

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

### **RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO OBTENIDO POR LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
De Ingeniero Metalúrgico  
Por el Br. Braganti Delgado, Lebjulet

Caracas, Mayo 2002

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

### **RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO OBTENIDO POR LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Mariana H. Staia.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título  
De Ingeniero Metalúrgico  
Por el Br. Braganti Delgado, Lebjulet

Caracas, Mayo 2002

## ACTA

Quienes subscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado intitulado:

“RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO OBTENIDO POR LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR”

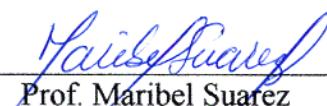
presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por la Br. Lebjulet Braganti Delgado, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar por el título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levanta la presente acta en Caracas a los diecisiete días de mes de Mayo de dos mil dos.



Prof. Mariana H. Staia  
Tutora



---

Prof. Maribel Suarez  
Jurado



---

Prof. Anna Di Prinzi  
Jurado



## UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

Ciudad Universitaria de Caracas – Patrimonio Cultural de la Humanidad

Telef. 6051027/1033 - Fax. 6051515 [www.ucv.ve/metalurgia.htm](http://www.ucv.ve/metalurgia.htm) Caracas-Venezuela

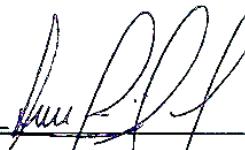


### VEREDICTO

Los suscritos, miembros del jurado examinador designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller **Lebjulet Braganti Delgado C.I. 10.546.252**, el cual lleva por título: "**RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO OBTENIDO POR LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR**", decidimos conferirle una **MENCIÓN HONORÍFICA** como premio al esfuerzo realizado y como estímulo a la actividad creativa demostrada en el transcurso de la elaboración de esta Tesis de Grado. El trabajo constituye un aporte importante e inédito al estudio de la RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS, que se caracteriza por un diseño y metodología experimental rigurosa.

En fe de lo anteriormente expuesto se levanta la presente Acta en Caracas, a los diecisiete días del mes de mayo de 2002, dejándose constancia que, de acuerdo a la normativa vigente, actuó como Coordinador del jurado examinador la Prof. Mariana H. Staia.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Maribel Suárez

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Anna Di Prinzio

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Mariana Staia  
Coordinador

A las alas de mi alma “mi Madre”,  
al espejo de mi corazón “ mi Hija” y al azul de aquellos ojos  
que nunca más han de contemplar los míos “mi Nonno”

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi Madre por tanta dedicación, que sin ella no hubiera logrado esto.

A mi hermano Luis Enrique por enseñarme que la perseverancia es un Don muy especial y siempre darme el mejor consejo, a mi cuñada Angélica por siempre apoyarme.

A mi padre Guido por mostrarme que la vida es una lucha continua, que sólo se supera el más audaz.

A toda mi familia, primas, tíos por apoyarme en todo momento y darme siempre las mejores palabras y en especial a mi tía Noemi.

A mi adorado “Pippo” que donde estes se que siempre me apoyas, no hay distancia que pueda separar los sentimientos, te quiero hermano.

A mis amigos de Universidad Jossmar Blanco por su sonrisa y compañía en todo momento, a María Boca por su forma tan transparente de ver la vida, a Argelia Olopeza por su apoyo incondicional y a mi peluche Carlos Mariño por ser como es y demostrar que la amistad perdura, a todos los quiero mucho.

A mi amiga y hermana de espíritu Angela Castro por ser el apoyo para seguir adelante y un ejemplo de lo que es amar la vida.

A mis amigos Angelo, Attilio, Guillermo por haberme demostrado que la vida es un tren expreso en el que sólo se sube una vez, en especial a mi amigo Carlos Montiel por tantos años de amistad, también es tu triunfo.

Al grupo del Laboratorio de Nuevos Materiales: Amilkar Fragiel, Eduardo Ramoss, Edwuin Carrasquero, Carlos Sánchez, Victor Torre, Marlon Cruz y a todos aquellos que de una manera u otra me ayudaron.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), por el soporte financiero ofrecido a través del proyecto S1-96001366.

A los profesores de la Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales por toda la educación impartida, en especial al Prof. Milton Bujosa por su labor silenciosa “hacer a sus estudiantes mejores personas y con sentido de ética”.

A la Prof. Maribel Suárez por su amistad y sus palabras cuando las necesite, también a la Prof. Anna Di Prinzio por sus palabras de aliento.

A los profesores y secretarias del Departamento de Matemática Aplicada, por toda la amistad y alegría que me brindaron, por hacerme sentir un miembro más de éste Departamento, en especial al

Prof. Robinson Arcos por haberme brindado ayuda y la posibilidad de entrar en este departamento, a la Prof. María Angélica Toro por su amistad, al Prof. Froilan Lozada por darme su apoyo incondicional en todo momento y a mi buen amigo el Prof. Antonio Acosta por sus minutos de alegría y sus palabras de aliento.

A la Prof. Mariana H. Staia por todos sus conocimientos y enseñanzas impartidas, sobretodo la paciencia y dedicación a esta tesis.

A las dos personas que han llegado a mi vida de la manera más especial que se pueda esperar mi hija Ganling Barbara y mi sobrina María Valentina, y mostrarme que los sueños se hacer realidad.

Al MTS(Ej) Hector Escobar por ser un padre para mí y demostrar que la reticud existe.

Al Alma Mater “Universidad Central de Venezuela” por darme la oportunidad de estudiar en esta hermosa “casa que vence la sombra”.

A mi Patria por permitir la oportunidad de estudios y recibir tantos inmigrantes que soñaron con América porque sin ellos no estaría aquí.

A la Prof. Ramona Cáceres a la cual le debo tantas cosas y una infinita admiración, no existe recompensa alguna como pago, sino mi amistad y cariño eterno.

A ti Hiu Hong por tener “los pies cansados de tanto caminar para llegar hacia mí” y por haber llegado en el momento más inesperado de mi vida, por el cual he cambiado todas las posibilidades para llegar al final del camino a tu lado, TE AMO.

Y por último, a todos los santos de mi religión y a mi Dios sobre todo por ponerme en el lugar correcto para aprender a dar esperanzas y entregarme los mensajes más bellos para escoger y enseñar el camino de Luz.

**Braganti D.,Lebjulet.**

**RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN  
RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE TITANIO OBTENIDO POR LA  
TÉCNICA DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR.**

**Tutor académico: Prof. Mariana Staia. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de  
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. 2002, 122 p.**

**Palabras claves:** PVD, arco catódico, bombardeo iónico, desgaste y corrosión.

**Resumen**

El siguiente trabajo se realizó con el fin de determinar la resistencia al desgaste y a la corrosión de un recubrimiento duro de TiN depositado en un acero inoxidable austenítico AISI 316L, obtenido por deposición física en fase vapor (PVD) empleando un sistema de bombardeo iónico mediante un magnetron desbalanceado de campo cerrado y un sistema de arco catódico. Para evaluar la resistencia al desgaste se utilizó el ensayo bola sobre disco y para determinar la resistencia a la corrosión el ensayo de la “gota”.

Para esto, se sometieron a los ensayos recubrimientos de TiN sobre acero inoxidable 316L, con diferentes espesores, obtenidos industrialmente empleando las dos técnicas de deposición física en estado de vapor (PVD).

Para determinar la resistencia al desgaste se utilizó el ensayo de desgaste deslizante bola sobre disco en el cual se sometió a ensayo las muestras recubiertas por la técnica de arco catódico. Este ensayo consistió en aplicar una carga normal de 5N y una distancia de deslizamiento de 1000 metros, en condiciones atmosféricas estándares y sin la presencia de lubricantes. En el cual se utilizaron bolas de alúmina y bolas de acero conformando los pares tribológicos acero 316L/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , acero 316L/ acero AISI 52100; TiN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiN/ acero AISI 52100.

Esto con el fin de obtener el coeficiente de fricción vs la distancia de deslizamiento. También, se obtuvo el volumen desgastado de las bolas aplicando la norma ASTM G99, área de desgaste, profundidad de la huella de desgaste y volumen desgastado de los discos. La caracterización morfológica de los recubrimientos antes y después del ensayo se realizó empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Al comparar los diferentes espesores de recubrimiento se determinó que los pares con bola de alúmina el desgaste era mayor por parte del disco, pero el caso de los pares con bolas de

acero el desgaste era superior en las bolas de acero 52100, observándose que a mayor espesor de recubrimiento mayor era el desgaste.

Así mismo, las probetas recubiertas presentaron un comportamiento ante el desgaste superior al del substrato.

Para determinar la resistencia a la corrosión se utilizó el ensayo de la "gota". Este ensayo permite realizar mediciones potenciodinámicas en la superficie de un material, empleando un área de contacto infinitamente más pequeña en comparación con el área correspondiente al ensayo estándar (ASTM G5). En este tipo de ensayo se descarta la posibilidad de corrosión por hendidura y la eventual pérdida de la capa pasiva que se pudiera formar, fenómenos que ocurren generalmente en el ensayo tradicional.

A tal fin, se sometieron al ensayo recubrimientos de TiN sobre acero inoxidable 316L, con diferentes espesores, obtenidos industrialmente empleando dos técnicas de deposición física en estado de vapor (PVD). Un grupo de muestras fueron obtenidas empleando la técnica de deposición de arco catódico y el otro grupo por la técnica de deposición de "magnetron sputtering".

El ensayo consistió en someter un área muy reducida de las muestras ( $0.27 \text{ cm}^2$ ) en contacto con solución de NaCl al 5%, usando como electrodo de referencia Hg/HgSO<sub>4</sub>.

La caracterización morfológica de los recubrimientos antes y después del ensayo se realizó empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Al comparar el comportamiento de los recubrimientos, se determinó que los producidos empleando la técnica de "magnetron sputtering" presentaron excelentes propiedades ante la corrosión a diferencia de los obtenidos empleando la técnica de arco catódico, que tuvieron un comportamiento peor que el del substrato. Como era de esperar, se observó que la resistencia a la corrosión aumenta con el espesor del recubrimiento.

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
<b>CAPITULO I. FUNDAMENTO TEORICO</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Deposición física en estado de vapor (PDV):</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Efectos del plasma en los procesos de deposición:</b>	<b>6</b>
<b>1.2.1. Funciones del plasma:</b>	<b>7</b>
<b>1.3. Técnicas de deposición por PVD:</b>	<b>8</b>
<b>1.3.1. Bombardeo iónico (sputtering):</b>	<b>8</b>
<b>1.3.1.1. Característica de las especies bombardeadas:</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1.2. Técnicas de bombardeo:</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1.3. Característica del plasma y el bombardeo iónico:</b>	<b>19</b>
<b>1.3.2. Evaporación:</b>	<b>21</b>
<b>1.4. Uso del recubrimiento de TiN como recubrimiento resistente al desgaste y a la corrosión</b>	<b>29</b>
<b>CAPITULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>34</b>
<b>2.1. Material Utilizado.</b>	<b>34</b>
<b>2.1.1. Dimensiones</b>	<b>35</b>
<b>2.2. Determinación de la rugosidad</b>	<b>35</b>
<b>2.3. Caracterización Tribológica (Ensayos de desgaste)</b>	<b>37</b>
<b>2.3.1. Parámetros del Ensayo de desgaste deslizante:</b>	<b>39</b>
<b>2.4. Cálculo del volumen desgastado de las bolas:</b>	<b>41</b>
<b>2.5. Cálculo del área y volumen desgastado en los discos:</b>	<b>42</b>
<b>2.5.1. Método de cálculo para la profundidad de huella del disco:</b>	<b>44</b>
<b>2.6. Ensayo de corrosión “LA GOTA (DROPLET)”</b>	<b>44</b>
<b>CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>47</b>
<b>3.1. Caracterización tribológica:</b>	<b>47</b>
<b>3.1.2. Rugosidad y topografía:</b>	<b>47</b>
<b>3.1.2.2. Caracterización del par tribológico 3 TiN(Nº9)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bola):</b>	<b>50</b>

<i>3.1.2.3. Caracterización del par tribológico 5 TiN(Nº11) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bola):</i>	53
<i>3.1.2.4. Caracterización del par tribológico 7 TiN(Nº16)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bola):</i>	56
<i>3.1.2.5. Caracterización del par tribológico 9 TiN(Nº17) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bola)</i>	59
<i>3.1.2.6. Caracterización del par tribológico (2) acero 316L / AISI 52100 (bola):</i>	62
<i>3.1.2.7. Caracterización del par 4 TiN(Nº9) / AISI 52100 (bola).</i>	65
<i>3.2.1.8. Caracterización del par tribológico 6 TiN(Nº11) / AISI 52100 (bola):</i>	66
<i>3.1.2.9. Caracterización del par tribológico 8 TiN(Nº16) / AISI 52100 (bola):</i>	71
<i>3.1.2.10. Caracterización del par tribológico 10 TiN(Nº17) / AISI 52100 (bola):</i>	75
<i>3.1.3. Área y volumen desgastado en los pares tribológicos:</i>	82
<b>3.2. Ensayos de corrosión potenciodinámico:</b>	90
<i>3.2.1. Comparación del ensayo de corrosión potenciodinámico de las muestras recubiertas por la técnica de arco catódico y del substrato de acero 316L:</i>	102
<i>3.2.2. Comparación del ensayo de corrosión potenciodinámico de las muestras recubiertas por la técnica de bombardeo iónico y del substrato de acero 316L:</i>	110
<i>3.2.3.Comparacion entre los métodos de deposición por arco catódico y bombardeo iónico ante la corrosión:</i>	112
<b>CAPITULO IV. CONCLUSIONES</b>	118
<b>CAPITULO V. RECOMENDACIONES</b>	120
<b>CAPITULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	121

## LISTA DE ILUSTRACIONES

<i>Figura 1. Lámina de plasma [2].....</i>	7
<i>Figura2. Efectos del plasma en proceso reactivos PVD con potencial negativo[2].....</i>	8
<i>Figura 3. Equipo de deposición, magnetron sputtering[6] .....</i>	13
<i>Figura 4. Diferentes tipos de magnetos[3].....</i>	13
<i>Figura 5. (a) Componentes del magnetron.[7]. (b) Confinamiento del plasma[6] .....</i>	15
<i>Figura 6. (a) Líneas de campo Magnetrón desbalanceado[6]. (b) Localización del plasma[3].....</i>	16
<i>Figura 7. Microestructura para el proceso de bombardeo iónico[8] .....</i>	19
<i>Figura 8. Aparato típico de un proceso de evaporación[1].....</i>	21
<i>Figura 9. Equipo del proceso de evaporación reactiva[1] .....</i>	23
<i>Figura 10. Condiciones de trabajo para grandes áreas con arco catódico[8] .....</i>	25
<i>Figura 11. Movimiento del arco en un campo magnético[8].....</i>	28
<i>Figura 12. Dimensiones de las muestras.....</i>	35
<i>Figura 13 Perfilómetro Zygo.....</i>	37
<i>Figura 14. Configuración Bola sobre Disco (Pin on Disc).....</i>	39
<i>Figura 15. Relación geométrica usada para convertir la medida de la huella de desgaste a volumen desgastado asumiendo que la huella de desgaste es planar sobre un bola esférico según norma ASTM G99 Standard. ....</i>	42
<i>Figura 16. Area de desgaste del disco.....</i>	43
<i>Figura 17. Montaje del ensayo de corrosión de la gota.....</i>	45
<i>Figura 18(a). Coeficiente de fricción correspondiente al par 1.....</i>	49
<i>Figura 18(b) y (c). Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la huella de desgaste del disco del Par 1. ....</i>	50
<i>Figura 19. Coeficiente de fricción correspondiente al par 3. ....</i>	51
<i>Figura 20 (a) Mapa de intensidad de patrones de interferencia de la huella de desgaste del disco del par 3 obtenida por el perfilometro Zigo.....</i>	52
<i>Figura 21. Coeficiente de fricción correspondiente al Par 5.....</i>	53

<i>Figura 22. Fotomicrografía (obtenida por MEB) Huella de desgaste del disco del Par 5..</i>	55
<i>Figura 23. (a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de bola correspondiente al Par 5.(b) EDAX de la bola.</i>	56
<i>Figura 24. Coeficiente de fricción del Par 7 ..</i>	57
<i>Figura 25. (a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la huella de desgaste del disco del Par 7.(b)Morfología de la huella de desgaste del disco.</i>	58
<i>Figura 26.Fotomicrografía (obtenida por MEB) del detalle de la huella del disco del Par 7 con EdAX de la (a) zona clara y zona oscura (b).</i>	59
<i>Figura 27. Coeficiente de fricción del Par 9 ..</i>	60
<i>Figura 28. Mapa de intensidades obtenida por el perfilómetro Zygo de la huella de desgaste del disco del Par 9 ..</i>	61
<i>Figura 29. Superficie topográfica de la huella de desgaste del disco del Par 9.....</i>	61
<i>Figura 30. Coeficiente de fricción correspondiente al Par2.....</i>	62
<i>Figura 31.Fotomicrografía (obtenida por MEB) (a) Huella de desgaste del disco y (b) Morfología de la huella de desgaste del disco de 316L (substrato) del Par2.....</i>	63
<i>Abrasión y adhesión .....</i>	64
<i>Figura 32. Perfil topográfico de la huella del disco del Par 2 .....</i>	64
<i>Figura 33.Fotomicrografía (obtenida por MEB) del mecanismo de desgaste del disco del Par 2 .....</i>	64
<i>Figura 34. Coeficiente de fricción correspondiente al Par 4.....</i>	65
<i>Figura 35.Perfil topográfico(obtenido por el Perfilómetro) de la huella del disco del Par 4 .....</i>	66
<i>Figura 36. Coeficiente de fricción correspondiente al Par 6.....</i>	67
<i>Figura 37.(b)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de zona específica de la huella del disco (c) EDAX de la zona blanca. Del par 5.....</i>	68
<i>Figura 38. (a y b) Fotomicrografía (obtenida por MEB) correspondiente a la morfología de la bola del Par 5.(c) EDAX de la bola.....</i>	70
<i>Figura 39. Coeficiente de fricción del Par tribológico 8.....</i>	71
<i>Figura 40. (a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la huella del Par 7(b) Edax general del disco del Par 7 .....</i>	73

<i>Figura 41. Fotomicrografía (obtenida por MEB) del disco del Par 8,(a)EDAX puntual de la zona clara, (b)EDAX puntual de la zona oscura.....</i>	74
<i>Figura 42. Coeficiente de fricción del Par tribológico 10. ....</i>	76
<i>Figura 43. Superficie topográfica y huella de desgaste del disco del par tribológico 10 obtenida por el analizador de imagen. ....</i>	76
<i>Figura 44. Gráficas de barra de K constante de desgaste, Volumen de desgaste y peso inicial y final de las bolas. ....</i>	84
<i>Figura 45(a). Curvas del Rugosímetro de contacto de los pares tribológicos .....</i>	88
<i>Figura 45 (b). Gráficas de barras de área desgastada, profundidad de la huella y volumen desgastado de los disco. ....</i>	89
<i>Figura 46. Curva de Polarización de un acero 316L en NaCl 5%.....</i>	91
<i>Figura 47. Fotomicrografía (obtenida por MEB) correspondiente a productos de corrosión y picaduras del substrato de acero 316L en NaCl 5%.....</i>	92
<i>Figura 48.(a )Fotomicrografía obtenida por (MEB) Ampliación de una picadura.(b) EDAX en la picadura de la zona 1.....</i>	92
<i>Figura 49. Curva de polarización de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición por arco catódico en NaCl 5%. ....</i>	94
<i>Figura 50.Curva de polarización de un recubrimiento TiN obtenido por la técnica de deposición de arco catódico en NaCl 5%.....</i>	95
<i>Figura 51. (a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de grietas y picaduras de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica deposición de arco catódico.....</i>	96
<i>Figura 51.(b) EDAX general de la superficie del recubrimiento de TiN (c) EDAX puntual en la picadura de la zona 2 (d) Fotomicrografía (obtenida por MEB) de un detalle de la zona 1 del recubrimiento de TiN.....</i>	97
<i>Figura 52.Fotomicrografía (obtenida por MEB) del recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición de arco catódico con detalle en el depósito (b) EDAX del deposito.</i>	98
<i>Figura 53. Curva de Polarización de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición de arco catódico en NaCl 5%.....</i>	99
<i>Figura 54. Fotomicrografía (obtenida por MEB). De la superficie del recubrimiento TiN obtenido por la técnica de deposición por arco catódico luego del ensayo de corrosión.</i>	100

<i>Figura 55(a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la superficie del recubrimiento de TiN con picaduras y cristales de sal.(b) EDAX en la picadura de la zona 1.</i> .....	101
<i>Figura 56. Curva de polarización del TiN obtenido por la técnica de deposición por arco catódico en NaCl 5%.....</i>	102
<i>Figura 57. Curva de Polarización de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de bombardeo iónico en NaCl 5%.....</i>	105
<i>Figura 58. Curva de polarización del recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición de bombardeo iónico, en NaCl al 5%.</i> .....	106
<i>Figura 59.Fotomicrografías obtenida por MEB.(a)Aspecto superficial del recubrimiento de TiN expuesto a NaCl 5% (b)Desprendimiento de recubrimiento y picadura. (c)Detalle de la zona 1 de una picadura. (d)EDAX de la picadura de la zona 1.....</i>	108
<i>Figura 60. Curva de polarización del TiN obtenido por la técnica de bombardeo iónico en NaCl 5%.....</i>	109
<i>Figura 61.Fotomicrografías obtenida por MEB. (a)Superficie del recubrimiento de TiN expuesto a NaCl 5% (b) Detalle de las picaduras.....</i>	110
<i>Figura 62. Curva de polarización de los recubrimientos de TiN obtenidos por la técnica de arco catódico en NaCl 5%.....</i>	113
<i>Figura 63.Curva de polarización de los recubrimientos de TiN obtenidos por la técnica de bombardeo iónico en NaCl 5%.....</i>	114

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla I. Composición del acero inoxidable.</i>	<i>34</i>
<i>Tabla II. Identificación de las muestras.</i>	<i>34</i>
<i>Tabla III. Condiciones del ensayo de desgaste de bola sobre disco</i>	<i>39</i>
<i>Tabla IV. Dureza y rugosidad de las bolas utilizadas.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla V. Definición de los pares tribológicos</i>	<i>41</i>
<i>Tabla VI. Condiciones del ensayo de corrosión.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla VII. Espesores y rugosidades de las probetas</i>	<i>47</i>
<i>Tabla VIII. Pares tribológicos 316L/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>78</i>
<i>Tabla XI. Pares tribológicos 316L/AISI 52100 y TiN/AISI 52100</i>	<i>80</i>
<i>Tabla X. K constante de desgaste, volumen desgastado y peso de las bolas.</i>	<i>82</i>
<i>Tabla XI. Area desgastada, profundidad de la huella y volumen desgastado de los discos.</i>	<i>87</i>
<i>Tabla XII. Valores obtenidos del ensayo potenciodinámico de las muestras recubiertas por TiN y el substrato.</i>	<i>103</i>
<i>Tabla XIII Valores obtenidos del ensayo potenciodinámico de las muestras recubiertas por bombardeo iónico.</i>	<i>111</i>
<i>Tabla XIV. Valores de OC, i<sub>corr</sub> y E<sub>corr</sub> de las muestras bajo estudio.</i>	<i>117</i>

## INTRODUCCIÓN

Cuando dos cuerpos están en contacto pueden sufrir de desgaste, de acuerdo al mecanismo que este actuando en dicho momento, el tipo de desgaste dependerá de la morfología, composición química y dureza de los cuerpos en contacto.

Esto se observa en máquinas herramientas donde cuerpos móviles y estáticos al estar en contacto generan desgaste de tipo abrasivo, adhesivo o mezclas de ellos, disminuyendo de esta manera la vida en servicio. Las superficies de los elementos de máquina están generalmente sometidos a mayores niveles de esfuerzos con respecto a su núcleo. Estas superficies se debilitan con el transcurrir del tiempo debido a la exposición en medios corrosivos, desgastes, gradientes térmicos.

Últimamente, se han llevado a cabo muchas investigaciones acerca del uso de recubrimientos con el fin de mejorar las propiedades de los elementos de máquinas. También, se ha buscado de caracterizar los recubrimientos en general, por su: dureza, porosidad, adhesión, estructura, forma y propiedades. Principalmente, el estudio de la resistencia a la corrosión y al desgaste.

Uno de los recubrimientos estudiado es el Nitruro de titanio (TiN) obtenido por la técnica de deposición física en estado de vapor, bien sea, por el método de bombardeo iónico o por arco catódico. Este recubrimiento de tipo cerámico ha presentado excelentes propiedades por su conductividad, resistencia al desgaste y a la corrosión. Pero, estudios comparativos realizados sobre éstos recubrimiento respecto a la resistencia al desgaste deslizante (bola sobre disco) y de la resistencia a la corrosión no han sido reportados completamente. Además, los ensayos de corrosión que se han realizado hasta ahora han sido por el método estándar G5.

En este contexto, este trabajo tiene como objetivo principalmente estudiar la resistencia al desgaste y a la corrosión de un recubrimiento de nitruro de titanio obtenido por deposición

física en estado de vapor utilizando dos métodos de deposición: bombardeo iónico y el método de deposición por arco catódico. Así como también, la búsqueda de optimizar ensayos de corrosión para recubrimientos mediante la aplicación del ensayo puntual de corrosión de la “gota”.

## CAPITULO I. FUNDAMENTO TEORICO

Existen diversas técnicas de deposición para recubrir piezas o materiales de acuerdo al uso y propiedades que se deseé conferir a dichas piezas. Algunas de éstas técnicas son: la electrodeposición, el electroless, el termorociado, la nitruración iónica, el recubrimiento por láser, CVD y PVD.

Algunas características de estas técnicas son las siguientes:

La electrodeposición al igual que el electroless consiste en la reducción de un ión metálico en solución para formar un depósito metálico sólido. La diferencia entre ambas técnicas radica en el elemento proveedor de electrones. En el electroless, los electrones son producidos por un agente reductor, generando una reacción autocatalítica, en cambio en la electrodeposición los electrones provienen de una fuente externa de corriente.

También, en el electroless no importa si la superficie a recubrir es conductora o no, ya que depende únicamente de una superficie catalítica.

En el termorociado los materiales metálicos o no, están en condición fundida o semifundida para ser atomizados y acelerados a una alta velocidad, para ser depositados en forma de rociado sobre la superficie a recubrir. El material a ser aplicado superficialmente puede estar en forma de polvo, varilla o alambre, el cual es introducido en una pistola de termorociado, en la cual se genera el calor necesario mediante el uso de un arco eléctrico o combustible en forma de gas o líquido. Este calor, permite el cambio aun estado plástico o fundido del material a depositar, por medio de gas comprimido este material es acelerado

hacia el substrato, formando así delgadas placas o láminas que se adhieren a las irregularidades de la superficie, que al enfriarse se consolidan formando el recubrimiento.

La nitruración iónica, bajo plasma o por bombardeo iónico, consiste en aportar nitrógeno a la superficie de la pieza por medio de un plasma que se genera dentro de un reactor a baja presión. En el interior de rector las piezas forman el cátodo de un circuito eléctrico y el ánodo es el recinto que la rodea el cual está a potencial de tierra. Entre ánodo y cátodo se aplica una diferencia de potencial que puede variar entre 400 y 900 voltios, y de esta manera generar un plasma de aspecto luminiscente que cubre todas las superficies a tratar.

Este plasma se forma a partir de una mezcla de gases puros ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ , Ar, etc.) en la proporción y presión adecuados para producir la reacción físico-química de nitruración y/o depasivación, según sea necesario. El calentamiento de la pieza se puede realizar por dos medios: uno mediante el calor generado por transformación de la energía radiante cinética de los iones que bombardean la superficie; otro, mediante energía radiante generada por resistencias eléctricas.

La técnica por láser consiste en focalizar un haz de láser sobre la muestra para suministrar energía en forma de calor. Este calor se usa para vaporizar o fundir el material. Mediante la técnica por láser se puede modificar la composición química de un material por la adición de elementos aleantes a un baño fundido generado por un haz de láser, endurecimiento superficial, fusión superficial y revestimiento superficial. Los procesos por láser tienen como objetivo alterar la composición y microestructura de la superficie.

En cuanto a los procesos por CVD y PVD la deposición ocurre en estado de vapor. Estas técnicas aportan características tales como resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y otras propiedades a las muestras recubiertas. Un ejemplo de dichas técnicas es el recubrimiento de TiN el cual elegido a nivel industrial por sus excelentes propiedades, para recubrir herramientas de corte, por su dureza, naturaleza refractaria y resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. El comportamiento tribológico de este recubrimiento varía con el substrato, método de deposición, espesor del recubrimiento, estequiométría, tratamiento térmico y tipo de desgaste.

Por tal motivo, la técnica de deposición en estado de vapor, en específico el proceso de PVD se detalla a continuación:

#### 1.1. DEPOSICIÓN FÍSICA EN ESTADO DE VAPOR (PVD):

Los procesos de deposición se dividen en dos grupos: los realizados por el proceso de deposición química en estado de vapor (CVD), que consisten en la deposición de un material sólido, que por calentamiento forma vapor sobre el substrato y se deposita por múltiples reacciones químicas y el proceso de deposición física en estado de vapor (PVD), en el cual se lleva al estado de vapor un material mediante las técnicas de: bombardeo iónico (sputtering) , evaporación o láser. El material evaporado luego es condensado sobre el substrato para formar una película. La tecnología de deposición por PVD permite la deposición de materiales inorgánicos (metales, aleaciones, compuestos y mezclas) y algunos de tipo orgánicos.

Las técnicas de “sputtering” y evaporación tienen una amplia variedad de aplicaciones y la diferencia entre ambos procesos, radica en que la primera es activada mecánicamente y la evaporación se activa térmicamente[1].

## 1.2. EFECTOS DEL PLASMA EN LOS PROCESOS DE DEPOSICIÓN:

El plasma es una clase de gas ionizado, sus especies con carga eléctrica tienen un comportamiento colectivo, la misma cantidad de cargas positivas como de cargas negativas por lo tanto es eléctricamente neutro [2].

Al introducir un cuerpo cargado negativamente, como es el caso del substrato, se produce un flujo de iones positivos hacia el cuerpo y un flujo iones negativos en dirección opuesta, generando una lámina alrededor del mismo con carga espacial positiva. Esta lámina se denomina “lámina de plasma” y permite volver la neutralidad eléctrica al plasma. Se debe tener en cuenta que el gas ionizado de esta lámina de plasma, tiene una carga neta positiva lo cual no satisface lo que se define como plasma. Debido a esto, si se tiene un substrato a un potencial negativo respecto al plasma se genera un bombardeo de iones positivos sobre el substrato (Figura 1).

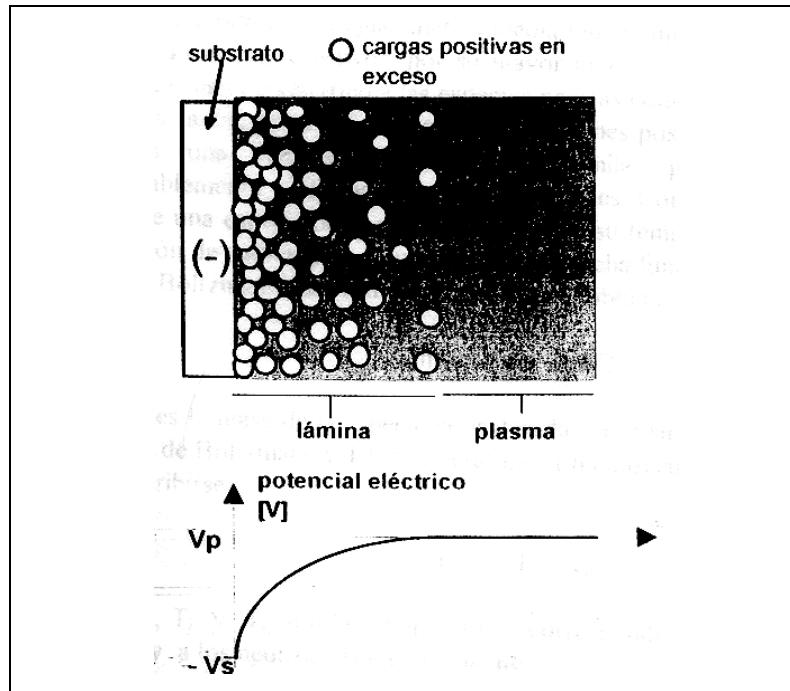


Figura 1. Lámina de plasma [2]

Dentro de los efectos del plasma se encuentra:

- a) Antes de la deposición: el bombardeo de iones de argón sobre el substrato permite una prelimpieza (remoción de óxidos superficiales o gases adsorbidos).
- a) Durante la deposición: tiene un efecto permanente de limpieza.
- a) Promueve la movilidad superficial de las especies depositadas dando estructuralmente un mejor recubrimiento (mayor adherencia, densidad y dureza).
- b) Permite formar una red cristalina con átomos más próximos entre sí.

#### 1.2.1.FUNCIONES DEL PLASMA:

- a) Bombardeo de iones positivos sobre el substrato, antes y durante la deposición (sputtering).

- b) Permite el desarrollo de procesos reactivos de recubrimientos en base a plasma formado por mezcla de gases y vapores. (Figura. 2).

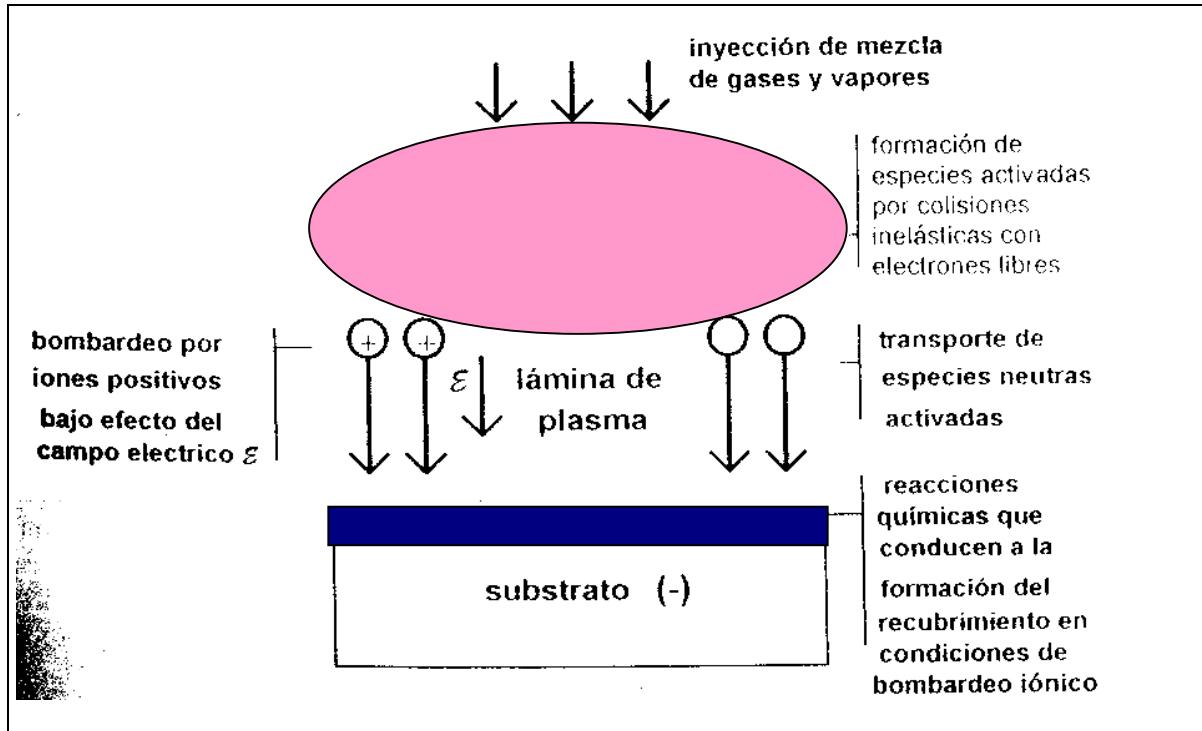


Figura2. Efectos del plasma en proceso reactivo PVD con potencial negativo[2]

### 1.3. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN POR PVD:

#### 1.3.1. BOMBARDEO IÓNICO (SPUTTERING):

El bombardeo iónico es un proceso mediante el cual, átomos neutros o iones altamente energéticos (sobre 30 eV) generados en un plasma, son acelerados hacia el blanco colocado a un potencial negativo, golpean su superficie produciendo la salida de uno o más átomos o moléculas por transferencia de momento[3].

