimos, resistencia a la corrosión intergranular, propiedades mecánicas adecuadas, buena capacidad de tejido y capacidad de soldadura.

1.1.1. *Estructura del acero inoxidable 316 L [6]*

El acero inoxidable 316 L se encuentra agrupado como acero austenítico debido a que presenta una configuración metalográfica austenítica. Esta estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc). Esta familia de aceros se obtiene adicionando elementos que favorecen la formación de este tipo de estructura como lo son el níquel, el manganeso y el nitrógeno. Su contenido de carbono se mantiene en una concentración muy baja en un rango que oscila entre 0,03 % y 0,08 %. El cromo le proporciona resistencia a la corrosión a temperaturas cercanas a los 650 °C en una amplia variedad de ambientes. El níquel por su parte y en menor proporción el manganeso, se adicionan a estos aceros para estabilizar la fase austenítica en un amplio rango de temperaturas y así evitar su transformación en martensita cuando son sometidos a altas velocidades de enfriamiento. Como se puede observar en la tabla 1.1 este tipo de aceros presentan una composición química alta en cromo y en níquel. El níquel es un estabilizador o formador sustitucional de austenita al igual que el manganeso. También es común que contengan molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio, elementos que son agregados en su fabricación para otorgar características específicas como una mejora en la soldabilidad del material. En algunos casos se puede observar que contienen elementos como azufre o selenio para mejorar su habilidad de ser maquinados.

1.1.2. *Aplicaciones del acero inoxidable 316 L*

Como se ha mencionado anterior mente el acero inoxidable por ser un acero austenítico, es una aleación diferenciada por ser no magnética y tener la posibilidad de endurecer en tratamiento en

frio permitiéndole muy buena conformabilidad, excelente resistencia a la corrosión atmosférica y la posibilidad de ser fácilmente soldados, lo que causa que sea un acero ampliamente empleado en diferentes aplicaciones como lo son la industria química, papelera, alimentaria y médica.

En la industria química se emplea debido a su capacidad resistir la corrosión, por lo tanto, se expone a ácidos diluidos, en el campo de la petroquímica este es un material considerado fundamental por su resistencia a ácidos orgánicos y presencia de cloro y azufre en las extracciones.

En la industria alimentaria, los conteiner de materia prima y productos procesados como las bandas trasportadoras están fabricados con acero inoxidable 316 L, debido a su capacidad de mantener la esterilidad desde los lugares de producción a los centros de elaboración y manufactura de los productos. Un proceso comúnmente empleado por la industria alimentaria es la pasteurización para la conservación de sus productos, este proceso se lleva a cabo a través de intercambiadores de calor de placas fabricados con frecuencia de AISI 316L, debido a la posibilidad de corrosión a altas temperaturas en presencia de ácidos orgánicos como el ácido láctico o productos desinfectantes.

La industria médica recurre a aleaciones como el AISI 316L desde tratamientos de ortodoncia hasta intervenciones quirúrgicas ortopédicas. El éxito de las aplicaciones médicas que emplean materiales metálicos depende del cumplimiento de estas aleaciones a una serie de requisitos como lo son la biocompatibilidad del material, resistencia a la corrosión en fluidos como la saliva o fluidos naturales del cuerpo, propiedades mecánicas y físicas compatibles con su función específica en el cuerpo humano, resistencia a la fatiga durante aplicaciones de cagas cíclicas y la integración ósea. Estos requisitos relacionados con los parámetros internacionales de calidad que

establecen al acero AISI 316L para su empleo en aplicaciones médicas. Actualmente con este material se fabrican piezas de Ortodoncia, Tornillos Corticales, Tornillo Maleolares, Clavos Intramedulares, Grapas, Placas Cervicales, Placa RALCA para fractura de cadera, entre otros [7].

1.2. Nitruro de Titanio (TiN)

Las películas finas de materiales duros son de primordial importancia para revestimientos protectores y decorativos resistentes al desgaste y la corrosión. En los nitruros, los átomos de nitrógeno, por lo general, ocupan espacios intersticiales octaédricos en los retículos del metal al que corresponden, en un empaquetamiento compacto. Estos compuestos generalmente son no estequiométricos (deficientes de nitrógeno) del tipo MN; por lo que tienden a conservar propiedades metálicas como la apariencia metálica, conductividad eléctrica y la estructura electrónica de las bandas. Son compuestos químicamente muy inertes por ser de naturaleza cerámica, con elevados valores de dureza y puntos de fusión muy altos [8].

El Nitruro de Titanio se destaca dentro del grupo de los nitruros por su alta dureza, se emplea como recubrimiento sobre aceros o aleaciones metálicas, mejorando las propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión. También posee un color dorado muy atrayente, que permite emplearlo en artículos de joyería y bisutería.

1.2.1. Estructura y propiedades del TiN

Los compuestos de nitruro de titanio (TiN_x) son materiales únicos que presentan enlaces metálicos (Ti-Ti) y covalentes (Ti-N). Las propiedades de unión metálica proporcionan una alta conductividad eléctrica y reflectancia metálica, mientras que las propiedades de la unión

covalente le proporcionan un alto punto de fusión (aproximadamente 3222K), alta dureza (Alrededor de 22 G-Pa), excelente estabilidad térmica y mecánica [9].

En la figura 1.1 se representa el diagrama de fases para el sistema Ti-N, las fases solidas en equilibrio de este sistema son la solución solida 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. Las dos primeras fases están clasificadas como cerámicos intersticiales, ya que los átomos de nitrógeno se encuentran en bajo porcentaje y se acomodan en los intersticios o espacios libres dentro de la estructura metálica.

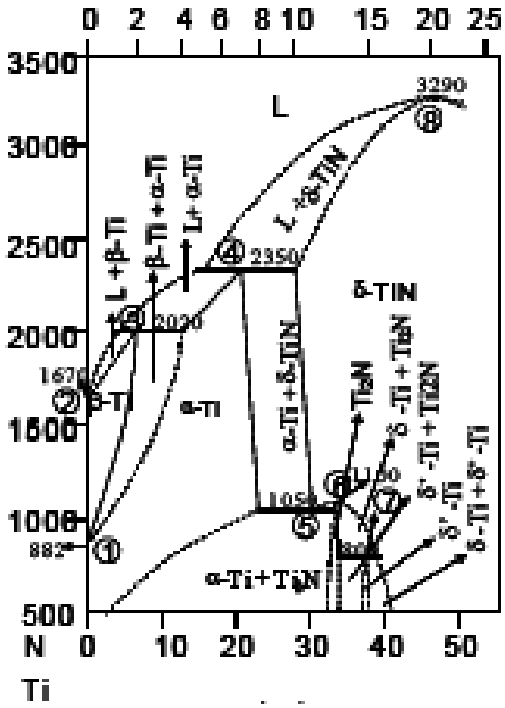


Figura 1.1 *Diagrama de fases para el sistema Ti-N [10]*

El nitrógeno disuelto existe en un rango estable para α-Ti por encima de la temperatura de transformación alotrópica β-Ti a α-Ti, a 882 °C hasta 2350 °C, que corresponde al peritéctico L + α-Ti en equilibrio con δ-TiN muy por encima del peritéctico L + β-Ti en equilibrio con α-Ti y

el punto de fusión de la fase β-Ti a 1670 °C. El campo de la fase α-Ti está limitado por una región de combinación en equilibrio con la fase β-Ti y por la línea Solidus a mayores concentraciones de Ti, Mientras que, a mayores concentraciones de nitrógeno, el rango de la fase α-Ti se limita por las composiciones en el equilibrio de la fase TiN_2, en 1050 °C (eutectoide), hasta el peritéctico en 2350 °C. Las reacciones que se presentan en el diagrama de Ti-N se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1.2 Puntos de interés en el sistema Ti-N [10]

Punto #	Reacción	% Nitrógeno	T (°C)	Tipo reacción
1	β-Ti ↔ α-Ti	0	882	Alotrópica
2	L ↔ β-Ti	0	1670	Punto fusión Ti
3	L+ α-Ti ↔ β-Ti	12,5	2020	Peritéctico
4	L+ δ-Ti ↔ α-Ti	28	2350	Peritéctico
5	δ-Ti ↔ α-Ti + Ti_2N	30	1050	Eutectoide
6	δ-Ti ↔ Ti_2N	33,3	1100	Congruente
7	Ti_2N + δ-Ti ↔ δ'-Ti	37,5	800	Peritéctoide
8	L↔ δ-Ti	47,4	3290	P. fusión congruente

Las fases estables de las mezclas de Ti-N son α-Ti, β-Ti, δ-Ti. El Ti_2N es estable solo en estrecho rango de composiciones y se transforma congruentemente a 1100 °C en δ-Ti la cual existe estable sobre un extenso rango de composiciones y temperaturas hasta el punto congruente de la temperatura de fusión en 3290 °C. En la figura 1.2 se describen las diferentes estructuras del sistema Ti-N.

El nitruro de titanio se considera como un material refractario, por su alto punto de fusión y son químicamente estables a altas temperaturas. Las características y las propiedades del nitruro de titanio indican que este material es más que una simple solución de átomos de nitrógeno dentro

de la red metálica de transición. Se ha observado la presencia de enlaces Titanio-Nitrógeno, sin la aparición de enlaces Nitrógeno-Nitrógeno. Se ha reportado una naturaleza mixta de este tipo de enlaces, enlace iónico como resultado de la transferencia de electrones del titanio al nitrógeno, debido a que el no metal tiene una mayor electronegatividad (3,04) comparada con la electronegatividad del titanio (1,54).

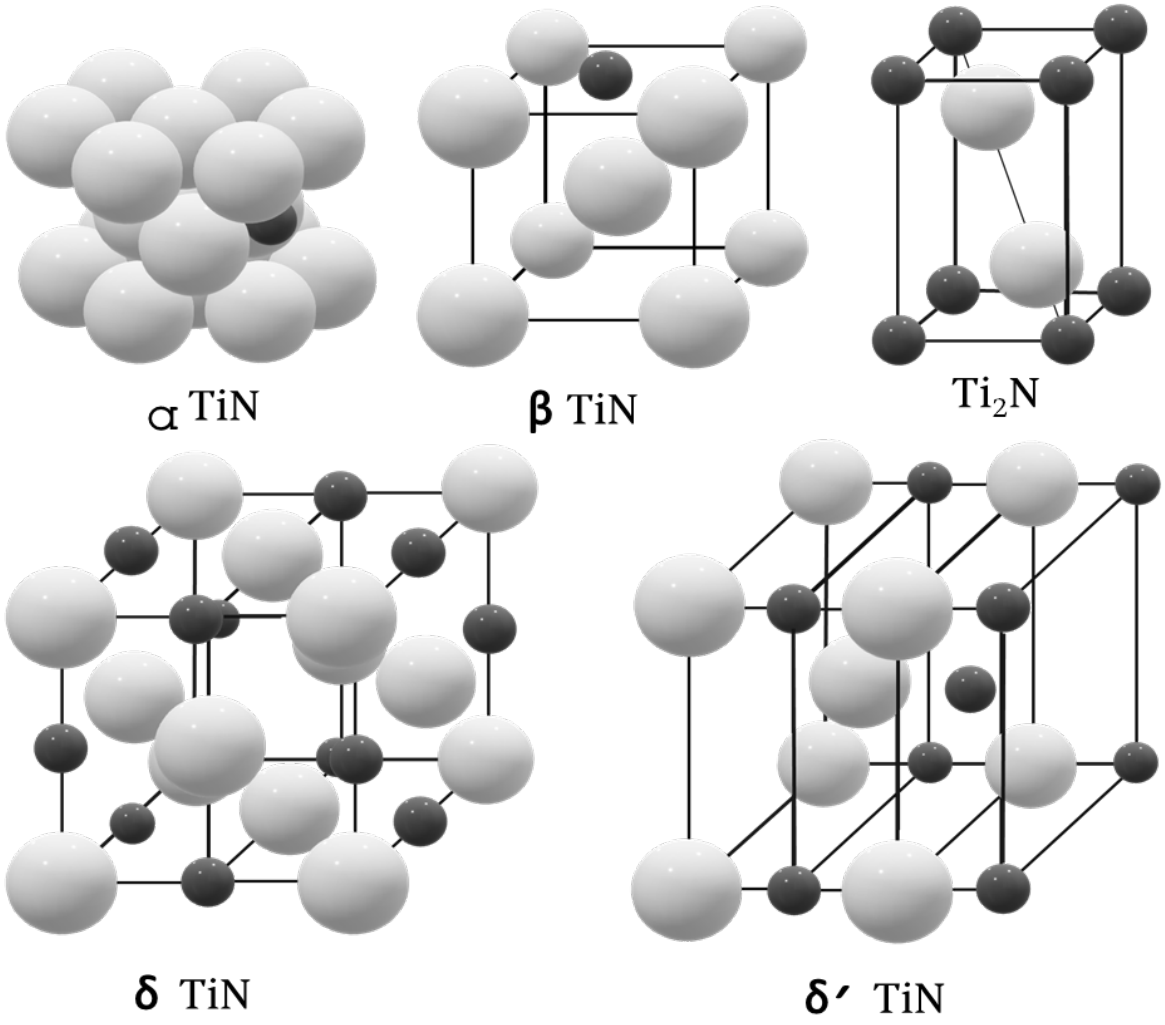


Figura 1.2 *Diferentes estructuras del sistema Ti-N [10]*

Enlace metálico, con una mayor densidad de estados en el nivel de energía de Fermi. El enlace covalente se presenta en mayor proporción por la superposición entre la distribución de los orbitales d del titanio ($4s^1$ $3d^1$ $3d^1$ $3d^1$) y la distribución de los orbitales p del nitrógeno ($2s^2$ $2p^1$ $2p^1$ $2p^1$), con algunas interacciones metal-metal.

La superposición de orbitales de forma constructiva entre las funciones de onda produce la formación de un enlace s, mientras que la superposición de los orbitales d del titanio en forma de enlaces σ producen interacciones del tipo Ti-Ti. En la figura 1.3 se puede observar la representación de los enlaces covalentes formados en un sistema Ti-N, para un plano (1 0 0) del δ-TiN, en la figura (a) se representa el enlace s entre los orbitales p del nitrógeno y los orbitales d del titanio, la figura (b) presenta el enlace p entre los orbitales p del nitrógeno y los orbitales d del titanio, por último la figura (c) esquematiza el enlace s formado producto de la interacción de los orbitales d del titanio.

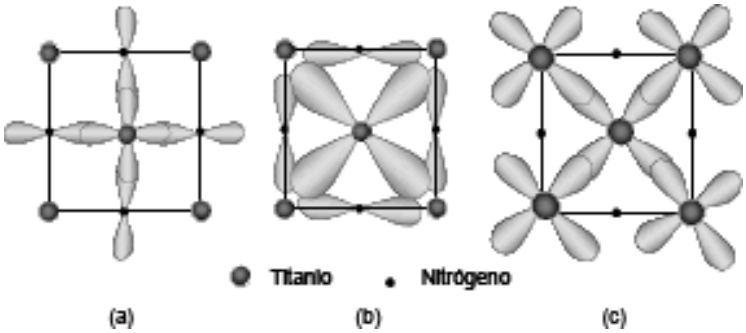


Figura 1.3 *Esquemas de los enlaces covalentes para el sistema Ti-N en el plano (100) del d-TiN. (a) Enlaces s, (b) Enlaces p, (c) Enlaces s [10]*

Teniendo en cuenta que el nitrógeno cuenta con 5 electrones de valencia y el titanio con 4, se tienen 9 electrones para dar a la formación de los enlaces buscando establecer un estado de menor energía. Para el caso del TiN, se tiene un electrón de valencia que viene a formar un enlace como en la figura 1.4, se considera la formación de un enlace metálico cuando en un material se tiene

un conjunto de iones, que para este caso particular es TiN^+, los cuales se consideran inmóviles, donde el electrón de valencia que esta débilmente enlazado, forma una nube que está en continuo movimiento.

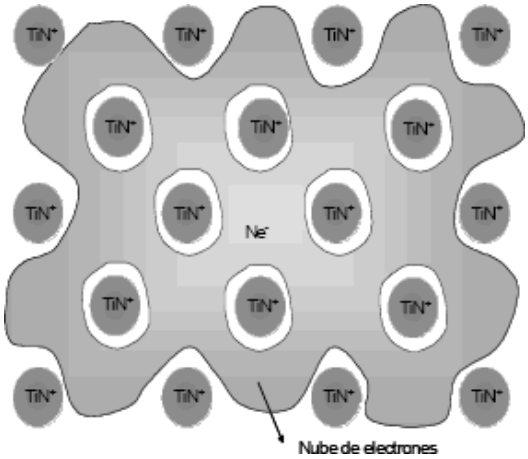


Figura 1.4 *Representación del enlace iónico en Ti-N. Fondo estático de iones dentro de una nube de electrones [10]*

1.2.2. Aplicaciones del TiN

Estas notables propiedades que presenta el TiN se han utilizado con frecuencia para aplicaciones en dispositivos microelectrónicos como barrera de difusión, celdas solares y también con fines decorativos, particularmente debido a un color dorado no interferómetro obtenido para el nitruro de titanio estequiométrico [9]. Industrialmente se emplean para endurecer y proteger superficies de corte y deslizamiento y como una superficie exterior no tóxica en aplicaciones biomédicas.

Jorge Estrada y sus colaboradores [11], reportan películas de TiN sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316 y 304, en los que se concluye que son recubrimientos con propiedades anticorrosivas con bajos coeficientes de fricción. Lo que permite que sean candidatos apreciables en variadas aplicaciones de la industria que requieren de superficies que soporten condiciones

que propician la corrosión. La formación de nitruro de titanio representa un aumento en la microdureza de aproximadamente 7 veces en comparación con el titanio, El coeficiente de fricción se reduce un 63%, estas propiedades se atribuyen a las fases nitruradas de titanio súper duras [12].

Susmit Datta y sus colaboradores [13], evalúan las propiedades tribológicas y biológicas para emplear TiN en aplicaciones de implantes. Los estudios desarrollados usando células de fibroblastos embrionarios de ratones (NIH3T3) demostraron que los recubrimientos no son tóxicos y exhiben una excelente interacción célula-material.

En el campo de las celdas solares, la captura de la luz es un paso crucial en la mejora de las eficiencias de las celdas solares de película delgada. Con este fin en las celdas solares de película delgadas basadas en plasmónicos, usan metales nobles como la plata (Ag) y el oro (Au) debido a su capacidad de localizar la luz en estructuras a nivel nano. N.Vennugopal y sus colaboradores en Rusia [14], demuestran la mejora de la absorción debido a la incorporación de partículas de TiN en la película delgada de silicio, un aumento de 1.2 en la absorción máxima en las longitudes de onda más largas que es comparable con la nanoparticula de Au en la película fina de silicio.

Finalmente, Violeta Merie y colaboradores [15], elaboraron películas nanometricas de nitruro de titano por Sputtering de magnetrón reactivo y proponen este material como barrera de difusión en aplicaciones MEMS (sistemas micro electromecánicos por sus siglas en ingles).

1.3. *Nitruro de Titanio Silicio (TiSiN)*

En la industria moderna para la ingeniería de materiales, uno de sus desafíos principales consiste en diseñar y producir materiales con una baja tasa de desgaste y bajos coeficientes de fricción que los posicionan en una amplia gama de entornos de trabajo [16]. La ingeniería de superficies es

un área con un crecimiento acelerado debido a las altas demandas por parte de la industria en el control de fricción y resistencia al desgaste junto con los rendimientos tribológicos, propiedades mecánicas deseables y resistencia a la corrosión de los ambientes de manufactura. Los gastos que justifican este tipo de crecimientos ya han sido discutidos con anterioridad [2], [3]. El desarrollo de recubrimientos ternarios ha atraído el interés de la industria para obtener mejores propiedades de la película, como la alta dureza, buena resistencia al desgaste, altos puntos de fusión junto con una excelente protección contra la corrosión; los recubrimientos basados en nitruros ternarios se logran mediante la adición de un tercer material a un compuesto de nitruro binario (Por ejemplo, el TiN). Una pequeña cantidad del tercer material cambia la morfología, la estructura y la unión de las películas delgadas [4].

La adición de silicio a las películas delgadas de MeN favorece la formación de una microestructura bifásica, una cristalina (MeN) y la otra amorfa (Si_3N_4). La fase amorfa se forma en los límites de grano de la fase cristalina, permitiendo una disminución del tamaño de grano y dando como resultado un conjunto de propiedades similares o incluso superiores a las de las películas binarias. La microestructura, cuando se forma adecuadamente, se compone de granos cristalinos reducidos a nano escala, incrustados en una capa amorfa de nitruro de silicio segregada en los límites de grano. Por lo tanto, la adición de silicio en estas películas hace que migre de una estructura predominantemente columnar a una nanocompuesta, que mejora las propiedades del material, como la dureza y la estabilidad térmica. La ventaja de este tipo de microestructuras es su permanencia en estado de equilibrio, que no se ve afectado significativamente por los procesos activados por difusión debido a su alta estabilidad térmica. Además, la formación de una nanoestructura también mejora otras propiedades tales como la resistencia a la oxidación; Si_3N_4 es un material que posee una gran estabilidad térmica y el hecho

de que involucre los cristales de MeN conduce a una restricción a la difusión de oxígeno dentro de la película, lo que mejora la resistencia a la corrosión El aumento del contenido de silicio contribuye a aumentar la densidad de la capa amorfa y permite aumentar la resistencia a la oxidación [17]. El diseño de materiales de nitruros ternarios como el TiSiN o WSiN es importante definir las variables de depósito que permitan la obtención del material más eficiente para las diferentes aplicaciones industriales [18]. [19].

