



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TANTALIO EN
RECUBRIMIENTOS DE TITANIO DEPOSITADOS VÍA
MAGNETRON SPUTTERING

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

AGUSTÍN RUIZ RAMÍREZ

TUTORA

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

Instituto de Investigaciones en Materiales



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: JOSE GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA**
VOCAL: **Profesor: IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS**
SECRETARIO: **Profesor: SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA**
1er. SUPLENTE: **Profesor: GERARDO SANJUAN SANJUAN**
2° SUPLENTE: **Profesor: DIEGO ENRIQUE GONZÁLEZ GONZÁLEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Instituto de Investigaciones En
Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema: Sandra Elizabeth Rodil Posada

Supervisor técnico: Roberto Mirabal Rojas

Sustentante: Agustín Ruiz Ramírez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por recibirme durante mi desarrollo académico. De igual forma al Instituto de Investigación en Materiales por abrirme las puertas de sus instalaciones para llevar a cabo este trabajo de tesis.

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada (251279) y a los proyectos DGAPA-PAPIIT “IN100116” por el financiamiento para la realización de este proyecto.

Por otra parte, otorgo un agradecimiento especial al Taller de Ciencia para Jóvenes del Centro de Geociencias UNAM, apoyado por el proyecto PAPIME-PE10340, ya que fue un gran motivador para mi elección estudiar una carrera de índole científico.

ÍNDICE

RESUMEN	7
1. Introducción y Objetivos	8
2. Marco Teórico	10
2.1 El Titanio: Material del Futuro	10
2.1.1 Propiedades básicas y estructura cristalina	10
2.1.2 Propiedades mecánicas	11
2.1.3 Diagramas de fase: Efecto de los elementos aleantes.....	12
2.1.4 Transformaciones de Fase: Al equilibrio (Nucleación y Crecimiento) y martensítica.....	14
2.1.5 Mecanismos de endurecimiento.....	16
2.1.6 Oxidación y corrosión.....	18
2.2 Características y aplicaciones de las aleaciones Ti- Ta	19
2.3 Preparación de películas delgadas y recubrimientos vía Magnetron Sputtering.....	20
2.3.1 ¿Qué es una película delgada?.....	20
2.3.2 Magnetron Sputtering (Pulverización catódica)	21
2.3.3 Parámetros principales en el depósito por Sputtering.....	24
2.3.4 Ventajas y desventajas del depósito de películas vía Magnetron Sputtering	26
2.4 Técnicas de caracterización de películas delgadas y recubrimientos	26
2.4.1 Perfilometría	26
2.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	27
2.4.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	28
2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	30
2.4.5 Microindentación: Ensayo de dureza Vickers	32
2.4.6 Nanoindentación	33
2.4.7 Ensayo de adherencia por rayado (Scratch).....	34
2.4.8 Determinación de la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel ..	35
3. Procedimiento experimental.....	38
3.1 Preparación de los recubrimientos.....	38
3.1.1 Generalidades de la metodología de depósito de los recubrimientos	38
3.1.2 Determinación de los tiempos de depósito.	41
3.1.3 Depósito de películas de estudio.....	43

3.2	Caracterización de los recubrimientos.....	44
3.2.1	Medición del espesor de los recubrimientos.....	44
3.2.2	Determinación de la composición y estructura cristalina de los recubrimientos.....	44
3.2.3	Determinación de la dureza y el módulo de Young mediante Nanoindentación.....	45
3.2.4	Generación de la fractura del recubrimiento mediante Microindentación.....	45
3.2.5	Observación en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	45
3.2.6	Evaluación de la adherencia del recubrimiento: Ensayo Scratch.....	46
3.2.7	Trazado de curvas potenciodinámicas de polarización.....	46
4.	RESULTADOS	48
4.1	Espesores de los recubrimientos preparados.....	48
4.2	Determinación de la composición química mediante XPS.....	48
4.3	Estructura cristalina mediante DRX en Bragg-Brentano.....	50
4.4	Evaluación de la morfología superficial mediante MEB.....	53
4.5	Propiedades mecánicas.....	56
4.5.1	Dureza y módulo elástico obtenidos en Nanoindentación.....	56
4.5.2	Resistencia a la fractura mediante la aplicación de Microindentación y MEB.....	58
4.6	Evaluación de la adherencia de los recubrimientos mediante ensayo de rayado (scratch).....	61
4.7	Determinación de la resistencia a la corrosión.....	65
5.	Discusión de resultados	69
6.	Conclusiones.....	75
7.	Referencias bibliográficas	76
8.	Apéndice: Atlas de huellas de ensayo de rayado.....	78

RESUMEN

Por su alta resistencia mecánica, baja densidad y excelente resistencia a la corrosión, el titanio es un material muy atractivo para ser usado en diferentes aplicaciones. Un ejemplo son las aleaciones Ti-Ta, materiales que podrían ser utilizados en la ingeniería biomédica debido a su bajo módulo de elasticidad y a su elevada relación resistencia-módulo elástico con respecto a otros materiales empleados en esta área. Estas propiedades se maximizan en la aleaciones que contienen la fase β -Ti, siendo la adición de Ta como soluto conveniente ya que, de acuerdo al diagrama de fases al equilibrio, este elemento actúa como estabilizador de esta fase β a bajas temperaturas. Sin embargo, su estudio como recubrimiento ha sido poco desarrollado.

