



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE OXIDACIÓN DE  
SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS TIPO  $Ti_{0.45}Al_{0.55}N$   
DEPOSITADOS POR ARCO CATÓDICO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**BRENDA CECILIA LORA RESÉNDIZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2018.**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE  
OXIDACIÓN DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS TIPO  
 $Ti_{0.45}Al_{0.55}N$  DEPOSITADOS POR ARCO CATÓDICO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**BRENDA CECILIA LORA RESÉNDIZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**

**SINODALES**

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**  
**DIRECTOR**

**Dr. GUILLERMO CÉSAR MONDRAGÓN RODRÍGUEZ**  
**CO-DIRECTOR**

**Dr. JUAN MANUEL ALVARADO OROZCO**  
**SINODAL**

**Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ**  
**SINODAL**

*Sandra Andrea Mayén Hdez. S.A.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia, en especial a ti mamá por darme la vida y que soy lo que soy gracias a ti, por darme la oportunidad de estudiar, muchas gracias.

A mis amigos Alan, Daniel Granados, Damian, Carlos Bautista, Clara y Ángel. Ángel gracias por tus consejos y por todo tu apoyo durante la carrera, eres un gran amigo. A Luz del Carmen por su apoyo incondicional y por haberme enseñado a utilizar el SEM para ver mis recubrimientos, también a mis amigos de GE por motivarme a seguir adelante con éste trabajo y por hacer ameno el ambiente de trabajo, ya que de no haber sido así no hubiera podido trabajar y seguir con la tesis al mismo tiempo.

A mis profesores de la Facultad de Química en especial al Dr. Coronel.

Gracias a CIDESI por haberme brindado el material y equipo necesario para realizar este proyecto.

Gracias a mi novio David Roldan García Zavala por brindarme su ayuda en todo momento.

Gracias a Dios por bendecirme en todo momento y poner a las personas indicadas en mi vida.

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMEN	
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1 Recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$	1
1.1.1 Ventajas y limitantes de recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$	1
1.1.2 Efecto del contenido de aluminio (Al) en el recubrimiento	2
1.1.3 Estructura cristalina	3
1.2 Diagramas de fase y equilibrio de fases	4
1.2.1 Equilibrio de fases	4
1.2.2 Transición de fases de la alúmina	5
1.2.3 Diagrama de fase	5
1.2.4 Diagrama de fases ternario	6
1.3 Descomposición espinodal de $Ti_{1-x}Al_xN$	7
1.4 Mecanismos de oxidación y protección contra la oxidación	10
1.4.1 Oxidación y protección contra la oxidación	10
1.4.2 Cinética de oxidación	11
1.4.2.1 Cinética de oxidación lineal	12
1.4.2.2 Cinética de oxidación logarítmica	12
1.4.2.3 Cinética de oxidación parabólica	13
1.5 Cinética de oxidación de recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$	15
1.6 Determinación de constante de velocidad parabólica por medio de un análisis local de las curvas de ganancia de masa	15

1.7 Estabilidad termodinámica de los productos de oxidación	17
1.8 Técnicas de deposición de recubrimientos en forma de películas delgadas	18
1.8.1 Deposición de películas delgadas en fase vapor	18
1.8.2 Deposición por arco catódico (Arc-PVD)	19
1.9 Caracterización de películas delgadas	21
1.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	21
1.9.2 Difracción de Rayos X (XRD)	24
1.9.2.1 Diagrama de difracción de rayos x	26
1.10 Análisis termogravimétrico	27
<b>2. OBJETIVOS</b>	29
2.1 General	29
2.2 Específico	29
<b>3. METODOLOGÍA</b>	29
3.1 Materiales	29
3.2 Reactivos	30
3.3 Equipo	30
3.4 Método	30
3.4.1 Deposición por arco catódico	30
3.4.2 Estudio cinético	33
3.4.3 Caracterización	36
3.4.3.1 Difracción de rayos X	36
3.4.3.2 Preparación metalográfica y análisis por Microscopía Electrónica de Barrido	36
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	38
<b>5. CONCLUSIONES</b>	63
<b>6. REFERENCIAS</b>	64
<b>ANEXOS</b>	68

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Resultados de las mediciones y cálculo del área expuesta de los recubrimientos	38
2	Microanálisis elemental del recubrimiento inicial por medio de EDS	40
3	Valores de $k_p$ a los diferentes tiempos de estudio	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Arreglo estructural del sistema TiN y TiAlN	4
2	Transición de fases de la Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
3	Diagrama de fases ternario para el sistema Ti-Al-N a 1273 K	7
4	Diagrama de fase con un espacio de miscibilidad y diagrama de cambio de energía libre de Gibbs	9
5	Arreglo estructural de w-AlN	10
6	Comportamiento cinético logarítmico y logarítmico inverso	13
7	Comportamiento cinético parabólico	14
8	Energía libre de formación vs Temperatura absoluta para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub>	17
9	Esquema general de técnicas de deposición de recubrimientos en forma de películas delgadas	19
10	Esquema del reactor de deposición por arco catódico	21
11	Esquema del haz de electrones incidente en una muestra y algunas de las señales que se generan para la caracterización de los materiales	24
12	Equipo PVD de arco Domino Mini de Oerlikon Balzers utilizado para la deposición de los recubrimientos Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N	31
13	Arreglo de los sustratos previo a la deposición física de vapor	32
14	Sistema planetario rotatorio donde se coloca el arreglo de los sustratos mostrados en la Figura 13	32
15	Vista interior del equipo PVD	33
16	Equipo de análisis termogravimétrico Setsys de Setaram	35
17	Recubrimiento Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N finalizado el tiempo de tratamiento térmico	35
18	Equipo de Difracción de rayos x Rigaku con la óptica PB/PSA utilizada	36
19	Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido JEOL 6610-LV y EDS Aztec	37
20	Representación de las dimensiones de los recubrimientos Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N	38
21	Recubrimientos Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N después de un tratamiento isotérmico por 5 horas en atmósfera de aire comprimido	39

22	Sección transversal y espectros de las 5 zonas donde fue realizado el análisis mediante EDS	41
23	Imagen general del recubrimiento TiAlN inicial	42
24	Imagen BEC de recubrimiento sin tratamiento térmico	42
25	Imágenes BEC de la sección transversal de los recubrimientos después del estudio termogravimétrico a diferentes temperaturas tratados térmicamente por 5 horas en una atmósfera de aire comprimido	43
26	Esquema de los óxidos presentes en la muestra tratada a 800°C	45
27	Imágenes SEM. Perfil lineal de análisis EDS de 700 y 800°C	45
28	Patrones de difracción de rayos x (XRD) para el sustrato ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y para el recubrimiento c-TiAlN	46
29	Patrones de difracción de rayos x (XRD) de recubrimientos c-TiAlN tratados isotérmicamente a diferentes temperaturas en atmósfera de aire	47
30	Patrones de difracción de rayos x de recubrimientos c-TiAlN por zonas	48
31	Curvas experimentales de ganancia neta de masa vs tiempo ( $\Delta m/A$ ) vs t de recubrimientos TiAlN tratados isotérmicamente a temperaturas de 700-900°C en atmósfera de aire	52
32	Gráfico $\Delta m$ vs $t^{1/2}$ que muestra desviaciones del modelo parabólico clásico	53
33	Gráficos de $k_p$ en función del tiempo durante la oxidación en aire a diferentes Temperaturas	55
34	a) y b) Comportamiento de $k_p$ durante las primeras 3 horas de tratamiento	56
35	Variación de $k_p$ vs $1/T$ durante la oxidación isotérmica a diferentes tiempos de estudio	57
36	Gráfico de Arrhenius donde se muestran los valores de $k_p$ obtenidos a 5 min y 2.5 horas durante los tratamientos isotérmicos comparando con lo obtenido por Brumm & Grabke	59
37	Variación de $k_p$ vs $1/T$ a 5 min y 2.5 h de tratamiento y cálculo de Energía de activación a 5 min tratamiento isotérmico	61
38	Representación esquemática de los mecanismos de oxidación del recubrimiento	61
39	Ejemplificación del ajuste local de los datos	68



## RESUMEN

Los recubrimientos tipo  $Ti_{1-x}Al_xN$  han sido ampliamente utilizados en varias aplicaciones industriales como en herramientas de corte, debido a su resistencia al desgaste y buena estabilidad térmica en cierto rango de temperaturas. Cuando las herramientas están en funcionamiento alcanzan temperaturas de hasta  $900^{\circ}C$  estando propensas a una mayor oxidación. Se ha demostrado que el aluminio favorece la formación de una capa protectora de  $Al_2O_3$  en la superficie, sin embargo, no están completamente definidas las transformaciones de fase que se producen y los mecanismos de oxidación que afectan su vida útil, por lo que estudiarlos es el objetivo del trabajo. Recubrimientos monocapa fueron depositados por arco catódico sobre sustratos de alúmina con una composición aproximada de c- $Ti_{0.57}Al_{0.43}N$  % at, se trataron térmicamente en un rango de temperaturas de 700, 800, 850 y  $900^{\circ}C$  por un lapso de 5 horas en atmósfera de aire comprimido para realizar un estudio termogravimétrico. La caracterización fue realizada mediante MEB y XRD. Con el proceso continuo de oxidación, es decir aumentando la temperatura y el tiempo de calentamiento, primero se forma una capa protectora de alúmina y posteriormente se forma  $TiO_2$ . La cinética de oxidación presentó desviaciones del comportamiento parabólico clásico. Se hizo un ajuste local de los datos indicando la formación de las fases metaestables de la alúmina durante la primera etapa de oxidación ( $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3$ ); a un tiempo de 2.5 horas se da la transformación en su fase estable  $\alpha-Al_2O_3$  que es la que controla la cinética en periodos de tiempo largos. La estabilidad del nitruro cubico se ve afectada gradualmente con el aumento de la temperatura y el tiempo, la oxidación se da primeramente por la difusión hacía el interior de  $O_2$  y por la difusión hacía el exterior tanto de Al como de Ti, la formación de la capa de  $Al_2O_3$  funciona como una barrera contra la oxidación.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$

#### 1.1.1 Ventajas y limitantes de recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$

Los recubrimientos duros han sido ampliamente utilizados para mejorar las propiedades y el tiempo de vida útil de herramientas de corte, componentes tribológicos del tren de potencia, así como en dados de manufactura a alta velocidad. Tales recubrimientos duros contienen carburos, diamante, boruros y nitruros, que en combinación con metales de transición, comúnmente forman enlaces tipo covalentes con una elevada dureza (por poseer alta energía de disociación de enlace). Algunos ejemplos de recubrimientos duros son carburo de tungsteno (WC), carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN), nitruro de zirconio (ZrN) y nitruro de vanadio (VN). Todos ellos exhiben un bajo coeficiente de fricción, buena estabilidad química a temperaturas moderadas y buena resistencia al desgaste lo que los hace atractivos para aplicaciones industriales, sin embargo, estos materiales son inestables por debajo de los 600°C debido a la oxidación y cuando son operados cercanos a dicha temperatura se tiene una disminución en sus propiedades. Es por ello que elementos ligeros como el aluminio han sido incorporados en el TiN para favorecer la formación de Ti-Al-N, en el que se ha mostrado una mejora significativa en la estabilidad térmica, resistencia al desgaste y aumento de la dureza en función del contenido de aluminio. Recubrimientos de  $Ti_{1-x}Al_xN$  exhiben una gran mejora en la resistencia a la oxidación cuando se compara con TiN y pueden ser utilizado a temperaturas cercanas a los 900°C (Hörling y col., 2005; Montes de Oca y col., 2009; Gao y col., 2013; Elmkhah y col., 2016).

La ventaja principal del  $Ti_{1-x}Al_xN$  es que al ser calentado forma una capa cerámica protectora de alúmina ( $Al_2O_3$ ) en la superficie. Investigaciones también señalan que con el proceso continuo de oxidación (prolongando el tiempo y/o elevando la temperatura de oxidación) se favorece la formación de una película doble capa  $Al_2O_3/TiO_2$  siendo este último poroso. El crecimiento de  $TiO_2$  poroso conduce a la formación de grietas que son propagadas a la capa superficial protectora de  $Al_2O_3$

causando un daño del material, por lo que el contenido de Al juega un papel importante en este tipo de recubrimientos (Chen y col., 2013).

### 1.1.2 Efecto del contenido de aluminio (Al) en el recubrimiento

Las propiedades térmicas y mecánicas de los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$ , así como la estructura cristalina preferencial, dependen fuertemente del contenido de Al. El incremento en el contenido de Al dentro del límite de solubilidad de sólidos cúbicos conduce a una mejora en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la oxidación. Para contenidos de Al que exceden el máximo de solubilidad ( $x_{m\acute{a}x} \sim 0.7$ ), se forma una mezcla de estructuras tipo cúbica (c-NaCl) y hexagonal (h-ZnS) o tipo wurzita (w-AlN), ésta última exhibe pobres propiedades mecánicas y baja resistencia a la oxidación. Mientras que se ha reportado que con contenidos de Al entre 0.50-0.66 se presentan las mejores propiedades térmicas y mecánicas de los recubrimientos. Al aumentar el contenido de Al ( $x=0.66$ ) se promueve la orientación cristalográfica preferencial [200] y esto influye notablemente sobre la dureza de los recubrimientos depositados. Durante aplicaciones de maquinado, especialmente para el maquinado en seco, las herramientas están expuestas al aire a elevada temperatura, esto supone que el recubrimiento debe poseer resistencia a la oxidación a tales condiciones. Como ya se mencionó anteriormente, los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$  exhiben una capa densa de  $Al_2O_3$  durante la etapa inicial de oxidación. La alúmina es un óxido altamente aislante, con baja movilidad de iones, lo que limita el crecimiento de óxido y actúa como una barrera efectiva de difusión de oxígeno. Esto inhibe la oxidación posterior, dando como resultado una película de óxido protectora (Vaz y col., 1997; Hörling y col., 2005; Zhang y col., 2012; Chen y col., 2014).

### 1.1.3 Estructura cristalina

Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan sus átomos o iones, unos respecto de otros. En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más próximo. Los metales y muchos cerámicos adquieren estructuras cristalinas en condiciones normales de solidificación. El orden de largo alcance no existe en los materiales denominados no cristalinos o amorfos. Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material; es decir, del ordenamiento espacial de átomos, iones y moléculas. Hay un número muy grande de estructuras cristalinas diferentes que tienen, todas ellas, orden atómico de largo alcance. Estas estructuras varían desde las relativamente simples de los metales a las excesivamente complejas de los materiales cerámicos. El orden atómico de los sólidos cristalinos indica que grupos de pocos átomos forman un patrón que se repite en el espacio. Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en pequeñas entidades, que se repiten, llamadas celdas unidad. La celda unidad es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella, la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas (Callister, 2007).

El TiN cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras, su arreglo cristalino se puede apreciar en la Figura 1a), anteriormente se ha mencionado que se tiene una notable mejora en sus propiedades mecánicas con la adición de Al; dado que los átomos de Al son más pequeños que los de Ti ( $r=1.43 \text{ \AA}$  y  $1.47 \text{ \AA}$  respectivamente) se pueden ajustar a la estructura cristalina del TiN en los sitios intersticiales o sustitucionales (González, 2009; Pinot, 2015). Los nitruros de titanio aluminio contienen 50% at de N y diferentes fracciones de Ti y Al (Rafaja y col., 2014). La estructura cristalina de dichos sistemas se ve modificada por el contenido de Al, para el caso de  $x \leq 0.66$  presentan una estructura cúbica metaestable como la que se

muestra en la Figura 1b), mientras que para  $x=0.74$  se presentan dos fases (cúbica y una hexagonal) y con ello una notable disminución en las propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación (Hörling y col., 2005).

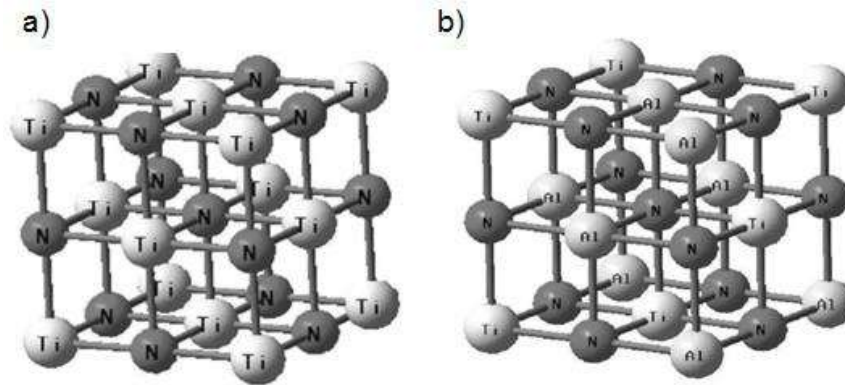


Figura 1. Arreglo estructural del sistema a) TiN y b) TiAlN (González, 2009).

## 1.2 Diagramas de fases y equilibrio de fases

### 1.2.1 Equilibrio de fases

El equilibrio de fases se describe en términos de una función termodinámica denominada energía libre. La energía libre depende de la energía interna de un sistema y también del grado de desorden de los átomos o moléculas (entropía). Un sistema está en equilibrio si la energía libre es mínima en condiciones específicas de temperatura, presión y composición. En sentido microscópico, esto significa que las características del sistema no cambian con el tiempo, sino que se mantienen indefinidamente; es decir, el sistema es estable. Un cambio de temperatura, de presión y/o de composición de un sistema en equilibrio conduce a un aumento de la energía libre y a un posible cambio espontáneo a otro estado de menor energía libre. La energía libre y los diagramas de fases, aportan información acerca de las características del equilibrio de un sistema en específico, pero no indican el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio.

En muchos casos, especialmente en sistemas sólidos, ocurre que el estado de equilibrio nunca se alcanza completamente, ya que la velocidad para llegar al

equilibrio es extremadamente lenta; este estado se denomina de no equilibrio o metaestable. Un estado o una microestructura metaestable pueden persistir indefinidamente experimentando sólo imperceptibles cambios a lo largo del tiempo (Callister, 2007).

### 1.2.2 Transición de fases de la alúmina

La alúmina tiene 15 diferentes fases cristalográficas, dado que la capa protectora del recubrimiento tipo  $Ti_{1-x}Al_xN$  es de alúmina, es importante conocer en qué condiciones de tiempo y temperatura comienza la formación de dicho óxido, así como la fase y sus transformaciones para poder predecir el comportamiento del recubrimiento. En la Figura 2 se muestra en diagrama de la transición de fases de la alúmina entre una temperatura de 500°C y superior a 1200°C (Wefers y Misra, 1987).

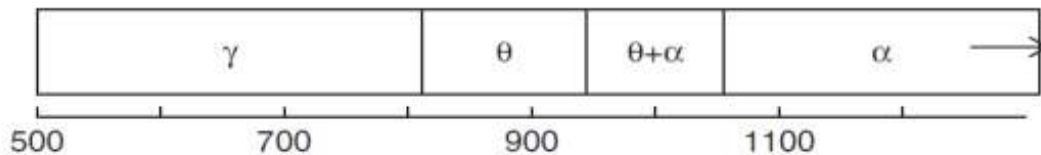


Figura 2. Transición de fases de la  $Al_2O_3$  (Wefers y Misra, 1987).