Los aspectos más relevantes del proceso de bombardeo iónico son:

- El blanco: constituido por el material a ser bombardeado y depositado sobre el substrato, durante la interacción ión-sólido. Una alta energía puede ser transferida a los átomos del blanco y algunos de ellos pueden ser sacados de esta superficie. También, ocurre la liberación de átomos neutros, átomos retrodispersados, emisión de rayos X, generación de fotones y emisión de electrones secundarios.
- La energía del ión: cuando los iones poseen alta energía, estos son neutralizados en la superficie del blanco. A veces, pueden penetrar más allá de la superficie del blanco causando desplazamiento, difusión o su expulsión de los átomos (sputtered). Esto ocurre cuando la energía sea lo suficientemente alta para sobrepasar la energía de enlace.
- La fracción de iones dispersos: depende de la energía del ión, de su masa y de la masa atómica del blanco.
- Interacciones sobre la superficie del blanco y desorción de átomos gaseosos de la superficie del blanco: estas se generan debido al choque de iones positivos sobre la superficie.
- Cedencia del bombardeo iónico: refleja el número de átomos expulsados de la superficie del blanco por el ión incidente y depende de las características del material del blanco, la energía y masa del ión incidente.
- Contenido de nitrógeno: al incrementar su contenido la estructura de la película pasa de una solución sólida hexagonal de nitrógeno  $\alpha$ -Ti a una fase cúbica  $\gamma$  de TiN, esto guarda relación con la microdureza , esfuerzos residuales y la orientación preferencial

de los granos y el ensanchamiento de las líneas de difracción debido a las microdeformaciones [4].

- Relación nitrógeno/argón: bajo las condiciones de “sputtering” la velocidad de crecimiento de la película se incrementa con el aumento del contenido de argón, para bajos porcentajes de nitrógeno. Para el caso de un recubrimiento de TiN, el color dorado se incrementa con el contenido de nitrógeno y la microdureza decrece continuamente con la disminución de la relación nitrógeno/argón.[5]
- Temperatura del substrato: el contenido de nitrógeno de la película expresada como  $x$  en  $\text{TiN}_x$  se incrementa con la disminución de la temperatura del substrato y el color cambia de dorado a marrón, mientras que la dureza se incrementa con la temperatura del substrato[5].

### **1.3.1.1.CARACTERÍSTICA DE LAS ESPECIES BOMBARDEADAS:**

- Naturaleza de las especies bombardeadas: las partículas expulsadas de la superficie del blanco son átomos neutros, de los cuales el 99% está cargado.
- Energía de las partículas expulsadas: la velocidad de las partículas expulsadas se mide mediante el tiempo de vuelo de los átomos expulsados, y esta medida se hace por espectroscopía de adsorción óptica.
- Blanco: las reacciones de bombardeo iónico son gobernadas por fenómenos de transferencia de energía, de momento, etc. Los gases adsorbidos tienden a desorberse y las reacciones químicas superficiales ocurren en presencia de gases reactivos o residuales como nitrógeno, oxígeno, e hidrocarburos y éstos pueden formar compuestos sobre el blanco[3].

### **1.3.1.2.TÉCNICAS DE BOMBARDEO:**

Para la obtención del recubrimiento se emplean diferentes técnicas como:

- a) Diodo de corriente directa (DC): es la técnica más antigua, donde un plasma se forma cuando un potencial relativamente grande (300-5000 V) se aplica entre el par ánodo-cátodo en presencia de un gas (0.75-1125 mTorr). Una de las condiciones es que el blanco debe ser conductor.

Uno de los problemas que presenta esta técnica es el hecho que se pierde del 75-95% de la potencia aplicada al blanco debido al calentamiento del agua necesaria para el enfriamiento del blanco. Otra de las desventajas que tiene este método, son las bajas velocidades de deposición, el alto calentamiento del substrato y la ineficiencia en el uso de la energía.

- b) Técnica por radio frecuencia: deben tener buena conexión con tierra, usan frecuencias 13.56-27 MHZ, y permite el bombardeo de materiales aislantes y el uso de bajas presiones de operación. Esta técnica no necesita la presencia de un electrodo o filamento caliente ( $O_2$ ). Posee lentes velocidades de deposición, pero se puede depositar casi todo tipo de material (alto rendimiento).
- c) Técnica por triodo: se añade un tercer electrodo al sistema ánodo-cátodo con el fin de mejorar la ionización obteniéndose altas velocidades de deposición y un control independiente de la densidad del plasma. No es una técnica muy usada a nivel industrial, debido a la tendencia de contaminación termoiónica y a los problemas que se pueden presentar en los proceso reactivos.

d) Técnica por magnetron: es utilizada a nivel industrial y consiste en aplicar un campo magnético al plasma, con el objetivo de confinar las trayectorias aleatorias de una región determinada donde el campo magnético y eléctrico son ortogonales). Este proceso se divide en: varias etapas: una primera etapa colocación de la pieza a recubrir en la zona de deposición. Una segunda etapa que consiste en una prelimpieza de la muestra a recubrir, y finalmente una tercera en la cual se produce un alto vacío en la cámara de recubrimiento por un tiempo aproximado de 30 minutos. Una vez alcanzada las condiciones ideales de vacío, se introduce un flujo de gas inerte (argón) y el proceso de deposición da inicio.

Un equipo típico de deposición[6] consta de: un portamuestra, una fuente de poder, un equipo de rotación, las fuentes del recubrimiento(blanco), bomba de vacío y de magnetos (Figura 3). Los magnetos están dispuestos de tal forma que permitan intercambio de partículas (como iones de argón). Estos magnetos son de diferente forma: de cañón S, el circular y el magnetron planar rectangular u ovalado[7].

El magneto de cañón S, el cátodo tiene forma de cono y el ánodo es el área central abierta del cátodo. En el magneto circular, el cátodo es el anillo externo y el ánodo es el anillo interno, y el magneto rectangular u ovalado es una modificación de la geometría circular con el fin de extender el cátodo para secciones rectas (Figura 4).

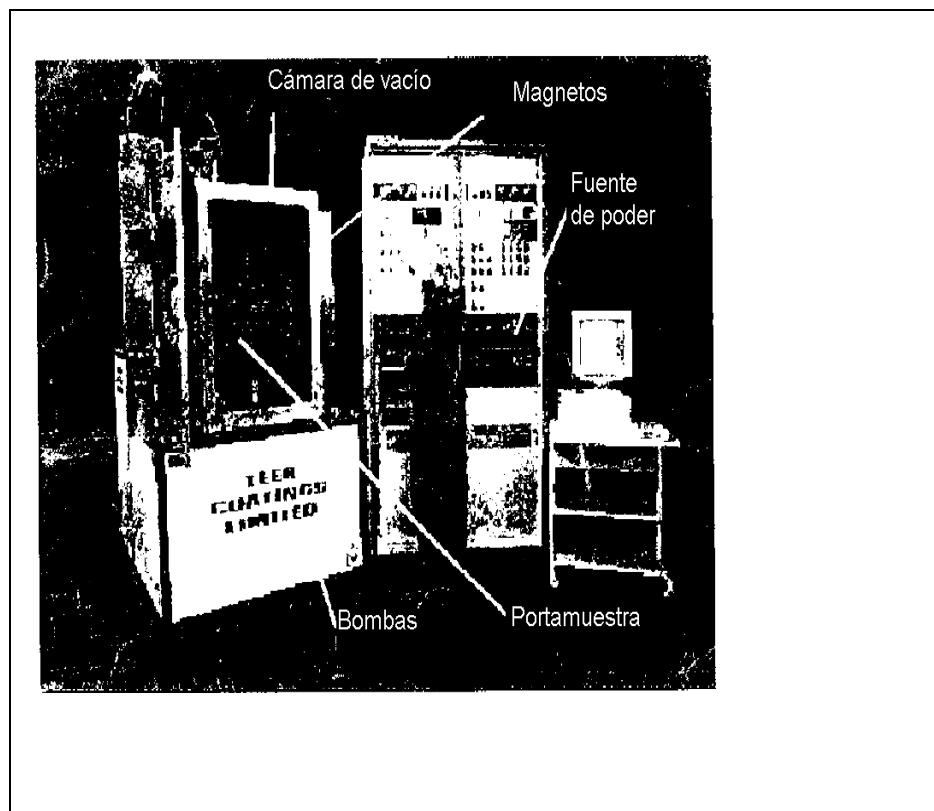


Figura 3. Equipo de deposición, magnetron sputtering[6]

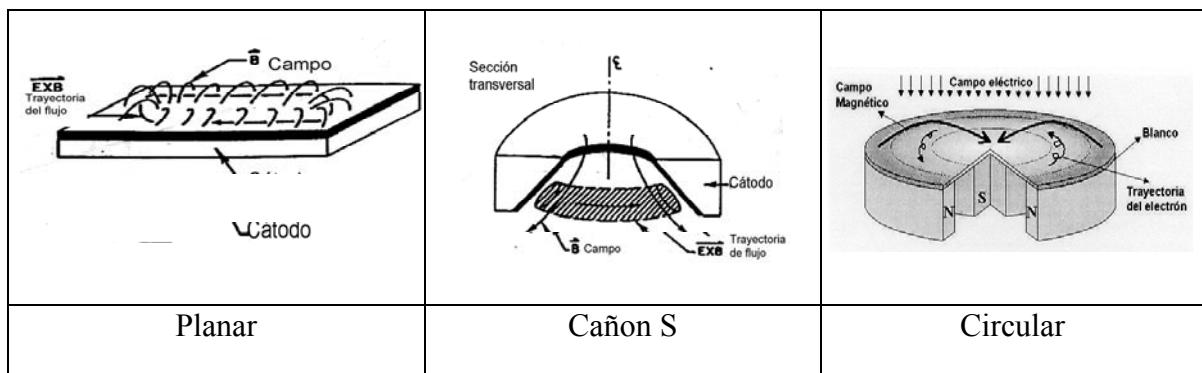


Figura 4. Diferentes tipos de magnetos[3]

Durante la deposición, en la zona del blanco, se atraen iones de argón que al golpear su superficie permiten que ocurran dos procesos:

- a) Un primer proceso, donde los átomos que golpean la superficie del blanco no tienen carga ni positiva ni negativa. En presencia del campo magnético, los átomos que salen

del blanco son dirigidos a la superficie del substrato golpeándola y formando así el recubrimiento.

- b) En el segundo proceso, la superficie libera electrones, que permanecen en el campo magnético debido a su carga negativa, la cual permite producir más iones de argón por la energía que poseen. Estos iones que se atraen hacia la superficie son reabastecidos constantemente y de esta manera el magnetron opera continuamente.

Debido al calor que se genera en la zona del blanco, el magnetron tiene incorporado canales de enfriamiento con agua que permite su refrigeración durante el proceso.

La pieza es limpiada ionicamente, cuando el magnetron está a baja potencia. La pieza a recubrir se polariza negativamente (-500 voltios o más), atrayendo iones de argón que por la gran energía que poseen remueven cualquier contaminación microscópica. Al culminar la limpieza, el voltaje sobre la pieza se disminuye y el de los magnetos se incrementa para comenzar el proceso de deposición del recubrimiento. En el proceso de interacción de los electrones con el argón, se observa áreas brillantes en el campo magnético y debido a la excitación de los electrones se genera una luz de partículas cargadas incandescentes denominadas plasma.(Figura 5)

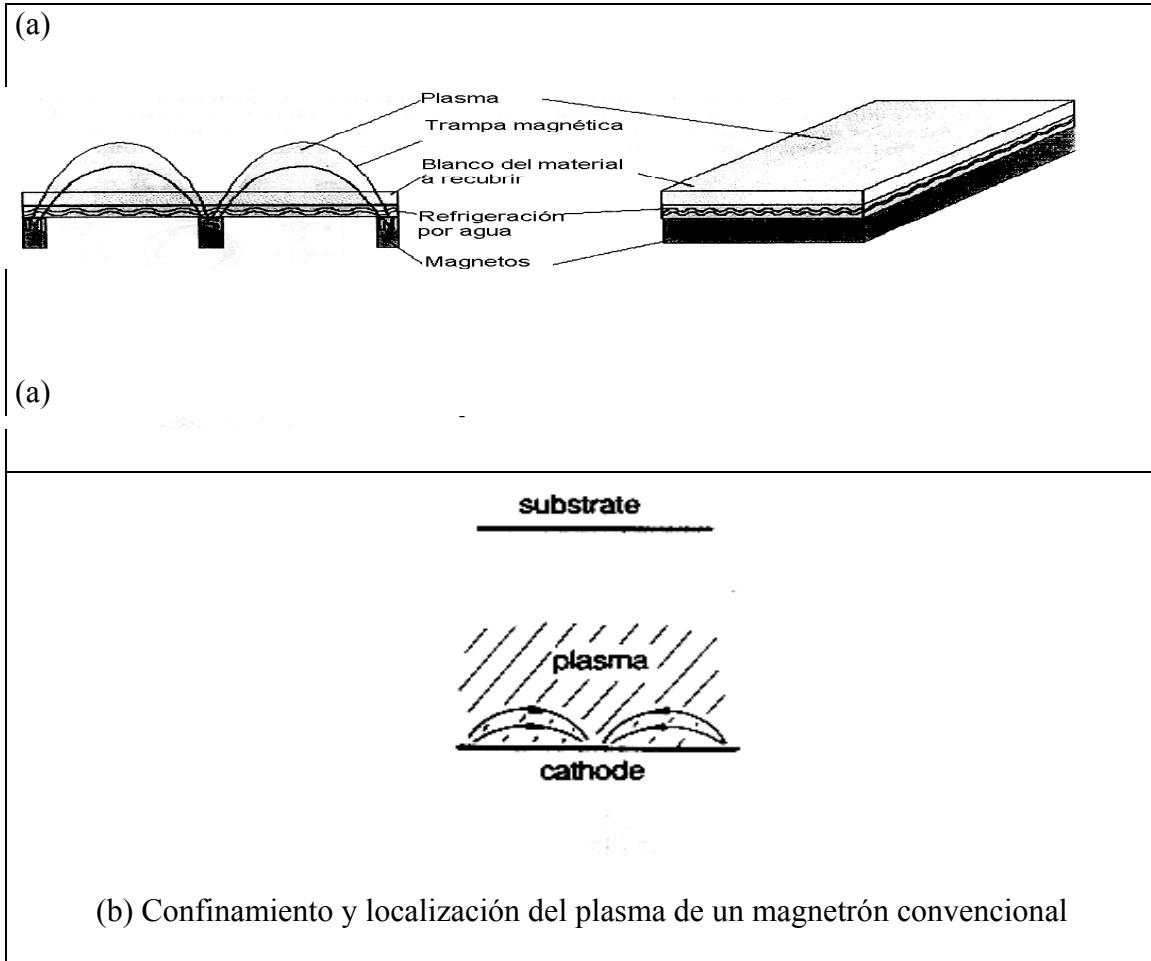


Figura 5. (a) Componentes del magnetrón.[7]. (b) Confinamiento del plasma[6]

- c) Magnetrón Desbalanceado: este es una modificación del diseño circular planar, que permite que uno de los polos magnéticos (central), presente un campo magnético que hace que las líneas del campo magnético deje la región central del cátodo y se intersecte en regiones de la muestra. Tal como se observa en la Figura 6 (a). Debido a este cambio los electrones de la región del cátodo están menos atrapados y se pueden movilizar a través de las líneas del campo magnético. De esta forma se logra arrastrar a estos electrones hacia la muestra y se obtiene un plasma menos confinado al cátodo (Figura 6.b).

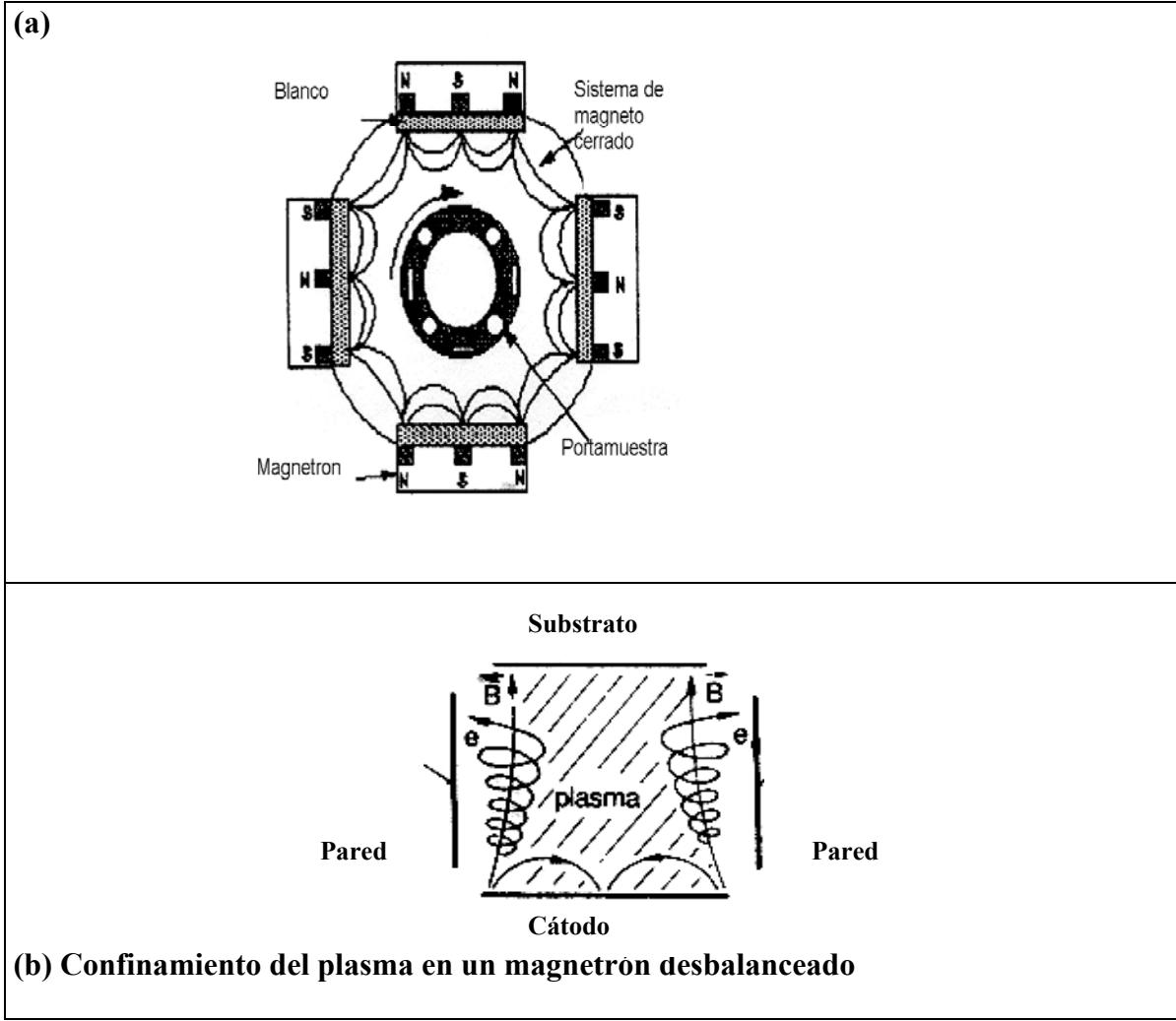


Figura 6. (a) Líneas de campo Magnetrón desbalanceado[6]. (b) Localización del plasma[3]

Una de las mayores aplicaciones de este tipo de magnetron es en la deposición de películas duras de nitrógeno de titanio por el bombardeo de iones de un blanco de titanio en presencia de nitrógeno.

Recientemente, una compañía[6] desarrolló un sistema de magnetron desbalanceado conocido como magnetos desbalanceados de campo cerrado (CFUBMSIP), que opera con características del magnetron desbalanceado y simultáneamente produce un plasma denso para la pieza, aplicando un menor voltaje permitiendo así la atracción de iones fuera del

plasma. De esta forma, se logra la obtención de un recubrimiento denso, con alta adhesión, sin perder grandes cantidades de energía[6].

El sistema de magnetrón desbalanceado resuelve el problema de la disminución de la densidad de iones con el aumento de la distancia de separación blanco/substrato.

Para la obtención de un recubrimiento, las variables del proceso de deposición mediante magnetron desbalanceado son:

- Voltaje a la fuente desbalanceada ( menor de 10 voltios).
- Temperatura de la muestra, para el caso de titanio debe ser elevada, para formar los nitruros.
- Potencial del substrato: debe estar a un potencial negativo (1-500 V).
- Densidad de corriente incidente (iónica): sobre la superficie película/substrato debe estar entre 0.05-0.10 iones por átomos depositados mientras que la densidad iónica debe tener un valor  $15 \text{ mA/cm}^2$ .
- Presión del gas: cerca de  $7.5 \times 10^{-3}$  Torr.
- El campo magnético entre 200-500 G.
- Presencia de un gas inerte.

Esta forma de deposición tiene la ventaja que tanto la energía iónica como el flujo de iones, pueden ser variados independientemente uno del otro permitiendo, de esta forma estudiar la relación que existe entre los parámetros del proceso y la microestructura final.

En el caso de recubrimientos duros, es necesario producir una microestructura que se caracterice por la existencia de espacios intra e intergranular mínimos para poder aumentar

así la resistencia a la corrosión y al desgaste. Generalmente, esto se logra aumentando el voltaje. Se determinó que un aumento de voltaje, tiene como consecuencia un aumento de esfuerzos residuales y de defectos. Se encontró que otra forma de producir microestructura deseada es mantener bajo el voltaje y aumentar la densidad de corriente iónica (relación ión a átomo depositado)[7].

En la Figura 7, se presenta un modelo de crecimiento de la película y sus características microestructurales en función de la presión parcial del gas y la temperatura del substrato. El modelo fue expandido por Thorton, específicamente para recubrimientos obtenidos por bombardeo iónico[4].

Se encontró que en el proceso de deposición por bombardeo iónico, la densidad de núcleos es mayor y su distribución es más uniforme. También, que al incrementar la presión de argón durante la deposición de la película equivale a reducir la temperatura de deposición ( $T/T_m$ ), donde  $T(K)$  es la temperatura del substrato y  $T_m(K)$  es el punto de fusión del material. Este estudio se basó en la movilidad de los adátomos. Una vez que baje la temperatura de deposición, se reducirá la movilidad de los adátomos debido a que es un proceso térmicamente activado.

Al incrementar la presión del gas en el bombardeo iónico, se eleva los valores de  $T/T_m$  para la transición de la microestructura de la zona 1 (estructura porosa) a la zona T(zona de transición). De esta, a la zona 2 (estructura columnar) y de aquí a la zona 3 (recristalización del material depositado).

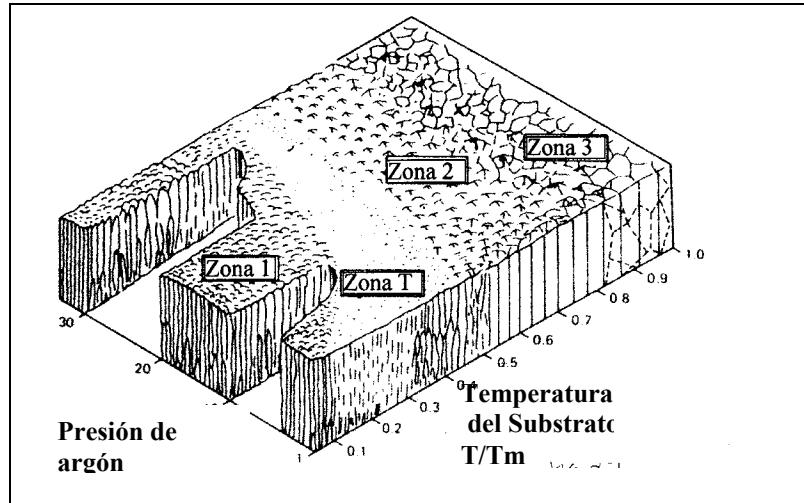


Figura 7. Microestructura para el proceso de bombardeo iónico[8]

Para el caso de sistemas compuestos como TiN depende fuertemente de la estructura real.

La heterogeneidad de la película de recubrimiento es causada por la combinación de la anisotropía elástica y de los defectos de red como: defecto de pila, dislocaciones y trampa de nitrógeno o átomos localizados en puntos intersticiales.

### **1.3.1.3. CARACTERÍSTICA DEL PLASMA Y EL BOMBARDEO IÓNICO:**

La película depositada, se ve afectada por el bombardeo iónico dependiendo de la energía cinética, de la densidad de flujo de iones incidentes, de la relación ión átomo depositado y por último de la relación masa de los iones de los átomos superficiales.

En el bombardeo iónico las interacciones ión-átomo que pueden ocurrir a medida que la película crece son:

- Desorción en las impurezas adsorbidas en la superficie.

- Aumento de movilidad de los adátomos.
- Desplazamiento de átomos superficiales cercanos.
- Remoción de átomos de substrato.
- Rebombardeo iónico de átomos depositados.
- Implantación.
- Atrapamiento del gas de trabajo.

Estas interacciones pueden afectar la estequiométría, los parámetros de red, la densidad y la dureza de la película resultante. También, entre otros influye considerablemente en la cinética del crecimiento de la película, dependiendo de la energía y la duración de esta.

Para entender los efectos que tiene el bombardeo iónico, es necesario examinar las propiedades físicas y química asociadas a las variables del proceso, así como comprender los cambios que ocurren en el plasma cerca del substrato y, su interrelación con dichas variables.

Se ha encontrado que para el caso de recubrimientos duros como TiN, el bombardeo iónico durante el crecimiento de la película afecta en gran proporción la microestructura resultante y la morfología de la película TiN[4].

También, se debe cuidar en los procesos reactivos como en el TiN, que el gas presente sea el necesario para formar el compuesto deseado en el substrato ya que un exceso produciría lo así lo llamado “envenenamiento del blanco”, trayendo como consecuencia una disminución en la velocidad de bombardeo y por ende una disminución en la velocidad de deposición. Otro factor que influye en esta inestabilidad, es la potencia del blanco, ya que al envenenarse cambiarán los requisitos corriente/voltaje del blanco.

### 1.3.2. EVAPORACIÓN:

Otro proceso importante de deposición de películas delgadas de recubrimiento es el de evaporación. En el proceso de evaporación, el vapor es originado por el calentamiento localizado sobre el material a depositar y se produce por varios métodos. Los métodos que se emplean son: calentamiento por resistencia, por inducción, por emisión de electrones, por láser y por arco.

En el proceso de evaporación, en los átomos se producen colisiones lineales durante el transporte y condensación sobre el substrato, permitiendo así crecer el recubrimiento. Esto ocurre en una cámara de vacío en la presencia de un gas inerte, que generalmente es el argón, que se introduce en esta como medio de transporte de los vapores a la superficie del substrato, Figura 8.

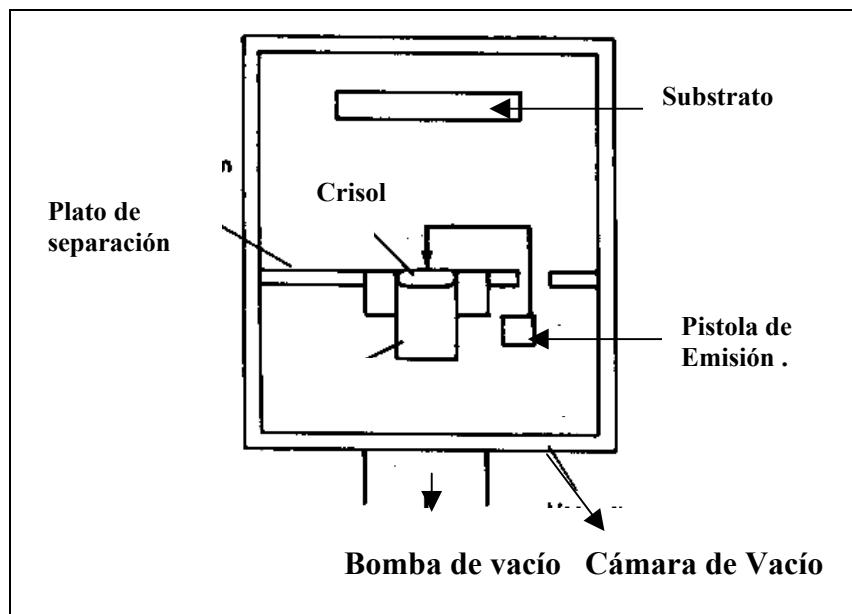


Figura 8. Aparato típico de un proceso de evaporación[1]

La deposición empleando el método de evaporación se puede realizar por dos vías:

- Evaporación directa: que usa un método convencional de calentamiento o láser, donde el material evaporado es el mismo que el compuesto al que va a ser depositado.
- Evaporación reactiva: donde los compuestos evaporados reaccionan con el gas para formar un compuesto. Dentro de este tipo de evaporación está la asistida por plasma. En este proceso, el compuesto es formado por la reacción del metal evaporado con las moléculas del gas reactivo. La velocidad de deposición está limitada por la cinética del proceso y la presencia de plasma afecta a esta reacción, aportando una reactivación de las especies reactivas, haciendo así posible una sintetización a velocidades altas y temperaturas más bajas que el proceso convencional.

Para el caso de evaporación, empleando el método de calentamiento por arco catódico se utiliza el sistema que se presenta en la Figura 9.. Este método es similar al de diodo de bombardeo iónico con la excepción que opera a bajos voltajes y alta densidad corriente. El sistema está constituido por: una cámara que será el ánodo, la pieza a recubrir puede ser tierra o estará a un potencial negativo (50-500 V). Para el proceso de prelimpieza y de calentamiento ante de la deposición se aplica un voltaje y 1-3 kV

El proceso de deposición se realiza en condiciones de vacío, con la presencia de un gas inerte o un gas reactivo, como el nitrógeno para el caso de producir un recubrimientos duros de TiN. Para que se inicie el proceso de deposición, es necesario que ocurra la ignición para generar el arco.(Figura 9)

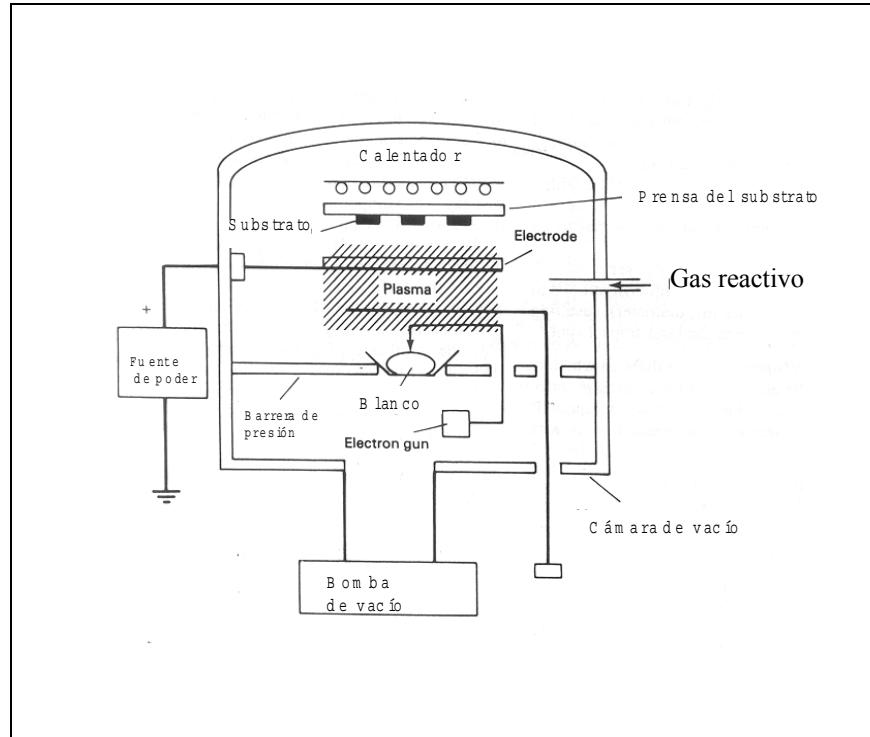


Figura 9. Equipo del proceso de evaporación reactiva[1]

Los requerimientos básicos del proceso por arco son: una alta estabilidad del arco, que permita el mantenimiento por largo tiempo de la velocidad de evaporación, una baja emisión de gotas y la formación homogénea de plasma

En el método de deposición por arco las variables del proceso son:

a) Origen del arco: es importante conocer donde se va a originar el arco. El origen del arco tiene que ver directamente con la forma que posea el blanco. La forma más común de blanco es la rectangular y de disco.

Al momento de escoger una forma de blanco se debe tener en cuenta:

- La carga térmica, la temperatura en la superficie del blanco debe ser estable,
- La emisión de gota: esta guarda relación con el tamaño del blanco.

- Un buen campo magnético que permita direccionar las partículas con el objetivo de formar un espesor de recubrimiento.

Recientemente, se ha desarrollado [8] un tipo de blanco rectangular ( $150 \times 800 \text{ mm}^2$ ). Este tipo de blanco al ser utilizado en el proceso de deposición por arco, se obtiene una serie de ventajas, las cuales son:

- Una velocidad de evaporación constante, lo que permita deposiciones reproducibles y asegura la calidad del recubrimiento.
- La minimización del envenamiento del blanco. Tiene una relación directamente con el tamaño del blanco, al incrementar el área de éste se dificulta su control, particularmente cuando hay gases reactivos. Hay dos tipos de envenenamiento, el microenvenenamiento caracterizado por la formación de una película delgada extraña (usualmente, de apariencia dura). En este tipo de envenenamiento se producen cambios en el voltaje y en la densidad de corriente fija. En el macroenvenenamiento, que es el segundo tipo de envenenamiento, se forma un deposito en el área del blanco. Este tipo de envenenamiento depende de las presiones parciales del gas, del material, forma y área del blanco.

En la figura 10, puede distinguirse las siguientes condiciones de trabajo empleando el método de deposición por arco:

- 1) Zona 1, el arco no es estable (se extingue la descarga) y el proceso no puede ser reproducido.
- 2) Zona o región 3, se caracteriza por presiones parciales bajas de gas reactivo. Si se presenta envenenamiento del blanco, se puede controlar fácilmente. En este sistema de trabajo se presenta una desventaja que es una considerable densidad de emisión de gotas.

- 3) Zona 2, se establece un control entre la capa de recubrimiento formada y la erosión sobre la superficie del blanco. Esto favorece a una deposición constante y buena calidad de la película.
- 3) Zona 4, el envenenamiento del blanco y la inestabilidad del arco se inicia y no se puede controlar los parámetros del proceso para obtener películas de características reproducibles.