En este protocolo de investigación, se desea observar el efecto de la adición de Ta en recubrimientos de Ti depositados por una técnica de vapor físico asistida por plasmas; evaporación o pulverización catódica, conocida como *magnetron sputtering* de su denominación en inglés. Se depositaron 5 recubrimientos con diferentes concentraciones de Ta, a los cuales se les caracterizó estructuralmente y químicamente mediante difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. De igual forma, se evalúan sus propiedades mecánicas de dureza, módulo elástico, resistencia a la fractura y adherencia por medio de pruebas como la nanoindentación y el ensayo de rayado (scratch). Finalmente se observa su morfología por medio de microscopía electrónica de barrido.

Se observó que con una concentración de Ta igual o mayor al 10.7 at.% , se presenta un cambio estructural de α -Ti (hex.) a β -Ti (bcc), acompañado de una posible reducción del tamaño de dominio cristalino para ambos casos, conservándose el efecto estabilizador del Ta observado en materiales en bulto. Las películas que presentan la segunda fase, obtienen mayores durezas, bajos módulos elásticos y las mejores adherencias, permitiendo obtener materiales con buenas propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El Titanio y sus aleaciones son materiales de importancia tecnológica, debido a propiedades como baja densidad, altas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Las aleaciones base Ti presentan un gran potencial para ser aplicadas en el área de la ingeniería biomédica, puesto que tienen algunas propiedades adicionales como una alta biocompatibilidad y bajo módulo de elástico comparado con otros biomateriales empleados, como son el acero inoxidable, las aleaciones base cobalto, algunos polímeros y materiales compuestos [1]. El elemento puro presenta una transformación alotrópica a los 882 °C, al transformarse de una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) a una cúbica centrada en el cuerpo (bcc), fases denominadas respectivamente como α -Ti y β -Ti. Las aleaciones de Ti pueden contener elementos que estabilizan la fase β -Ti a temperatura ambiente, lo que permite obtener microestructuras compuestas únicamente por esta fase o por una mezcla de soluciones sólidas de ambas fases, conocidas como aleaciones ($\alpha+\beta$). [2]

Un ejemplo de elemento estabilizador de la fase β -Ti es el Tantalio. El sistema Ti-Ta es del tipo isomorfo, en el cual el sólido puede presentar ambas fases independientes o bien su combinación, de acuerdo a la composición de la aleación. Las aleaciones Ti-Ta en volumen han sido estudiadas con anterioridad. El equipo de investigación de Dobromyslov et. al [3] las han empleado para el estudio de fases fuera del equilibrio obtenidas después de un tratamiento térmico de temple, como es la fase martensítica ortorómbica α'' presente en un rango de composición de entre 10 y 30 at.% de Ta. Por otra parte, las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-Ta han sido estudiadas por Zhou et. al [4] para ser empleadas en aplicaciones biomédicas. Ellos realizaron ensayos de tensión, para determinar la resistencia a la tracción (*ultimate tensile strength*), y mediciones dinámicas del módulo elástico de probetas con diferentes composiciones de Ta. Las probetas fueron obtenidas por fundición y sometidas a tratamientos térmicos de homogenización, solubilización y temple; con lo cual demostraron que el contenido de Ta tiene un fuerte efecto sobre el módulo elástico de las aleaciones binarias Ti-Ta.

Algunas investigaciones relacionadas con las aplicaciones de estas aleaciones en el área de la ingeniería biomédica son las realizadas por Kesteven et. al [5], quienes evaluaron la biodegradación de algunas aleaciones de Ti-Ta y compararon sus propiedades con Ti de pureza comercial y la aleación Ti6Al4V mediante ensayos de polarización en un fluido corporal simulado. La aleación Ti6Al4V es comúnmente utilizada en implantes biomédicos.

Por otro lado, el sistema Ti-Ta también ha sido estudiado en películas delgadas y/o recubrimientos por el grupo de investigación de Montemani et al.[6] La técnica de preparación de películas delgadas de Ti-Ta que utilizaron fue co-depósito por pulverización catódica (*sputtering*), partiendo de dos blancos uno de Ta y otro de composición Ti₇₃Ta₂₇. Los depósitos fueron realizados a temperatura ambiente. Dentro de los estudios realizados, se encuentran la caracterización morfológica, química y estructural de las películas de Ti-Ta; y observaron que la morfología correspondía a nanocolumnas y que la concentración de Ta varió con las condiciones de depósito, obteniendo composiciones como Ti₇₉Ta₂₁ y Ti₇₀Ta₃₀. Otro trabajo de investigación realizado por el equipo de Montemani et al. [7], consistió en evaluar las propiedades de memoria de forma en películas Ti_{100-x}Ta_x (x=30-33) depositados vía *Magnetron Sputtering* a temperatura ambiente. La memoria de forma que presentan estas aleaciones es debida a la transformación martensítica reversible de la fase β en la fase

martensítica α' ". Ellos evaluaron el esfuerzo residual en las películas como función de la temperatura.

Sin embargo, en ninguna de las publicaciones de Montemani et al. se reporta el efecto de la adición de Ta en las propiedades mecánicas. Es por ello que en el presente trabajo, se busca abordar este campo mediante la síntesis de recubrimientos de Ti-Ta por medio de la técnica de co-depósito en *Magnetron Sputtering*, al emplearse dos blancos de los metales puros y llevando a cabo el depósito a una temperatura de 150°C. Para después, realizar la caracterización química y estructural y la evaluación de las propiedades mecánicas de dureza, módulo elástico, tenacidad (resistencia a la deformación) y adherencia. Además, como aspecto adicional, se evaluó la resistencia a la corrosión, puesto que es de interés el desarrollar recubrimientos tanto tenaces como resistentes a medios corrosivos como los salinos.

