DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO DE MEDIA ENTROPÍA (TiTaZrNb)Nx FABRICADO MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

Daniela María Chimá Arroyo

Proyecto de investigación presentado para optar al título de Ingeniera de Materiales

Asesor
Gilberto Bejarano Gaitán, PhD

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2023

Cita	M. Daniela Chimá [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] M. Daniela Chimá, “Desarrollo de un recubrimiento de media entropía (TiTaZrNb)Nx fabricados mediante pulverización catódica”, Trabajo de investigación, Universidad de Antioquia, 2023.

creative commons CC BY NC SA

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Vicerrectoría de Docencia
Sistema de Bibliotecas

Centro de documentación de ingeniería.

Repositorio Institucional: http://bibliotecadigital.udea.edu.co

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Julio César Saldarriaga Molina

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

"Vivimos por los demás, principalmente por esas
personas de cuya sonrisa y bienestar depende
nuestra propia felicidad"
Albert Einstein

A Martha, Guillermo, Daniel, Roger, Maximiliano, Jaime y Kaiha quienes incansablemente me han acompañado y apoyado en este largo proceso.

Agradecimientos

A mi asesor Gilberto Bejarano, al ingeniero Mario Grisales y a mi evaluador Francisco Bolívar, por el apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Investigación Innovación y Desarrollo de Materiales, CIDEMAT, a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Antioquia y al Comité de Investigación de la Facultad de Ingeniería CODI por la financiación del proyecto PRG2020-34046 en el cual se enmarca este trabajo de investigación.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN 10

ABSTRACT 11

I. INTRODUCCIÓN 12

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 14

III. OBJETIVOS 15

A. Objetivo general 15

B. Objetivos específicos 15

IV. MARCO TEÓRICO 16

A. Mediana y alta entropía 16

B. Aleaciones de mediana y alta entropía 16

C. Recubrimientos de mediana y alta entropía 17

D. Pulverización catódica 18

E. Recubrimientos de mediana entropía por pulverización catódica asistida por campo magnético (magnetrón sputtering) 19

V. METODOLOGÍA 21

A. Preparación de los sustratos 21

B. Fabricación de recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx 21

C. Caracterización de los recubrimientos 23

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS 26

A. Tasa de deposición 26

B. Análisis morfológico 27

C. Análisis microestructural 34

D. Propiedades mecánicas 37

E. Comportamiento tribológico 38

VII. CONCLUSIONES 50

VIII. RECOMENDACIONES 52

REFERENCIAS 53

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de fabricación del recubrimiento (TiTaZrNb)N_x. 23

Tabla 2. Tasa de depósito y espesor de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx variando la presión y el flujo de nitrógeno. 27

Tabla 3. Rugosidades y tamaño de grano de los recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3. 33

Tabla 4. Rugosidades y tamaño de grano de los recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7. 34

Tabla 5. Tamaño de cristalito, distancia interplanar y parámetros de red de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx. 36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la preparación metalográfica y limpieza ultrasónica de las muestras. 21

Figura 2. Diagrama de la cámara de vacío y los objetivos utilizados para fabricar los recubrimientos (TiTaN). 22

Figura 3. Esquema de la arquitectura de los recubrimientos de (TiTaZrNb)N_x 22

Figura 4. Imágenes SEM superficiales y de la sección transversal de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3. 29

Figura 5. Imágenes SEM superficiales y de la sección transversal de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7. 30

Figura 6. Imágenes AFM de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3. 31

Figura 7. Imágenes AFM de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7. 33

Figura 8. Patrones de difracción de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx, **8A** para los recubrimientos RN1-RN3 y **8B** para los recubrimientos RN4-RN5. 35

Figura 9. Imagen HRTEM del (TiTaZrNb)Nx para el recubrimiento RN2. 37

Figura 10. Microdureza de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx. 38

Figura 11. Imágenes de la adherencia de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3. 40

Figura 12. Imágenes de la adherencia de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7. 41

Figura 13. Coeficiente de fricción de los recubrimientos RN1-RN3. 42

Figura 14. Tasa de desgaste de los recubrimientos RN1-RN3. 43

Figura 15. Imágenes SEM de la pista de desgaste, la composición química correspondiente por EDS lineal e imagen con microscopio óptico del contra cuerpo de alúmina de los recubrimientos RN1-RN3. 45

Figura 16. Tasa de desgaste de los recubrimientos RN4-RN7 y del acero 4140. 46

Figura 17. Imágenes SEM a distintos aumentos de las huellas de desgaste en los recubrimientos y acero. 49

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

SEM	Scanning electron microscope
DRX	X-ray diffractometer
AFM	Atomic force microscope
HRA	Rockwell Hardness A
HRC	Rockwell Hardness C
Kg	Kilogramo
m	Metro
sccm	Standard cubic centimeter per minute
Pa	Pascal
V	Voltios
W	Vatios

RESUMEN

Se depositaron recubrimientos de mediana entropía de (TiTaZrNb)Nx sobre sustratos de acero y obleas de silicio (100) usando pulverización catódica con magnetron con variación del flujo de nitrógeno (9 sccm a 21 sccm) y de la presión de trabajo (0,2 Pa y 0,4 Pa). La tasa de pulverización fue mayor para los recubrimientos con menor presión; los recubrimientos tienen morfología tipo coliflor con crecimiento columnar denso, siendo los recubrimientos con menor presión más densos. Los recubrimientos a la presión superior de 0,4 Pa presentaron un tamaño de grano mayor y menor rugosidad. La microestructura de los recubrimientos es cubica centrada en las caras (FCC) con crecimiento preferencial en el plano (200), a mayor flujo de nitrógeno y presión se observa la formación de nitruros binarios. La dureza de los recubrimientos aumenta con la disminución de la presión y a mayores flujos de nitrógeno, alcanzando una la dureza máxima de 23,4 ± 0,7 GPa el recubrimiento con presión de 0,2 Pa y flujo de nitrógeno de 12 sccm. El comportamiento tribológico de los recubrimientos se determinó para cada presión; los recubrimientos que tuvieron menor tasa de desgaste fueron los que alcanzaron durezas más altas.

Palabras clave — **desgaste, nitruros metálicos, pulverización catódica, recubrimientos de media entropía, recubrimientos duros.**

ABSTRACT

Medium-entropy (TiTaZrNb)Nx coatings were deposited on steel substrates and silicon wafers (100) using magnetron sputtering with varying nitrogen flow (9 sccm to 21 sccm) and working pressure (0.2 Pa and 0.4 Pa). The sputtering rate was higher for coatings with lower pressure; the coatings had cauliflower-like morphology with dense columnar growth, with the coatings at lower pressure being denser. Coatings at the higher pressure of 0.4 Pa had larger grain size and lower roughness. The microstructure of the coatings is face-centered cubic (FCC) with preferential growth on the (200) plane, and at higher nitrogen flow and pressure, the formation of binary nitrides can be observed. The hardness of the coatings increases with decreasing pressure and increasing nitrogen flow, reaching a maximum hardness of 23.4 ± 0.7 GPa for the coating with a pressure of 0.2 Pa and a nitrogen flow of 12 sccm. The tribological behavior of the coatings was determined for each pressure; the coatings that had lower wear rates were the ones that achieved higher hardness.

Keywords **— wear, metal nitrides, sputtering, medium entropy coatings, hard coatings.**

I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de media y alta entropía son de gran interés debido a su excelente combinación de propiedades y amplia gama de aplicaciones en casi todos los procesos de fabricación. Las primeras aleaciones de este tipo se fabricaron alrededor del 2004 para suplir las aplicaciones de piezas y herramientas de alto rendimiento, especialmente a altas temperaturas y presiones. Estas aleaciones también se conocen como aleaciones multielemento principal (MPEA) [1], aleaciones concentradas complejas (CCA) [2], aleaciones de composición compleja (CCA) [3], aleaciones multicomponente [4], aleaciones sin base [2], y otros [5]. Yeh fue el primero en mencionar alta entropía refiriéndose a alta entropía configuracional como el mecanismo de estabilización de la solución sólida [6]. Aunque desde mucho antes de que Yeh hablara sobre este tema, Cantor había fabricado la primera aleación de alta entropía por 1980, que constaba de FeCrMnNiCo equiatómico, que formo una solución sólida monofásica cubica centrada en las caras FCC [4]. Con el tiempo, no ha habido consenso sobre cómo definir estas aleaciones, inicialmente las aleaciones con cuatro o más elementos con porcentajes atómicos en el rango de 5% a 35% se consideraban de entropía media o alta [7][8]; otros investigadores han sugerido que solo se deben considerar las aleaciones que forman soluciones sólidas sin intermetálicos, ya que estos últimos son fases ordenadas que disminuyen la entropía del sistema [5][9]. Las aleaciones de mediana o alta entropía difieren de las aleaciones convencionales, en las cuales, se tiene un elemento primario en altas proporciones y se agregan pequeñas cantidades de otros elementos con la finalidad de modificar o adicionar propiedades al elemento primario, y raramente se utilizan proporciones similares de los elementos constituyentes de la aleación [10]. Los diagramas de fase de aleaciones compuestas por cuatro o más elementos son inexistentes debido a la limitada información disponible sobre estos sistemas y la dificultad para representarlos [4]. Como los sistemas de múltiples componentes se comportan de manera diferente a las aleaciones convencionales, las reglas que rigen estas últimas no siempre se aplican a las aleaciones de media y alta entropía. Un ejemplo son las reglas de Hume-Rothery, donde los elementos que constituyen aleaciones multicomponentes no siempre tienen la misma estructura cristalina, y se han formado soluciones sólidas [11]; adicionalmente, la regla de fase de Gibbs no predice con precisión las fases que se formarán en estas aleaciones [2].

Las aleaciones de entropía media y alta pueden formar más fácilmente soluciones sólidas con estructuras cristalinas cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrada en las caras (FCC) o hexagonal compacta (HCP), en lugar de compuestos intermetálicos, debido a la influencia de fenómenos como la difusión lenta, la alta distorsión reticular y la alta entropía [3]. Aunque estas aleaciones solo se han estudiado durante 18 años, presentan muchas propiedades atractivas, como alta resistencia a la corrosión [12], alta dureza y resistencia mecánica [13], resistencia a la oxidación a altas temperaturas [14], alta resistencia a la fatiga [15], entre otros, haciéndolos aptos para diversas aplicaciones. En los últimos años, se han propuesto varios métodos de procesamiento de aleaciones de media y alta entropía, como la fusión por arco, fundición al vacío o en atmósfera inerte, procesos pulvimetalúrgicos a alta temperatura y presión, que requieren cantidades importantes de energía y la adición de mayor número de elementos de aleación, aumentando así los costos de fabricación de las aleaciones en volumen [5]. Así, los recubrimientos de aleaciones de media o alta entropía sobre sustratos metálicos representan una excelente alternativa para reducir costos, Yeh fue el primero en fabricar los recubrimientos de entropía media y alta en 2005 [3][16]. Los recubrimientos de entropía media o alta se han fabricado principalmente por pulverización catódica [17], electrodeposición [18], recubrimientos por arco transferido por plasma [19], entre otros.

En este trabajo se propone la obtención de recubrimientos de media entropía a partir de elementos metálicos de tipo refractario como titanio, tantalio, niobio y zirconio utilizando la técnica de la pulverización catódica por magnetrón. Se evaluará la influencia del contenido de nitrógeno y presión sobre las propiedades microestructurales y mecánicas de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx, los cuales pueden tener potencial aplicación para herramientas de mecanizado y conformado de otros materiales, incluso a altas temperaturas.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria manufacturera utiliza en sus procesos productivos generalmente herramientas de corte y conformado, que operan normalmente a temperaturas elevadas y deben soportar grandes esfuerzos mecánicos con movimiento relativos entre la herramienta y la pieza de trabajo, motivo por el cual sufren deterioro por el fenómeno del desgaste. Un ejemplo de ello son los procesos de extrusión de perfiles o de inyección de partes de aluminio y/o materiales poliméricos. Adicionalmente, muchos de los procesos de manufactura involucran materiales altamente corrosivos, tal es el caso de los procesos de inyección, extrusión o soplado del PVC, dónde se liberan iones de cloro que atacan la superficie de las herramientas sufriendo corrosión y deteriorándose paulatinamente. Otro problema detectado en los procesos de conformado de metales o polímeros es la adhesión al molde de algunos materiales, generando defectos superficiales de los productos y conllevando a paradas de los procesos para llevar a cabo la limpieza del molde. Todos estos problemas afectan negativamente la productividad y competitividad del sector manufacturero. Con base en lo anteriormente expuesto, se hace necesario encontrar estrategias tecnológicas que permitan incrementar la vida útil y el rendimiento de las herramientas utilizadas en los diferentes procesos de manufactura, y es por ello por lo que este trabajo ofrece la alternativa de sintetizar un recubrimiento de media entropía de (TiTaZrNb)Nx con elevada dureza y resistencia al desgaste para poner a disposición del sector productivo colombiano.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Desarrollar y caracterizar recubrimientos de media entropía (TiTaZrNb)Nx depositados mediante pulverización catódica asistida por campo magnético.

B. Objetivos específicos

- Determinar la influencia del flujo de nitrógeno sobre las propiedades microestructurales y mecánicas del (TiTaZrNb)Nx.
- Evaluar la influencia de la presión del proceso de fabricación sobre las propiedades microestructurales, topográficas, mecánicas y tribológicas del (TiTaZrNb)Nx.

IV. MARCO TEÓRICO

A. Mediana y alta entropía

La formación de fases de las aleaciones de mediana y alta entropía está basada en la energía libre de Gibbs de una solución solida (SS), como se observa en la Ecuación 1; con el aumento de la temperatura, la adición de más elementos en el sistema o el incremento de la entropía de la mezcla se facilita la formación y estabilización de estas aleaciones debido al decrecimiento de la energía libre de Gibbs [11]. Mediante la ecuación de Boltzmann (Ecuación 2) se puede estimar la entropía molar configuracional total de una solución solida ideal donde los átomos ocupan posiciones de red aleatoria, se considera mediana entropía si $0{,}69R < S^{SS,ideal} < 1{,}61R$ y alta entropía cuando $S^{SS,ideal} > 1{,}61R$ [20]. Una de las grandes ventajas de este tipo de aleaciones es la inmersa posibilidad de diseñar nuevos sistemas, así como, las propiedades y aplicaciones asociadas a cada composición. Cada uno de los sistemas trae consigo la posibilidad de distintas microestructuras que podrían ser soluciones solidas monofásicas, aleaciones multifásicas, microestructuras nanocristalinas o estructuras amorfas, incluso con fases de nitruros, óxidos o boruros [21][22].

$$\Delta G^{SS} = \Delta H^{SS} - T\Delta S^{SS} \quad (1)$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs, ΔH es la entalpia y ΔS es la entropía.

$$S^{SS,ideal} = -R \sum_i x_i \, ln(x_i) \quad (2)$$

Donde R es la constante de gases.

B. Aleaciones de mediana y alta entropía

Para describir las aleaciones de mediana y alta entropía se utilizan cuatro efectos principales, el primero es el efecto de alta entropía donde al aumentar la entropía configuracional en aleaciones casi equimolares de cinco o más elementos se favorece la formación de soluciones solidas desordenadas sobre compuestos intermetálicos [6]. Por otro lado, el efecto de distorsión severa en la red se origina en la diferencia de tamaños atómicos de los distintos elementos que conforman estos sistemas de redes cristalinas, el desplazamiento de cada sitio en la red dependerá del átomo que ocupa el sitio y los átomos vecinos [23]. Adicionalmente, se desea que la difusión

sea lenta en estas aleaciones para facilitar la formación de nanocristales y fases amorfas tras la solidificación [20]. Por último, se tiene el efecto coctel donde las propiedades de los materiales podrían ser resultados de sinergias impredecibles [2].