### 1.2.3 Diagrama de fases

La mayor parte de la información sobre el control de la microestructura o estructura de fases de una aleación particular se encuentra recopilada en el llamado diagrama de fases, diagrama de equilibrio o diagrama constitucional. A partir de las transformaciones de fases y los cambios que ocurren con la temperatura, se modifica la microestructura, lo que implica la transformación de una fase a otra o la aparición o desaparición de las mismas. La utilidad de los diagramas de equilibrio radica en la posibilidad de la predicción de la microestructura y su transformación que pueden estar o no en el equilibrio. Los diagramas de equilibrio de fases representan la

relación entre la estructura, la composición y las cantidades de fases en equilibrio. Existen distintos diagramas, pero la temperatura y la presión son los parámetros variables de las aleaciones binarias: las que contienen dos componentes. Si hay más de dos componentes el diagrama se complica y su representación es compleja como en el caso de un diagrama de fases ternario (Callister, 2007).

#### 1.2.4 Diagrama de fases ternario

Un diagrama ternario es la representación gráfica del comportamiento de una propiedad característica con relación a la composición de un sistema de tres o multicomponente, generalmente a presión y temperatura constantes. Se suele representar con un triángulo equilátero y cada vértice corresponde a un componente (Novelo-Torres y García-Fadrique, 2010).

La información disponible sobre el diagrama de fases ternario para el sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$  es limitada. A  $1000^{\circ}C$  existen dos fases ternarias con una composición aproximada de  $Ti_3AlN$  y  $Ti_2AlN$ . La fase  $Ti_3AlN$  tiene una estructura cúbica con un parámetro de red de  $a = 4.112 \text{ \AA}$ . Ésta fase coexiste con los componentes  $TiN_{1-x}$ ,  $Ti_3Al$ , y  $Ti_2AlN$ . Los parámetros de red de la fase hexagonal  $Ti_2AlN$  son  $a = 2.991 \text{ \AA}$  y  $c = 13.621 \text{ \AA}$ . Dicha fase  $Ti_2AlN$  coexiste con  $Ti_3AlN$ ,  $TiN_{1-x}$ ,  $AlN$  y  $TiAl$  a la misma temperatura. La fase  $\alpha$ -Ti se extiende por arriba de 30% N como puede ser observado en la Figura 3.

La sustitución de átomos de Ti con átomos de Al en la estructura tipo NaCl del TiN resulta en la fase (Ti, Al)N, como un resultado de la sustitución, el parámetro de red del TiN decrece gradualmente con el incremento en el contenido de Al ya que el tamaño atómico de Al es más pequeño que el del Ti (PalDey y Deevi, 2003).

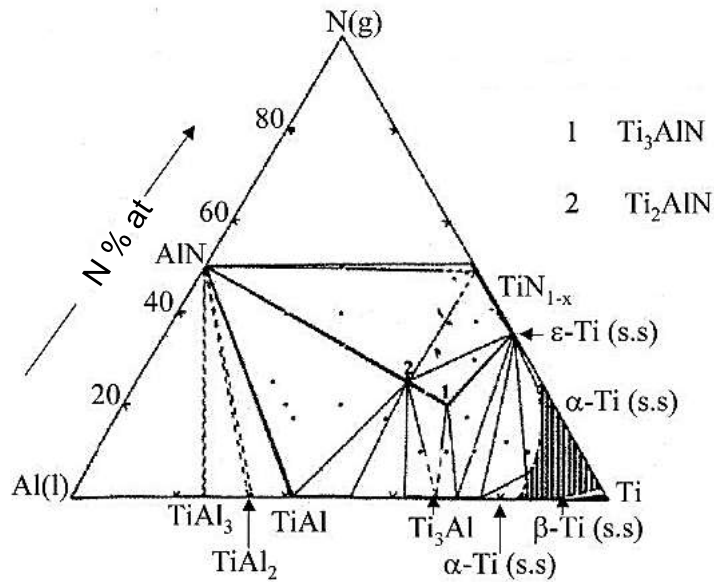


Figura 3. Diagrama de fases ternario para el sistema Ti-Al-N a 1273 K (PalDey y Deevi, 2003).

### 1.3 Descomposición espinodal de $Ti_{1-x}Al_xN$

La Figura 4 muestra un diagrama de fase con un espacio de miscibilidad (inferior) y un diagrama de cambio de energía libre de Gibbs (superior). El diagrama es simétrico alrededor de  $X_{A-B} = 0.5$ , que es el caso del modelo de solución regular. La línea (1) es el límite de fase. Sobre esta línea, los dos líquidos son miscibles y el sistema es estable (s). Debajo de esta línea hay una región metaestable (m). Dentro de esa región, el sistema es estable a pequeñas fluctuaciones, pero es inestable a grandes fluctuaciones. La línea (2) es el espinodal. Debajo de esta línea, el sistema es inestable (u). Las regiones (m) y (u) constituyen la brecha de miscibilidad. Dentro de ese espacio, el sistema pasa de una fase a un sistema de dos fases. La temperatura ( $T_c$ ) es la temperatura crítica superior. Por encima de esta temperatura, los dos líquidos son miscibles en todas las proporciones. A una temperatura dada ( $T$ ), la línea de unión (4) corta el límite de fase y el espinodal en los puntos (a, c) y (b, d), respectivamente.



Gibbs mostró que la condición para la estabilidad (o metaestabilidad) con respecto al cambio continuo de fase es donde la segunda derivada de la energía libre de la mezcla es positiva. Si es negativa, el sistema es inestable. Si es cero, se define el espinodal. La descomposición espinodal es un proceso por el cual una aleación se descompone en fases de equilibrio y sólo puede desarrollarse en un sistema inestable, esto ocurre sin la necesidad de pasar una barrera de energía, así que es llevada únicamente por difusión. Este proceso resulta en una microestructura finamente dispersada con una fase rica en A y otra fase rica en B en la región denominada espinodal. La evolución de la microestructura con la descomposición espinodal resulta en cambios en las propiedades del material, tales como su dureza, tenacidad a la fractura, resistencia y ductilidad, mientras estas pueden resultar en un problema para algunas aplicaciones prácticas, en algunos otros casos la descomposición espinodal mejora las propiedades, por ejemplo, aumentando la dureza de ciertos materiales a ciertas temperaturas. La descomposición espinodal es definida como se muestra en la ecuación 1.

Ecuación 1: Condición en la que se presenta una descomposición espinodal

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_B^2} = 0$$

Para el caso de recubrimientos tipo  $Ti_{1-x}Al_xN$ , se presenta un endurecimiento por envejecimiento, que es consecuencia de la descomposición espinodal en dominios nanoestructurados, una fase rica en Al, fcc-(Al,Ti)N y una rica en Ti, (Ti,Al)N, los cuales tienen su origen en TiN y AlN inmiscibles. La descomposición espinodal es seguida por una segunda transformación de c-AlN en su fase hexagonal termodinámicamente estable que tiene una cristalización tipo wurzita, w-AlN (Figura 5). Sin embargo, después de la formación de w-AlN se ha observado una disminución

en las propiedades del recubrimiento y una disminución en la adhesión al sustrato (Norrby, 2014; Rafaja y col., 2014).

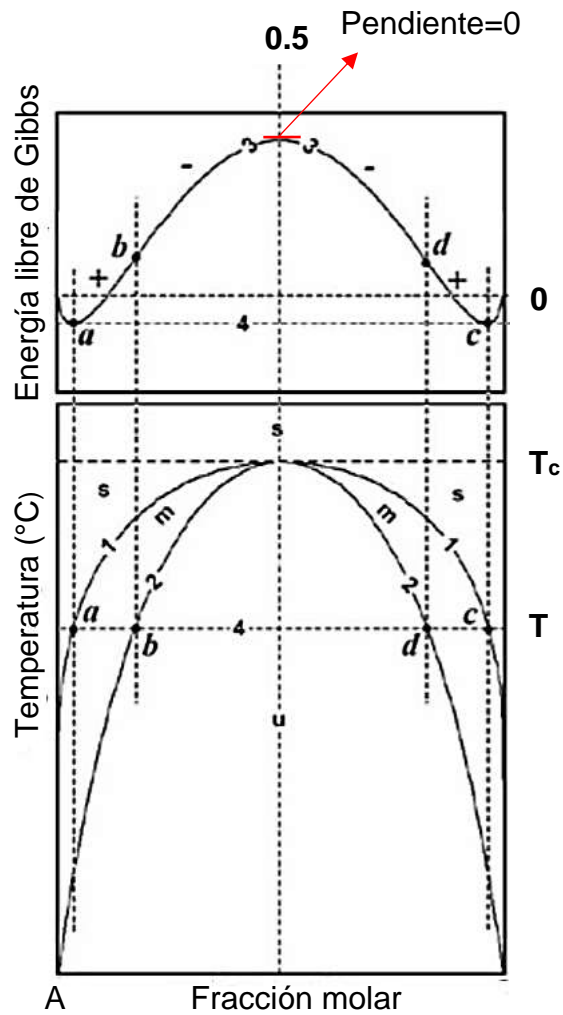


Figura 4. Diagrama de fase con un espacio de miscibilidad (inferior) y (superior) diagrama de cambio de energía libre de Gibbs (Favvas y Mitropoulos, 2008).

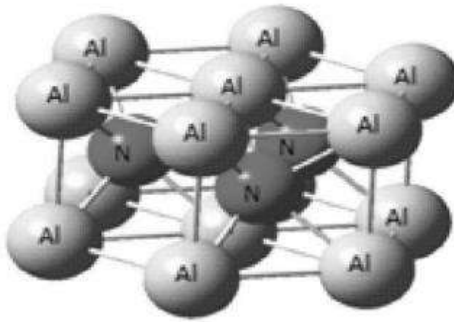


Figura 5. Arreglo estructural de w-AlN (González, 2009).

## 1.4 Mecanismos de oxidación y protección contra la oxidación

### 1.4.1 Oxidación y protección contra la oxidación

La oxidación es un fenómeno ambiental en el que metales y aleaciones (y otros materiales) expuestos a oxígeno o gases que contienen oxígeno, a temperaturas elevadas convierten algunos o todos los elementos metálicos en sus óxidos. El óxido puede tener la capacidad de fungir como una capa protectora si permanece adherido, reduciendo la oxidación posterior, o puede desprenderse continuamente, exponiendo nuevamente al metal dando como resultado una pérdida progresiva de éste, además, de que puede ocurrir oxidación interna.

Para que la capa de óxido sea totalmente protectora, se deben cumplir los siguientes requisitos:

1. El óxido en la capa externa deberá tener una mayor estabilidad termodinámica en comparación con la de los óxidos de otros elementos en la aleación.
2. La tasa de crecimiento debe ser lenta para garantizar que sea continua, densa y sin poros.
3. La capa de óxido debe tener suficiente adherencia con la aleación, para resistir la espalación debido a la tensión interna.

Las implicaciones tecnológicas de la oxidación se encuentran en la pérdida de la capacidad de carga del componente original, que eventualmente da como resultado a una falla. La oxidación se estudia mediante la exposición controlada de metales en atmósfera oxidante, como  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2$  y/o combinaciones de estas, a alta temperatura, durante varios períodos de tiempo. El cambio continuo de peso o la pérdida de espesor del metal puede ser monitoreado en microbalanzas o por medio de la microestructura respectivamente. Aunque todos los gases antes mencionados inducen la oxidación en metales y aleaciones, la composición del óxido, la morfología, la adherencia y el desprendimiento de la capa de óxido dependen en gran medida de la composición del gas.

Un paso importante en el estudio de la oxidación a alta temperatura de cualquier tipo de material es el de determinar por completo su cinética de oxidación (Xiao y col., 2017; Bose, 2018; Mitra, 2018).

#### 1.4.2 Cinética de oxidación

El comportamiento cinético se refiere básicamente a la variación de la velocidad de oxidación respecto al tiempo. Esta variación puede tener un comportamiento lineal, logarítmico o parabólico con respecto al tiempo e implica tres leyes cinéticas importantes, cinética lineal, logarítmica y parabólica respectivamente. En un proceso cinético, el paso más lento es el que controla la velocidad de reacción.

Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o aleación se oxida a elevadas temperaturas pueden interpretarse como una serie de pasos sucesivos, como sigue:

1. Adsorción de un componente gaseoso
2. Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones
3. Nucleación y crecimiento de cristales
4. Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la capa

#### 1.4.2.1 Cinética de oxidación lineal

De acuerdo con esta ley, la tasa de formación de la capa de óxido es directamente proporcional al tiempo, lo que significa que la reacción es tan rápida que el metal reacciona con el oxígeno tan pronto como entra en contacto con él. En muchas aplicaciones prácticas, los metales que siguen una cinética lineal, no se usan para aplicaciones de ingeniería. En la oxidación a alta temperatura, la indicación de ley lineal básicamente significa algún tipo de reacción catastrófica debido al agrietamiento de la capa de óxido u otras fallas tales como la espalación del óxido. Por ejemplo, si un metal muestra un comportamiento parabólico durante mucho tiempo, y de repente muestra un comportamiento lineal, es señal de alguna grieta o espalación del óxido.

#### 1.4.2.2 Cinética de oxidación logarítmica

La cinética de oxidación logarítmica predice una reacción inicial rápida, seguida de casi ninguna reacción. En función de la lentitud con que disminuye la velocidad después de la reacción rápida inicial, la cinética logarítmica puede tener un comportamiento directo o inverso del espesor de la capa de óxido respecto al tiempo, dicho comportamiento puede ser observado en la Figura 6. Esta ley es seguida por casi todos los metales cuando se oxidan a bajas temperaturas y baja presión o por metales nobles a altas temperaturas. La ecuación cinética de ambas leyes es descrita por:

Ecuación 2: Ley logarítmica directa

$$x = k \log t$$

Ecuación 3: Ley logarítmica inversa

$$1/x = k + \log t$$

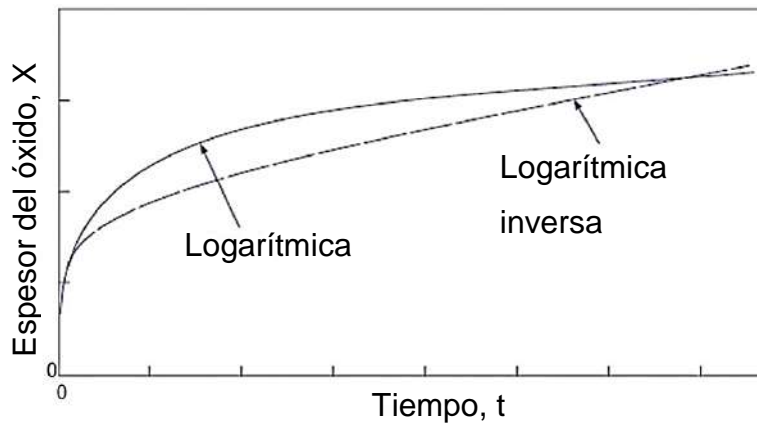


Figura 6. Comportamiento cinético logarítmico y logarítmico inverso. Espesor del óxido formado, X vs Tiempo, t (Khanna, 1995).

#### 1.4.2.3 Cinética de oxidación parabólica

La ley más importante y generalmente seguida por los metales y aleaciones a alta temperatura es la ley parabólica. Esta ley predice que la velocidad de formación de la capa de óxido está inversamente relacionada con el tiempo, lo que significa que a medida que aumenta el tiempo, la velocidad de formación de la capa de óxido disminuye como puede apreciarse en la Figura 7. La oxidación es controlada por la difusión de iones metálicos desde el metal o aleación hacia la interfaz óxido-gas para reaccionar con el oxígeno y/o los iones de oxígeno difusos en la capa de óxido formado, o a través de la interfaz óxido-metal para reaccionar con el metal.

A medida que el crecimiento de la capa avanza con el tiempo, los iones metálicos de las especies que se difunden o los iones de oxígeno tardan más en llegar a la interfaz óxido-gas o a la interfaz metal-óxido, respectivamente. La cinética parabólica generalmente se escribe como:

Ecuación 4: Velocidad de la formación de óxido

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x}$$

Cuya integración queda como:

Ecuación 5: Ley parabólica

$$\Delta x^2 = k_p t \text{ o bien, } \Delta x = k_p t^{1/2}$$

Dónde:

$x$  ó  $m$  = Espesor de la capa de óxido o ganancia de masa respectivamente

$k_p$  = Constante de velocidad parabólica

$t$  = Tiempo

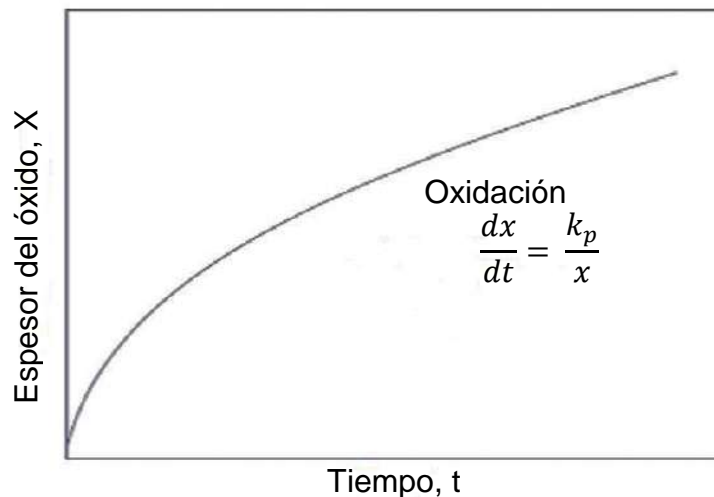


Figura 7. Comportamiento cinético parabólico. Espesor del óxido formado,  $X$  vs Tiempo,  $t$  (Khanna, 1995).

(Khanna, 1995; Villafañe y col., 2001)

Sin embargo, el comportamiento cinético puramente parabólico sólo es aplicado de manera satisfactoria para un cierto número de metales puros. Desviaciones a dicho modelo siempre son observadas y son atribuidas a varios factores, entre ellos, a cambios en los mecanismos de crecimiento, a continuación se describe con más detalle una alternativa para manejo de los datos que proporciona una mejor interpretación de la cinética de oxidación.

### 1.5 Cinética de oxidación de recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$

McIntyre y col. han realizado investigaciones sobre la composición de la capa de óxido del recubrimiento  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$  durante la exposición a altas temperaturas, se encontró que la oxidación ocurre por la difusión de cationes  $Al^{+3}$  hacia la superficie, así como de oxígeno al interior, lo que favorece la formación de una capa densa de  $Al_2O_3$ , la cual ofrece una excelente protección del nitruro contra la oxidación y el desgaste debido a la inhibición de la difusión del Ti hacia el exterior. Con el proceso continuo de oxidación (prolongando el tiempo y/o elevando la temperatura de oxidación) se favorece la formación de una película doble capa  $Al_2O_3/TiO_2$ .

Las velocidades de crecimiento de las capas de  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  son casi iguales cuando la oxidación ocurre por debajo de los  $850^\circ C$ . La capa interna de  $TiO_2$  con cristalización tetragonal, crece rápidamente debajo de la capa externa de  $Al_2O_3$  cuando la oxidación ocurre a más de  $850^\circ C$  causando defectos en la capa de óxido como microgrietas y poros (McIntyre y col., 1990; Wu y col., 2016).