Objetivo

Evaluar las modificaciones en la estructura y en las propiedades mecánicas de películas de Ti como consecuencia de la adición de Ta en concentraciones menores a 45 at.%.

Objetivos secundarios

Determinar el efecto de Ta en la adhesión película-sustrato utilizando la técnica de rayado.

Evaluar el efecto de la adición de Ta en la respuesta a la polarización potenciodinámica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El Titanio: Material del Futuro

2.1.1 Propiedades básicas y estructura cristalina

Por su alta resistencia mecánica, baja densidad y excelente resistencia a la corrosión, el titanio es un material muy atractivo para ser utilizado en diversas aplicaciones en áreas como la ingeniería aeroespacial y la ingeniería biomédica, entre otras. Como consecuencia de su versatilidad, el Ti presenta una ventaja tecnológica sobre metales como el Fe, el Ni y el Al (Tabla 1) para su uso estructural, en dispositivos con requerimientos de resistencia a la corrosión, o que trabajaran a altas temperaturas (por arriba de los 150 °C). [8]

Sin embargo, existen dos desventajas que limitan su empleo: su alta reactividad con el oxígeno que conlleva a que no pueda ser sometido a temperaturas de trabajo por arriba de los 600 °C (debido al aumento exponencial en el crecimiento de la capa superficial de óxido) y su alto precio de compra, asociado al costoso método de obtención del metal a partir del mineral (puesto que es necesario el uso de atmósferas controladas y vacío para la producción de Ti esponja partiendo del TiCl₄). Aún con ello, el uso de este metal va en aumento con el tiempo, sobretodo en áreas como la aeroespacial. [2]

Tabla 1.- Comparación de características y propiedades del Ti y sus aleaciones con otros materiales estructurales basados en Fe, Ni y Al. [8]

Propiedad	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura de fusión (°C)	1670	1538	1455	660
Transformación alotrópica	882°C $\alpha \longrightarrow \beta$	912°C $\alpha \longrightarrow \gamma$	-----	-----
Estructura cristalina	hex→bcc	bcc→fcc	fcc	fcc
Módulo elástico "E" (GPa)	115	215	200	72
Límite elástico (MPa)	1000	1000	1000	500
Densidad (g/cm ³)	4.5	7.9	8.9	2.7
Resistencia a la corrosión comparativa	Muy alta	Baja	Medio	Alta
Reactividad al oxígeno comparativa	Muy alta	Baja	Bajo	Alta
Precio comparativo	Muy alto	Bajo	Alto	Media

De acuerdo a la tabla anterior, el titanio puro presenta una transformación alotrópica a una temperatura de 882 °C, pasando de una estructura hexagonal compacta, hcp, (α -Ti) a una cúbica centrada en el cuerpo, bcc por sus siglas en inglés correspondientes a *body centered cubic*, (β -Ti). En la Ilustración 1, se muestran las celdas unitarias de ambas fases, denotando los valores de sus parámetros de red a, b y c (a temperatura ambiente) así como

los planos más compactos. Siendo para el α -Ti (Figura 1.1) el plano basal (0002), la familia de planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ y la familia de planos piramidales $\{10\bar{1}\bar{1}\}$. Por otra parte, el β -Ti (Figura 1.2) únicamente cuenta con una familia de planos compactos, la $\{110\}$. En cuanto a direcciones compactas, ésta fase presenta cuatro, siendo las pertenecientes a la familia $\langle 111 \rangle$, mientras que la estructura hexagonal cuenta con tres, las cuáles, corresponden a los tres ejes a_1, a_2 y a_3 , siendo las direcciones $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. [1]

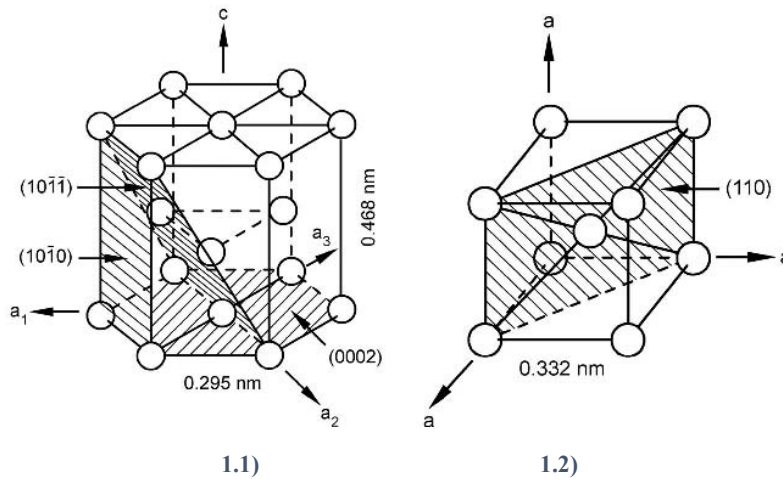


Figura 1.- Celdas unitarias de 1.1) α -Ti y 1.2) β -Ti [2]

2.1.2 Propiedades mecánicas

La anisotropía intrínseca de la estructura hexagonal compacta de α -Ti, tiene importantes consecuencias para las propiedades elásticas del metal y sus aleaciones. En la Figura 2, se presenta la variación del módulo elástico (E) de un monocristal puro de α -Ti (a temperatura ambiente) con el ángulo existente entre el eje “C” de la celda unitaria y la dirección de aplicación del esfuerzo de medición. Se puede observar, que el módulo E decae con la apertura del ángulo, iniciando con valores de 145 GPa (cuando el eje del esfuerzo es perpendicular a la cara superior de la celda) y finalizando con valores de 100 GPa (cuando el esfuerzo es paralelo a la cara superior de la celda). Esta variación, también es observada con otras propiedades como el módulo de corte (G). Por otra parte, se observa que en materiales policristalinos de α -Ti, las variaciones son más sutiles y se encuentran asociadas a la naturaleza de la textura cristalográfica.