Hasta el momento se han logrado clasificar siete familias de aleaciones de mediana y alta entropía de acuerdo con los elementos constituyentes del sistema, estas son los metales de transición 3d, metales refractarios, metales ligeros, metales de transición de lantánidos 4f, latones y bronces, metales preciosos y compuestos intersticiales; siendo los metales de transición 3d los más estudiados. En cuanto a la familia de metales refractarios se refiere a aleaciones que contienen al menos cuatro de los nueve elementos como el cromo (Cr), niobio (Nb), tantalio (Ta), titanio (Ti), zirconio (Zr), molibdeno (Mo), vanadio (V), wolframio (W) y hafnio (Hf), estas aleaciones también pueden contener elementos no refractarios para mejorar las propiedades, como es el caso de la adición del silicio o aluminio para disminuir la densidad de la aleación [24][25]. Entre la flexibilidad de propiedades que se logran en sistemas refractarias están la baja densidad con Cr, Nb, V y Zr, o desempeño a altas temperaturas con Mo, Nb, Ta y W. Por otro lado, la familia de compuestos intersticiales contiene boro (B), carbono (C) o nitrógeno (N) en posiciones intersticiales de la red que modifican las fases, la microestructura y las propiedades de los sistemas; por lo general, estas están fabricadas como recubrimientos [2].

C. Recubrimientos de mediana y alta entropía

Un recubrimiento corresponde a una capa con espesor nano- o micrométrico, la cual, se le aplica a una superficie de un sustrato; logrando propiedades superficiales deseadas en piezas de bajo costo. Como las aleaciones en volumen de mediana entropía tienen costos elevados de fabricación, los recubrimientos son una excelente alternativa para conseguir las propiedades superficiales asociadas a este tipo de aleaciones. El diseño de los sistemas de recubrimientos de mediana o alta entropía consiste en elementos básicos, que son los que no tienen diferencias significativas en el tamaño atómico y permiten la formación de soluciones sólidas, elementos funcionales que aportan propiedades específicas, y elementos no metálicos en posiciones intersticiales [16]. Este tipo de recubrimientos presentan estructuras cristalinas monofásicas o multifásicas en su mayoría BCC, seguido de FCC y por último HCP, aunque también se reportan fases amorfas o nanocristalinas. A pesar de que son materiales relativamente nuevos y aun es difícil

el control de la microestructura final de cada sistema diseñado, ciertos parámetros de los elementos principales de las aleaciones como la electronegatividad, tamaño atómico, estructuras cristalinas, entre otros, podrían ser utilizados en correlaciones empíricas, modelos termodinámicos y métodos atomísticos para predecir el tipo de fases en las aleaciones finales, por ejemplo el método CALculated PHAse Diagram (CALPHAD) con el análisis de 'structure in – structure out' (SISO) cada vez disminuye el sesgo y aumenta la credibilidad de los cálculos al ser comparados con los resultados experimentales, lo que permite el diseño de sistemas de mediana o alta entropía con propiedades y aplicaciones específicas [2][26][27]. Las propiedades mecánicas para recubrimientos de mediana entropía de metales refractarios no han sido tan reportadas como para la familia de metales de transición 3d, aun así, son materiales que presentan un excelente comportamiento a altas temperaturas y con menor densidad. Es importa no generalizar ya que cada sistema tiene una relación muy específica de composición, estructura y propiedades [2].

D. Pulverización catódica

Entre los métodos de fabricación de estos recubrimientos esta la deposición por pulverización catódica, siendo la técnica más común en la actualidad para este fin. La pulverización catódica facilita la fabricación de recubrimientos mediante el control de parámetros del proceso, de la composición química de los blancos utilizados y la incorporación de gases reactivos como nitrógeno, oxigeno o metano, logrando películas de nitruros, óxidos o carburos [5]. El fundamento de la evaporación por sputtering se inicia mediante una descarga eléctrica entre dos electrodos, siendo el cátodo el blanco o material a evaporar, lo que produce un bombardeo de iones (+) sobre el blanco, debido a la trasferencia de momento y energía se ocasiona la pulverización de los átomos del blanco. Entre las características más destacables de la técnica se tiene la versatilidad de evaporar cualquier tipo de materiales, la deposición manteniendo la composición del blanco, deposición a baja temperatura, buena adherencia de las películas, entre otras [28][29]. Pero la técnica presenta ciertas limitaciones como baja energía de llegada de los átomos al sustrato lo que produce películas poco densas y con baja adherencia, tampoco existe un control de la direccionalidad de la trayectoria de los átomos lo que origina recubrimientos poco homogéneos, entre otros [30].

E. Recubrimientos de mediana entropía por pulverización catódica asistida por campo magnético (magnetrón sputtering)

Los recubrimientos de mediana entropía fabricados por pulverización catódica tienen velocidades de enfriamiento rápida, lo que permite la formación de fases amorfas y/o soluciones solida FCC o BCC. Los parámetros de este proceso de fabricación tienen repercusiones en la estructura de los recubrimientos; por ejemplo, al aumentar el caudal de nitrógeno tienen a transitar de estructuras amorfas a cristalinas debido a la mayor movilidad de átomos y formación de nitruros binarios [31][32]. Así como, cuando se incrementa del voltaje bias aumenta la densidad de la película a causa de una mayor energía de bombardeo de iones sobre el sustrato a recubrir [33][34]; otro parámetro importante es la temperatura del sustrato, con el aumento de la temperatura se evidencia un crecimiento del tamaño de grano, una mayor densidad y adherencia del recubrimiento porque a altas temperaturas hay mayor capacidad difusión superficial y con ello de adsorción e incorporación de los adatomos al recubrimiento [35]. Las propiedades mecánicas resultantes en sistemas de recubrimientos de mediana o alta entropía son superiores con respecto a las aleaciones tradicionales, aunque con la adición de elementos intersticiales como nitrógeno se evidencia una tendencia ascendiente de la dureza y módulo de Young de los recubrimientos por la formación de nitruros con elevado porcentaje de enlaces covalentes. Adicionalmente, estos recubrimientos presentan una excelente estabilidad térmica y resistencia a la corrosión, manteniendo las propiedades mecánicas y buena estabilidad de estructuras de fases a altas temperaturas, que los convierten en un excelente candidato para aplicaciones de alto desempeño [16]. En los últimos años, se han fabricado recubrimientos de mediana entropía mediante pulverización catódica con barrido de nitrógeno como (NbTiAlSi)N (estructura cristalina: FCC y dureza de 20,5 GPa) [36], (AlTiTaZr)N (estructura cristalina: FCC y dureza 24,6 GPa) [37] y (WNbTaTi)N (estructura cristalina: BCC – FCC y dureza 24,4 GPa) [38]. De manera específica, solo hay dos publicaciones de Shu R. [39][40] del sistema de (TiTaZrNb)N_x. El primero se fabricó a temperatura ambiente mediante pulverización catódica con varios flujos de nitrógeno, logrando una estructura cristalina cubica centrada en las caras FCC, una dureza máxima de 22,1 GPa y una alta resistencia a la corrosión [39]. Adicionalmente, se sinterizo el mismo recubrimiento manteniendo el flujo de nitrógeno constate y variando la temperatura, consiguiendo estructuras FCC y HCP, una dureza máxima de 26 GPa y buena resistencia a la corrosión [40]. En ambos casos se utilizó como sustrato

silicio (100) y sin aplicación de un voltaje bias. En este trabajo se evalúan la influencia de la presión y del contenido de nitrógeno sobre las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas del (TiTaZrNb)N utilizando, además del silicio, sustratos de acero, suministrando voltaje bias de -70V a las muestras a recubrir y temperatura de 320°C, realizando el proceso de fabricación a una situación más cercana a las aplicaciones reales del recubrimiento. Adicionalmente a lo realizado en los dos trabajos anteriores de Shu R., se evaluó también la influencia de la presión y del contenido de nitrógeno sobre las tensiones residuales del recubrimiento y su resistencia al desgaste.

V. METODOLOGÍA

A. Preparación de los sustratos

Como sustrato se utilizó acero AISI M2 y 4140 (2,0 cm de diámetro y 0,4 cm de espesor). Además, se utilizaron obleas de silicio (100) para llevar a cabo algunas técnicas especiales de caracterización. Las muestras de acero se desbastaron con papel de lija de grano 240 a 1500 y se pulieron con acabado espejo sobre un paño con alúmina de 1,0 y 0,05 µm hasta alcanzar una rugosidad media de 0,05 µm. Posteriormente a la preparación metalográfica, se colocaron en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos en una solución de etanol y acetona, como se observa en la **Figura 1**. Finalmente, se realizó una limpieza iónica de las muestras en el interior de la cámara de recubrimiento durante 45 minutos, suministrando un voltaje de polarización de -650V, utilizando una atmósfera de argón a una presión de 1,0 Pa y una temperatura de 250°C.

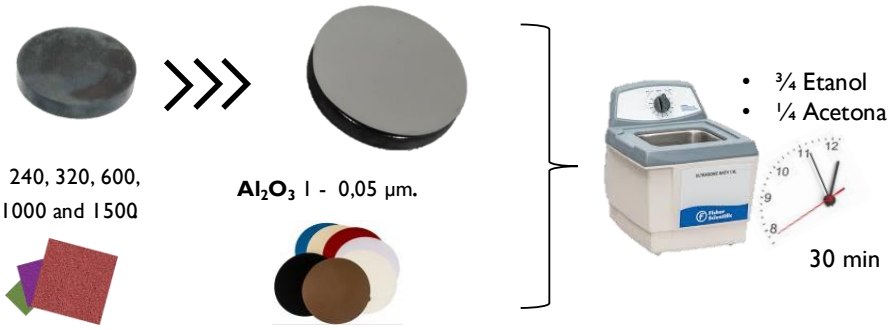


Figura 1. Esquema de la preparación metalográfica y limpieza ultrasónica de las muestras.

B. Fabricación de recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx

Los recubrimientos de entropía media se depositaron sobre los sustratos de acero mediante pulverización catódica con magnetrón de corriente directa DC utilizando un blanco de la aleación TiTaZrNb con 25% atómico de cada elemento y un segundo blanco de titanio para la capa anclaje. El blanco rectangular cuenta con unas dimensiones de 500 mm de altura, 100 mm de ancho y 5 mm de espesor, el cual se posiciono 90 mm de las muestras de acero, que giraban a 12 rpm, como

se observa en la **Figura 2**. Los parámetros del proceso se muestran en la **Tabla 1**, manteniendo el voltaje de polarización y la temperatura constantes, mientras se varía el flujo de nitrógeno y la presión para evaluar su influencia en la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos fabricados. Antes de la deposición de (TiTaZrNb)N_x, se introdujo una bicapa de Ti/TiN con un espesor de aproximadamente 200 nm para mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato, como se observa en la **Figura 3**. Para la deposición de TiN, se añadió un flujo de nitrógeno de 9 sccm.

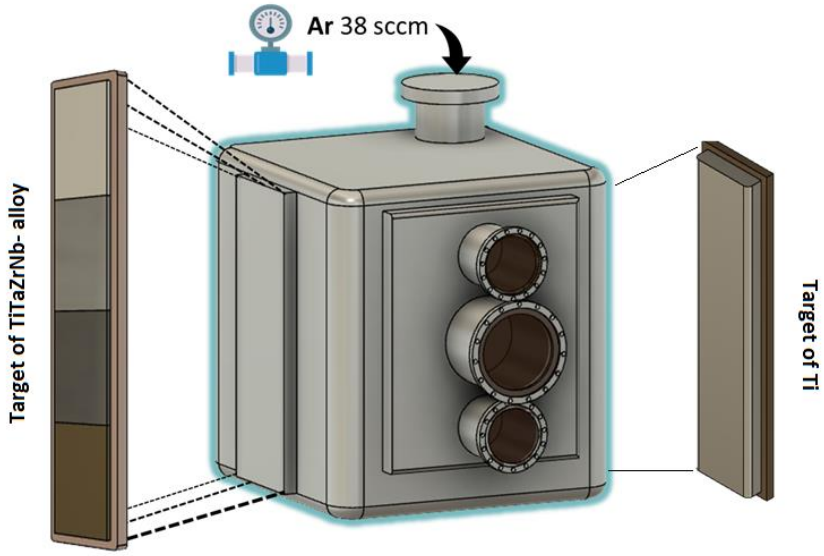


Figura 2. Diagrama de la cámara de vacío y los objetivos utilizados para fabricar los recubrimientos (TiTaN).

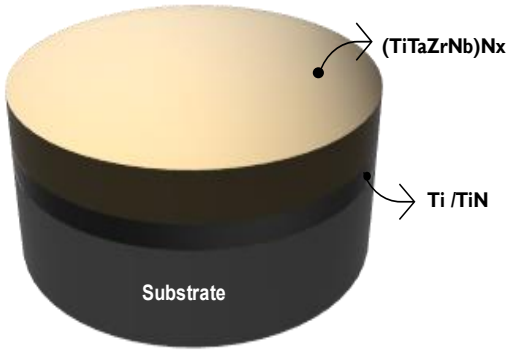


Figura 3. Esquema de la arquitectura de los recubrimientos de (TiTaZrNb)N_x

Tabla 1.
Parámetros de fabricación del recubrimiento $(TiTaZrNb)N_x$.

Bias	**Temperatura**	**Flujo Ar**	**Potencia Ti**	**Potencia TiTaZrNb**
-70V	320°C	38 sccm	1300 W	1700 W

Muestra	**RN1**	**RN2**	**RN3**	**RN4**	**RN5**	**RN6**	**RN7**
Flujo N_2	9 sccm	12 sccm	15 sccm	12 sccm	15 sccm	18 sccm	21 sccm
Presión	0,2 Pa	0,2 Pa	0,2 Pa	0,4 Pa	0,4 Pa	0,4 Pa	0,4 Pa

C. Caracterización de los recubrimientos

El área superficial y la sección transversal de los recubrimientos depositados se evaluaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6490LV, en aras de estudiar la morfología, los mecanismos de crecimientos de los recubrimientos; y su composición química elemental se determinó mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX), utilizando una microsonda integrada en el SEM y con la ayuda del software INCA Energy. La rugosidad del recubrimiento se determinó con un microscopio de fuerza atómica (AFM) MFP-3D Infinity Asylum Research en tres zonas diferentes con un escaneo de 5 μm^2. Para ello se utilizó una punta de silicio y un modo de contacto. Se utilizo el software WSxM 5.0 para generar las imágenes 3D [41].

El análisis microestructural y de fase del recubrimiento se realizó en un difractómetro de rayos X-Rigaku MiniFlex 600 utilizando una fuente de Cu Kα con λ=1.540598 Å, 45 kV, 40 mA, con ángulo de incidencia de 1° y paso de 0.02° por segundo. Los patrones de difracción se analizaron con el software HighScore Plus. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó con un microscopio FEI TECNAI F20 SUPER TWIN TMP con un voltaje de aceleración de 200 kV. Se utilizó el software de micrografía digital Gatan para medir el espacio d y las imágenes FFT.

La microdureza de las muestras recubiertas se determinó por el método Vickers en un durómetro Shimadzu HMV-G 21 aplicando una carga de 0,294 N (0,030 kgf/mm2) durante 30 segundos. Para medir la adherencia de los recubrimientos se hicieron indentaciones con un durometro NOVOTEST TB-BRV-D con una punta cónica de diamante por 6 segundos, se realiza dureza Rockwell A con 60 kg de carga y dureza Rockwell C con 150 kg de carga, cada una con tres indentaciones.