### 1.6 Determinación de constante de velocidad parabólica por medio de un análisis local de las curvas de ganancia de masa

Investigaciones anteriores revelan que los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$  siguen una cinética de oxidación parabólica descrita por una constante de velocidad parabólica ( $k_p$ ) como lo mostrado anteriormente en la Ecuación 5 ( $\Delta m^2 = k_p t$ ), indicando un mecanismo de oxidación controlado por difusión en estado sólido a través de la capa de óxido. Dicho comportamiento fue primeramente observado por Tamman e independientemente por Pilling y Bedworth y subsecuentemente fue tratado por Wagner. Sin embargo, importantes desviaciones a éste modelo han sido observadas en cuanto a la rapidez de crecimiento de importantes óxidos como  $Cr_2O_3$  y  $Al_2O_3$ . Tal comportamiento puede ser atribuido a causas como impurezas, difusión en límites de grano, crecimiento multicapa y polimorfismo del óxido. Diferentes modelos han sido propuestos en la literatura para considerar estas desviaciones basados en comportamientos cinéticos mixtos (Alvarado-Orozco y col., 2012).



La definición de un valor de  $k_p$  instantáneo y su variación con el tiempo, ha sido considerado por varios autores lo cual explica las discrepancias entre lo observado experimentalmente y los datos teóricos descritos por una cinética de crecimiento puramente parabólica. Dichas discrepancias son observadas en las primeras etapas de crecimiento teniendo influencia factores como el proceso de calentamiento, la preparación de la superficie, la variación en los coeficientes de difusión dentro de la capa y la composición de la misma. Por ejemplo, los factores antes mencionados son de gran importancia en la oxidación de aleaciones en las que a menudo se presenta un estado de oxidación transitorio antes que un estado estacionario en el crecimiento de la capa del óxido más estable (por ejemplo, la transformación de las formas metaestables de la alúmina a la  $\alpha$ -Alúmina, o a un cambio en la composición de la aleación bajo la capa de óxido).

Además, los pasos de reacción interfase asociados con la transferencia de masa y defectos, la interfase óxido/atmósfera y/o óxido/aleación pueden contribuir parcialmente en el control del crecimiento de la capa de óxido, así que la cinética de crecimiento es entonces descrita por al menos dos constantes de velocidad,  $k_p$  y  $k_l$ . Por lo tanto, ignorando el rol de las reacciones de interfase y la constante de velocidad lineal asociada ( $k_l$ ) se puede llegar a una constante parabólica aparente  $k_l^{app}$  (definida como la pendiente local de los datos del análisis termogravimétrico que varía con el tiempo). Por lo tanto, cualquier método que permita un análisis más preciso de los datos experimentales será útil para proporcionar interpretaciones más confiables. El ajuste de los datos experimentales a una parábola completa permite una evaluación correcta de  $k_p$  independientemente de los mecanismos de oxidación, dicho ajuste de datos experimentales a una parábola general puede aplicarse a todo el conjunto de datos o sólo a una parte de los mismos. Al usar tales cálculos locales, se puede detectar cualquier evolución o cambio de  $k_p$  en función del tiempo (Monceau y col., 1998).

### 1.7 Estabilidad termodinámica de los productos de oxidación

La estabilidad termodinámica de los productos de oxidación de la capa con su energía de formación libre negativa es inversamente proporcional a sus presiones de vapor. Se observa que la energía libre de formación es la menor en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que la de  $\text{TiO}_2$  es ligeramente más alta y similar. Es sabido que a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  la resistencia a la oxidación de aleaciones o compuestos intermetálicos portadores de Al mejoran notablemente debido a la formación de una capa de pasivación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en la Figura 8 se observa la variación de la energía libre de formación respecto a la temperatura para los óxidos de Al y Ti, la energía libre es más negativa para la alúmina que para que el  $\text{TiO}_2$  para todo el rango de temperaturas, indicando con ello la formación preferencial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a las mismas temperaturas (Mitra, 2018).

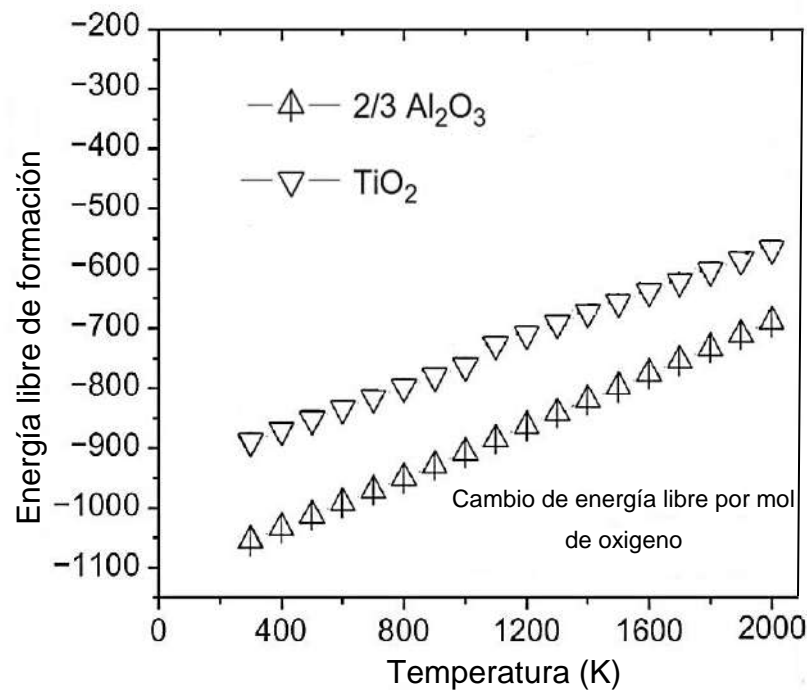


Figura 8. Energía libre de formación vs Temperatura absoluta para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (Mitra, 2018).

## 1.8 Técnicas de deposición de recubrimientos en forma de películas delgadas

### 1.8.1 Deposición de películas delgadas en fase vapor

Las técnicas de deposición de películas delgadas en fase vapor están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando un depósito sólido en forma de capa delgada. Generalmente el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire, así como la adsorción sobre la superficie del sustrato de los componentes gaseosos presentes en el aire.

Las películas delgadas pueden ser preparadas por medio de dos técnicas fundamentales, las cuales son deposición física de vapor y deposición química de vapor, PVD y CVD por sus siglas en inglés.

En la técnica de deposición física de vapor (PVD), se parte de un material sólido que se pretende depositar convirtiéndolo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas.

En la técnica de deposición química de vapor (CVD) se parte directamente de los gases (a veces en forma de líquido que pasa a estado vapor) que mediante reacción dan un nuevo producto que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato (Albella y col., 2003).

Una diferencia esencial entre las técnicas de PVD y CVD es que, en la primera el material a depositar ya existe (en forma de sólido), mientras que en la segunda, el material no existe previamente, si no que se sintetiza mediante una reacción en fase y a menudo, directamente sobre la superficie del sustrato.

Existen algunas variantes para cada una de las técnicas, en el caso de CVD, se puede realizar a presión atmosférica (APCVD), baja presión (LPCVD) en la que la presión de los gases usualmente está en un rango de 0.5-1 Torr y el sustrato es montado verticalmente. Si se hace uso de un plasma generador de iones o radicales que se combinan para dar la película deseada, el proceso se llama CVD asistido por plasma (PECVD) en este proceso es posible usar temperaturas de sustrato menores ya que el plasma provee la energía suficiente para que se lleve a cabo la reacción. Otra variante de las técnicas es cuando los precursores son compuestos

organometálicos (MOCVD). Cuando se emplea un láser para mejorar reacciones en la superficie del sustrato se llama (LECVD) (Carter y Norton, 2013).

Para el caso de la deposición física de vapor (PVD), se encuentran las variantes de evaporación reactiva (RE), laser pulsado (PLD), Molecular Beam Epitaxy (MBE), sputtering reactivo, arco (Arc-PVD) ya sea anódico o catódico (Mattox, 1998). En la Figura 9 se observa un esquema general de las técnicas de deposición de recubrimientos en forma de películas delgadas, dado que en el presente trabajo se realizará una deposición física en fase vapor por arco catódico (Arc-PVD) se hará una descripción más detallada de éste proceso.

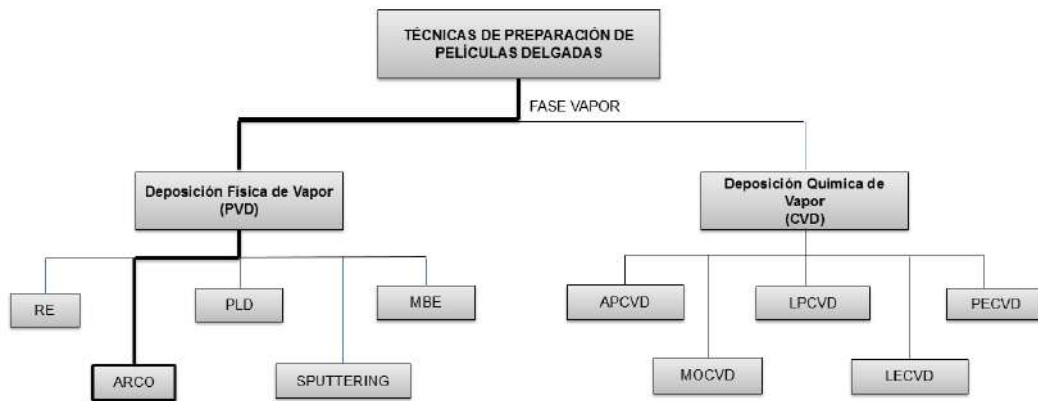


Figura 9. Esquema general de técnicas de deposición de recubrimientos en forma de películas delgadas.

### 1.8.2 Deposición por arco catódico (Arc-PVD)

El material del recubrimiento proviene, por una parte, de los iones metálicos obtenidos de la evaporación mediante la aplicación de un arco sobre los blancos metálicos (cátodos) y por otra, de las especies no metálicas conseguidas por la descomposición de los gases reactivos.

El arco eléctrico puede ser definido como una descarga eléctrica entre dos electrodos en un gas o vapor que tiene una caída de voltaje en el cátodo del orden de la mínima ionización o potencial de excitación mínimo del gas o vapor. El arco es una descarga auto sostenida capaz de soportar grandes corrientes suministrando su propio

mecanismo de emisión electrónica desde el cátodo. Un arco puede ser iniciado ya sea por una chispa o por la separación de un contacto entre dos electrodos que llevan una corriente eléctrica, cuando esto sucede la corriente que fluye a través de los electrodos funde y vaporiza el último pequeño punto de contacto, dejando una descarga de vapor metálico la cual puede convertirse en un arco si la resistencia del circuito externo es baja. Un arco puede existir en un ambiente ya sea de alta o baja presión de gas o sólo en el vapor de los electrodos volatilizados. Cuando se extingue un arco, la inductancia en la fuente de alimentación de arco, da un pico de voltaje que reaviva el arco.

En la deposición por Arc-PVD con gas reactivo, el gas reactivo se activa en el plasma del arco. Usualmente la deposición se realiza en un modo de recubrimiento iónico; es decir, los iones del material a depositar, así como los del gas reactivo, son acelerados hacia el sustrato.

La técnica Arc-PVD se basa en la evaporación y obtención de los iones del metal, en el efecto que produce un arco voltaico de alto amperaje generado sobre la superficie de este material (cátodo). Los iones son focalizados por un campo magnético, acelerados y proyectados sobre la pieza a recubrir por acción de una diferencia de potencial existente entre las piezas y la cámara del reactor. La energía cinética de los iones se transforma en calorífica al chocar contra la pieza y mantiene la temperatura durante la fase de recubrimiento. Los compuestos se forman al introducir en la cámara gases reactivos de distinta naturaleza a bajas presiones. Todo este proceso se realiza en un reactor como el mostrado en la Figura 10. La evaporación por arco catódico genera una gran densidad de iones lo que permite obtener espesores de capa considerables en tiempos cortos, manteniendo el sustrato a temperaturas relativamente bajas (inferiores a 500°C). Una elevada velocidad de ionización conduce a una alta energía de deposición y a la formación de una capa densa. Por el efecto del bombardeo iónico, los recubrimientos depositados también exhiben un elevado nivel de adhesión al sustrato (Arango, 2004).

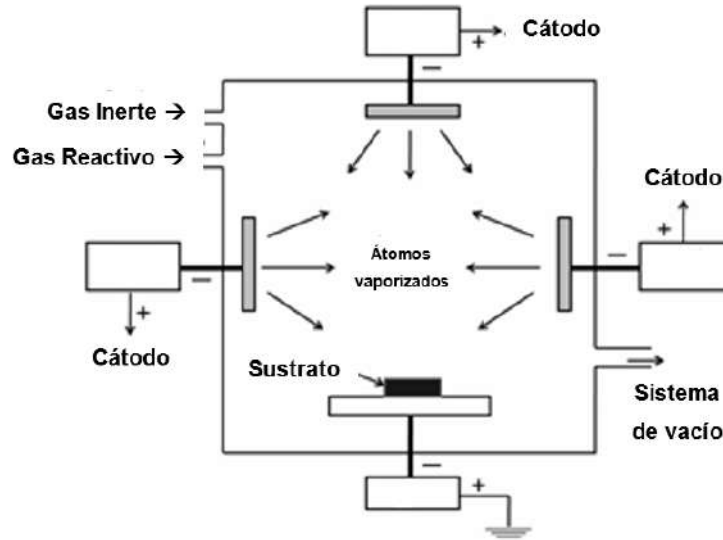


Figura 10. Esquema del reactor de deposición por arco catódico (Montes de Oca, 2009).

Una desventaja de ésta técnica, es la formación de gotas con tamaños de entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  de metal fundido (droplets) sobre las capas. Estas gotas se producen esporádicamente por la acción del arco sobre la superficie del blanco metálico (cátodo), las cuales no llegan a ionizar y se depositan en el recubrimiento afectando sus propiedades de forma negativa.

## 1.9 Caracterización de películas delgadas

### 1.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es ahora uno de los dispositivos más indispensables para recopilar información detallada de la superficie de materiales, ha extendido la resolución disponible para estudios morfológicos desde la dictada por la longitud de onda de la luz visible a dimensiones que están dentro del rango requerido para obtener imágenes de los planos reticulares en cualquier estructura cristalina, es decir del orden de 0.3 mm hasta el orden de 0.15 nm.

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido consiste en lo siguiente: un haz de electrones procedente de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Debido a la interacción que sufren estos electrones con la muestra se generan una serie de señales que permiten obtener información de ésta tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química (Vaamonde y col., 2000).

Una característica a destacar del MEB es que, el haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que barre la superficie de observación. Por lo tanto, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos.

El poder del microscopio electrónico de barrido se deriva de la amplia gama de señales que pueden resultar de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. En la Figura 11 se puede apreciar un esquema del haz de electrones incidente y algunas de las señales que se generan al impactar una muestra.

- **Electrones secundarios:** se producen a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos de la muestra, como son de baja energía (<50 eV) sólo logran salir de la muestra los más superficiales. Brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.
- **Electrones retrodispersados:** poseen mayor energía que los electrones secundarios, por lo tanto, proporcionan información de regiones más profundas de la muestra, son sensibles a su composición y permiten obtener imágenes de contraste en función del número atómico, brindando un contraste topográfico.
- **Rayos X característicos:** se producen cuando un electrón de orbitales internos del átomo es arrancado por un electrón del haz incidente, la vacancia es cubierta por un electrón de una capa superior adyacente, al saltar a cubrir la vacancia libera energía en de radiación electromagnética (rayos X).

Se sabe que cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre los orbitales es también una cantidad discreta y característica para cada átomo. La espectroscopía de rayos x de energía dispersiva (EDS), brinda información sobre la composición elemental de la muestra.

- **Electrones Auger:** cuando un electrón de una capa externa llena una vacancia de una capa más interna, el exceso de energía puede inducir la eyección de un electrón de una órbita externa, convirtiendo esa energía en energía cinética. Dicho electrón es llamado electrón Auger cuya energía es aproximadamente igual a la diferencia energética entre los orbitales involucrados en la transición. Ésta técnica es más adecuada que la espectroscopía de rayos x para el estudio de muestras con número atómico bajo. Por poseer baja energía los electrones Auger pueden dar información precisa de las monocapas cercanas a la superficie. La emisión Auger es más alta en elementos de bajo número atómico debido a que los electrones están débilmente ligados al núcleo.
- **Catodoluminiscencia:** es la emisión de fotones en longitudes de onda en los rangos del ultravioleta, visible o infrarrojo, para disipar el exceso de energía que se genera en la transición electrónica entre orbitales. Ésta técnica permite realizar estudios de concentración de impurezas en un material.

(Hernández y Mora, 2012).



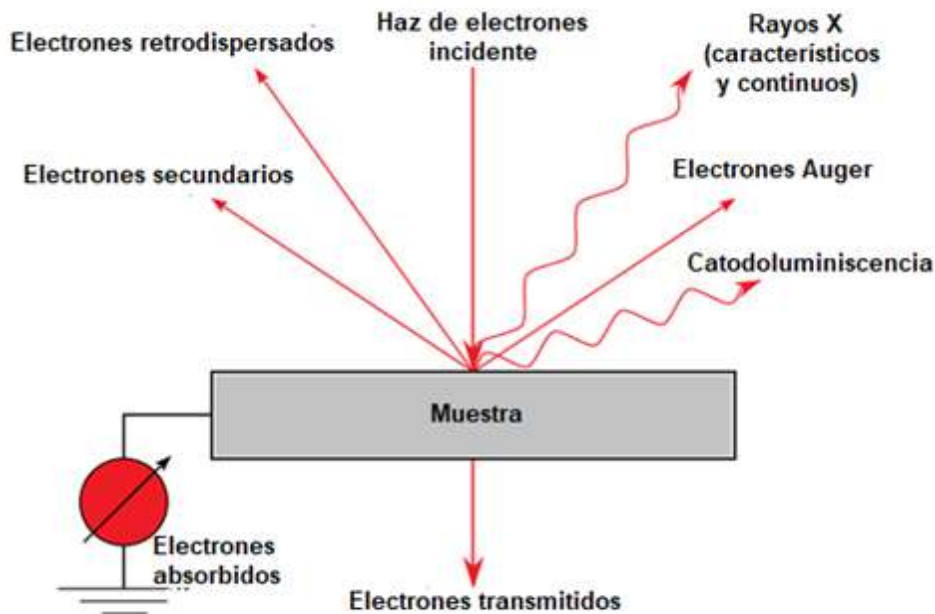


Figura 11. Esquema del haz de electrones incidente en una muestra y algunas de las señales que se generan para la caracterización de los materiales (Hernández y Mora, 2012).

### 1.9.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos x son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos x es el Angstrom ( $\text{\AA}$ ), igual a  $10^{-10}$  m y el rango de longitudes de onda que son comúnmente usados para cristalografía va de 0.5 a 2.5  $\text{\AA}$  (Guinier, 1994).

Los rayos x se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos x. Los rayos x emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con  $\lambda$  depende del voltaje del tubo. Cuando el voltaje del tubo de rayos x supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son

picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Normalmente, las líneas K son las utilizadas en difracción, las de  $\lambda$  más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\alpha_3$ .

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la desaceleración de los electrones que inciden sobre un blanco de un tubo de rayos x, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Se considera un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas. Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una longitud de onda definida, siendo radiación K.