Las propiedades mecánicas de la fase β a temperatura ambiente (temperatura a la que comúnmente se realizan los ensayos correspondientes) no son fáciles de determinar. El módulo elástico de esta fase no puede ser medido debido a que ésta no es estable a temperatura ambiente. Por lo que ésta es estudiada en aleaciones que presentan altos contenidos de elementos estabilizadores de la fase, por ejemplo, en las aleaciones Ti-V con un contenido del 20% de vanadio, puede retenerse la fase metaestable β a temperatura ambiente mediante un enfriamiento súbito. La Ilustración 3 muestra un gráfico del módulo elástico como función del contenido de V; se observa que para aleaciones con el contenido igual o por arriba del establecido, el módulo aumenta su valor con el aumento del porcentaje en peso de vanadio (20% – 50%), comenzando con un valor de 85 GPa. Lo cual demuestra que, en general, la fase β presenta menores valores de módulo de elasticidad que la fase α . Es por ello que, las aleaciones β de titanio comerciales presentan módulos más bajos que las

aleaciones α , teniendo valores típicos de 70-90 GPa en condiciones de temple, y 100 a 105 GPa en condiciones de recocido.

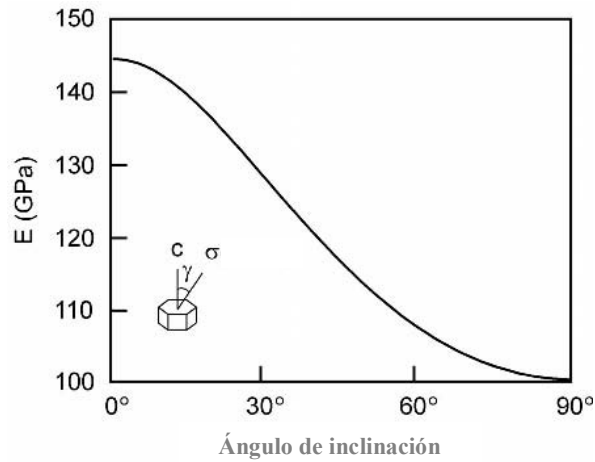


Figura 2.- Variación del módulo E d un cristal del α -Ti con respecto al ángulo γ . [2]

También, existen aleaciones que presentan ambas fases, $\alpha+\beta$, en coexistencia, las cuales son posibles de obtener mediante la adición de elementos estabilizadores de la fase β . Este fenómeno se detallará en secciones posteriores. Estas aleaciones de $\alpha+\beta$ presentan módulos cercanos a 115 GPa (Figura 3).

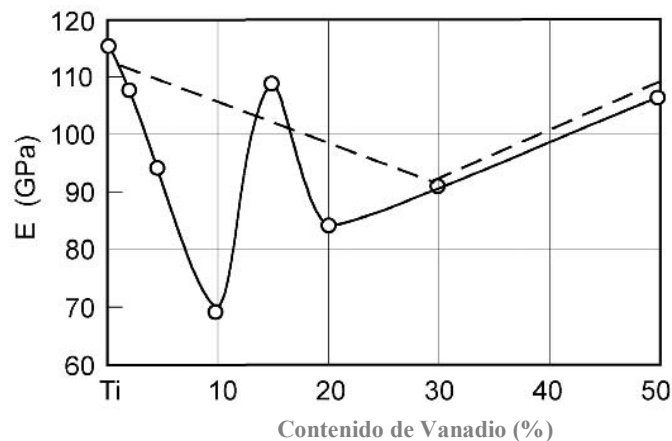


Figura 3.- Módulo de elasticidad de aleaciones Ti-V. [2]

2.1.3 Diagramas de fase: Efecto de los elementos aleantes.

Los elementos aleantes en, aleaciones base Ti, son clasificados como estabilizadores de α o β ; clasificación asociada a si su adición incrementa o disminuye la temperatura de transformación alotrópica del titanio puro (882 °C).[2]

El Al, elemento sustitucional, y los elementos intersticiales O, N y C, son estabilizadores fuertes de α , debido a que incrementan la temperatura de transición conforme aumenta su contenido en la aleación. El aluminio es el elemento más utilizado en aleaciones de Ti, debido a que es el único metal que eleva la temperatura de transición y presenta una alta solubilidad tanto en la fase α como en la β . En cuanto a los elementos intersticiales, el oxígeno es considerado como un aleante más, puesto que permite elevar la resistencia

mecánica de las aleaciones. Existen otros elementos estabilizadores de α como B, Ga, Ge, y tierras raras; sin embargo, sus solubilidades son menores comparadas con la del aluminio o el oxígeno y, por ende, ninguno de estos elementos es comúnmente utilizado en aleaciones comerciales.