1.3.1. Estructura y propiedades del TiSiN

Luego de haber estudiado las propiedades del TiN, se han enfocado variados esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales duros que mejoren las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas y ambientes corrosivos. Los sistemas de nitruros ternarios han sido atractivos en el avance de recubrimientos duros por sus propiedades superiores exhibiendo una alta dureza y resistencia a la corrosión en comparación con el sistema binario convencional. TiSiN es un nitruro ternario que se sintetiza mediante técnicas de deposición química de vapor o por técnicas de pulverización catódica, implantación de iónica, ablación laser entre otras [20], [21], [22]. Estos compuestos se caracterizan por ser un nanocompuesto que consiste en cristales nanométricos de TiN rodeados por una matriz amorfa de Si_3N_4 *[23] [18]. Este tipo de recubrimientos duros a menudo presentan una dureza muy elevada denominada "superhard".*

Veprek quien desarrollo el concepto de superhard, declara que recubrimientos de una fase nanocristalina alojada en una fase amorfa muestra un incremento en la dureza con una disminución en el tamaño de las fases. Este fenómeno de alta resistencia se explica debido a la combinación de varios factores, en primer lugar, los enlaces atómicos de carácter covalente debido a su escasa polaridad al presentar valores de electronegatividad similares, como en el

caso del enlace C-C en el diamante o el enlace M-N en los nitruros de los metales de transición. El segundo factor que se debe considerar es la deformación plástica de los materiales que se produce debido a la nucleación y al movimiento de dislocaciones o deslizamiento de los límites de grano, K. V. Oskomov y su equipo de trabajo [23] indican que este fenómeno puede suprimirse en materiales en los cuales el tamaño de grano es ≤ 10 nm. Esta singularidad se debe al hecho de que los átomos en los límites de grano constituyen una fracción considerable de los materiales nanocristalinos; como resultado el estado electrónico, niveles de energía, ancho de banda, se ven alterados, modificando las propiedades ópticas, eléctricas y termodinámicas de los materiales.

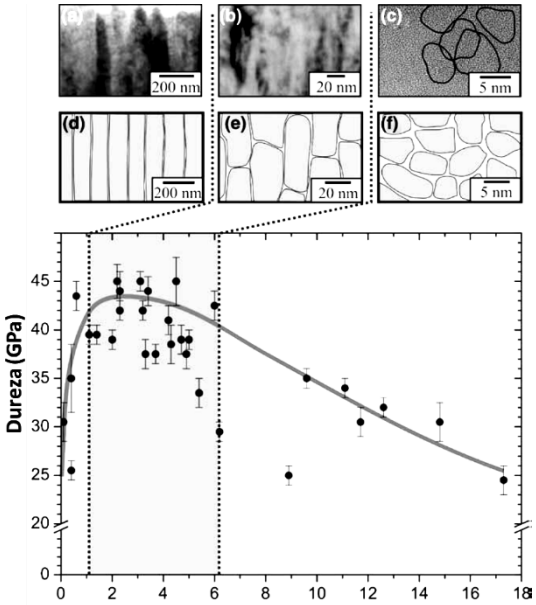


Figura 1.5 *Análisis de la microestructura a diferentes contenidos de silicio [23].*

Un tercer factor adicional para la obtención de recubrimientos superhard fue estudiada por Florian Kauffmann y su equipo de trabajo [24], los cuales a partir de mediciones experimentales y por análisis simulado de elementos finitos, sugieren que el análisis de dureza de las dos fases presentes en el recubrimiento TiN/Si_3N_4 no solo dependerá del tamaño de grano de TiN que

confiere la resistencia a la fluencia del material como lo mencionamos anteriormente, si no de su relación de aspecto de los granos. La figura 1.5 muestra esquemáticamente en las imágenes (a)-(f) los resultados obtenidos por los investigadores del análisis de la microestructura estudiada por TEM (Microscopia electrónica de transmisión por sus siglas en ingles), a diferentes contenidos de silicio. Recubrimientos con un contenido de silicio menor al 1% exhiben granos columnares, que se extienden en el espesor del recubrimiento (imágenes a y d). Al incrementar el contenido de silicio del 2% al 6% causa una transición desde la estructura columnar a granos más redondeados, donde el tamaño de grano se redujo significativamente (imágenes b y e). sin embargo, en este rango todos los granos de TiN mantienen una relación de aspecto mayor que 1. Para contenidos de silicio que superan el 7% reportan una disminución en el tamaño de grano y en la relación de aspecto de estos. Como se puede observar en la gráfica presentada en la misma figura que representa la variación de la dureza con el contenido de silicio, Kauffmann y sus colaboradores señalan que la máxima dureza coincide con la región de la microestructura intermedia. A bajas concentraciones de silicio en los recubrimientos, estos tienen una gran relación de aspecto por lo que la dureza del recubrimiento dependerá del límite elástico del nitruro de titanio, al aumentar la concentración de silicio se reduce el tamaño del grano y con él la relación de aspecto de los granos teniendo una mayor resistencia a la fluencia; al mismo tiempo soportan menos carga que antes ya que esta es repartida también en la matriz de nitruro de silicio distribuyendo de manera óptima las cargas entre las dos fases. En el caso en el que la concentración de silicio es alta, causando que los granos de TIN no cedan y la dureza del revestimiento este dominada por la matriz.

Las investigaciones recientes ([23], [24], [25], [26]), obtienen recubrimientos a partir de modificaciones a las técnicas convencionales de PVD como es Sputtering, al igual que estudian

la influencia de las condiciones de depósito en las propiedades de las películas delgadas. En la escuela de ingeniería mecánica de la Universidad de Shandong, China, Li Shipeng y sus colaboradores, estudian el efecto del flujo de nitrógeno en las propiedades tribológicas de los recubrimientos de TiSiN al ser depositados por arco de implantación iónica combinada con sputtering con magnetrón de frecuencia media; la investigación demuestra como la variación del flujo de nitrógeno tiene efectos que desencadenan en el contenido de silicio y la microestructura del recubrimiento. El aumento del flujo de nitrógeno causa una disminución del voltaje en los objetivos de silicio (Los objetivos de silicio empleados se mantuvieron a corriente constante durante todo el depósito), causando una disminución del poder de operación de estos, que tiene como resultado una baja en el contenido final de las películas. La investigación obtuvo un valor máximo de la dureza en un contenido de Si alrededor de 7%.

La obtención de las características microestructurales deseadas para este tipo de nitruros ternarios dependerá de la optimización de las condiciones de depósito, de acuerdo con las variables de cada sistema de depósito [27].

1.3.2. Aplicaciones de los recubrimientos de TiSiN

Como se mencionó en la introducción del presente documento, recientemente la investigación e ingeniería enfocan sus esfuerzos en la producción de materiales que presenten bajas tasas de desgaste y alta resistencia a la corrosión, debido al impacto económico de estos dos fenómenos en las diferentes aplicaciones industriales. Las aplicaciones más generales que presentaremos para los recubrimientos de TiSiN, son ejemplo de cómo la corrosión y el desgaste afectan a disciplinas que podríamos considerar desemejantes.

- ***Aplicaciones en la industria de corte***

Los recubrimientos nanocompuestos con nanocristales incrustados en una matriz amorfa como TiN/Si_3N_4 *han demostrado ser un recubrimiento duro efectivo para condiciones de corte pesado como lo son el mecanizado de alta velocidad, corte en seco y materiales difíciles de mecanizar. La microestructura de estos materiales en menos de una micra de espesor con elevada dureza, excelente estabilidad térmica (alrededor de 1000 °C), permite aumentar significativamente el ciclo de vida de las herramientas y mejorar su ciclo operativo [28], [29]. Sin embargo, las herramientas de corte revestidas con TiSiN carecen de una buena adhesividad y presentan altas tenciones entre la relación revestimiento/sustrato; estas deficiencias encontradas en este recubrimiento han sido mejoradas eficazmente por la adición de Aluminio y Cromo en su composición [30].*

- ***Aplicaciones Biomédicas***

El desgaste y la corrosión también están presentes como mecanismos destructivos que generalmente afectan la vida útil de los implantes ortopédicos como los implantes de rodilla o cadera. En este tipo de articulaciones artificiales se produce desgaste y formación de partículas dañinas que impactan en el desempeño y la salud del portador. Además, cuando las partes metálicas de los implantes son expuestas a los fluidos corporales, se convierten en oxidantes y generan productos de corrosión que al igual que los productos del desgaste, afectan el implante y causan riesgos para la salud [31]. Aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas en la industria biomédica, debido a que exhiben excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y citocompatibilidad, infortunadamente sus propiedades tribológicas son deficientes

para extender su uso como válvulas y anillos de válvulas en bombas ventriculares entre otras aplicaciones clínicas.

La pureza de los materiales manufacturados, bajos coeficientes de fricción, citocompatibilidad y actividad antimicrobiana son algunas de las propiedades evaluadas en los materiales que se emplean en aplicaciones biomédicas. Estudios anteriores indican que la adición de Si incrementa la biocompatibilidad de los materiales [32] y recubrimientos ternarios como el TiSiN genera interés por su resistencia a la corrosión, bajos coeficientes de fricción y excelentes propiedades tribológicas.

Investigaciones recientes de las propiedades Biotribologicas de estos recubrimientos [33] indica que los coeficientes de fricción son muy bajos debido a las propiedades del recubrimiento sumadas a la lubricación de las proteínas séricas, poseen buena adhesividad que ayuda a reducir la respuesta adversa derivada de partículas de desechos de desgaste, por lo que concluyen que los recubrimientos poseen las propiedades deseables para aplicaciones bioclinicas.

Pruebas es vitro de biocompatibilidad en recubrimientos obtenidos por deposición física de vapor [31], señalan la importancia de optimizar las condiciones de depósito de los recubrimientos, para los cuales se obtuvieron resultados que demuestran excelente adherencia y viabilidad, diferenciación osteoblástica y poseer buena resistencia bacteriana. Por lo tanto, consideran que el TiSiN posee la morfología de superficie deseable para la modificación de implantes ortopédicos.

CAPITULO 2

DISEÑO EXPERIMENTAL, TRATAMIENTO DE SUSTRATOS Y OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO TiSiN

En el presente capitulo describe, como se definieron las condiciones de trabajo y las consideraciones que se establecieron para fijar el diseño experimental empleado para la obtención de las películas delgadas de TiSiN. También se exponen las condiciones a las que se realizaron los análisis de caracterización y desempeño de los recubrimientos.

2.1. *Diseño experimental*

Para determinar un experimento que nos permita observar el efecto que tienen los cambios en una o más variables de respuesta, el diseño estadístico de experimentos (DOE por sus siglas en ingles), es un procedimiento eficiente para planificar experimentos de forma que los datos obtenidos puedan analizarse para obtener conclusiones válidas y objetivas [34], [35], [27].

2.1.1. *DOE aplicado a producción de recubrimientos*

En un proceso DOE es común emplear un modelo de proceso conocido como "caja negra" con varios factores de entrada que pueden ser discretos o continuos y los cuales son determinados y controlados por el experimentador y una o varias respuestas de salida medibles. Los datos experimentales se utilizan para derivar un modelo empírico es decir de aproximación que supedita las salidas con las variables de entrada. A menudo, el experimento debe tener en cuenta una serie de factores no controlados que pueden ser discretos como la temperatura contenido de oxígeno en la cámara de sputtering.

La figura 2.1. Ilustra un esquema de un proceso típico con entradas controladas, salidas, factores discretos no controlados y factores continuos no controlados.

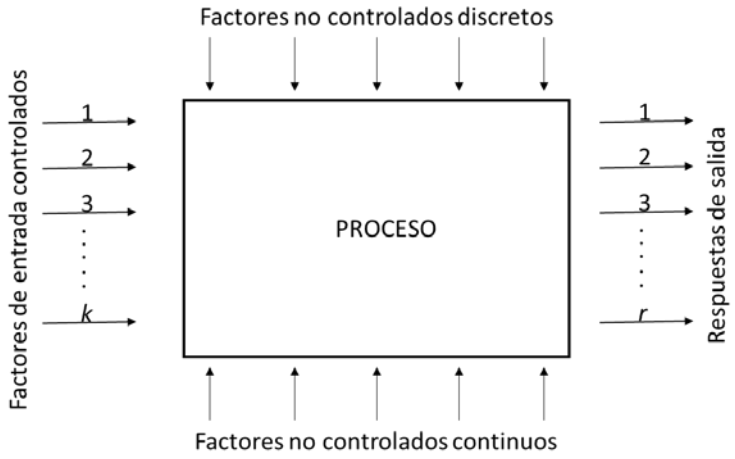


Figura 2.1 *Esquema del modelo de proceso de una "caja negra" DOE*

Para la comprensión del diseño experimental es necesario realizar algunas definiciones como:

a. *Respuesta: Es el nombre genérico que se da a la característica estudiada; en este trabajo estudiaremos el comportamiento de la concentración de silicio en los recubrimientos de TiSiN, debido a que esta desencadenara en las diferentes propiedades físicas y químicas de los recubrimientos, que serán discutidas posteriormente.*

b. *Factores (k): Se designa de esta forma a las variables que se consideran pueden afectar a la respuesta. Variables, que una vez definidas serán incluidas en el plan de experimentación.*

   Para determinar el número de variables, dependeremos de los grados de libertad, los cuales permitirán modificar el diseño original de la cámara de sputtering empleada para la fabricación de los recubrimientos (como el contenido de nitrógeno, contenido de silicio en el target, temperatura del depósito, presiones base, presión de trabajo, potencia de la

descarga y tiempo de descarga). Posteriormente apoyado en una revisión bibliográfica se determinará el impacto de cada una de las variables con el fin de seleccionar los factores a empelar en el presente estudio.

c. *Niveles (A): Son los valores que toma un factor en un determinado experimento. Se ha determinado que en la presente investigación evaluaremos tres niveles (Nivel bajo, nivel intermedio y nivel alto.)*

d. *Grado de fraccionamiento (p)*

2.1.2. Objetivo de emplear un DOE

Se fija como objetivo principal de la aplicación de un modelo DOE en este trabajo de investigación, determinar la influencia de diferentes variables de depósito en la obtención de recubrimientos de TiSiN que permitan establecer las condiciones en que se maximicen diferentes propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión. Además, determinar si existe un factor a priori en presencia y/o a pesar de la existencia de los demás factores seleccionados, que sea significativo en la respuesta para los diferentes niveles de este factor.

2.1.3. Selección de los factores K del experimento

En literatura es común encontrar estudios dedicados a determinar la influencia de algunos de los parámetros de depósito en algunas de las propiedades de los recubrimientos. En la siguiente tabla se presentarán una serie de artículos dedicados a determinar la influencia una variable de depósito en la o las propiedades finales del recubrimiento y se presentarán los resultados más significativos, para cada caso.

Tabla 2.1 Publicaciones que relacionan variables de depósito, con las propiedades finales de los recubrimientos.

Titulo	Descripción	Conclusiones
Influence of Si content on Nano-structured Ti–Si–N films coated by pulsed-d.c. plasma enhanced CVD [36]	*Empleando una técnica de CVD se determinó el efecto en la nanodureza de los recubrimientos. Se realizó una variación de 0 a 40% del contenido de silicio.*	*Al aumentar la cantidad de Si en las películas la nanodureza aumenta a hasta un máximo de 13% (55 GPa), por encima de este valor la dureza disminuye rápidamente.*
Effect of nitrogen flowrates on properties of TiSiN coatings deposited by arc ion plating combining with médium-frequency magnetrón sputtering. [25]	*Bajo los parámetros de depósito descritos en el documento se obtuvieron recubrimientos a diferentes flujos de nitrógeno (100 sccm, 140 sccm, 180 sccm, 220 sccm).*	*1.Al incrementar el flujo de nitrógeno, aumenta la cantidad de Si, obteniendo un máximo de dureza de 39 GPa, al continuar aumentando el contenido de silicio la dureza tiende a disminuir.* *2.El aumento en el flujo de nitrógeno causa una disminución en el coeficiente de fricción y cambio en el mecanismo de desgaste*
Influence of bias voltages on the structure and wear properties of TiSiN coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation. [26]	*Fijados los parámetros de depósito, se obtuvieron recubrimientos a diferente voltaje de bias en el sustrato (-20, -50, -80, -120, -150, -180, -210)*	*La variación de la dureza del recubrimiento de TiSiN esa en el rango de 25 a 37 GPa, a medida que incremento el voltaje de bias.*
Influence of the negative bias in ion plating on the microstructural and tribological performances of Ti–Si–N coatings in seawater. [37]	*Se obtuvieron recubrimientos de TiSiN por implantación de multiarco iónico a diferentes voltajes negativos de bias (en un rango de 10 a 40 V)*	*La dureza de los recubrimientos aumento de 39 a 47 GPa al aumentar el voltaje de bias del sustrato. El recubrimiento depositado a 10 V muestra las mejores propiedades tribológicas en ambiente de agua salada, debido a que al aumentar el voltaje aumenta el coeficiente de fricción.*
Influence of Si content on the wettability and corrosion resistance of nanocomposite TiSiN films deposited by pulsed-DC PACVD. [38]	*Se incrementó el contenido de Si en los recubrimientos de TiSiN de 0 % a 24,7 %, empleando deposición química de vapor, asistida con plasma.*	*Los resultados muestran que al incrementar el contenido de Si el ángulo de contacto de agua/película se redujo de 82,2º a 47,5º. El recubrimiento con 12,1 % de Si presento la mejor resistencia a la corrosión.*

Como se observa en la tabla 2.1 las diferentes características de los recubrimientos obtenidos anteriormente, un común denominador es la concentración de silicio en los recubrimientos, por lo que por medio de este diseño experimental se evaluara como la concentración de silicio influye en las diferentes propiedades de las películas obtenidas.

Se determinó que para el objetivo de este estudio los factores a considerar son:

a. *Distancia del blanco al sustrato*
b. *Potencia de la descarga*
c. *Contenido de N_2 en la cámara de reacción*
d. *Contenido de silicio (láminas de silicio), sobre la superficie del blanco*

2.1.4. Selección del diseño experimental

La elección de un diseño experimental adecuado, dentro de los diversos tipos que existen, depende de la cantidad de recursos disponibles y del grado de control sobre las variables que se desean emplear en un experimento. De acuerdo con el Engineering Handbook Statistics [39] la siguiente tabla brinda una pauta de selección de un diseño experimental.

Tabla 2.2 *Selección del diseño experimental [39]*

Numero de factores	Objetivo comparativo	Objetivo de detección
1	Diseño completamente aleatorizado de 1 factor	-
2-abr	Diseño de bloques aleatorizados	Factorial completo o fraccionario
5 o mas	Diseño de bloques aleatorizados	Factorial Fraccional o Plackett Burman

Un diseño factorial completo requiere de una gran cantidad de ejecuciones lo que lo hace poco práctico para una investigación y su posterior análisis de datos, incluso si el número de factores k es pequeño para un factorial completo puede volverse muy grande rápidamente como por ejemplo para nuestra investigación proponemos estudiar cuatro factores a tres niveles cada uno lo que requeriría de 3^4=81 corridas diferentes. La solución al problema como sugiere la tabla 2.2 es usar solo una fracción de las ejecuciones especificadas por el diseño factorial completo. Taguchi [34], construyo un conjunto de pautas para experimentos basado en un conjunto especial de matrices llamadas matrices ortogonales, las cuales estipulan la forma de llevar a cabo la mínima cantidad de experimentos capaces de proporcionar la cantidad de información completa de todos los factores que afectan el parámetro de rendimiento.

Para nuestro caso específico de cuatro factores independientes teniendo tres niveles de factor establecidos, se podrán estudiar de acuerdo a un modelo de arreglo ortogonal tipo 3^{4-2} o también conocido como arreglo ortogonal L_9. La matriz ortogonal L_9 está representada en la tabla 2.3 donde se muestran cada uno de los nueve experimentos a realizar y la combinación de valores de nivel.

Este modelo estadístico basado en el arreglo ortogonal L_9 de Taguchi, se ha aplicado con éxito para la optimización de procesos en ingeniería desde la investigación, por ejemplo ha sido empleado en la selección de parámetros de sinterizado de ferrita de estroncio para obtener las propiedades magnéticas optimas de este material [35], también ha sido empleado en la optimización del proceso de deposición de nitruros de titanio TiN y nitruros de zirconio por métodos de Sputtering [27].