La interacción de los rayos x con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Siendo así, un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es por tanto un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Un haz de rayos x que atraviesa un cristal es reflejado en cada plano de átomos posible en un cristal de acuerdo con la ley de reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Como hay muchos planos distintos de átomos orientados en ángulos diferentes en relación con el haz incidente, sería de esperar que el haz emergente estuviera difundido completamente en todos los ángulos. El hecho es que el haz emergente aparece sólo en ciertos ángulos particulares y produce por tanto un patrón de difracción. Esto se debe a que un plano de átomos no está sólo en el cristal, sino que tiene un enorme número de planos similares paralelos. Como regla general, los haces reflejados por estos planos paralelos interfieren de manera destructiva y no hay haz emergente en la mayoría de las direcciones.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda  $2d\sin\theta = n\lambda$ , esta relación se conoce como ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción;  $n$  se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\sin\theta \leq 1$ .

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados tienen una relación de fase definidas entre sí, dichas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

#### 1.9.2.1 Diagrama de difracción de rayos x

Un difractograma de rayos x recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- Posición de los picos expresada en valores de  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $d$  ó  $q=1/d^2$ .
- Intensidad de pico. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le

asigna un valor de 100 y el resto se re-escala respecto a éste. El hecho de que algunos planos tienen una densidad de átomos mayor que otros, produce la variación de intensidades de los haces difractados por distintos conjuntos de planos. Los planos de densidad de átomos alta dispersan mejor los rayos x y producen los haces más intensos.

- Perfil de pico. Aunque se utiliza menos que los anteriores, la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

(Castellan, 1983)

### 1.10 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la cual el peso o, estrictamente hablando la masa de una muestra es medida como una función de del tiempo o temperatura. La muestra es típicamente calentada a una tasa de calentamiento constante (llamada medición dinámica) o mantenida a una temperatura constante (medición isotérmica), pero también puede estar sujeto a programas de temperatura no lineales, tales como los utilizados en experimentos TGA en muestras controladas (llamados SCTA). La elección del programa de temperatura dependerá en gran medida de la información que se quiera obtener de la muestra. Adicionalmente, la atmósfera utilizada en los experimentos de TGA, juega un papel importante y ésta puede ser de carácter oxidante, reactivo o inerte. La atmósfera también puede ser modificada durante el experimento.

Los resultados de las mediciones de TGA usualmente son presentados en las llamadas curvas termogravimétricas, es las que se grafica la masa o porcentaje de masa contra temperatura y/o tiempo. Una alternativa o una presentación complementaria es el uso de la primera derivada de la curva de TGA con respecto a la temperatura o tiempo. Ésta muestra la velocidad a la que cambia la masa y se conoce como la curva diferencial termogravimétrica o curva DTG.

Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material en una de las diferentes maneras o reacciona con la atmosfera que los rodea. Esto produce pasos

en la curva de TGA o picos en la curva DTG. Varios efectos pueden causar una pérdida o ganancia de masa en la muestra y así producir pasos en la curva de TGA. Dichos efectos pueden ser:

- Evaporación de constituyentes volátiles: secado, absorción o desorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles, pérdida de agua o cristalización.
- Oxidación de metales en aire u oxígeno.
- Descomposición por oxidación de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos con compuestos orgánicos, este proceso es conocido como pirolisis o carbonización.
- Reacciones químicas heterogéneas en las que un material de partida se toma de la atmósfera, por ejemplo, reacciones de reducción con un gas de purga que contiene hidrógeno. Además, las reacciones en las que se desarrolla un producto, por ejemplo, reacciones de condensación o descaboxilación.
- Materiales ferromagnéticos. Las propiedades magnéticas de algunos materiales cambian con la temperatura (transición Curie). Si la muestra se mide en un campo magnético no homogéneo, el cambio en la atracción magnética en la transición genera una señal TGA. El campo magnético se produce colocando un imán permanente muy cerca del horno cerca de la muestra.
- Absorción o pérdida de agua en un experimento controlado por humedad.

Las reacciones químicas de oxidación de los metales conllevan a un incremento de masa y aquellas reacciones controladas por difusión ocurren casi siempre a una velocidad constante (la pendiente de la curva de TGA es casi siempre constante, el movimiento de productos o reactivos es el factor limitante (Gabbott, 2008).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 General

Estudiar el o los mecanismos de oxidación de los sistemas de recubrimientos monocapa tipo  $\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  depositados por Arco Catódico.

### 2.2 Específicos

- Desarrollar los recubrimientos c- $\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  mediante evaporación de arco catódico.
- Obtención de los parámetros cinéticos ( $k_p$ ,  $E_a$ ) que describan los mecanismos de oxidación y la formación de óxidos.
- Estudiar los cambios y transformaciones de fase cristalina de c- $\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  en función de la temperatura de trabajo.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Materiales

- Sustratos de alúmina de  $10 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$
- Cátodos de aleación Ti-Al con composición, 0.5 at. Ti y 0.5 at. Al
- Resina epóxica para montado en frío
- Lijas de SiC
- Paños para pulido de muestras
- Pasta de diamante para pulido

### 3.2 Reactivos

- Etanol
- Agua destilada
- Gases: Aire comprimido, Argón (99.999 % pureza) y Nitrógeno (99.999 % pureza)

### 3.3 Equipo

- Baño de ultrasonido
- Cortadora de disco automática
- Pulidora
- Sistema de recubrimiento PVD de arco Domino Mini de Oerlikon Balzers
- TGA Setsys de Setaram
- SEM-EDS JEOL 6610-LV
- XRD Rigaku

### 3.4 Método

#### 3.4.1 Deposición por arco catódico

El recubrimiento  $Ti_{1-x}Al_xN$  fue depositado por arco catódico sobre sustratos de alúmina de 10x20x1 mm usando un equipo PVD de arco Domino Mini de Oerlikon Balzers como el mostrado en la Figura 12. Un factor de suma importancia para asegurar una buena deposición del recubrimiento y buena adherencia sobre el sustrato es la preparación de la superficie previa a la deposición. Por tal motivo, los sustratos de alúmina fueron sometidos a una limpieza con agua destilada y etanol por medio de ultrasonido por un lapso de 30 min en cada agente de limpieza, transcurrido el tiempo, se secaron y montaron en un sistema planetario triple como se observa en la Figura 13 y Figura 14. Para la deposición, se utilizaron cátodos con un diámetro de 100 mm de aleación Ti-Al 0.50/0.50 at. respectivamente con un 99.5% de pureza. La temperatura de los sustratos se midió mediante termopares ubicados cerca del planetario. Antes del paso de recubrimiento, la superficie de los sustratos se limpió mediante erosión con iones  $Ar^+$  utilizando el proceso AEGD (Arc Enhanced Glow Discharge). El tiempo de deposición se mantuvo durante aproximadamente 1 h aplicando un Bias de 80V. Tras el recubrimiento, la temperatura de trabajo alcanzó aproximadamente los 430°C y se realizó bajo una atmósfera de  $N_2$  como gas reactivo para favorecer la formación del nitruro. La vista



de la cámara dónde se realizaron los recubrimientos, puede ser apreciada en la Figura 15.



Figura 12. Equipo PVD de arco Domino Mini de Oerlikon Balzers utilizado para la deposición de los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

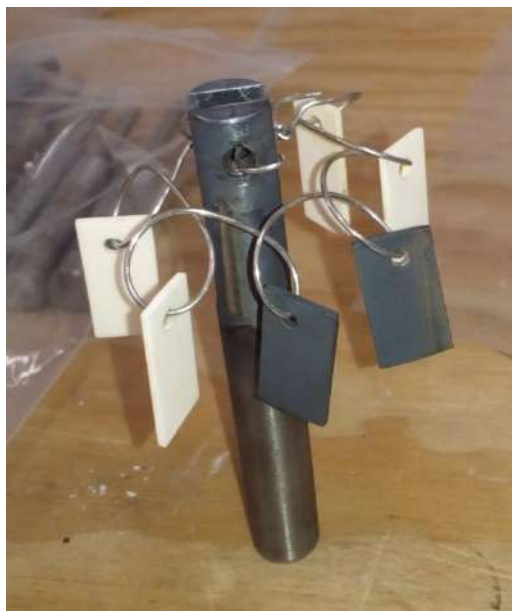


Figura 13. Arreglo de los sustratos previo a la deposición física de vapor.



Figura 14. Sistema planetario rotatorio donde se coloca el arreglo de los sustratos mostrados en la Figura 13.



Figura 15. Vista interior del equipo PVD.

### 3.4.2 Estudio cinético

Una vez conseguidos los recubrimientos por medio de PVD, se procedió a la realización del estudio termogravimétrico con un equipo termogravimétrico Setsys de Setaram (Figura 16) para observar la ganancia de masa con el paso del tiempo. Un total de ocho muestras previamente recubiertas, fueron tratadas isotérmicamente a temperaturas de 700, 800, 850 y 900°C por un tiempo de 5 horas en una atmósfera de aire comprimido.

La programación de las diferentes zonas de calentamiento, fue llevada de la siguiente manera:

Se realizó un vacío en el equipo por un lapso de 10 minutos para después llenar la cámara con el gas de interés manteniendo un flujo constante de 200 mL/min por 20 minutos, transcurrido dicho tiempo, se procedió a bajar el flujo del gas a 20 mL/min durante 10 minutos para evitar un cambio significativo en la gráfica de TG y lograr estabilizar la cámara y la balanza, en los pasos anteriores se mantuvo una temperatura constante en la cámara de 20°C. En la siguiente etapa del proceso, la

temperatura fue elevada según la prueba (700, 800, 850 y 900°C) a una velocidad de 50°C/min, una vez alcanzada dicha temperatura, se mantuvo constante por 5 horas sin modificar el flujo del gas. Transcurrido el tiempo, se procedió a bajar la temperatura hasta 20°C a una velocidad de 30°/min con el flujo de 20 mL/min. Al enfriarse la cámara hasta los 20°C, se cerró el flujo de aire para una estabilización del experimento. En la Figura 17 se puede apreciar uno de los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$  al finalizar la prueba termogravimétrica.

Los datos obtenidos por TGA de ganancia de masa en función del tiempo a diferentes temperaturas, fueron procesados primero para obtener la ganancia de masa por unidad de área en cada uno de los recubrimientos para ello se realizó un previo cálculo del área expuesta de los mismos, seguido de esto, se graficó  $\Delta m/A$  vs  $t$  y  $\Delta m/A$  vs  $t^{1/2}$ , éste último gráfico para ver las desviaciones de los datos obtenidos con respecto al modelo parabólico clásico, posteriormente se hizo un ajuste local de los datos a una parábola completa en intervalos cortos de tiempo con ayuda del programa Wolfram Mathematica 11®, como ya se mencionó antes, el ajuste local de los datos experimentales a una parábola completa, permite una correcta evaluación de  $k_p$  independientemente de los mecanismos de oxidación o la ocurrencia de un estado de oxidación transitorio, también se graficó el comportamiento de  $k_p$  en función del tiempo para cada una de las muestras con el fin de detectar cualquier evolución o cambio en la constante de velocidad parabólica.



Figura 16. Equipo de análisis termogravimétrico Setsys de Setaram.

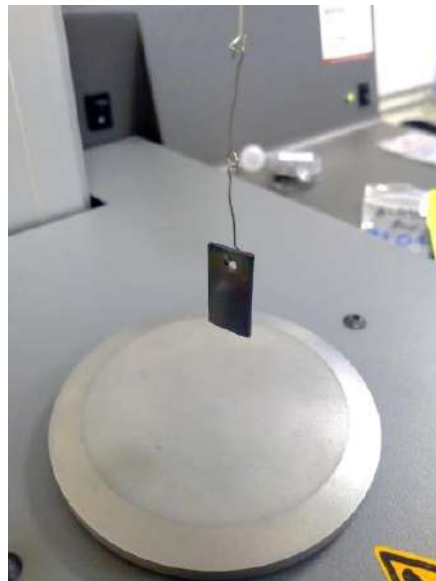


Figura 17. Recubrimiento  $Ti_{1-x}Al_xN$  finalizado el tiempo de tratamiento térmico.

### 3.4.3 Caracterización

#### 3.4.3.1 Difracción de rayos X

Una vez tratadas térmicamente, las muestras fueron analizadas por medio de difracción de rayos x a bajo ángulo, en un Difractómetro Rigaku en modo PB/PSA con un ángulo de incidencia de  $\omega=0.2^\circ$ , geometría  $2\theta$  y radiación Cu K $\alpha$  (40 KV, 44 mA) a un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ . Los patrones de difracción se indexaron usando el Software de difracción de rayos x de polvo integrado PDXL de Rigaku, esto con el fin de identificar la difracción característica de cada recubrimiento y poder detectar la formación de nuevas fases que pudieran indicar un cambio en el mismo. De igual manera se realizó XRD para el sustrato para comparar su espectro de difracción con el del recubrimiento inicial, en la Figura 18 se muestra una imagen del equipo utilizado, así como el arreglo general de la óptica PB/PSA.

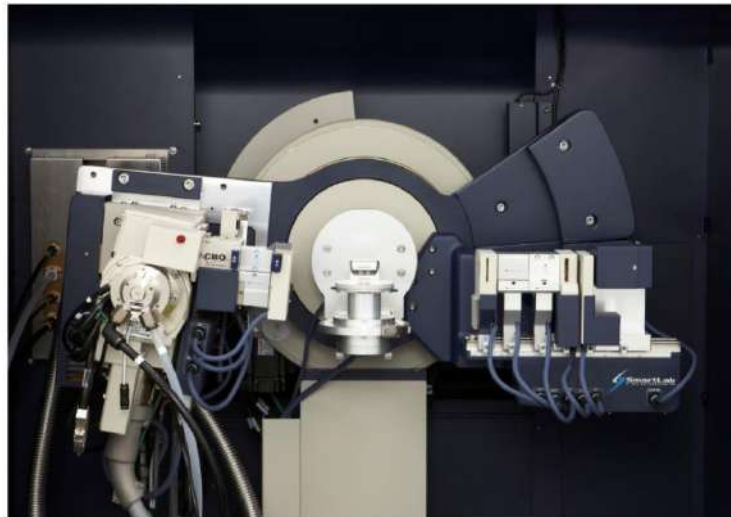


Figura 18. Equipo de Difracción de rayos x Rigaku con la óptica PB/PSA utilizada.

#### 3.4.3.2 Preparación metalográfica y análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras rectangulares fueron cortadas longitudinalmente por medio de un disco de diamante, seguido de esto, las secciones fueron montadas en frío con

resina epóxica para evitar dañar el recubrimiento ya sea por calentamiento o por presión (como ocurre con el montaje en caliente). Se procedió a una preparación metalográfica de las muestras previamente montadas, se utilizó papel lija de tamaño de grano 120, 240,600 y 2000, se pulieron con pasta de diamante de 6 y 1 micras en paños. Las muestras fueron lavadas por medio de ultrasonido con etanol y agua destilada con el fin de limpiar la superficie de cualquier contaminante para una buena observación por microscopía electrónica de barrido del recubrimiento y/o óxido, se utilizó un MEB JEOL 6610-LV y también para realizar un microanálisis elemental del recubrimiento inicial con la técnica de espectroscopía de rayos x de energía dispersiva (EDS) de Aztec (Figura 19).



Figura 19. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido JEOL 6610-LV y EDS Aztec.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización del recubrimiento $Ti_{1-x}Al_xN$

#### 4.1.1 Caracterización dimensional

La Figura 20 muestra un esquema de los recubrimientos utilizados indicando sus dimensiones, en el Cuadro 1 se desglosan cada una de las mediciones realizadas con vernier (A, B, C y Diámetro del orificio) así como la masa inicial. Con dichas mediciones se calculó el área expuesta total de los recubrimientos que fueron oxidados en TGA.

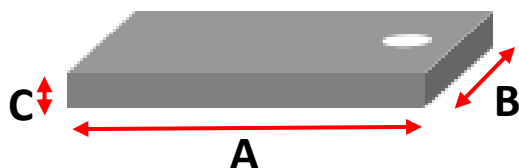


Figura 20. Representación de las dimensiones de los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

Cuadro 1. Resultados de las mediciones y cálculo del área expuesta de los recubrimientos.

Temperatura (°C)	Masa inicial (mg)	Diámetro círculo (cm)	Dimensiones (cm)			Área expuesta (cm <sup>2</sup> )
			A	B	C	
Inicial	861.7	0.247	2.054	0.979	0.116	4.77
700	893.7	0.249	2.043	0.992	0.122	4.84
800	885.9	0.241	2.008	1.042	0.118	4.95
850	924.6	0.257	2.041	1.038	0.117	5.00
900	936.8	0.237	2.022	1.052	0.122	5.05



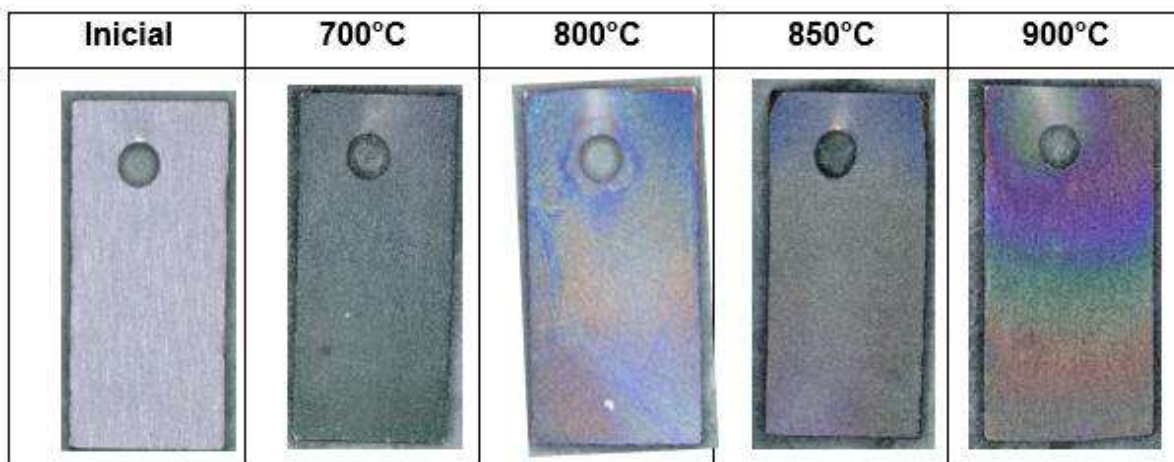


Figura 21. Recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$  después de un tratamiento isotérmico por 5 horas en atmósfera de aire comprimido.

En la Figura 21 se muestran fotografías de los recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_xN$  después de haber sido tratados a diferentes temperaturas por 5 horas en una atmósfera de aire comprimido. El recubrimiento tratado a 900°C mostró diferentes coloraciones, mientras que a la menor temperatura (700°C) no hubo un cambio notorio en la coloración grisácea del recubrimiento original.

#### 4.1.2 Caracterización mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental mediante EDS

Con el fin de conocer un estimado de la composición del recubrimiento original, se realizó un microanálisis por medio de EDS en 5 zonas para después obtener un promedio del porcentaje elemental, dichos resultados se muestran en el Cuadro 2 y las zonas analizadas se muestran en la Figura 22, la composición estimada del recubrimiento inicial resultó ser de  $Ti_{0.57}Al_{0.43}N$ .