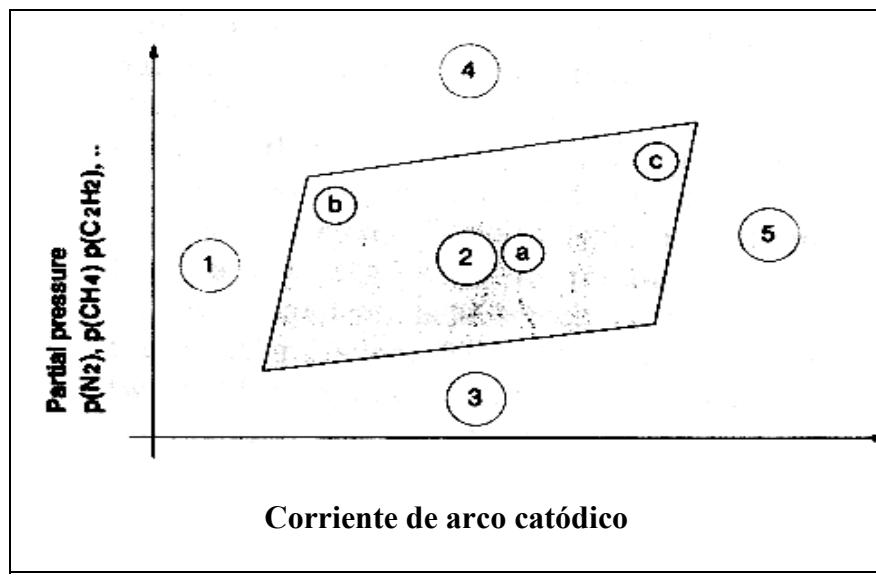


Figura 10. Condiciones de trabajo para grandes áreas con arco catódico[8]

b) Tipo de arco: los arco pueden ser de tipo discreto y distribuido.

*Discreto:* es el más común debido a que se forma en la superficie del cátodo frío. Se produce por una serie de igniciones de corta duración, extinguéndose y reigniciándose nuevamente. Este tipo de arco se da a altas densidades de corriente. Las densidades de corriente, producen la ejección

de partículas del material del electrodo o la formación de las denominadas macropartículas.

*Distribuido o difuso:* el arco se forma por un flujo de átomos en la proximidad del electrodo, emitiendo electrones. Su principal ventaja es la distribución del arco, pero tiene la desventaja de requerir el calentamiento del electrodo y sólo se puede utilizar para un número limitado de deposiciones.[10]

c) Duración del arco: la fuente de corriente que suple al arco puede ser de tipo continuo, para producir un arco continuo o por un banco de capacitores para producir un arco pulsado.

- *Arco Continuo:* provee velocidades de deposición altas, pero se requiere el enfriamiento del cátodo y el control para localizar el arco. Se usa blancos de grandes áreas y cuando no se requiera reducción o eliminación de macropartículas.
- *Arco pulsado:* las velocidades de deposición son más bajas, debido a la corta duración del ciclo pulsado, pero sobrepasa a los equipos convencionales de DC (corriente continua).

Este arco permite controlar las propiedades de las películas y opera con un amplio rango de materiales. El recubrimiento obtenido con este arco tiene una estructura y propiedades diferentes al producido por continuo debido a las series de interrupciones durante el proceso de deposición.

d) Polaridad cátodica Vs anódica:

- En el arco catódico discreto, los iones son generados a altos voltajes y son determinados por la composición del cátodo [10]. La generación de dichos iones contribuye a una excelente adhesión y densidad del recubrimiento.
- El arco con polaridad anódica generalmente es de tipo distribuido. Con esta polaridad no se generan macropartículas. La ionización que se produce durante la deposición es el resultado del bombardeo de electrones sobre el material evaporado. Este material evaporado es debido a las altas corrientes en el ánodo.
- Cuando se utiliza corriente alterna se puede utilizar un arco discreto o difuso, generando mezclas de recubrimiento (multicapas).

d) Ignición del arco:

Los arcos al vacío pueden iniciarse de muchas formas, una de las más simples es mecánicamente mediante un toque de un electrodo con un potencial anódico al cátodo. Otra forma, es una caída eléctrica entre el cátodo y el ánodo[11]. Los arcos al vacío, también se pueden iniciar usando plasma para formar irradiación en el cátodo. Otra forma de iniciar los arcos es con láser, con el láser las descargas son cortas, se reducen las dimensiones y la densidad de las macropartículas depositadas.

f) Control de la localización del arco:

La localización del arco, es importante cuando se trabaja en sistemas de arco discreto. Esta localización se logra mediante la utilización de nitruro de boro que servir como aislante. Una segunda forma es, con un cátodo que posean una estructura eléctrica aislada tal que permitan extinguir el arco, o que tengan una rápida capacidad de reignición.

Los arcos al vacío, también se pueden iniciar usando campos magnéticos, estos interceptan la superficie del cátodo de dos maneras. Una, referidas a un campo axial y la otra a un campo concéntrico. La ventaja que ofrece el arco concéntrico (Figura 11.a), es que reduce la producción de macropartículas durante la deposición de los recubrimientos de nitruro. La desventaja que presenta este arco concéntrico, es que se debe mantener un flujo de electrones para que el arco exista. También, es necesario mantener el arco a través de las líneas de campo magnético, las cuales resultan de un alto voltaje.

En el caso de configuraciones axiales (Figura 11.b), se mueve en dirección al ángulo agudo que se forma entre el cátodo y las líneas de campo magnético, las cuales se interceptan en la superficie. Con esta configuración el voltaje es más bajo y el arco es más estable sin embargo, no se tiene un buen control de la posición.

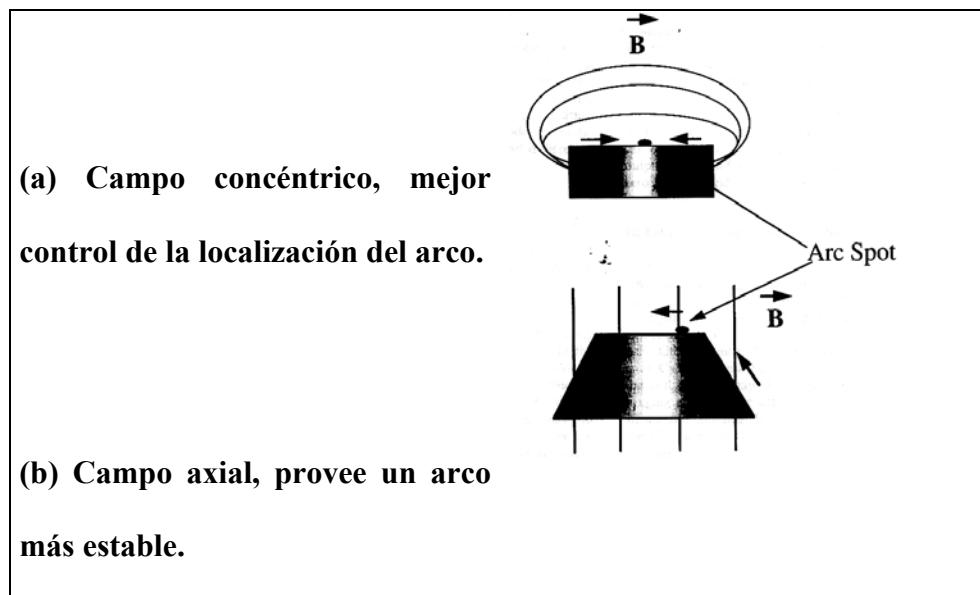


Figura 11. Movimiento del arco en un campo magnético[8].

g) Transporte de plasma:

Los procesos por arco, tienen la ventaja de formar una gran cantidad de iones del material del cátodo. En contraste, con la técnica de bombardeo iónico (sputtering) la especie depositada que forma el recubrimiento es principalmente átomos neutros.

En muchos casos los iones generados por arco catódico son múltiples cargados. Estos iones poseen una energía cinética óptima para formar recubrimientos densos y adherentes en formas complejas.

Este tipo de energía, da las bases para la filtración de macropartículas mediante el flujo de plasma. Se ha encontrado que la emisión de plasma puede estar influenciado por campos magnéticos.

Por lo tanto el plasma, se puede controlar por bobinas electromagnéticas. Las bobinas son conducidas por fuentes de poder con variación de tiempo o con movimiento permanentes de los magnetos, permitiendo así recubrimientos más uniformes. Las macropartículas, generalmente son indeseables en los recubrimientos porque generan defectos.

#### 1.4. USO DEL RECUBRIMIENTO DE TiN COMO RECUBRIMIENTO RESISTENTE AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN

La técnica de PVD genera una estructura más densa y una de mejor adhesión que los recubrimientos obtenidos por CVD[12]. Tanto la microestructura , la textura , la estequiometría y las propiedades mecánicas del TiN dependen fuertemente de las condiciones experimentales de deposición. Se ha encontrado, que la presencia de altos

esfuerzos compresivos en los recubrimientos obtenidos por PVD, incrementan los esfuerzos residuales que reducen la adhesión y promueven a la delaminación de la película.

Se determinó que el volumen de desgaste en aceros con un recubrimiento de TiN, se incrementa con el aumento de la rugosidad de la superficie. Por ejemplo, para un par tribológico de alúmina se encontró, que el desgaste decrece a medida que la rugosidad del substrato disminuye [13]. La dureza del substrato juega un importante rol en el desgaste del recubrimiento. Esto sucede, cuando el deslizamiento y el esfuerzo de contacto no exceden del esfuerzo de tracción del substrato. De otro modo, el coeficiente de fricción y el coeficiente de desgaste del recubrimiento son determinado por la deformación y fractura del recubrimiento. Un bajo coeficiente de fricción, puede ser obtenido induciendo a deformación plástica o evitando la fractura del substrato[14].

Algunos autores han encontrado, que en sistemas de grandes espesores de recubrimiento y de alta rugosidad superficial son comparables con bajos espesores de recubrimiento y baja rugosidad del substrato del sistema.

Las propiedades mecánicas, tribológicas y adhesión de un recubrimiento se pueden estudiar mediante el ensayo de rayado, microdureza y el ensayo bola sobre disco.

La resistencia a la adhesión se ha estudiado ampliamente con el ensayo de rayado. Este ensayo, consiste en introducir esfuerzos para deformar la superficie mediante la indentación de una punta de diamante en movimiento (diamond tip). Se aplica una carga la cual se incrementa linealmente, la carga más baja a la que falló se denomina carga crítica.

Takadoum y Houmid [14] han estudiado las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento de TiN depositado sobre un substrato de acero.

Las probetas de substrato utilizadas tenían tres tipos de acabado superficial. Se utilizaron tres espesores diferentes de recubrimiento, estas fueron evaluadas por dureza Vickers a carga constante entre 1- 5 N y una velocidad de 10 mm/s. También, aplicaron el ensayo de desgaste deslizante bola sobre disco a temperatura ambiente con bolas de alúmina y acero (100C6), a carga de 25 y 10 N respectivamente. Se encontró, que la dureza es una relación ( $d/h$ ), donde  $d$  es la profundidad de identación y  $h$  es el espesor del recubrimiento. De acuerdo al método de deposición, la dureza varia debido a las diferentes microestructuras, textura y estequiométría que se obtienen del recubrimiento de TiN. Estas características dependen de la técnica de deposición y de las condiciones experimentales. Las condiciones del substrato no aparecen, por lo tanto se piensa que no inciden.

En el ensayo de rayado obtuvieron, que a bajas rugosidades el recubrimiento fallaba por esfuerzos compresivos y en altas rugosidades se incremento la adhesión. También encontraron, que los recubrimientos depositados sobre substratos de superficies lisas hubo en algunos sitios delaminación y fragmentos de recubrimiento removido. Esto indicó, que substratos con pobres acabados superficiales o muy lisos la adhesión presenta una relación inversa al espesor del recubrimiento.

Para el ensayo bola sobre disco encontraron que el coeficiente de fricción es función de la distancia de deslizamiento. Este coeficiente también, es sensible a la rugosidad de la superficie en el primer ciclo de deslizamiento. El espesor del recubrimiento no tiene efecto sobre los pares tribológicos. En el par TiN/acero con alta rugosidad, mediante SEM encontraron transferencia de acero a l recubrimiento de TiN, indicando desgaste adhesivo.

Para rugosidad intermedia a alta, la transferencia tomó lugar en sitios localizados formando islas y la adhesión estuvo seguida de transferencia de acero a la superficie cerámica. En el caso de las bolas, se incrementa el desgaste al incrementar el espesor del recubrimiento o rugosidad del substrato. Para bajas rugosidades ( $R_a=0.02$  micras), las láminas del recubrimiento son más uniformes y se detecta transferencia de material del acero al TiN, al inicio del ensayo cuando no sufre desgaste.

En el par TiN/alúmina, el mecanismo de desgaste está influenciado por la rugosidad de la superficie. El recubrimiento sufre de desgaste adhesivo y se detecta transferencia del disco hacia la bola pero no al contrario, la bola de alúmina no sufre desgaste. Para recubrimiento de baja rugosidad la superficie no sufre de desgaste adhesivo, sólo sufre de deformación plástica, pero al incrementar la distancia de deslizamiento se observa fractura por fatiga. Se concluye entonces, que el espesor óptimo de recubrimiento es de  $3 \mu\text{m}$  por su resistencia al desgaste

Con respecto, a la resistencia a la corrosión del recubrimiento de TiN este exhibe una alta resistencia a la corrosión, debido a que es químicamente inerte en varios ambiente y más noble que otros metales. También posee una amplia zona de inmunidad en el diagrama de Pourbaix[16]. Se ha encontrado que de acuerdo a los procesos de deposición y los procesos superficiales activados por plasma, ellos tienden a incrementar la resistencia al desgaste, pero en corrosión dichos procesos pueden traer problemas. Este es el caso de recubrimientos duros de compuestos metálicos refractarios como el Ti, Mo, Zr, Cr, etc (grupo IV, V en la tabla periódica). Desde el punto de vista electroquímico estos elementos son más nobles que los materiales del substrato.

La presencia de porosidad y recubrimientos heterogéneos promueve formación de pares galvánicos entre el recubrimiento y el substrato[17] acelerando los procesos de corrosión.

En el caso de recubrimiento de TiN obtenido por PVD, los problemas que se han encontrado en la resistencia a la corrosión son debido a la presencia de microhoyuelos que causan corrosión galvánica. Este proceso, eventualmente conduce a delaminación del recubrimiento. Se ha tratado de resolver este problema, bien sea, modificando la microestructura, los parámetros de deposición de PVD durante el mismo y haciendo pretratamientos e incorporando láminas intermedias de metales nobles.

Pero, es difícil depositar efectivamente un recubrimiento duro libre de defecto. Por lo tanto, la corrosión ocurre en estos defectos del recubrimiento. Se ha encontrado, que los recubrimientos pueden ser aplicados exitosamente sólo en substrato de fácil pasivación y se recomienda el uso de mult capas de recubrimiento. Estas capas generalmente son de diferentes tipo de conductividad. También, se ha encontrado que el incremento del espesor de recubrimiento, la presión parcial de nitrógeno, temperatura y voltaje del substrato tienen influencia en la resistencia a la corrosión.

## CAPITULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Material Utilizado.

Las probetas utilizadas fueron de acero inoxidable 316L, con la composición descrita en la Tabla I . Las muestras fueron recubiertas con nitruro de titanio por dos compañías que se dedican a la fabricación de herramientas de corte.

TABLA I. Composición del acero inoxidable.

Composición %	C	Mn	Si	Cr	Ni	Otros elementos
316L	0.08 máx	2.0 máx	1.0 máx	16 - 18	10 - 14	Mo 2 - 3

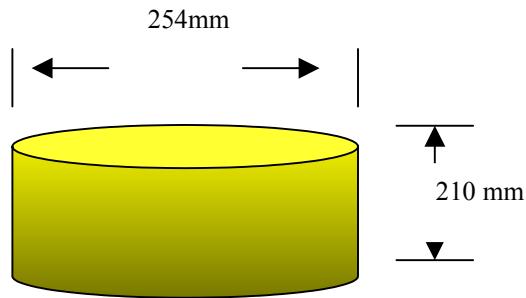
Las probetas, han sido preparada metalográficamente con el fin de obtener diferentes niveles en la adhesión práctica del recubrimiento. Estas probetas fueron depositadas por dos técnicas: la del arco catódico asistido por plasma por la compañía PLATIT, y por la técnica de magnetron desbalanceado de campo cerrado por la compañía TEER. En la Tabla II, se muestra la identificación de cada probeta:

Tabla II. Identificación de las muestras.

MÉTODO DE DEPOSICIÓN	Arco catódico				Bombardeo iónico		
PROBETA	9	11	16	17	12	18	19
PULIDO FINAL. LIJA N°	8n00	800	600	600	800	600	600

### 2.1.1. Dimensiones

Todas las probetas son de forma cilíndrica y están recubiertas por TiN por toda la superficie. Los ensayos se realizaron sobre las caras planas de estas muestras. Las dimensiones exactas de las piezas se muestran en la Figura 12.



*Figura 12. Dimensiones de las muestras*

### 2.2. Determinación de la rugosidad

Para determinar la rugosidad se utiliza el equipo PROFILER ZYGO [18], el cual determina la morfología que tenga cualquier tipo de material por medio de la técnica de interferometría de luz visible.(Figura 13).

La interferometría de luz [18] es una técnica tradicional. En la que un patrón de líneas de luz oscuras y brillantes, denominadas fringes, son formadas a consecuencia de una trayectoria óptica diferente entre una muestra referencia y la muestra a ser analizada. El mecanismo es simple, la luz entrante es dividida dentro de una cámara denominada interferómetro, un haz de luz emisor va directo a la superficie de referencia interior y la otra, a la muestra que se desea analizar. Después de la reflexión, las emisiones son

recombinadas dentro del interferómetro, sufriendo interferencia constructiva y destructiva, de este modo se produce el patrón de líneas oscuras y brillantes (fringes).

***El procedimiento para la determinación de la rugosidad es el siguiente:***

Antes de realizar el ensayo de pin-on-disk(bola sobre disco), cada probeta fue limpiada en el equipo de ultrasonido marca LECO modelo UC-50 durante 15 minutos, sumergiéndola en acetona. Este equipo está controlado por un software y debe seguir una rutina para el encendido y manejo del equipo. Primero se enciende la computadora, luego el microscópio y por último el monitor de visualización. También, hay que resaltar la apertura de la bombona de aire para nivelar la mesa y no se produzca por movimientos foráneos, alteraciones de las medidas.

Una vez inicializado el computador se corre el programa METROPRO, de la casa ZYGO, éste se conecta con el equipo y revisa su estado. Luego se pulsa el ícono ADVTEXT:APP el que corresponde para medir la rugosidad. Con este equipo, se determina tanto la rugosidad ( $R_a$ ) del substrato como de las probetas con recubrimiento. Se obtiene una mapa de la huella del ensayo de desgaste deslizante y una curva reticulada que permite calcular la profundidad de la huella resultante de este ensayo.



Figura 13 Perfilómetro Zygo

### 2.3. Caracterización Tribológica (Ensayos de desgaste)

Las pruebas de desgaste y medición del coeficiente de fricción se llevaron a cabo en un tribómetro (CSEM TRIBOMETER) que opera bajo la configuración bola sobre disco (pin on disc) (Figura 14). El equipo trabaja de dos maneras, una forma manual y otra automatizada mediante una interface conectada al equipo. La interface se encarga de operar el equipo y de adquirir los datos del mismo, para su posterior procesado en el PC mediante un programa bajo ambiente Windows.

El sistema genera una hoja de datos la cual arroja valores numéricos y el gráfico correspondiente a esos valores (el coeficiente de fricción vs el número de rotación).

La opción de cálculo en el archivo de datos está subdividida en cuatro opciones:

- *Coeficiente de fricción*: mínimo o máximo del coeficiente de fricción, o el promedio.

- *Número de rotación*: números de rotaciones en el ensayo del disco.
- *Presión Hertziana*: evaluación de la deformación elástica.
- *Velocidad de desgaste*: evaluación de la bola, disco o bola y disco de desgaste y la distancia de fricción.

Se introducen los parámetros de medidas tales como:

- ✓ Radio de fricción en mm.
- ✓ Velocidad de rotación en número de revolución por minuto.
- ✓ Frecuencia de la muestra en Hz.
- ✓ Carga en N.
- ✓ Material de la bola.
- ✓ Radio del bola en mm.
- ✓ Radio del disco en mm.
- ✓ Lubricación de la bola.
- ✓ % de humedad relativa.
- ✓ Limpieza de la bola (producto).
- ✓ Limpieza del disco (producto).
- ✓ Ambiente (gas).
- ✓ Temperatura en °C.
- ✓ Velocidad del recorrido en cm/s.

Es importante que los valores de carga sean precisos ya que son usados para calcular el coeficiente de fricción de la curva.

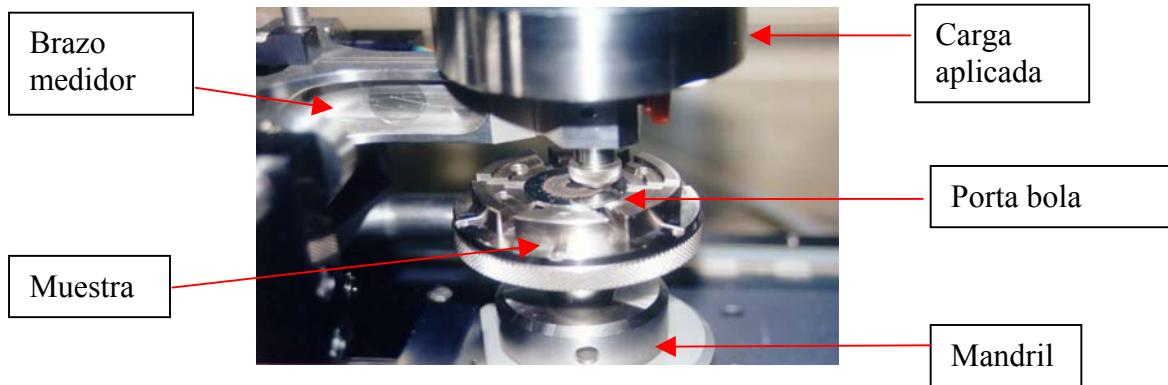


Figura 14. Configuración Bola sobre Disco (Pin on Disc)

### 2.3.1. Parámetros del Ensayo de desgaste deslizante:

Las pruebas se realizaron bajo las siguientes condiciones, como se presenta en la Tabla III:

Tabla III. Condiciones del ensayo de desgaste de bola sobre disco

Condiciones	Bola de alúmina	Bola de Acero
Atmósfera	Aire	Aire
Humedad Relativa	$60 \pm 5\%$	$60 \pm 5\%$
Temperatura	24°C	24°C
Radio de contacto	$4 \times 10^{-3}$ m	$10 \times 10^{-3}$ m
Carga aplicada	10 N	10 N
Velocidad de deslizamiento	0.1 m/s	0.1 m/s
Distancia de deslizamiento	1000 m	1000 m

El material, rugosidad y dureza de los bolas con los cuales se hicieron los ensayos, se muestran en la Tabla IV siguiente:

Tabla IV. Dureza y rugosidad de las bolas utilizadas. Todas las bolas poseen un diámetro de 6 mm

MATERIAL DEL PIN	DUREZA	RUGOSIDAD
Alúmina	1635.51 HV <sub>100</sub>	0.155 μm
Acero AISI 52100	60 HRC (695HV <sub>10</sub> )	0.206 μm

Pares Tribológicos formados:

- Acero 316L(disco) vs Acero AISI 52100 (bola)
- Acero 316L(disco) vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(bola)
- TiN(disco) vs Acero AISI 52100 (bola)
- TiN(disco) vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(bola)

La diferencia entre los pares tribológicos cuando se usa bola de alúmina y de acero respectivamente, reside en la diferencia de espesor del recubrimiento de las muestras.

La diferencia de las muestras ensayadas se presenta en la Tabla V:

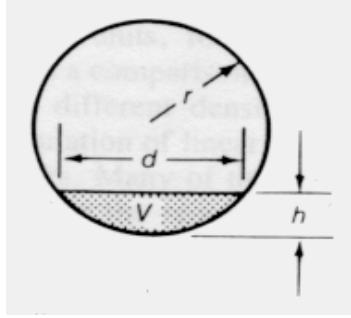
Tabla V. Definición de los pares tribológicos

PIN: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		PIN: Acero 52100	
DISCO		DISCO	
316L	(Par 1)	316L	(Par 2)
Muestra 9	(Par 3)	Muestra 9	(Par 4)
Muestra 11	(Par 5)	Muestra 11	(Par 6)
Muestra 16	(Par 7)	Muestra 16	(Par 8)
Muestra 17	(Par 9)	Muestra 17	(Par 10)

Una vez culminado los ensayos de desgaste de cada par tribológico, se realizó la caracterización morfológica de la huella y se calculó el volumen desgastado de las bolas ensayadas. En los resultados que se presentarán más adelante, se incluye la variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento.

#### 2.4. Cálculo del volumen desgastado de las bolas:

El volumen desgastado de las bolas se calcula de acuerdo a la norma ASTM G99 siempre y cuando la huella de desgaste sobre la bola sea totalmente plana y circular. A partir de las consideraciones geométricas se puede realizar los cálculos de volumen desgastados de los bolas según norma ASTM G99 Standard (ver Figura 15)

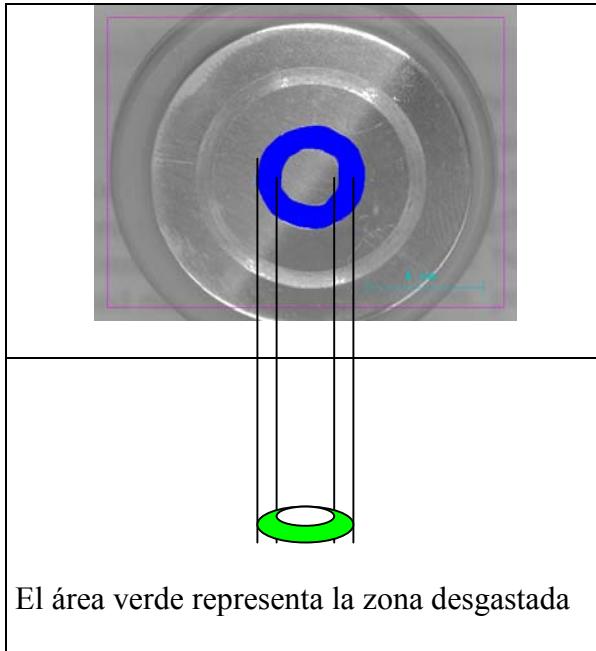


$$\begin{aligned}
 d &= \text{Diámetro de la huella de desgaste} \\
 V &= \text{volumen perdido} \\
 V &= (\pi/6)h(3(d^2/4) + h^2) = (1/3)\pi h^2(3r - h) \\
 h &= r - (r^2 - (d^2/4))^{1/2} \\
 \text{para } h/r << 1 & \\
 h &= d^2/8r \\
 V &= \pi(d/2)^4/4r
 \end{aligned}$$

Figura 15. Relación geométrica usada para convertir la medida de la huella de desgaste a volumen desgastado asumiendo que la huella de desgaste es planar sobre un bola esférica según norma ASTM G99 Standard.

## 2.5. Cálculo del área y volumen desgastado en los discos:

El área desgastada en los discos se puede medir de dos formas. La primera, con el equipo analizador de imágenes el cual permite medir el diámetro interno y externo de la huella. En la Figura 16, la zona marcada en azul corresponde a la huella de desgaste producida durante el ensayo de desgaste de bola sobre disco. La medida que se obtiene, es procesada en un software que directamente arroja el valor del área en la unidad métrica deseada.



*Figura 16. Área de desgaste del disco*

Un segundo método de medida de área corresponde al obtenido por el perfilómetro Zigo. Con este equipo, se obtiene el área transversal de la huella (profundidad de la huella de desgaste), que al multiplicarla por ( $2*\pi$ ) se obtiene el volumen desgastado en los discos.. En aquellas muestras que con el perfilómetro Zigo, no es posible calcular la profundidad de la huella de desgaste resultante del ensayo de bola sobre disco, se utiliza el rugosímetro de contacto. El rugosímetro de contacto, en un equipo de campo que consta con controles manuales los cuales, permite fijar la calibración de la distancia de recorrido y los parámetros que se desean obtener. Los elementos del equipo son: una barra de acero, que tiene un movimiento retráctil y en su punta tiene un identador de diamante, que se coloca en la superficie del recubrimiento. Cuando se trata de medir la profundidad de la huella de desgaste, este mecanismo permite un barrido de la huella por medio de un sensor eléctrico, la forma de la huella se registra en un papel calibrado.

A partir de la curva registrada y aplicando métodos numéricos de cálculo se puede obtener la profundidad de la huella y el volumen desgastado, tal como se describe a continuación.

### 2.5.1. Método de cálculo para la profundidad de huella del disco:

Para este cálculo se utiliza el método de aproximación de Simpson, el cual consiste en aproximar las curvas a un polinomio de segundo grado[19]. El requisito para aplicar dicho método es que los subintervalos sean iguales y el número de partición sea par. La fórmula que se aplica:

$$\Delta x = (b - a) / n$$

a y b representan los extremos del intervalo.

$$\int_a^b f(x)dx \approx \left( \frac{b-a}{3*n} \right) [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + \dots + 4f(x_{n-1}) + f(x_n)]$$

$$\text{cuyo error de aproximación es: } E \leq \left( \frac{(b-a)^5}{180n^4} \right)$$

Esta aproximación da el área bajo la curva. Después, empleando el método de restas de áreas se obtiene el área transversal que al multiplicarla por  $2\pi$  permite calcular el volumen desgastado en los discos.

## 2.6. Ensayo de corrosión “LA GOTA (DROPLET)”

Este ensayo posee la ventajas que se realiza con tres electrodos y en condiciones atmosféricas. De acuerdo al esquema presentado en la Figura 17, se observa que el set-up consiste en: la muestra a usar (electrodo de trabajo), la cual está cubierta con un adhesivo que expone un área  $27 \text{ mm}^2$ , una malla de platino (el contraelectrodo) y un electrodo de sulfato de mercurio (electrodo de referencia). Cada electrodo se encuentra separado el uno del otro por un disco de papel de filtro. está separado del otro por con un disco de papel de

filtro. Sobre el segundo papel de filtro, que esta sobre el área de trabajo se deja caer una gota. El electrolito se coloca con un gotero y posteriormente el electrodo de referencia se posiciona sobre la muestra usando una mordaza. El volumen típico de la gota es  $20\mu\text{l}$  y debido a la pequeña distancia entre los electrodos, la resistencia ohmica en la celda es relativamente pequeña.

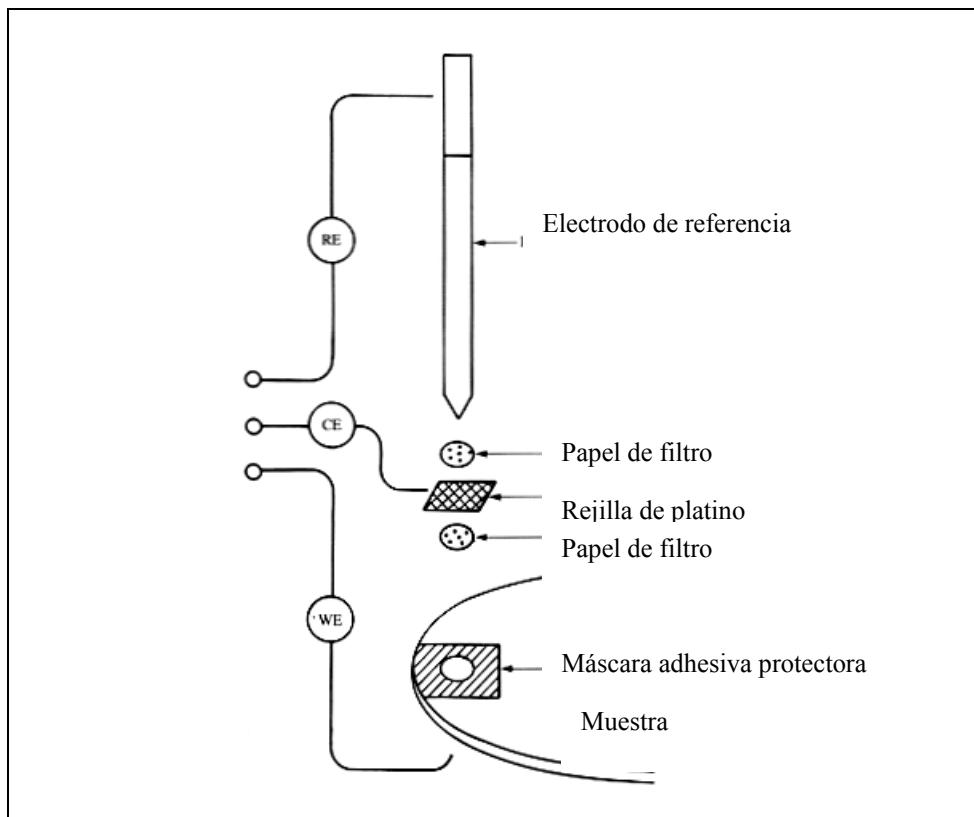


Figura 17. Montaje del ensayo de corrosión de la gota.

El montaje, va unido a un potenciómetro marca EG&G el cual posee un software. En este software, se especifica en el set-up se le introducen los datos iniciales y una vez iniciada la corrida del ensayo el PC se encarga de graficar la curva de polarización. Posteriormente, en el menu de cálculo se puede obtener la velocidad de corrosión, pendientes de Tafel, etc. Las condiciones a las que se realizaron las curvas de polarización, sobre el substrato y la muestras recubiertas, fueron las que se muestran en la Tabla VI:

Tabla VI. Condiciones del ensayo de corrosión.

Electrodo de referencia:	Sulfato de Mercurio
Electrodo de trabajo	Las muestras
Contraelectrodo:	Rejilla de Platino
Solución electrolítica:	NaCl 5%
Volumen de solución:	20 $\mu$ l
Velocidad de barrido:	1mV/seg
Potenciales de barrido:	-1400 mV a +1200 mV
Inicial Delay:	900 seg
Densidad del 316L:	187 gr/cm <sup>3</sup>
Peso equivalente de 316L:	28
Densidad del Nitruro de Titanio:	5.4 gr/cm <sup>3</sup>
Area expuesta:	27 mm <sup>2</sup>

Una vez que se obtienen las curvas de polarización, se determina el Icorr para el cual se utiliza el método de extrapolación de Taffel. El cual consiste, en trazar un segmento tangente a la rama anódica y otro en la rama catódica. En la intercepción de las tangentes trazadas a la curva se define el Icorr. Al trazar una línea desde la intercepción hasta el eje de las "y" correspondiente a E(V) se obtiene el Ecorr.

### CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA:

##### **3.1.2.RUGOSIDAD Y TOPOGRAFÍA:**

Los espesores y rugosidad de las probetas depositadas por arco catódico y bombardeo iónico se presentan en la Tabla VII:

Tabla VII. Espesores y rugosidades de las probetas

Muestra		Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidad( $\mu\text{m}$ ) Ra
Substrato	316L		0.176
Platit	9	3.76	0.049
	11	3.79	0.054
	16	4.06	0.074
	17	3.56	0.069
Teer	12	4.88	0.062
	18	5.87	0.138
	19	5.69	0.130

Estos resultados de espesores y rugosidad fueron obtenidos de un tema de investigación anterior[27].

Las muestras recubiertas por la técnica de deposición de arco catódico, con las características descritas en la Tabla VII y sometidas al ensayo de desgaste fueron divididas

en dos grupos. Un primer grupo correspondiente a los pares tribológicos de alúmina y un segundo grupo a los pares tribológicos de acero, descritos en la Tabla V en el procedimiento experimental.