Las tensiones residuales de los recubrimientos depositados sobre obleas de silicio monocristalino se calcularon a partir de la medición del radio de curvatura antes y después de la deposición del recubrimiento utilizando la ecuación de Stoney (3)[42].

El comportamiento tribológico de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx se determinó bajo la norma ASTM G99-17 utilizando un tribómetro tipo bola sobre disco con una bola de alúmina de 6 mm de diámetro como contracuerpo [43]. La carga aplicada fue de 3N durante 13 minutos para una distancia de deslizamiento de 5 m. El diámetro de la marca de desgaste fue de 4 mm y la velocidad de rotación del sustrato fue de 30 rpm. El perfil de la pista de desgaste se determinó utilizando un perfilómetro de contacto Bruker Dektakxt y su volumen se calculó a partir de la ecuación (3).

$$V = A * 2\pi * r \qquad (3)$$

V es el volumen en mm3, A es el área de la sección transversal en mm^2 y r es el radio de la pista de desgaste en mm. La tasa de desgaste se determinó usando la ecuación (4),

$$k = \frac{V}{F.l} \qquad (4)$$

Donde k es la tasa de desgaste, v es el volumen desgastado en mm^3, f es la carga aplicada en N y L es la distancia de deslizamiento en m.

El espesor de los recubrimientos se determinó en un calotest y la ecuación (5)

$$t = \frac{xy}{D} \qquad (5)$$

Donde t es el espesor de los recubrimientos, y el diámetro interno de la huella, x es la diferencia entre el diámetro externo e interno de la huella y D es el diámetro de la esfera utilizada.

Adicionalmente, el comportamiento tribológico de los recubrimientos se determinó utilizando un calotest con una esfera de 25 mm de diámetro, la velocidad de rotación de la bola fue de 130 rpm y pasta de diamante como lubricante. Se realizaron los ensayos a distintos tiempos como 45 s, 1 min, 1.15 min, 1.30 min y 1.45 min, para determinar el volumen de desgaste con las siguientes ecuaciones [44]:

$$V_c = \frac{\pi t}{4}(a^2 + 4Rt) \qquad (6)$$

$$V_s = \frac{\pi a^4}{64R} \qquad (7)$$

Donde V_c y V_s es el volumen de desgaste del recubrimiento y del sustrato, respectivamente; a es el diámetro de la huella, t es el espesor del recubrimiento y R es el radio de la esfera.

Posteriormente se utiliza la ley de Archard para desgaste por deslizamiento clásica y modificada para sistemas recubiertos:

$$SN = \frac{V}{k} \approx \frac{1}{k}\left(\frac{\pi b^4}{64R}\right) \quad (8)$$

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{k_s}\frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \quad (9)$$

Siendo S la distancia de deslizamiento, N la fuerza normal, k_c es la tasa de desgaste del recubrimiento y k_s es la tasa de desgaste del sustrato.

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A. Tasa de deposición

En la **Tabla 2** se muestra la tasa de depósito y el espesor de los recubrimientos fabricados variando el contenido de nitrógeno y la presión; se evidencia que la tasa de depósito disminuye al aumentar el porcentaje del contenido de nitrógeno y la presión en la fabricación de los recubrimientos. Cuando en el proceso de pulverización catódica con magnetrones se utilizan gases reactivos como el nitrógeno (N_2), oxigeno (O_2), metano (CH_4), acetileno (C_2H_2) o dióxido de carbono (CO_2); para formar compuestos como nitruros, óxidos o carburos, los gases reactivos interactúan con todas las superficies en las partes internas de la cámara, incluyendo sustratos y blancos para formar compuestos. Este proceso donde el gas reactivo genera capas compuestas en el blanco se conoce como envenenamiento de la superficie del blanco; fenómeno que disminuye el rendimiento de la tasa de pulverización del blanco debido al cambio en su morfología y composición, lo cual explicaría la disminución de la tasa de depósito al aumentar el flujo de nitrógeno [45][46]. Adicionalmente, un incremento del flujo de nitrógeno (y con ello reducción de la relación Ar/N_2) conduce a una disminución volumétrica del argón y de sus iones, responsables por la pulverización del blanco, disminuyendo también la tasa de pulverización y de depósito del recubrimiento. Por otro lado, al disminuir la presión del proceso por debajo de un valor crítico (considerado como óptimo) acorde a la ley de Paschen [47], aumenta significativamente el recorrido medio libre de los electrones reduciendo la tasa de ionización del argón, y por lo tanto disminuye también la tasa de pulverización. Al aumentar la presión por encima de ese valor crítico, disminuye sustancialmente el recorrido medio libre de los iones y átomos formadores del recubrimiento, de tal manera, que muchos de ellos no llegan al sustrato disminuyendo la tasa de depósito del recubrimiento, y los que llegan no poseen la energía cinética suficiente y el recubrimiento que se forma exhibe baja adherencia y menores propiedades mecánicas. Con base en lo anteriormente expuesto se espera que los recubrimientos RN1, RN2 y RN3 exhiban una menor tasa de depósito y mejores propiedades mecánicas con respecto a los recubrimientos RN4, RN5, RN6 y RN7. En la Tabla 2 se aprecia que los recubrimientos depositados con menor presión y mayor relación Ar/N_2 (RN1-RN3) presentan una tasa de depósito mayor que los recubrimientos RN4-RN7, lo cual sugiere que los recubrimientos de RN4 hasta RN7 no han sido depositado a la

presión de proceso óptima, trabajo que se tendrá que realizar hacia el futuro. Sin embargo, éstos últimos 4 recubrimientos si exhiben la tendencia esperada de la tasa de depósito acorde a los discutido en la ley de Paschen, es decir que disminuye con el aumento del flujo de nitrógeno (reducción de la relación Ar/N_2). Los espesores de los recubrimientos sintetizados fueron determinados por el método de Calotest.

Tabla 2.
Tasa de depósito y espesor de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx variando la presión y el flujo de nitrógeno.

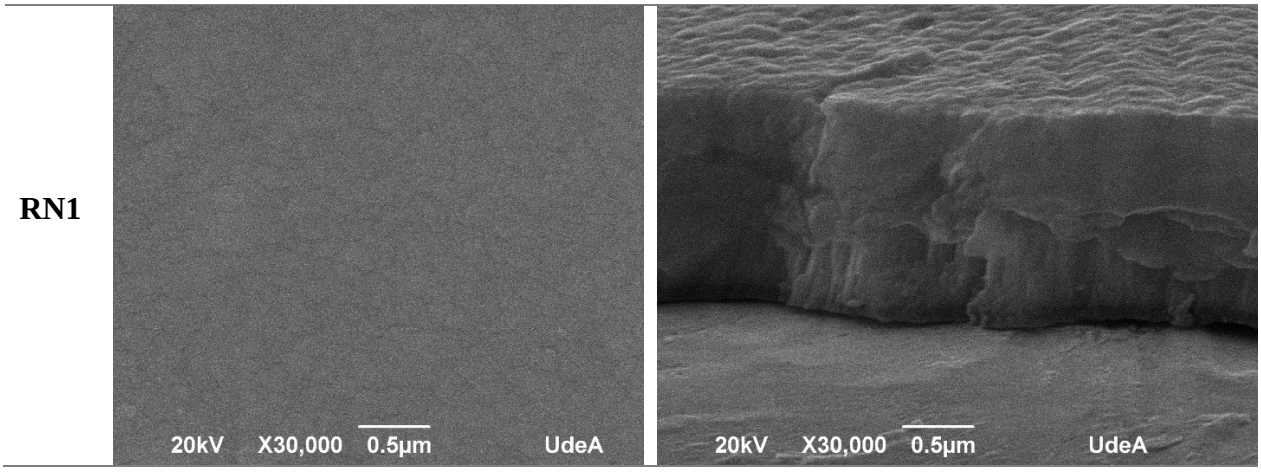
Muestra	Espesor (µm)	Tasa de depósito (nm/min)
RN1	1,43 ± 0,04	7,94 ± 0,22
RN2	1,80 ± 0,06	10 ± 0,33
RN3	1,44 ± 0,07	8 ± 0,39
RN4	1,85 ± 0,04	6,16 ± 0,13
RN5	1,67 ± 0,09	5,57 ± 0,29
RN6	1,65 ± 0,11	5,52 ± 0,37
RN7	1,47 ± 0,16	4,91 ± 0,53

B. Análisis morfológico

En la **Figura 4** y **Figura 5** se observan las imágenes SEM superficiales y de la sección transversal de los recubrimientos fabricados RN1-RN3 depositados a menor presión y mayor relación Ar/N_2 comparados con los recubrimientos RN4-RN7. En las imágenes superficiales se evidencia una morfología tipo coliflor y en las imágenes de sección transversal se puede constatar que los recubrimientos son densos con la estructura de crecimiento columnar típico de los recubrimientos fabricando por la técnica de deposición física de vapor (PVD). En el transcurso de la pulverización del blanco, los átomos pulverizados se desprenden y se extienden por toda la cámara; estos átomos pulverizados del blanco poseen generalmente energías de decena de eV. Durante el proceso de pulverización del material de aporte y del transporte de los iones y átomos hacia el sustrato, suceden colisiones entre ellos con electrones u otros átomos, lo que ocasiona una disminución en la energía cinética de los átomos formadores del recubrimiento. La cantidad de coaliciones es una función de la presión de trabajo y por lo tanto tiene que ser controlada y optimizada, ya que la presión al interior de la cámara influye decisivamente en la tasa de pulverización del blanco y de depósito del recubrimiento y con ello en la morfología, composición y propiedades mecánicas del recubrimiento [48]. En el mecanismo de crecimiento de los

recubrimientos se presentan procesos como la nucleación, el crecimiento y la coalescencia de granos que forman los cristales y columnas del recubrimiento [49].

En las imágenes transversales de los recubrimientos RN1, RN2 y RN3 se observan recubrimientos más densos y la estructura columnar ya no están evidente. Estos recubrimientos se depositaron con presión inferior en comparación con los recubrimientos RN4–RN7, lo cual conlleva a la obtención de recubrimientos más densos y por ende con mayor dureza, tal como se puede evidenciar más adelante en la discusión de esas mediciones. Adicionalmente, los recubrimientos depositados a menor presión presentaron mayor tasa de deposición, lo cual es también acorde a la estructura más densa obtenida. En los recubrimientos RN4, RN5, RN6 y RN7 se evidencia una estructura columnar menos densa que los recubrimientos anteriores como resultado de una disminución de la energía cinética de los iones y átomos formadores del recubrimiento. Así mismo, el ancho de las columnas y la rugosidad superficial disminuyen con el incremento del flujo de nitrógeno debido a la mayor movilidad de los adatamos que permiten una adecuada reorganización durante el crecimiento de los recubrimientos.



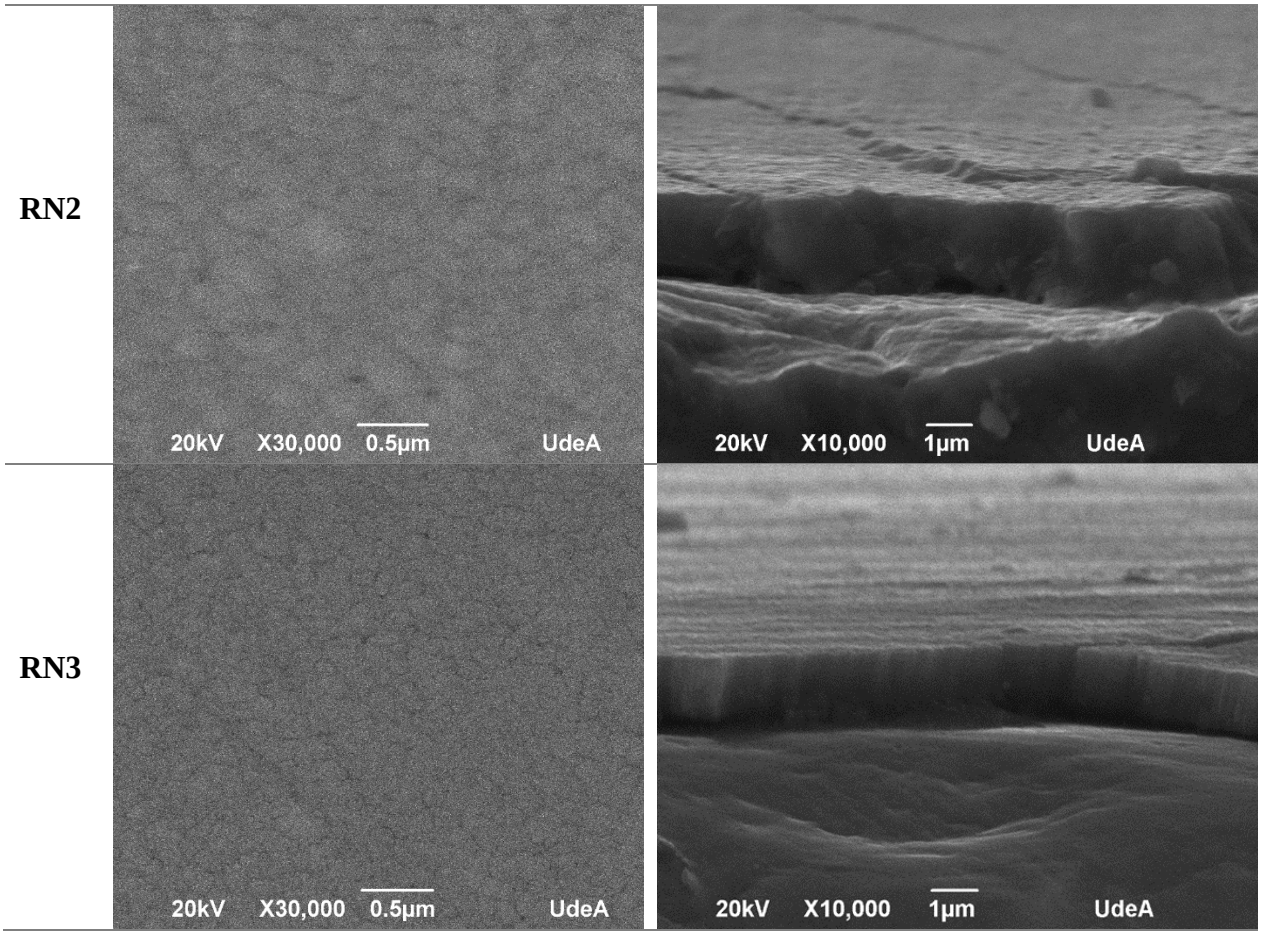
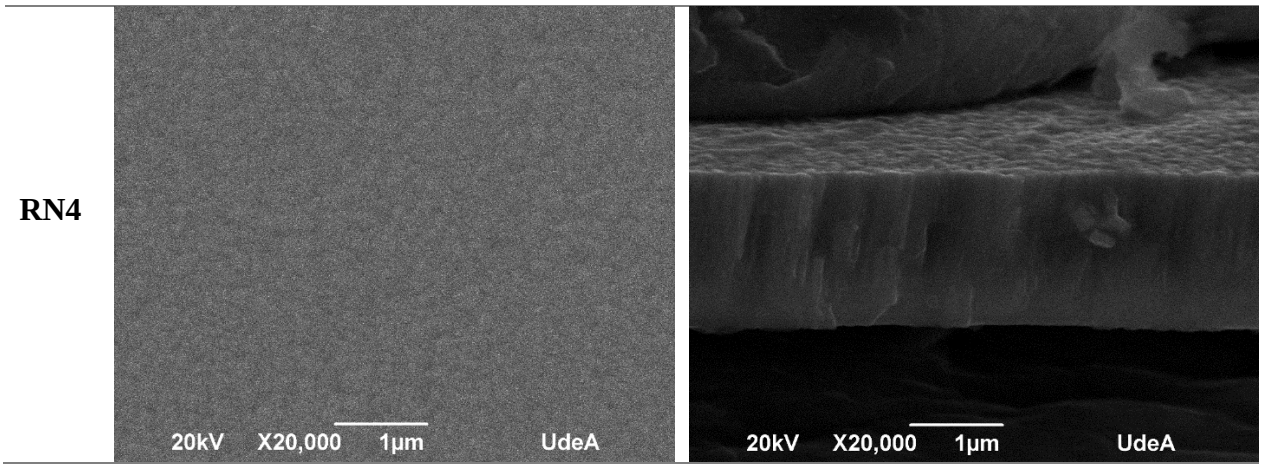


Figura 4. Imágenes SEM superficiales y de la sección transversal de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3.