Cuadro 2. Microanálisis elemental del recubrimiento inicial por medio de EDS.

Zona	Composición elemental (%)			
	Ti	Al	N	O
1	37.5	28.7	27.7	6.0
2	37.6	30	26.1	6.3
3	39.6	30.3	30.1	0.0
4	38.4	30	24.8	6.8
5	39.7	30.3	29.8	0.2
Promedio	38.5	29.8	27.7	3.8

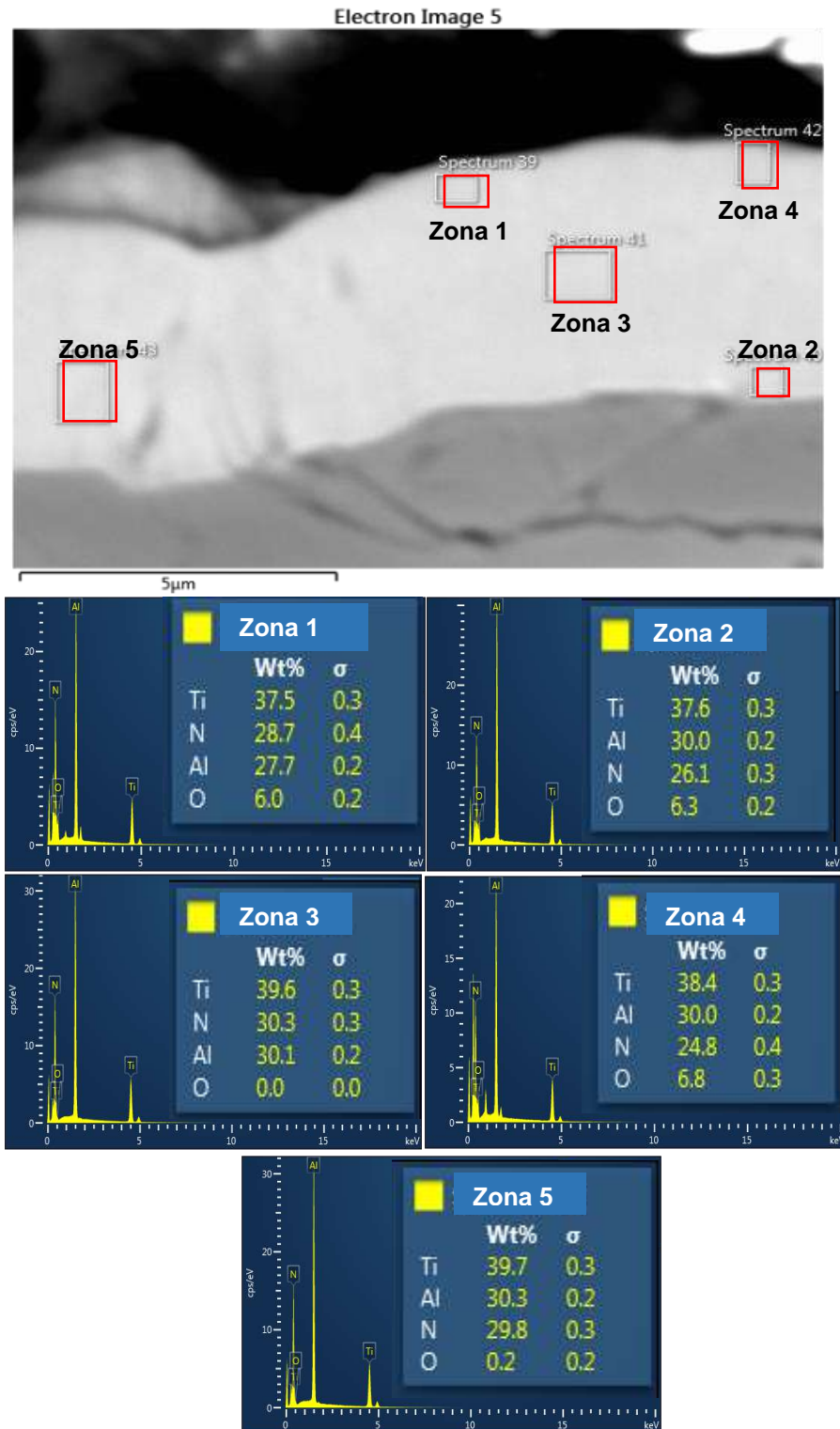


Figura 22. Sección transversal y espectros de las 5 zonas donde fue realizado el análisis mediante EDS.

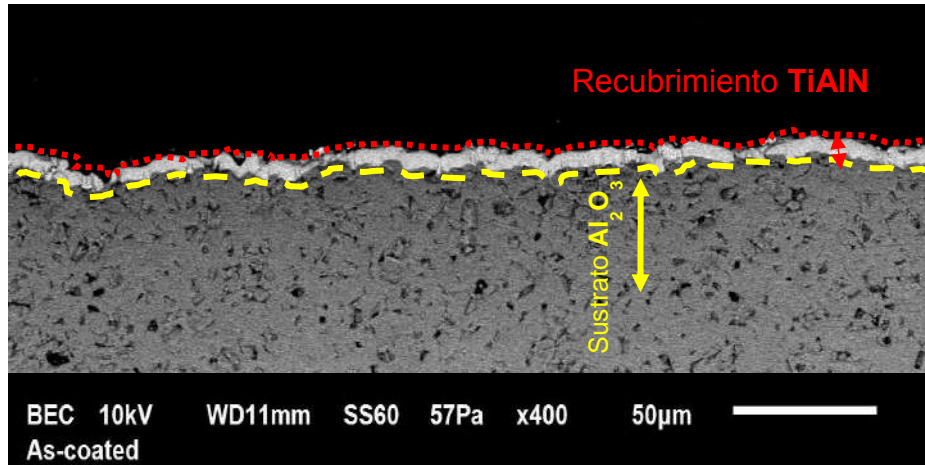


Figura 23. Imagen general del recubrimiento TiAlN inicial.

En la Figura 23 se observa una imagen general del recubrimiento TiAlN inicial (blanco) a lo largo del sustrato (gris), en la Figura 24 se muestran las mediciones del espesor realizadas a dicho recubrimiento dando un promedio de 3 mediciones aproximadamente de 4.55 µm, esto con el fin de conocer un aproximado del espesor de los recubrimientos obtenidos.

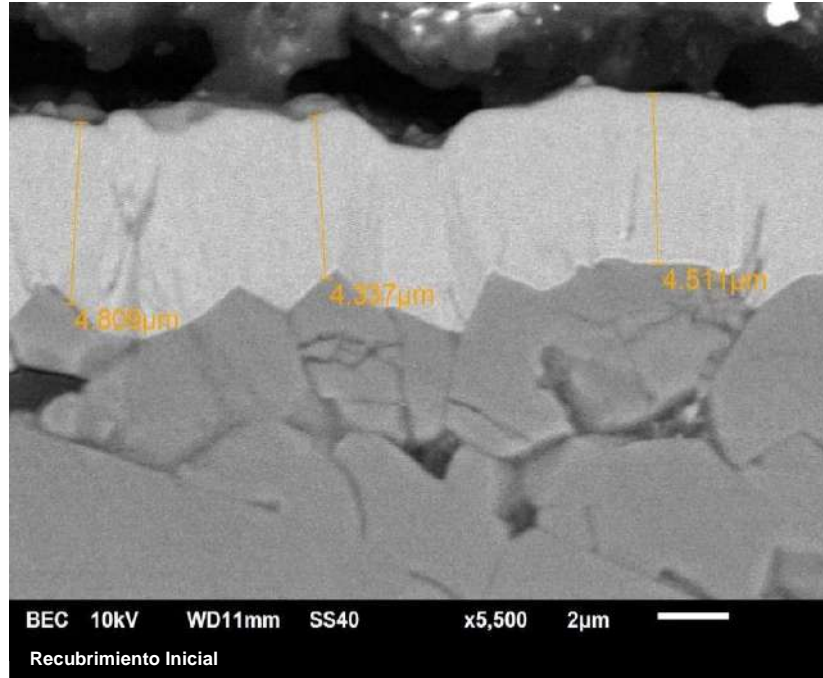


Figura 24. Imagen BEC de recubrimiento sin tratamiento térmico.

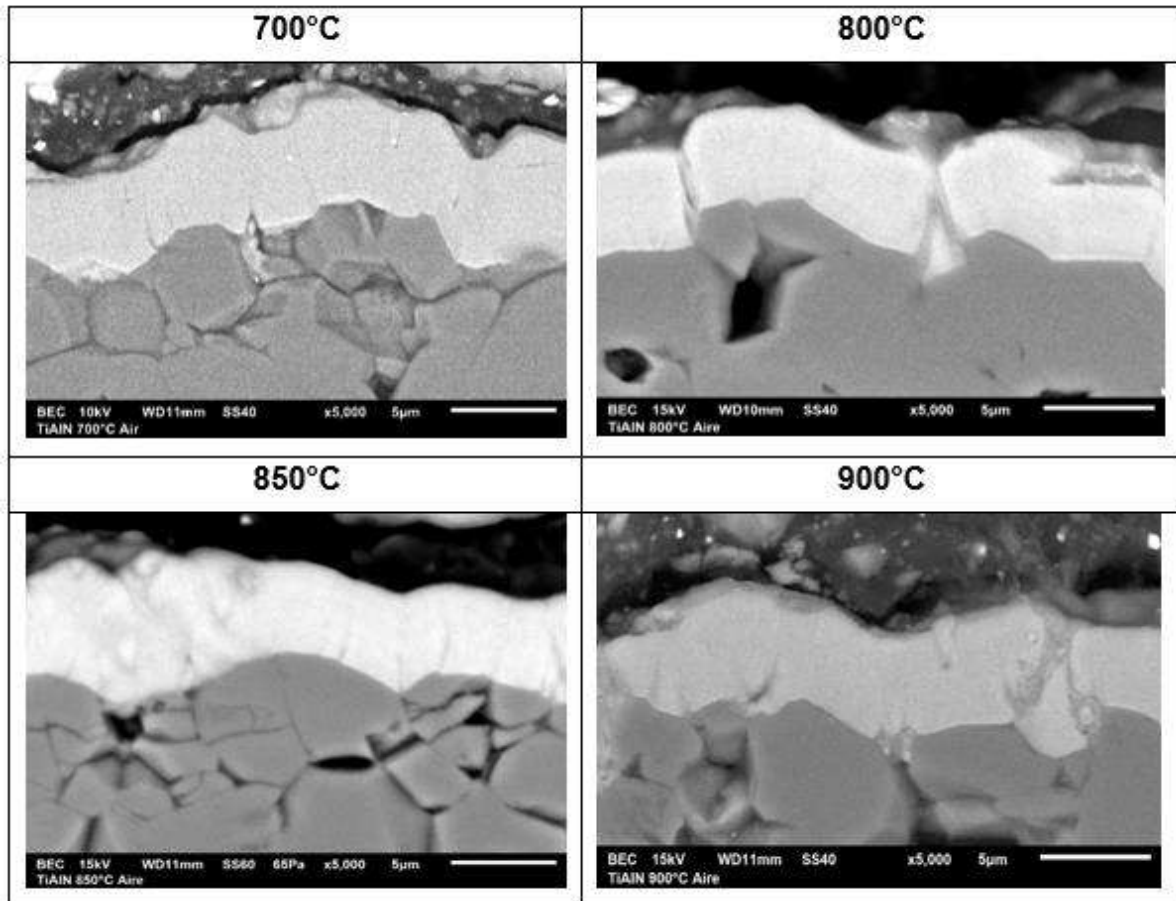


Figura 25. Imágenes BEC de la sección transversal de los recubrimientos después del estudio termogravimétrico a diferentes temperaturas tratados térmicamente por 5 horas en una atmósfera de aire comprimido.

En la Figura 25 se aprecia la condición de cada uno de los recubrimientos después del estudio termogravimétrico a las diferentes temperaturas, así como también se muestran las condiciones del recubrimiento inicial en la Figura 24.

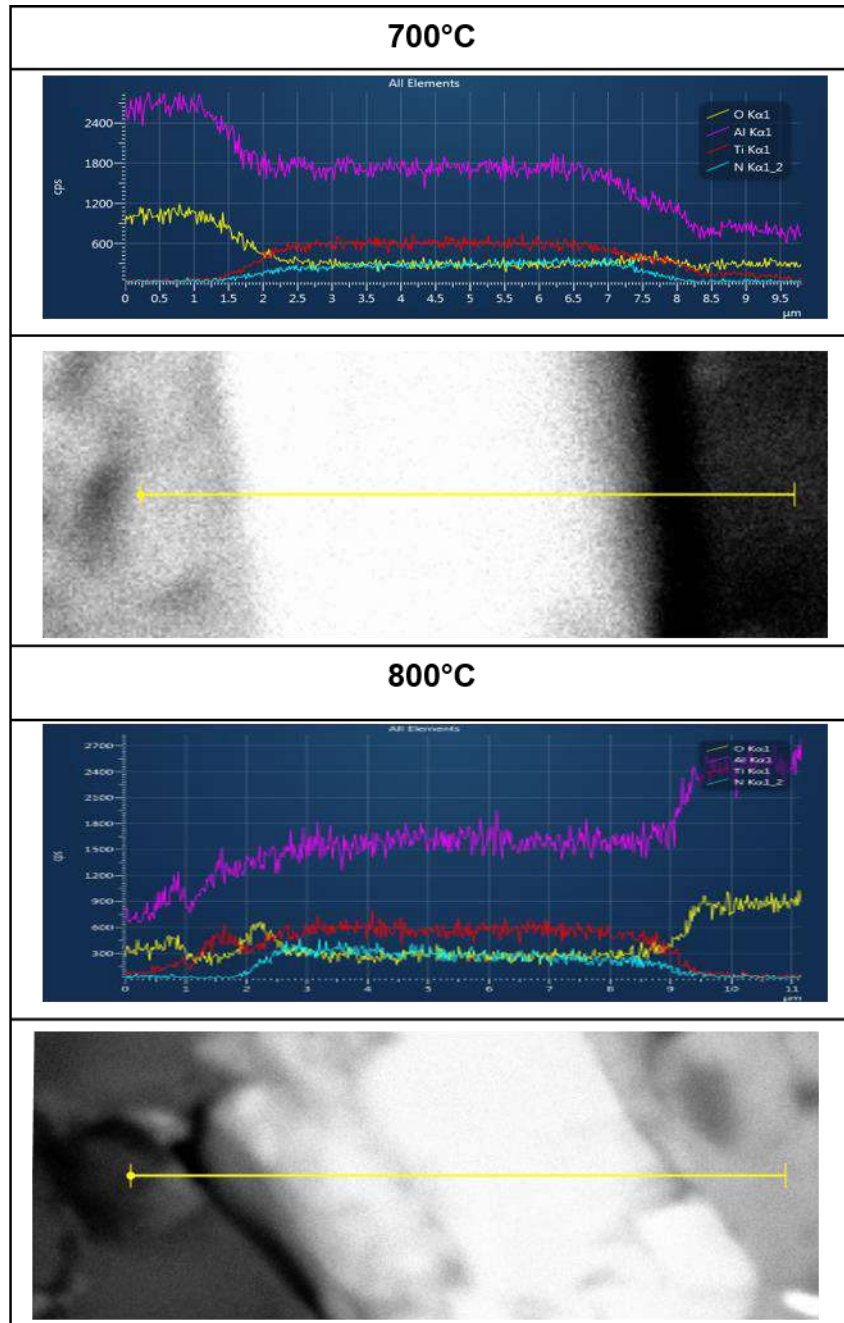


Figura 26. Imágenes SEM. Perfil lineal de análisis EDS de 700 y 800°C.

En la Figura 26 se muestran el perfil de línea EDS realizado en la sección transversal que va del sustrato al punto final del recubrimiento como se puede apreciar, en la muestra tratada a 700°C no se observa la presencia de óxidos de Ti o Al en el área comprendida por el recubrimiento. Para el caso del recubrimiento tratado a 800°C

se aprecia que la parte más externa del recubrimiento, presenta un pico para el oxígeno y para el aluminio, seguido de un pico de oxígeno y titanio a medida que nos acercamos al sustrato, esto nos indica que la capa superficial de óxido está comprendida principalmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y debajo de ésta capa se encuentra la de  $\text{TiO}_2$  como se muestra en la Figura 27.



Figura 27. Esquema de los óxidos presentes en la muestra tratada a  $800^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3 Difracción de rayos x (XRD)

El análisis mediante difracción de rayos x fue realizado primeramente para el sustrato y para el recubrimiento inicial (sin tratamiento térmico) con el fin de identificar la difracción característica de cada uno. La Figura 28 muestra señales características del nitruro cúbico (c-TiAlN) en  $2\theta = 79.02^\circ$  [222],  $75.1^\circ$  [311],  $63.27^\circ$  [220],  $43.34^\circ$  [200] y  $37.53^\circ$  [111] (JCPDS#01-077-6809); así como del sustrato ( $\alpha$ -Alúmina) en  $2\theta = 57.56^\circ$  [116],  $43.47^\circ$  [113] y  $37.77^\circ$  [110] (JCPD#00-002-1227), estas dos últimas señales se presentan en ambas muestras y aunque los picos son más intensos para el recubrimiento, las señales se traslapan con la alúmina; por lo tanto, el comportamiento del c-TiAlN a las diferentes temperaturas puede ser analizado mediante el cambio de las señales en  $2\theta = 79.02^\circ$ ,  $75.1^\circ$  y  $63.27^\circ$  que son únicas para el recubrimiento y cuya orientación cristalográfica es [222], [220] y [311] respectivamente.

Hörling y col., estudiaron la textura de los recubrimientos  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  en términos de la orientación cristalográfica preferencial en función del contenido de Al, encontrando que con el aumento de Al se favorece la orientación [200], para  $x = 0.45$  la orientación preferencial es [200]. Comparando lo anterior con lo obtenido experimentalmente, la intensidad del pico [200] resultó ser mayor que las otras

orientaciones indicando el crecimiento preferencial de los granos en [200] (Hörling y col., 2005).

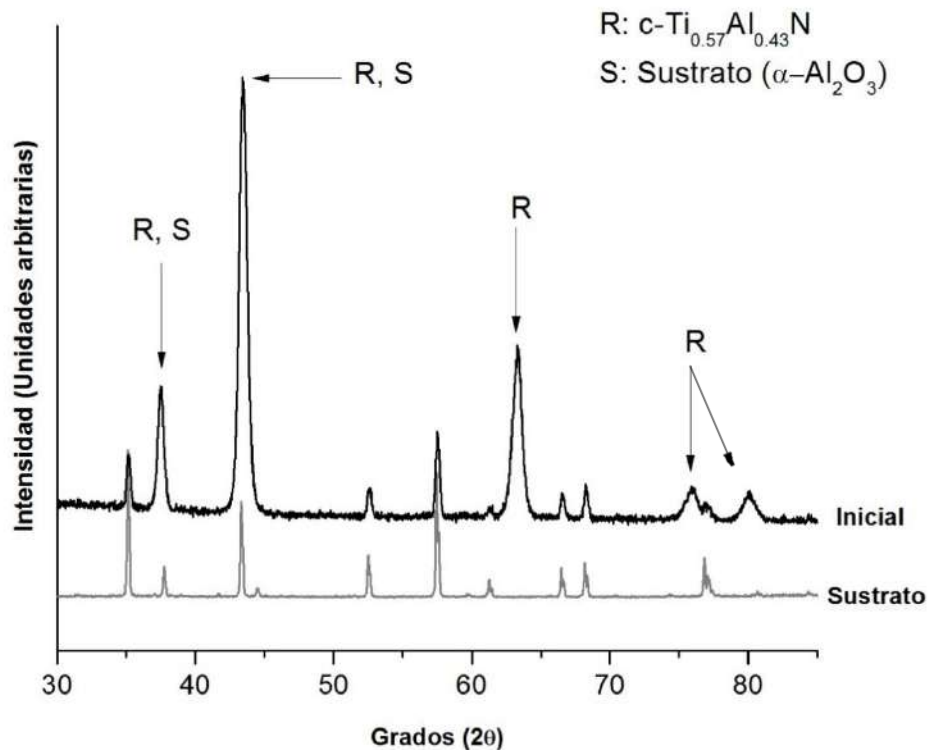


Figura 28. Patrones de difracción de rayos x (XRD) para el sustrato ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y para el recubrimiento  $c\text{-TiAlN}$ .