En los pares tribológicos con alúmina se observó lo siguiente:

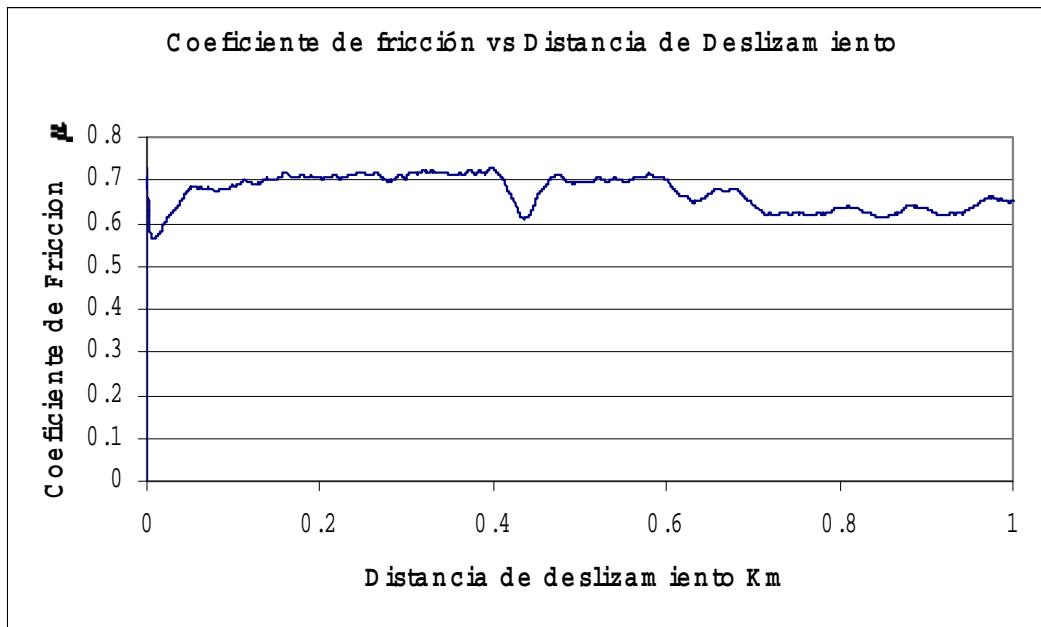
### *3.1.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 1 ACERO 316L / $Al_2O_3$ (BOLA):*

En la Figura 18(a), se observa la variación del coeficiente de fricción del par 1 a lo largo de la distancia de deslizamiento. Para este par, se observa que al inicio el coeficiente de fricción tiene un valor alto, esto se debe al primer contacto entre la bola y el disco. Después, se observa que decae el valor del coeficiente de fricción aproximadamente a los 0.01 Km. Cerca de los 0.05 Km el valor del coeficiente se incrementa para permanecer estacionario hasta aproximadamente los 0.42 Km en donde hay un descenso. Este estado estacionario es debido al recorrido que realiza la bola sobre el disco. El descenso del coeficiente de fricción en 0.42 Km puede ser el resultado de partículas de óxido que se generan al desprenderse material del disco.

Después de este valor, se observa nuevamente un incremento del coeficiente de fricción para mantenerse estacionario entre un rango de 0.6 y 0.7  $\mu$ . Estos valores de coeficiente son inferiores a los obtenidos al inicio, debido a que en estas distancias (0.6-1.0 Km) la bola recorre la huella de desgaste formada.

Teniendo en cuenta la diferencia de los valores de dureza entre los materiales del par tribológico bajo estudio, ocurrirá transferencia de material del disco sobre la bola de

alúmina. Se obtuvo un coeficiente de fricción al final del ensayo de un valor alrededor de 0.651



*Figura 18(a). Coeficiente de fricción correspondiente al par 1.*

En la Figura 18(b) se observa una fotomicrografía obtenida por MEB en la modalidad de electrones primarios de la huella de desgaste en el disco Acero 316L contra la bola de alúmina. En esta fotomicrografía se observa, que el mecanismo de desgaste predominante es un mecanismo la adhesión y la abrasión. La modalidad de electrones primario permite visualizar en forma de contraste elementos de diferente peso atómico. Los de mayor peso atómico se visualizan de forma clara y los de menor peso atómico se observan de forma oscura. Por lo tanto, se observan zonas oscuras y claras, estas últimas son iguales al color fuera de la huella de desgaste, el cual corresponde al color del recubrimiento. Las zonas

oscuras son debido a las partículas de óxidos de hierro que se forman al pasar la bola sobre el disco por el proceso de desgaste.

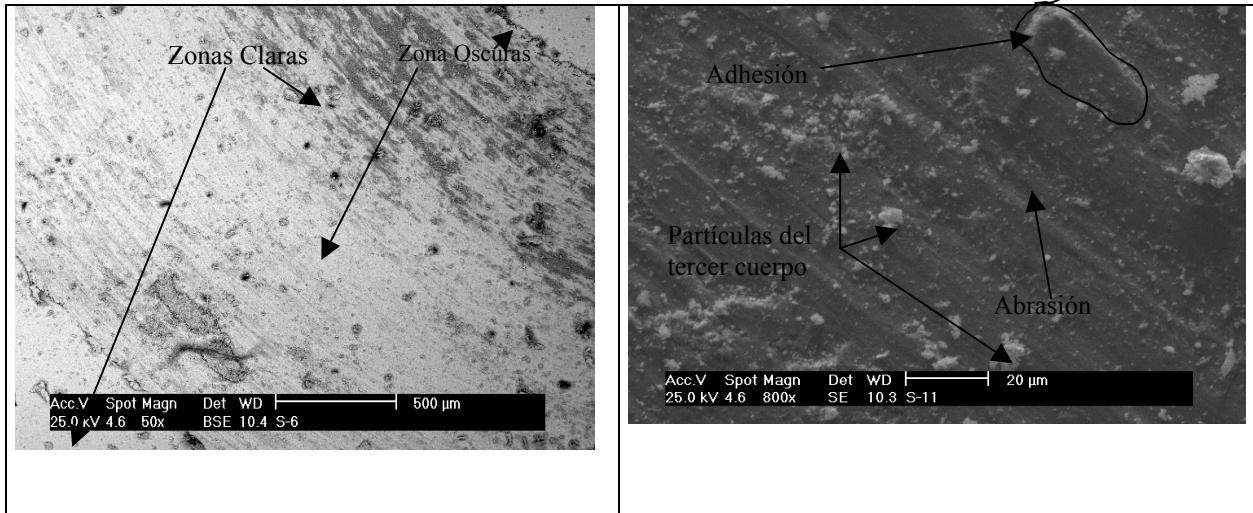


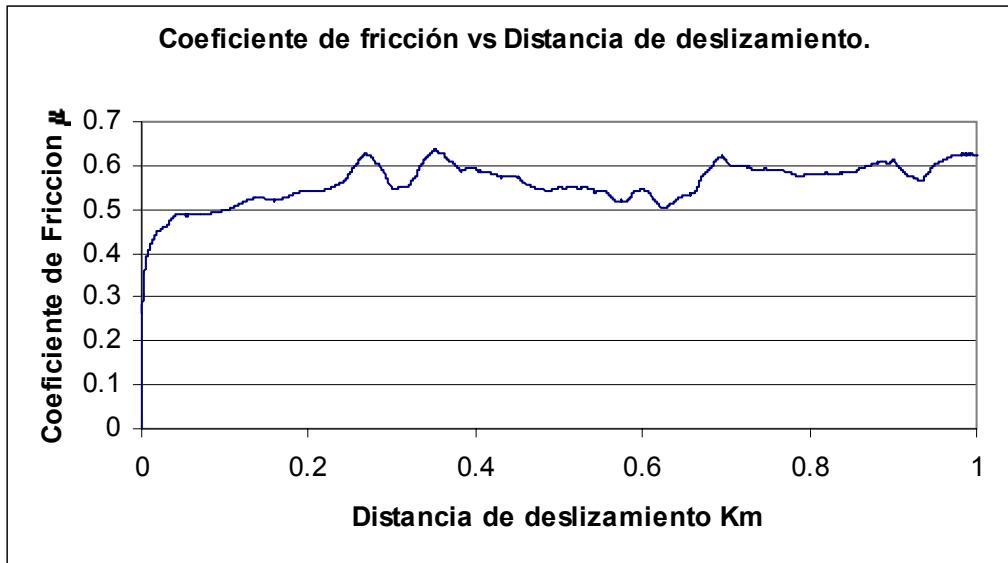
Figura 18(b) y (c). Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la huella de desgaste del disco del Par I.

En la Figura 18(c), se observa la morfología de la huella de desgaste la cual permite visualizar los mecanismos de desgaste antes citado.

### 3.1.2.2. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 3 TIN(Nº9)/ $Al_2O_3$ (BOLA):

La Figura 19, presenta la variación del coeficiente de fricción con respecto a la distancia de deslizamiento. El coeficiente de fricción aumenta medida que se incrementa la distancia de deslizamiento. Los valles observados en la curva de coeficiente de fricción a los 0.3, 0.62 y 0.94 Kms de distancia, se deben a las partículas desprendidas durante el ensayo las cuales se oxidan por el continuo contacto de la bola sobre el disco.

El valor final del coeficiente de fricción está alrededor de 0.625.



*Figura 19. Coeficiente de fricción correspondiente al par 3.*

La Figura 20(a), muestra la huella de desgaste del disco, donde se observa una combinación de mecanismos de desgastes tanto abrasivos como adhesivos

En la Figura 20(b) se presenta la topografía de la huella de desgaste, donde se observa los surcos que evidencia un desgaste abrasivo. Este desgaste se produce debido a que tanto el disco (2500 Hv) como la bola (2717 Hv<sub>10</sub>) tiene una alta dureza. Por lo tanto, hay un comportamiento frágil de ambas partes, donde ocurre microfracturas y desprendimiento de partículas de la bola y por parte del disco desprendimiento de partículas de recubrimiento.



Figura 20 (a) Mapa de intensidad de patrones de interferencia de la huella de desgaste del disco del par 3 obtenida por el perfilómetro Zigo.

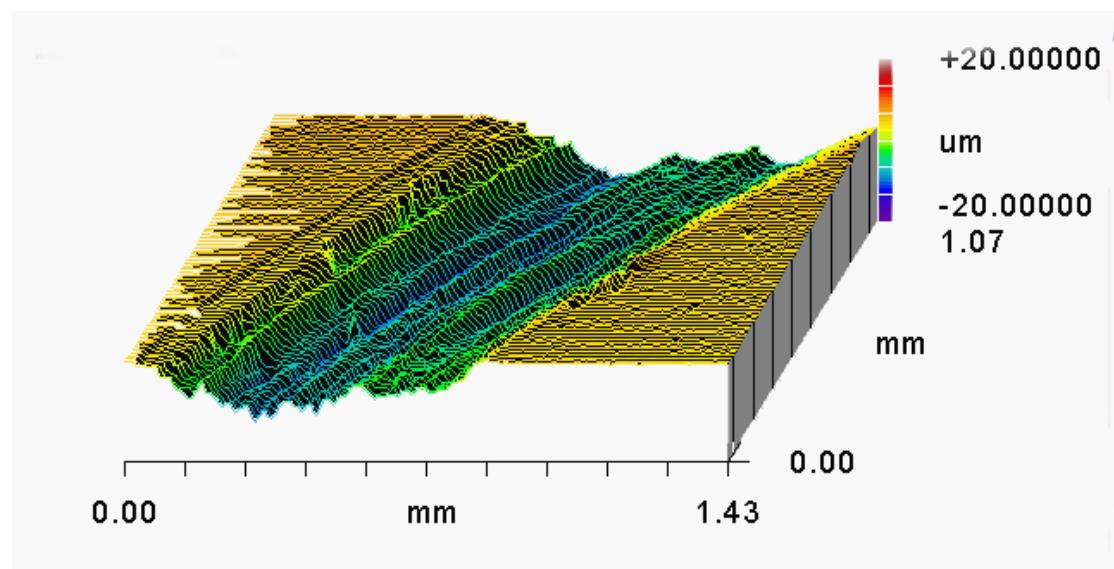


Figura 20.(b) Perfil topográfico correspondiente al Par 3.

### 3.1.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 5 TiN(Nº11) / $Al_2O_3$ (BOLA):

La Figura 21, presenta la curva de variación del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento. En esta curva se observa un incremento de coeficiente de fricción a los 0.1 Km aproximadamente. El aumento del coeficiente de fricción al inicio se debe al contacto de la bola con la superficie del disco sin desgaste. Se observa a los 0.2 Km de distancia que el coeficiente de fricción disminuye como producto de algunas partículas desprendida durante el desgaste o alguna irregularidad de la superficie recubierta. A partir de 0.3 Km de distancia el coeficiente de fricción permanece estacionario, debido al contacto de la bola sobre la huella de desgaste.

El valor final del coeficiente de fricción está alrededor de 0.620.

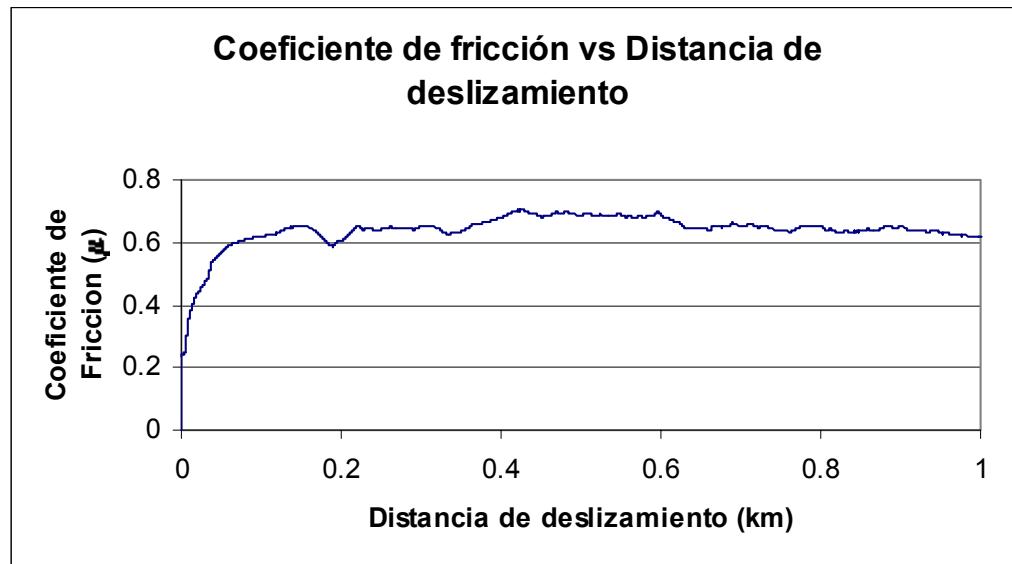
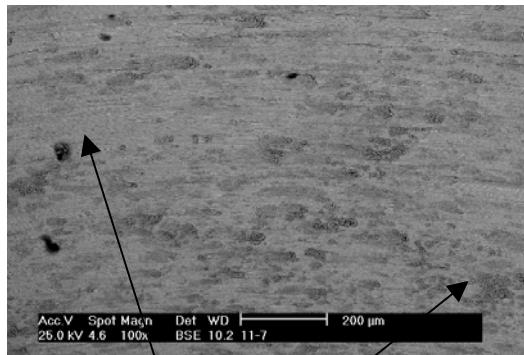


Figura 21. Coeficiente de fricción correspondiente al Par 5.

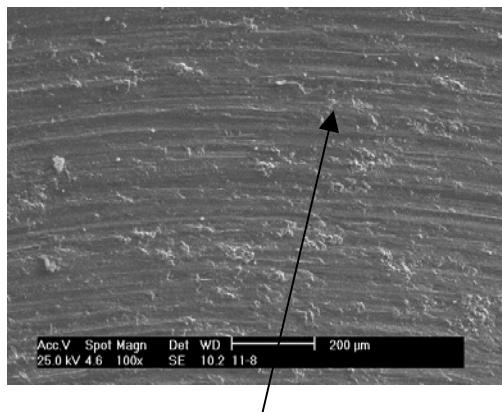
La Figura 22 (a), muestra un contraste composicional de la huella de desgaste del disco del par 5. En la Figura 22 (b) se observa como mecanismo predominante el desgaste adhesivo. También se observa la presencia en menor grado de un mecanismo de abrasión (Figura 22(c)). En la comparación composicional se observan dos tonalidades de gris, uno claro y uno más oscuro, el primero corresponde al recubrimiento y el oscuro representa la superficie del substrato o partículas desprendidas durante el ensayo por parte del par tribológico y posteriormente adheridas sobre el recubrimiento. Un detalle de esto se observa en la Figura 22(b). Un análisis de área (EDAX) en la huella de desgaste, arrojó la cuantificación de los elementos correspondientes a la composición química de un acero 316L, tal como se observa en la Figura 22(d).

En la Figura 23(a), se presenta la morfología de la bola, que es una superficie irregular con una rugosidad de  $R_a=0.155 \mu$ . Debido, al valor dureza similar del par tribológico, se produce un fraccionamiento y desprendimiento de partículas por parte de la bola y el disco, al momento del contacto entre ellos. Debido a esto, ocurre una transferencia de material del disco a la bola. Mediante un análisis de área por la técnica de espectroscopía de Rayos X (EDAX) a la bola de alúmina mostrada en la Figura 23(b) se corrobora la transferencia de material del disco a la bola. Debido a la presencia de elementos de composición del substrato y del recubrimiento, tal como se expresa en la literatura[14].

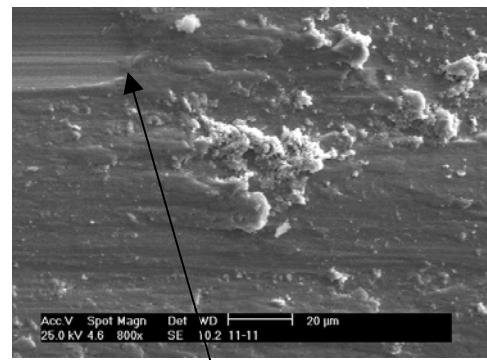


Gris claro y Gris oscuro

(a) Contraste de composición química por color

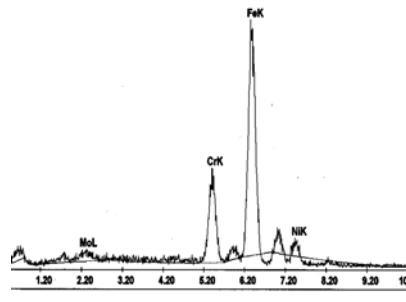


(b) Abrasión



(c) Adhesión

Morfología de la huella de desgaste

EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
MoL	4.14	2.45	0.0281	0.9249	0.7374	1.0022
CrK	18.53	20.03	0.2106	0.9893	0.9701	1.1871
FeK	71.12	71.59	0.6804	1.0026	0.9463	1.0084
NiK	6.22	5.96	0.0533	1.0218	0.8395	1.0000
Total	100.00	100.00				

(d) EDAX general

Figura 22. Fotomicrografía (obtenida por MEB) Huella de desgaste del disco del Par 5

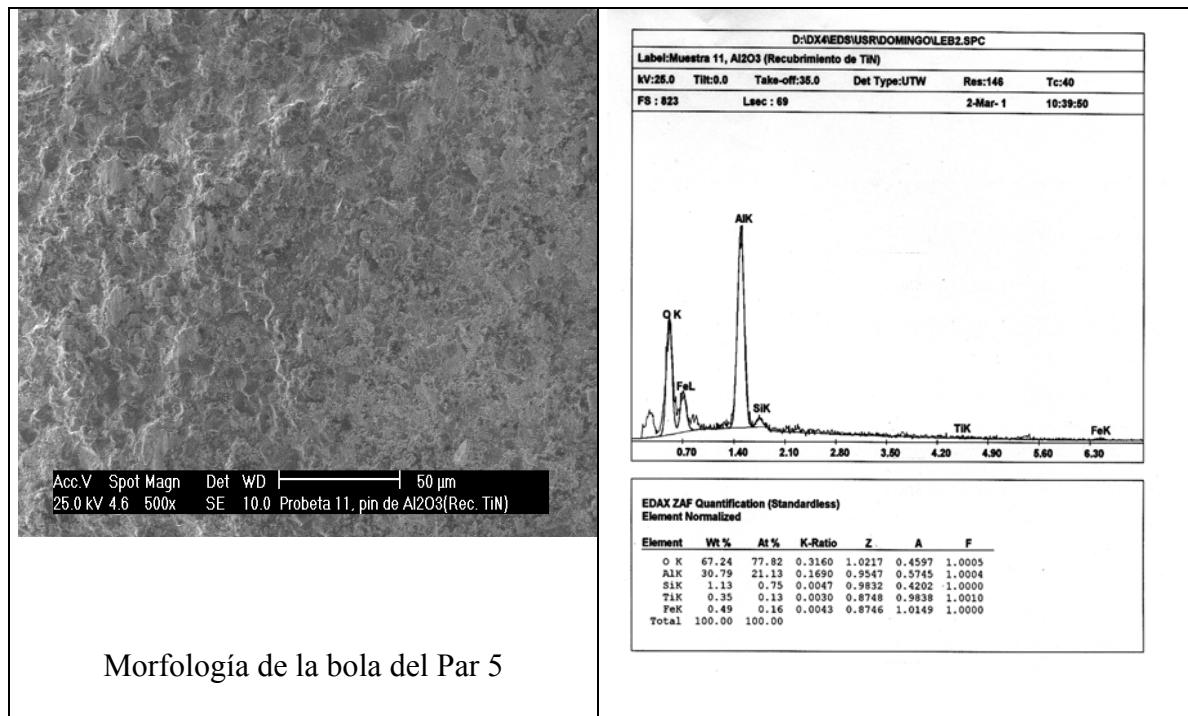


Figura 23. (a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de bola correspondiente al Par 5.(b) EDAX de la bola.

### 3.1.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 7 TiN(Nº16)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BOLA):

La Figura 24, muestra la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento, el cual aumenta a medida que aumenta la distancia de deslizamiento. Se puede observar, un pico en 0.43 Kms. Esto se debe, a la presencia de algunas partículas desprendidas o material del recubrimiento adherido sobre la huella de desgaste, que genera un nuevo contacto entre la bola y el material adherido al disco. Por lo tanto, en este proceso, se forman superficies nuevas debido al arrastre del material, cambiando así el comportamiento tribológico. En la transferencia de material del disco a la bola se forma

microsoldaduras que se fracturan y posteriormente se oxidan. El coeficiente de fricción final tiene un valor alrededor de 0.736.

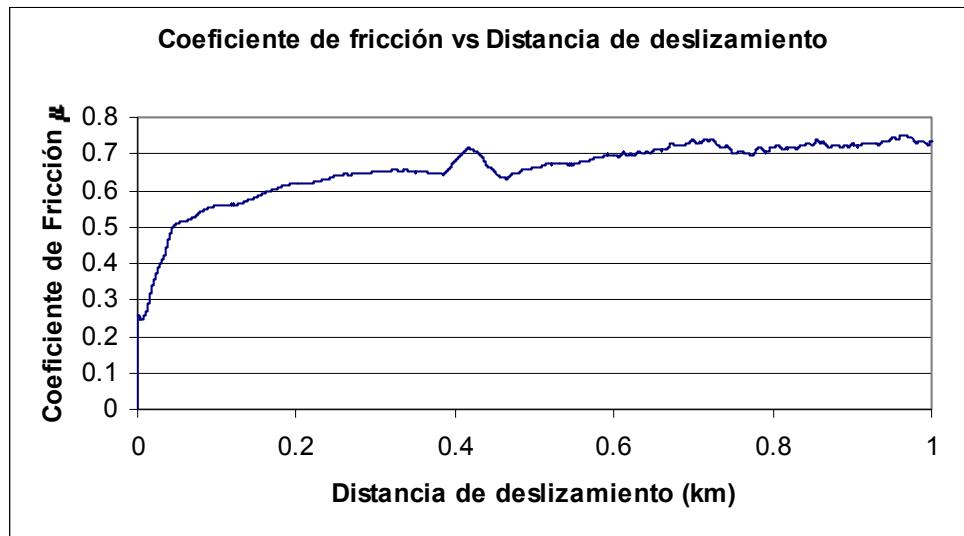


Figura 24. Coeficiente de fricción del Par 7

En la Figura 25(a), se muestra la huella de desgaste del disco. En ella se aprecia que el mecanismo de desgaste es principalmente adhesivo. En esta fotomicrografía se diferencian tres zonas, una clara (1) que pertenece a la zona que sufrió desgaste y dos oscuras (2 y3). La zona (2 ) que esta dentro de la huella de desgaste y es similar a la zona (3) que corresponde al recubrimiento.

En la Figura 25 (b) se observa la morfología de la huella de desgaste en donde se observa surcos de abrasión, adhesión y partículas de tercer cuerpo.

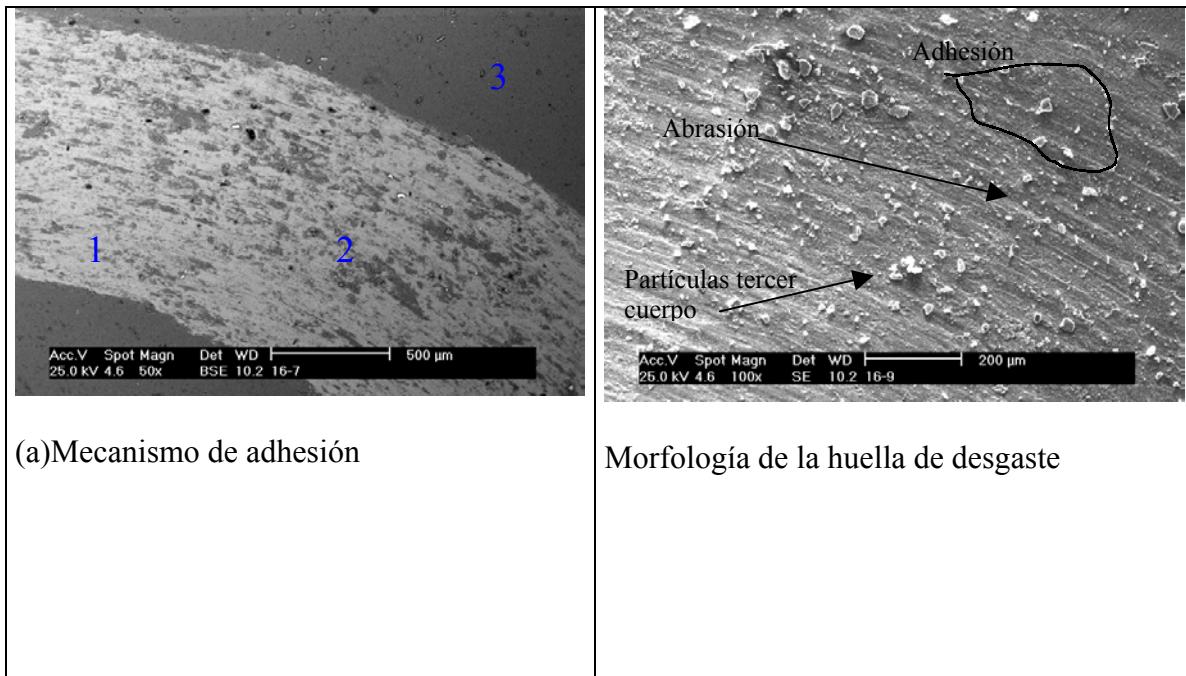


Figura 25. (a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la huella de desgaste del disco del Par 7.(b)Morfología de la huella de desgaste del disco.

En la Figura 26(a) se observa un detalle de la huella de desgaste en el disco donde se puede visualizar la diferencia en contraste de los elementos presentes. La morfología de ésta huella se observa en la Figura 26(b). Mediante un análisis de área en el detalle, tanto en la zona clara (1) como en la oscura (2) se observó que los elementos mayoritarios eran: hierro, cromo, níquel y de manera minoritaria el titanio. La diferencia entre ambas zonas era el porcentaje presente de titanio. Por lo tanto las zonas oscuras dentro de la huella de desgaste, corresponden a la composición química del substrato, demostrando así que parte del recubrimiento fue eliminado.

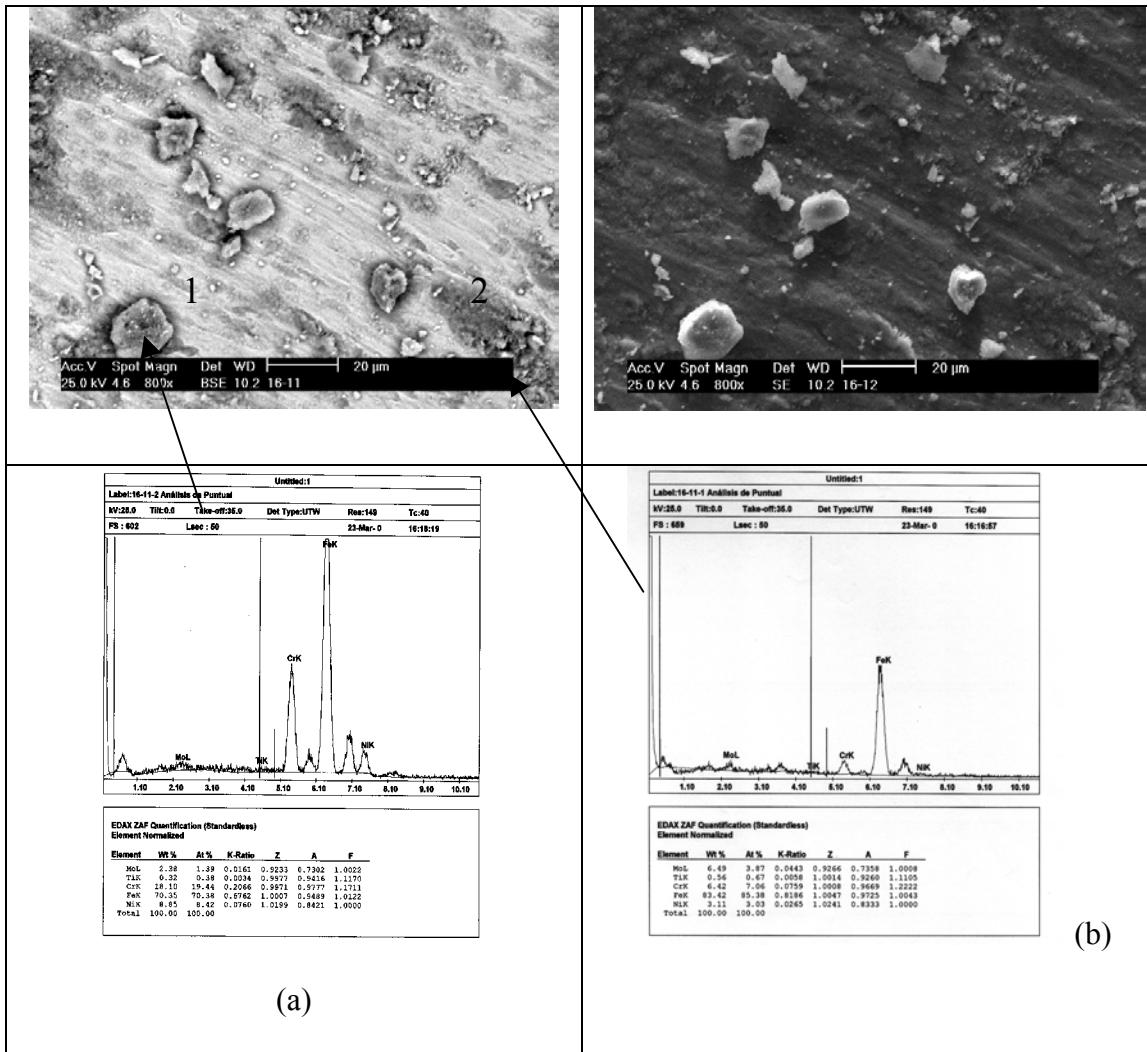


Figura 26. Fotomicrografía (obtenida por MEB) del detalle de la huella del disco del Par 7 con EdAX de la (a) zona clara y zona oscura (b).

### 3.1.2.5. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 9 TiN(Nº17) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BOLA)

En la Figura 27 se muestra la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia como se puede observar en la Figura 27. En esta curva se muestra que el coeficiente

aumenta con la distancia de deslizamiento debido a que ambos cuerpos, tanto la bola como el disco tienen valores de dureza similar generando mayor roce.

También se observa, a los 0.75 Kms que el valor del coeficiente de fricción decae y a los 0.8 Km vuelve a subir, debido a las partículas que se desprenden durante el proceso de desgaste tanto de la bola como del disco. Estas las partículas son adheridas a las superficies del par y posteriormente por el paso continuo de la bola sobre el disco se desprenden y tienden a oxidarse cambiando el comportamiento tribológico de las superficies en contacto.

El coeficiente de fricción final está alrededor de 0.687

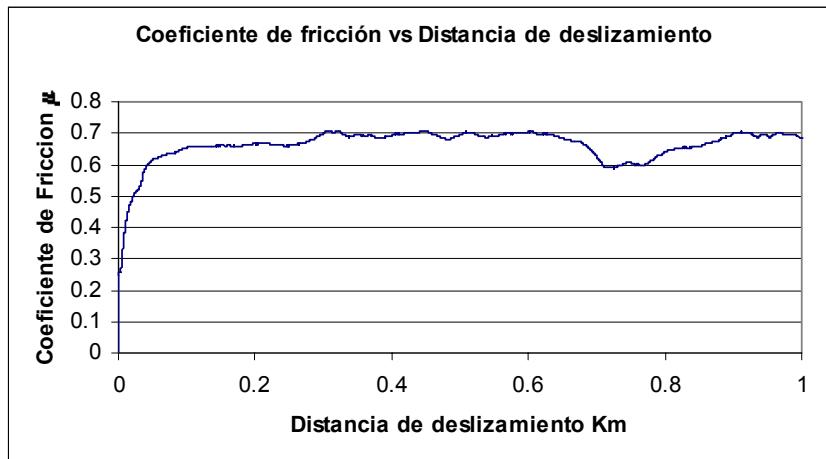


Figura 27. Coeficiente de fricción del Par 9

En la Figura 28, se observa la huella de desgaste del disco del par 9. En dicha huella se observa que el mecanismo de desgaste predominante es adhesión. En la huella de desgaste se observan zonas claras y oscuras. Estas diferencias de color que se visualizan de manera aislada en la huella se debe al material que se desprende durante el desgaste. Este material es adherido a la bola y posteriormente es transferido al disco afectando el comportamiento tribológico del par. Tal como se observa en la curva de fricción.

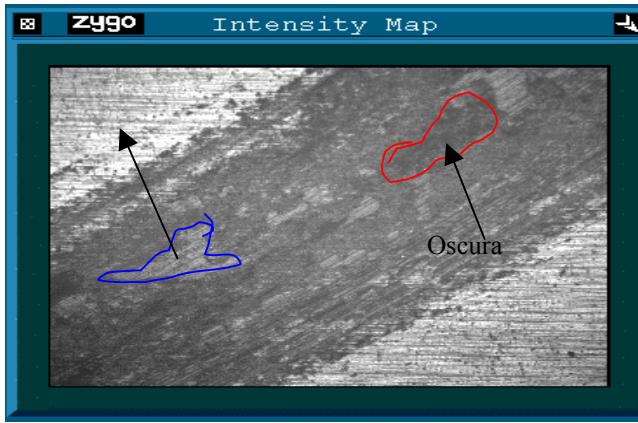


Figura 28. Mapa de intensidades obtenida por el perfilómetro Zygo de la huella de desgaste del disco del Par 9

En la Figura 29, se puede observar la topografía de la huella de desgaste del disco. En la cual se observa desprendimiento de material del recubrimiento. Debido a la transferencia de material del disco a la bola, tal como lo cita Takadoum[13].