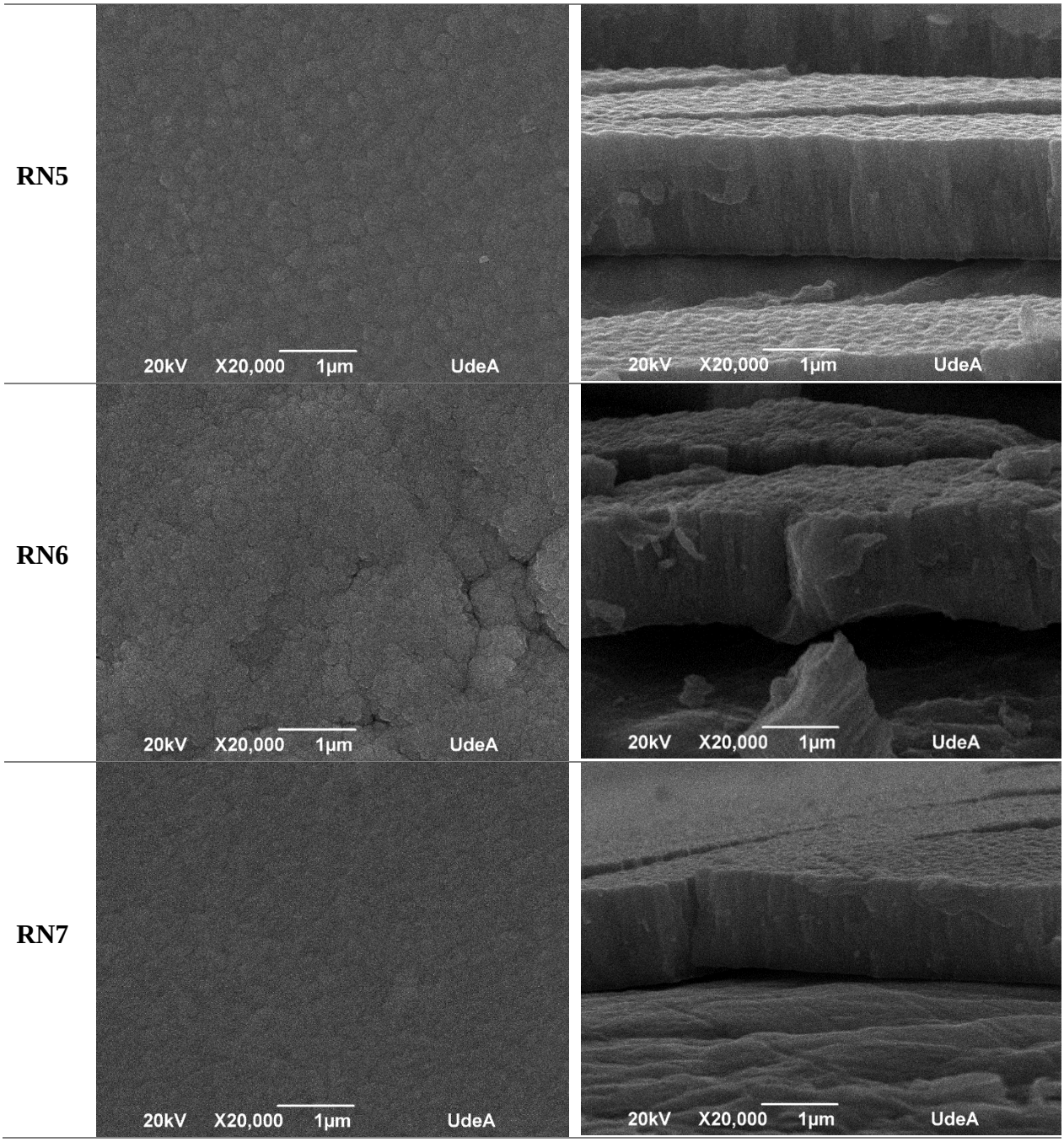


Figura 5. Imágenes SEM superficiales y de la sección transversal de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7.

Las imágenes 3D de los recubrimientos se observan en la **Figura 6** y **Figura 7**, y la rugosidad promedio de los recubrimientos se muestra en la **Tabla 3** y **Tabla 4**. Todos los recubrimientos poseen rugosidades muy bajas. Se puede observar que para ambos sistemas de recubrimientos la rugosidad aumenta con el tamaño de grano, sin embargo, la rugosidad es menor

para los recubrimientos depositados a mayor presión y menor relación de Ar/N_2, los cuales exhiben también un tamaño de grano mucho mayor debido a la mayor movilidad de los adatomos que poseen tiempo suficiente para reorganizarse durante el crecimiento de los recubrimientos, tal como se anotó en la discusión de las figuras SEM.

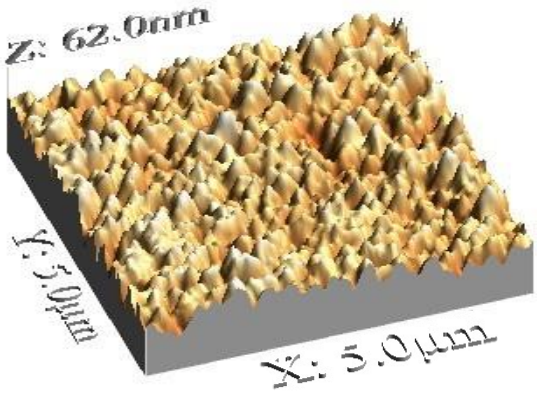
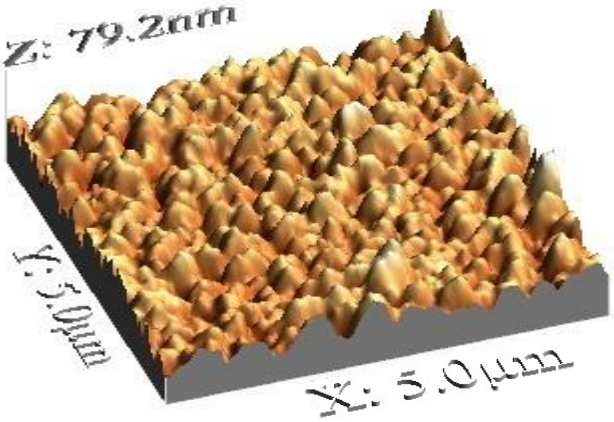
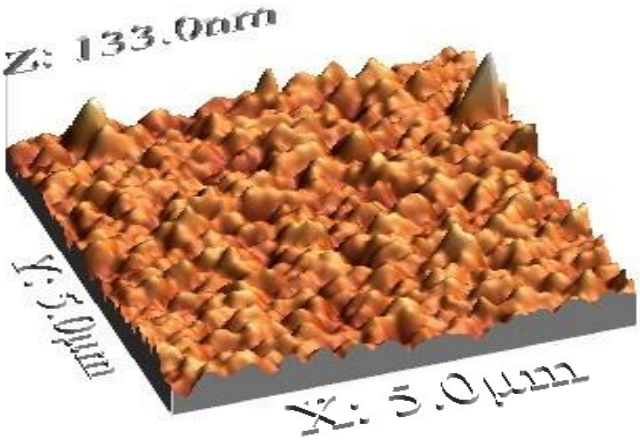
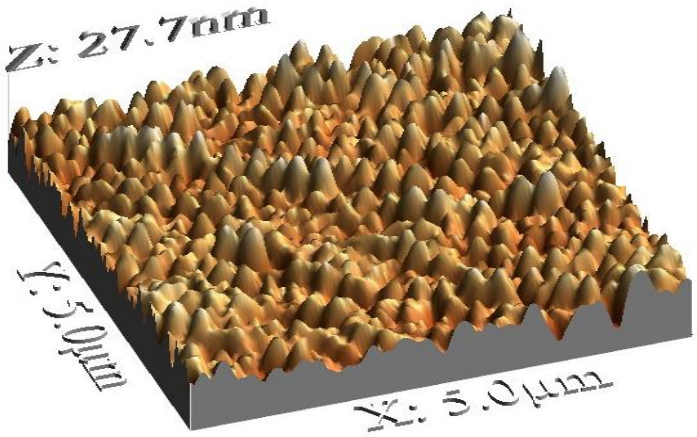
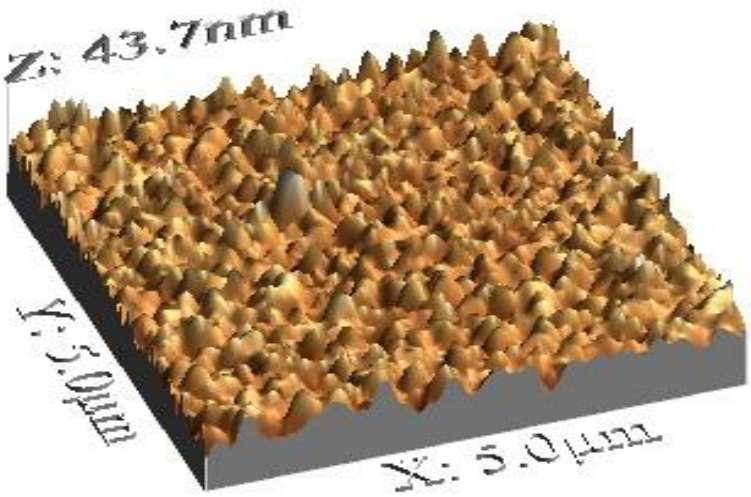
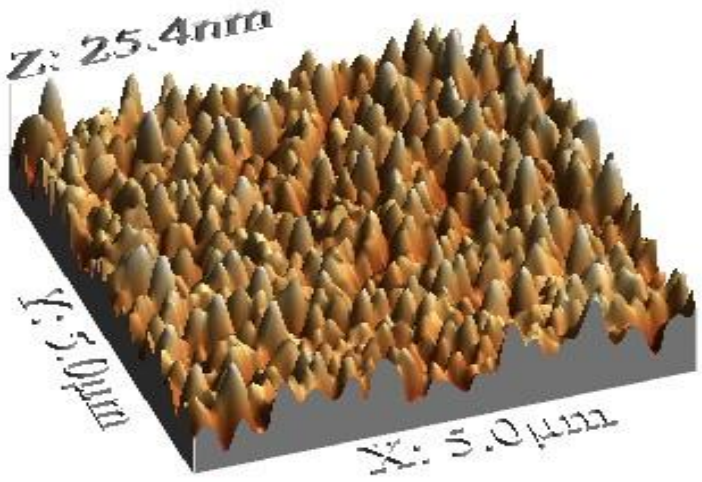
RN1	
RN2	
RN3	

Figura 6. Imágenes AFM de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3.

RN4	
RN5	

RN6



RN7

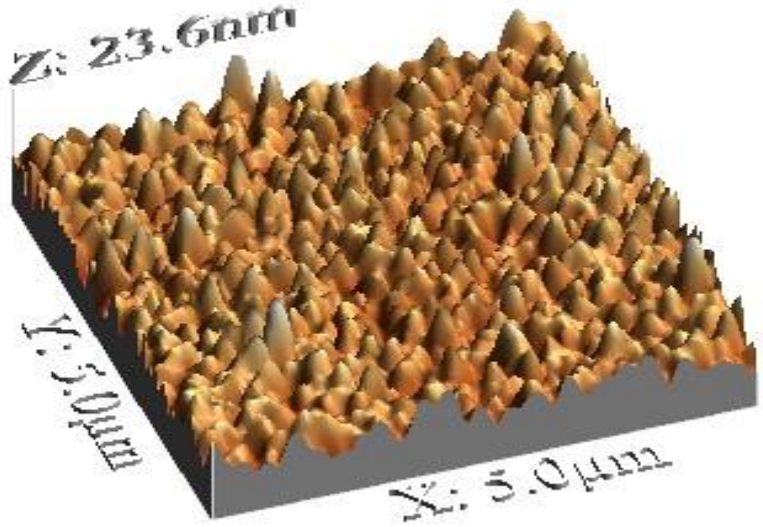


Figura 7. Imágenes AFM de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7.

Tabla 3.
Rugosidades y tamaño de grano de los recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3.

Muestra	Rugosidad promedio (nm)	Tamaño de grano (nm)
RN1	5,965 ± 0,319	13,363 ± 14,734
RN2	6,487 ± 0,239	14,769 ± 12,247
RN3	7,280 ± 0,745	21,342 ± 19,652

Tabla 4.
Rugosidades y tamaño de grano de los recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7.

Muestra	Rugosidad promedio (nm)	Tamaño de grano (nm)
RN4	3,805 ± 0,880	114,246 ± 137,118
RN5	2,745 ± 0,639	61,740 ± 58,768
RN6	2,247 ± 0,758	69,568 ± 51,162
RN7	2,316 ± 0,176	82,849 ± 99,079

C. Análisis microestructural

En la **Figura 8**A se observan los patrones DRX de los recubrimientos de (TiTaZrNb)Nx depositados a la más baja presión ($2x10^{-3}$ mbar) y con el menor flujo de nitrógeno, mientras que en la **Figura 8**B se presentan los espectros de difracción de los recubrimientos depositados a mayor presión ($4x10^{-3}$ mbar) y mayores flujos de nitrógeno. Ambos difractogramas muestran un pico principal común en 41,1° que corresponde al plano (200) de la estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC) de tipo NaCl del (TiTaZrNb)Nx, constituido por una solución solida con los átomos de nitrógeno ocupando las posiciones intersticiales de la estructura. Además, se observa que con el aumento del flujo de nitrógeno aparecen otros picos en los difractogramas, estos picos corresponden a nitruro de titanio, nitruro de zirconio y nitruro de niobio, los cuales adquieren una mayor intensidad para los recubrimientos depositados a mayor presión y flujo de nitrógeno. La formación de nitruros binarios se produce por la saturación de los átomos de nitrógeno en la estructura de la matrix cuya solubilidad depende también de la presión y/o temperatura, entre otros factores. Entre los nitruros que se pueden formar, el nitruro de titanio y nitruro de zirconio son los más estables con la entalpia de formación más negativa [50].