Una vez identificadas las señales características del recubrimiento inicial y del sustrato, se procedió a analizar el resto de los recubrimientos tratados a diferentes temperaturas para comparar los cambios con respecto a las condiciones iniciales, lo anterior se puede apreciar en la Figura 29. El intervalo de mediciones se realizó en valores de  $2\theta$  que van de  $20$  a  $90^\circ$ , se observa que existe una gran similitud del recubrimiento inicial (en negro) con el tratado a  $700^\circ\text{C}$ , dando indicios de que no hay un cambio en la fase del nitruro cúbico; en cambio en las muestras tratadas a temperaturas iguales y superiores a  $800^\circ\text{C}$  muestran una notable disminución y ensanchamiento en la intensidad de las señales características del recubrimiento



[111], [200], [220] y [311], lo que significa que la estabilidad de los nitruros se ve afectada gradualmente con el aumento de la temperatura.

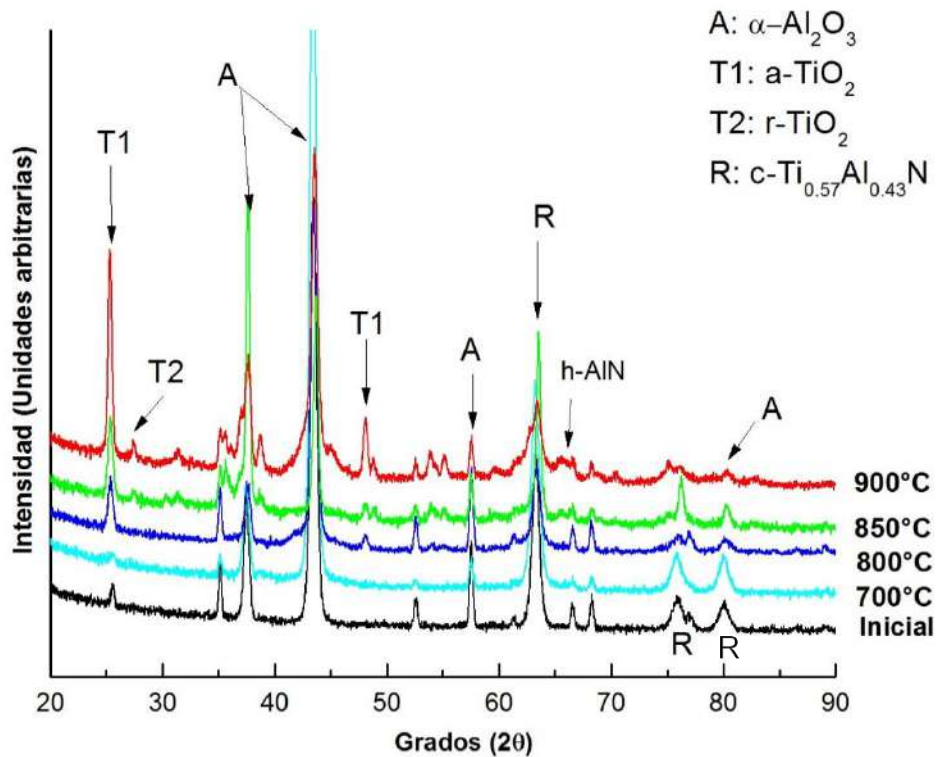


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de recubrimientos c-TiAlN tratados isotérmicamente a diferentes temperaturas en atmósfera de aire.

Para tener una mejor visualización de la difracción característica de las muestras, se hizo un análisis detallado por zonas como se muestra en la Figura 30, dichas zonas van en rangos de  $2\theta = 20\text{-}35^\circ$ ,  $30\text{-}50^\circ$ ,  $50\text{-}70^\circ$  y  $70\text{-}90^\circ$ .

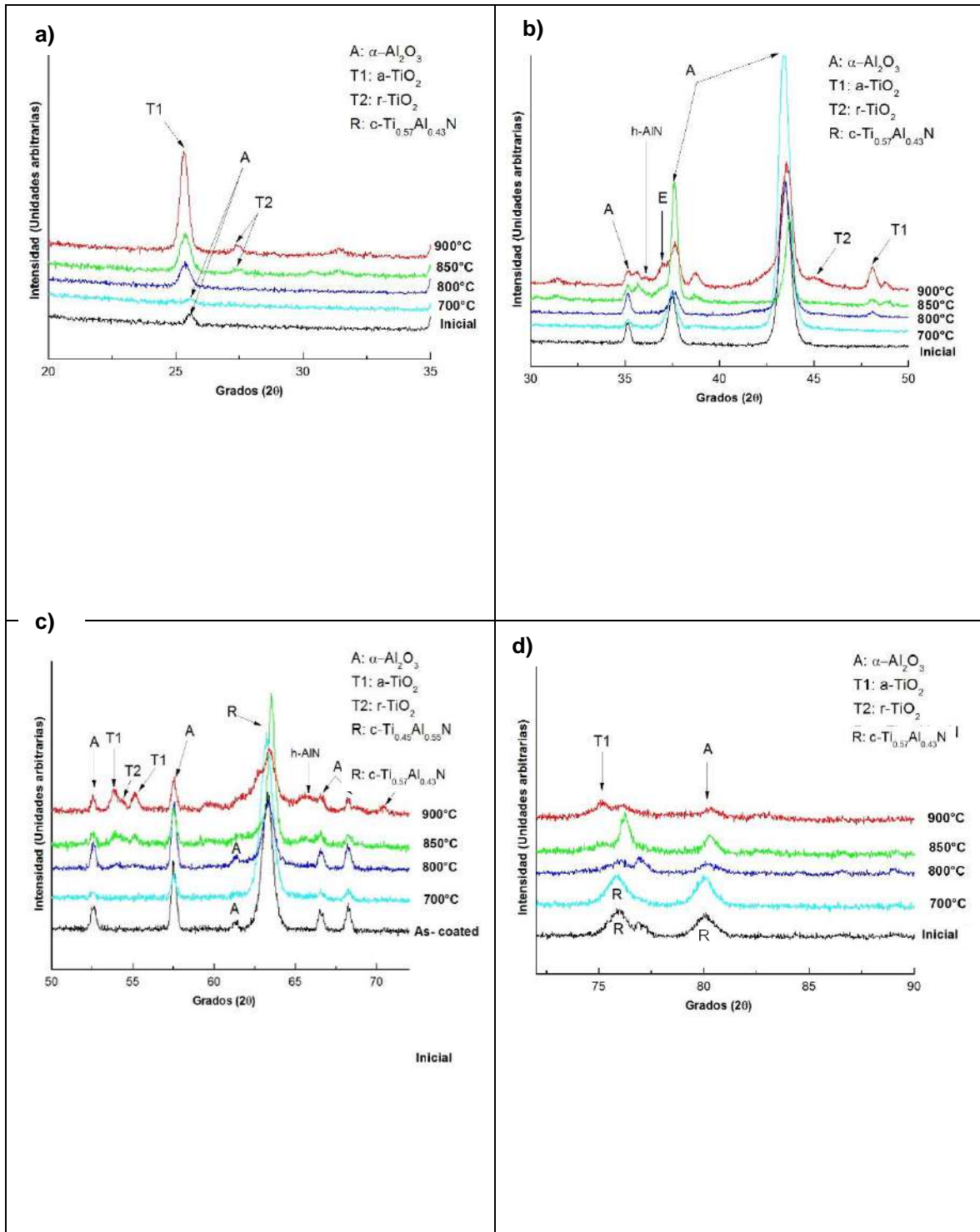


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de recubrimientos c-TiAlN por zonas.

Figura 30 a) muestra que a 800°C comienza a aparecer la señal para la fase metaestable del TiO<sub>2</sub> (anatasa) en  $2\theta = 25.40^\circ$  [101] (JCDP#00-001-0562) volviéndose más intensa a 900°C, y la formación de la fase estable rutilo (r-TiO<sub>2</sub>) a 850°C en  $2\theta = 27.51^\circ$  [110] (JCDP#00-001-1292) aumentando su intensidad a 900°C.

En Figura 30 b) se muestra la señal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $2\theta = 35.16^\circ$  [110] presente en el recubrimiento inicial y hasta los 800°C, para 850 y 900°C se comienza a distorsionar la señal con la aparición de un hombro derecho y éste se vuelve más pronunciado a 900°C que puede ser atribuido a la formación de h-AlN [002] ubicado en  $2\theta = 36.09^\circ$  (JCDP#00-003-1144). A 800°C, se observó un pico débil de c-AlN [111] atribuido a la separación de fases del c-TiAlN metaestable en c-TiN y c-AlN. Con un aumento en la temperatura a 850°C, la intensidad de c-AlN aumenta. En 900°C la señal del c-TiAlN [111] presenta un hombro izquierdo (cerca de c-TiN); Chen y col., observaron este mismo fenómeno y lo atribuyeron a la descomposición espinodal (E) del TiAlN en dominios nanoestructurados ricos en Ti y Al.

En  $2\theta = 38.57^\circ$  se identificó una señal correspondiente a la anatasa a los 850°C y se intensifica a los 900°C. El pico del recubrimiento a [200] se desplaza levemente a la derecha y disminuye su intensidad. Una nueva señal para el rutilo aparece en  $2\theta = 44.14^\circ$  [210] a 900°C y el pico para la anatasa ubicado en  $2\theta = 48.38^\circ$  [200] aparece a 800°C y se intensifica a los 900°C.

La Figura 30 c) muestra un aumento en la señal a  $53.89^\circ$  [105] correspondiente a anatasa presente desde los 800°C, también se aprecia la formación de rutilo en  $54.27^\circ$  [211] a 900°C lo que sugiere que la cristalización del óxido de Ti es más importante a esta temperatura, un nuevo pico de anatasa es detectado a 850°C en  $2\theta = 55.30^\circ$  y se vuelve mucho más intenso a 900°C. El pico para el recubrimiento [220] presenta un hombro izquierdo y la intensidad disminuyó notablemente comparada con la del recubrimiento inicial. A la temperatura de 900°C en  $59.18^\circ$  y  $65.70^\circ$  se presenta el h-AlN.

Figura 30 d) muestra como la señal a  $75.1^\circ$  [311] para el recubrimiento sólo estuvo presente en la muestra inicial y la tratada a 700°C, para temperaturas de 800 y 850°C la intensidad disminuye notablemente y para los 900°C la señal es casi

imperceptible, se forma un pico en  $75.37^\circ$  atribuido a la anatasa. La señal para el recubrimiento a  $79.02^\circ$  solo está presente hasta los  $850^\circ\text{C}$  lo que indica la degradación del recubrimiento.

De lo anterior se resume que las señales del c-TiAlN disminuyen y se ensanchan con el aumento de la temperatura, así como también se detectó un desplazamiento de las señales a ángulos más altos. En  $800^\circ\text{C}$  comienza la aparición la fase metaestable del  $\text{TiO}_2$  (anatasa), para esta misma temperatura también se detectó la presencia de c-AlN; a los  $850^\circ\text{C}$  aparece la primera señal para el rutilo indicando la transformación de la fase metaestable anatasa en la fase termodinámicamente estable r- $\text{TiO}_2$ , también se presentó la señal para el h-AlN. Al alcanzar los  $900^\circ\text{C}$  las señales de rutilo se intensifican y las señales del c-TiAlN disminuyen drásticamente incluso desaparece por completo la señal de la orientación [222] lo que indica la fuerte oxidación del recubrimiento. Los picos de alúmina no se pueden separar en las mediciones realizadas debido a la superposición con las señales de alúmina del sustrato.

La investigación realizada por Qi y col. sobre la relación entre las propiedades tribológicas y el comportamiento frente a la oxidación en recubrimientos tipo  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.66}\text{N}$  a temperaturas de hasta  $900^\circ\text{C}$  indica que después del tratamiento a  $800^\circ\text{C}$ , lograron observar un pico débil de c-AlN, que atribuyen a la separación de fases del c-TiAlN metaestable en dominios coherentes de c-TiN y c-AlN a través de la descomposición espinodal, lo cual concuerda con la señal obtenida en esta investigación para el c-AlN precisamente a  $800^\circ\text{C}$ .

Chen y col., realizaron un estudio sobre la resistencia a la oxidación de TiAlN con la adición de Zirconio y atribuyeron un ensanchamiento de los picos de difracción a una estructura que disminuye su grado de cristalización, Hörling y col., interpretaron la descomposición espinodal con un ensanchamiento asimétrico de los picos de difracción de la fase cúbica en recubrimientos de  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.66}\text{N}$  tratados térmicamente a  $900^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, Wu y col., estudiaron la resistencia al desgaste y a la oxidación de recubrimientos  $\text{Ti}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$  depositados por arco catódico y explican que con el aumento en la temperatura de oxidación se presenta un desplazamiento de los picos

característicos [200] y [111] del  $Ti_{0.53}Al_{0.47}N$  hacia ángulos más altos, indicando una reducción en los esfuerzos residuales compresivos del recubrimiento. También observaron que el aumento del grosor de la subcapa de  $TiO_2$  durante el proceso de oxidación se acompaña del desarrollo de estrés de compresión debido a las grandes diferencias del volumen molar entre  $TiO_2$  y  $TiN$ . Estas tensiones pueden provocar el agrietamiento de la capa protectora rica en Al, lo que puede causar la fractura de la capa protectora exponiendo una nueva área de recubrimiento propensa a oxidarse. Pfeiler y col. realizaron estudios para mejorar la resistencia a la oxidación en recubrimientos de  $TiAlN$  dopados con Si o B y encontraron también que las tensiones residuales podrían contribuir al desplazamiento de los picos de difracción.

#### 4.1.4 Análisis termogravimétrico

En la Figura 31 se muestran las curvas termogravimétricas de los recubrimientos  $Ti_{0.57}Al_{0.43}N$  durante la oxidación isotérmica, se observa que no hay una ganancia significativa de masa a  $700^\circ C$  comparando con el resto de las temperaturas de trabajo, mientras que a  $900^\circ C$  se tiene la mayor ganancia de masa por arriba de  $0.04 \text{ mg/cm}^2$ . El recubrimiento tratado a  $700^\circ C$  no presenta información relevante en el estudio termogravimétrico, así como tampoco arroja información relevante en los resultados de XRD relacionada con la formación de óxidos y/o fases de interés por lo que de aquí en adelante no se considerará para el análisis de datos posteriores.

Para el resto de los recubrimientos, se observa que durante los primeros 30 minutos de oxidación se produce un gran aumento de masa, siendo mayor a medida que aumenta la temperatura, esto podría deberse a la presencia de varias especies durante ésta primera etapa de oxidación indicando que no hay un óxido que esté controlando la cinética. Con una hora de tratamiento, la ganancia de masa es significativamente menor, lográndose estabilizar casi por completo a las 3 horas. Esta disminución progresiva de ganancia de masa puede estar indicando la formación de un óxido protector que inhibe la difusión de oxígeno al interior del recubrimiento.

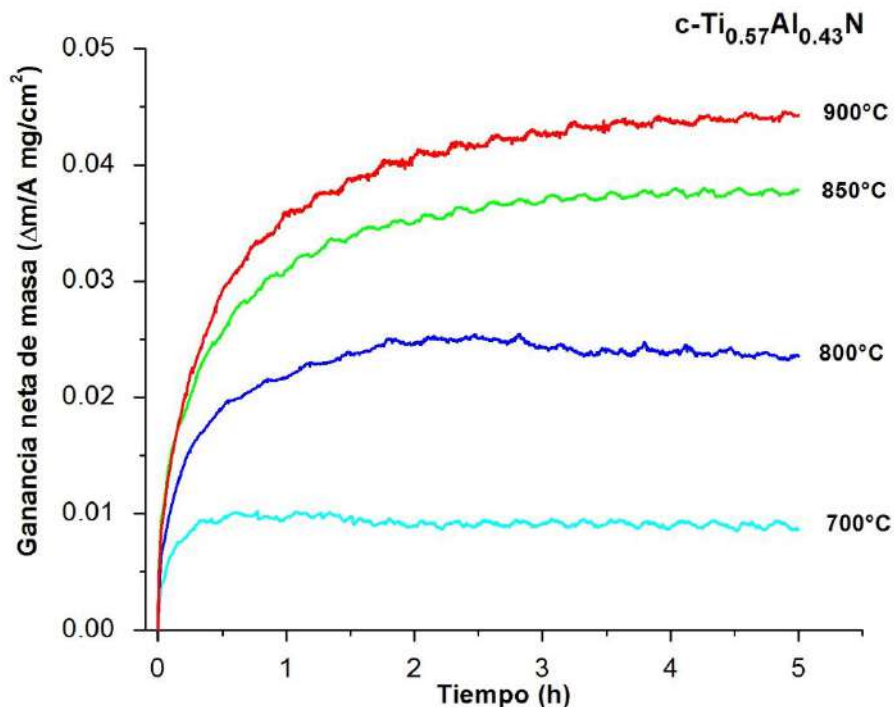


Figura 31. Curvas experimentales de ganancia neta de masa vs tiempo ( $\Delta m/A$ ) vs t de recubrimientos TiAlN tratados isotérmicamente a temperaturas de 700-900°C en atmósfera de aire.

Las curvas no exhiben un comportamiento de una parábola perfecta sino que se presentan ligeras fluctuaciones de ganancia de masa, es decir, durante pequeños lapsos de tiempo se sigue un comportamiento periódico de ganancia, estabilización y pérdida, esto se percibe en la gráfica como pequeños escalones, todas las curvas presentan éste fenómeno después de la primer hora de tratamiento, dicho comportamiento puede ser explicado por lo siguiente: oxidación inicial (ganancia de masa), formación de capa de óxido protector (estabilización), agrietamiento y fractura de capa de óxido (pérdida de masa), y nuevamente se tiene el recubrimiento expuesto a la atmósfera para continuar el proceso de oxidación.

Como ya se mencionó antes, la ganancia de masa disminuye notablemente con el paso del tiempo lo que indica que ha sido formada una capa de óxido protector en la superficie del recubrimiento para bloquear la difusión hacia el exterior de iones metálicos y retardar la difusión interna de oxígeno.