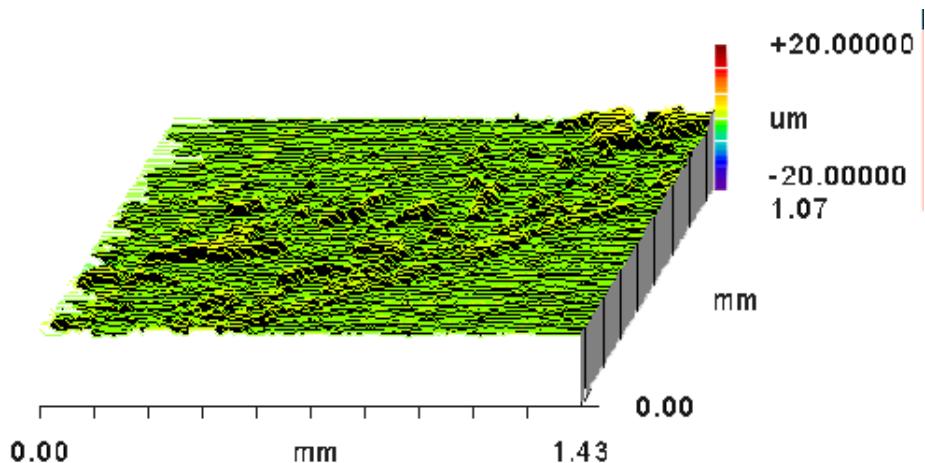


Figura 29. Superficie topográfica de la huella de desgaste del disco del Par 9

**3.1.2.6. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO (2) ACERO 316L / AISI 52100 (BOLA):**

La Figura 30, presenta la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia. Se observa que inicialmente el coeficiente tiene un valor alto, esto se debe al primer contacto entre la bola y el disco, luego se produce una disminución del mismo y, subsecuentemente un aumento hasta llegar a un estado estacionario. Esta disminución se debe a la formación de óxidos sobre la huella de desgaste. Cuando vuelve a pasar la bola sobre el disco arranca de nuevo estos óxidos y se da de nuevo el contacto metal-metal. Este proceso se ve notablemente influenciado por la diferencia de dureza entre la bola y el disco. El coeficiente de fricción final está alrededor de 0.644.

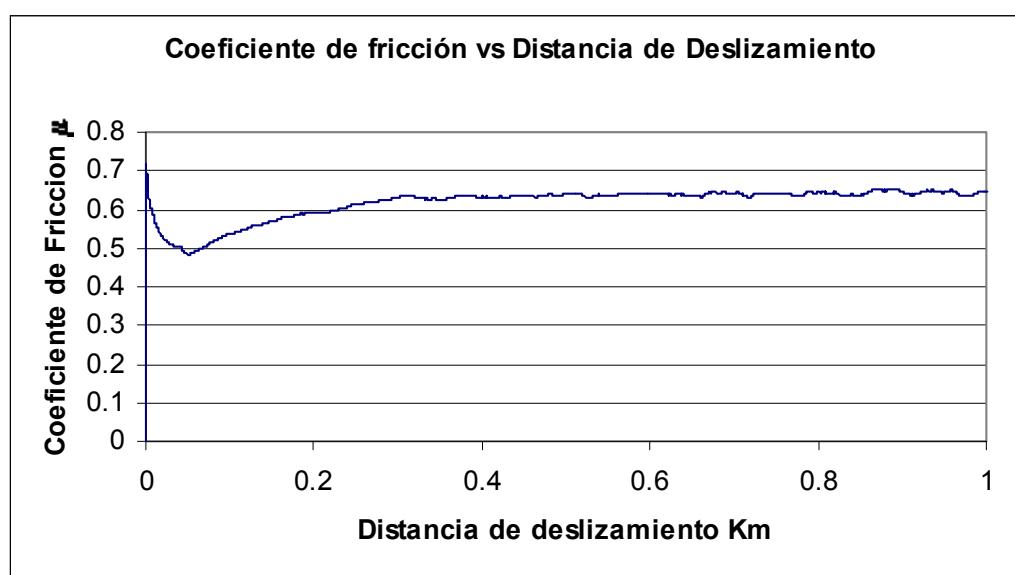


Figura 30. Coeficiente de fricción correspondiente al Par2.

En la Figura 31(a) se muestra la morfología de la huella de desgaste obtenida en el disco correspondiente al par tribológico 2. Se evidencia que hay un mecanismo de desgaste mixto de adhesión y abrasión. Esto se puede visualizar en forma de contraste de elementos en la Figura 31(b) de la huella de desgaste. En donde se pueden definir dos zonas: una de color gris oscuro(1) y otras más blancas (2). La primera corresponde a la zona donde ocurre el mecanismo de adhesión y abrasión, la zona (2) corresponde al recubrimiento. En la Figura 32, de perfilometría, se observa que la huella de desgaste es profunda y llegó hasta el substrato.

Por otra parte, la huella que se obtiene sobre la bola y se visualizó empleando el analizador de imágenes, indica que no se produjo un desgaste que genere una superficie plana, por lo tanto no se puede emplear la norma ASTM G99.

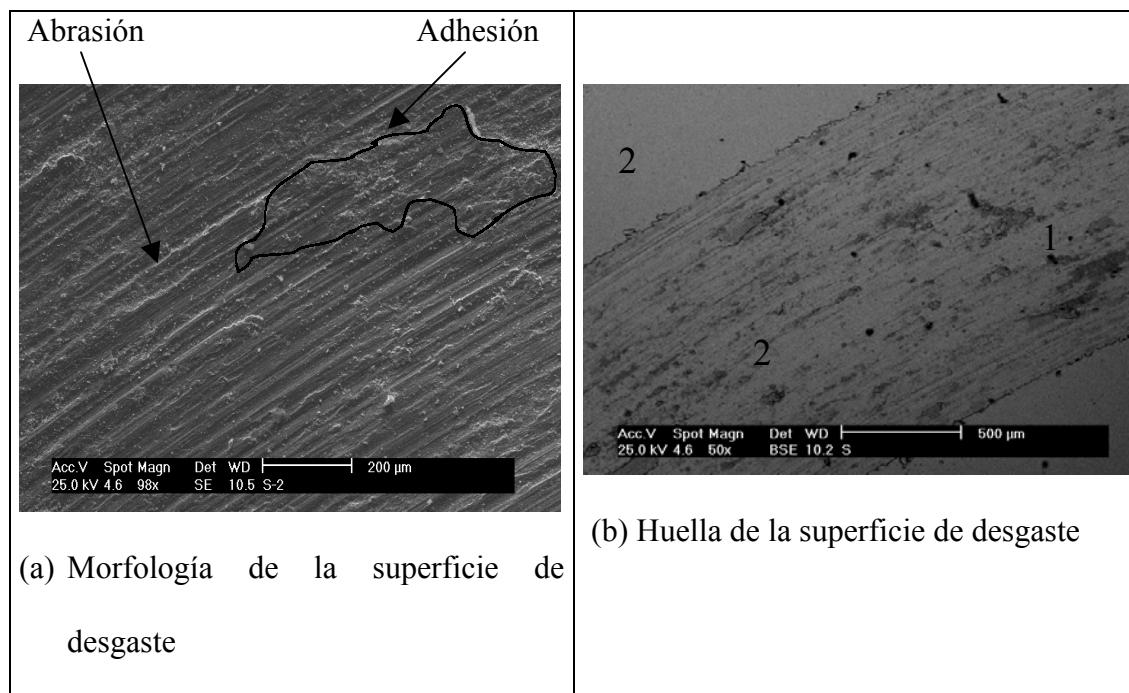


Figura 31. Fotomicrografía (obtenida por MEB) (a) Huella de desgaste del disco y (b) Morfología de la huella de desgaste del disco de 316L (substrato) del Par2

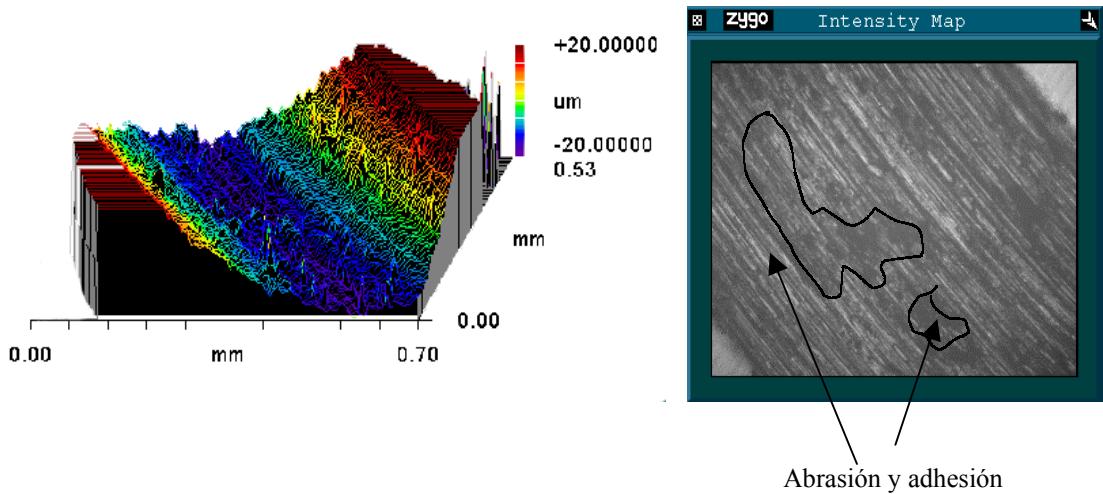


Figura 32. Perfil topográfico de la huella del disco del Par 2

En la Figura 33, se observa desprendimiento de material del disco. También, la presencia de adhesión y de líneas de abrasión, corroborando de esta forma que los mecanismos de desgaste generalmente no se presentan en forma aislada sino como combinación de varios mecanismos [13].

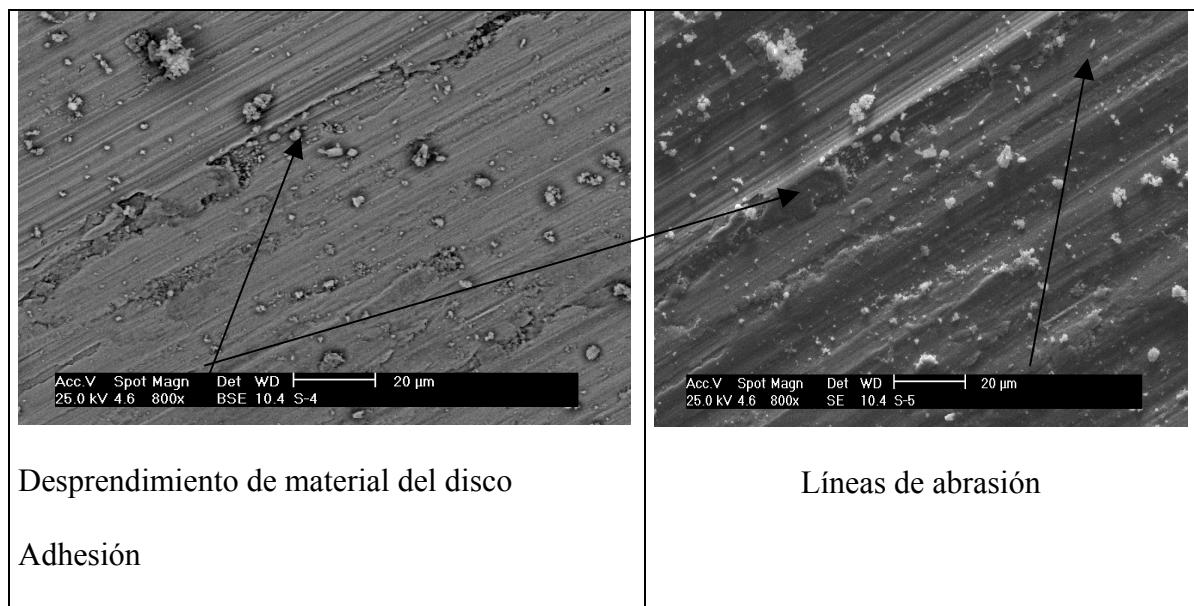


Figura 33. Fotomicrografía (obtenida por MEB) del mecanismo de desgaste del disco del Par 2

### 3.1.2.7. CARACTERIZACIÓN DEL PAR 4 TiN(Nº9) / AISI 52100 (BOLA).

En la Figura 34, se observa la variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento. Al inicio, la curva presenta un valor alto de coeficiente de fricción esto se debe al primer contacto metal-metal el cual se ve influenciado en la primera etapa de deslizamiento por los valores de rugosidad. Pero posteriormente, el valor del coeficiente de fricción tiende a disminuir, debido a que las superficies en contacto se comportan como si fueran lisas y deslizaran o existiera algún tipo de lubricante. En efecto, esto se debe a la gran cantidad de óxidos que se generan entre el par tribológico, corroborando lo expuesto por investigadores [13]. El coeficiente de fricción final está alrededor de 0.469.

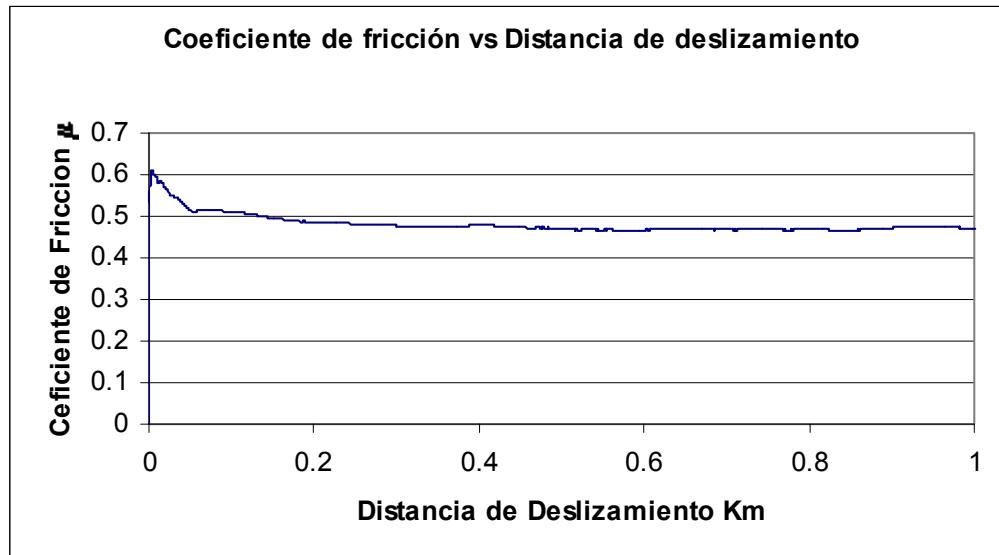


Figura 34. Coeficiente de fricción correspondiente al Par 4

En el mapa de la topografía de la superficie desgastada de este tribológico presentado en la Figura 35, se observa que el mecanismo de desgaste es principalmente un mecanismo de

adhesión, indicando que hubo transferencia de material de la bola al disco. Debido a la diferencia de dureza entre la bola y el disco, este tipo de comportamiento produce un desgaste severo de la bola de acero, generando en la misma una superficie plana. Bajo estas condiciones, se aplicó con facilidad el método de cálculo recomendado por la ASTM G99.

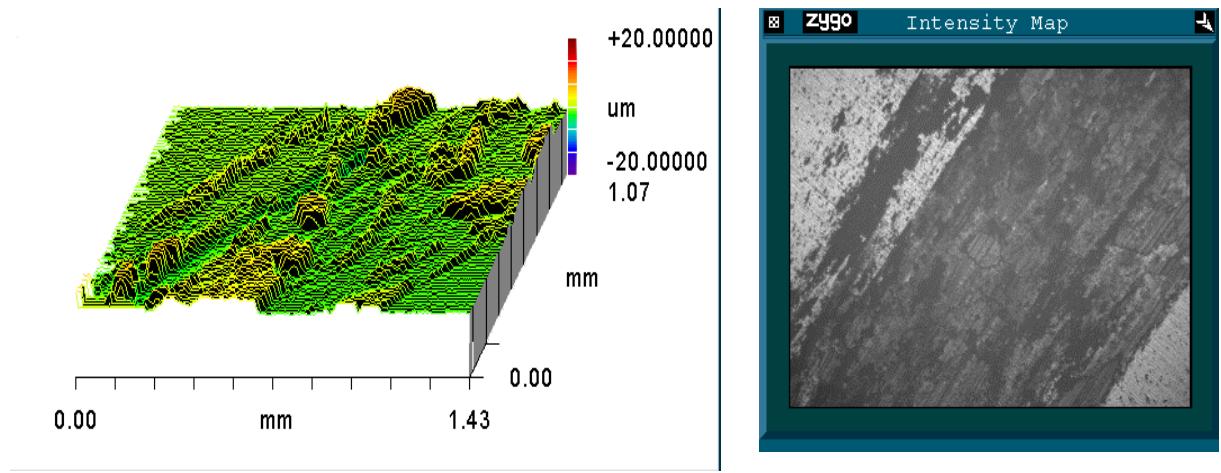


Figura 35. Perfil topográfico (obtenido por el Perfilómetro) de la huella del disco del Par 4

### 3.2.1.8. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 6 TiN(Nº11) / AISI 52100 (BOLA):

En la Figura 36, se observa la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia. El coeficiente de fricción al inicio es alto, después disminuye su valor con la distancia de deslizamiento hasta mantener un estado estacionario. Este valor alto, se debe al primer contacto metal-recubrimiento. El comportamiento estacionario se debe a las partículas de la bola que se desprenden formando el tercer cuerpo (debris). Dichas

partículas debido al calentamiento por el roce del par tribológico, se adhieren a este posteriormente se oxidan y se fatigan, generando un contacto metal-metal. Esto se debe a la diferencia de dureza de la contraparte del par tribológico. La huella de desgaste de la bola es plana, por lo tanto permite calcular su volumen mediante la norma G99.

El valor del coeficiente de fricción final está alrededor de 0.466

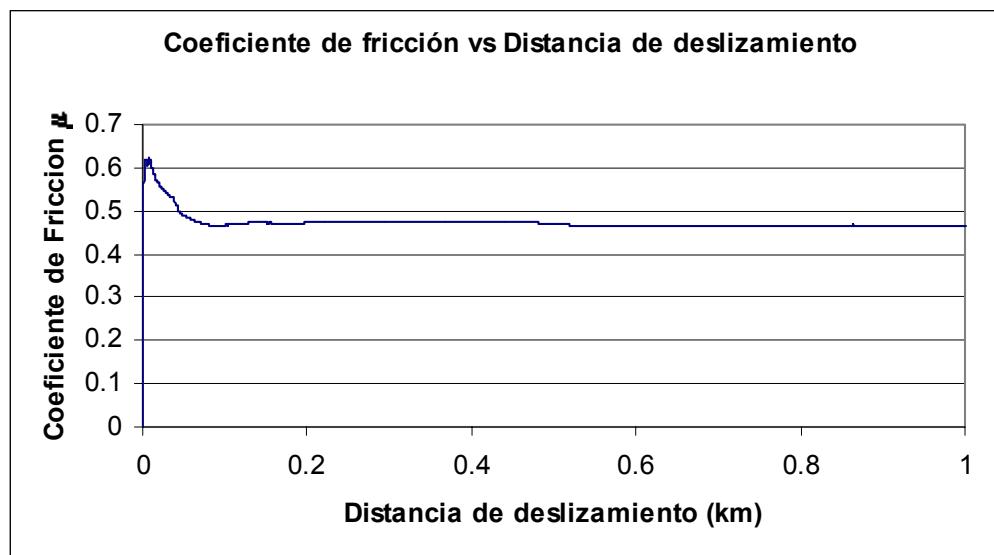


Figura 36. Coeficiente de fricción correspondiente al Par 6.

La Figura 37, presenta la huella de desgaste correspondiente al disco del par 6. Como se observa, el mecanismo de desgaste predominante es adhesión y abrasión. En la superficie se definen dos zonas: la zona blanca (1) material adherido y la zona gris (2) correspondiente al recubrimiento.

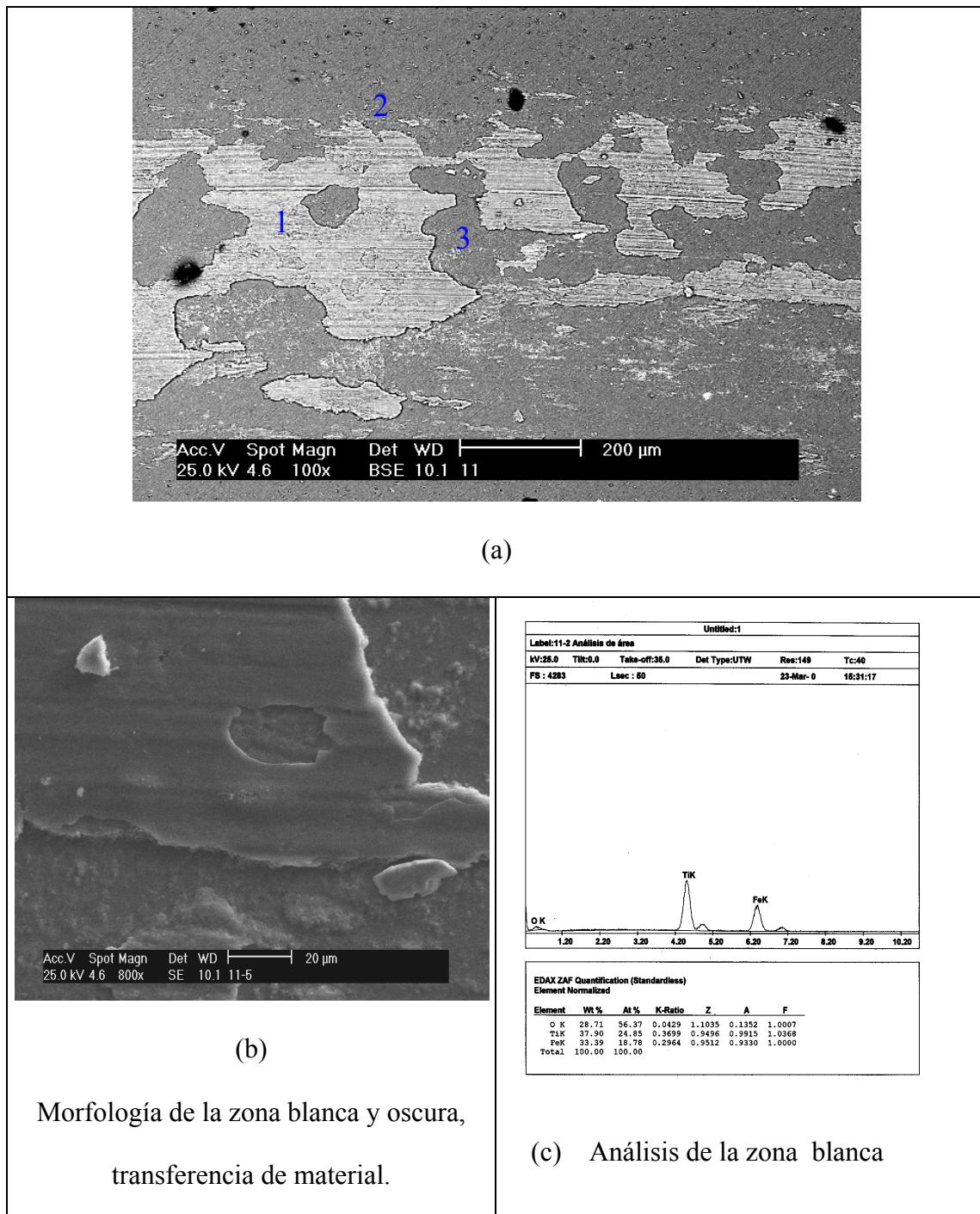


Figura 37.(b)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de zona específica de la huella del disco (c) EDAX de la zona blanca. Del par 5.

En la Figura 37 (a), se observa un detalle morfológico de la transferencia de material. Se observa además partículas de tercer cuerpo que son el producto de material desprendido tanto de la bola como del disco por la diferencia de dureza entre ambos cuerpos en contacto. Estas partículas entre el par tribológico abrasionan la superficie del recubrimiento.

En la Figura 37(b) se presenta un análisis del área de la zona blanca (1) obteniéndose como segundo elemento mayoritario hierro y seguido por el oxígeno, demostrando que hay transferencia de material de la bola al disco, verificando lo descrito en la literatura por algunos investigadores [14].

En la Figura 38 (a y b) se presenta el 1 desgaste generado en la bola, y se observa que la bola sufrió un desgaste abrasivo. La presencia de un mecanismo abrasivo en la bola y uno adhesivo en el disco, evidencia la transferencia de material que tuvo lugar en el sistema tribológico. Esto se verifica en un análisis de área, donde sólo se tienen presentes los elementos correspondientes a la composición de la bola (Figura 38.c). Además, se puede notar que la huella de desgaste sobre la bola no es totalmente plana.

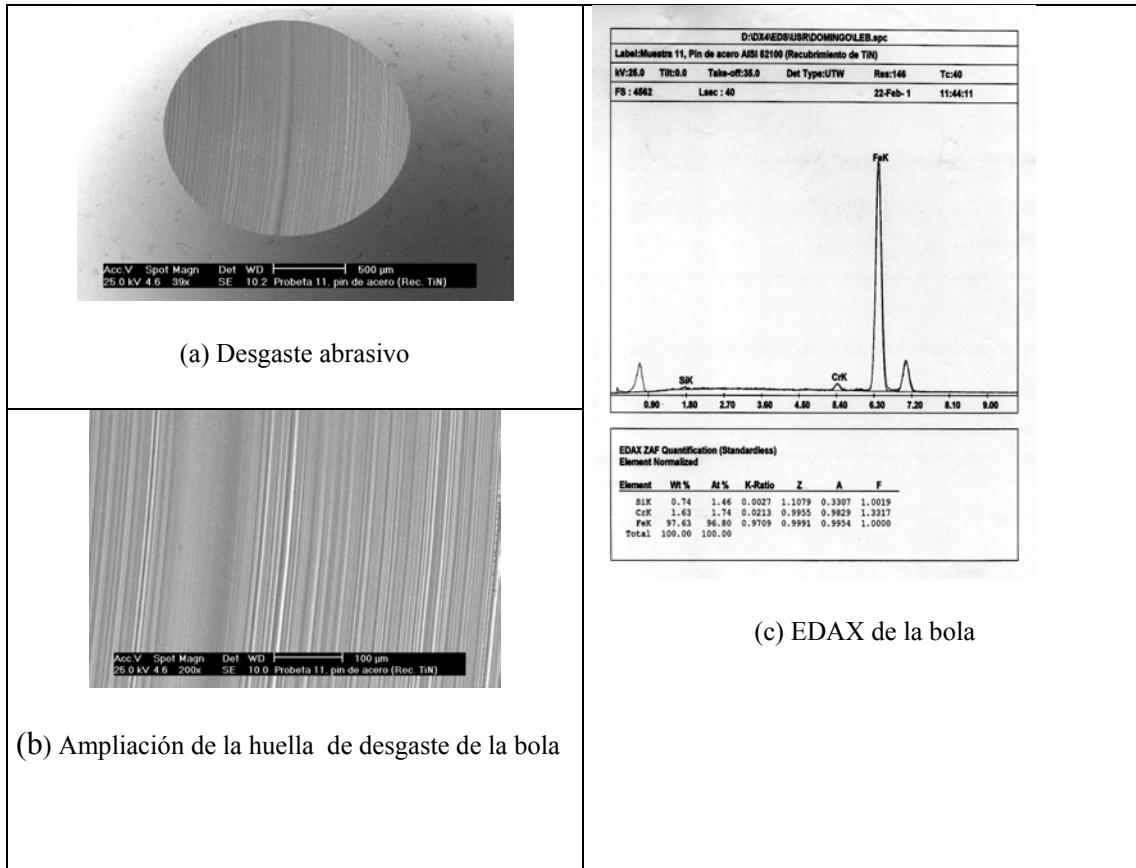


Figura 38. (a y b) Fotomicrografía (obtenida por MEB) correspondiente a la morfología de la bola del Par 5.(c) EDAX de la bola.

### 3.1.2.9. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 8 TiN(N°16) / AISI 52100

(BOLA):

En la Figura 39, se muestra la curva de coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento. En dicha curva se observa un comportamiento casi constante en función de la distancia de deslizamiento. Esto se debe, a que el material que se transfiere va de la bola al disco, generándose por ésta transferencia una superficie metálica sobre el recubrimiento de manera alternativa durante todo el ensayo. Por lo tanto se produce un contacto metal-metal. El coeficiente de fricción final está alrededor de 0.476.

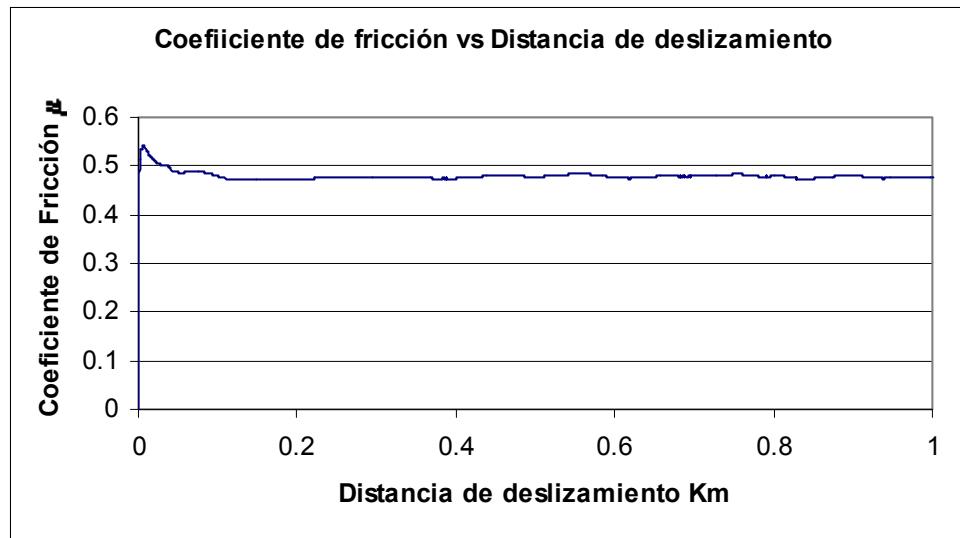
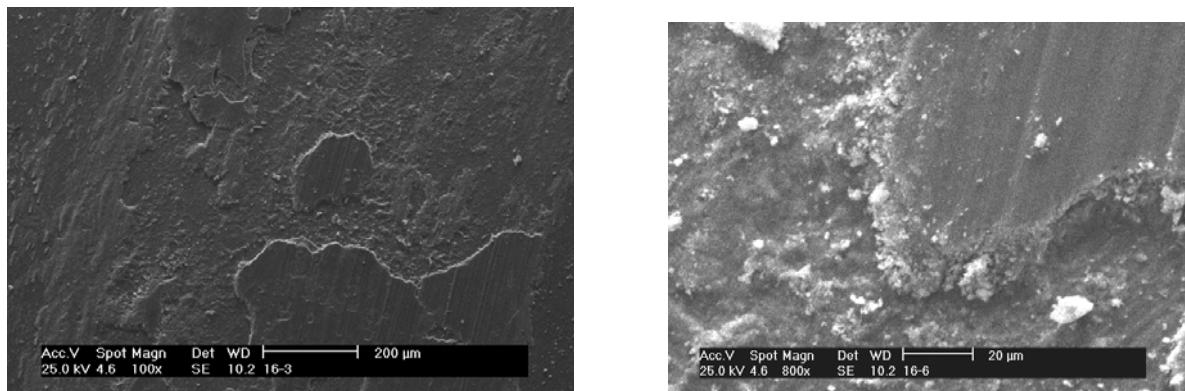


Figura 39. Coeficiente de fricción del Par tribológico 8.

En la Figura 40(a), se observa la morfología de la huella de desgaste del disco donde el mecanismo de desgaste predominante es adhesión. Un detalle de la huella de desgaste se observa en la Figura 40(b) donde se visualiza la forma característica de corrimiento del mecanismo de adhesión.

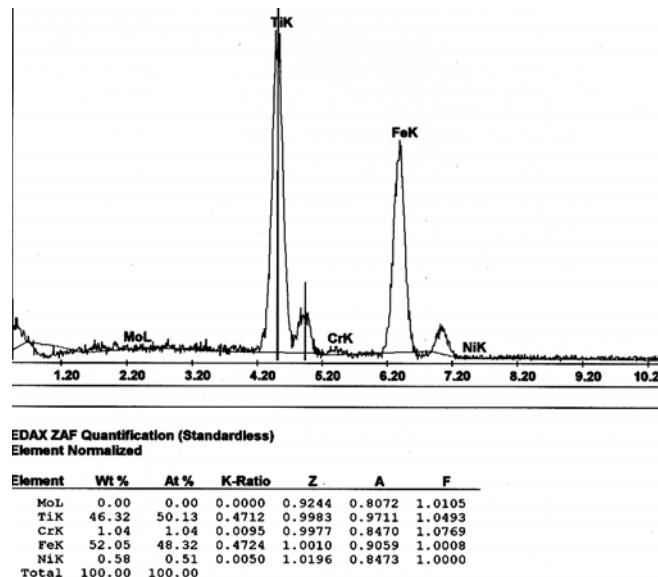
Mediante un EDAX general en la huella de desgaste se observó que los elementos presentes corresponden en su mayoría a la composición química del substrato, tal como se observa en la Figura 40 (c).

En la Figura 41(a) se observa la huella de desgaste donde se diferencia una zona clara(1) y una oscura(2), un EDAX puntual realizado en la zona clara (1) mostrado en la Figura 41(b) se obtuvó como elemento mayoritario el hierro y presencia de elementos correspondientes a la composición química del substrato. Por lo tanto, se puede decir que hubo transferencia de la bola al disco. Un EDAX en la zona oscura, mostrado en la Figura 41(b) verifica que en esta zona hay elementos composicionales correspondientes al recubrimiento y al substrato.



(a) Mecanismo de adhesión

(b) 800X Detalle de la huella de desgaste



(c) EDAX general de la huella

Figura 40. (a) Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la huella del Par 7(b) Edax general del disco del Par 7.