Tabla 2.3 Disposición de una matriz ortogonal L_9 $3^{(4-2)}$ para la obtención de recubrimientos de TiSiN por Sputtering reactivo

Numero de experimentos*	***Variables independientes***				***Variable dependiente***
# Observación	*Potencia de la descarga*	*Distancia del blanco al sustrato*	*Contenido de silicio en el blanco***	*Contenido de nitrógeno en la cámara*	*Contenido de silicio final****
1	1	1	1	1	% Si -1
2	1	2	2	2	% Si -2
3	1	3	3	3	% Si -3
4	2	1	2	3	% Si -4
5	2	2	3	1	% Si -5
6	2	3	1	2	% Si -6
7	3	1	3	2	% Si -7
8	3	2	1	3	% Si -8
9	3	3	2	1	% Si -9

**Número de observaciones para una repetición*

*** Contenido en láminas de silicio sobre el blanco de Titanio*

**** Contenido de silicio en los recubrimientos finales de TiSiN*

Los valores que toma cada uno de los niveles en la tabla son una representación de cada uno de los factores, siendo 1 el nivel más bajo, 2 el nivel intermedio y 3 el nivel más alto. De acuerdo a la caracterización que se realizó al equipo antes de iniciar los experimentos se determinó cada uno de los niveles a evaluar, los cuales se describen en la tabla 2.4. El experimento se realizará por triplicado, es decir se obtendrán 27 experimentos, con el objetivo de realizar el respectivo análisis de datos por medio de ANOVA, determinando la contribución de cada uno de los parámetros de depósito en la concentración final de silicio de los recubrimientos de TiSiN.

Tabla 2.4 *Valores establecidos para cada nivel de acuerdo con los diferentes factores.*

Descripción de las variables	*Potencia de Descarga*	*Distancia del blanco al sustrato*	*Cuadros de silicio dispuestos en el blanco*	*Contenido de nitrógeno en la cámara*
Nivel 1	130	40	2	35
Nivel 2	150	45	3	40
Nivel 3	170	50	4	45

La anterior matriz (tabla 2.3), tiene las siguientes propiedades especiales que reducen la cantidad de experimentos que se deben realizar:

a. *La columna correspondiente a cada variable independiente de la anterior tabla posee una combinación de las configuraciones de nivel. Los ajustes de nivel aparecen igual cantidad de veces en cada variable. A esto se le denomina equilibrio de matrices ortogonales.*
b. *Todos los valores de nivel establecidos en la tabla 2.4 serán empleados para los experimentos.*
c. *La secuencia de los valores de nivel para realizar cada uno de los experimentos no se deberá cambiar. La razón de esto es que la matriz de cada columna de factores es mutuamente ortogonal a cualquier otra columna de valores de nivel.*

El método Taguchi es indiferente a la variación en las condiciones ambientales y otros factores de ruido [27].

2.2. *Desarrollo experimental*

En ese apartado describiremos los detalles del proceso experimental, la obtención de los recubrimientos, las técnicas de caracterización y los ensayos empleados para determinar y comprender el comportamiento a la corrosión y al desgaste. En la figura 2.2 se muestra un diagrama de flujo que describe en general el transcurso de la investigación.

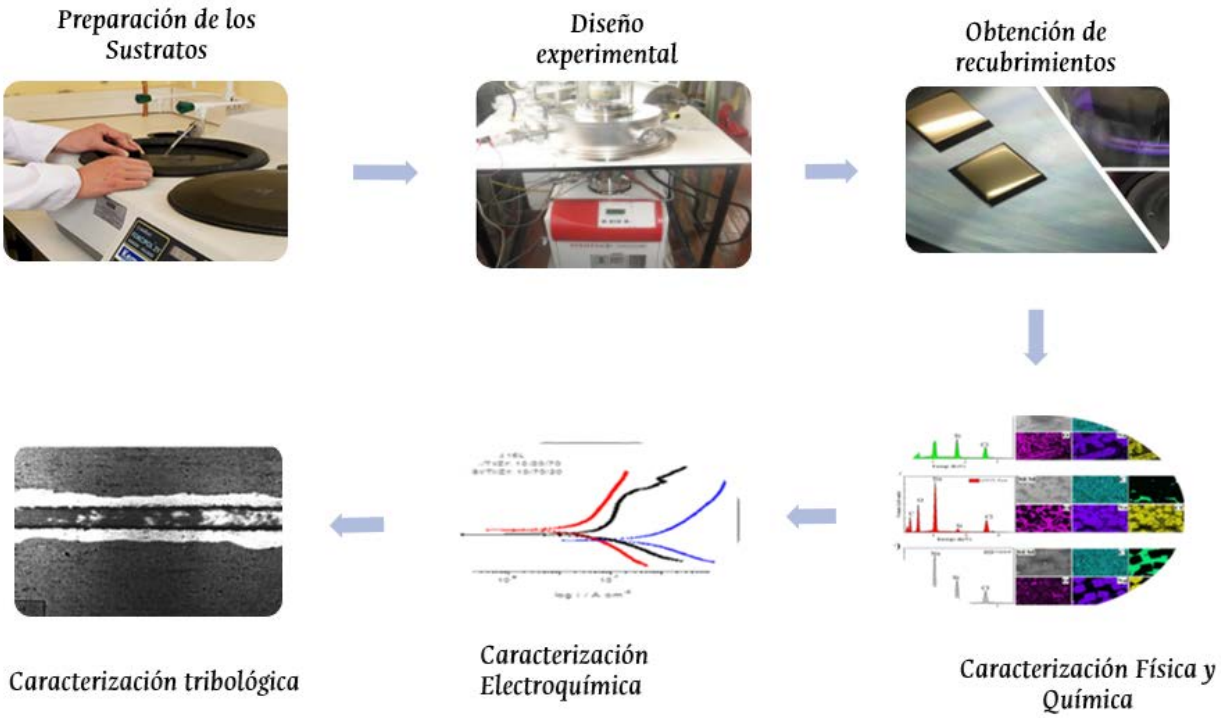


Figura 2.2 *Diagrama de flujo del transcurso de la obtención y análisis de los recubrimientos de TiSiN.*

2.2.1. *Preparación de los sustratos*

Se adquirió una lámina de acero inoxidable 316 L de 1/8 de pulgada como espesor, de la cual se obtuvieron laminas cuadradas de 10 mm x 10 mm por medio de corte plasma que permite mantener las propiedades del acero; estas probetas fueron empleadas como sustrato en los

recubrimientos. Las probetas se sometieron a un proceso de pulido empleando lijas de diferentes tamaños de grano (de 200 a 2000), finalmente se emplea alúmina de 6 μm y paño de mecha larga hasta obtener brillo espejo.

Para disponer de los sustratos es necesario garantizar una buena limpieza de la superficie, evitando problemas de adherencia causados por impurezas de sustancias inorgánicas y orgánicas provenientes de los procesos anteriores. Por lo tanto, se realizó la limpieza de los sustratos previamente al proceso de depósito, inicialmente se efectuó un lavado con jabón neutro y agua desionizada, posteriormente se sometieron a limpieza en ultrasonido, al sonicar las probetas sumergidas en isopropanol y acetona durante 10 minutos en cada solvente. Finalmente se realiza un secado de las probetas en un horno al vacío a 150 ºC.

Los sustratos fueron empleados en los ensayos de caracterización y pruebas de desempeño, con el propósito de evaluar en comparativa los resultados obtenidos en los recubrimientos.

2.2.2. Operación del Sputtering y obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos se elaboraron en el laboratorio de películas delgadas y nano-fotónica perteneciente a la Pontificia Universidad Javeriana. Se dispuso de un Sputtering con Magnetrón Desbalanceado que se muestra en la figura 2.3. El Sputtering está equipado de una bomba de vacío Pfeiffer HI Cube, una cámara de acero inoxidable y cámara de vidrio que aloja el ánodo y cátodo a una distancia ajustable.

El sistema de vacío está compuesto por una bomba turbo molecular con sensores de cátodo frio y full range. Los gases en la cámara son mezclados en un tanque dosificador, el contenido de nitrógeno se varió en cada uno de los ensayos a partir de la ley de presiones parciales.

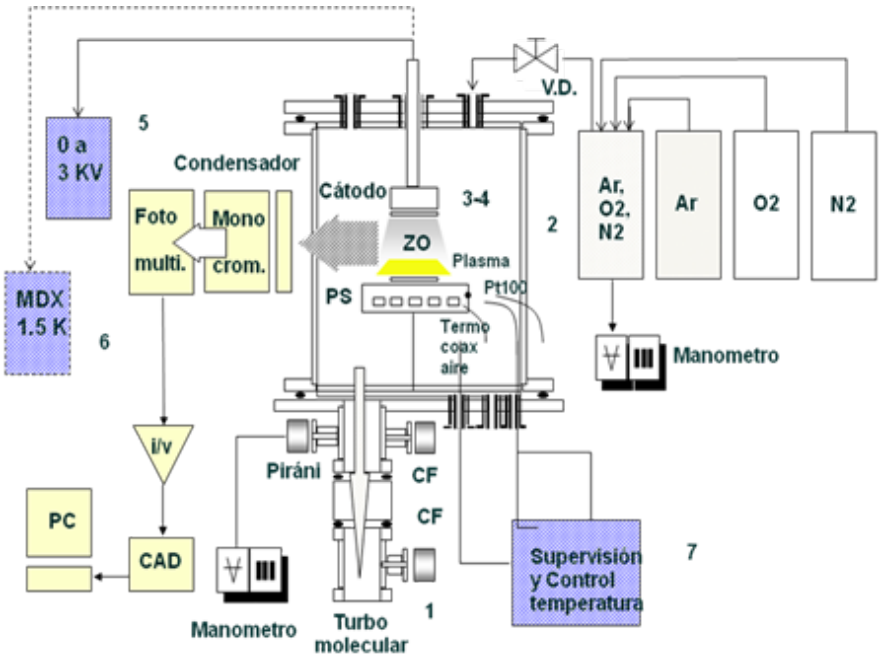


Figura 2.3 *Diagrama del Sistema de Sputterig de magnetrón desbalanceado, empleado en la fabricación de los recubrimientos.*

Los componentes que son observados en la figura 2.3, para el sistema de sputtering de magnetrón desbalanceado son:

1. *Bomba de Vacío HI Cube, TM Pro 700, pentaLine pFeiffer.*
2. *Estación para el crecimiento de películas*
    a. *Cámara cilíndrica de vidrio*
    b. *Tanque de gases de argón, oxígeno y nitrógeno*
    c. *Tanque dosificador*
3. *Magnetrón de 3 pulgadas MAK Sputter Source L600A01*
4. *Blanco de titanio de 3 pulgadas*
5. *Fuente de alto voltaje D.C. (3kV)*

6. *Fuente para magnetrón: ADVANCE ENERGY MDX 1.5K más transformador para suministro de 120 V a.c.*
7. *Sistema de medición de presiones y temperaturas.*

El cátodo está conformado por un blanco de Ti con un grado de pureza de 99,999% y un diámetro de 3 pulgadas. Sobre el cátodo también se ubicaron los diferentes cuadros de silicio de 5 mm x 5 mm, en las geometrías mostradas en la figura 2.4 para cada caso, los cuadros de silicio fueron fijados al blanco de titanio con pintura de plata, se realizó una limpieza cada vez que fue necesario cambiar de configuración, por medio de una descarga y verificando visualmente el estado de este.

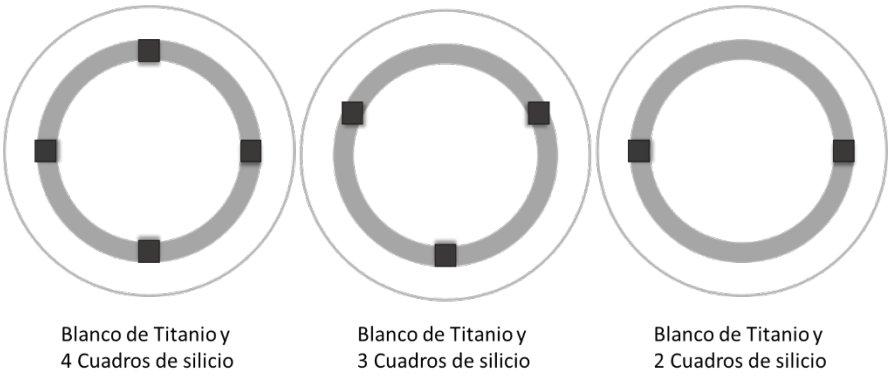


Figura 2.4 *Distribución de las obleas de silicio sobre el sustrato de titanio (cuadrados negros), sobre la zona de mayor pulverización (Zona gris).*

Detrás del blanco se encuentra ubicado un imán desbalanceado que es capaz de producir un campo magnético entre 0,01 y 0,1 Tesla. Una fuente ADVANCE ENERGY MDX 1.5K que produce una tensión máxima de 1 Kv y un transformador para suministro de 120V a.c. El proceso es manejado manualmente, para el cual se estableció la presión de trabajo optima en la cámara a la potencia y corriente que se realiza la descarga, durante el tiempo que dura el proceso

de formación de la película se registra las mediciones el comportamiento de la corriente y el voltaje.

Las condiciones a las que se obtuvieron cada uno de los recubrimientos está resumido en la tabla 2.4.

2.2.3. Caracterización de los recubrimientos

Para determinar la estructura del recubrimiento y las fases presentes se realizó un ensayo de difracción de rayos x empleando X-PerPro Panalytical en modo Bragg- Bretano, las mediciones se realizaron con la línea monocromática Kα del cobre (λ=1,54 Å), intensidad de corriente de 40 mA y diferencia de potencial de 45 kV. El barrido se realizó en un intervalo de 30 a 80 con avance de 0.02º en modo continuo.

La caracterización química elemental se realizó empleando espectroscopia de energía dispersiva en un equipo Phenom ProX- Phenom World, empleando para determinar el porcentaje en contenido en peso y porcentaje en contenido atómico de los recubrimientos. Además, se empleó para realizar mapeos elementales.

2.2.4. Comportamiento electroquímico

La determinación el comportamiento electroquímico de los recubrimientos se llevaron a cabo empleando un potenciostato Gamry 600, equipado con un sistema de tres electrodos a temperatura ambiente. Las probetas ensayadas fueron acopladas en celdas diseñadas para este propósito, que permiten que el área analizada de la muestra sea de 0,1735 cm^2. En este sistema electroquímico la probeta de interés hace de electrodo de trabajo, se emplea un electrodo de carbono como electrodo de conteo, mientras que un electrodo de calomel fue empleado como

electrodo de referencia. Los ensayos fueron realizados en una solución de NaCl de al 3,5 % en peso. Previo al inicio de cada ensayo, el potencial de corrosión se estableció durante 30 minutos en la solución salina. Posteriormente se procede a realizar el ensayo de conducción potenciodinamica, con un potencial inicial de 300 mV debajo del potencial de circuito abierto, con un intervalo de escaneo de 0,5 mV/s.

La misma celda fue empleada para el análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un intervalo de frecuencias entre 0,01 a 100 KHz. Se realizaron mediciones en intervalos de 24 horas durante 3 días, manteniendo las probetas ensayadas sumergidas en solución salina.

Los resultados obtenidos en cada uno de los análisis fueron evaluados empleando el software Gamry Echem Analist (Version 6.33), para determinar los resultados de la aproximación de las curvas Tafel, al igual que en análisis de circuito equivalente en EIS.

2.2.5. Comportamiento Tribológico

Se determinó la adherencia de los recubrimientos de nitruro de titanio con diferentes adiciones de silicio empleando la norma ASTM C1624, empleando el equipo CSM Revestest Xpress Scrratch Tester equipado con un indentador Rocwell C 200 μm. La fuerza aplicada fue en modo progresivo desde una precarga de 5 N hasta un máximo de carga de 30 N, una longitud de rayado de 8 mm, velocidad de rayado de 10 mm/min y una tasa de carga de 100 N/m.

El comportamiento de los recubrimientos frente al desgaste se realizó siguiendo la norma ASTM G99, con el empleo de un tribómetro CETR-UMT-2-110. En el ensayo se empleó una esfera de alúmina de 1,95mm de radio, una carga de 1N a una velocidad de 50 mm/s durante un tiempo de 20 s.

CAPITULO 3

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN)

En el presente capítulo, se enseñarán los resultados obtenidos mediante las técnicas de análisis de SEM/EDS y DRX. Los resultados de las micrografías, composición elemental y acompañados de la información que aportan los difractogramas, nos permiten realizar un análisis de la influencia del contenido de silicio obtenido para cada recubrimiento, en la microestructura que presento cada uno de estos.

3.1. *Caracterización Química mediante SEM/EDS*

Se determinó la composición química de cada uno de los recubrimientos empleando la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Esta técnica nos permite realizar análisis elemental cualitativo y semicuantitativo por medio de dos modalidades de análisis. En principio se realizó un análisis cualitativo de la superficie de los recubrimientos como se muestra en la figura 3.1 por medio de mapeo elemental, la micrografía (a) corresponde al área analizada de la película en la que podemos observar la distribución de nitrógeno, titanio y silicio en las micrografías (b), (c) y (d) respectivamente. La composición y la distribución uniforme de los mismos son los esperados en la producción de este tipo de recubrimientos.

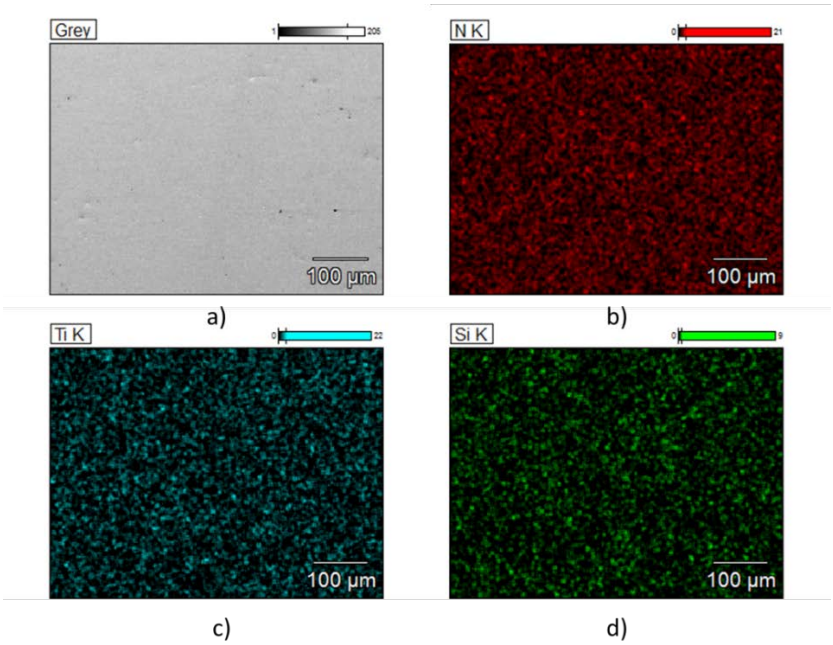
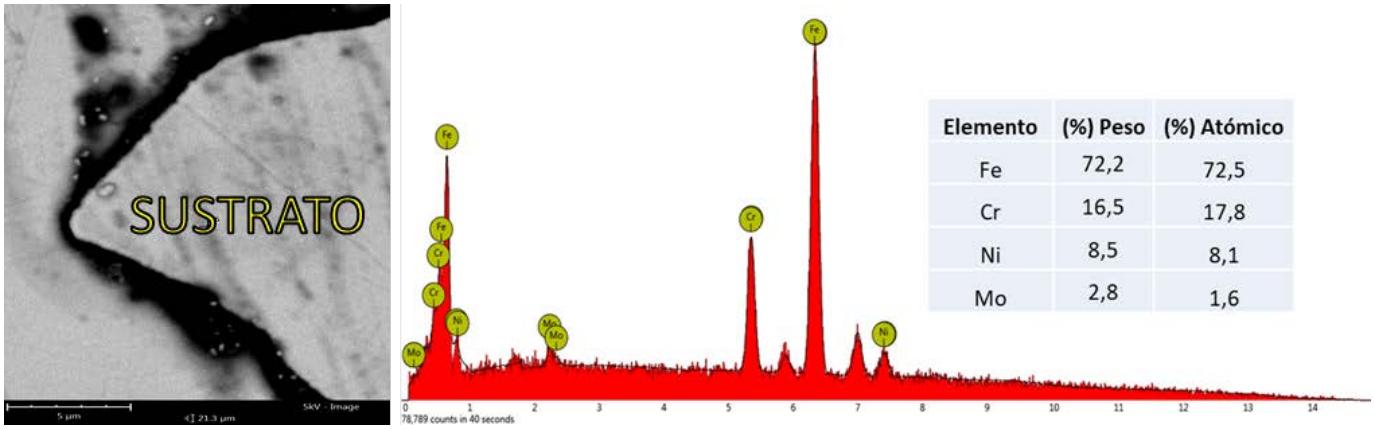


Figura 3.1 *Micrografías obtenidas en SEM/EDS. a) área de película analizada, b), c) y d) corresponden a la distribución elemental de N, Ti y Si respectivamente para el recubrimiento R-4.*

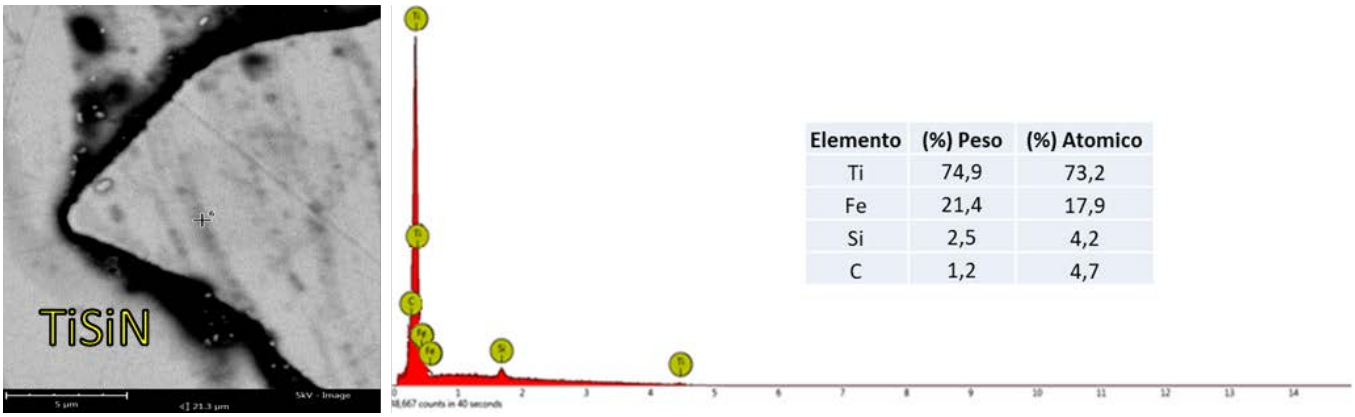
En EDS se bombardea la muestra con electrones, haciendo que se emitan rayos X cuya energía es característica de acuerdo con la transición energética que ocurra para cada elemento, de esta manera es posible adquirir espectros que muestran picos con corrimientos de energía de acuerdo a la composición química elemental presente en la muestra, siendo la intensidad una proporcionalidad de la concentración detectada de cada elemento. Sin embargo dada la composición química elemental de los recubrimientos fabricados en este trabajo (Titanio, Silicio, Nitrógeno), se dificulta determinar la cantidad de Nitrógeno por medio de este análisis, debido a que la transición observable (Kα= 0,392 keV), se ve solapada con la transición del Titanio presente en los espectros (Lα=0,452 keV) a causa de la imposibilidad instrumental de resolver los picos [40].