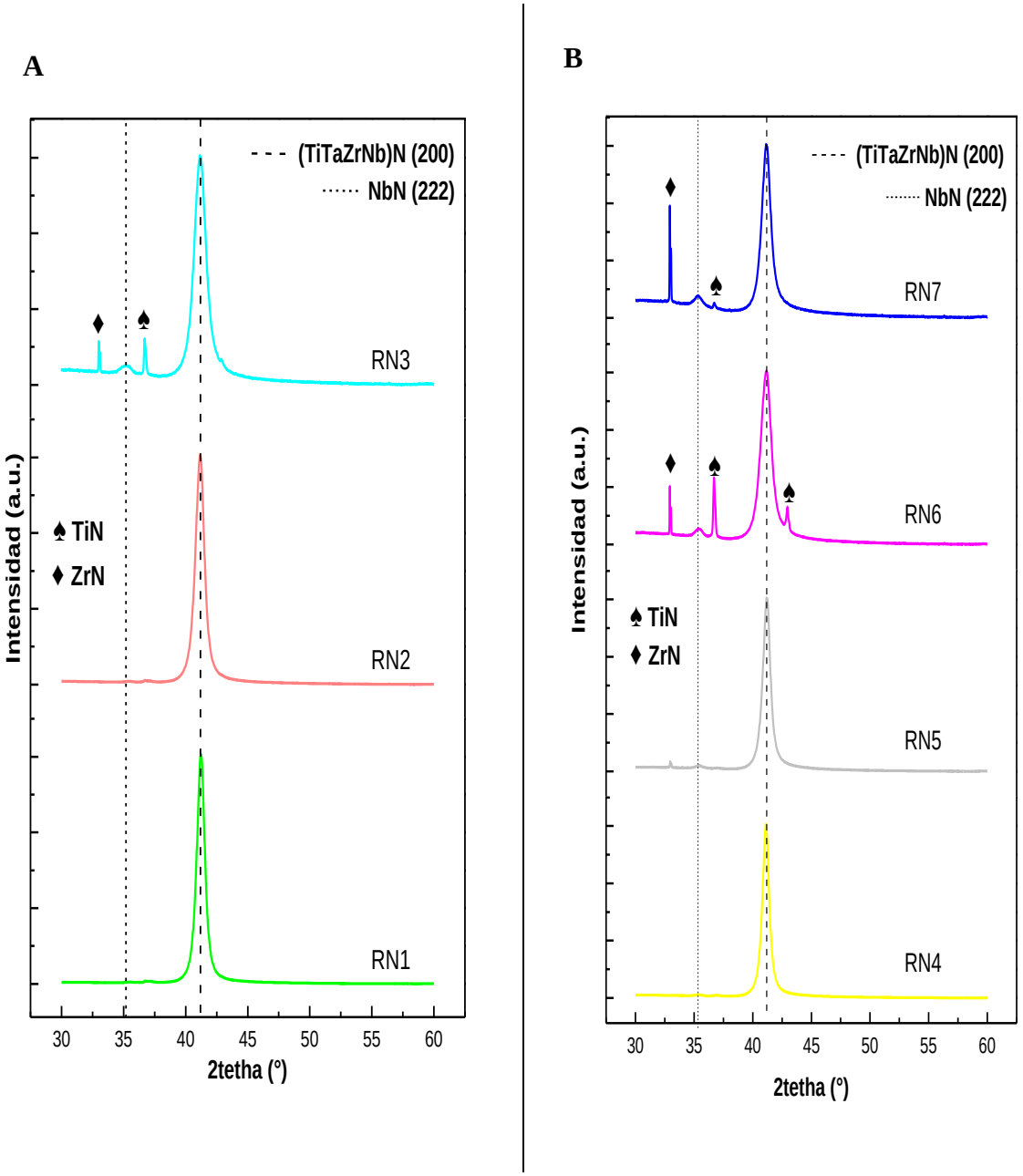


Figura 8. Patrones de difracción de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx, **8A** para los recubrimientos RN1-RN3 y **8B** para los recubrimientos RN4-RN5.

De la **Tabla 5** se aprecia que el tamaño del cristalito disminuye con el aumento del flujo de nitrógeno para RN1-RN3 y también al aumentar la presión, aunque en menor escala. Ya que el tamaño del cristalito sugiere un asocio con el tamaño de grano, podría decirse que éste también disminuye de manera similar para ambos sistemas de recubrimientos. Los valores de la constante de red no tienen grandes variaciones debido a que los radios atómicos de los elementos sustitucionales que componen la aleación de mediana entropía son similares, de tal manera que

estos valores de la constante de red están dentro del rango de los nitruros binarios [39]. La constante de red en el recubrimiento RN7 aumenta, saliendo de la tendencia, lo que podría estar relacionado con la presencia de una mayor cantidad de nitruros binarios en este recubrimiento, en especial por el mayor contenido del nitruro de circonio que tiene una constante de red mayor a los otros nitruros que se pudieron observar en los difractogramas de DRX.

Tabla 5.
Tamaño de cristalito, distancia interplanar y parámetros de red de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx.

Muestra	**FWHM (°)**	**Tamaño de cristalito (nm)**	**Distancia interplanar (200) (Å)**	**Parámetro de red (Å)**
RN1	0,5177	17,1	2,19065	4,38130
RN2	0,5707	15,5	2,18763	4,37526
RN3	0,8266	10,7	2,18763	4,37526
RN4	0,5314	16,2	2,19328	4,38656
RN5	0,6985	12,3	2,19136	4,38272
RN6	0,4320	20,0	2,18888	4,37776
RN7	0,6729	12,8	2,19213	4,38426

En la **Figura 9** se observa la imagen HRTEM del recubrimiento RN2, donde la imagen FFT confirma la coexistencia de las distancias interplanares de los planos (111), (220) y (200) de la estructura cubica centrada en las caras del (TiTaZrNb)N [40]. Además, en la imagen se evidencias tanto zonas cristalinas como zonas amorfas, así como los distintos granos que crecen en diferentes orientaciones, lo que valida que el recubrimiento es policristalino. Por otro lado, las distancias interplanares de los planos confirmados son similares a las distancias interplanares en los mismo planos de los nitruros binarios que ya fueron ratificados por DRX [51][52][53][54].

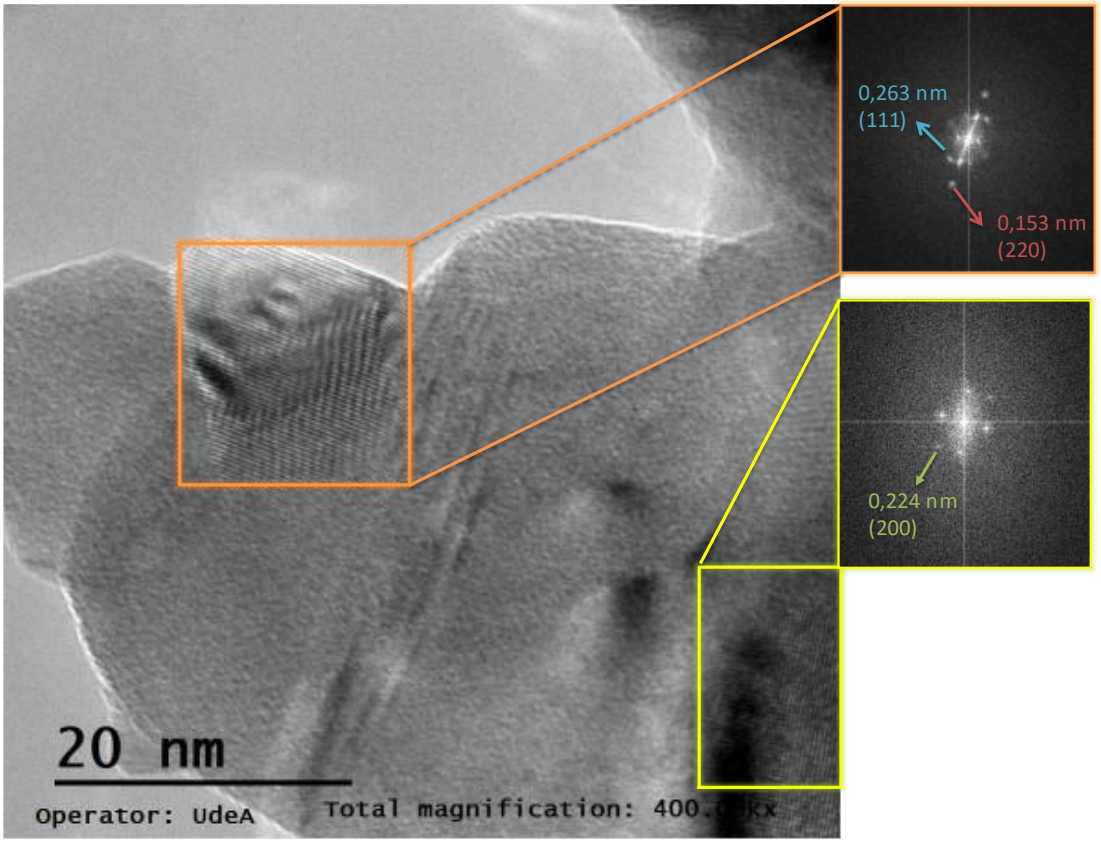


Figura 9. Imagen HRTEM del (TiTaZrNb)Nx para el recubrimiento RN2.

D. Propiedades mecánicas

Los resultados de la microdureza se observan en la **Figura 10**, todos los recubrimientos exhibieron mayor dureza respecto al acero desnudo. Observando el comportamiento de la microdureza de los recubrimientos depositados a menor presión y menor flujo de nitrógeno (RN1-RN3), podemos ver que la dureza aumenta con el incremento del nitrógeno en la solución sólida del (TiTaZrNb)Nx y una posible disminución en el tamaño de grano (el tamaño del cristalito se reduce y este puede estar asociado también al tamaño de grano). La misma tendencia se aprecia en los cuatro recubrimientos depositados a mayor presión y mayor flujo de nitrógeno (menor relación Ar/N_2). Sin embargo, se observa una ligera disminución de la microdureza en ambos casos para los mayores flujos de nitrógeno debido a la formación y precipitación de los nitruros binarios de TiN, ZrN y NbN y que son más acentuados para los recubrimientos depositados a mayor presión y flujo de nitrógeno. De igual manera, la microdureza es mayor para los recubrimientos RN1-RN3

debido principalmente a la mayor densidad de dichos recubrimientos, tal como se discutió en el análisis morfológico de los recubrimientos, y también por el menor tamaño de grano, como se apreció en la **Tabla 3**.

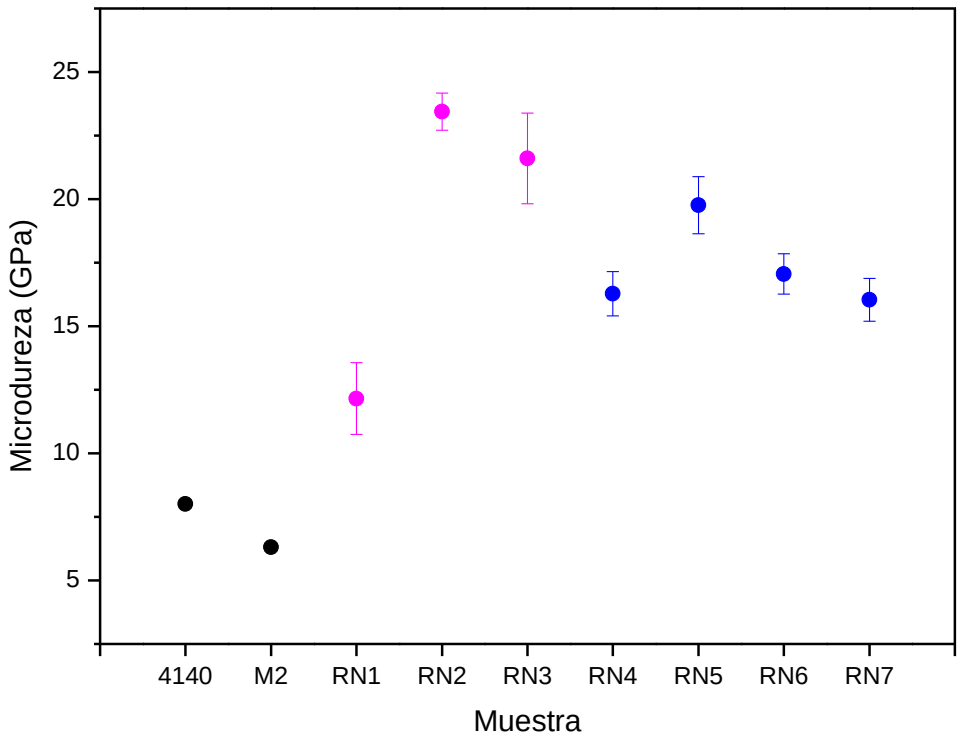
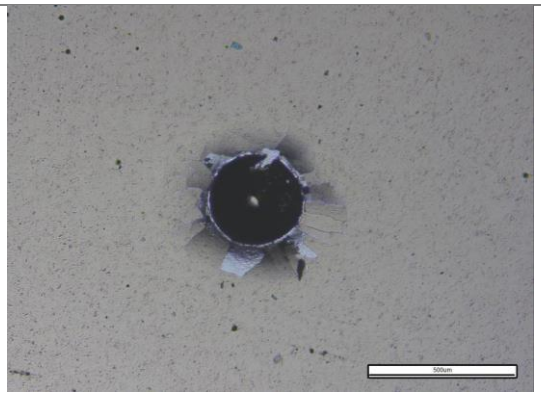
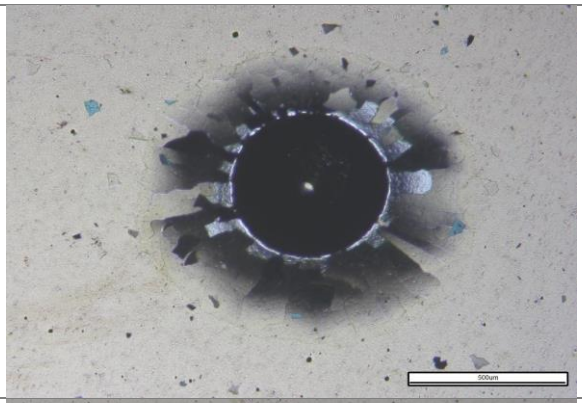
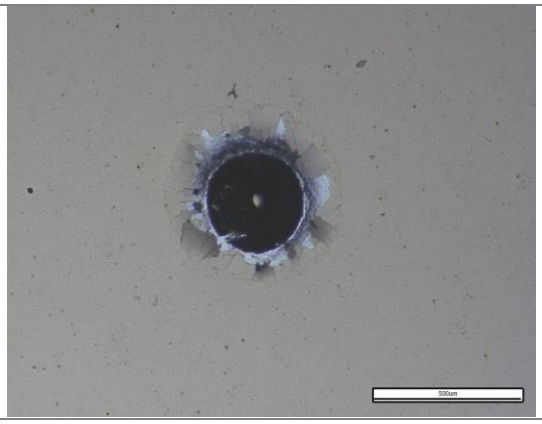
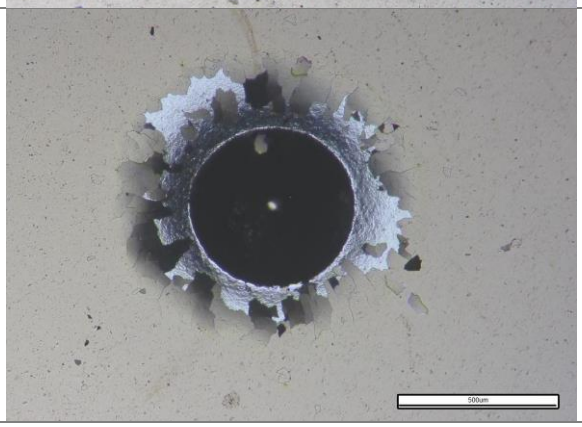


Figura 10. Microdureza de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx.