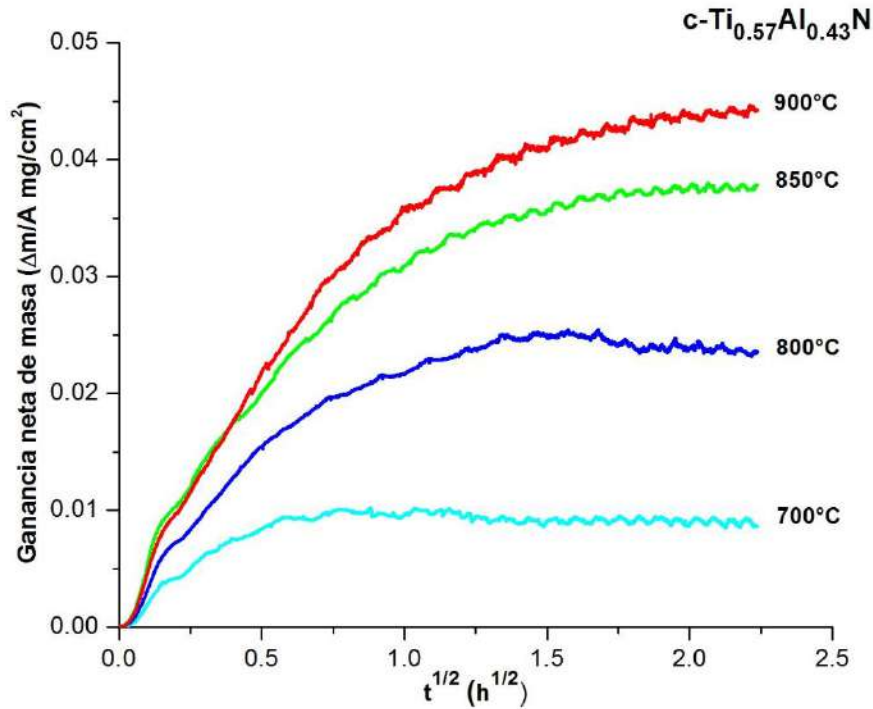


Figura 32. Gráfico  $\Delta m$  vs  $t^{1/2}$  que muestra desviaciones del modelo parabólico clásico.

Para conocer la desviación de los datos obtenidos con respecto al modelo parabólico clásico descrito por Werner, se realizó un gráfico de  $\Delta m$  vs  $t^{1/2}$  como el que se muestra en la Figura 32, donde se concluye que todas las curvas de ganancia neta de masa exhiben desviaciones de la línea recta que describe el comportamiento ideal. Tales desviaciones pueden deberse a aspectos tales como la formación y posterior transformación de alúminas metaestables y a la variación del tamaño de grano de la capa de alúmina (García-Alonso y col., 2004).

Esto se puede explicar al inferir que inicialmente predomina una etapa de control mediante la difusión de los productos de reacción en la capa de óxido, seguida de una etapa de oxidación transitoria hasta que se logra alcanzar el estado estacionario. La etapa de oxidación transitoria está asociada con la transición polimórfica de la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Como ya se mencionó anteriormente la cinética de oxidación que sigue una ley puramente parabólica, sólo es aplicada satisfactoriamente para un número limitado de metales puros,

desviaciones a este modelo son casi siempre reportadas. Independientemente de cualquier cambio en los mecanismos de crecimiento de la capa de óxido dependiente del  $t$  y  $T$ , una interpretación errónea en el uso de la ecuación  $\Delta m^2 = k_p t$ , resulta de pasar por alto las condiciones iniciales, por tal motivo es importante utilizar un modelo que se ajuste mejor a los datos experimentales y que permita obtener una mejor interpretación de los mismos como el empleado en dicho estudio y que será descrito con más detalle en los párrafos siguientes.

#### 4.1.5 Análisis cinético

Durante el crecimiento de óxidos a menudo se presenta un estado transitorio antes que un estado estable es por ello que conviene calcular un valor de  $k_p$  instantáneo y monitorear su variación con el tiempo para tener un análisis más preciso y confiable de los datos. Monceau y Pieraggi propusieron un método que consiste en un ajuste local de los datos durante intervalos cortos de tiempo a una parábola completa, de esta manera se puede monitorear el comportamiento de la constante de velocidad en función del tiempo y saber si logra estabilizarse, lo que estaría indicando que un óxido controla la cinética de oxidación, en general, la constante es inicialmente más elevada, pero a medida que transcurre el tiempo de tratamiento va disminuyendo, hasta alcanzar un valor cuasiestacionario para largos tiempos de ensayo. Al igual que los autores antes mencionados, éste ajuste local fue realizado con ayuda de Wolfram Mathematica® (ver anexos).

En la Figura 33 se muestra la dependencia de  $k_p$  con el tiempo, durante los primeros 30 minutos de oxidación el valor de  $k_p$  (Figura 34 a) se mantiene cambiando drásticamente a las diferentes temperaturas, lo que indica que no hay una especie que esté controlando la cinética en la primer etapa de oxidación, sino hasta transcurrido un periodo de tiempo de 90 minutos (2.5 horas), el valor de  $k_p$  se logra estabilizar únicamente a los 800°C y para el resto de las temperaturas su valor sigue decreciendo como es apreciable en la Figura 34 b).



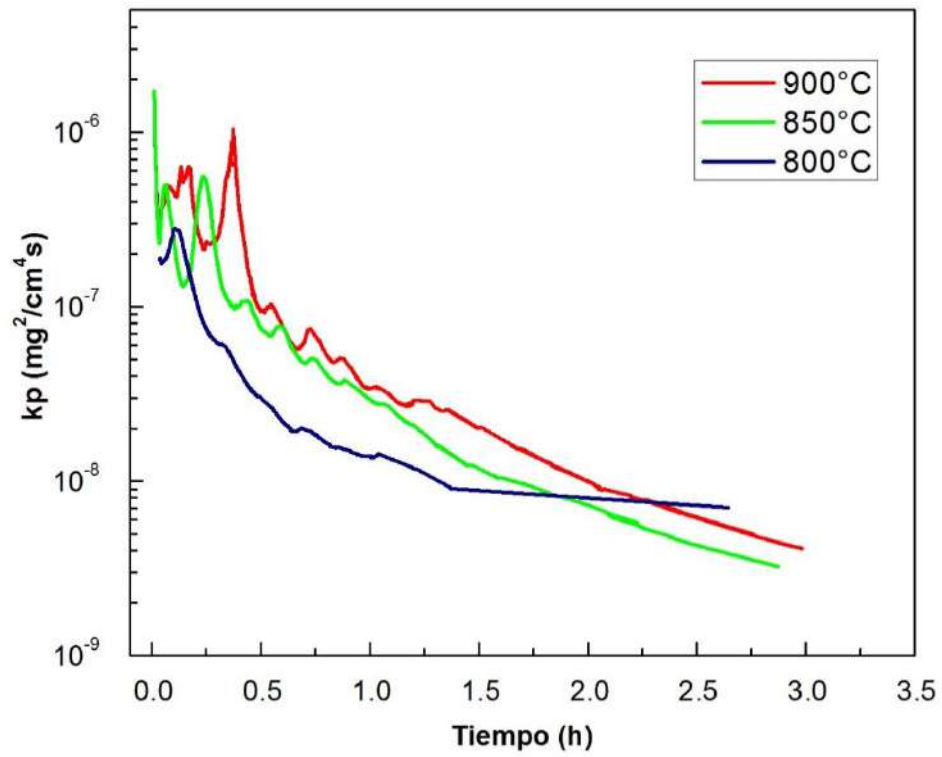


Figura 33. Gráficos de  $k_p$  en función del tiempo durante la oxidación en aire a diferentes Temperaturas.

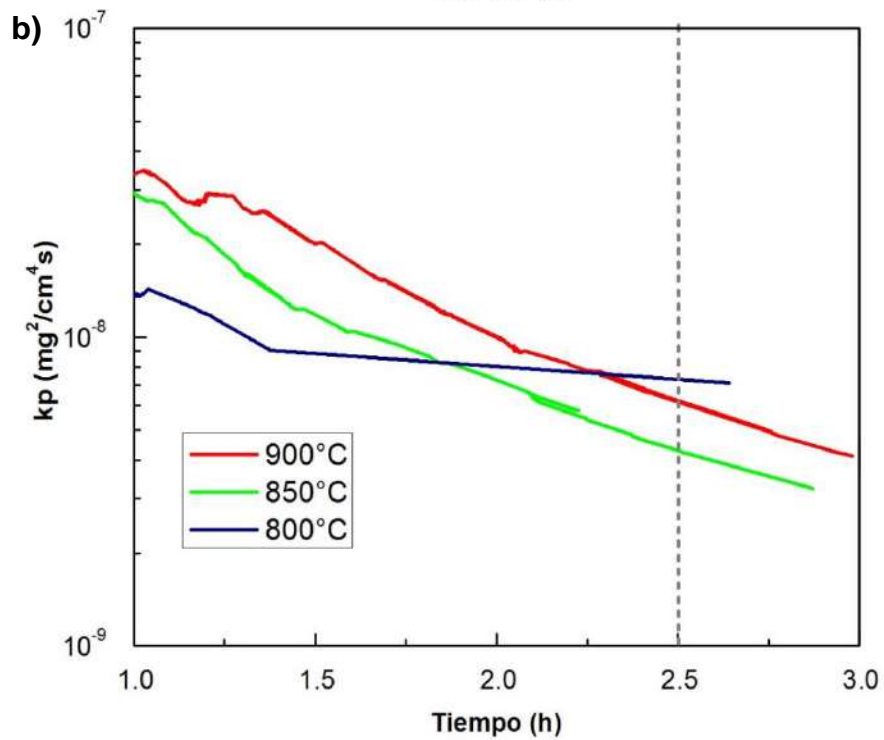
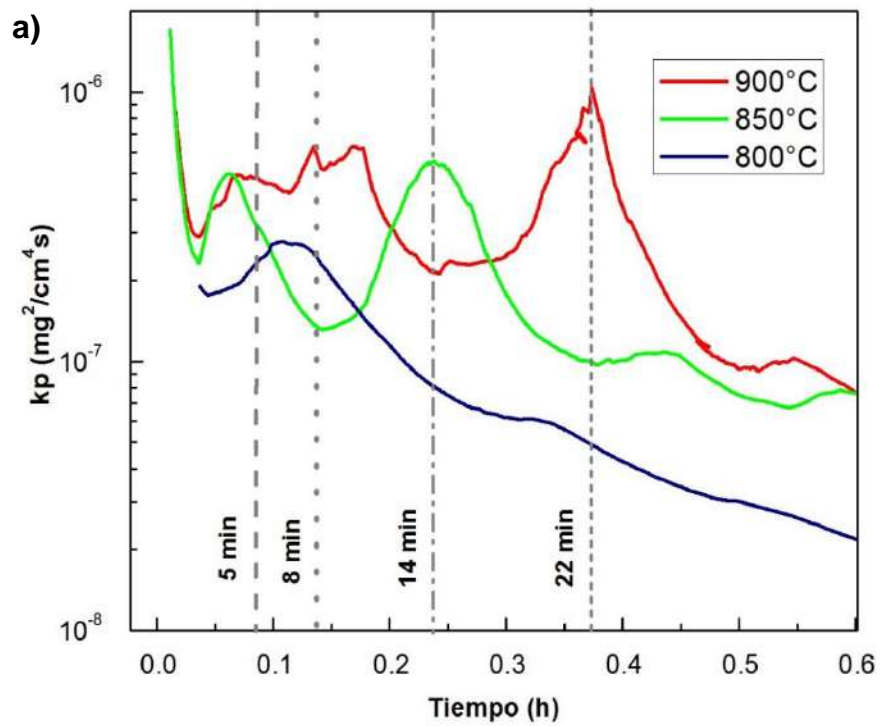


Figura 34 a) y b). Comportamiento de  $k_p$  durante las primeras 3 horas de tratamiento.

Se realizó una comparación de los valores de  $k_p$  a cuatro diferentes tiempos durante la etapa inicial de oxidación y a un tiempo de 2.5 horas que es el tiempo en donde se logró la estabilización de  $k_p$  a la temperatura de 800°C, en la Figura 35 se observa que la constante de velocidad parabólica para todas las temperaturas sigue una tendencia, un menor cambio es detectado durante un tiempo de 5 y 8 minutos y su valor decrece notablemente transcurrido un tiempo de 2.5 horas, en el Cuadro 3 se pueden apreciar con más detalle los valores de  $k_p$  a los diferentes tiempos.

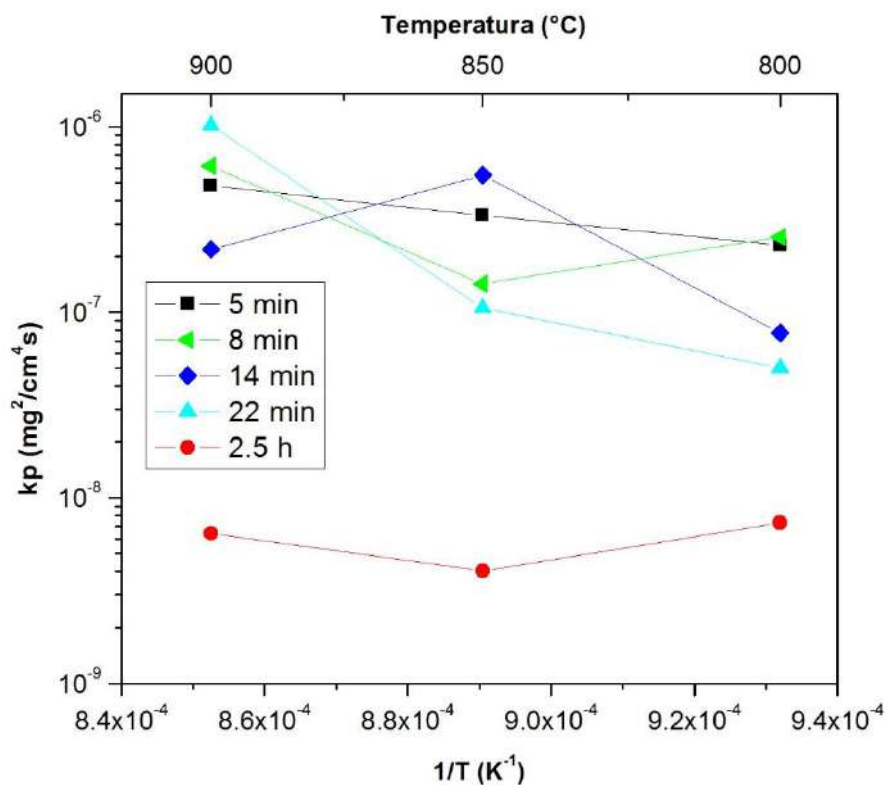


Figura 35. Variación de  $k_p$  vs  $1/T$  durante la oxidación isotérmica a diferentes tiempos de estudio.

Cuadro 3. Valores de  $k_p$  a los diferentes tiempos de estudio.

Temperatura (°C)	$k_p$ (mg <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s)				
	5 min	8 min	14 min	22 min	2.5 h
800	$2.30 \times 10^{-7}$	$2.54 \times 10^{-7}$	$7.75 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-8}$	$7.32 \times 10^{-9}$
850	$3.33 \times 10^{-7}$	$1.43 \times 10^{-7}$	$5.50 \times 10^{-7}$	$1.05 \times 10^{-7}$	$4.04 \times 10^{-9}$
900	$4.83 \times 10^{-7}$	$6.15 \times 10^{-7}$	$2.19 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$6.43 \times 10^{-9}$

A las tres temperaturas (800, 850 y 900°C) los valores de  $k_p$  durante los primeros 5 y 8 minutos están dentro del orden de magnitud  $\times 10^{-7}$ , para los 14 y 22 minutos en algunos casos su valor decrece un orden de magnitud y sólo a los 22 minutos para una temperatura de 900°C su valor aumenta un orden de magnitud, y es hasta transcurridas las 2.5 horas que su valor decrece dos órdenes de magnitud en todos los casos comparando con los dos primeros tiempos (5 y 8 minutos). Brumm y Grabke calcularon los valores de  $k_p$  para un sistema Ni-Al bajo una presión parcial de oxígeno de 0.13 bar a 950°C siendo estos de  $3.8 \times 10^{-7}$  para la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $6.3 \times 10^{-7}$  para la fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $3.5 \times 10^{-9}$  para la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y señalan que la transición de fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conlleva a un pequeño incremento de  $k_p$ , mientras que la transición de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta en un gran decremento de  $k_p$  (de casi 2 órdenes de magnitud), lo mismo fue observado en el presente trabajo, por lo que se puede decir que durante los primeros minutos (5 y 8) en una atmósfera de aire comprimido se está formando alúmina en sus fases metaestables y conforme avanza el tiempo, ocurre una transición a su fase termodinámicamente estable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para 14 y 22 minutos los valores de  $k_p$  no siguen una tendencia clara y esto puede atribuirse a que comienza la aparición del TiO<sub>2</sub>, dicha especie también presenta una fase metaestable (anatasa) antes de alcanzar su fase más estable rutilo, en la literatura consultada no se tienen registros de valores de  $k_p$  para el TiO<sub>2</sub>, lo que sí conocemos son las energías libres de formación de los óxidos de Al y Ti a 800°C las cuales son  $\Delta G_{Al_2O_3} = -1336$  KJ/mol y  $\Delta G_{TiO_2} = -753$  KJ/mol (Xiao y col.,

2017) entonces, de acuerdo con la termodinámica, el aluminio tiene una reacción preferencial con el oxígeno para formar una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la etapa inicial, éste óxido bloquea la difusión de oxígeno hacia el interior y ralentiza posteriormente la velocidad de oxidación, con el paso del tiempo también se da la formación de  $\text{TiO}_2$ , las capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  tienen una tendencia de crecimiento competitivo, en condiciones reales de alta temperatura viéndose afectados por los contenidos de Al y Ti en la etapa de reacción inicial (Qian y Shejun, 2010).

McIntyre y col. Encontraron que la velocidad de crecimiento de las capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  es casi igual cuando la oxidación ocurre por debajo de los  $850^\circ\text{C}$ . La capa interna de  $\text{TiO}_2$  con cristalización tetragonal crece rápidamente debajo de la capa externa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando la oxidación ocurre a más de  $850^\circ\text{C}$  causando defectos en la capa de óxido como microgrietas y poros.