En las figuras 3.2 y 3.3 se presenta una misma micrografía donde se puede observar un escalón realizado adrede en la obtención del recubrimiento, en el cual se distinguen dos zonas, una pertenece al sustrato de acero inoxidable 316 L y la segunda a la película de TiSiN depositado. La figura 3.2 corresponde al análisis EDS en la zona del sustrato y donde se presentan los resultados del análisis de la composición elemental que coinciden con los reportados en literatura para este tipo de material, discutido en un capítulo previo. La figura 3.3 corresponde al análisis EDS en la zona de depósito del recubrimiento, se puede observar la presencia de elementos como titanio y silicio, propios de la película de nuestro interés, la presencia de hierro es debido a que es el constituyente mayoritario en el sustrato, por el contrario el bajo porcentaje de carbono no es un valor representativo del análisis debido al error inherente a la cuantificación de este elemento (Ver resultados del análisis de EDS para cada muestra en anexo A).



Elemento	(%) Peso	(%) Atómico
Fe	72,2	72,5
Cr	16,5	17,8
Ni	8,5	8,1
Mo	2,8	1,6

Figura 3.2 *Micrografía que señala zona de análisis de EDS sobre el sustrato*



Elemento	(%) Peso	(%) Atomico
Ti	74,9	73,2
Fe	21,4	17,9
Si	2,5	4,2
C	1,2	4,7

Figura 3.3 *Micrografía que señala zona de análisis de EDS sobre el recubrimiento de TiSiN*

Podemos observar en las tablas 3.1 y 3.2 el resumen la composición química elemental analizada por medio de la técnica EDS, en porcentaje en peso y porcentaje atómico respectivamente para la primera repetición del diseño experimental ortogonal para la obtención de recubrimientos de TiSiN presentado en la tabla 2.3. Además de confirmar la presencia de los elementos de interés en la producción de las películas delgadas, se evidencia un cambio en el porcentaje de silicio presente en cada recubrimiento.

Tabla 3.1 Composición química elemental en porcentaje en peso para cada recubrimiento por análisis de EDS (ND=No detectado).

% Peso	Observación								
Elemento	**# 1**	**# 2**	**# 3**	**# 4**	**# 5**	**# 6**	**# 7**	**# 8**	**# 9**
Ti	82,3	87,7	88,6	83,5	94,9	74,9	89,7	75,3	92,6
Fe	12,4	ND	ND	11,8	ND	21,4	ND	17,3	ND
Si	2,1	9,3	11,4	3,4	3,2	2,5	10,3	7,4	4,9
Cr	3,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	ND	3	ND	1,3	1,9	1,2	ND	ND	2,5

Tabla 3.2 Composición química elemental en porcentaje atómico para cada recubrimiento por análisis de EDS (ND=No detectado).

% Peso	*Observación*								
Elemento	*# 1*	*# 2*	*# 3*	*# 4*	*# 5*	*# 6*	*# 7*	*# 8*	*# 9*
Ti	82,7	75,9	82	79,8	87,6	73,2	83,6	73,3	83,5
Fe	10,7	ND	ND	9,7	ND	17,9	ND	14,4	ND
Si	3,6	13,7	18,0	5,5	5,0	4,2	16,4	12,3	7,5
Cr	3,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	ND	10,4	ND	5,0	7,4	4,7	ND	ND	9,0

Considerando la aleatoriedad de los resultados obtenidos podemos sospechar de la influencia de las diferentes variables empleadas en las condiciones de depósito sobre la concentración de silicio en los recubrimientos finales. Teniendo en cuenta que este parámetro de salida es de gran importancia en el desempeño de las diferentes propiedades que se evaluaran en el desarrollo de este trabajo, los resultados de tres repeticiones del diseño experimental presentado en la tabla 2.3, se analizaron estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA) y se calcularon los coeficientes de significancia de cada una de las variables por medio de "Statistical and data analysis solution" XLSTAT [41], la cual es un software estadístico para experimentación, análisis e interpretación de datos a nivel científico [42].

La tabla 3.3 resume los diferentes contenidos de silicio en los recubrimientos de TiSiN en 27 observaciones de acuerdo con el diseño experimental ortogonal L9. En la tabla se presentan cada uno de los niveles para las diferentes variables. Cada una de las repeticiones se realizó de manera aleatoria, pero se presenta en orden para facilitar la observación del diseño experimental.

Tabla 3.3 Contenido de Si en los recubrimientos de TiSiN según el diseño experimental.

# Repetición	Deposito 1	Deposito 2	Deposito 3	Deposito 4	Deposito 5	Deposito 6	Deposito 7	Deposito 8	Deposito 9
1	2,1	2,5	3,2	3,4	4,9	7,4	9,3	10,3	11,4
2	1,6	1,7	2,7	3,6	6	6,9	8,8	10,7	11,8
3	1,5	2,9	3,1	4,1	5,1	8,1	7,4	10,8	11
Promedio	1,7	2,4	3,0	3,7	5,3	7,5	8,5	10,6	11,4
Error	0,3	0,5	0,2	0,3	0,5	0,5	0,8	0,2	0,3

En la tabla 3.4 se resume el análisis estadístico de varianza (ANOVA), la calidad del modelo de regresión lineal se evaluó mediante la determinación de la prueba F de Fisher con un valor de probabilidad muy bajo para el modelo general (P > F < 0.0001) confirmando la robustez del modelo. Además, como se puede observar en la table 3.5 de los resultados estadísticos de bondad de ajuste el coeficiente de correlación es de 0,984 lo que significa que en su mayoría la concentración de silicio depende del efecto individual de las variables.

Tabla 3.4 Análisis de varianza par la influencia predictiva del modelo acorde con el diseño experimental de producción de recubrimientos de TiSiN

Factor	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Potencia (W)	2	122,162	61,0811	212,8	0
Distancia (mm)	2	6,009	3,0044	10,47	0,001
Obleas Silicio (und)	2	90,602	45,3011	157,82	0
Nitrógeno (%)	2	95,807	47,9033	166,89	0
Error	18	5,167	0,287		
Total	26	319,747			

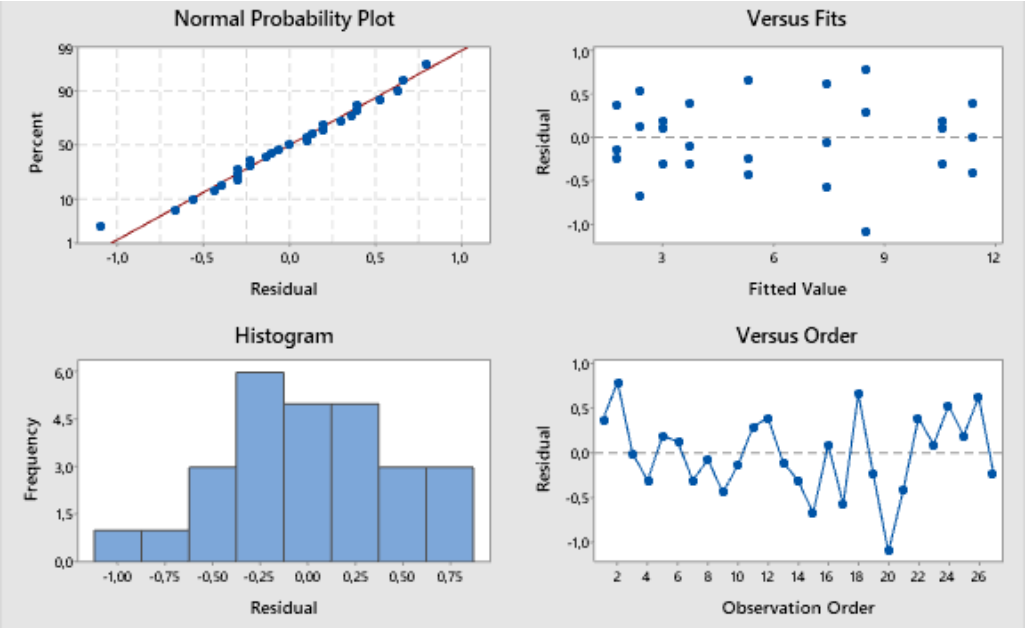


Figura 3.4 *Estadísticos de bondad de ajuste para el modelo acorde con el diseño experimental de producción de recubrimientos de TiSiN*

Los coeficientes estandarizados para el modelo se resumen en la siguiente ecuación que describe el comportamiento de la concentración de silicio en los recubrimientos

% Si en TiSiN = 6,0+1,2(A-1)-3,0(A-2)+1,8(A-3)-0,7(B-1)+0,3(B-2)+0,4(B-3)-2,2(C-1)-0,2(C-2)+2,3(C-3)-2,7(D-1)+1,1(D-2)+1,5(D-3)

Donde,

A, corresponde a la potencia de descarga

B, corresponde a la distancia blanco/sustrato

C, corresponde a la cantidad de láminas de silicio dispuestas en el blanco

D, corresponde a la cantidad de Nitrogeno en el reactor.

Los índices 1, 2 y 3 corresponden a cada uno de los niveles de las anteriores variables.

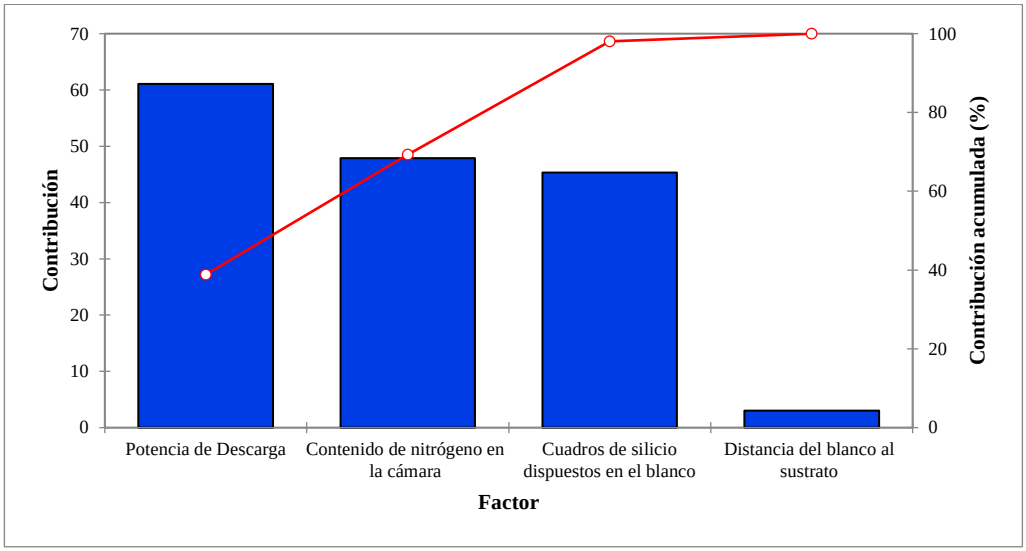


Figura 3.5 *Estimación de los efectos principales de cada variable en la concentración de silicio en los recubrimientos cerámicos de TiSiN*

La influencia de las diferentes variables de depósito en la concentración final se puede representar por medio de un diagrama de Pareto que se enseña en la figura 3,5. La influencia del potencial de descarga es la más importante, esta variable está asociada con el control de la velocidad de pulverización del blanco aumentando la energía del sistema consiguiendo estados metaestables intermedios a la formación de compuestos cerámicos. El contenido de nitrógeno y de silicio durante la descarga determinara la estequiometria final de los recubrimientos por lo que no es un resultado atípico. Finalmente podemos observar que la distancia de Blanco/Sustrato en los intervalos de distancias considerados en el estudio no incide en la concentración final de silicio. La figura 3.5 grafica la contribución acumulada de los factores, por lo que podemos concluir que la potencia y la concentración de Si y N_2 en la cámara de depósito son las variables principales para considerar la obtención de TiSiN en el sistema de Sputtering de magnetrón desbalanceado presentado en la figura 2.3.

Tabla 3.6 Concentración media de Si para los recubrimientos TiSiN.

Recubrimiento	% en peso Si
TiSiN-1	2,4 ± 0,5
TiSiN-2	5,3 ± 0,5
TiSiN-3	8,5 ± 0,8
TiSiN-4	11,4 ± 0,3

De acuerdo con la distribución de las concentraciones de silicio en los recubrimientos y considerando que en algunos casos la concentración es muy cercana, se dividieron en cuartiles para los cuales se centrara la discusión de la determinación de la composición química, microestructura, su comportamiento en medios corrosivos y su desempeño tribológico. La tabla 3,6 resume los recubrimientos que serán evaluados con la concentración media de silicio.

3.2. *DRX y Microestructura de los recubrimientos.*

Se usó DRX para determinar la evolución de la estructura de fase y tamaños de grano en los recubrimientos de TiSiN con diferente contenido de silicio. La figura 3.4 representa los patrones de XRD de los recubrimientos de TiN, TiSiN-1, TiSiN-3 y TiSiN-4 sobre los sustratos de acero inoxidable. El patrón de difracción de TiN nos indica la policristalinidad observada en las direcciones cristalográficas (111) a 2θ~36,8º, (200) a 2θ~42,5º, (220) a 2θ~62,6º, (311) a 2θ~74,2º y (222) a 2θ~78,4º que es típica de recubrimientos depositados por técnicas de alta energía PVD, el material presenta estructura cristalina cúbica centrada en las caras FCC [20], [43], [44]. En el patrón que corresponde a TiSiN-1 se puede observar un pico a un corrimiento 2θ~38,2º correspondiente a la estructura hexagonal del Ti_2N que es frecuente para los recubrimientos con un contenido bajo de silicio, como es el caso [43]. En los recubrimientos con un contenido medio TiSiN-3 y contenido alto TiSiN-4 se observa una disminución de las señales en los difractogramas, que se explica debido a un aumento de la fase amorfa de Si_3N_4 con el aumento del contenido de silicio. En La formación de nanocompositos compuestos de TiN inmiscibles en la fase de Si_3N_4 son descritos por Veprek como microestructuras que poseen propiedades mecánicas y tribológicas mejoradas debido a la ausencia de planos de deslizamiento y la alta densidad de la estructura cristalina [24].

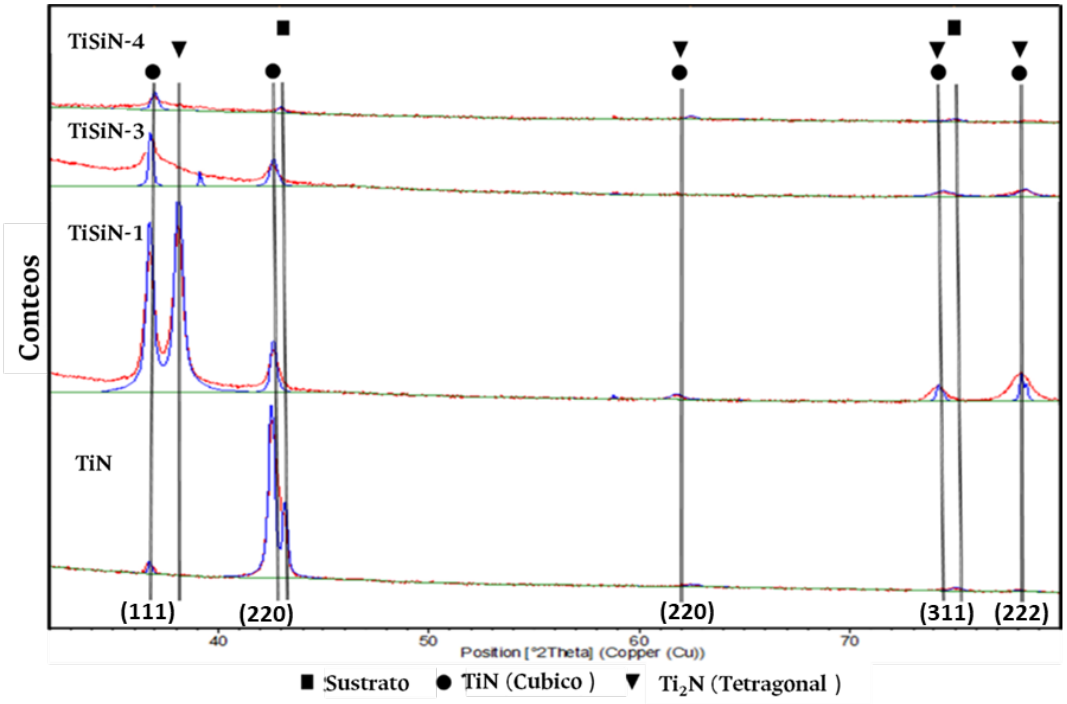


Figura 3.6 *Espectros DRX obtenidos para las películas de TiN, TiSiN-1, TiSiN-3 y TiSiN-4.*

Como es bien sabido el tamaño de grano de los revestimientos se puede estimar a partir del ancho a la altura media del pico (FWHM), empleando la ecuación de Scherer [45], [46]:

$$Tamaño\ de\ grano = \frac{n\lambda}{wCos\ \theta}$$

Donde w es el ancho a la altura media del pico (FWHM), θ denota el ángulo de incidencia, λ indica la longitud de la fuente de radiación para el cobre Kα=0,15406 nm y n es la constante de Scherrer que dependerá de la geometría de los cristales la cual tomara el valor de 1,3 debido a que el crecimiento de los granos es de tipo rectangular [45]. Esta ecuación se basa en la observación de que el ancho del pico es inversamente proporcional al tamaño de grano. Sin embargo, es fuertemente influenciado por las tensiones de la microestructura, que para el caso de los recubrimientos obtenidos por sputtering es alta, por lo tanto, es difícil calcular con

precisión el tamaño de grano, pero se emplea para identificar y evaluar tendencias de la variación del tamaño de grano con el contenido de silicio en los recubrimientos.

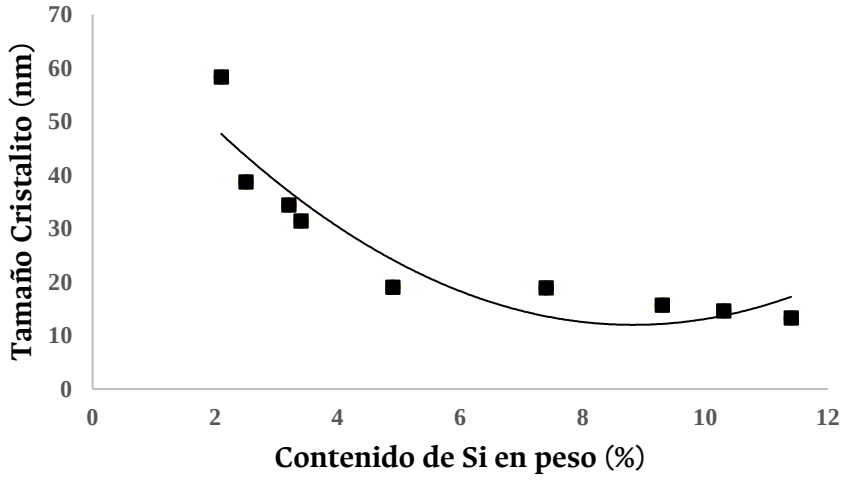


Figura 3.7 *Dependencia del tamaño de grano con el contenido de silicio en los recubrimientos de TiSiN.*

La figura 3.7 nos muestra que el comportamiento del tamaño de grano en los recubrimientos presenta un mínimo en el rango de concentraciones obtenidas. A concentraciones muy bajas de silicio en los recubrimientos la fracción en volumen de la fase de Si_3N_4 es cercana a 1% [24], mientras que el restante corresponde a los granos columnares de TiN. A estas concentraciones de silicio las propiedades microestructurales de los recubrimientos están determinadas por la fase de TiN.