E. Comportamiento tribológico

En la **Figura 11** se observan las imágenes con las adherencias de los recubrimientos RN1-RN3, determinadas cualitativamente por el método de indentación Rockwell (HRA y HRC), donde se evidencia la deficiente adherencia que presentan estos recubrimientos al sustrato asociado a las altas tensiones residuales producidas en la fabricación de estos. El intento de evaluar el comportamiento tribológico por el método de Calotest fue fallido, para tener una referencia de comparación con los recubrimientos RN4-RN7, debido a la baja adherencia de éstos. Por otro lado, no se logró llevar a cabo la evaluación del desgaste de los recubrimientos RN4-RN7 utilizando el tribómetro de bola sobre disco, ya que se encontraba para el momento defectuoso, por cual se

procedió a evaluar el comportamiento tribológico de estos recubrimientos exclusivamente por el método de Calotest. En la **Figura 12** se aprecia, con excepción del RN7, que los recubrimientos RN4-RN6 exhiben una mejor adherencia que los RN1-RN3. Como fue discutido anteriormente, estos recubrimientos (RN1-RN3) fueron depositados a menor presión y mayor relación Ar/N_2. Un mayor porcentaje volumétrico de argón conduce a una mayor tasa de pulverización del blanco de tal forma que las partículas (átomos e iones) formadoras del recubrimiento adquieren mayor energía cinética durante su recorrido hasta el sustrato debido también al menor recorrido libre por la baja presión de proceso. Estas condiciones conducen a la formación de un recubrimiento más denso, pero también con un nivel de tensiones residuales mayor y que influye negativamente sobre la adherencia de estos recubrimientos al sustrato.

	HRA	**HRC**
RN1		
RN2		

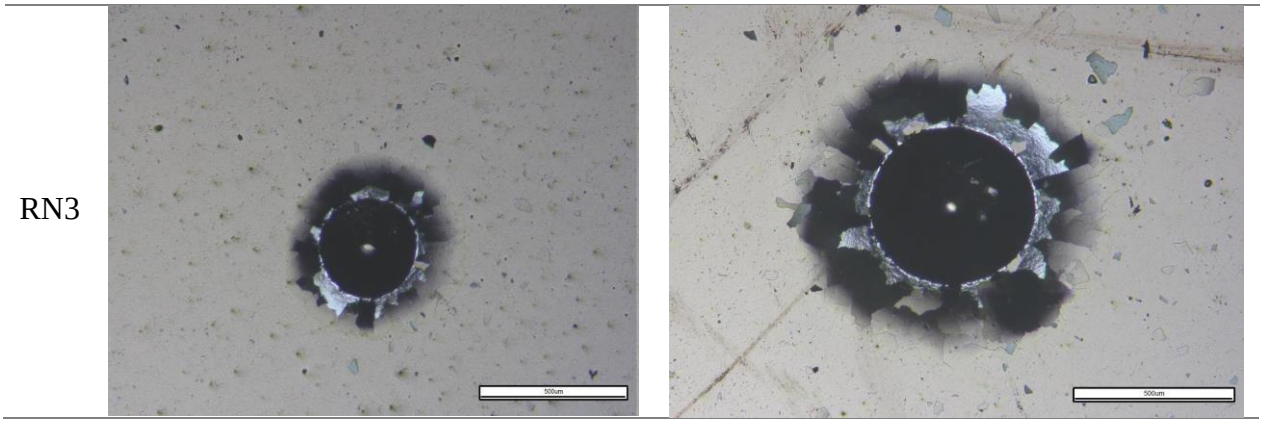
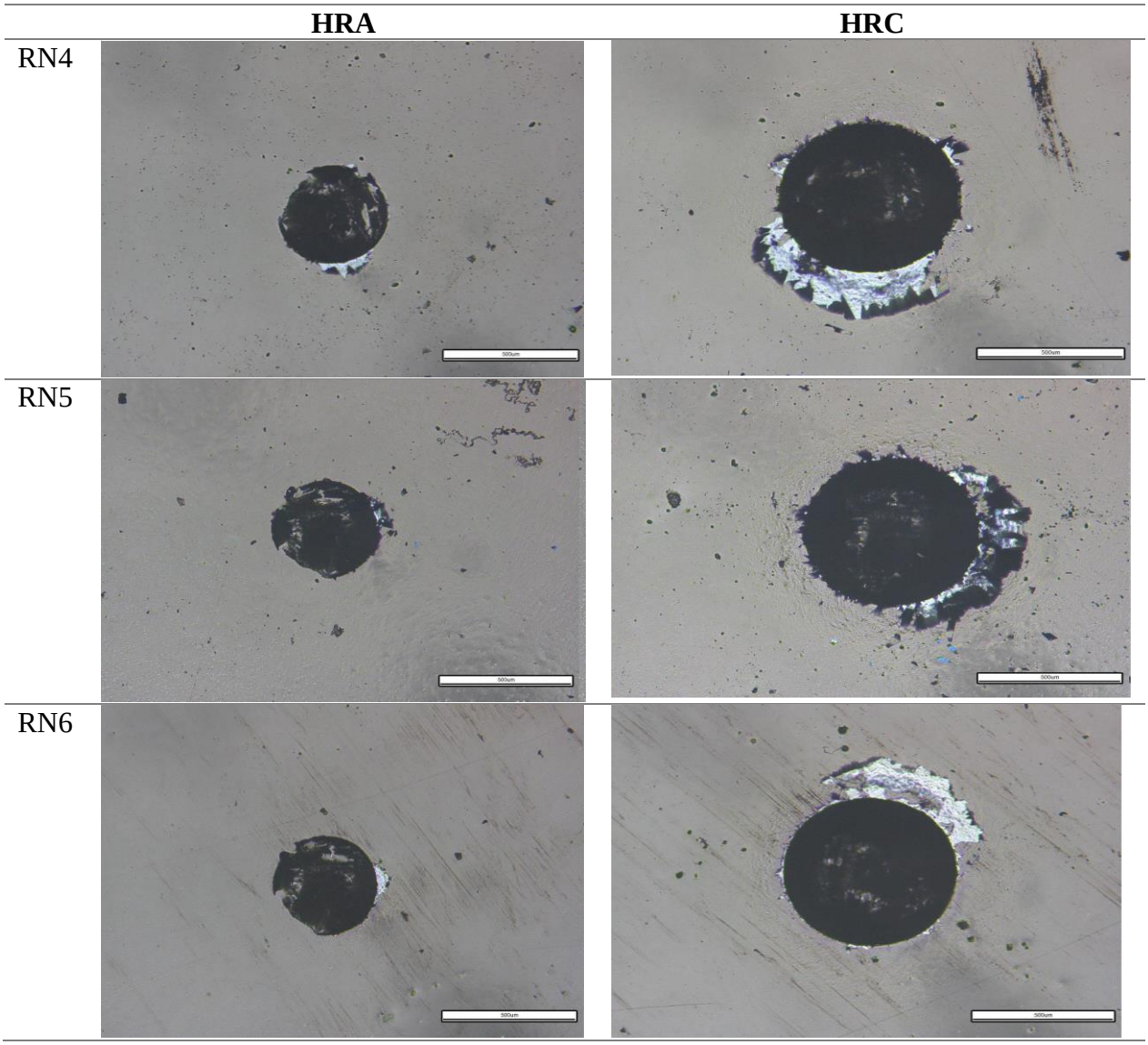


Figura 11. Imágenes de la adherencia de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN1-RN3.



RN7

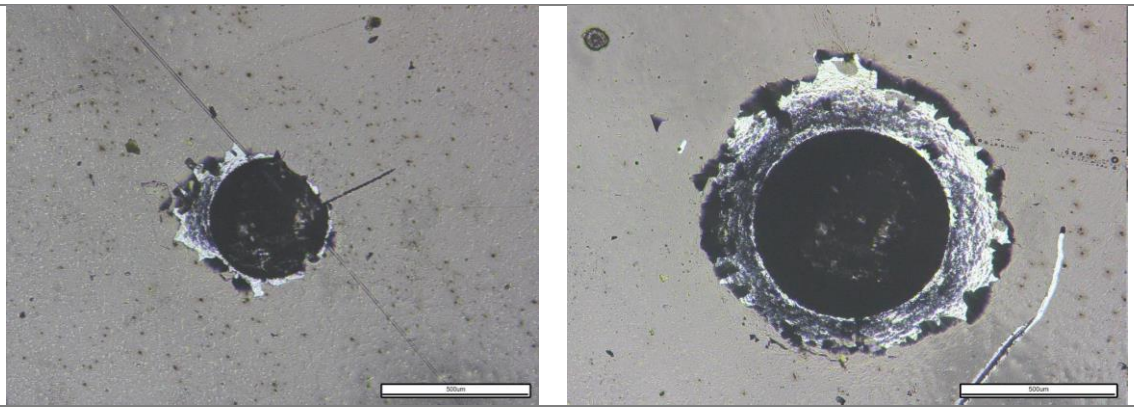


Figura 12. Imágenes de la adherencia de los recubrimientos (TiTaZrNb)Nx correspondientes a RN4-RN7.

En la **Figura 13** se observan el coeficiente de fricción para los recubrimientos RN1-RN3 durante el ensayo en el tribómetro tipo bola sobre disco. El coeficiente de fricción de los recubrimientos RN1 y RN2 es muy similar, mientras que el recubrimiento RN3 presentó un comportamiento inestable durante el ensayo con un coeficiente de fricción mayor y con desprendimiento del recubrimiento. Teniendo en cuenta que éstos tres recubrimientos se depositaron a baja presión y que los adatamos (átomos e iones formadores del recubrimiento) llegan con una mayor energía a la superficie del sustrato, en comparación con los recubrimientos RN4-RN7, es de esperarse que también exhiban un mayor valor de tensiones residuales, y aunque no fueron evaluadas aquí, se sabe que éstas disminuyen la adherencia del recubrimiento al sustrato. Un mayor flujo de nitrógeno y una menor relación de Ar/N_2 conlleva a una mayor incorporación intersticial del nitrógeno a la red cristalina de la matriz de TiTaZrNb aumentando adicionalmente las tensiones residuales, lo que podría estar asociado a la muy baja adherencia del recubrimiento RN3, el cual se desprende casi por completo durante el ensayo tribológico como se evidencia en la **Figura 15**.

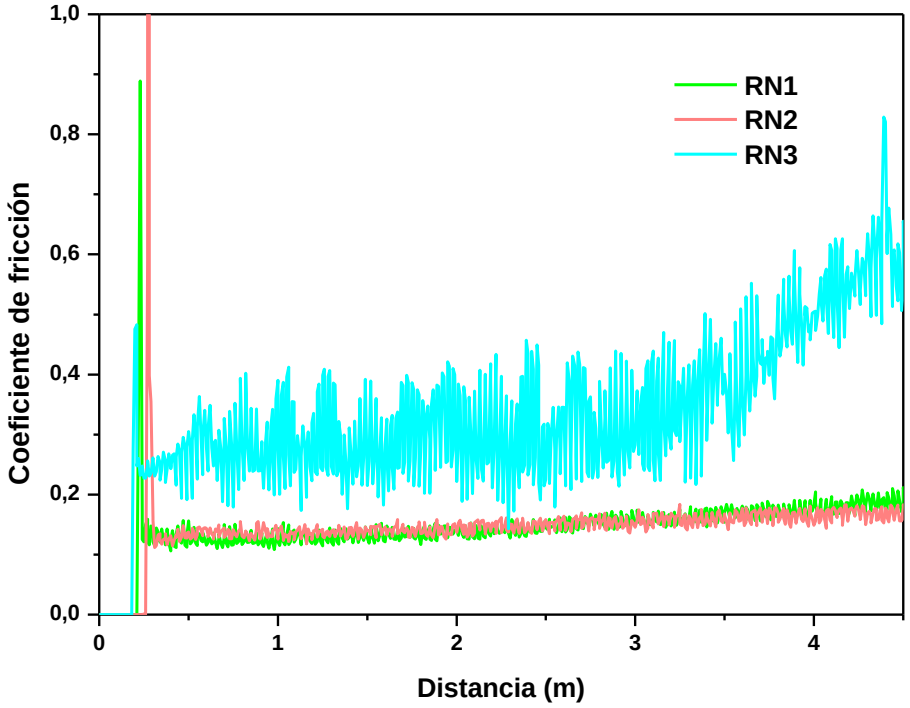


Figura 13. Coeficiente de fricción de los recubrimientos RN1-RN3.

La rugosidad de los recubrimientos es un parámetro de importancia, ya que afecta la fricción y el desgaste del sistema tribológico. De manera general, baja dureza y una alta rugosidad superficial dará como resultado un mayor coeficiente de fricción y una alta tasa de desgaste, debido a que las mayores protuberancias pueden aumentar el área de contacto entre el contracuerpo y la superficie de las muestras, y conducir a un mayor desgaste y a la iniciación de grietas en el recubrimiento que podrían conllevar al desprendimiento de este, para condiciones de deslizamiento en seco [55]. Cabe anotar que los recubrimientos RN1 y RN2 exhibieron un bajo coeficiente de fricción de aproximadamente 0.12, mientras el de RN3 fue de 0.26. Por otro lado, el recubrimiento RN2 con la mayor duereza de 23,4 GPa, mostro también la menor tasa de desgaste, tal como se muestra en la **Figura 14**. El recubrimiento RN3 no es comparable con el resto de los recubrimientos evaluados debido a que presenta una falla por adherencia. Adicionalmente, la tasa de desgaste evaluada para el acero M2 fue de $4{,}6x10^{-6}$ mm^3/Nm, dos órdenes de magnitud mayor que las tasas de desgaste de los recubrimientos RN1 y RN2 evidenciando su factor protector frente al desgaste de dicho acero.

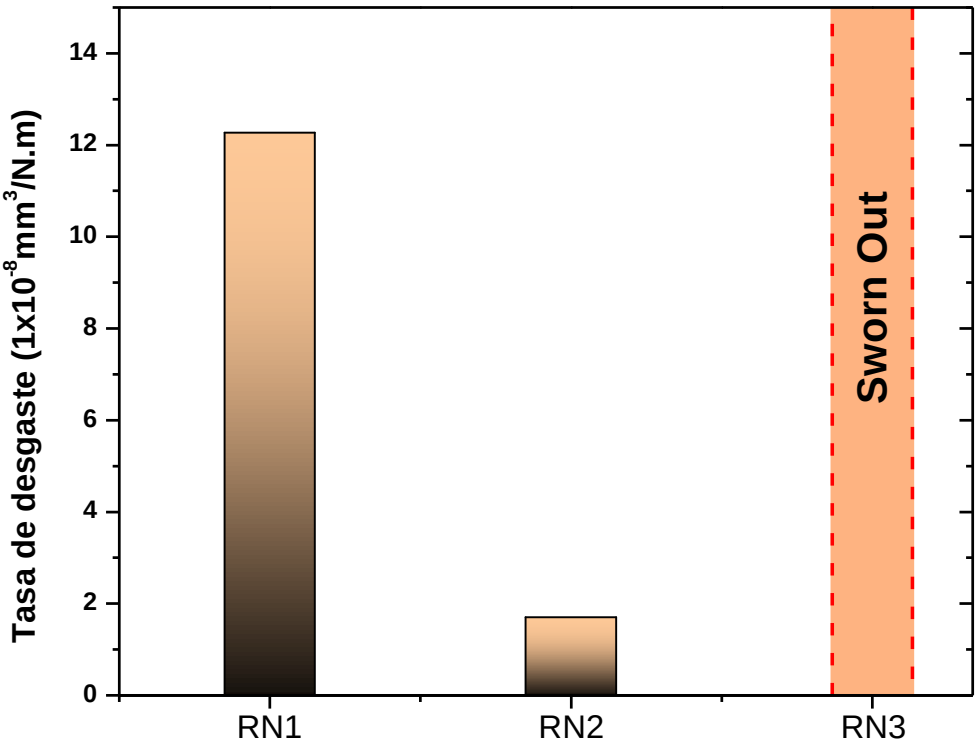
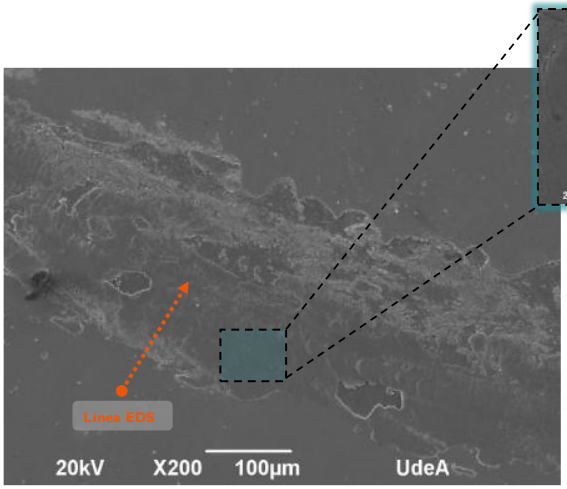


Figura 14. Tasa de desgaste de los recubrimientos RN1-RN3.