Los elementos estabilizadores de β se clasifican de acuerdo al diagrama de fases resultante de su adición como aleantes, dividiéndose en β -isomorfos y en β -eutectoides (Figura 4). Los elementos más frecuentemente utilizados del primer grupo, son V, Mo y Nb, además de otros metales poco empleados como Ta y Re. Concentraciones suficientes de estos elementos hacen posible la estabilización de la fase β a temperatura ambiente. Por otro lado, los elementos más utilizados del segundo grupo son Cr, Fe y Si, además de otros como Ni, Cu, Mn, W y Bi de menor uso. Cabe mencionar que el hidrógeno pertenece a este grupo y, debido a las características que otorga al Ti, es utilizado en un método de refinación de grano conocido como Hidrogenación-deshidrogenación (HDH).

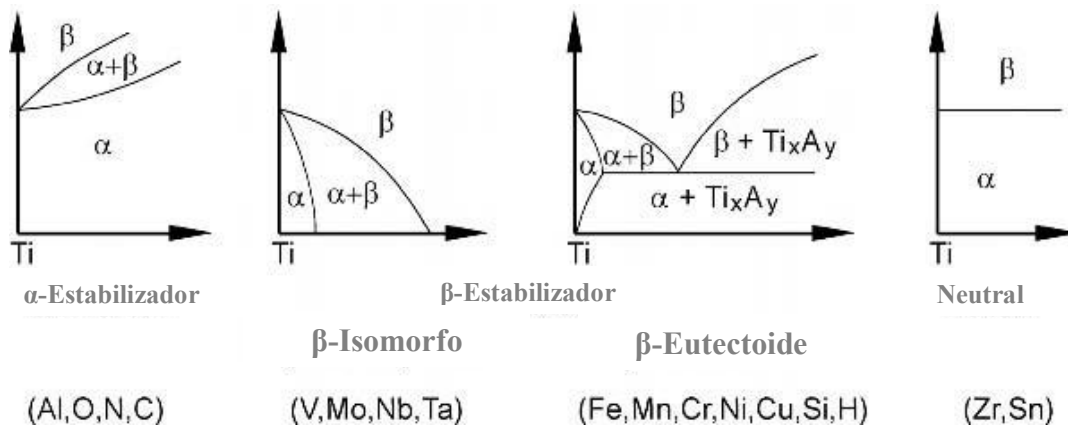


Figura 4.- Esquema general del efecto de los elementos aleantes sobre los diagramas de fase de las aleaciones de Titanio. [2]

Existen algunos elementos como Zr, Hf y Sn cuyo efecto estabilizador es neutral, debido a que disminuyen la temperatura de transformación α/β con su adición, pero vuelven a incrementarla a contenidos más elevados. El Zr y el Hf, tienden a ser β -isomorfos, y poseen solubilidad completa en ambas fases alotrópicas. En contraste, el Sn pertenece a los elementos β -eutectoides, pero no tiene efecto alguno sobre la temperatura de transformación alotrópica.

Comercialmente, las aleaciones base Ti se clasifican en tres diferentes grupos de acuerdo a su posición en la sección pseudobinaria de un diagrama de fases de un elemento β -isomorfo (mostrado en la Figura 5) y que corresponde a su vez con las fases presentes en su estructura. Denominándose entonces como aleaciones α , aleaciones $\alpha+\beta$ y aleaciones β metaestables y estables. Aumentando el contenido porcentual de la fase β sucesivamente.

observada en aleaciones con altos contenidos de elementos estabilizadores de β y, en especial, en aquellos que presentan una baja difusión en Ti.

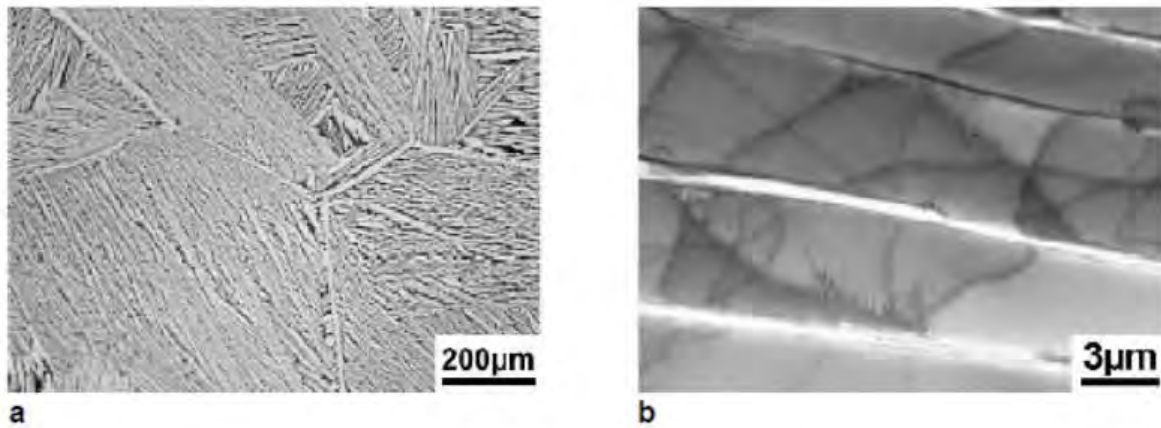


Figura 6.- Microestructura laminar de $(\alpha+\beta)$ de la aleación Ti-6Al-4V enfriada lentamente observada en microscopía de Luz (a) y MET (b) [2]

Por otra parte, la transformación martensítica involucra el movimiento cooperativo de los átomos a través de un proceso de corte, resultando en una transformación microscópica homogénea de la estructura bcc a una hexagonal en un volumen determinado. Presentándose en enfriamientos súbitos. El volumen transformado tiene, usualmente, forma de plato o de disco para la mayoría de las aleaciones de titanio. La transformación puede resumirse en la activación sucesiva de los siguientes sistemas de deslizamiento, presentados en la Tabla 2:

Tabla 2.- Activación de sistemas de deslizamiento

Notación	Sistemas de deslizamiento.
Notación Cúbica	$[111]\beta (112)\beta [111]\beta (101)\beta$
Notación Hexagonal	$[2113]\alpha (2112)\alpha [2113]\alpha (1011)\alpha$.