A medida que el contenido de Si aumenta a un valor cercano a 8 %, la fracción de volumen de la fase de Si_3N_4 aumenta hasta un 10 %. Se conduce a la segregación de la fase amorfa Si_3N_4 en el límite de grano de los cristales de TiN, la fase amorfa está unida de forma cohesiva al TiN, lo que permite reducir la porosidad en los límites de grano y por lo tanto dificulta la difusión de átomos de Ti entre granos de nitruro de titanio, favorecido por los fuertes enlaces formados entre

el nitrógeno, silicio y titanio en la superficie del recubrimiento que también dificulta la movilidad atómica [46]. En consecuencia, la fracción de volumen de la fase de TiN disminuye causando una disminución en el tamaño de grano, lo que coincide con el máximo de las microtenciones que se muestran en la figura 3,8.

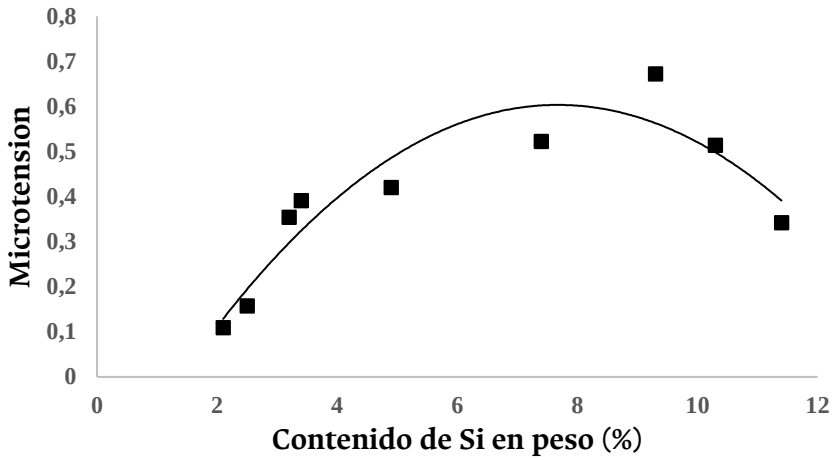


Figura 3.8 *Microtenciones en función del contenido de silicio en los recubrimientos de TiSiN.*

La figura 3.8 enseña el valor calculado de microtenciones por medio de la relación de Williamson-Hall empleando el método de FWHM, en función del contenido de silicio en los recubrimientos el cual presenta un comportamiento similar a los observados para este tipo de recubrimientos al variar el contenido de silicio [46, 18, 36, 47].

A concentraciones mayores de ≈ 8 % predominara la fase amorfa y en consecuencia las propiedades dependerán de la fracción de volumen de la fase de Si_3N_4*. Autores como Florian Kauffmann [24], sugieren la importancia del tamaño de grano en propiedades como la dureza de los recubrimientos; su análisis sugiere que la dureza de los recubrimientos depende de dos*

mecanismos independientes. El primer mecanismo sugiere que entre más pequeños son los granos, más duro será el material. El segundo mecanismo implica que entre mayor sea la relación de aspecto las duro será el compuesto. A bajas concentraciones de Si la dureza dependerá de la resistencia elástica de TiN que varía inversamente con el tamaño de grano, al aumentar la concentración de volumen de silicio los granos de TiN ahora tienen una mayor elasticidad y la carga relativa en los granos de TiN disminuye y la carga relativa en la matriz amorfa aumenta.

CAPITULO 4

RESISTENCIA A LA CORROSION DE LAS PELICULAS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN)

Se valoró la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de TiSiN, sobre sustratos de acero inoxidable 316L a través de las curvas de polarización potenciodinamica y de espectroscopia de impedancia electroquímica en una solución salina constituida por cloruro de sodio al 3% a condiciones ambientales. Se determinó a partir de las curvas de Tafel la intensidad de corrosión, potencial de corrosión, velocidad de corrosión al igual que se calculó la eficiencia de la protección en relación con el contenido de silicio para cada recubrimiento [28] [48]. Se determinó también la resistencia a la polarización y sus componentes al igual que el tamaño de poro para los recubrimientos de nuestro interés a partir del análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión.

4.1. *Polarización potenciodinámica*

En la figura 4.1 se presenta la gráfica del ensayo de polarización potenciodinamica para los recubrimientos de TiN, los recubrimientos de TiSiN-1, TiSiN-2, TiSiN-2 y TiSiN-4 con diferentes contenidos promedio de silicio (2,4 %, 5,3 %, 8,5 %, 11,4 % de Si) y para el acero inoxidable 316 L empleado como sustrato. Se observa la curva típica para el acero inoxidable con un potencial de corrosión de -213,3 mV Vs SCE, una zona de pasivación característica por tener una corriente cuasi constante independiente del voltaje aplicado. Al seguir su comportamiento a potenciales más positivos alcanza la zona de picado, donde la corriente se incrementa manteniendo el voltaje casi invariante [49].

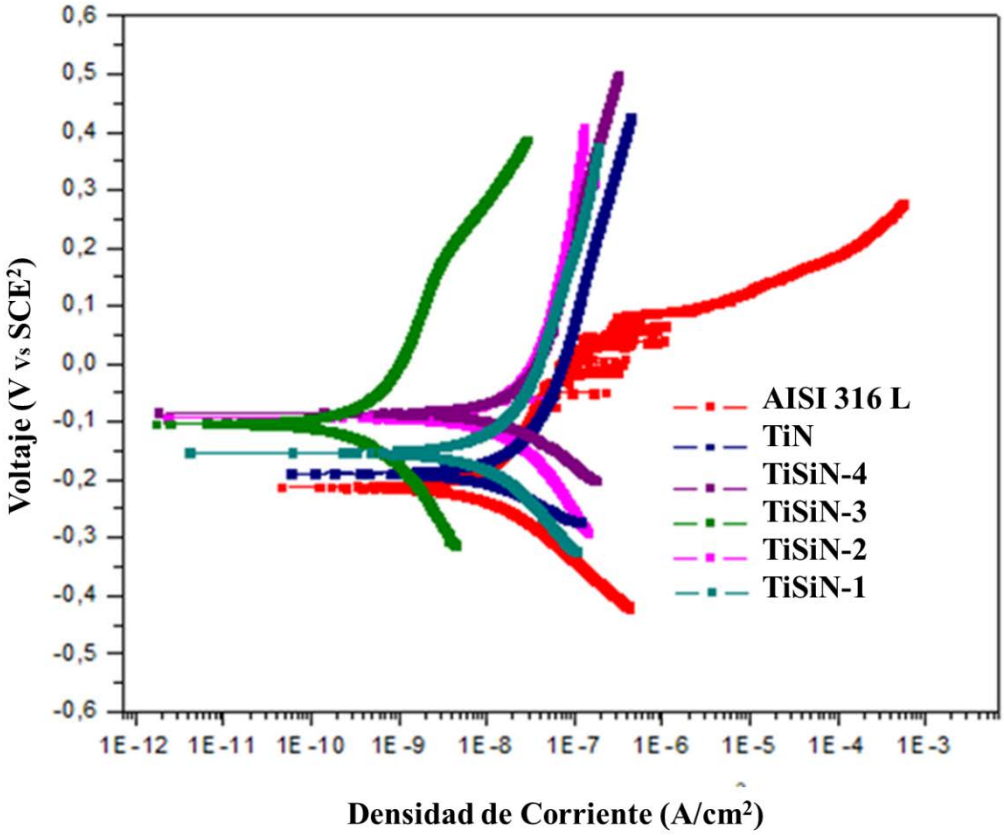


Figura 4.1 *Curvas de polarización potenciodinámica para sustrato de acero inoxidable 316L, Nitruro de titanio y los recubrimientos de TiSiN a cuatro diferentes contenidos de silicio.*

Por otro lado, se encuentra que la respuesta de los recubrimientos indica que los revestimientos de TiSiN exhiben un mejor rendimiento electroquímico que el sustrato de acero inoxidable 316L y el recubrimiento de nitruro de titanio sin adición de silicio. Esto se puede comprobar al observar que el potencial de corrosión de los recubrimientos es más positivo; además sobre el eje horizontal, las curvas de polarización tienen un desplazamiento hacia la izquierda, indicando una menor densidad de corriente en el fenómeno de corrosión con respecto al acero inoxidable [50], [51, 18].

*La tabla 4.1 resume los valores calculados a partir del método de extrapolación de las curvas Tafel, como la pendiente anódica (**β_a**), pendiente catódica (**β_c**), densidad de corrosión (**i_{corr}**), potencial de corrosión (**E_{corr}**) y velocidad de corrosión (**V_{corr}**). Usando estos resultados se determinó la eficiencia de la protección P_e de los recubrimientos mediante la siguiente relación [28], [48]:*

$$P_e(\%) = \left[\left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^{316\,L}}\right)\right] x100$$

Donde i_{corr} y $i_{corr}^{316\,L}$ indican la densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos y del sustrato de acero inoxidable respectivamente. Se puede observar un aumento de la eficiencia a medida que aumenta el porcentaje de silicio en las muestras, concluyendo así, que la introducción de silicio a la composición de TiN puede mejorar de forma protectora el efecto de la corrosión en ambientes acuosos y presencia de cloruros. Este comportamiento se atribuye probablemente a la formación de la fase amorfa de SiN_x. Es bien sabido que los materiales amorfos exhiben una mejor resistencia a la corrosión que los materiales cristalinos, por la ausencia de límites de grano que generan puntos con altos niveles de energía libre propensos a ser corroídos. Otra desventaja de los límites de grano es su capacidad para actuar como canales de transferencia de aniones y cationes presentes en los ambientes acuosos a las superficies metálicas y aumentar su velocidad de corrosión. Por lo tanto, la reducción de los límites de grano mediante la formación de una fase amorfa, que como se discutió en el capítulo 3 se ve favorecida al aumentar la cantidad de silicio en la composición de los recubrimientos aumenta la resistencia a la corrosión.

Tabla 4.1 Parámetros de las curvas de polarización Tafel para diferentes muestras en solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente.

Muestra	*βa (mV vs. SCE/decad)*	*βc (mV vs. SCE/decad)*	*icorr (μA/cm²)*	*Ecorr (mV vs. SCE)*	*Vcorr (mpy)*	*Pe (%)*
Sustrato	*299,3*	*140,1*	*1,64*	*-213*	*0,43*	*0*
TiN	*787*	*212*	*1,61*	*-216*	*0,42*	*1,8*
TiSiN-1	*530,6*	*206,3*	*1,38*	*-239*	*0,36*	*15,9*
TiSiN-2	*910,5*	*220,8*	*1,09*	*-255*	*0,28*	*33,5*
TiSiN-3	*787,8*	*337,6*	*0,11*	*-102*	*0,03*	*93,3*
TiSiN-4	*872,2*	*218,8*	*1,07*	*-255*	*0,28*	*34,8*

Considerando lo anterior se espera que la muestra TiSiN-4 con el mayor contenido de silicio y por ende mayor cantidad de fase amorfa de SiN_x muestre el mejor comportamiento a la corrosión, pero los resultados de las pruebas de polarización revelaron un mejor desempeño en la muestra TiSiN-3. Farid Movassagh y sus colaboradores [38], atribuyen este fenómeno a la reducción del grosor del revestimiento mediante una mayor formación de la fase amorfa, sugiriendo que la resistencia de los recubrimientos duros tales como el TiNbN se ven ampliamente afectados por el espesor y por los defectos estructurales. Debemos tener en cuenta que las variadas condiciones de depósito pueden afectar el crecimiento de las películas.

4.2. *Evaluación de la resistencia a la corrosión empleando Espectroscopia de impedancia electroquímica en la corrosión*

El empleo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica aplicado a fenómenos de corrosión nos permite una descripción de los procesos electroquímicos en las interfaces que

intervienen en los procesos de oxido-reducción que asienten en caracterizar la degradación de los recubrimientos en función del tiempo.

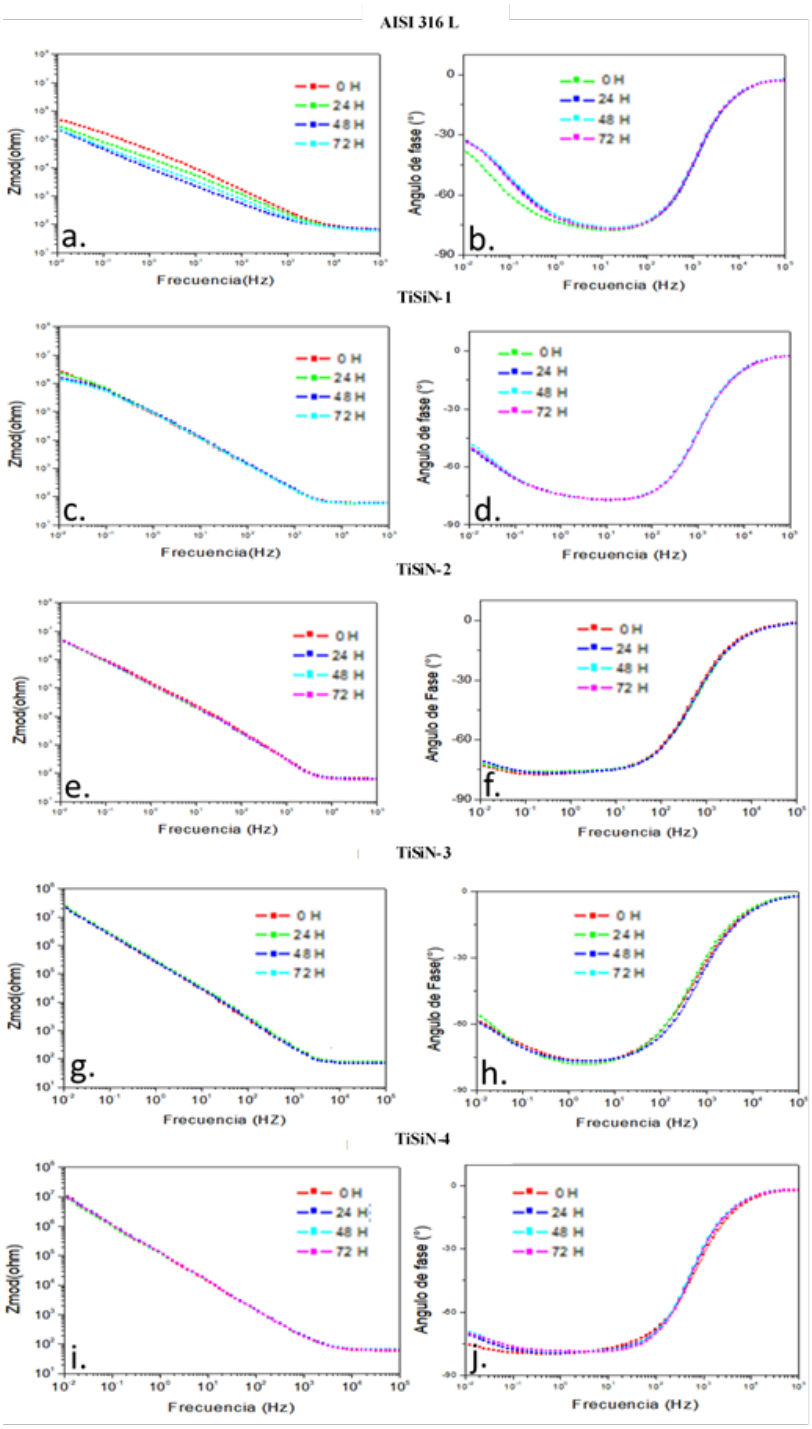


Figura 4.2 Grafica de la evolución en el tiempo del espectro de impedancia para el material base y cuatro recubrimientos con diferente concentración de Silicio.

La columna de la izquierda corresponde a los gráficos del módulo de la impedancia en función del tiempo, la columna de la derecha corresponde a los gráficos de ángulo de fase en función de la frecuencia.

Las pruebas de espectroscopia de impedancia se realizaron durante tres días cada 24 horas, en solución de NaCl al 3% a condiciones de temperatura ambiente. En la figura 4.2 a y b se presentan las gráficas de impedancia y ángulo de fase del acero empleado como sustrato, el cual muestra una disminución en el módulo de impedancia a altas frecuencias a medida que aumenta el tiempo. Este efecto se debe al fenómeno de corrosión en el cual se transfieren productos de la corrosión a la solución, causando una disminución en la resistencia de la solución [51]. Al observar el comportamiento del ángulo de fase se puede distinguir un leve aumento de la respuesta respecto al tiempo de 0 H, indicando una posible pasivación de la superficie del acero atribuido a la formación de óxidos de cromo, metal que está presente en alta proporción en los aceros inoxidables, para generar resistencia a la corrosión [52].

En la figura 4.2 de la c a la j se muestran los resultados de los recubrimientos a medida que aumenta su contenido de silicio, se puede discrepar respecto al comportamiento del acero que su comportamiento no presenta cambios en función del tiempo, lo que nos indica que el recubrimiento ofrece una protección en el periodo del tiempo estudiado. Además, el módulo de impedancia es mayor en un orden de magnitud a bajas frecuencias que el observado para el caso del sustrato, el mayor valor del módulo de impedancia lo presento el recubrimiento con un 8,5 % en contenido de silicio en peso. El ángulo de fase máximo en los recubrimientos tiende a ser más cercano a 90º al aumentar el contenido de silicio lo que significa que su comportamiento es más capacitivo, esto se debe a que al disminuir también el tamaño de grano, la formación de los óxidos de silicio inertes y de baja conductividad ofrecen protección al paso de iones en las porosidades, sumado a este efecto, en la interface sustrato/película las porosidades son ocupadas por la formación de óxidos de cromo que maximizan la protección a la corrosión [52], [53].

4.2.1. Modelo del circuito eléctrico equivalente de los recubrimientos de TiSiN

Los resultados obtenidos de la espectroscopia de impedancia para el sustrato y los diferentes recubrimientos, requieren de la modelización de dichos datos mediante un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, también llamado circuito equivalente. En el presente caso el circuito equivalente que proveo un mejor ajuste es mostrado en la figura 4.3. Este modelo es propuesto por diferentes autores ([48], [54], [47] [28]), como la configuración que describe los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie.

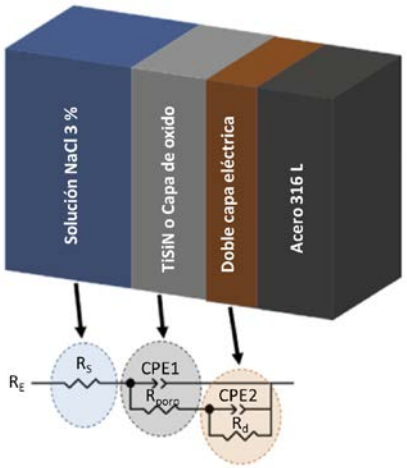


Figura 4.3 *Circuito equivalente de material metálico con recubrimiento en la superficie.*
El circuito está compuesto por el electrodo de referencia (R_E), la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento (R_{pore}), el elemento de fase constante del recubrimiento (CPE1), elemento de fase constante de la doble capa eléctrica entre el sustrato y la solución (CPE2), la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento (R_{ct}) y final mente el electrodo de trabajo (EW). En la tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación del anterior circuito empleando el software Gamry Echem Analist Version 6.33.

Tabla 4.2 Resultados de análisis de circuito eléctrico equivalente a un tiempo de inmersión en solución salina al 3% de 72 horas de acuerdo al contenido de silicio.