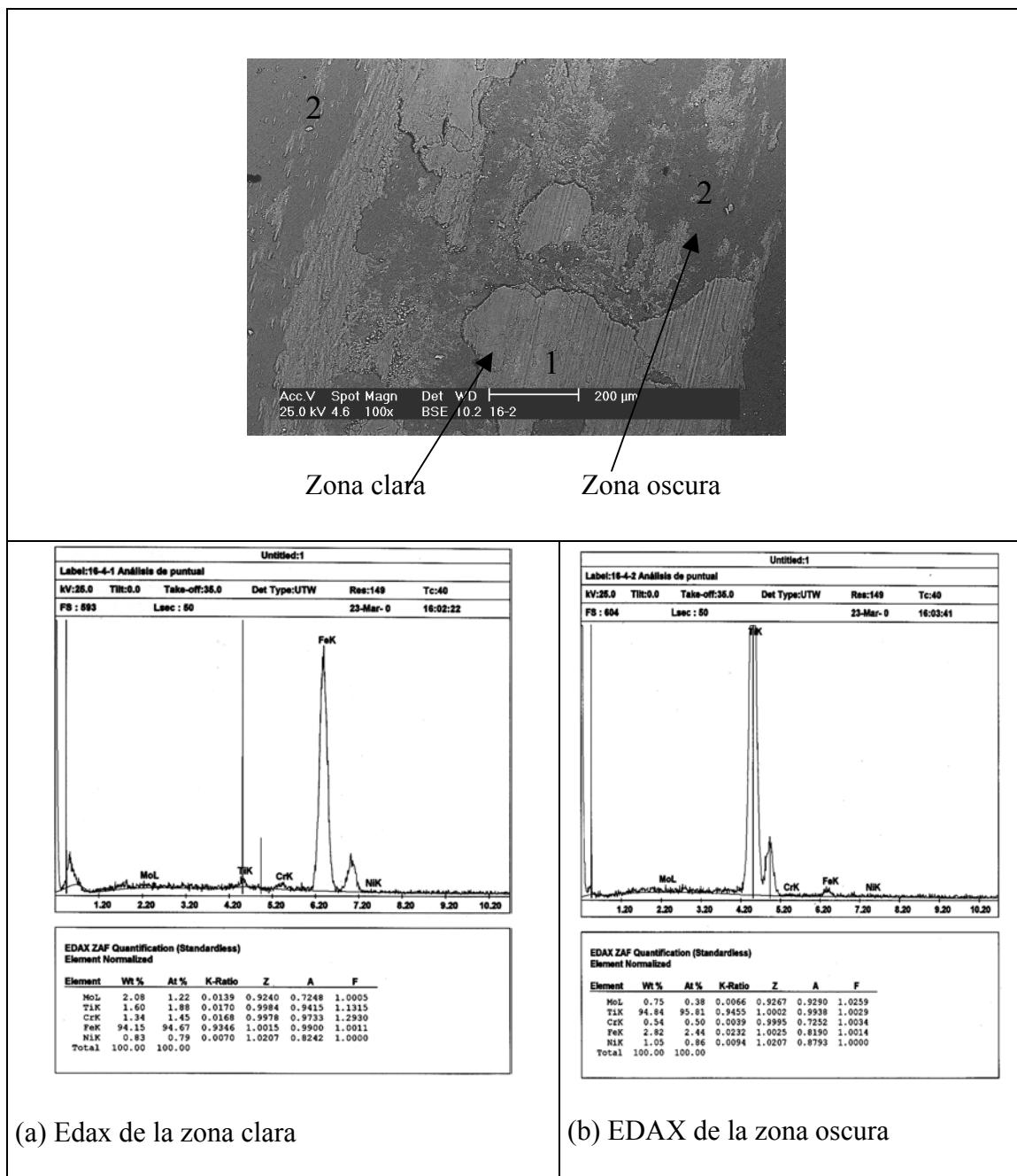
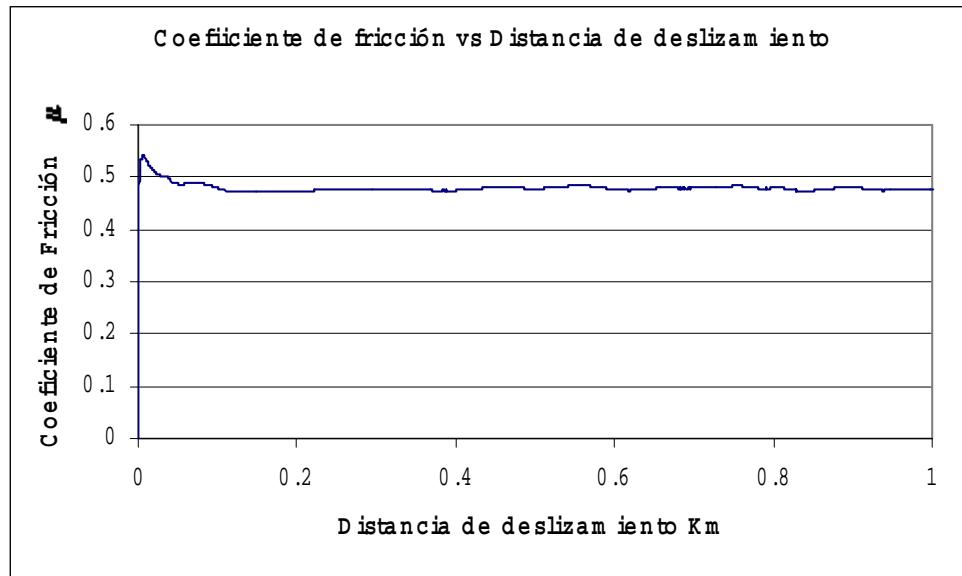


Figura 41. Fotomicrografía (obtenida por MEB) del disco del Par 8,(a)EDAX puntual de la zona clara, (b)EDAX puntual de la zona oscura

### *3.1.2.10. CARACTERIZACIÓN DEL PAR TRIBOLOGICO 10 TiN(N°17) / AISI 52100*

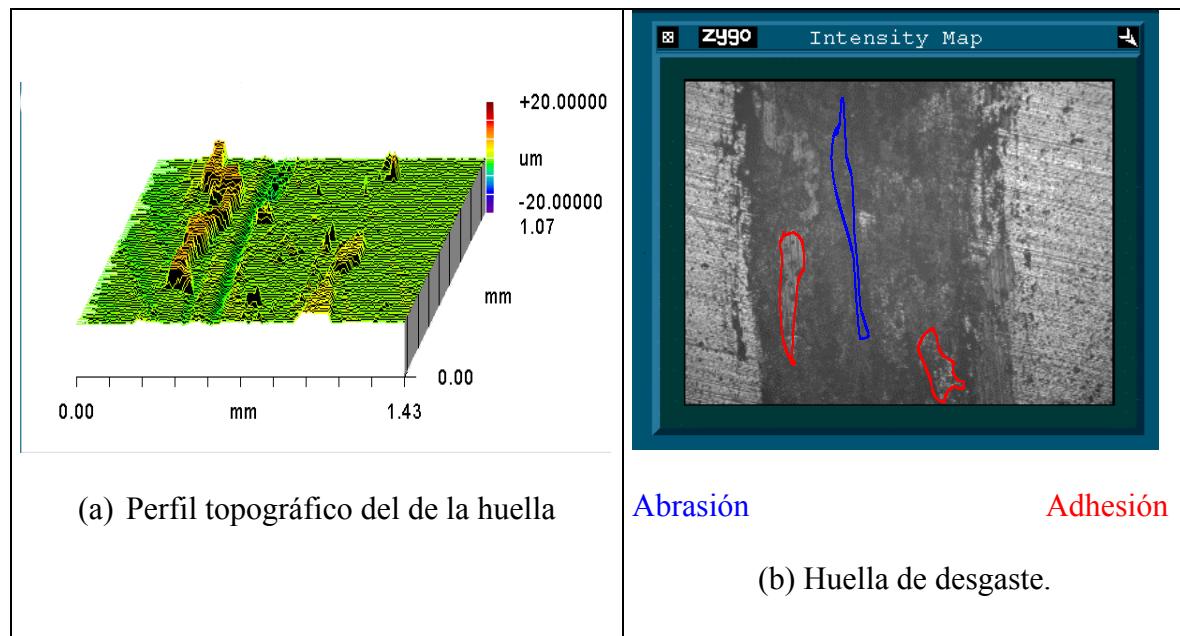
*(BOLA):*

En la Figura 42 se muestra la curva de variación del coeficiente de fricción en función de la distancia. En esta curva se puede observar un punto alto al primer contacto y después decae a los 0.05 Km para hacerse casi constante a medida que transcurre la distancia de deslizamiento. Este punto alto, en la curva de coeficiente de fricción es el primer contacto metal-recubrimiento. Las variaciones que se presentan en el coeficiente, se deben a la trasferencia de material de la bola al disco, presentando un comportamiento como si las dos superficies deslizaran. En efecto, el valor del coeficiente de fricción disminuye debido a las partículas de óxido de hierro que se forman de la transferencia de material, y éstas actúan como un lubricante. Esto permite que la huella que se observa en la bola sea plana. Por lo tanto, se puede calcular el volumen desgastado por la norma ASTM G99, esto se observa en la Figura 42. El coeficiente de fricción final está alrededor de 0.484.



*Figura 42. Coeficiente de fricción del Par tribológico 10.*

En la Figura 43, se observa el perfil topográfico y la huella de desgaste correspondiente al disco del par tribológico 10. Esta presenta un mecanismo de adhesión y de manera minoritaria abrasión. También se observa transferencia de material en zonas aisladas, esto se debe a la diferencia de dureza de la bola con respecto al disco.



*Figura 43. Superficie topográfica y huella de desgaste del disco del par tribológico 10 obtenida por el analizador de imagen.*

### Datos tribológicos de los ensayos realizados

Se puede resumir todos los resultados anteriores, referentes a los mecanismos de desgaste a en dos tablas. La Tabla VIII, correspondiente a los pares tribológico con alúmina y la Tabla IX correspondientes a los pares con acero.

Se observa en forma general que a medida que aumenta el espesor aumenta la rugosidad. Excepto para la muestra N°17 correspondiente al par 9 y 10. Pero al compararla con la muestra N° 16 correspondiente a los pares tribológico 7 y 8 que tiene la misma preparación superficial antes de la deposición del recubrimiento, conservan el comportamiento descrito para las otras muestras.

En la Tabla VIII de los pares tribológico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se observa que los coeficientes de fricción aumentan su valor con el aumento del espesor, excepto para el par 9. Al comparar la tendencia del coeficiente de fricción con respecto al espesor del par 9 con el par 7, tuvieron el mismo comportamiento que los demás pares. Esta comparación se hace tomando en cuenta que el par 7 y 9 tenían el mismo acabado superficial antes de recubrirse. El par 1 fue el que tuvo el valor de coeficiente de fricción inicial y promedio mayor. Como era de esperar, por la diferencia de dureza de la contraparte.

En general, todos presentaron un comportamiento similar de la curva de variación del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento. Todas las curvas presentan valles y picos, es decir, un comportamiento oscilatorio. Esto valles son debido a la transferencia de material y formación de partículas de tercer cuerpo durante el ensayo de desgaste que se oxidan y los picos son el contacto de la bola con el recubrimiento.

Tabla VIII. Pares tribológicos 316L/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Muestra	Par 1	Par 3	Par 5	Par 7	Par 9
Pulido final antes de recubrir	1 μm	800	800	600	600
Espesor del recubrimiento (μm)	-	3.76	3.79	4.06	3.56
μ <sub>inicial</sub>	0.8474	0.2333	0.2436	0.2596	0.2352
μ promedio+DS	0.6714+0.0403	0.5593+0.474	0.6395+0.0573	0.6556+0.0885	0.6623+0.0563
μ final	0.651	0.625	0.620	0.736	0.687
Curva de fricción					
Mecanismo de desgaste.	Adhesivo, abrasivo y oxidativo.	Adhesivo y abrasivo.	Adhesivo y en menor grado abrasivo	Adhesivo y abrasivo	Adhesivo y abrasivo

El valor del coeficiente de fricción final de par tribológico 3 y 5 tienden a un valor cercano al que se observa en el par tribológico 1. Esto se debe a que hay más transferencia de material y partículas de tercer cuerpo. Teniendo un comportamiento similar al par tribológico 1.

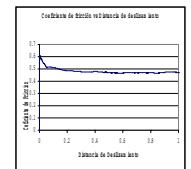
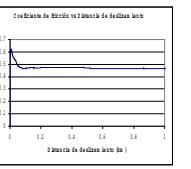
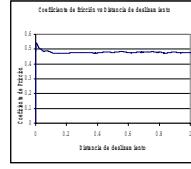
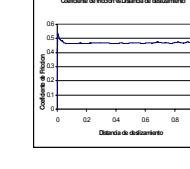
Los pares tribológicos 7 y 9 tienen un valor de coeficiente de fricción final mayor que el resto de los pares. Esto se debe, a que hay un mayor contacto de la bola sobre el disco. Debido a la presencia en menor cantidad de debris y material transferido.

Con respecto a los pares tribológico con acero, se observa en la Tabla IX que los valores de coeficiente de fricción inicial y promedio disminuyen con el aumento del espesor del recubrimiento o lo que lo mismo a mayor rugosidad menor valor de coeficiente de fricción. Además los pares tribológicos con la misma preparación superficial antes de recubrir presentan este comportamiento.

Se observa una notable diferencia de valor de coeficiente de fricción inicial, promedio y final de los pares 4, 6, 8 y 10 con respecto al valor del par tribológico 2. Esto corresponde a lo citado por algunos autores que la rugosidad influye en la primera parte de la distancia de deslizamiento [13]. También, se debe al contacto entre dos metales y además a un contracuerpo de mayor dureza. A diferencia de los otros pares tribológicos de este grupo, que el contracuerpo tiene menor dureza.

Con respecto a los pares tribológico con acero, se observa en la Tabla IX que los valores de coeficiente de fricción inicial y promedio disminuyen con el aumento del espesor del recubrimiento o lo que lo mismo a mayor rugosidad menor valor de coeficiente de fricción. Además los pares tribológicos con la misma preparación superficial antes de recubrir presentan este comportamiento.

Tabla IX. Pares tribológicos 316L/AISI 52100 y TiN/AISI 52100

Muestra	Par 2	Par 4	Par 6	Par 8	Par 10
Pulido final antes de recubrir	1 $\mu\text{m}$	800	800	600	600
Espesor del recubrimiento ( $\mu\text{m}$ )	-	3.76	3.79	4.06	3.56
$\mu_{\text{inicial}}$	1.2480	0.4409	0.4275	0.4018	0.3884
$\mu_{\text{promedio+DS}}$	0.6712+0.04028	0.4810+0.0241	0.4728+0.0255	0.4791+0.0124	0.4694+0.0119
$\mu_{\text{final}}$	0.644	0.469	0.466	0.476	0.484
<b>Curva de fricción</b>					
Mecanismo de desgaste	Adhesivo, abrasivo.	Adhesivo..	Adhesivo y abrasivo	Adhesivo	Adhesivo

Se observa una notable diferencia de valor de coeficiente de fricción inicial, promedio y final de los pares 4, 6, 8 y 10 con respecto al valor del par tribológico 2. Esto corresponde a lo citado por algunos autores que la rugosidad influye en la primera parte de la distancia de deslizamiento [13]. También, se debe al contacto entre dos metales y además a un contracuerpo de mayor dureza. A diferencia de los otros pares tribológicos de este grupo, que el contracuerpo tiene menor dureza.

En los pares tribológicos 4, 6, 8 y 10, el comportamiento de la curva de variación del coeficiente de fricción es similar. Comienzan a bajos valores de coeficiente, luego se incrementan y posteriormente disminuye de manera no excesiva para tener un comportamiento estacionario al final de la curva. Esto se debe, a la diferencia de dureza entre la bola y el disco. También, a la transferencia de material de la bola al disco. Esta transferencia produce un contacto de la forma metal-metal. A diferencia, del comportamiento que presenta el par tribológico 1 debido a que la transferencia de material del disco a la bola.

En general, para ambos grupos de pares tribológicos, los comportamientos de los recubrimientos están influenciados por su adhesión, su estructura final y su densificación. A su vez, la adhesión del recubrimiento está influenciada por la rugosidad antes del proceso de deposición. Mientras más rugoso mayor adherencia del recubrimiento

### **3.1.3. ÁREA Y VOLUMEN DESGASTADO EN LOS PARES TRIBOLÓGICOS:**

El volumen desgastado de las bolas se obtuvo por medio de la norma ASTM G99 y la constante de desgaste (k) por la ecuación de Archard.

En la tabla X, se presentan la constante de desgaste (K) y los volúmenes desgastados de las bolas que tienen una huella circular y plana. Para el caso del recubrimiento de TiN correspondiente a los pares 3, 5, 7, y 9 no se pudo realizar la medida por que la huella de desgaste de la bola estaba deformada. Al igual ocurrió cuando las mediciones se realizaron para el substrato. En estos casos se peso las bolas antes y después del ensayo diferenciando la variación de peso.

**Tabla X. K constante de desgaste, volumen desgastado y peso de las bolas.**

Pares tribológicos	Volumen Desgastado mm <sup>3</sup>	K mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	Peso inicial (grs)	Peso final (grs)
316L / Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Par 1	-		0.4392	0.4395
TiN / Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Par 3	-	-	0.4398	0.4416
TiN / Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Par 5	-	-	0.4400	0.4407
TiN / Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Par 7	-	-	0.4403	0.4414
TiN / Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Par 9	-	-	0.4390	0.4391
316L / 52100 Par 2	-		0.8793	0.8788
TiN / 52100 Par 4	13.1955	1.1395E-3	0.8786	0.8777
TiN / 52100 Par 6	13.2954	1.3295E-3	0.8788	0.8783
TiN / 52100 Par 8	13.5044	1.3504E-3	0.8794	0.8774
TiN / 52100 Par 10	12.6294	1.264E-3	0.8790	0.8785

En la Tabla X se observa dos grupos, uno correspondiente a los pesos de las bolas de alúmina y el segundo grupo correspondiente a las bolas de acero. Se observó que todas las bolas de alúmina incrementaron su peso inicial. Por lo tanto, se puede decir que hubo una trasferencia de material del disco a la bola. Esto es debido a que par el tribológico presenta una dureza similar. También, se observó en las Tablas VIII y IX que los coeficientes de fricción más altos involucran a las bolas de alúmina. La bola correspondiente al par 3, es la que menos deformación tuvo, y es el par que presentó el menor coeficiente de fricción.

Con respecto a las bolas de acero, la que tuvo menos volumen desgastado y una constante de desgaste menor correspondió al Par 10. Como era de esperar, el disco correspondiente a la muestra N°17 recubierta empleando el método de arco catódico, tiene una dureza mucho mayor que la del acero AISI 52100, lo que hace que este último se desgaste en mayor grado. A medida que se aumenta el espesor y rugosidad del recubrimiento se aprecia una tendencia a mayor desgaste [14].

En la Figura 44 se muestra una gráfica de barras de volumen desgastado y K de las bolas, donde se observa que el mayor de constante de desgaste (K) la tiene el par 8 y el menor valor el par 4.

También, el mayor volumen desgastado en las bolas pertenece el par 8 y el menor volumen el par 10.

Con respecto a los pesos iniciales y finales, en la gráfica se observan algunas barra con valor negativo, esto se debe a que hay perdida de peso por parte de las bolas de acero.

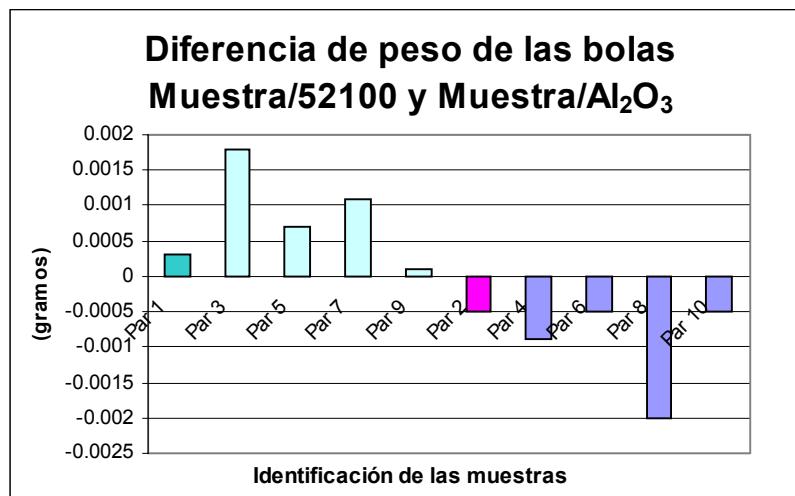
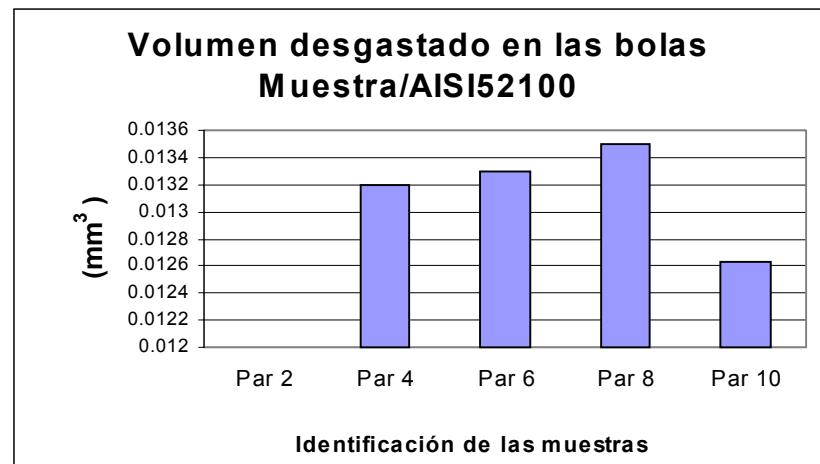
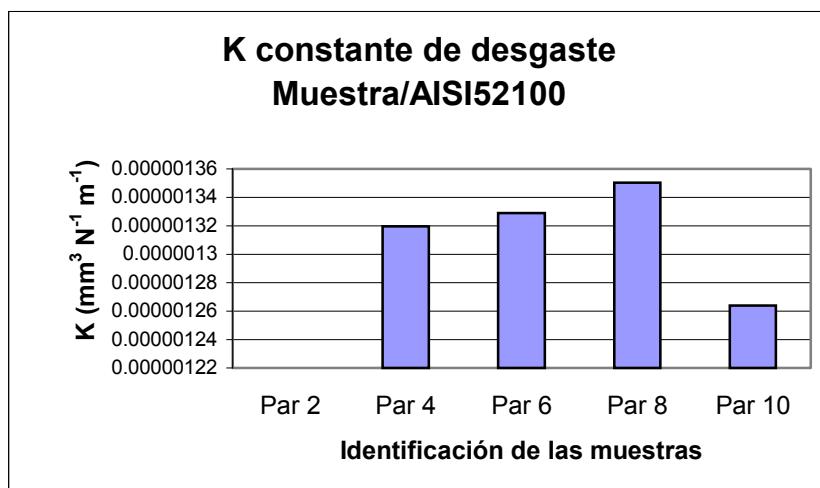


Figura 44. Gráficas de barra de K constante de desgaste, Volumen de desgaste y peso inicial y final de las bolas.

Con respecto al área desgastada de los discos, se obtuvo aplicando la metodología expuesta en el marco experimental. Cabe resaltar que no en todos los discos se pudieron medir la profundidad de la huella con el perfilómetro Zygo. Esto se debió, a que el aumento del objetivo no abarcó la huella de desgaste. Por lo tanto, las mediciones de profundidad de área desgastada se obtuvieron aplicando el método numérico a las curvas obtenidas con el equipo de rugosímetro de contacto. Estas curvas se presentan en la Figura 45(a)

Se observa en la Tabla XI que las áreas y volumen desgastado correspondiente a los pares tribológicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son mayores que los pares tribológicos con acero. Esto se debe, a que las bolas de alúmina tiene una dureza similar al disco recubierto con TiN. La bola de alúmina arranca material del disco, también genera una componente de tipo abrasiva, debido a los desechos que están en contacto entre la bola y el disco. Estas partículas arrancadas y de nuevo depositadas, se sueldan debido al calor generado por la fricción. Por el contacto entre la bola y el disco las partículas soldadas se fatigan, se desprenden y se oxidan. Por lo que producen un desgaste oxidativo.

En el caso de par 316L/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  el área y volumen desgastado es superior a los pares de TiN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto se debe, a la gran diferencia de dureza entre la bola de alúmina (1635.51 Hv) y el disco (210 Hv). Por lo tanto, se produce un desgaste adhesivo donde suceden más ciclos de arrastre deposición de material. También en el caso de los pares de TiN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  con las características presentadas en la Tabla (II y V) se observó que a medida que aumenta el espesor también aumenta el volumen desgastado con excepción del par 7. En este par se observó mayor área superficial desgastada que área transversal. Pero, en cambio en el disco correspondiente al par 5 hay mayor área transversal desgastada que superficial. Este comportamiento se debe a la heterogeneidad del recubrimiento y su densificación. También los discos correspondientes a los pares tribológicos 3 y 5 tienen un acabado superficial antes del recubrimiento más liso que los discos de los pares tribológicos 7 y 9. Esto posiblemente produce una menor adherencia del recubrimiento y por lo tanto pueden desgastarse más[14].

Para el segundo grupo evaluado correspondiente a los pares 316L/AISI 52100 y TiN/AISI52100 no se observó volumen y área desgastada para los discos correspondiente a los recubrimientos, pero para el substrato se produjo otro comportamiento. Esto se debió a que el ciclo de arranque y deposición de material que se establece durante el ensayo de desgaste entre la bola y el disco ocurre de manera más alternada que para los pares de tribológicos con alúmina. Como era de esperar, hubo mayor área y volumen desgastado en el par 316L/AISI 52100, debido a la diferencia de dureza entre la bola y el disco (Tabla V). Al ser la bola mucho más dura, ésta abrasiona al disco y se adhiere más material a la bola, éste a su vez, será depositado en otra zona del disco y de esta manera seguirá ocurriendo el proceso de desgaste. En el caso de los pares TiN/AISI 52100, disminuye los valores de desgaste con respecto al par tribológico de 316L/AISI 52100, esto se debió a que el valor dureza del disco es mayor que la dureza de la bola, por lo tanto, ocurre transferencia de material de la bola al disco, generando un contacto metal-debris-metal y por consiguiente no se produce desgaste en el disco. Esto se evidenció con la pérdida de peso de las bolas mostrado en la Tabla IX.

A medida que aumenta el espesor del recubrimiento hay más volumen desgastado. Con excepción de los pares tribológicos 4,6 y 8 en los que no se produce ni área ni volumen desgastado. Esto se debe a que el recubrimiento es más duro que la contraparte estática. Los valores de volumen de desgaste en los pares tribológicos TiN/AISI 52100 corresponden a un volumen aproximado de material depositado por la trasferencia de material de la bola al disco.

**Tabla XI. Área desgastada, profundidad de la huella y volumen desgastado de los discos.**

Muestra		Área de desgaste mm <sup>2</sup>	Profundidad Máxima de la huella (mm)	Profundidad/Área 1/mm	Volumen de desgaste mm <sup>3</sup>
Par 1 y 2 <b>Subs.</b>	Alúmina	82.837	0.0220	0.00027	1.2042
	Acero	-	-	-	0.6190
Par 3 y 4 <b>Nº9</b>	Alúmina	48.654	0.0045	0.00009	0.3769
	Acero	-	-	-	0.3267
Par 5 y 6 <b>Nº11</b>	Alúmina	37.711	0.0013	0.00003	0.7673
	Acero	-	-	-	0.3644
Par 7 y 8 <b>Nº16</b>	Alúmina	52.458	0.0095	0.00018	0.1122
	Acero	-	-	-	0.0163
Par 9 y 10 <b>Nº17</b>	Alúmina	42.467	0.004	0.00009	0.5906

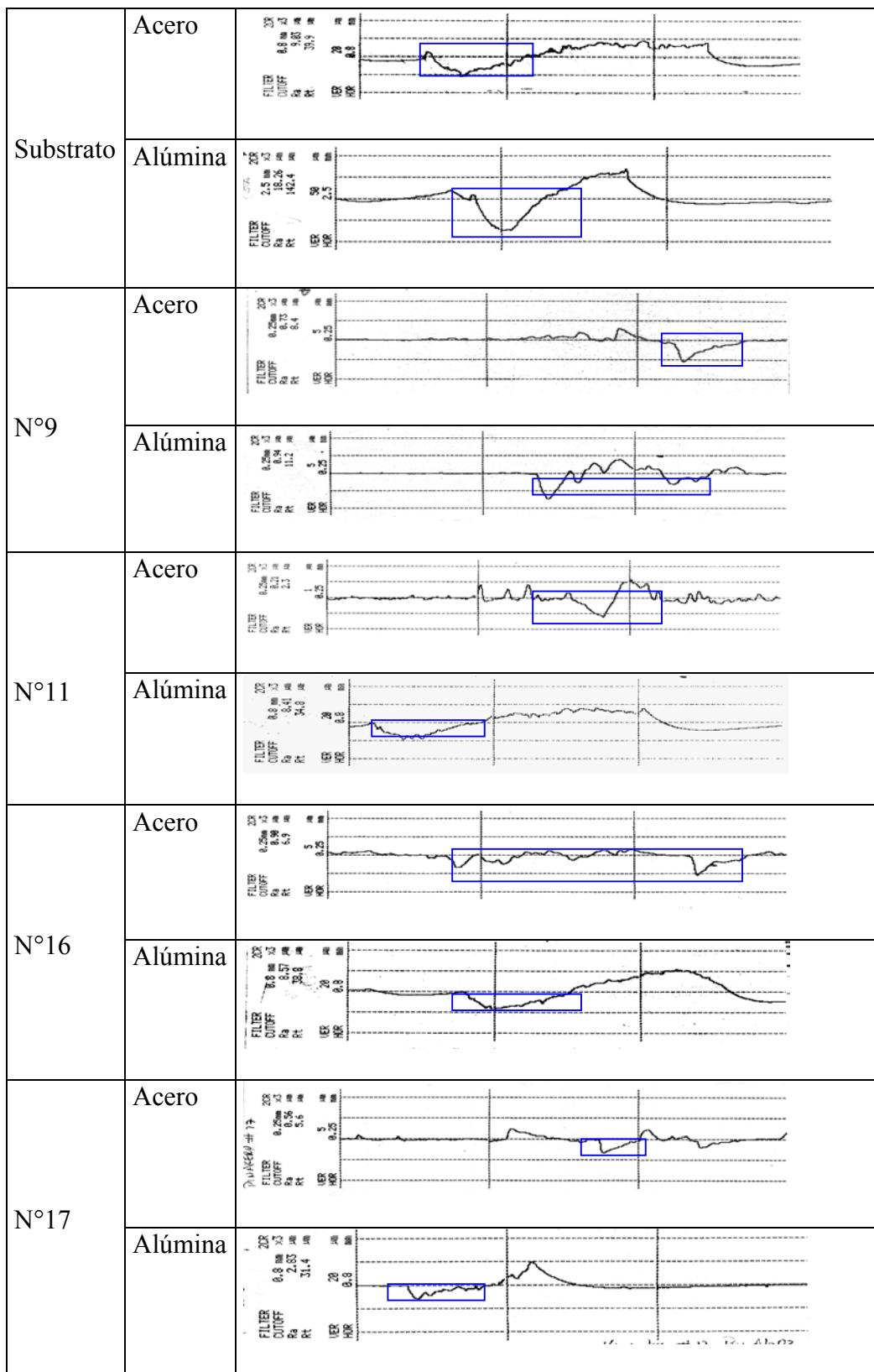


Figura 45(a). Curvas del Rugosímetro de contacto de los pares tribológicos

En la Figura 45(b) se observa de manera gráfica los datos correspondientes a la Tabla XI de área desgastada, profundidad de la huella y volumen desgastado de los discos.

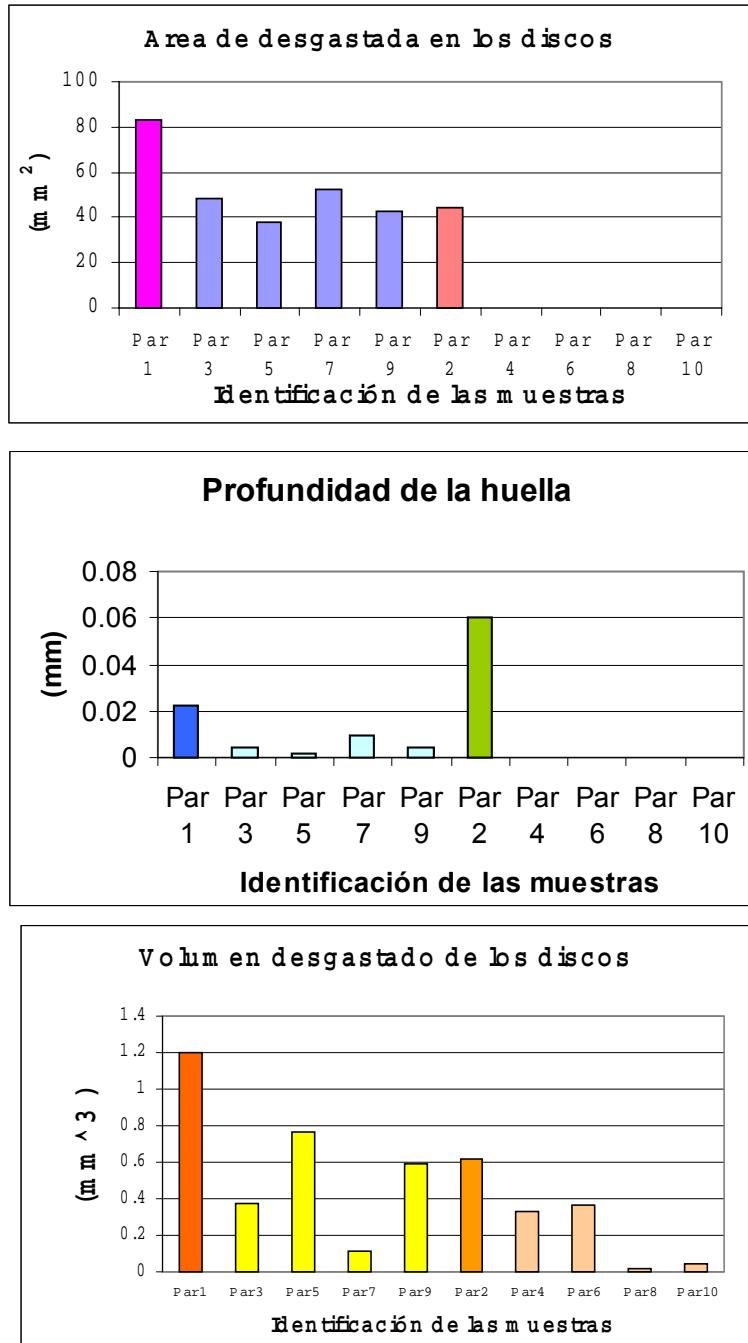


Figura 45 (b). Gráficas de barras de área desgastada, profundidad de la huella y volumen desgastado de los discos.

### 3.2. ENSAYOS DE CORROSIÓN POTENCIODINÁMICO:

Para la caracterización electroquímica de las muestras, estas se dividieron en dos grupos. Un primer grupo que está conformado por las muestras recubiertas mediante la técnica de deposición de arco catódico. El segundo grupo, está compuesto por las muestras recubiertas por el método de deposición por bombardeo iónico, además del estudio realizado al substrato.

El substrato de acero 316L y las muestras recubiertas por las técnicas de deposición antes mencionadas bajo estudio, se ensayaron mediante el ensayo de corrosión de la “gota”, con las condiciones descritas en la Tabla VI.

También, el substrato de acero 316L se ensayó mediante el método tradicional o estándar ASTM G5. Donde se observó, que el *Acero 316L* ensayado por el método de la gota y el método estándar G5, presentó unas curvas de polarización como las observadas en la Figura 46. En dicha figura, se observa un desplazamiento de ambas curvas, esto es debido a que el método estándar utiliza un electrodo de referencia de calomel saturado el cual tiene un potencial de  $-0,24V$ . En el método de la gota, se utilizó un electrodo de referencia de sulfato de mercurio, con un potencial de  $-0,63V$ . Sin embargo, se observa que ambas curvas tienen un comportamiento similar.