En la **Figura 15** se observan las imágenes SEM de las huellas de desgaste de las muestras después del ensayo tribológico. Para la huella de desgaste del recubrimiento RN1 se evidencian desprendimientos, y en las imágenes con mayor aumento se observan microfisuras y desprendimientos características del modo de desgaste combinado abrasivo/adhesivo, mientras que en el contracuerpo de alúmina no se ven desprendimientos significativos. En las mediciones por EDS de línea y de área, se observan mayoritariamente elementos constituyentes de recubrimiento; y en menor cantidad contenidos de hierro proveniente del sustrato de acero, así como la presencia de oxígeno lo que podría indicar oxidación por aumento de la temperatura en la zona de contacto. La huella de desgaste del recubrimiento RN2 presenta una superficie suave, pero a mayores aumentos se logra identificar diminutos desprendimientos y grietas asociadas al modo de desgaste fundamentalmente abrasivo, en el contracuerpo de alúmina no se evidencia desprendimientos significativos. Por otro lado, en el EDS de línea y de área, se evidencian los elementos

constituyentes de recubrimiento de manera constate en toda la línea. Nuevamente, se muestra hierro proveniente del sustrato y oxigeno lo que podría estar relacionado a un modo de desgaste tribo-oxidativo. Los contenidos de hierro y sobre todo del oxígeno son menores que en la muestra RN1, lo cual es acorde a la menor tasa de desgaste del recubrimiento RN2. Por último, se observa la huella de desgaste de RN3 desprendimientos y ranuras mayores, así como una mayor delaminación del recubrimiento del sustrato metálico muy típica del modo de desgaste adhesivo, mientras que en el contra cuerpo de alúmina se evidencia cierto desprendimiento y partes del recubrimiento adherido a su superficie. Adicionalmente, se evidencia en el EDS de línea los elementos constituyentes de recubrimiento, pero con menores contenidos que en las dos muestras anteriores. También se muestra presencia de elementos como cromo, wolframio y hierro constituyentes del sustrato de acero M2; y oxígeno y aluminio del contra cuerpo [56].

RN1





Elementos	% Atómico
O	17.21
Ti	19.45
Fe	5.89
Zr	18.58
Nb	21.46
Ta	17.41

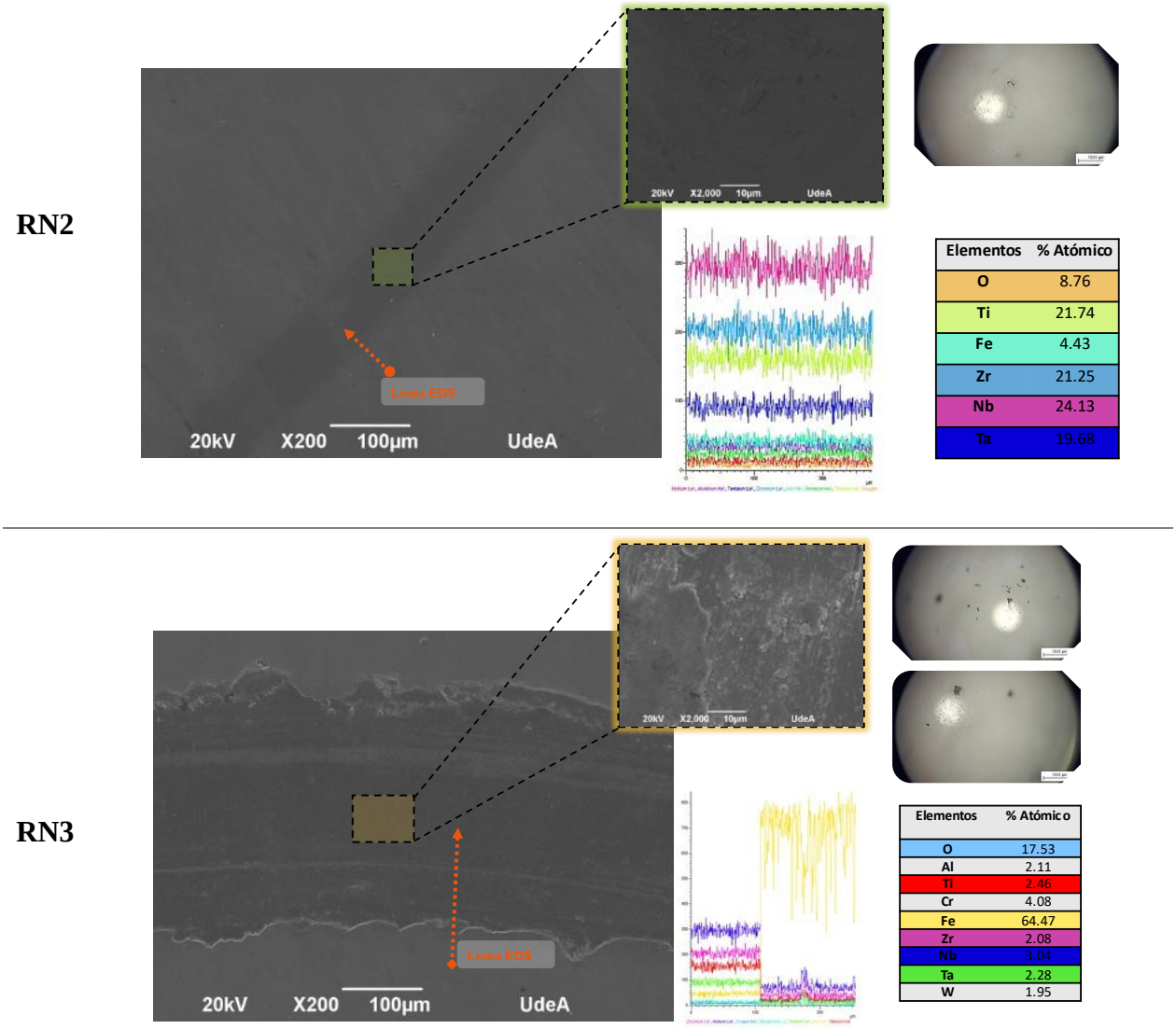


Figura 15. Imágenes SEM de la pista de desgaste, la composición química correspondiente por EDS lineal e imagen con microscopio óptico del contra cuerpo de alúmina de los recubrimientos RN1-RN3.

En la **Figura 16**, se muestra la tasa de desgaste del acero desnudo y de los recubrimientos RN4-RN7 determinada por el método de Calotes, donde se evidencia que todos los recubrimientos evaluados brindan una excelente protección al sustrato debido a que presentan tasas de desgaste hasta tres órdenes de magnitud menor en comparación con la tasa de desgaste del acero desnudo. Los recubrimientos RN5-RN7 presentaron tasas de desgaste muy similares, mientras que en RN2 se evidencia una tasa de desgaste mayor con respecto a los otros recubrimientos, ya que este recubrimiento tiene menor cantidad de nitrógeno y menor dureza. La tasa de desgaste de los

recubrimientos concuerda con los resultados de micro dureza, siendo RN5 el recubrimiento con mayor dureza y menor tasa de desgaste.

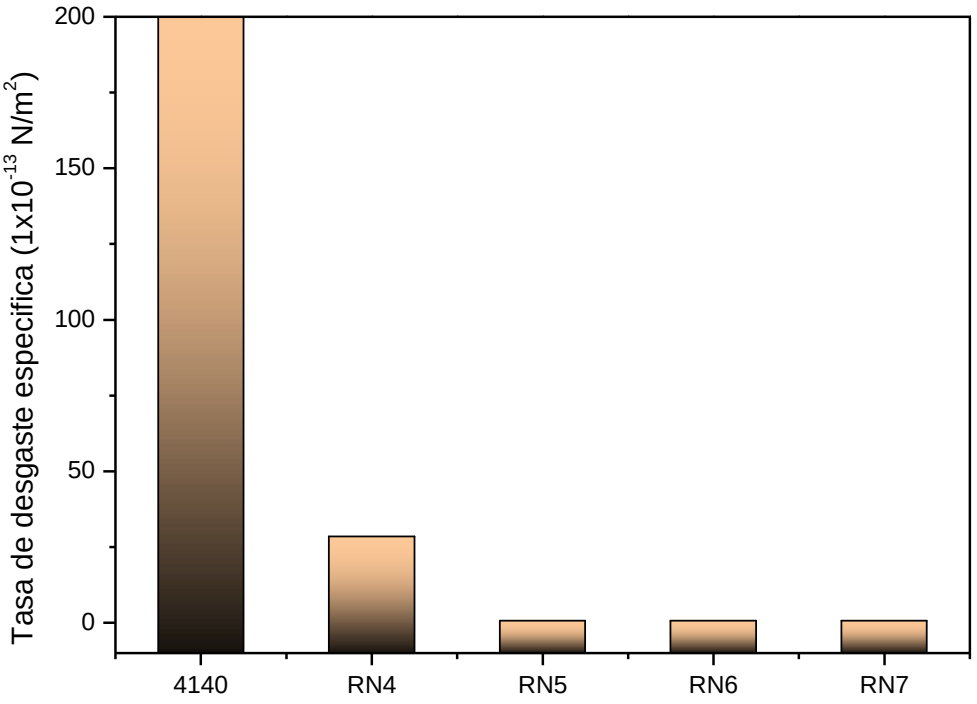
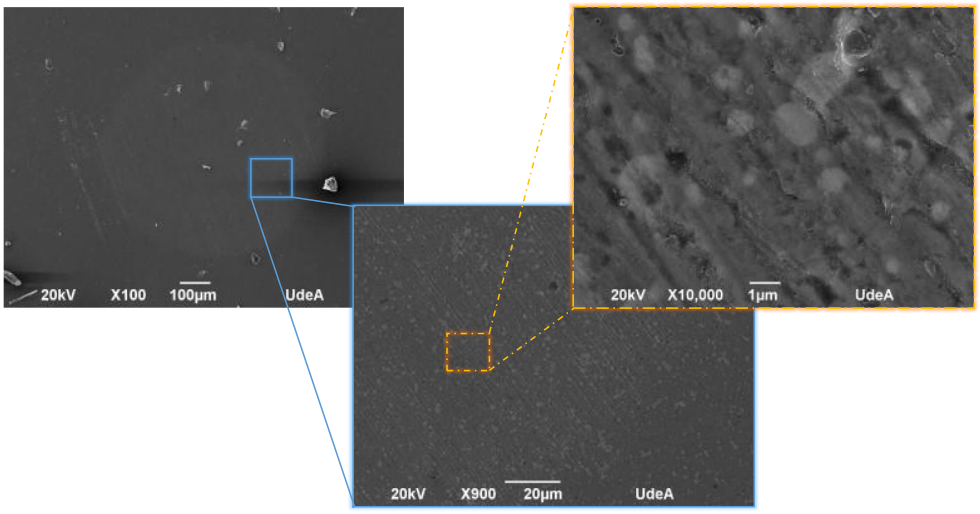


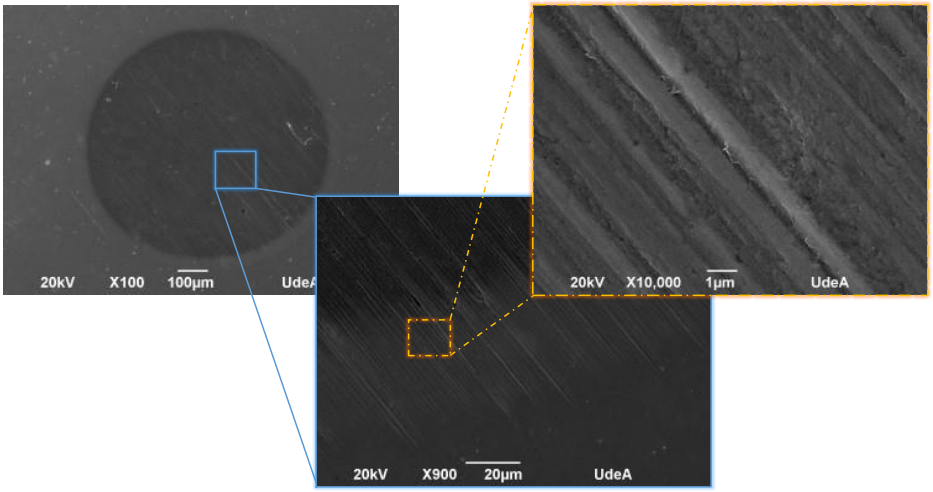
Figura 16. Tasa de desgaste de los recubrimientos RN4-RN7 y del acero 4140.

La **Figura 17** muestra imágenes SEM con diferentes aumentos de las huellas de desgaste encontradas tanto en los recubrimientos como en el acero producido por calotes. En las huellas de desgaste del acero desnudo, se puede observar el sustrato astillado y desprendido. Por otro lado, en las huellas de desgaste de los recubrimientos, se observan dos halos, surcos orientados característicos de las pistas de desgaste provocadas por el deslizamiento de la bola sobre los recubrimientos, a mayores aumentos también se observan en los recubrimientos nano fisuras, propias del modo de desgaste abrasivo. En comparación con las huellas de desgaste de acero, las huellas de los recubrimientos son mucho más suaves, lo que sugiere un desgaste menos agresivo en comparación con el sustrato. Esta observación es consistente con los resultados que se muestran en la **Figura 16**.