La martensita hexagonal está designada con la notación α' y es observada en dos morfologías: masiva y acicular. La primera, consiste en largas regiones irregulares de “platos” paralelos de α , que no pueden ser resueltas en microscopía óptica; se presenta en el titanio puro, en soluciones sólidas diluidas y en aleaciones con elevada temperatura de transformación martensítica. Mientras que, la acicular (Figura 7), se compone de una mezcla de placas individuales α con diferentes orientaciones y con un alta densidad de dislocaciones, e inclusive de maclas; se presenta en aleaciones con alto contenido de elementos aleantes (baja temperatura de transformación martensítica). La martensita hexagonal se encuentra sobresaturada de elementos estabilizadores de β y, al aplicar un recocido en la zona de estabilidad $(\alpha+\beta)$, ésta se descompone en ambas fases, generando precipitados incoherentes de β en las dislocaciones o en los límites de grano. Cabe destacar, que la martensita generada en las aleaciones de Ti, es más blanda que la presente en las aleaciones Fe-C como producto del tratamiento térmico de temple.

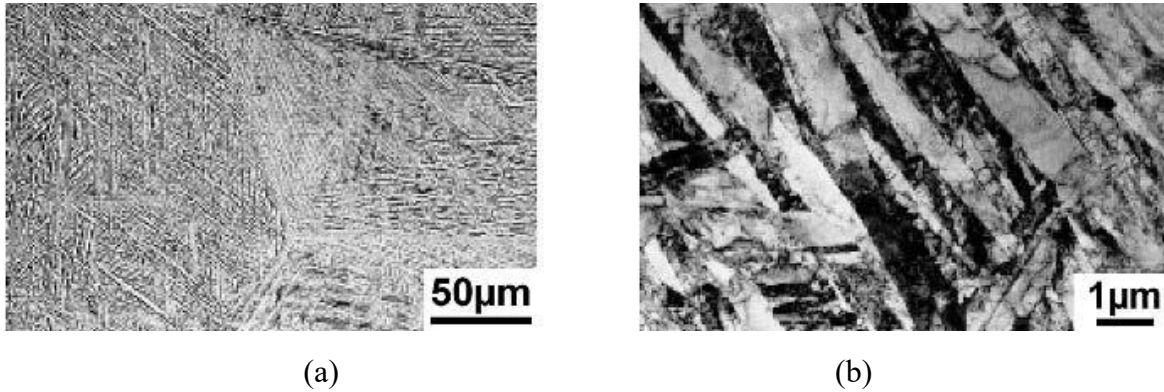


Figura 7.- Martensita acicular en aleación Ti-6Al-4V templada desde fase β vista en (a) Microscopio óptico (b) Microscopio electrónico de transmisión. [2]

2.1.5 Mecanismos de endurecimiento

De los cuatro tipos de endurecimiento existentes en materiales metálicos (solución sólida, por acumulación de dislocaciones, por límite de grano y precipitación), solución sólida y el endurecimiento por precipitación están presentes en todas las aleaciones comerciales de titanio y afectan de diferente forma a la fase α y la fase β . El endurecimiento por límite de grano tiene una importancia significativa en las aleaciones ($\alpha+\beta$), cuando estas son templadas o sometidas a altas velocidades de enfriamiento desde una temperatura en la que β es la única fase estable, el tamaño de las colonias de α se ve reducido, o se forma una estructura martensítica; generándose una alta densidad de dislocaciones y contribuyendo al endurecimiento de la aleación.

La fase α es endurecida de forma significativa por la presencia de átomos intersticiales de oxígeno. Reportándose que en aleaciones con contenidos de 0.18% y 0.4% del elemento aleante, existe un aumento del valor del módulo elástico de 170 MPa a 480 MPa. Por otra parte, los elementos Al, Sn y Zr, generan el endurecimiento por solución sólida sustitucional, puesto que poseen un radio atómico más grande que el Ti, además de tener una alta solubilidad en la fase α . En el caso de las aleaciones Ti-Al, se ha observado el fenómeno de endurecimiento por precipitación de partículas coherentes del intermetálico TiAl_3 (estructura hexagonal compacta) también conocidas como α_2 , como se observa en la Figura 8. [2]

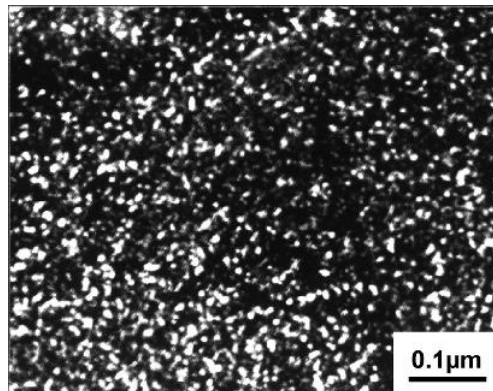


Figura 8.- Micrografía de campo oscura en MET de partículas de TiAl_3 en aleación IMI834 envejecida 24 h a 700 °C. [2]