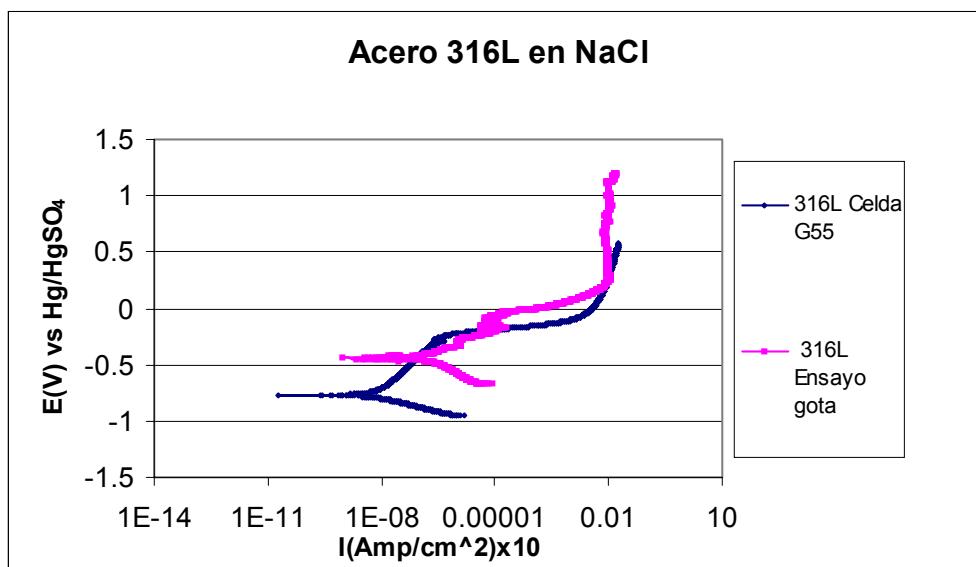


Figura 46. Curva de Polarización de un acero 316L en NaCl 5%

La curva obtenida del **Acero 316L** correspondiente al ensayo de la gota, presenta una variación entre una densidad de corriente de  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$ . Esta variación puede ser el producto de cualquier distorsión o ruido externo que se haya introducido durante el ensayo.

En la Figura 47, se observa la morfología de la muestra corroída de acero 316L. En la fotomicrografía, se observa la presencia de productos de corrosión y picaduras. Estas picaduras pueden ser por rompimiento de la capa pasiva debido a varios factores: la acción local de la solución de NaCl 5%, una discontinuidad en la capa pasiva o por formación de una pila galvánica.

En la Figura 48 (a) se muestra un detalle de la picadura de la *zona 1*. En la Figura 48 (b), se muestra un análisis elemental realizado por la técnica de Espectroscopía de Difracción de Rayos X (EDAX) en la picadura donde se observa la presencia de cloro e hierro dentro de la picadura, lo cual confirma la presencia de este ión como iniciador de la picadura y elementos correspondientes al substrato.

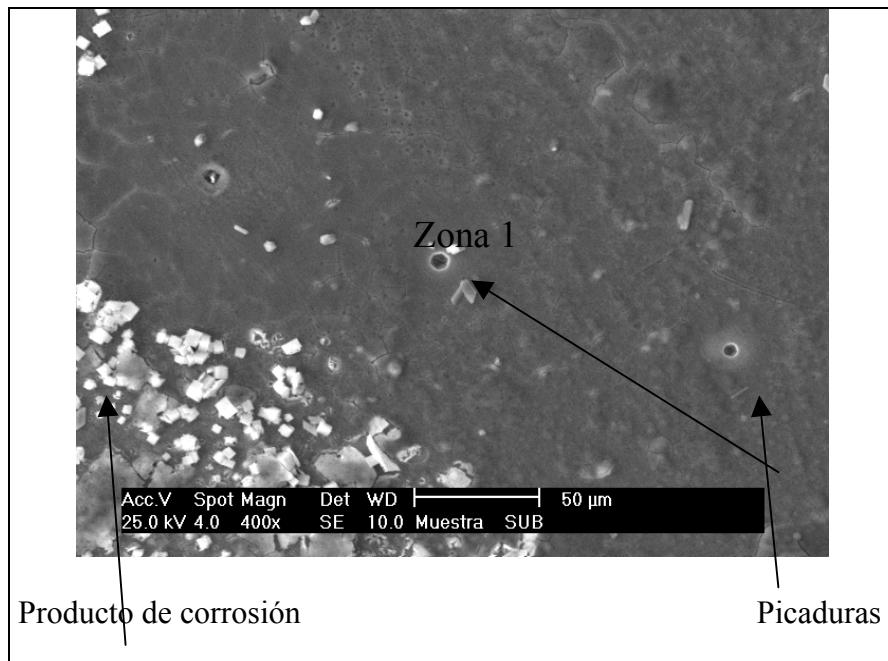


Figura 47. Fotomicrografía (obtenida por MEB) correspondiente a productos de corrosión y picaduras del substrato de acero 316L en NaCl 5%

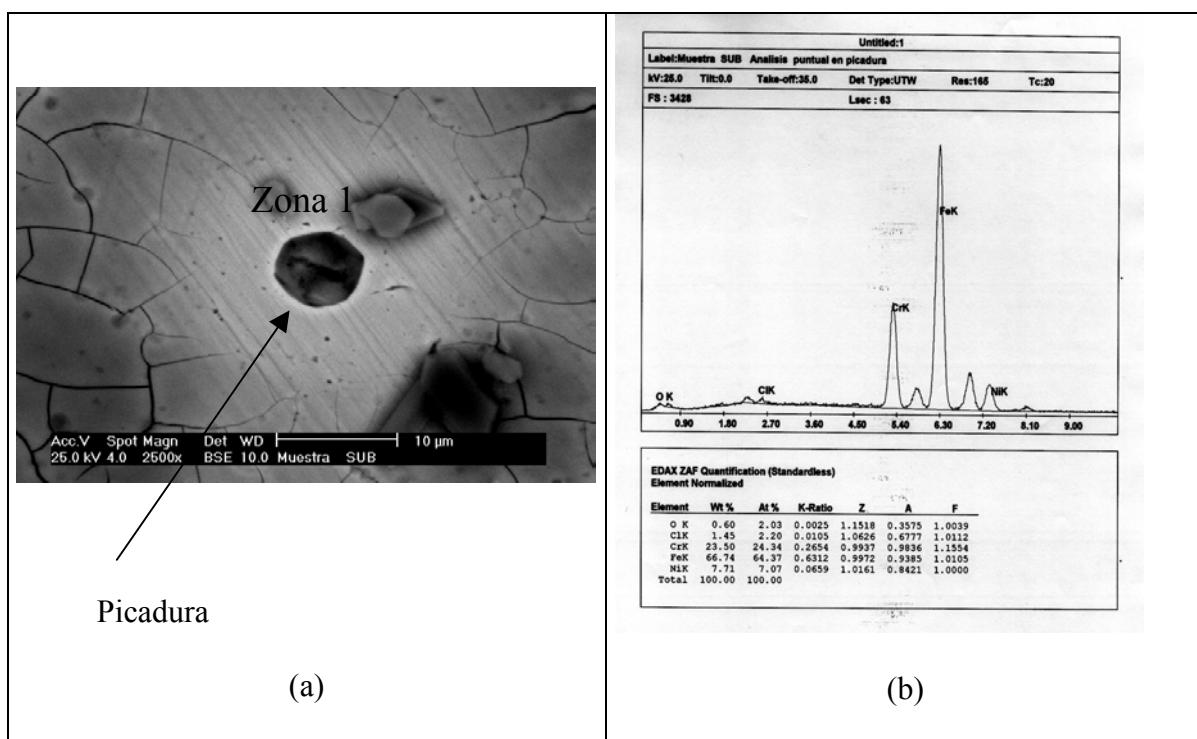


Figura 48.(a)Fotomicrografía obtenida por (MEB) Ampliación de una picadura.(b) EDAX en la picadura de la zona 1.

De los resultados obtenidos utilizando el método de la gota y el método estándar G5 se observó al compararlos que al aplicar el método de la “gota hay una disminución del número de muestras necesarias para la realización de los ensayos de corrosión. Además, se evita, que ocurra corrosión hendidura, la aplicación de métodos adicionales de desaireación y la cantidad de solución para la realización de los ensayos es menor. Por lo tanto es más adecuado para el estudio del comportamiento a la corrosión de los recubrimientos.

Con respecto al primer grupo de muestras con las características descritas en la Tabla V, recubiertas mediante la técnica de deposición de arco catódico se observó:

La curva de polarización de la **muestra N°9** se presenta en la Figura 49. En la cual, se observa en la rama anódica la formación de una capa compuesta posiblemente de óxidos de titanio. Al final de la curva se observó una variación que no posee la curva de polarización obtenida para el acero 316L. Esto se debe, a que a esos rangos de voltaje generalmente ocurre desprendimiento de oxígeno en las curvas de polarización.

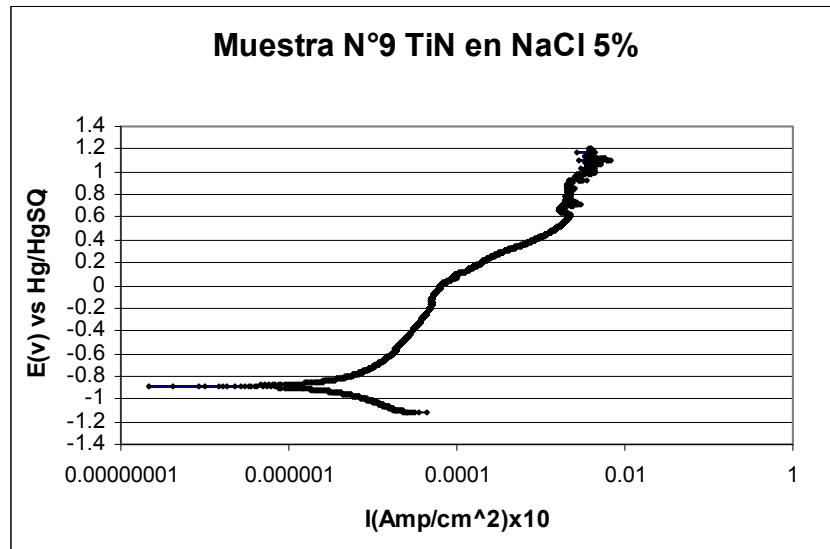


Figura 49. Curva de polarización de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición por arco catódico en NaCl 5%.

En la **muestra N°11** se obtuvo la curva de polarización que se muestra en la Figura 50. Se observa en la rama anódica un comportamiento con escalones. Estos escalones son formación de una capa de producto probablemente frágil que se quiebra y se vuelven a formar. La tendencia a la pasivación es mayor que la de la muestra anterior con menor espesor de recubrimiento, también, se incrementa la intensidad de corriente donde ocurre la pasivación ( $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ ).

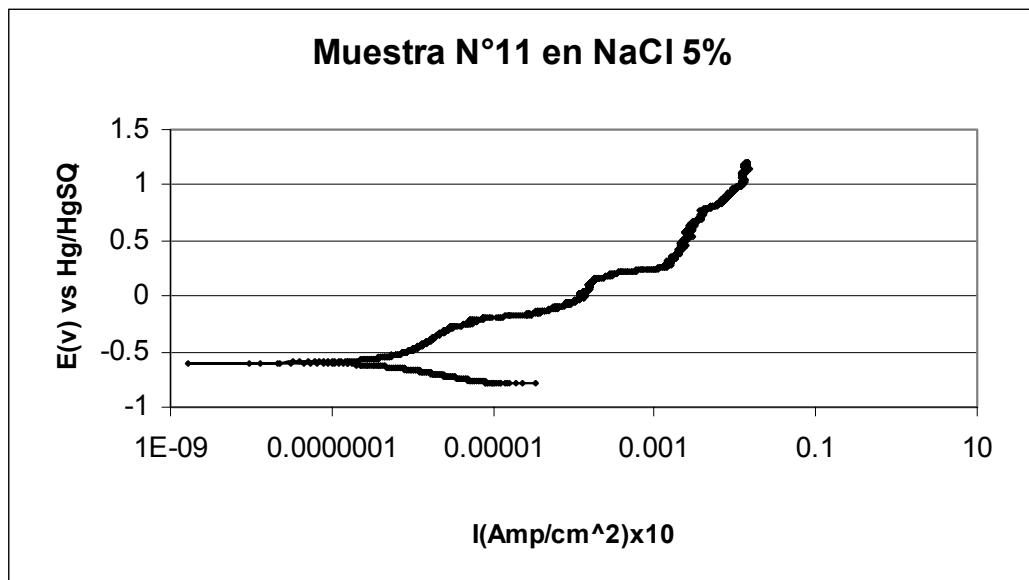


Figura 50. Curva de polarización de un recubrimiento TiN obtenido por la técnica de deposición de arco catódico en NaCl 5%

En la figura 51(a) *zona 1*, se observa la superficie del recubrimiento corroída, fisurada y en la *zona 2* la presencia de picaduras. Un análisis de área general, realizado por la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X (EDAX), presenta como elementos principales de composición al titanio (92%), como segundo elemento al hierro(3,74%), después cloro (2.4%) y por último cromo (1.7%). Estos representan que parte del recubrimiento ha sido perdido por procesos de corrosión, quedando el substrato expuesto. Tal como, se puede observar en el EDAX de la Figura 51(b).

Realizando, un análisis de área EDAX en la picadura de la *zona 2*, se encontró la presencia en porcentaje mayoritario de titanio y el oxígeno como segundo elemento mayoritario. El resto de los elementos composicionales eran hierro, cloro y cromo, corroborando la perdida del recubrimiento por lo tanto la exposición del substrato y la formación de una pila de aireación. Esto se observa en la Figura 51 (c)

En la Figura 51(d), se observa un detalle de la *zona 1* del recubrimiento la cual presenta la fisuración y picaduras. Al realizarse un análisis de espectroscopía de difracción de rayos (EDAX) en la grieta, mostrado en la Figura 51 (e), se observó la presencia de oxígeno, cloro y hierro en mayor porcentaje que los valores obtenidos en la picadura, verificando la presencia de pilas galvánicas y de microhoyuelos que permitan este proceso. Esto se debe a que el recubrimiento posiblemente tenga una estructura de tipo columnar [17]. Esta tipo de estructura permite mayor penetración de solución electrolítica, lo que facilita diferencia de concentración de oxígeno. Además, el recubrimiento obtenido por el método de deposición de arco catódico es de tipo heterogéneo[17]. Facilitando la formación de pilas galvánicas.

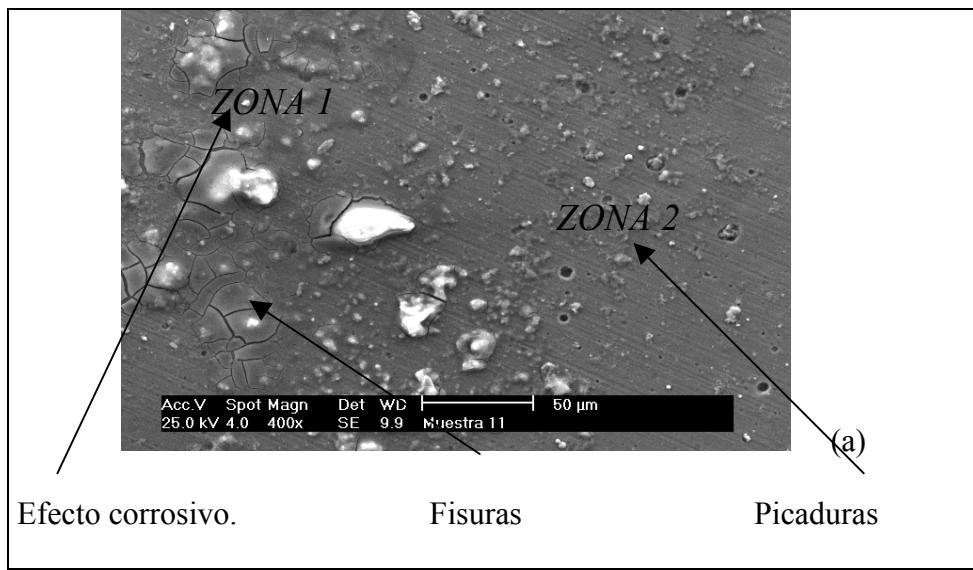


Figura 51. (a) Fotomicrografía (obtenida por MEB) de grietas y picaduras de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica deposición de arco catódico

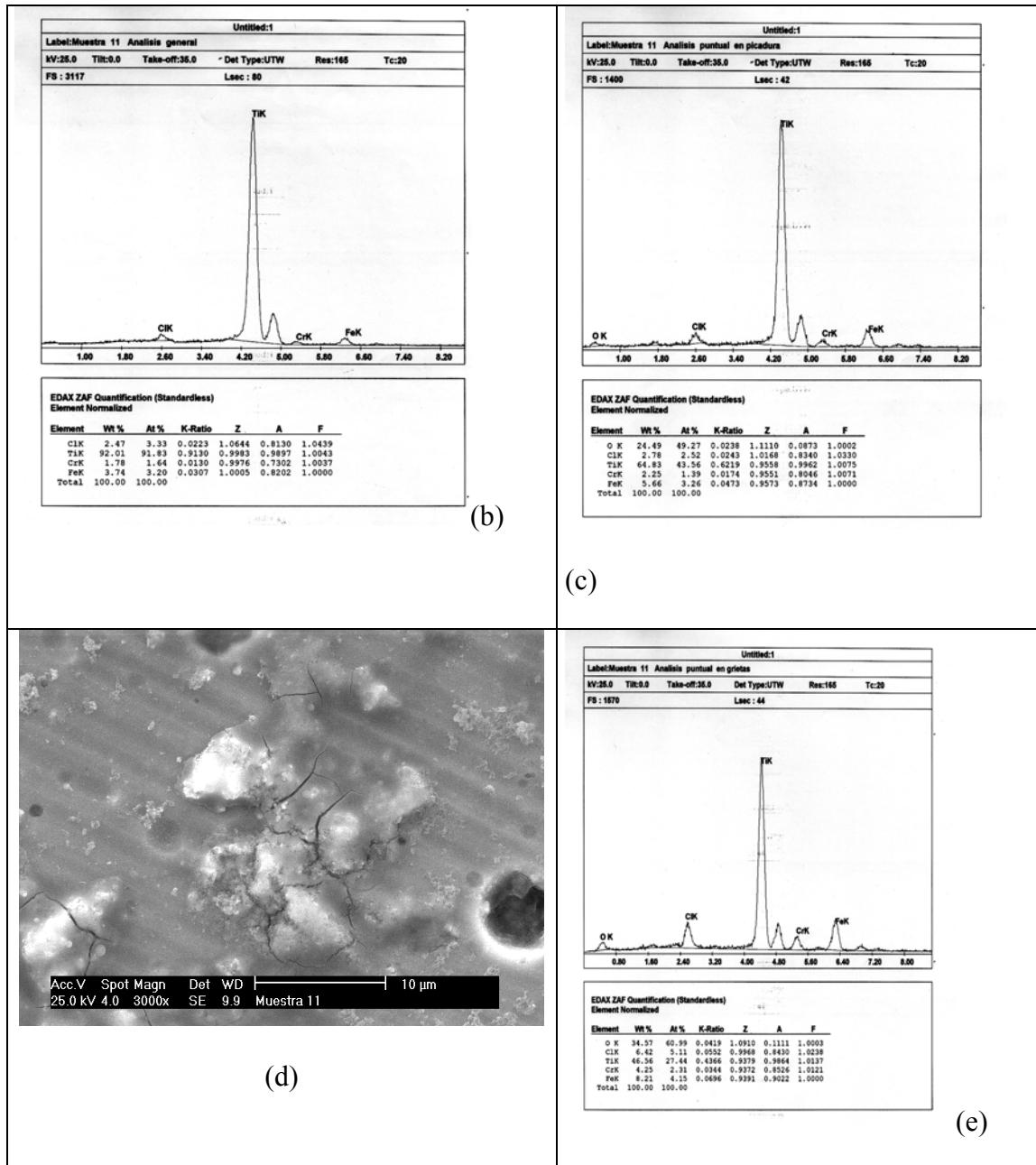


Figura 51.(b) EDAX general de la superficie del recubrimiento de TiN (c) EDAX puntual en la picadura de la zona 2 (d) Fotomicrografía (obtenida por MEB) de un detalle de la zona 1 del recubrimiento de TiN.

En la Figura 52 (a), se puede observar la presencia de un deposito sobre la superficie del recubrimiento. Mediante un análisis de área por espectroscopía de difracción de rayos X (EDAX), se tienen como elementos del depósito los correspondientes a la composición química de un acero 316L (Figura 52 (b)). Por lo tanto, en esta zona el recubrimiento se perdió y la solución penetró hasta el substrato de acero 316L, produciendo producto de corrosión debido a la formación de pilas galvánicas.

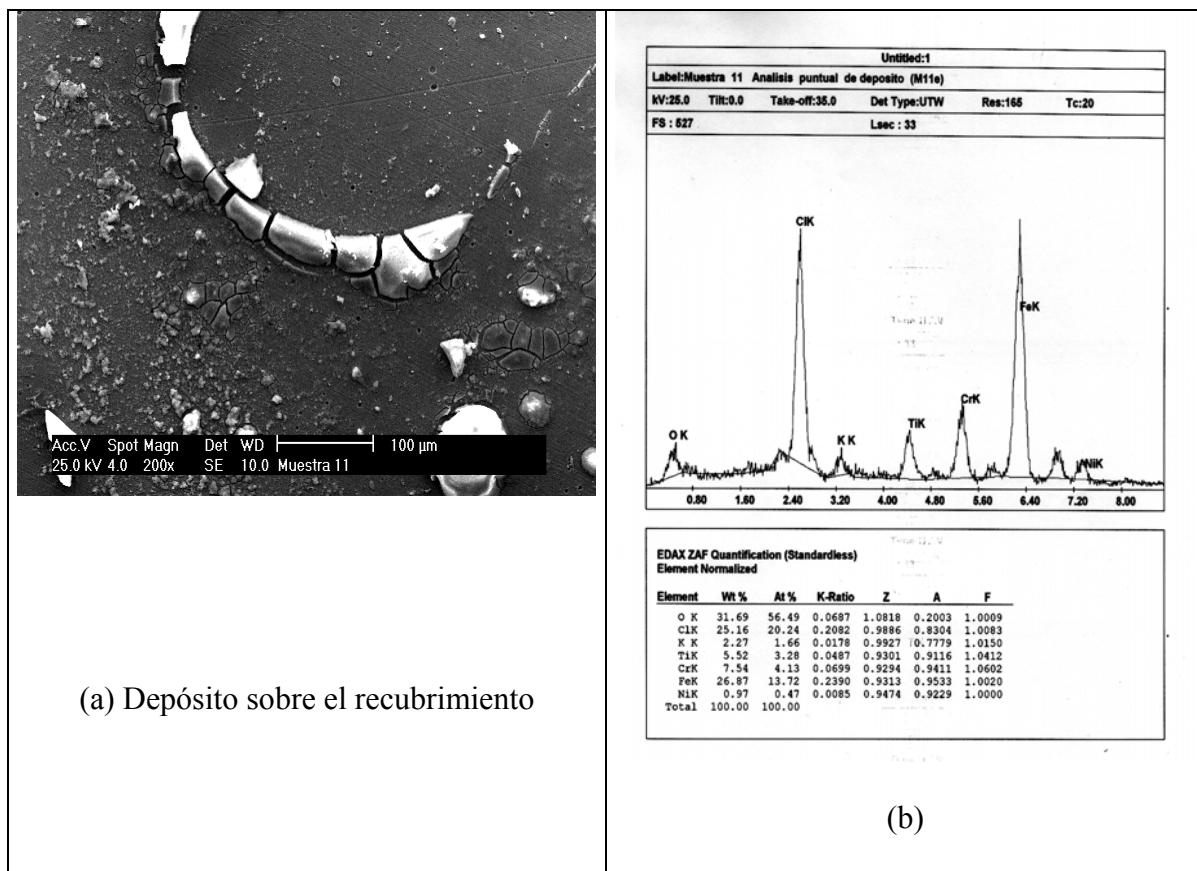


Figura 52. Fotomicrografía (obtenida por MEB) del recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición de arco catódico con detalle en el depósito (b) EDAX del deposito

La **muestra N°16**, presentó la curva de polarización que se muestra en la Figura 53. Se observa en la rama anódica la formación de capa producto. El comportamiento al final de la curva presenta la tendencia de desprendimiento de oxígeno. También, se observa la formación de la rama anódica a valores de voltajes más negativo, indicando que es un material menos noble. Pero, presenta un rango de pasivación más amplio (rango de voltaje) que los exhibidos por las muestras anteriores. También, que la zona de pasivación con respecto al intervalo de densidad de corriente es más pequeña. Estos comportamientos se deben a un recubrimiento heterogéneo y poroso.

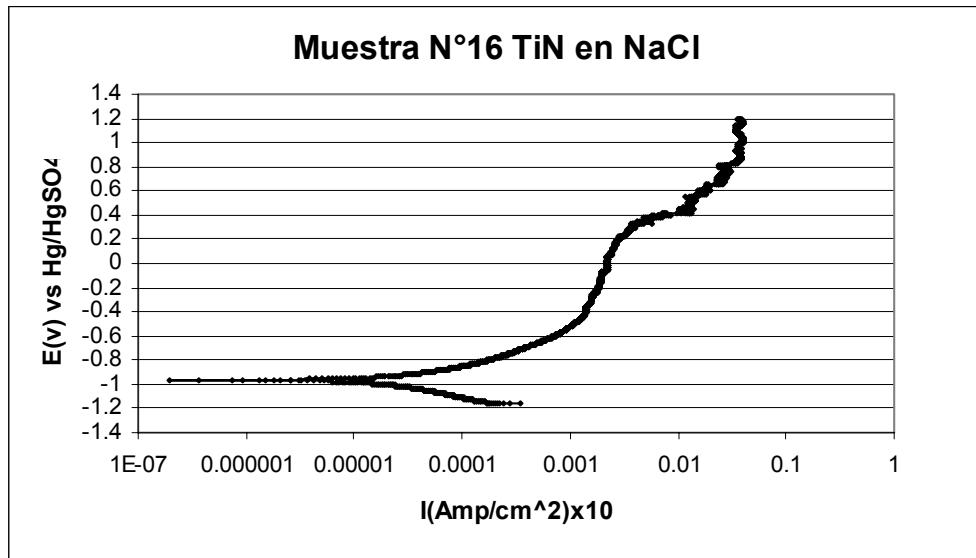


Figura 53. Curva de Polarización de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición de arco catódico en NaCl 5%.

En la Figura 54, se observa una fotomicrografía de la superficie del recubrimiento, en la cual están presentes los efectos corrosivos: deposición capa producto y picaduras.

Un detalle de la *zona 1* de esta superficie se observa en la Figura 55 (a), donde se aprecia picaduras y cristales de sal. Mediante un análisis puntual de área EDAX (Figura 55(b)) en la picadura de la *zona 1* se obtiene titanio como elemento mayoritario y elementos correspondientes a la composición de un acero 316L. También, la presencia de cloro y oxígeno, por lo tanto se tiene una capa de producto de óxido de titanio y pérdida en esa zona del recubrimiento.

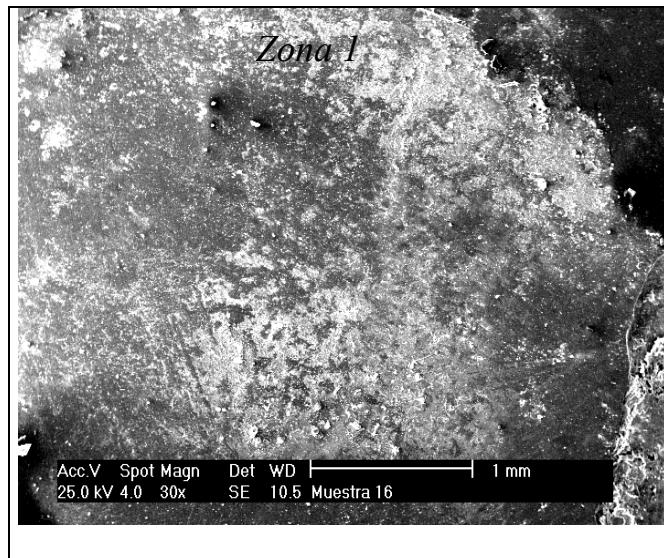


Figura 54. Fotomicrografía (obtenida por MEB). De la superficie del recubrimiento TiN obtenido por la técnica de deposición por arco catódico luego del ensayo de corrosión.

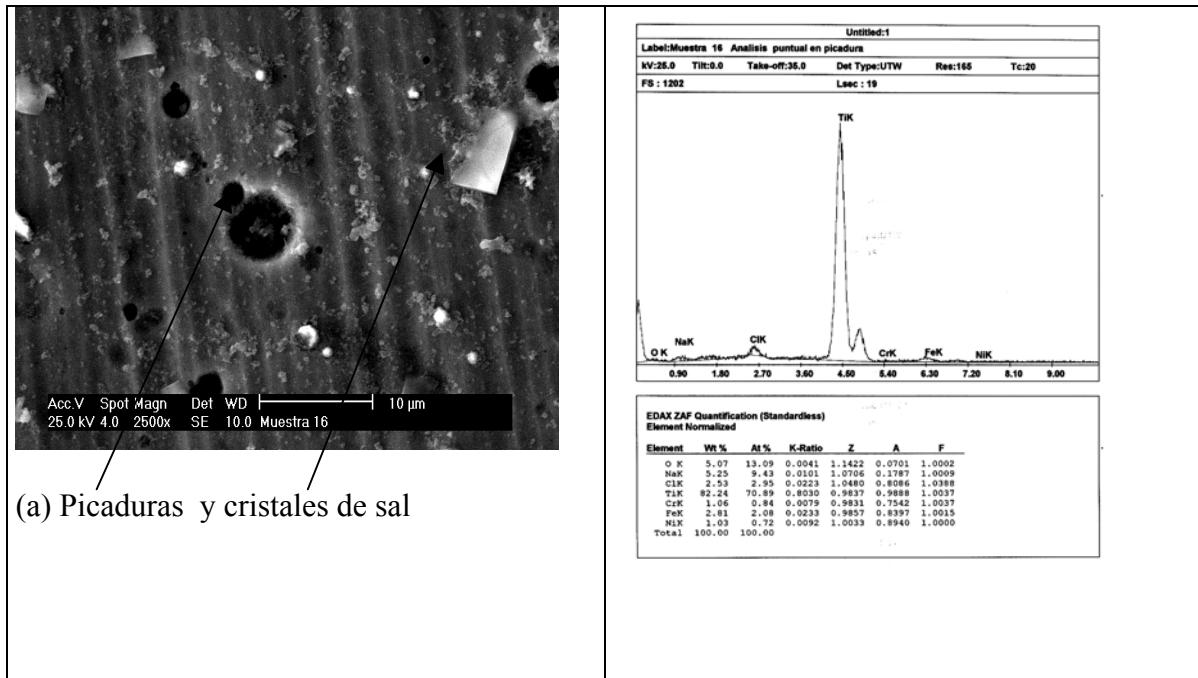
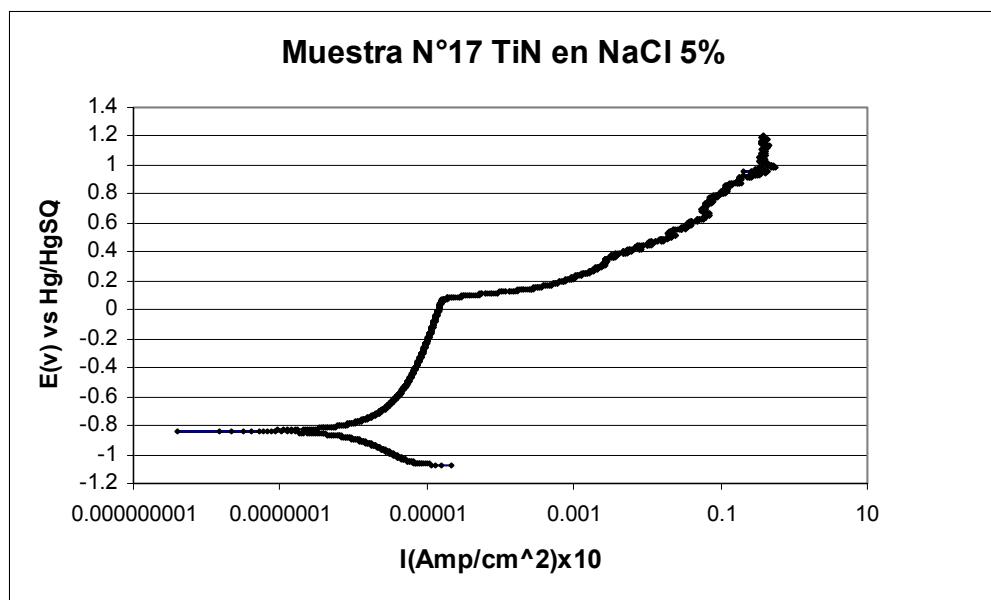


Figura 55(a)Fotomicrografía (obtenida por MEB) de la superficie del recubrimiento de TiN con picaduras y cristales de sal.(b) EDAX en la picadura de la zona 1.

De la **muestra N°17**, se obtuvo la curva de polarización mostrada en la Figura 56. En esta curva la rama anódica presenta un escalón, también se observa a densidades de corriente altas ( $10^{-3}$ ) ruptura y formación de la capa producto. Este comportamiento al inicio se debe a un comportamiento noble por parte del recubrimiento, después se observa que esta tendencia cambia y se debe a que la capa producto formada es frágil. También, está influyendo la estructura del recubrimiento [17]. Al final de la curva, se observan variaciones pudiendo ser por el valor de voltaje o densidad de corriente donde ocurre desprendimiento de oxígeno.



*Figura 56. Curva de polarización del TiN obtenido por la técnica de deposición por arco catódico en NaCl 5%*

### **3.2.1. COMPARACIÓN DEL ENSAYO DE CORROSIÓN POTENCIODINÁMICO DE LAS MUESTRAS RECUBIERTAS POR LA TÉCNICA DE ARCO CATÓDICO Y DEL SUBSTRATO DE ACERO 316L:**

En la Tabla XII, se observa los valores obtenidos de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  para las muestras recubiertas por la técnica de arco catódico, estos valores permiten comparar las muestras recubiertas por la misma técnica de deposición entre ellas y con respecto al substrato de acero 316L.

Tabla XII. Valores obtenidos del ensayo potenciodinámico de las muestras recubiertas por

TiN y el substrato.

Muestra	Espesor $\mu\text{m}$	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{Amp}/\text{cm}^2$ )
Substrato	-	-0.463	4.217E-8
Nº9	3.76	-0.9	1.455E-6
Nº11	3.79	-0.6	1.227E-7
Nº16	4.06	-0.796	2.511E-7
Nº17	3.56	-0.85	3.162E-7

Se observa en la Tabla XII, que el menor voltaje de corrosión y de densidad de corrosión lo presentó el acero inoxidable 316L que corresponde al substrato. El cual, es un acero con un comportamiento noble y resistente a la corrosión[19]. Al tomar éste acero 316L como punto de comparación, todo lo que este en valor numérico superior a él es más resistente a la corrosión y lo que se encuentre numéricamente por debajo posee inferior resistencia a la corrosión.

Al comparar al substrato con cada una de las muestras recubiertas se observó:

La muestra Nº9, presentó un  $E_{\text{corr}}$  inferior al del acero 316L en (-0.5 V) respecto al substrato. Por lo tanto, tiene un comportamiento más negativo y menos noble, es decir, más propenso a la corrosión. También, se observa que la  $i_{\text{corr}}$  se encuentra a densidades de corriente mayores (dos décadas) que el acero 316L.

La muestra Nº11, tiene un  $E_{\text{corr}}$  más negativo que el substrato (por -0.2 V) y una  $I_{\text{corr}}$  mayor (por una década). Por lo tanto, es menos resistente a la corrosión que el substrato. Al comparar los valores obtenidos de ésta muestra con la muestra Nº9, la cual tenía la misma

preparación superficial antes de recubrir (lija 800), se observó que el  $E_{corr}$  es más noble o más positivo (por 0,3V) y el  $I_{corr}$  es menor (en una década). Como que era de esperar, ya que al aumentar el espesor del recubrimiento aumenta la resistencia a la corrosión [17].