Muestra	Contenido Si (%)	R_s (Ohm)	R_{tc} (MOhm)	R_{poro} (MOhm)	CPE_2 (MSs^{α})	n	CPE_2 (MSs^{α})	m
Sustrato	0	65,99	0,13	0,16	0,37	0,9	0,18	0,88
TiSiN-1	2,4	66,03	0,33	0,17	0,31	0,91	0,15	0,78
TiSiN-2	5,3	68	1,59	1,88	0,13	0,96	8,06	0,85
TiSiN-3	8,5	77,25	9,33	3,74	2,28	1	9,89	0,88
TiSiN-4	11,4	75,78	1,75	3,21	1,51	0,98	1,65	0,85

La tabla 4.2 permite apreciar los valores para la resistencia de la solución, la resistencia del poro y la resistencia de carga, de estos resultados podemos observar un aumento leve en la resistencia de la solución, que indica una disminución la transferencia de productos de corrosión a la solución salina. Un parámetro importante a la hora de evaluar el comportamiento del sistema es la resistencia a la polarización o también llamada la resistencia total que se obtiene de la suma de la resistencia de transferencia de carga con la resistencia de poro ($R_p = R_{ct} + R_{pore}$). R_p *simboliza la obstrucción a los iones del electrolito en el momento de interactuar con el sustrato, su comportamiento en función del tiempo y de la concentración de silicio en los recubrimientos se resume en la figura 4.4.*

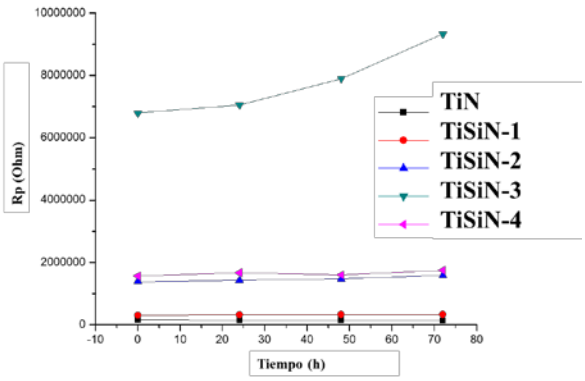


Figura 4.4 *Grafico de la resistencia a la polarización en función del tiempo del ensayo y la concentración de silicio.*

Como resultado podemos observar que los recubrimientos presentan mayores valores de resistencia a la polarización al aumentar la concentración de silicio en los recubrimientos, indicando que la adición de silicio permite disminuir la porosidad, canales de propagación de electrolitos en los recubrimientos [28]. El comportamiento de los gráficos en función del tiempo es en general constante a bajas concentraciones de silicio.

La muestra que más bajo rendimiento presento fue el sustrato a pesar de su alto contenido de cromo en su composición, no representa una protección significativa frente a un ambiente corrosivo. Nuevamente podemos relacionar el contenido de silicio con la microestructura y los resultados obtenidos, al aumentar el contenido de silicio permiten migrar de una microestructura columnar a granos finos en una fase amorfa más compacta y con la característica estabilidad química de los óxidos. Sin embargo, es necesario considerar el comportamiento atípico de la muestra TiSiN-4 que contiene la mayor cantidad de silicio en comparación a sus homónimos, este comportamiento lo atribuiremos a los defectos superficiales generados en el momento de depositar la película por medio de técnicas como el sputtering.

Del análisis anterior podemos proponer que el mecanismo de corrosión que se presenta en caso de falla del recubrimiento al exponerse a un ambiente salino. Las gráficas de capacitancia indicaron pequeños cambios en la resistencia a la solución a medida que transcurre el tiempo de inmersión de la muestra en la solución, revelando como lo mencionamos anteriormente que hay liberación de productos de corrosión. Además se puede observar que la resistencia de poro tiende a disminuir para los recubrimientos que presentan una estructura columnar es decir a menores concentraciones de silicio; el comportamiento a frecuencias intermedias dado por la resistencia de poro es altamente capacitivo que constituye el comportamiento electroquímico del acero inoxidable en la interfaz recubrimiento sustrato a través de los defectos y porosidades de los recubrimientos, donde es importante la concentración de cromo y la capacidad pasivante del acero 316L. Finalmente se observó en la simulación del circuito eléctrico, que los valores de resistencia de poro aumentaron con la concentración de silicio. Los valores de n y m sugieren que existe una baja difusión de especies activas electroquímicamente. El resultado de sumar cada una de las características anteriores indica que los recubrimientos podrían fallar a través de un mecanismo de corrosión debido a la porosidad y corrosión localizada, este tipo de mecanismo se ve favorecido cuando se presenta baja concentración de silicio, ya que los productos de corrosión pueden surgir de la interfaz sustrato/recubrimiento permitiendo su libre recorrido por medio de la estructura columnar hasta alcanzar el sustrato. En el caso de altas concentraciones de silicio en que se migra de una estructura columnar a un tamaño de cristal más fino de los nitruros de titanio, disminuyendo el grado de penetración de los electrolitos y mejorando la resistencia a la corrosión.

CAPITULO 5

ADHERENCIA Y RESISTENCIA AL DESGASTE DE LAS PELICULAS DE NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN)

La obtención de los recubrimientos por sputtering, se ha empleado con éxito en el tratamiento superficial de sustratos, ya que la baja dimensionalidad de la película no altera funcionalmente las aplicaciones del material base. El tratamiento de superficies tiene como objetivo el mejoramiento de las propiedades tribológicas y mecánicas que otorgan mayor resistencia al desgaste frente a los aceros convencionales empleados en diversas aplicaciones industriales. En el presente capítulo se estudia el comportamiento tribológico de los recubrimientos de TiSiN para relacionar su adherencia y mecanismos de desgaste que indiquen mejoras en el comportamiento del material.

El contenido de silicio en los recubrimientos de TiSiN es un factor importante que afecta significativamente las propiedades mecánicas y el desempeño tribológico de los recubrimientos derivado de los cambios presentes en la microestructura del material [36], [38], [18] [23] [46]. Generalmente, al aumentar el contenido de silicio en los recubrimientos alrededor de 7-12 % atómico, el tamaño de grano de TiN disminuye a unos pocos nanómetros y la tensión interna, la dureza y el módulo de Young aumentan notablemente al máximo. Un aumento adicional en el contenido de silicio causa el efecto contrario, una reducción de la tensión interna, la dureza y el módulo de Young [55].

Previo a la presentación de los resultados de adherencia y desgaste se presentarán dentro de este mismo capítulo, los resultados de los ensayos de espesor de película y rugosidad obtenida por

microscopia de fuerza atómica respectivamente. Varios artículos científicos actuales identifican la relación directa del espesor de película con la adherencia obtenida del material [56] [57] [58], como también la relación entre el coeficiente de fricción de la superficie del recubrimiento y el mecanismo de desgaste presentado.

5.1. *Espesor de película*

Los espesores presentados en la siguiente tabla se obtuvieron empleando un perfilómetro Stylus, con 5 μm de radio, sobre una longitud de 1000 μm, durante 90 segundos y una resolución de 0,037 μm/muestra. La grafica 5.1 muestra el progreso del perfilómetro sobre la muestra.

Tabla 5.1 Espesores obtenidos para los diferentes recubrimientos.

Recubrimiento	**Contenido Si (%)**	**Espesor de película (nm)**	**RSD %**
TiSiN-1	2,4	815	4,7
TiSiN-2	5,3	501	4
TiSiN-3	8,5	404	1,3
TiSiN-4	11,4	309	5,9

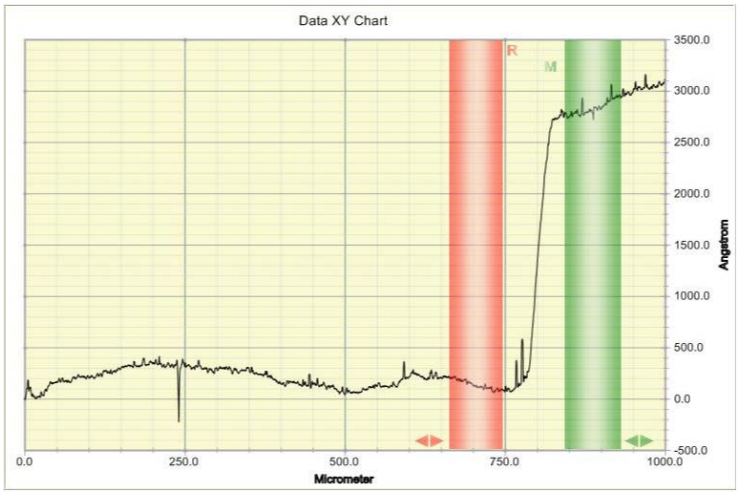


Figura 5.1 *Representación gráfica de la medida de perfilómetro para TiSiN-4.*

Como se puede apreciar en los resultados anteriores se puede establecer una relación entre el espesor de la película del recubrimiento obtenido y el contenido de silicio, debido a que el recubrimiento es de mayor densidad al disminuir el tamaño de grano de los compositos de nitruro de titanio en la matriz amorfa de nitruro de silicio. Estos resultados incidirán en las propiedades mecánicas estudiadas en este capítulo.

5.2. *Adherencia recubrimientos de TiSiN*

La adherencia constituye una de las principales propiedades en la fabricación de películas delgadas, debido a que se debe garantizar que el material no fallara a causa de delaminación o desprendimiento al someterse a diferentes cargas, la adherencia es considerada una propiedad extrínseca que depende de la compleja interacción de recubrimiento/sustrato. Las cargas críticas definen un evento de falla que ocurre dependiendo de las propiedades del sustrato/recubrimiento y las condiciones de prueba; esta prueba de rallado está diseñada para evaluar los modos de falla de la integridad y resistencia de adherencia practica de un recubrimiento cerámico duro, sobre un sustrato metálico dado [59].

El ensayo de Scratch test para evaluar la adherencia de los recubrimientos fue conducido con en el equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester usando un indentador con un ángulo de vértice de 120° y un radio de punta esférica de 200 μm de acuerdo con la norma ASTM C1624 [60]. Se determinó la carga crítica de rayado para cada uno de los recubrimientos de nuestro interés aplicando el test de carga progresiva, la cual correlaciona la ubicación del daño definido con la fuerza normal del indentador en este punto, estimado por la siguiente relación:

$$L_{Cn} = [L_V.(l_n/X_V)] + L_i$$

Donde, L_{Cn} es la carga crítica de rayado en n para un definido tipo de daño, siendo n el número de daños localizados para un mismo ensayo, como lo indica la norma normalmente L_{C1} está asociada con el inicio del agrietamiento indicando una falla cohesiva del recubrimiento, mientras que L_{C2} está asociada con el inicio de del astillado que se extiende desde las grietas de tensión de arco indicando un fallo adhesivo entre el recubrimiento y el sustrato. L_V representa la rapidez de aplicación de la fuerza en N/min en el ensayo de rayado, se emplearon 100 N/min. l_n corresponde a la distancia en mm entre el inicio y el punto definido por el tipo de daño en la pista de rayado, el cual fue estimado mediante microscopia posteriormente a la prueba de rayado. X_V es la velocidad de desplazamiento del indentador en el test especifico que para este caso ajusto a 10 mm/min. L_i es la fuerza de precarga en N establecida en el inicio de la prueba.

La tabla 5.2 se muestra los resultados del cálculo de las cargas críticas de rallado para los recubrimientos de TiSiN con diferentes concentraciones de silicio en su composición química.

Tabla 5.2 Caras críticas de rayado a diferentes concentraciones de Si

Muestra	Contenido Si (%)	L_{C1} (N)	L_{C2} (N)
TiSiN-1	2,4	10,1	13,2
TiSiN-2	5,3	6,2	8,6
TiSiN-3	8,5	-	1,3
TiSiN-4	11,4	-	5,9

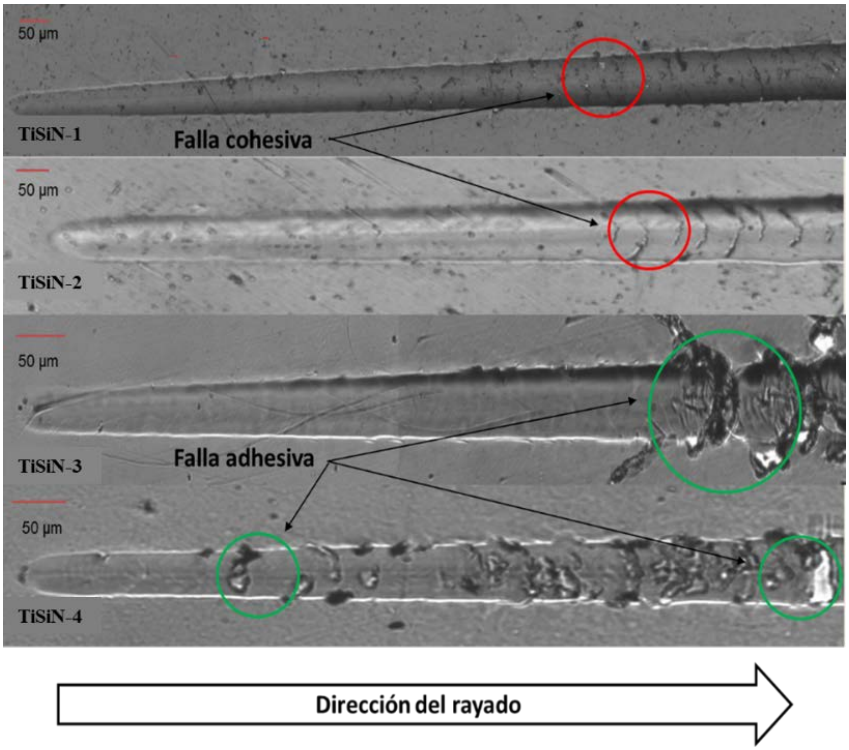


Figura 5.2 *Micrografías de rayado en Scratch Test.*

La figura 5.2 muestra las micrografías de las pruebas de rayado de los recubrimientos de menor contenido de silicio (Micrografía superior) hasta el de mayor contenido de silicio (Micrografía inferior), en esta figura se puede observar que los recubrimientos con menor contenido de silicio presentan desplazamientos del indentador más extensos antes de alcanzar la falla en comparación con los recubrimientos con más alto contenido de silicio, información que se traduce en los valores de las cargas críticas en la tabla 5.2.

Sin embargo, los recubrimientos presentan mecanismos de falla diferentes en función de la concentración de silicio en el recubrimiento. Al detenernos en la primera micrografía

correspondiente a un contenido de silicio de solo 2,4 % se observa una huella de rayado con un desgaste suave mostrando un desgaste cohesivo, comportamiento ligado a bajas tensiones internas del recubrimiento [61], [62].

La tabla 5.2 muestra solo los valores de L_{C2} *en Newton. Para los recubrimientos con mayor contenido de silicio TiSiN-3 y TiSiN-4. Al comparar estos resultados con las micrografías podemos observar que el desgaste cohesivo es casi nulo y en su caso predomina el fallo adhesivo. El aumento de los esfuerzos residuales del recubrimiento sería el causante de la perdida de adherencia. En las imágenes se puede identificar formación de arcos y desprendimiento que es observable en recubrimientos con un alta tenacidad y espesores menores a 2 μm [60]. Estos resultados son coherentes con las observaciones realizadas en el cálculo de las microtensiones y los espesores de película en los apartados 3.2 y 5.1 respectivamente. Recubrimientos con alto espesor y dureza, pueden generar una mayor capacidad de carga, si las tenciones residuales no son demasiado altas. El efecto de un aumento en la concentración de silicio disminuye el tamaño de grano, originando una mayor densidad de película que se manifiesta en recubrimientos de menor espesor y alto contenido de tensiones residuales. Adicional, debemos considerar la diferencia de dureza entre el recubrimiento y el sustrato considerado como un material blando, lo que da lugar a la delaminación de los recubrimientos. La optimización de la adherencia en recubrimientos de TiSiN deberá ser ajustada entonces desde las condiciones de iniciales de depósito, de acuerdo con la funcionalidad esperada para el recubrimiento final [63]. Otra de las estrategias estudiadas [64], es el recocido de los recubrimientos que permite la migración de nanocompositos de TiN y tener un control en el tamaño de grano y por ende en el estrés residual.*

5.3. *Rugosidad en recubrimientos de TiSiN*

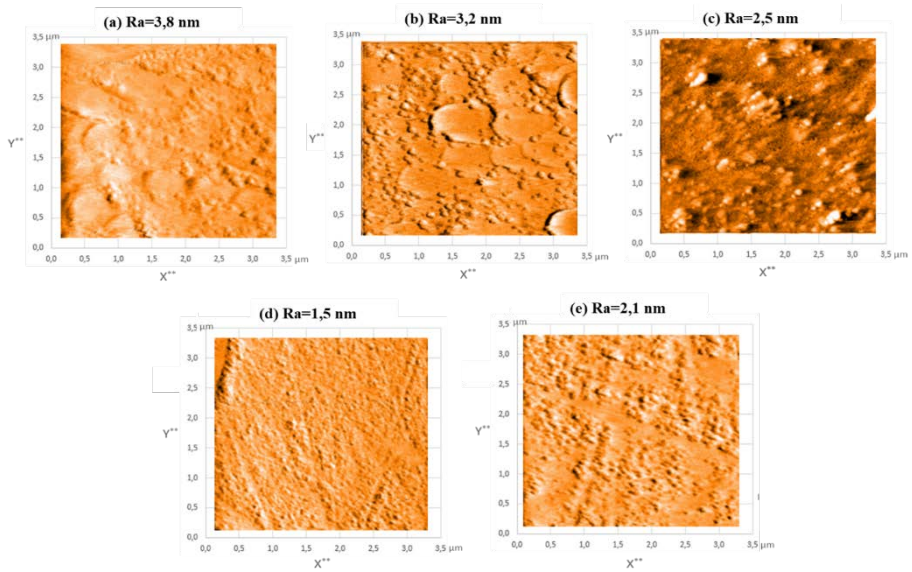


Figura 5.3 *Imágenes topográficas por AFM de TiSiN con diferentes contenidos de Si: a) 0 %; (b) 2,5 %, (c) 5,3 %, (d) 8,5 % y (e) 11,4 %.*

Las mediciones de rugosidad se realizaron en el Laboratorio de Películas delgadas y Nanofotonica de la Pontificia Universidad Javeriana. Se empleo un equipo AFM EasyNanosurf Scan, que cuenta con un Cantiliver de silicón, en un área de 16,9x16,9 μm² en modo de contacto. Todas las mediciones se realizaron usando una fuerza de 20 nN.

La figura 5.3 muestra la topografía de los recubrimientos de TiSiN. Las imágenes fueron obtenidas de películas a diferentes contenidos de Si. En general, la topografía superficial de un recubrimiento generado a través de PVD es el resultado de irregularidades originadas en [65, 66, 67]:

- *Una superficie de sustrato rugosa.*
- *Características intrínsecas del recubrimiento tales como el tamaño de grano, composición de las fases presentes, textura entre otras.*

- *Defectos de la superficie tales como macropartículas, gotas o glóbulos; que se originan en el proceso de crecimiento del recubrimiento.*
- *Tecnología de formación de películas.*

Al observar la figura 5.3, la imagen (d), podemos reconocer patrones transversales en la imagen que son debidas al proceso de polichado del sustrato previo al depósito. Por lo que este factor influye directamente en los resultados de la rugosidad, sin embargo, consideramos que es un efecto que influye casi que por igual a todas las películas obtenidas ya que se realizó el mismo procedimiento sobre todos los sustratos.

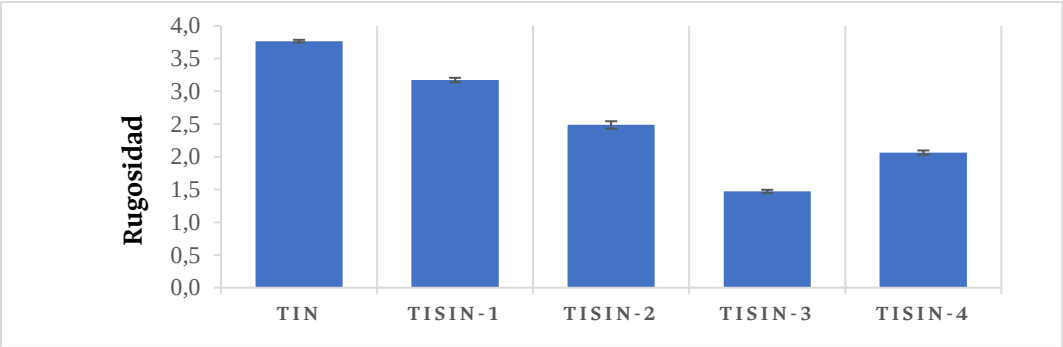


Figura 5.4 *Comportamiento de la rugosidad promedio en relación con el contenido de silicio en recubrimientos de TiSiN.*

La adición de silicio influye intrínsecamente en la rugosidad de los recubrimientos, ya que como lo hemos discutido a priori un aumento en la concentración de silicio contribuye a la formación de una solución amorfa que rodea las estructuras de crecimiento cristalino, además la inmiscibilidad de esas dos fases limita el libre crecimiento de los granos, como consecuencia se refina el tamaño de estos al igual que la disminución de los tamaños de poro. La figura 5.4 representa el comportamiento de la rugosidad de acuerdo a la concentración de silicio en los

recubrimientos de TiSiN; la rugosidad tiende a disminuir mientras la concentración de silicio es más alta [36, 9].

La distribución de partículas también llamados gotas o glóbulos que es común encontrar en películas depositadas empleando tecnología PVD [65], muestra que a mayor contenido de silicio los glóbulos son más refinados alcanzando su mayor refinamiento en un contenido de silicio de 8,5 % que se observa en la micrografía d, de la figura 5.3. La morfología globular es efecto de material pulverizado despendido desde el blanco que llega al sustrato con la energía para generar un choque elástico produciendo un efecto de repulverización de las películas. La repulverización genera átomos que poseen una baja energía de difusión sobre la superficie del sustrato, facilitando la formación de islas en forma de glóbulos. El rendimiento en sputtering debe tenerse en cuenta para los elementos que componen el objetivo, sabemos que el rendimiento del silicio tiende a ser menor que el rendimiento del titanio, al sumar área superficial y al no ser un elemento metálico, genera átomos menos energéticos y por lo tanto un aumento en los defectos superficiales de los recubrimientos que se extrapolan a diferentes propiedades como la rugosidad o la resistencia a la corrosión [68, 69]. Debido a este motivo vemos que las propiedades más optimas de los recubrimientos tienen un máximo en una concentración intermedia de silicio [26, 36, 38, 18].