En general, el mayor efecto de endurecimiento de la fase β , se debe a la partición y segregación de elementos durante la precipitación de α en las aleaciones ($\alpha+\beta$). Una forma de conocer o estimar el efecto endurecedor por solución sólida de los elementos estabilizadores de β como Mo, V, Nb, Cr y Fe es mediante el estudio de la variación de los parámetros de red. De datos obtenidos de la bibliografía [2], se sabe que el Fe tiene un mayor efecto sobre el aumento de los parámetros de red, seguido por Cr, V, Nb y Mo con el menor efecto.

El endurecimiento por precipitación, es la forma más efectiva de elevar las propiedades mecánicas (en especial el módulo de Young) de la fase β [2]. Existen dos fases metaestables de baja temperatura en las aleaciones de Ti: ω y β' , como se muestra en el diagrama esquemático (Figura 9). La primera se forma a bajas concentraciones del elemento estabilizador de β en donde la distorsión de los enlaces bcc es mayor, generándose partículas elipsoidales o cúbicas (Figura 10) con estructura hcp. En el segundo caso, las aleaciones con altos contenidos del elemento, la magnitud de la distorsión es pequeña produciéndose partículas esferoidales, cuboidales (en aleaciones Ti-Nb, Ti-V-Zr) o de placas (aleaciones Ti-Cr) que poseen una estructura bcc (Figura 11). Ambas fases son coherentes y son desplazadas mediante el movimiento de dislocaciones, resultando en la formación de bandas de deslizamiento localizadas que favorecen la nucleación temprana de grietas. A nivel industrial, la formación y distribución de estos precipitados es controlada vía tratamientos térmicos de envejecimiento con el fin de obtener materiales con menor fragilidad.

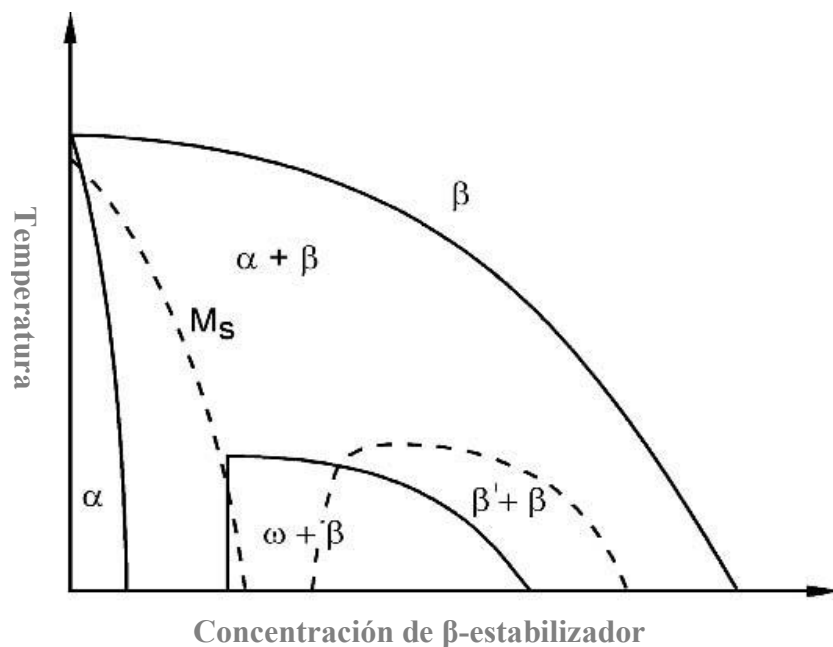


Figura 9.- Fases metaestables de las aleaciones β -Ti isomorfas. [2]

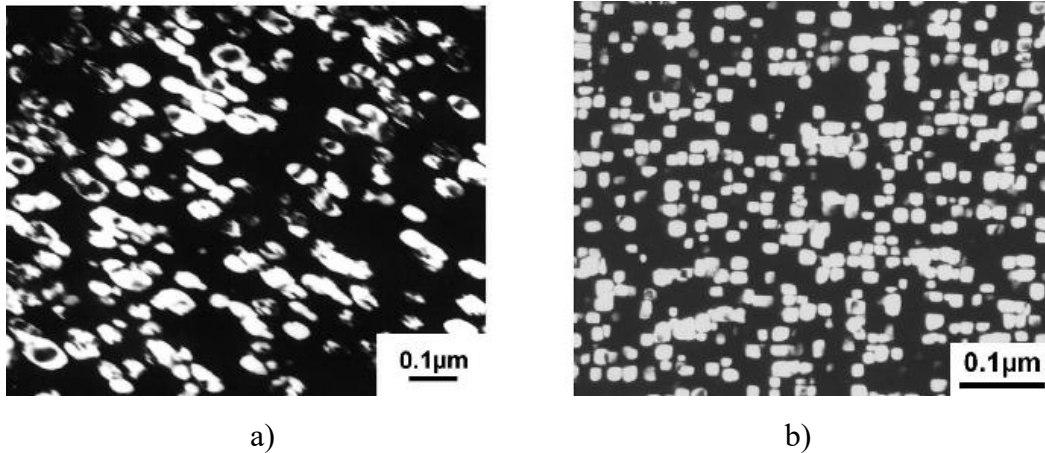


Figura 10.- Micrografía en campo oscuro en MET de partículas ω a) elipsoidales y b) cuboidales en aleaciones base Ti envejecidas. [2]