La muestra N°16, presentó un  $E_{corr}$  más negativo (por -0,3V) respecto al substrato y una  $I_{corr}$  mayor (una década). Esto hace que su tendencia a la corrosión sea mayor que la del substrato. Al comparar ésta muestra con la N°9, el valor de  $E_{corr}$  es más noble y la densidad de corrosión es menor, pero al compararla con la muestra N°11 tiene un comportamiento contrario sus valores son inferiores. Dicho comportamiento está influenciado por la densidad y estructura final del recubrimiento.

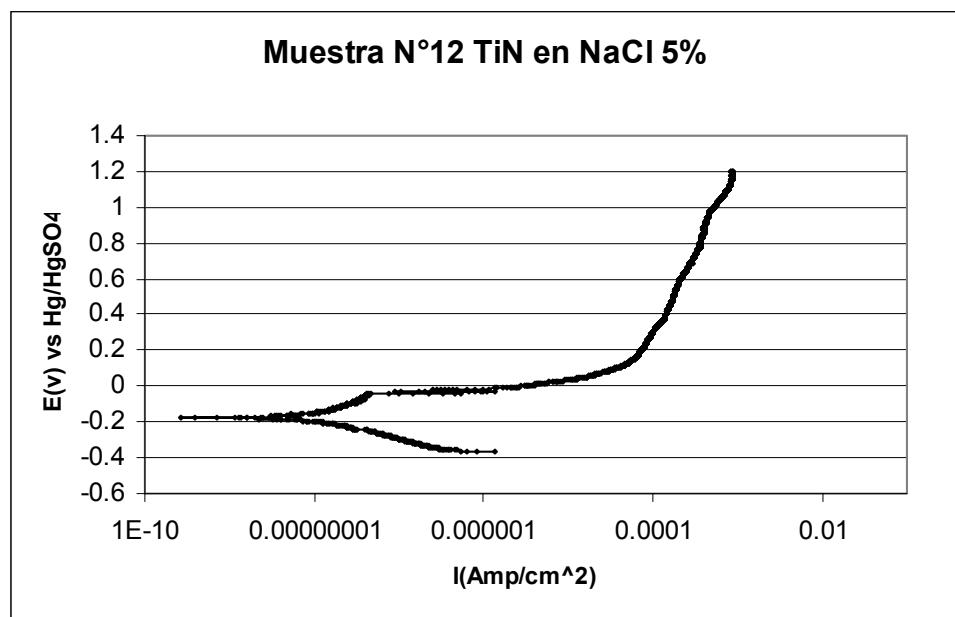
La muestra N°17, obtuvo una  $I_{corr}$  mayor que la del acero 316L (por una década), y su  $E_{corr}$  es más negativo respecto al substrato por (-0.3V), por lo cual es menos resistente a la corrosión. Al comparar ésta muestra con la muestra N°16, que tiene el mismo acabado superficial antes de recubrir (lija 600), se observó que su valor de  $E_{corr}$  es más negativo por (-0.06V) y su  $i_{corr}$  está en el mismo exponente ( $10^{-7}$ ), la diferencia en la densidad de corrosión radica es en el valor de la unidad que es mayor. Como era de esperar tiene un comportamiento inferior a la muestra N°16, debido a que tiene un espesor menor que ésta.

De las muestras recubiertas por la técnica de arco catódico la que presentó mejor comportamiento ante la corrosión fue la N°11, sin llegar a ser superior ante la corrosión que el substrato de acero 316L.

El segundo grupo de muestras las cuales fueron recubiertas por la técnica de deposición de bombardeo iónico, se observó:

En la **muestra N°12** se obtuvo una curva de polarización como la mostrada en la Figura 57.

Se puede observar en la rama anódica la formación continua de la capa producto a potenciales muy bajos a diferencia del 316L. También, se observó que la curva con respecto al rango de potencial es más angosta, pero es más amplio el rango de densidad de corrosión, por lo tanto tiene menos tendencia a la corrosión y su capa producto no es tan estable. Este recubrimiento tiene una estructura más homogénea y más densa que la exhibida por los recubrimientos obtenidos por arco catódico que tienen un comportamiento totalmente diferente[4].



*Figura 57. Curva de Polarización de un recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de bombardeo iónico en NaCl 5%*

La **muestra N°18** presentó la curva de polarización observada en la Figura 58. Se observó que la rama anódica tiene un comportamiento similar al del acero 316L, es de hacer notar que a potenciales cercanos (0,1V) se produce la formación de la capa protectora y potenciales de aproximadamente (0,4V) se rompe dicha capa luego se vuelve a formar una ligera capa no muy estable de estos compuestos. Esto comportamiento más noble del recubrimiento se debe a que es más homogéneo y con una estructura más densa[17].

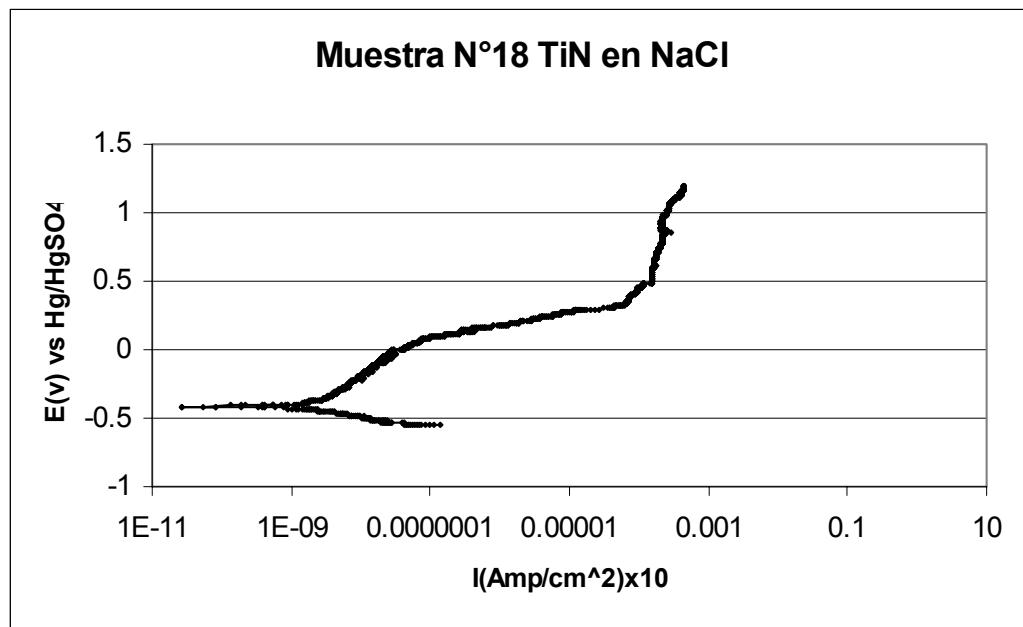


Figura 58. Curva de polarización del recubrimiento de TiN obtenido por la técnica de deposición de bombardeo iónico, en NaCl al 5%.

En la Figura 59 (a), se puede observar la morfología del recubrimiento al ser expuesto a una solución de NaCl 5%. Se evidencia el poco efecto del medio corrosivo sobre el recubrimiento, ya que no se aprecia tantas picaduras y productos de corrosión como los observados en las muestras recubiertas de arco catódico. En la Figura 58 (b) se aprecia un detalle de zona del recubrimiento donde se produjo picadura y pérdida del mismo. Esto se debe a la formación de pilas galvánicos y algunos defectos del recubrimiento que permitió la penetración de solución agresiva hasta el substrato haciendo que probablemente ocurra corrosión localizada. Al realizarse un análisis de área por la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X (EDAX) en la picadura de la *zona 1*, se obtuvó como elementos de composición los pertenecientes a un acero 316L y con la presencia de titanio en menor cantidad. Tal como se muestra en la Figura 59 (c y d)

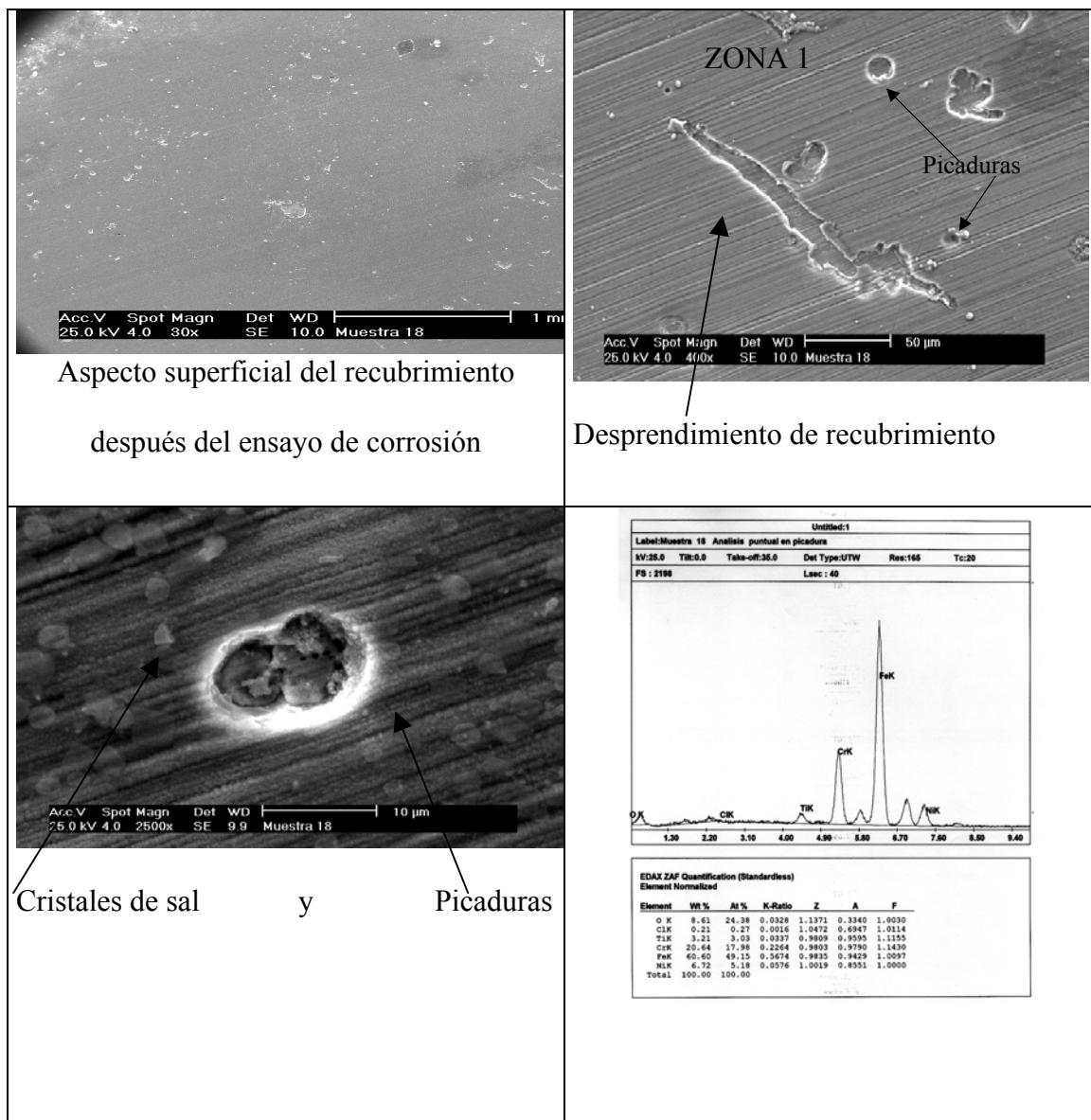


Figura 59. Fotomicrografías obtenida por MEB. (a) Aspecto superficial del recubrimiento de TiN expuesto a NaCl 5% (b) Desprendimiento de recubrimiento y picadura. (c) Detalle de la zona 1 de una picadura. (d) EDAX de la picadura de la zona 1.

En la **muestra N°19**, presentó la curva de polarización mostrada en la Figura 60. En esta curva se observa variaciones en la rama anódica. Esto se debe, a que la capa producto es frágil. Por no ser estable rompe y se vuelve a formar. Se observa que el rango de voltaje de formación de la capa producto es más amplio que el del acero 316L

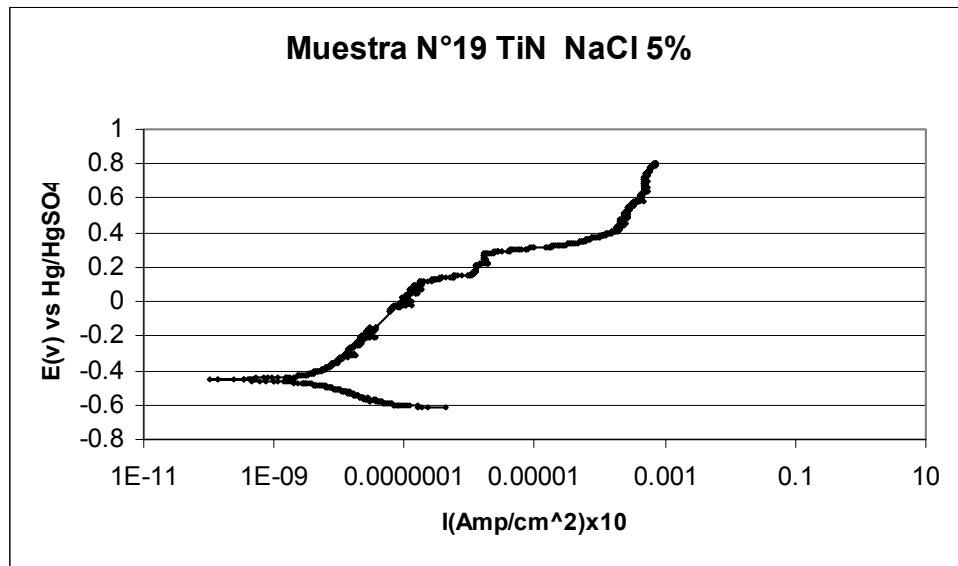


Figura 60. Curva de polarización del TiN obtenido por la técnica de bombardeo iónico en NaCl 5%

La Figura 61 (a), se observa la morfología de una superficie limpia de defectos corrosivos y en la Figura 61(b) un detalle de la superficie del recubrimiento con la presencia de algunas picaduras y cristales de sales, evidenciando que este recubrimiento es menos poroso y menos propenso a pilas galvánicas. Por lo tanto, es más resistente a la corrosión [17].

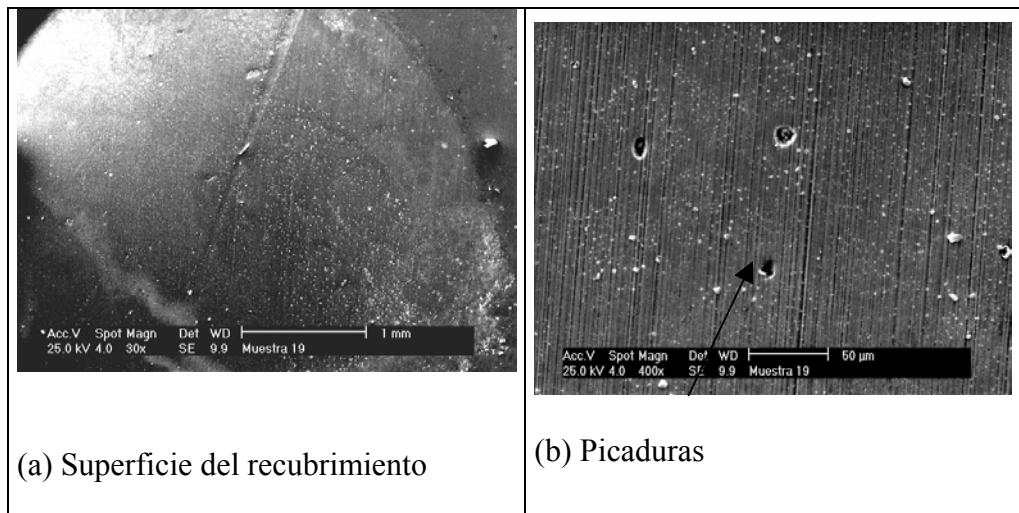


Figura 61. Fotomicrografías obtenida por MEB. (a) Superficie del recubrimiento de TiN expuesto a NaCl 5% (b) Detalle de las picaduras

### **3.2.2. COMPARACIÓN DEL ENSAYO DE CORROSIÓN POTENCIODINÁMICO DE LAS MUESTRAS RECUBIERTAS POR LA TÉCNICA DE BOMBARDEO IÓNICO Y DEL SUBSTRATO DE ACERO 316L:**

En la Tabla XIII, se observa los valores obtenidos de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  para las muestras recubiertas por la técnica de bombardeo iónico, estos valores permiten comparar entre sí las muestras recubiertas por la misma técnica de deposición y también respecto al substrato de acero 316L.

Tabla XIII Valores obtenidos del ensayo potenciodinámico de las muestras recubiertas por bombardeo iónico.

Muestra	Espesor $\mu\text{m}$	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{Amp}/\text{cm}^2$ )
Substrato	-	-0.463	4.217E-8
Nº12	4.88	-0.192	4.217E-9
Nº18	5.87	-0.4	1.059E-9
Nº19	5.69	-0.463	1.076E-9

Se observa en la Tabla XIII, que la mayor de densidad de corrosión lo presentó el acero inoxidable 316L que corresponde al substrato, siendo un acero con un comportamiento noble y resistente a la corrosión[19].

Al comparar al substrato con cada una de las muestras recubiertas se observó:

La muestra Nº12 presentó un potencial de corrosión más positivo por (0,27 V) y una  $i_{\text{corr}}$  menor (por una década) respecto al substrato. Por lo tanto, tiene un comportamiento ante la corrosión mejor que el acero 316L. Esto se debe a que el recubrimiento depositado mejora las propiedades de corrosión por sus características de estructura y composición química.

La muestra Nº18, obtuvo un  $E_{\text{corr}}$  similar al del acero 316L, pero su  $i_{\text{corr}}$  es menor que el valor obtenido para el substrato, por consiguiente tiene mayor resistencia a la corrosión. Al comparar los valores de la muestra Nº18 con la Nº12, se observa que los valores de  $E_{\text{corr}}$  y  $i_{\text{corr}}$  son menores, como era de esperar por tener un espesor mayor, tal como lo cita la literatura a mayor espesor más resistencia a la corrosión[17].

La muestra N°19 obtuvo un  $i_{corr}$  menor (por una década) al acero 316L, haciendolo un recubrimiento más protector, su Ecorr fue igual al del substrato. El comportamiento de este recubrimiento nos evidencia que mejora la resistencia a la corrosión. Al comparar, la muestra N°19 con las demás muestras recubiertas se observó: que el Ecorr es menos noble (por 0,27 V) respecto a la muestra N°12 y su  $i_{corr}$  es menor en unidad pero no en década. Este comportamiento es debido a que la muestra N°12 tiene menor espesor que la N°19. Con respecto a la muestra N°18, tienen un comportamiento similar en  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ , la variación está en los decimales. Ésta variación, se debe a la diferencia de espesor, como se observa en la muestra N°18 la cual tiene mayor espesor y los menores valores de ensayo. De las muestras estudiadas por la técnica de bombardeo iónico la que obtuvo mayor resistencia a la corrosión fue la muestra N°18 con mayor espesor de recubrimiento.

### **3.2.3. COMPARACION ENTRE LOS MÉTODOS DE DEPOSICIÓN POR ARCO CATÓDICO Y BOMBARDEO IÓNICO ANTE LA CORROSIÓN:**

En la figura 62 se observan la curva de polarización de los recubrimientos obtenidos por las técnicas de deposición por arco catódico y en la Figura 63 la curva de polarización de los recubrimientos obtenidos por la técnica de deposición de bombardeo iónico. Todos los grupos de deposición de recubrimiento están comparados con el substrato de acero 316L.

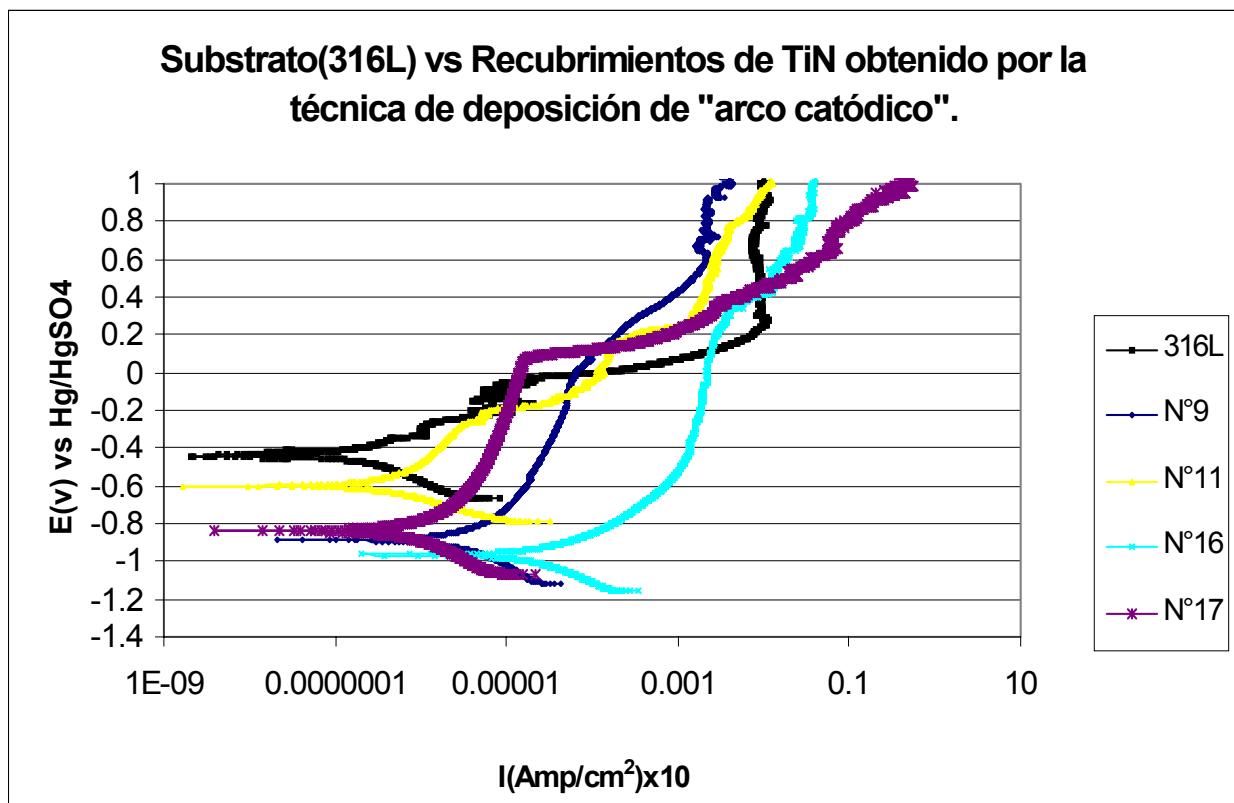


Figura 62. Curva de polarización de los recubrimientos de TiN obtenidos por la técnica de arco catódico en  $\text{NaCl}$  5%

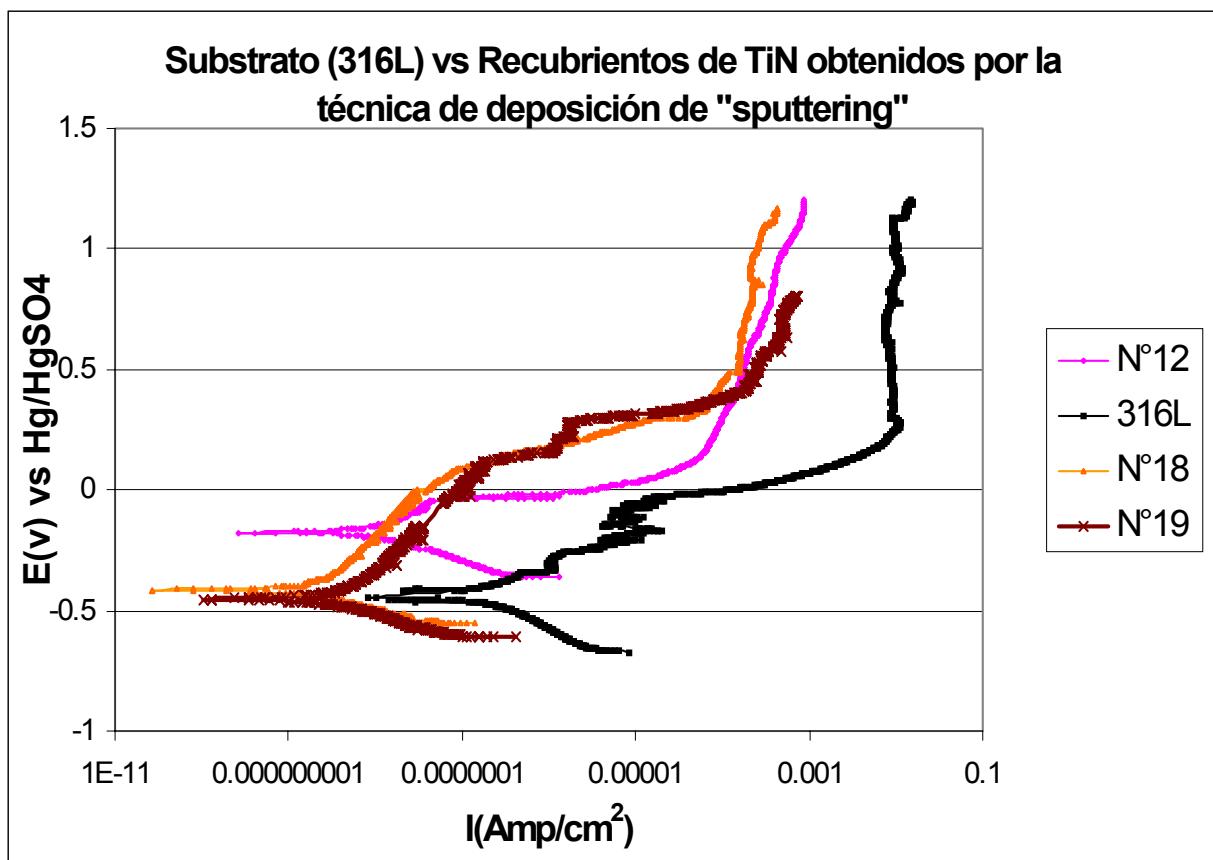


Figura 63. Curva de polarización de los recubrimientos de TiN obtenidos por la técnica de bombardeo iónico en NaCl 5%.

Con respecto a las curvas de los recubrimientos obtenidos por arco catódico se observa que todas ellas están por debajo de la curva de polarización del 316L. Esto se debe a que las características de estos recubrimientos en particular, tales como estructura, densidad y homogeneidad no fueron las óptimas. Por lo tanto no superan las características propias del substrato ante la corrosión.

En el caso de los recubrimientos obtenidos por bombardeo iónico, todas las curvas están por encima de la que se obtiene para el acero 316L. Evidenciando, que este tipo de recubrimiento obtenido por este método de deposición mejora la resistencia a la corrosión. Esto es debido, a que se tiene un recubrimiento menos poroso, una estructura más uniforme y más densa, como resultado de una interdifusión de átomos de titanio en el substrato por efecto del mismo método de deposición.

Tal como se observa en la Tabla XIV, se presentan los valores obtenidos de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y potencial a circuito abierto (OC) de las muestras sometidas a estudio, evidenciando los comportamientos antes descritos.

Al comparar el potencial a circuito abierto del substrato 316L con las muestras recubiertas por las dos técnicas de deposición, se observa:

Las muestras depositadas por bombardeo iónico presentan valores de circuito abierto más nobles que el valor que se obtiene para el 316L. También, las muestras bajo estudio correspondiente a este método de deposición, se observó que a medida que se incrementa el espesor el potencial a circuito abierto es más noble.

En cambio, los valores a circuito abierto de las muestras recubiertas por la técnica de arco catódico son más negativos que el valor del 316L. Pero, a medida que aumenta el espesor

del recubrimiento tienden a valores más nobles, sin llegar a un valor superior al OC del 316L.

Con respecto al  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  las muestras recubiertas por la técnica de arco catódico están de una a dos unidades (o décadas) es decir, mayores que el  $i_{corr}$  del 316L. Los  $E_{corr}$  están a potenciales más negativos que el valor de potencial del substrato.

En cambio, las muestras recubiertas por la técnica de bombardeo iónico están a una unidad (o década  $10^{-9}$ ) menor que el del 316L( $10^{-8}$ ). Es decir, tienen valores de  $i_{corrosión}$  más pequeños. También se observa que al incrementar el espesor es más pequeño el valor de  $i_{corr}$  al igual, que el  $E_{corr}$ .

Comparando los valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y OC de los dos grupos de muestras estudiadas, los correspondientes a la técnica de recubrimiento por bombardeo iónico son menores. A diferencia de los obtenidos para las muestras recubiertas por arco catódico.

Por lo tanto, los recubrimientos obtenidos por la técnica de bombardeo iónico mejoran la resistencia a la corrosión.

Tabla XIV. Valores de OC,  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  de las muestras bajo estudio.

Método de deposición	Muestra	Espesor $\mu\text{m}$	Potencial a circuito abierto OC (v)	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\text{Amp}/\text{cm}^2$ )x10	$i_{corr}$ ( $\text{Amp}/\text{cm}^2$ )
	Substrato	-	-0.421	-0.463	$10^{-7.375}$	4.217E-8
<b>Arcocatódico</b>	Nº9	3.76	-0.869	-0.9	$10^{-5.837}$	1.455E-6
	Nº11	3.79	-0.542	-0.6	$10^{-6.911}$	1.227E-7
	Nº16	4.06	-0.722	-0.796	$10^{-6.6}$	2.511E-7
	Nº17	3.56	-0.822	-0.85	$10^{-6.5}$	3.162E-7
<b>Bombardeo iónico</b>	Nº12	4.88	-0.362	-0.192	$10^{-8.375}$	4.217E-9
	Nº18	5.87	-0.305	-0.4	$10^{-8.975}$	1.059E-9
	Nº19	5.69	-0.362	-0.463	$10^{-8.968}$	1.076E-9

## CAPITULO IV. CONCLUSIONES

- El mecanismo que controla el desgaste en todos los pares tribológicos encontrados siempre se presenta como una combinación de adhesión y abrasión.
- La rugosidad, en el mecanismo de adhesión tiene influencia por la topografía de superficie (picos y valles) los cuales generan de manera más puntuales pequeñas áreas de contacto donde ocurre deformación plástica.
- En el caso de los pares tribológicos con alúmina hubo trasferencia de material del disco recubierto a la bola, este proceso se da por tener ambos cuerpos valores de dureza similar.
- La transferencia de material del disco a la bola en los pares con alúmina generó mayor área transversal, mayor área superficial, mayor volumen desgastado en los discos y un aumento de peso en las bolas de alúmina por el material adherido.
- En los pares tribológicos con AISI 52100 ocurrió transferencia de la bola al disco recubierto, por tener la contraparte estática un valor de dureza inferior a la del disco recubierto.
- Los pares tribológicos con AISI 52100 no se presentó área superficial, ni volumen desgastado en los discos, por tener la contraparte estática un valor de dureza inferior a la del disco recubierto.
- En el ensayo de desgaste deslizante el valor final promedio de los coeficientes de fricción en los pares con alúmina fue 0.6590, este comportamiento se debió a que el material arrancado y depositado durante el deslizamiento ocurre de manera alternante generando nuevas superficies de contacto.
- En los pares con AISI52100 el valor del promedio del coeficiente de fricción final fue de 0.5589 esto se debe a que la deposición de material transferido de la bola sobre la contraparte dinámica ocurre de forma continua que, al oxidarse, exhibe un comportamiento como de lubricante.
- El comportamiento tribológico del TiN es superior al del substrato.
- El ensayo de la gota es tan reproducible y confiable como el ASTM G5

- Los recubrimientos obtenidos por arco catódico no tienen buena resistencia a la corrosión, debido a que este recubrimiento es heterogéneo.
- Los recubrimientos obtenidos por magnetron desbalanceado presentan una mejor resistencia a la corrosión que los obtenidos por la técnica de arco catódico y también un comportamiento más noble que el acero inoxidable.
- Los efectos del proceso de corrosión tanto en la superficie del substrato como en los recubrimientos son en forma de picaduras, pérdida de recubrimiento y grietas, unos que otros en mayor escala.
- Se determinó que el fenómeno que genera la corrosión en forma predominante en los recubrimientos obtenidos por ambas técnicas de deposición, se debe a la formación de pilas galvánicas y al proceso de corrosión localizada.

## CAPITULO V. RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos de desgaste en la configuración bola sobre disco en recubrimientos obtenidos por la técnica de deposición de arco catódico.
- Fracturar transversalmente los recubrimiento obtenidos por ambas técnicas de deposición para conocer que tipo de microestructura poseen.

## CAPITULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Handbook “PVD and CVD coating”. Pág. 840-845.
- [2] Procesamiento de materiales por plasma. Conceptos Introductorios. Adolfo Rodrigo. Dpto Materiales. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina. Pág 3.
- [3] S.L.Rohde and W D Münz “Evaporation”. Advanced Surface Coating a Handbook of Superficie Enginering, Rickerby/Matthews. Capitulo 5.
- [4] Václav Valvode “Structure of TiN Coating” Surface and Coating Technology 80 (1996) 61-65.
- [5] H.Q.Lou, N. Axén, R.E.Someth, I.M.Hutching, “Effect of deposition Conditions on the characteristic of relatively sputtered titanium nitride films”. Surface and coating technology 90(1997). Pág.123-127.
- [6] “Magnetron Sputtering” Teer Coating Ltd.
- [7] Ovidio León Lara “Bombardeo iónico (Sputtering)”. Universidad Central de Venezuela.
- [8] A. Leyland and A.S.James “Evaporation” Surface Coating a Handbooks of superficie Enginering, Rickerby/Matthews. Capitulo 4.
- [9] H. Curtins “Platit: a new industrial approach to cathodic arc coating technology” Surface and Coating technology 76-77 (1995) Pág. 632-639.
- [10] Bernard F. Coll, David M, Sanders “Design of vacuum-arc-based source”. Surface and coating technology, 81(1996). Pág.42-51
- [11] David M. Sanders, André Anders. “Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium” Surface and Coating Technology 133’134 (2000) 78-90.
- [11] A.S.J. Gilmour and D.L. Lockwood. Proc. IEEE 60 (1972) 977.

- [12] S. Zhang, W. Zhu, J. Mater Process Technology 39 (1993) 165.
- [13] B. Malliet, J.P. Celis, J.R. Roos, L.M. Stals, Wear 142 (1991) 151.
- [14] K. Komvopoulos, N. Saka, N.P. Suh. Tribology 109 (1987) 223.
- [15] J. Takadoum, H. Houmid Bennani “Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, frictions and wear of TiN films”. Surface and coating technology 96(1997). Pág. 272-282.
- [17] B.F. Chen, W.L. Pan, G.P. Yu, J. Hwang, J.H. Huang “On the corrosion behavior of TiN coated AISI D2 Steel”, Surface and coating technology 111(1999). Pág. 16-21.
- [16] M. Tavi Licenciate Thesis Helsinki University of Technology Dept. Of Materials and Rock Engineering. 1989.
- [26] N.A.G. Ahned “Ion plating technology development and applications”. Wiley New York 1987.
- [27] Castañeda A, G. “Caracterización de dos recubrimientos de TiN sobre Acero AISI 316L depositados mediante dos técnicas de PVD” 1999. Pág. 58.