Ji Cheng Ding y sus colaboradores [70], reportaron no encontrar diferencias significativas de la influencia de silicio en la rugosidad de TiB_2Si. Sin embargo, reconocen que el efecto en la disminución de los tamaños de grano es secundario ya que se atribuyen grandes ventajas en el empleo de la técnica HiPIMS (High power impulse magnetrón sputterin), que involucra un

bombardeo de alta energía que domina los procesos de difusión durante la formación de los recubrimientos.

Farid Movassagh [38], mediante la técnica de CVD reporta un comportamiento contrario a los resultados obtenidos por la técnica de PVD en la producción de películas de TiSiN; la rugosidad de los recubrimientos aumenta con la concentración de silicio, este comportamiento se atribuye al fuerte ataque químico del $SiCl_4$ y $TiCl_4$ en la cámara de reacción puede saturar la superficie de la película formando nubes de cloro que evitan que la reacción de deposición continúe.

La rugosidad es un factor importante en la caracterización de los recubrimientos, ya que este influye directamente en parámetros como la humectabilidad. La humectabilidad es aceptada como uno de los parámetros más efectivos para evaluar la efectividad en la bioactividad de los implantes médicos. Cuando este tipo de materiales se colocan dentro del cuerpo humano y se expone a los diferentes tejidos vivos, una mayor capacidad de humectación puede mejorar significativamente la adsorción de proteínas y la unión de las células a su superficie.

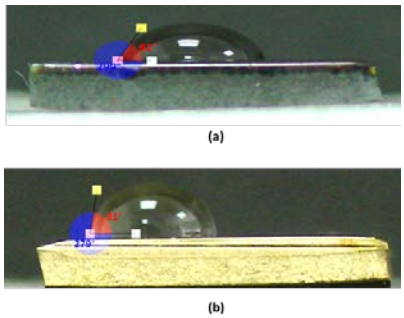


Figura 5.5 *Ángulo de contacto para los recubrimientos de TiSiN con mayor (3,8 Sa/nm) y menor (1,5 Sa/nm) medidas de rugosidad de superficie.*

El ángulo de contacto está relacionado con la hidrofobicidad de una superficie y está influenciado principalmente por su energía libre y su rugosidad. En general, la mayor energía libre superficial

y/o la rugosidad de la superficie de un sustrato sólido en comparación con la tensión superficial de un líquido da como resultado una menor hidrofobia y un menor ángulo de contacto [38].

La figura 5.5 muestra el ángulo de contacto obtenido para los recubrimientos de TiSiN con la mayor y menor medida de rugosidad. Es bien sabido que la contribución polar está influenciada por diferentes fuerzas, como los enlaces covalentes, los enlaces de hidrogeno y las interacciones dipolo-dipolo, tienen un importante papel en la hidrofilicidad de una superficie, los compuestos cerámicos están compuestos de enlaces fuertes covalentes. Además de la polaridad de los enlaces que componen la estructura de la superficie de las películas, predomina la formación de una estructura combinada entre una escala micro y nanométrica. Sí sobre una superficie se presenta una combinación de estas estructuras, su hidrofobicidad puede aumentar independientemente de la naturaleza de su composición [71, 72, 73]. Por lo tanto, la humectabilidad de los recubrimientos obtenidos de TiSiN no estará influenciada por el contenido de silicio, en este caso dependerá de la técnica de obtención del recubrimiento que aporte mayores o menores diferencias en la topografía de la superficie. Diferentes publicaciones realizan la comparación de las ventajas que tienen los adelantos tecnológicos y diferentes técnicas en el crecimiento de películas delgadas [68] [69] [65] [74].

5.4. *Desgaste de recubrimientos de TiSiN*

Los comportamientos tribológicos reportados para los recubrimientos de TiSiN a diferentes concentraciones de silicio, han sido significativamente diferentes e incluso controvertidos [55]. Cuando se informó el desempeño tribológico de bolas de alúmina, con un aumento en el contenido de Si en los recubrimientos cerámicos, Y.H.Cheng [55], reporto la obtención de recubrimientos de TiSiN usando la técnica de deposición de arco con filtrado de área (LAFAD)

con diferentes contenidos de silicio, para los cuales el coeficiente de fricción y el desgaste, aumentaron al aumentar el porcentaje de silicio en los recubrimientos; Farid Movassagh-Alanagh [28] empleando la técnica de deposición química de vapor asistida por plasma (PACVD), reporto un aumento en el coeficiente de fricción pero una disminución en la tasa de desgaste a mayores concentraciones de silicio. Estudios similares como los realizados por Hongjian Zhao [18] empleando la técnica de Sputtering de magnetrón reactivo reporto que en una variación de 0 a 27 % en el contenido de silicio en los recubrimientos de WSiN, el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste presentan un valor mínimo a un contenido de silicio de 13,4%; finalmente Wolfgang [75] quien obtuvo recubrimientos cerámicos de TiSiAlN a diferentes concentraciones de silicio por medio de la técnica de Sputtering con Magnetron, indica que el coeficiente de fricción presenta un mínimo a 7,9% de contenido de silicio, mientras que el desgaste aumenta proporcionalmente con la concentración de silicio.

El desgaste de los recubrimientos de TiSiN obtenidos en esta investigación se realizó mediante la prueba de pin-on-disck bajo la norma ASTM G99 [76]. Se empleó un tribómetro VETR-UMT-2-110, el ensayo se realizó con una esfera de alúmina (Al_2O_3)*. a una carga de 1N y una distancia de deslizamiento de 1000 m. El test se realizó a temperatura y condiciones de humedad ambientales.*

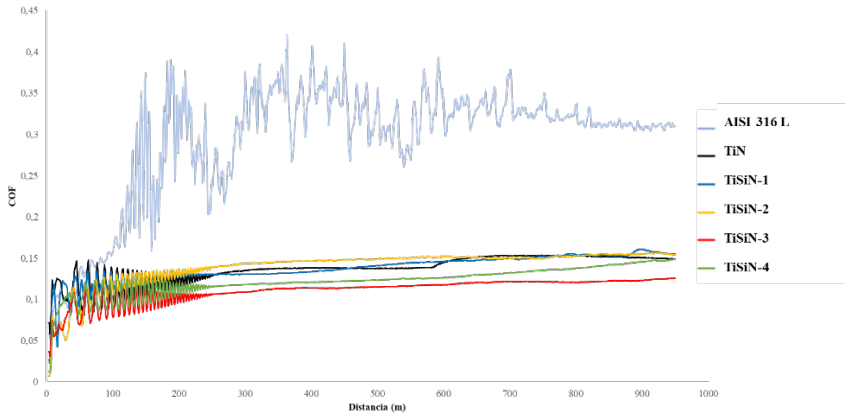


Figura 5.6 *Curvas de distancia deslizamiento de sustrato de acero 316L, TiN y TiSiN a 2,4 %/ 5,3 %/ 8,5 %/ 11,4 % en contenido de silicio.*

En general el coeficiente de fricción en relación a las distancias de deslizamiento exhibe dos etapas, una etapa de entrada conocida como "Running-in" y una etapa de estado estable denominada "Steady-stage", por sus siglas en ingles. El proceso de deslizamiento como el que se evalúa por medio de la prueba de Pin-on-Disk se transforma de un estado inestable durante la etapa de Running-in a un sistema equilibrado durante la etapa de Steady-stage, siendo la primera etapa un proceso de autoadaptación y autoajuste del sistema dinámico; la transición al estado Steady-stage dependerá del comportamiento del desgaste, la morfología y topografía de la superficie, además de los mecanismos de desgate presentes durante la etapa de Running-in. Por lo tanto, el estudio sobre la relación entre las dos etapas presentes en este sistema tiene un significado realista del comportamiento del desgaste [77]. Se han realizado numerosos estudios para investigar el comportamiento del desgaste, basados en la interpretación del estado de transición, ya que su comprensión puede indicar la prolongación de la vida útil y permitir seleccionar adecuadamente diferentes materiales de contacto en dientes de engranajes o rodamientos en sistemas de desgate [78] [79] [80].

La figura 5.6 muestra la típica curva de coeficiente de fricción V_s la distancia de deslizamiento para el sustrato de acero inoxidable 316L, para el recubrimiento de TiN y para los recubrimientos de TiSiN a diferentes concentraciones de Si. Como es posible observar las curvas de fricción en general comienzan con la etapa de Running-in y cambian a una etapa de Steady-stage, la diferencia de la distancia necesaria para alcanzar el estado de desgaste en equilibrio está relacionada con la cantidad de silicio en los recubrimientos. Una primera observación a este grupo de graficas nos muestra que el coeficiente de fricción disminuye drásticamente sobre la superficie de los recubrimientos cerámicos en comparación con la superficie del sustrato, además de las etapas de Running-in y Steady-stage difieren drásticamente lo que nos sugiere que los mecanismos de desgate presentes son diferentes, estos mecanismos desgaste serán evaluados más adelante junto con las tasas de desgaste.

Las películas de TiSiN con contenidos de silicio de 2,4 % y 5,3% tienen un coeficiente de fricción cercano al recubrimiento de TiN, pero al aumentar la concentración de silicio en los recubrimientos, el coeficiente de fricción presenta un mínimo para el recubrimiento con un contenido de silicio de 8,5 %. A pesar de que la poca diferencia del coeficiente de fricción en los recubrimientos con diferentes contenidos de silicio se observa un comportamiento similar a los resultados obtenidos en la determinación de la rugosidad.

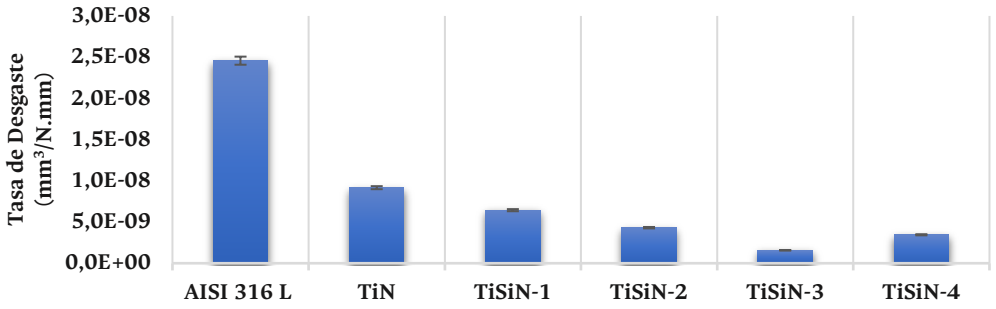


Figura 5.7 *Tasa de desgaste para las diferentes muestras después de 1000 m de deslizamiento.*

La figura 5.7 presenta la tasa de desgate para el sustrato de acero inoxidable y los recubrimientos con diferentes contenidos de silicio. Como se muestra, la tendencia de cambio de la tasa de desgaste es similar a la del coeficiente de fricción, primero disminuye conforme aumenta el contenido de silicio en los recubrimientos, hasta un valor mínimo de 1,6 x 10^{-9} mm^3 N^{-1} mm^{-1} *para un contenido de silicio de 8,5%, exhibiendo una notable mejora en comparación con el comportamiento del sustrato. Este comportamiento también ha sido observado para recubrimientos de TiSiN sobre sustratos de aleaciones de titanio [28].*

Se utilizaron SEM y mapeos por EDX para caracterizar el comportamiento tribológico de las pistas de desgaste. Los resultados se muestran en la figura 5.8. después de 1000 m En el caso del sustrato de acero inoxidable 316L no recubierto figura 5.8 (a), de prueba, se observa inicialmente en las micrografías que predomina enormemente el arado, generando surcos profundos en la superficie. Se puede suponer que el desgaste superficial de esta muestra se puede producir inicialmente por fenómenos de adhesión que generan partículas abrasivas que permite que predomine el desgaste abrasivo. El análisis de EDX muestra la presencia de oxígeno, hierro y níquel, lo que sugiere la formación de óxidos de los metales presentes en el acero que al ser delaminados sobre la superficie promueve el desgate abrasivo [81].

Para el recubrimiento de TiN, la tasa de desgaste es mucho menor que la del sustrato sin recubrimiento. En este caso la película de TiN actúa como una capa protectora y evita la formación de partículas abrasivas. El desgaste superficial de esta muestra probablemente se genere primero por desgate por fatiga [82].

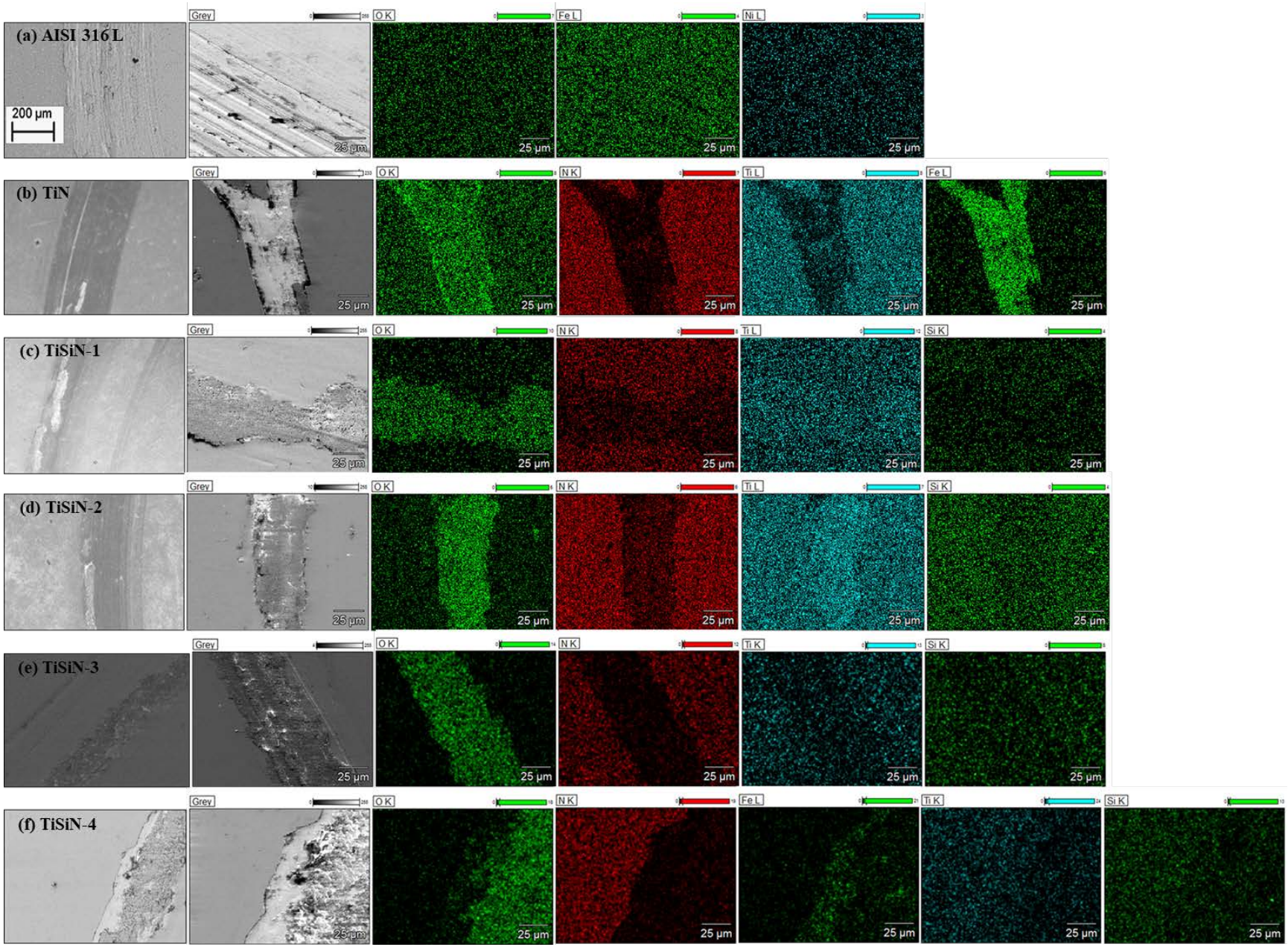


Figura 5.8 *Resultados de SEM y EDX para las pistas de desgates de (a) Sustrato 316L, (b) TiN, (c) TiSiN-1, (d) TiSiN-2, (e) TiSiN-3, (f) TiSiN-4.*

Por otra parte debido a la fragilidad de este recubrimiento, las partículas abrasivas se forman a una distancia intermedia de la prueba de desgaste a causa de la separación de piezas de TiN de la superficie, la acumulación de este material arrastrado causa que el mecanismo de desgaste abrasivo se convierta en dominante [82]; lo que puede explicar las fluctuaciones observadas en la curva de fricción alrededor de 550 m, figura 5.6. La composición química presentada en la micrografía de la figura 5.8 (b) muestra que la mayor concentración de oxígeno se presenta en la zona delaminada del recubrimiento, donde el sustrato queda expuesto.

Al observar el grupo de las micrografías (c), (d), (e) y (f) se presenta signos de desgaste menos contrastados y también son menos profundos. Este comportamiento puede estar relacionado con el aumento de la dureza y la resistencia a la fractura debido a una distribución de las tenciones en el recubrimiento que se ve favorecida al disminuir el tamaño de grano en los recubrimientos. Las pistas de desgaste de este grupo de películas muestran rayas finas paralelas al movimiento de deslizamiento de la bola, lo que sugiere que la abrasión es el principal mecanismo de desgaste de este activo que coincide con los mecanismos de desgate propuestos para este tipo de recubrimientos [83], sin embargo, para la micrografía de la figura 5,8 (f) permite observar que se presentó delaminación del recubrimiento lo que indica que también está presente el desgaste por fatiga, el cual se puede deber a que a mayores concentraciones de silicio la adherencia del recubrimiento disminuye como se discutió en el numeral 5.2.

Debido a un aumento de la temperatura local, inducido por el deslizamiento de la bola contra la superficie del recubrimiento, las asperezas y partículas se oxidan en zonas localizadas donde se puede presentar mayor resistencia al movimiento [83]. El análisis de mapeo elemental para este grupo de recubrimientos de TiSiN muestra que en estas zonas se presenta una alta distribución de oxigeno que pude dar lugar a la formación de partículas oxidadas y no oxidadas desprendidas de los

recubrimientos, el movimiento de deslizamiento continuo arrastra los residuos de desgaste contra la superficie de la película, promoviendo el desgaste continuo de la misma. Xiangyu y sus colaboradores [84], investigaron el comportamiento tribológico de especies de TiO_2 *y* SiO_2*, hallando que el coeficiente de fricción y tasa de desgate son menores al disminuir el tamaño de estas partículas que participan como un tercer cuerpo en el mecanismo de desgaste abrasivo. Se detecta el mismo mecanismo de desgaste abrasivo para las micrografías (c), (d) y (e) de la figura 5.8, con la mayor resistencia al desgaste al recubrimiento TiSiN-3, este resultado de atribuye a su mayor dureza y compacidad [83].*

CONCLUSIONES

La técnica de Magnetrón Sputtering D.C. representa un método eficiente para la obtención de recubrimientos cerámicos terciarios de Nitruto de titanio silicio, sobre sustratos de AISI 316L. La formación de estas películas delgadas fue confirmada por los análisis de difracción de rayos X y análisis químico elemental por EDS. Los resultados muestran una migración de la microestructura en los recubrimientos, dependiente de la concentración de silicio en estos. El contenido de silicio influye directamente en la relación de la fase amorfa y fase cristalina TiN/Si3N4 reflejada también en los tamaños de grano para los cristales de TiN calculados mediante la ecuación de Scherrer; al aumentar la concentración de silicio teóricamente se migra de una estructura cristalina columnar a un grano de menor relación tamaño-aspecto y de menor tamaño. La óptima relación de las fases presentes en este recubrimiento terciario se obtiene a una concentración aproximada de 8,5 % de silicio en las películas. También coincide que a esta concentración de silicio e los recubrimientos se obtiene el máximo de las microtenciones calculadas a partir de la relación de Williamson-Hall.

En el desempeño de las diferentes propiedades que se evaluaron a los recubrimientos, se identifica que a pesar de que la rugosidad y el ángulo de contacto en los recubrimientos no dependen de la cantidad de silicio presente en los recubrimientos, sino del método empleado para su obtención, la resistencia la corrosión y el desempeño tribológico de los recubrimientos son extrínsecos a la cantidad de silicio y están relacionados con el comportamiento de la microestructura.

Universidad Nacional de Colombia

El análisis del comportamiento electroquímico realizado por medio de las técnicas de polarización potenciodinámica y EIS mostro que las películas de TiSiN mejoran el comportamiento anticorrosivo del acero inoxidable y son superiores al recubrimiento de TiN. Además, se observó una mejora en la resistencia a la corrosión al aumentar la concentración de silicio de los recubrimientos, hasta un máximo de 8,5%, a una concentración mayor de silicio, el comportamiento resistivo fue menor a causa del bajo rendimiento de pulverización del silicio que causo una superficie menos homogénea y con un mayor tamaño de poro.