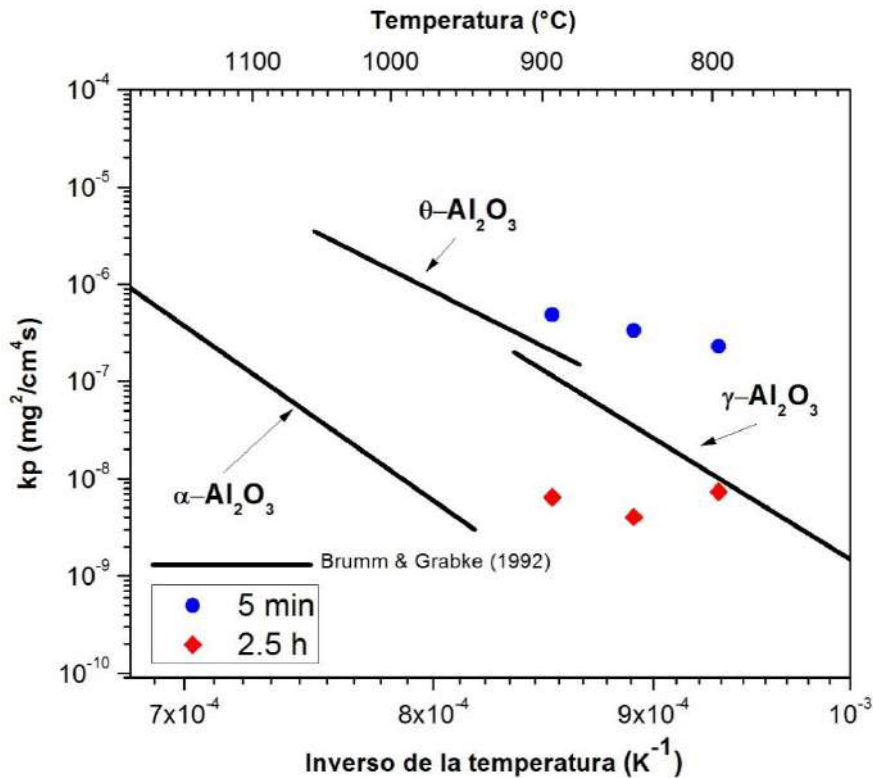


Figura 36. Gráfico de Arrhenius donde se muestran los valores de  $k_p$  obtenidos a 5 min y 2.5 horas durante los tratamientos isotérmicos comparando con lo obtenido por Brumm & Grabke (línea negra).

En la Figura 36 se muestra un gráfico de Arrhenius de los valores de  $k_p$  calculados en este trabajo a los 5 min (azul) y a 2.5 horas (rojo) comparado con lo obtenido por Brumm y Grabke para el sistema Ni-Al. Se puede observar que las temperaturas de formación de las fases de alúmina ocurren primero para nuestro estudio y esto puede ser atribuido a la atmosfera de aire comprimido que se utilizó, pero en general se observa que en las primeras etapas la fase que controla la cinética de oxidación es la  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, anteriormente ya fue mencionado que la transición de fase de  $\gamma \rightarrow \theta$  conlleva a un ligero incremento en la constante de velocidad y es precisamente lo que se observa durante los primeros cinco minutos de tratamiento, con 2.5 horas se logra alcanzar el estado estable (formación de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) según los valores de  $k_p$  calculados. La disminución de  $k_p$  a las temperaturas más altas, puede deberse a la variación del tamaño de grano de la capa de alúmina. Cuando el tamaño de grano es pequeño, es decir, en las primeras etapas de la oxidación, la difusión es más rápida que a tiempos largos, cuando el tamaño de grano es más grande (García-Alonso y col., 2004)

Conocida la constante de velocidad parabólica para cada temperatura, se puede calcular la energía de activación de la reacción de oxidación a partir de la ecuación de Arrhenius, que relaciona  $k_p$  con la temperatura mediante la expresión:

$$k_p = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases, en Joules o calorías,  $k_0$  es la constante de velocidad a temperatura ambiente y  $T$  es la temperatura absoluta. En la figura 37 se presentan los valores de la constante de velocidad en un tiempo corto y en un tiempo largo (estado cuasiestacionario) frente al inverso de la temperatura. Dado que la pendiente de las rectas viene dada por la relación  $E_a/R$ , se calculó la energía de activación para los recubrimientos Ti<sub>0.57</sub>Al<sub>0.43</sub>N resultando ser de 77.41 KJ/mol durante los primeros 5 min y no pudo ser calculada para 2.5 horas debido a un mecanismo de oxidación cambiante (cambio drástico de la pendiente en 850°C). La energía de activación difiere de lo reportado por la literatura, pero cabe mencionar que hay una dependencia fuerte

por la composición del recubrimiento además de que el estudio fue realizado en una atmósfera altamente oxidante.

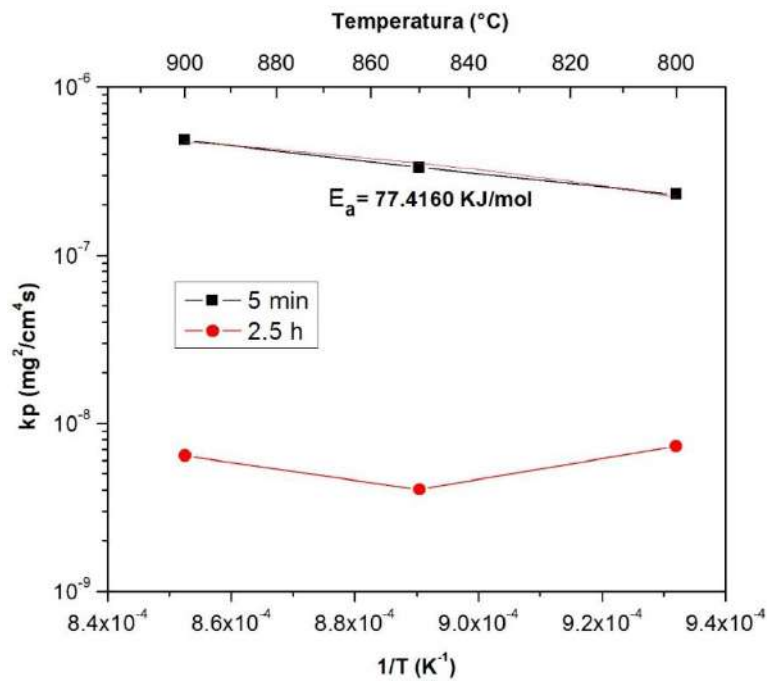


Figura 37. Variación de  $k_p$  vs  $1/T$  a 5 min y 2.5 h de tratamiento y cálculo de Energía de activación a 5 min tratamiento isotérmico.



Figura 38. Representación esquemática de los mecanismos de oxidación del recubrimiento.

La oxidación a altas temperaturas es el proceso de activación térmica, y la película de óxido en crecimiento se ve afectada por la migración de iones metálicos al exterior, así como de  $O_2$  al interior. Los resultados experimentales muestran que la cinética de oxidación para el recubrimiento de TiAlN se controla mediante la difusión de los productos de reacción en la película de óxido.

También se estima que la primera etapa de oxidación sería la adsorción de oxígeno de  $Ti_{1-x}Al_xN$  a  $Ti_{1-x}Al_xNO_y$  que solo tiene lugar en la superficie. Aunque la oxidación selectiva del elemento Al se produce en esta etapa, la capa de  $Al_2O_3$  solo protege parcialmente al nitruro. La difusión hacia el exterior de Al, la difusión hacia adentro de O y el escape de N se producen de forma simultánea con el proceso de transformación de fase, los nitruros se destruyen gradualmente por acción del tiempo de oxidación, acompañado de la ganancia de masa atribuidos a  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  como se observa en la Figura 38 (Khetan y col., 2014).

Dado que las difusividades de los cationes y el oxígeno son muy bajas en  $Al_2O_3$  se forma un óxido protector de crecimiento muy lento. La mayoría de los autores asumen que el mecanismo de oxidación predominante es el crecimiento por difusión hacia el interior de oxígeno y la difusión hacia el exterior de los cationes en los límites del grano. Por lo tanto, se puede esperar que la oxidación controlada por difusión siga una ley de velocidad parabólica. McIntyre y col. e Ichimura y col. estudiaron de forma independiente los mecanismos de oxidación en los recubrimientos de TiN y TiAlN en un rango de temperatura de 750-900°C. Mostraron que la difusión interna de  $O_2$  y la difusión externa de Al son procesos que controlan el mecanismo de oxidación dentro de este rango de temperatura. También confirmaron esto utilizando experimentos con marcadores de iridio. Más tarde, Joshi y col. también investigaron el comportamiento de oxidación de TiAlN en un rango de 600-877°C, destacaron la existencia de dos mecanismos de oxidación diferentes que prevalecen durante la oxidación de estos recubrimientos centrándose en la química de la oxidación. Demostraron a través de los perfiles de profundidad de la espectroscopia electrónica de Auger que la difusión interna de oxígeno controlaba la oxidación a  $T < 700$  ° C, mientras que tanto la difusión interna de O como la difusión externa de Al controlaban el proceso de oxidación a  $T \geq 800$  ° C.



## 5. CONCLUSIONES

- Se logró la deposición de recubrimientos monocapa tipo TiAlN mediante la técnica de PVD por arco catódico con una composición química aproximada de 57/43 % at. de Ti/Al respectivamente.
- Los recubrimientos  $c\text{-Ti}_{0.57}\text{Al}_{0.43}\text{N}$  exhiben desviaciones del modelo parabólico clásico.
- Se encontró que la estabilidad química del recubrimiento se ve afectada con el aumento de la temperatura, mediante XRD se encontró que a 800°C comienza a formarse  $c\text{-AlN}$  y  $c\text{-TiN}$  que son atribuidos a la descomposición espinodal del  $c\text{-TiAlN}$  y a 850°C se da la formación de la fase estable  $h\text{-AlN}$  de pobres propiedades mecánicas.
- Se logra identificar la formación de anatasa a los 800°C y se produce una transformación a su fase termodinámicamente estable a partir de los 850°C.
- Mediante el estudio termogravimétrico se encontró que en la primer etapa de oxidación (8 min) se da la transformación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y transcurridas 2.5 horas se logra la transformación en su fase estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- La formación de las fases metaestables de la alúmina y su posterior transformación en su fase estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tienen una dependencia directa con el tiempo, mientras que la transformación del  $\text{TiO}_2$  se logró monitorear con el aumento de la temperatura.

## 6. REFERENCIAS

**Albella JM**, Sánchez O, Jiménez I. Láminas delgadas y recubrimientos. 2a. edición. Madrid: CSIC, **2003**; vol.1:33-35.

**Alvarado-Orozco JM**, Morales-Estrella R, Boldrick MS, Ortiz-Merino JL, Konitzer DG, Trápaga-Martínez G, Muñoz-Saldaña J. First stages of oxidation of Pt-modified nickel aluminide bond coat systems at low oxygen partial pressure. Oxidation of metals. **2012**;78:269-284.

**Arango C**. Implementación de una fuente de arcos pulsados para la producción de recubrimientos duros de TiN. Colombia. Universidad de Colombia, **2004**;vol.1:5-10.

**Barroso S**, Ibáñez J. Introducción al conocimiento de materiales. Madrid: Universidad nacional de educación a distancia, **2014**;vol.1:104-115.

**Bose S**. High temperature coatings. 2nd Edition. USA: Elsevier Inc. **2018**;vol.1:45-72.

**Callister WD**. Materials science and engineering: an introduction. 7th Edition. USA: Wiley, **2007**;vol.1:39-45.

**Carter CB**, Norton MG. Ceramic materials science and engineering. 2nd Edition. New York: Springer, **2013**;vol.1:494-504.

**Castellan GW**. Fisicoquímica. 2a Edición. México: Pearson, **1987**;738-739.

**Chen L**, He L, Xu Y, Zhou L, Pei F, Du Y. Influence of ZrN on oxidation resistance of TiAlN coating. Surface & coatings technology. **2014**;244:87-91.

**Elmkhan H**, Zhang T, Abdollah Z, Kim K, Mahboubi F. Surface characteristics for the Ti-Al-N coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technique at the different bias-voltages. Journal of alloys and compounds. **2016**;688:820-827.

**Favvas EP**, Mitropoulos ACh. What is spinodal decomposition?. Journal of Engineering and Technology Review. **2008**;1:25-27.

**Gabbott** P. Principles and applications of thermal analysis. 1st Edition. USA: Blackwell publishing, **2008**;89-93.

**Gao** CK, Yan JY, Dong L, Li DJ. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer thickness on high-temperature stability of TiAlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. Applied surface science. **2013**;285:287-292.

**García-Alonso** MC, González-Carrasco J L., Escudero M L. Estudio de la cinética de oxidación de la superaleación MA 956. Revista de Metalurgia. **2004**;1:86-88.

**González** H. Estudio para mejorar la Resistencia al desgaste de una esfera de acero acoplada a una válvula de paso para el transporte de cenizas. Instituto politécnico nacional. Tamaulipas. **2009**:50-77.

**Gonzalez** JM, Devia-Narvaez D, Duque-Sanchez H, Mesa F, Restrepo-Parra E. Estudio energético de las diferentes estructuras cristalinas utilizando análisis DFT. Revista de física. **2012**;45:1-10.

**Guinier** A, X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. New York: Dover, **1994**;vol.1:1-5.

**Hernández** H, Mora E. Mecánica de fractura y análisis de falla. Colombia. Universidad de Colombia, **2002**:85-125.

**Hörling** A, Hultman L, Odén M, Sjöln J, Karlsson L. Mechanical properties and machining performance of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N-coated cutting tools. Surface & coatings technology. **2005**;191:384-392.

**Joshi** A, Hu HS. Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides. Surface & Coatings Technology. **1995**;76:499-507.

**Khanna** AS. Handbook of Environmental Degradation. High temperature oxidation. 3rd Edition. India: Maharashtra. **2018**;6:117-132.

**Khetan** V, Valle N, Duday D, Michotte C, Delplancke-Ogletree MP, Choquet P. Influence of temperature on oxidation mechanisms of fiber-textured AlTiTaN coatings. *Applied Materials & Interfaces*. **2014**;6:4115-4125.

**Koller** CM, Hollerweger R, Rachbauer R, Kolozsvari S, Paulitsch J, Mayrhofer PH. Annealing studies and oxidation test of hybrid multilayer arrangement of cathodic arc evaporated Ti-Al-N and reactively sputtered Ta-Al-N coatings. *Surface & coatings technology*. **2015**;283:89-95.

**Mattox** DM. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. USA: Noyes publications, **1998**;vol.1:34-38.

**Mitra** R. Oxidation and environmental degradation of intermetallic matrix composites. USA: Intermetallic Matrix Composites Properties and Applications. **2018**;12:321-358.

**Montes de Oca** J, González J, Solís E, Moreno J, Muñoz-Saldaña J. Aplicación de un recubrimiento de TiAlN para el incremento de la resistencia al desgaste de una compuerta de paso fabricada en acero T9. *Revista mexicana de física*, **2009**;55:378-386.

**Petrick** S, Castillo R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Difracción de rayos X. **2014**;1:3-8.

**Ping** FP, Hu QM, Bakulin AV, Kulkova SE, Yang R. Alloying effects on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in connection with oxidation resistance of TiAl. *Intermetallics*. **2016**;68:57-62.

**Pinot** Y, Pac MJ, Henry P, Rousselot C, Odarchenko I, Ivanov DA, Ulhaq-Bouillet C, Ersen O, Tuilier M H. Friction behavior of TiAlN films around cubic/hexagonal transition: A 2D grazing incidence X-ray diffraction and electron energy loss spectroscopy study. *Thin Solid Films*. **2015**;577:74-81.

**Qiang** RU, Shejun HU. Effects of  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$  coatings on the protecting against oxidation for titanium alloys. *Rare Metals*. **2010**;29:154-161.

**Rafaja** D, Wüstefeld C, Dopita M, Motylenko M, Baehz C, Michotte C, Kathrein. Crystallography of phase transitions in metastable titanium aluminium nitride nanocomposites. *Surface & coatings technology*. **2014**;257:26-37.

**Santana** AE, Karimi A, Derflinger VH, Schütze A. Relating hardness-curve shapes with deformation mechanisms in TiAlN thin films enduring indentation. *Materials science & engineering*. **2005**;406:11-18.

**Vaz** F, Rebouta L, Andritschky M, Silva M, Soares J. Thermal oxidation of  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings in air. *Journal of the european ceramic society*. **1997**;17:1971-1977.

**Wu** ZT, Sun P, Qi ZB, Wei BB, Wang ZC. High temperature oxidation behavior and wear resistance of  $Ti_{0.53}Al_{0.47}N$  coating by cathodic arc evaporation. *Vacuum*. **2017**;135:34-43.

**Wüstefeld** Ch, Rafaja D, Dopita M, Motylenko M, Baehz C, Michotte C, Kathrein M. Decomposition kinetics in  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings as studied by in-situ X-ray diffraction during annealing. *Surface & coatings technology*. **2011**;206:1727-1734.

**Xiao** B, Li H, Mei H, Dai W, Zuo F, Wu Z, Wang Q. A study of oxidation behavior of AlTiN and AlCrN based multilayer coatings. *Surface & coatings technology*. **2017**;17:1-34.

**Zhang** GP, Gao GJ, Wang XQ, Zu GH, Zhou L, Chen H, Pang H, Yang SZ. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc. *Applied surface science*. **2012**;258:7274-7279.

## ANEXOS

En la Figura 39 se muestra un ejemplo de cómo fue realizado el ajuste local de los datos con ayuda del programa Wolfram Mathematica®, la precisión del análisis depende en gran medida del intervalo de ajuste en la ventana de medición para el caso de ganancias de masa muy elevadas, el tamaño de la ventana puede reducirse.

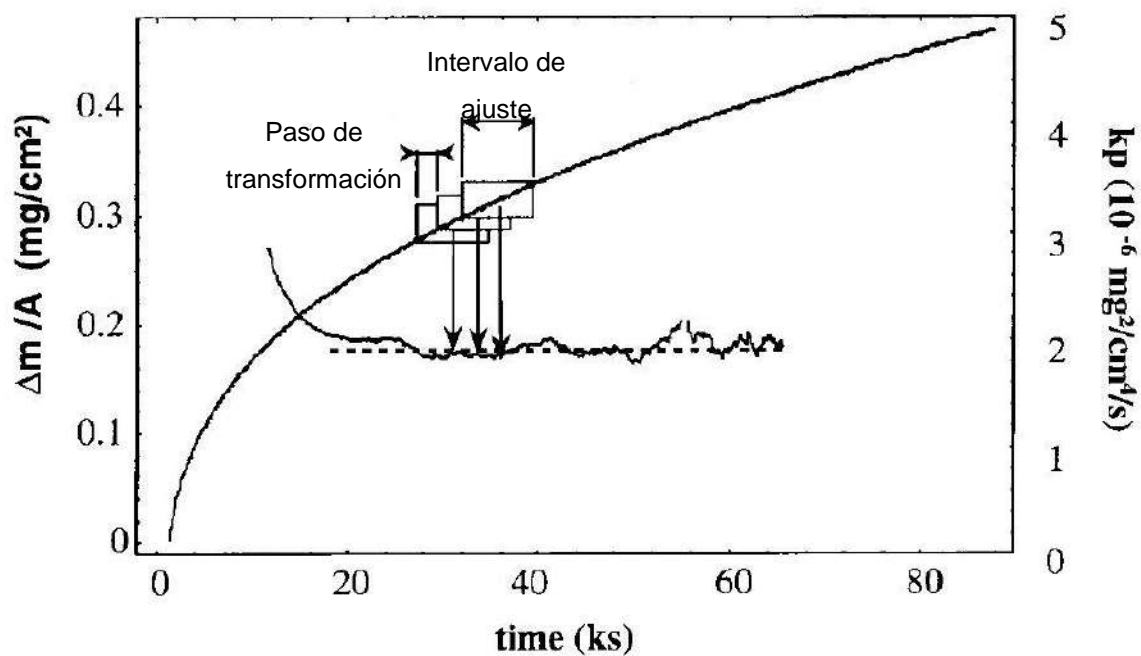


Figura 39. Ejemplificación del ajuste local de los datos.