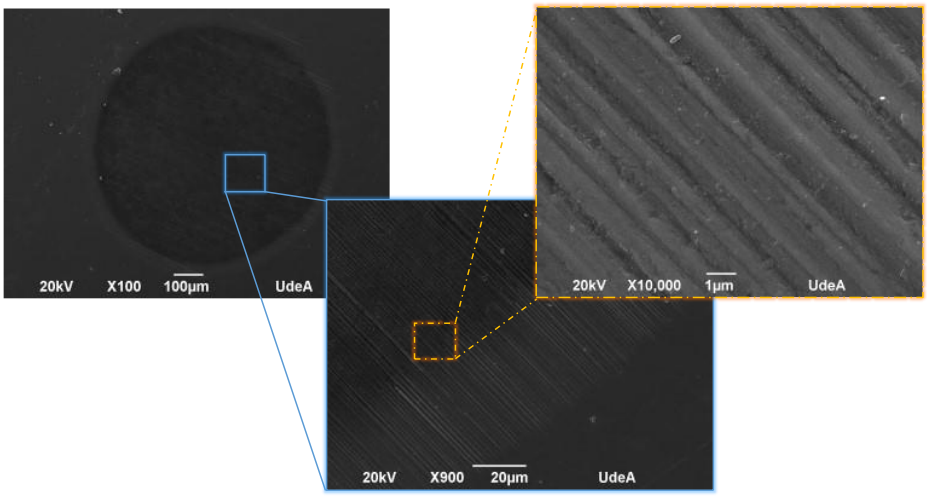
4140


20kV X100 100µm UdeA
20kV X900 20µm UdeA
20kV X10,000 1µm UdeA

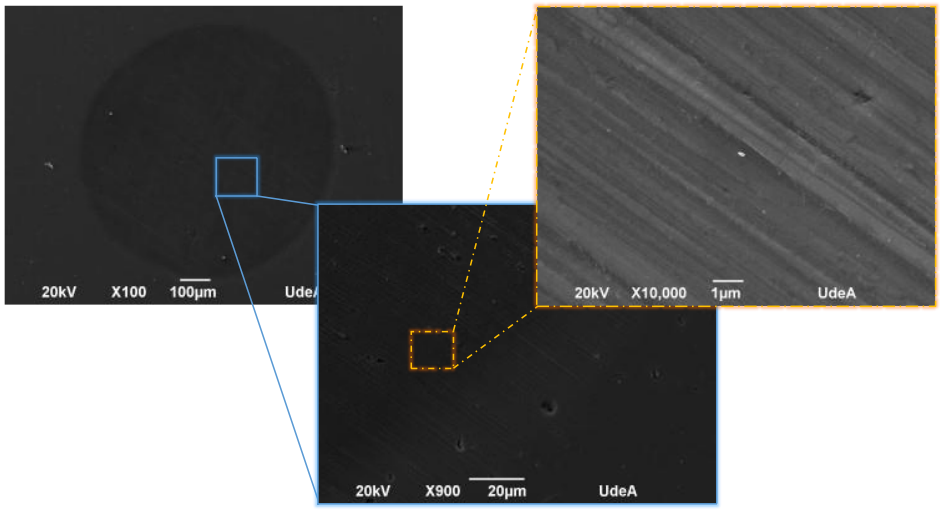
RN4


20kV X100 100µm
20kV X900 20µm UdeA
20kV X10,000 1µm UdeA

RN5


20kV X100 100µm UdeA
20kV X900 20µm UdeA
20kV X10,000 1µm UdeA

RN6


20kV X100 100µm
20kV X900 20µm UdeA
20kV X10,000 1µm UdeA

RN7

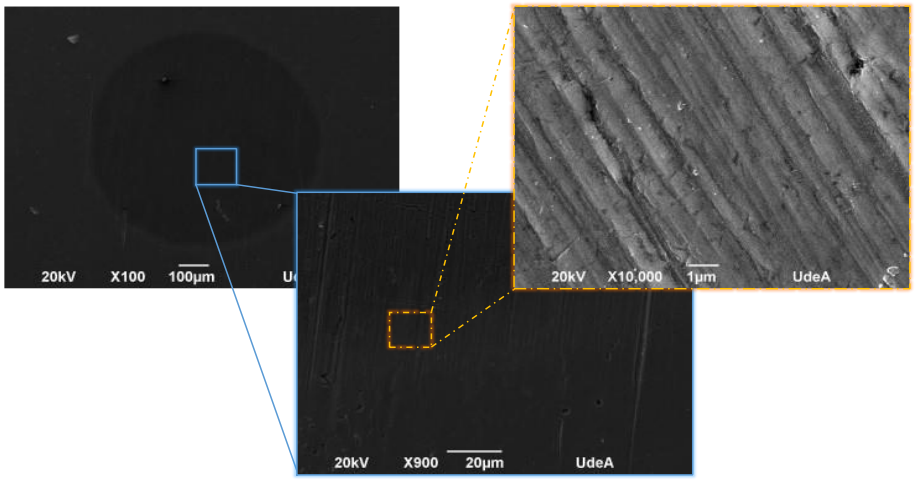


Figura 17. Imágenes SEM a distintos aumentos de las huellas de desgaste en los recubrimientos y acero.

VII. CONCLUSIONES

Los recubrimientos depositados a presiones más bajas exhibieron tasas de deposición más altas debido a un aumento en la energía cinética de los iones de argón responsables de la pulverización del blanco y átomos que forman el recubrimiento. Por otro lado, con un aumento en el flujo de nitrógeno, el contenido del gas responsable de la pulverización disminuyó, lo que resultó en una disminución de las tasas de deposición y el envenenamiento del blanco.

Todos los recubrimientos mostraron una morfología de coliflor con un crecimiento columnar denso. Los recubrimientos RN1, RN2 y RN3 fueron más densos debido a la mayor energía de los adatamos y a la tasa de deposición más alta, mientras que los recubrimientos RN4, RN5, RN6 y RN7 exhibieron una estructura columnar menos densa como resultado de una disminución en la energía cinética de los iones y átomos que formaron el recubrimiento, y tasas de deposición más bajas. Los últimos recubrimientos depositados a mayor presión exhibieron una rugosidad menor y tamaño de grano superior debido fundamentalmente a la mayor movilidad de los adatamos.

Todos los recubrimientos tenían una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) del tipo NaCl, correspondiente a una solución sólida con átomos de nitrógeno en los sitios intersticiales de la estructura, con crecimiento preferencial en el plano (200). Con un aumento en la presión y flujo de nitrógeno, se formaron nitruros binarios como el nitruro de titanio, el nitruro de circonio y el nitruro de niobio, que se insinuaron con mayor intensidad en los recubrimientos crecidos a mayor presión y flujos de nitrógeno. El tamaño del cristalito disminuyó con un aumento en el flujo de nitrógeno y la presión para los recubrimientos RN1-RN3. Los resultados del TEM confirmaron la formación de nitruros binarios acordes con sus respectivas distancias interplanares de los planos de difracción (200), (100) y (220), así como la presencia de zonas amorfas en la estructura del recubrimiento, que muy posiblemente influyeron su comportamiento mecánico y tribológico.

Todos los recubrimientos exhibieron mayor dureza en comparación con el acero desnudo. La dureza aumentó con una disminución de la presión debido a la mayor densidad de los

recubrimientos. La dureza también aumentó con el flujo de nitrógeno por la mayor ocupación de intersticios en la estructura de la solución sólida, pero a flujos de nitrógeno muy altos, hubo una disminución en los valores de dureza debido muy probablemente a la formación y precipitación de nitruros binarios.

Para los recubrimientos depositados con menor presión, RN1 y RN2, se obtuvieron coeficientes de fricción similares, mientras que RN3 tuvo un comportamiento inestable y presentó falla por adherencia. La tasa de desgaste de estos recubrimientos fue menor que la del sustrato desnudo, mostrando el RN2 el mejor comportamiento tribológico debido a su baja tasa de desgaste, alta dureza y modo de desgaste abrasivo. Por otro lado, en los recubrimientos sintetizados a mayor presión y evaluados por el método de Calotest brindaron una mayor protección contra el desgaste en relación con el sustrato desnudo, y el RN5 tuvo las tasas de desgaste más bajas y la dureza más alta.

VIII. RECOMENDACIONES

Se sugiere que se lleve a cabo un estudio más detallado, minucioso y exhaustivo de la influencia de la presión y del voltaje bias sobre las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas, haciendo mucho énfasis en la calidad de su adherencia al sustrato.

REFERENCIAS

[1] O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle, and C. Woodward, "Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1038/ncomms7529.

[2] D. B. Miracle and O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

[3] M. Gao, J.-W. Yeh, and P. Liaw, *High-entropy alloys: fundamentals and applications.* Switzerland and New York: Springer International Publishing, 2016.

[4] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

[5] W. Li, P. Liu, and P. K. Liaw, "Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review," *Mater. Res. Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 199–229, 2018, doi: 10.1080/21663831.2018.1434248.

[6] J. W. Yeh *et al.*, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.

[7] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. October 2013, pp. 1–93, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

[8] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, "Refractory high-entropy alloys," *Intermetallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1758–1765, 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.

[9] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

[10] M. H. Tsai and J. W. Yeh, "High-entropy alloys: A critical review," *Mater. Res. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 107–123, 2014, doi: 10.1080/21663831.2014.912690.

[11] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E. P. George, "Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 2628–

2638, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.01.042.

[12] Y. Hsu, W. Chiang, and J. Wu, “Corrosion behavior of FeCoNiCrCu x high-entropy alloys in 3 . 5 % sodium chloride solution,” vol. 92, pp. 112–117, 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.01.001.

[13] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, and D. Catoor, “A fracture resistant high-entropy alloy for cryogenic applications,” *Science (80-.).*, vol. 345, no. 6201, pp. 1153–1158, 2014.

[14] S. T. Chen *et al.*, “Microstructure and properties of age-hardenable AlxCrFe1.5MnNi0.5 alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 21–22, pp. 5818–5825, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.05.052.

[15] Z. Tang, T. Yuan, C. W. Tsai, J. W. Yeh, C. D. Lundin, and P. K. Liaw, “Fatigue behavior of a wrought Al0.5CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy,” *Acta Mater.*, vol. 99, pp. 247–258, 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.07.004.

[16] X. H. Yan, J. S. Li, W. R. Zhang, and Y. Zhang, “A brief review of high-entropy films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 12–19, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.078.

[17] W. J. Shen, M. H. Tsai, and J. W. Yeh, “Machining performance of sputter-deposited (Al 0.34 Cr 0.22 Nb 0.11 Si 0.11 Ti 0.22) 50 N 50 high-entropy nitride coatings,” *Coatings*, vol. 5, no. 3, pp. 312–325, 2015, doi: 10.3390/coatings5030312.

[18] C. Z. Yao *et al.*, “Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 28, pp. 8359–8365, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.06.036.

[19] D. Liu, J. B. Cheng, and H. Ling, “Electrochemical behaviours of (NiCoFeCrCu)95B5 high entropy alloy coatings,” *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 31, no. 10, pp. 1159–1164, 2015, doi: 10.1179/1743284714Y.0000000739.

[20] J. W. Yeh, “Recent progress in high-entropy alloys,” *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 633–648, 2006, doi: 10.3166/acsm.31.633-648.

[21] C. Hsu, J. Yeh, S. Chen, and T. Shun, “Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl,” *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 5, pp. 1465–1469, 2004.

[22] T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, and M. S. Wong, “Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, no. 1-3 SPEC.ISS., pp. 193–200, 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.023.

[23] B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, *High-entropy Alloys*. Elsevier, 2004.

[24] O. N. Senkov, S. V. Senkova, and C. Woodward, "Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys," *Acta Mater.*, vol. 68, pp. 214–228, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.029.

[25] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev, and M. A. Tikhonovsky, "Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy," *Mater. Lett.*, vol. 142, pp. 153–155, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.11.162.

[26] C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, and W. Cao, "Computational thermodynamics aided high-entropy alloy design," *Jom*, vol. 64, no. 7, pp. 839–845, 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0365-6.

[27] N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, vol. 1. Pergamon, 1998.

[28] S. Paskvale Mentor and dr Peter Panjan, "UNIVERSITY OF LJUBLJANA FACULTY OF MATHEMATICS AND PHYSICS Properties of PVD hard coatings," pp. 1–18.

[29] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, and G. Pinto, "Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement andmarket trend demands," *Coatings*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/COATINGS8110402.

[30] D. J. M. ALBELLA, "Bombardeo Catódico," *De, Prep. Y Caracter. Delgadas, Recubrimientos Y Laminas*, pp. 1–19, 2008.

[31] Z. C. Chang, S. C. Liang, S. Han, Y. K. Chen, and F. S. Shieu, "Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 16, pp. 2504–2509, 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.05.039.

[32] S. C. Liang *et al.*, "Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf)N coatings by reactive magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 1, pp. 399–403, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.006.

[33] P. K. Huang and J. W. Yeh, "Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 11, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/11/115401.

[34] W. J. Shen, M. H. Tsai, Y. S. Chang, and J. W. Yeh, "Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al 1.5CrNb 0.5Si 0.5Ti)N x coatings," *Thin Solid*

Films, vol. 520, no. 19, pp. 6183–6188, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.06.002.

[35] P. K. Huang and J. W. Yeh, "Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 1, pp. 180–184, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.06.020.

[36] W. Sheng, X. Yang, C. Wang, and Y. Zhang, "Nano-crystallization of high-entropy amorphous NbTiAlSiWx Ny films prepared by magnetron sputtering," *Entropy*, vol. 18, no. 6, 2016, doi: 10.3390/e18060226.

[37] M. El Garah, S. Achache, A. Michau, F. Schuster, and F. Sanchette, "Structural and mechanical properties of AlTiTaZr(–N) medium entropy films (MEF) obtained by DC magnetron sputtering in dynamic mode," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 396, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125941.

[38] B. S. Lou, C. J. Wang, Y. Y. Chen, S. B. Hung, Y. C. Lin, and J. W. Lee, "Phase, mechanical property and corrosion resistance evaluation of W-Nb-Ta-Ti and W-Nb-Ta-Ti-N medium entropy alloy thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 442, no. March, p. 128339, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128339.

[39] R. Shu *et al.*, "Effect of nitrogen content on microstructure and corrosion resistance of sputter-deposited multicomponent (TiNbZrTa)Nx films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 404, no. October, p. 126485, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126485.

[40] R. Shu *et al.*, "Microstructure and mechanical, electrical, and electrochemical properties of sputter-deposited multicomponent (TiNbZrTa)Nx coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 389, no. March, p. 125651, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125651.

[41] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, "Review of Scientific Instruments 78." 2007.

[42] G. G. Stoney and P. R. S. L. A, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, 1909, doi: 10.1098/rspa.1909.0021.

[43] ASTM G99, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus," *ASTM Int.*, vol. 14, no. 2016, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1520/G0099-17.Copyright.

[44] K. L. Rutherford and I. M. Hutchings, "A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 231–239, 1996,

doi: 10.1016/0257-8972(95)02461-1.

[45] M. Arif and C. Eisenmenger-Sittner, “In situ assessment of target poisoning evolution in magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, pp. 345–352, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.047.

[46] W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, “Control of reactive sputtering processes,” *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 1–17, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.022.

[47] F. Paschen, “Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz,” *Ann. Phys.*, vol. 273, no. 5, pp. 69–96, 1889, doi: 10.1002/andp.18892730505.

[48] T. Ono, T. Kenmotsu, and T. Muramoto, *Simulation of the Sputtering Process*, vol. 109. 2008.

[49] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, “Microstructural evolution during film growth,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, 2003, doi: 10.1116/1.1601610.

[50] A. D. Mah and N. L. Gellert, “Heats of Formation of Niobium Nitride, Tantalum Nitride and Zirconium Nitride from Combustion Calorimetry,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 14, pp. 3261–3263, 1956, doi: 10.1021/ja01595a007.

[51] E. Conforto and D. Caillard, “A fast method for determining favourable orientation relationships and interface planes: Application to titanium-titanium hydrides transformations,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 3, pp. 785–798, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.06.061.

[52] M. D. Serna-Manrique, D. Escobar-Rincón, S. Ospina-Arroyave, D. A. Pineda-Hernández, Y. P. García-Gallego, and E. Restrepo-Parra, “Growth Mechanisms of TaN Thin Films Produced by DC Magnetron Sputtering on 304 Steel Substrates and Their Influence on the Corrosion Resistance,” *Coatings*, vol. 12, no. 7, 2022, doi: 10.3390/coatings12070979.

[53] M. Guziewicz *et al.*, “Structural analysis of epitaxial NbTiN films,” *Electron Technol. Conf. 2013*, vol. 8902, no. June 2016, p. 89022S, 2013, doi: 10.1117/12.2031303.

[54] Q. N. Meng, M. Wen, C. Q. Qu, C. Q. Hu, and W. T. Zheng, “Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 8–9, pp. 2865–2870, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.060.

[55] P. Harlin, P. Carlsson, U. Bexell, and M. Olsson, “Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 7 SPEC. ISS., pp. 4253–4259, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.103.

[56] R. A. García-León *et al.*, “Dry sliding wear test on borided AISI 316L stainless steel under ball-on-flat configuration: A statistical analysis,” *Tribol. Int.*, vol. 157, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2021.106885.