El comportamiento tribológico del recubrimiento evidencio la perdida de adherencia de los recubrimientos al aumentar la cantidad de silicio por Scratch test, por el ensayo de Pin on Disck revelo una mejora en el comportamiento de los recubrimientos en función a la resistencia al desgaste mediante aumenta la concentración de silicio.

Finalmente, luego de evaluar las diferentes propiedades se concluye que bajo las condiciones de depósito mencionadas en el presente trabajo, se obtienen recubrimientos de TiSiN el cual tiene un comportamiento óptimo a una concentración de aproximadamente 8,5% de silicio. Las condiciones de depósito para obtener este recubrimiento son extrapolables al modelo obtenido del análisis Anova.

Bibliografía

[1] *K. Wasa y M. Kitabatake, Thin Films Material Technology: Sputtering of Compound Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.*

[2] *Woodhead Publishing Series in Energy, Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission, A. M. El-Sherik, Ed., ElSevier, 2017, pp. Capitulo 1 3-30.*

[3] *K. Holmberg y A. Erdemir, «Inflence of tribology on global energy consumption, cost and emissions,» Friction, vol. 5, nº 3, pp. 263-284, 2017.*

[4] *K. V. Chauhan y S. K. Rawal, «A review paper on tribological and mechanical properties of ternary nitride bases coatings,» Procedia Technology , vol. 14, pp. 430-437, 2014.*

[5] *J. C. M. Farrar, The Alloy tree (A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys, New York: Woodhead Publishing limited, 2004.*

[6] *S. Ren-bo, X. Jian-ying y H. Dong-po, «Caracteristics of Mechanical Propertis and Microestructure for 316 L Austenitic Stainless Steel,» Journal of iron and steel research international, vol. 18, nº 11, pp. 53-59, 2011.*

[7] *L. G. Winters y J. M. Nutt, Stainless steel for Medical and Surgical Applications, Issue, Illustrated, 2003.*

[8] G. V. Bourrouet, Química descriptiva de los elementos de transicion. Una revision de los compuestos binarios, Editorial Universidad de Costa Rica, 2004.

[9] S. Grosso, L. Latu-Romain, G. Berthomé, G. Renou, T. LeCoz y M. Mantel, «Titanium and titanium nitride thin films grown by dc reactive magnetron sputtering Physical Vapor Deposition in a continuous mode on stainless steel wires: Chemical, morphological and structural investigations,» Surface & Coatings Technology, 2017.

[10] E. P. Restrepo, P. A. Arango y S. T. Casanova, «Algunos conceptos sobre nitruro de titanio y el carburo de titanio,» Dyna rev.fac.nac,minas, vol. 72, nº 157, 2009.

[11] M. J. Estrada, J. Reyes Gasga, R. García García, N. Vargas Becerril, M. Zapata Torres, N. V. Gallardo Rivas, A. M. Mendoza Martínez y U. Paramo García, «Wettability modification of the AISI 304 stainless steel and glass surfaces by titanium nitride coating,» Surface & Coatings Technology, 2017.

[12] F. EL-Hossary, N. NEgm, A. Abd El-Rahman, A. Seleem y A. Abd El-Moula, «Tribo-mechanical and electrochemical propieties of plasma nitriding titanium,» Surface and Coatings Technology, vol. 276, pp. 658-667, 2015.

[13] D. Susmit, D. Mitun, V. Krishna Balla, B. Subhadip y V. Murugesan, «Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings,» Surface & Coatings Technology, 2018.

[14] N. Venugopal, V. S. Gerasomov, A. E. Ershov, S. V. Karpov y S. P. Polyutov, «TItanium nitride as light trapping plasmonic material in silicon solar cell,» Optical Materials, vol. 72, pp. 397-402, 2017.

[15] V. Merie, M. Pustan, G. Negrea y C. Birleanu, «Research on titanium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering for MEMS aplications,» Applied Surface Science, vol. 358, pp. 525-532, 2015.

[16] V. C. Kamlesh y K. R. Sushant, «A Review Paér on Tribological and Mechanical Propieties of Ternary Nitride based Coatings,» Procedia Technology, vol. 14, pp. 430-437, 2014.

[17] P. Silva Neto, F. Freitas, D. Fernandez, R. Carvalho, L. Felix, A. Terto, R. Huble, F. Mendes, A. Silva Junior y E. Tentardini, «Investigation of microestructure and propieties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin with diferent Si content,» Surface and Coatings Technology, vol. 353, pp. 355-363, 2018.

[18] H. Zhao y F. Ye, «Effect of Si-incorporation on the structue, mechanical, tribological and corrosion proprties of WSiN,» Applied surface Science, vol. 356, pp. 958-966, 2015.

[19] M. Pour Yazdi, F. Lomello, J. Wang, F. Sanchette, Z. Dong, T. White, Y. Wouters, F. Schuter y B. A., «Propieties of TiSiN coating deposited by hybrid HiPIMS and pulsed-DC magnetron co-sputtering,» Vacuum, vol. 109, pp. 43-51, 2014.

[20] S. Guha, S. Das, A. Bandyopadhyay, S. Das y P. S. Bibhu, «Investigation os structural network and mechanical propeties of Titanium silicon nitride (TiSiN) thin film,» Journal of Alloys and Compounds, vol. 731, pp. 347-353, 2018.

[21] I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Hermann y M. Knaut, «Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coating obtained by Chemical Vapor Deposition,» Surgs Technologyface and Coati, vol. 215, pp. 133-140, 2013.

[22] I. Campus, S. Muhl, E. Camps, J. G. Quiñones Galván y M. Flores, «Tribological propieties os TiSiN thin films deposited by laser ablation,» Surface and Coatings Tecnology, vol. 255, pp. 74-78, 2014.

[23] K. V. Oskomov, A. N. Zakhrov, S. V. Rabotkin y A. A. Solov'ev, «Deposition of Ultrahard Ti-Si-N Coatings by Pulsed High-Current Reactive Magnetron Sputtering,» Physical Science of Materials, vol. 61, nº 2, pp. 59-64, 2016.

[24] F. Kauffmann, B. Ji, G. Dehm, G. Huajian y E. Arzt, «A quantitative study of the hardness of a superhard nanocrystalline titanium nitride/silicon nitride coating,» Scripta Materalia, vol. 52, pp. 1269-1274, 2005.

[25] L. Shipeng, D. Jianxin, Y. Guangyuan y C. Hongwei, «Effects of nitrogen flowrates on propieties of TiSiN coatings deposited by arc ion plating combining with medium-frequency,» Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 42, pp. 108-115, 2014.

[26] C. L. Chang, C. T. Lin, P. C. Tsai, W. Y. Ho y D. Y. Wang, «Influence of bias voltages on the structure and wear propieties of TiSiN coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation,» Thin Solid Films, vol. 516, nº 16, pp. 5324-5329, 2008.

[27] C. Wen-Jun, S. Chun-Hsing, Y. Ge-Ping y H. Jia-Hong, «Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(1 0 0) using desing od the experiment method,» Materials Chemistry and Physics, vol. 82, pp. 228-236, 2003.

[28] F. Movassagh-Alangh, A. Abdollah-zadeh, M. Aliofkhazraei y M. Abedi, «Improving the wear and corrosion resistance os Ti-6Al-4V alloy by deposition os TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD,» Wear, Vols. %1 de %2390-391, pp. 93-103, 2017.

[29] Y. Xu, L. Chen, Z. Liu, F. Pei y D. Young, «Impoving thermal stability of TiSiN nanocomposite coatings by multilayered epitaxial growth,» Surface and Coatings Technology, vol. 321, pp. 180-185, 2017.

[30] Y. Yuan, Z. Qin, D. Yu, C. Y. Wang, J. Sui, H. Lin y Q. Wang, «Relatioship of microstructure, mechanical propieties and hardned steel cutting performance of TiSiN-based nanocomposite coated tool,» Journal of Manufacturing Processes, vol. 28, nº 2, pp. 399-409, 2017.

[31] P. Trivedi, P. gupta, S. Srivastava, R. Jayaganthan y P. R. Ramesh Chandra, «Characterization and in vitro biocompatibility study os Ti-Si-N nanocomposite coating developed by using physical vapor deposition,» Applied Surface Science, vol. 293, pp. 143-150, 2013.

[32] K. Sadiq, R. A. Black y M. M. Stack, «Bio-tribocorrosion mechanisms in orthopaedic devices: Mapping the micro-abrasion-corrosion behaviour of a simulated CoCrMo hip replacement in calf serum solution,» Wear, vol. 316, nº 1-2, pp. 58-59, 2014.

[33] M. Zhang, S. Ma, K. Xu, L. Bai y C. Paul K, «Bio-tribological propieties and cytocompatibility of Ti-Si-N coatings,» Vaccum, vol. 115, pp. 50-57, 2015.

[34] D. C. Montgomery, Diseño y analisis de experimentos, Limusa Wiley, 2005, 2005.

[35] S. Puneet, V. Amitabh, S. R.K y P. O.P, «Process parameter selection for strotium ferrite sintered magnets using Taguchi L9 orthogonal desing,» Journal of materials Processing Technology, vol. 168, pp. 147-151, 2005.

[36] D. Ma, S. Ma y K. Xu, «Influence of Si content on Nano-structured Ti-Si-N film coated by pulsed-d.c. plasma enhanced CVD,» Surface and Coatings Technology, vol. 184, pp. 182-187, 2004.

[37] Y. Yao, J. Li, Y. Wang y L. Z. Yuwei Ye, «Influence of the negative bias in ion plating on the microestructural and tribological performance os TiSiN coating in seawater,» Surface and Coating Technology, vol. 280, pp. 154-162, 2015.

[38] A. F. Mosavassagh, A. Abdollah Zadeh, M. Asgari y M. Amid Ghaffari, «Influence of Si content on the wettability and corrosion resistence of nanocomposite TiSiN by pulsed.DC PACVD,» Journal of Alloys and Compounds, vol. 739, pp. 780-792, 2018.

[39] NIST7SEMATECH e-Handbook of statistical Methods, «Enginnering Statistics Handbook,» NIST, 30 10 2013. [En línea]. Available: http://www.itl.nist.gov/div898/handbook. [Último acceso: 23 Marzo 2016].

[40] J. I. Goldtein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. Scott y D. C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2017.

[41] Addinsoft, «XLSTAT sttatistical and analysis solution,» Addinsoft, 2019. [En línea]. Available: https://www.xlstat.com.

[42] T. Naes, P. Varela y I. Berget, «Chapter 9- Data Analysis in practice,» de Individual differences in sensory and consumer Science: Experimenarion, Analysis and Interpretation, Woodhead Publishing series in food Science, Technology and Nutrition, 2018, pp. 191-207.

[43] C. Chung, H. Chang, S. Chang, M. Liao y C. Lai, «Evolution of enhanced crystallinity and mechanicasl property of nanocomposite Ti-Si-N thin films using magnetron reactive co-sputtering,» Journal of Alloys and Compounds, vol. 537, pp. 318-322, 2012.

[44] K. Vasu, M. Ghanashyam Krishna y K. Padmanabha, «Substrate.temperature dependent structure and composition variations in RF magnetron sputtered titanium nitride thin films,» Applied Surface Science, vol. 257, pp. 3069-3074, 2011.

[45] F. Zabihi y M. Eslamian, «Effect of the ultrasonic substrate vibration on nucleation and crystallization of PbI2 Crystals and thin films,» Crystals, vol. 8, nº 2, p. 60, 2018.

[46] Y. H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, P. Gannon, J. C. Jiang, E. L. Meletis, C. Bowman y V. Gorokhovsky, «Influence of Si content on the structure and internal stress of the nanocomposite TiSiN coating deposited by large area filtered arc deposition,» Applied Physics, vol. 42, 2009.

[47] L. Velasco Estrada, J. J. Olaya Flores y R. Rodriguez Baracaldo, «The corrosion resistance and microestructure of ubm system-deposited NbxSiyNz thin films,» Ingenieria e Investigación, vol. 32, nº 3, pp. 10-13, 2012.

[48] S. Pugal Mani, A. Srinivasan y N. Rajendran, «Effect of nitride on the corrosion behaviour of 316L SS bipolar plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC),» Hydrogen Energy, vol. 40, pp. 3359-3369, 2015.

[49] G. Shaoning, S. Junsheng y G. Lingyu, «Effect of sandblasting and subsequent acid pickling and passivation on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel,» Materials and Design, vol. 88, pp. 1-7, 2015.

[50] M. Largade, A. Billard, J. Creus, X. Feaugas, J. L. Grosseau Poussard, S. Touzain y C. Savall, «Electrochemical behavior of Ni-W obtained by magnetron sputtering,» Surface and Coatings Thecnology, vol. 352, pp. 581-590, 2018.

[51] K. Shukla, R. Rane, J. Alphonsa, P. Maity y S. Mukherjee, «Structural, mechanical and corrosion resisteance propirties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316 L,» Surface and Coatings Tecnology, vol. 324, pp. 167-174, 2017.

[52] F. Zhang, C. Li, M. Yan, J. He, Y. Yang y F. Yin, «Microestructure and nanomechanical propieties of co-deposited Ti-Cr films prepared by magnetron sputtering,» Surface and Coatings Technology, vol. 325, pp. 636-642, 2017.

[53] H. Wang, R. Zhang, Z. Yuan, X. Shu, E. Liu y Z. Han, «A comparative study of the corrosion performance of titanium (Ti), titaniun nitride (TiN), titanium dioxide (TiO2) and nitrogen-doped titanium oxides (N-TiO2), as coatings for biomedical applications,» Ceramics International, vol. 41, pp. 11844-11851, 2015.

[54] K. C. Mutyala, E. Ghanbari y G. L. Doll, «Effect of deposition method on tribological performance and corrosion resistance characteristics of CrxN coatings deposited by physical vapor deposition,» Thin Solid Films, vol. 636, pp. 232-239, 2017.

[55] Y. H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman y E. I. Meletis, «Mechanical and Tribilogical propieties of nanocomposite TiSiN coatings,» Surface & Coatings Technology, vol. 204, pp. 2123-2129, 2010.

[56] A. Vereschaka, V. Tabakov, S. Grigoriev, A. Aksenenko, N. Sitnikov, G. Oganyan, A. Seleznev y S. Shevchenko, «Effect of adhesion and ear-resistant layer thickness ratio on mechanical and performance propieties of ZrN- (Zr,Al,Si)N coatings,» Surface & Coatings Technology, vol. 357, pp. 218-234, 2019.

[57] L. A. Espitia, H. Dong, X.-Y. Li, C. E. Pinedo y A. P. Tschiptschin, «Scratch test of active screen low temperatura plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel,» Wear, Vols. %1 de %2376-377, pp. 30-36, 2017.

[58] P. Panda, R. Ramaseshan, N. Ravi, G. Mangamma, J. Feby, S. Dash, K. Suzuki y H. Suematsu, «Reduction of residuals stress in AlN thin films synthesized by magnetron sputtering technique,» Materials Chemistry and Physics, vol. 200, pp. 78-84, 2017.

[59] A. International, «Standar test Method for Adhesion strength and Mechanocal Failure Modes of Ceramic Coating by Quantitative Single Point Scratch testing,» Designation C1624, 2017.

[60] A. International, Escritor, Standar test method for adhesion strength and mechanical failure Modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. [Performance]. ASTM International, 2005.

[61] *S. C. Tung, N. Jiang, Y. G. Shen, L. Li, Y.-W. Mai y T. Chan, «Tribological characteristics of Ti-Si-N films depositeed by unbalance DC magnetron Sputtering,» Tribology Series, vol. 43, pp. 673-687, 2003.*

[62] *D. Philoppon, V. Godinho, P. M. Nagy, M. P. Delplancke-Ogletree y A. Fernandez, «Endurance of TiAlSiN coating: Effect of Si and Bias on wear and adhesion,» Wear, vol. 270, pp. 541-549, 2011.*

[63] *A. R. Bushroa, H. H. Masjuki, M. R. Muhamad y B. D. Beake, «Optimized scartch adhesion for TiSiN coatings deposited by a combination of DC and RF sputtering,» Surface and Coatings Technology, vol. 206, nº 7, pp. 1837-1844, 2011.*

[64] *S. A. Mohammad, Z. Zhi-feng, P. Munroe, L. K. Yan Li y X. Zonghan, «Control of the damage resistende os nanocomposite TiSiN coating on steels: Roles of residual stress,» Thin Solid Films, vol. 519, pp. 5007-5012, 2011.*

[65] *S. Saketi y M. Olsson, «Influence of CVD and PVD ciating micro topography on the initial material transfrer of 316L stainless steel sliding contats-A laboratory study,» Wear, Vols. %1 de %2388-389, pp. 29-38, 2017.*

[66] *M. Tkadletza, C. Mittererb, B. Sartorya, I. Letofsky Papstc y M. C, «The effect of droples in arc evaporated TiAlTaN hard coating on the wear behavior,» Surface & Coating Technology, vol. 257, pp. 95-101, 2014.*

[67] A. Rieldl, N. Schalk, C. Czettla, B. Sartorya y B. Mitterercet, «Tribological propieties of hard coating modified by mechanical blasting and polishing post-treatment,» Wear, vol. 289, pp. 9-16, 2012.

[68] A. Baptista, F. J. Silva, J. Porteiro, J. L. Miguez, G. Pinto y L. Fernandes, «On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Application,» Procedia Manufacturing, vol. 17, pp. 746-757, 2018.

[69] Mattox y M. Donald, «Chapter 4- Phisycaaal Sputtering and Sputter Deposition,» de The Foundations of vacuum Coating Technology, Willian Andrew Applied Science Publishers, 2018, pp. 87-149.

[70] J. C. Ding, L. Damin, M. Haijuan, F. Z. Teng, C. K. Myung, Q. M. Wang y H. K. Kwang, «Influence of Si addition on structure and propieties of TiB2-Si nanocomposite coatings deposites bay high-power impulse magnetron sputtering,» Ceramics International, vol. 45, pp. 6363-6372, 2019.

[71] M. Zhang, S. Feng, L. Wang y Y. Zheng, «Lotus effect in wetting and self-cleaning,» Biotribology, vol. 5, pp. 31-43, 2016.

[72] F. G. Thierry Darmanin, «Superhydrophobic and superoleophobic propieties in nature,» Materialstoday, vol. 18, nº 5, pp. 273-285, 2015.

[73] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar y A. Kaboli, «Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemicaaal and Mechanical Stability,» Arabian Journal of Chemistry, p. In Press, 2018.

[74] F. Lofaj, M. Kabatova, M. Klich, D. Vana y J. Dobrovodsky, «The comparison of structure and propieties in DC magnetron sputtering and HiPIMS W-C:H coatings with different hydrogen content,» Ceramics International, 2018.

[75] M. D. Wolfgang Tillmann, «Influence of Si content on mechanical and tribological propieties of TiAlSiN PVD coatins at elevate temperatures,» Surface & Coatings Technology, vol. 321, pp. 448-454, 2017.

[76] Copyright, «Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-dosck Apparatus,» ASTM Intrenational, pp. G99-17, 2017.

[77] H. Chi, L. Jiang, G. Chen, J. Qiao, X. Lin y G. Wu, «The tribological behavior evolution of TiB2/Al composites from running-in stage to steady stage,» Wear, Vols. %1 de %2368-369, pp. 304-313, 2016.

[78] H. Chi, L. Jiang, G. Chen, P. Kang, X. Lin y G. Wu, «Dry sliding friction and wear behavior of (TiB2 + h-BN)/2024Al composites,» Material and design, vol. 87, pp. 960-968, 2015.

[79] D. Linsler, F. Shrockert y M. Scherge, «Influence of subsurface plastic deformation on the running-in behavior of a hypoeutectic AlSi alloy,» Tribology International, vol. 100, pp. 224-230, 2016.

[80] Y. Y. Chang, H. Chang, L. J. Jhao y C. C. Chuang, «Tribological and mechanical propieties of multilayered TiVN/TiSiN coating synthesized by cathodyc arc evapotarion,» Surface & Coatings Technology, vol. 350, pp. 1071-1079, 2018.

[81] G. H. Farrihi, V. Kazerani y S. Ghorashi, «Test Methodlogy and Wear Characteristics of Austenitic Stainless Steel AISI Type 316 at Criogenic Environment,» de Proceedings of the world Congress on Engineering, London, 2014.

[82] F. Fernandes, T. Polcar y A. Cavaleiro, «Tribological propieties of self-lubricating TiSiVN coatings at room temperature,» Surface and Coatings Technology, vol. 267, pp. 8-14, 2015.

[83] F. Fernandes, J. C. Oliveira y A. Cavaleiro, «Self-libricating TiSi(V)N thin films deposited by deep oscillation magnetron sputtering (DOMS),» Surface and Coatings Technology, vol. 308, pp. 256-263, 2016.

[84] X. Ge, Y. Xia y Z. Cao, «Tribological propieties and insulation effect of nanometer TiO2 and nanometer SiO2 as additives in grease,» Tribology International, vol. 92, pp. 454-461, 2015.