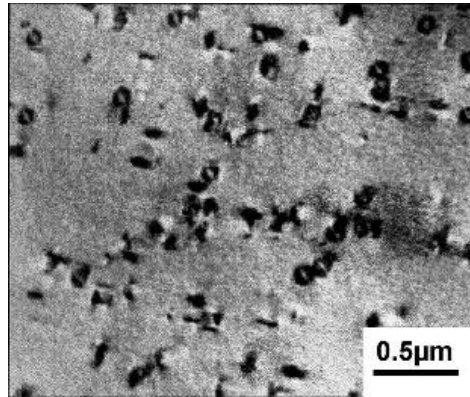


Figura 11.- Micrografía en campo oscuro en MET de partículas β' coherentes en aleaciones base Ti envejecidas. [2]

2.1.6 Oxidación y corrosión.

El Ti presenta una alta afinidad con el oxígeno, cuando se encuentra expuesto al aire se produce el compuesto TiO_2 . Se genera una capa superficial por la cual el oxígeno puede difundir fácilmente, llevándose a cabo la reacción en la interfase metal-óxido. El oxígeno presenta también una elevada solubilidad en el Ti metálico (14.5%, porcentaje en peso), generándose a su vez una capa de metal enriquecida con oxígeno, elemento que estabilizará la fase α y ocasionará que en esta zona sea la fase predominante, favoreciendo la formación de fracturas superficiales puesto que es un constituyente más duro y menos dúctil. Sin embargo, el tamaño de esta capa se ve limitado por la temperatura (debido a que la difusión es un fenómeno activado térmicamente) evitándose el uso del titanio en componentes sometidos a temperaturas de trabajo por arriba de los 550 °C, y a su vez un aumento considerable de la disolución de oxígeno en el metal.

Con el fin de limitar la difusión del oxígeno, se han agregado diversos elementos aleantes y estudiado su efecto. La adición de elementos como Al, Si, Cr, Nb, Ta, W y Mo ha mostrado buenos resultados en favor de dicho objetivo. Estos aleantes forman óxidos de alta estabilidad térmica o poseen valencias mayores a 4+; permitiendo que sustituyan a los iones Ti^{4+} en el TiO_2 , reduciendo el número de vacancias anión y dificultando la difusión del gas. Tomando como ejemplo el Al (se muestra en la Figura 12) se genera la formación del

óxido α - Al_2O_3 , un compuesto denso y térmicamente estable; obteniéndose una mezcla de este óxido con el TiO_2 de diferentes proporciones y que, con el aumento en el contenido de Al, se reduce el espesor de la capa oxidada, aumentando la resistencia del material a la oxidación. Sin embargo, la capa de óxido superficial posee un papel primordial en la resistencia a la corrosión del Ti y sus aleaciones, por lo que para algunas aplicaciones es recomendable no limitar su formación.[2]

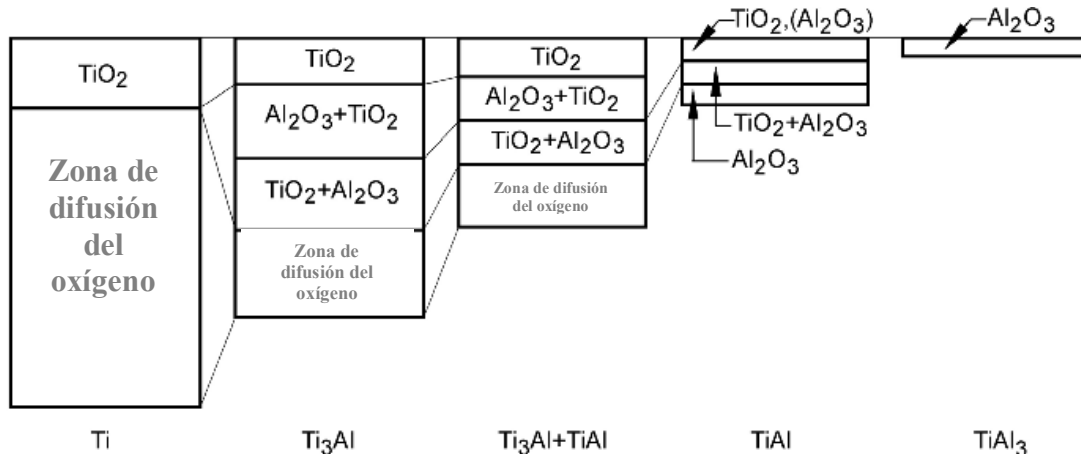


Figura 12.- Corte transversal de las capas oxidadas y de la zona de difusión del oxígeno para titanio y aleaciones de titanio. [2]

En la serie galvánica de los metales, el titanio posee un potencial estándar de reducción de -1.63 V , valor cercano al de aluminio, por lo que no se le considera una especie noble. Sin embargo, se conoce que presenta una elevada resistencia a la corrosión en diferentes medios. Este fenómeno se debe a la formación de una capa de óxido (TiO_2) pasiva que, mientras no sea alterada, es capaz de proteger al metal en medios oxidantes, e inclusive salinos (como el agua de mar a temperatura ambiente) o que contengan especies como cloruros, hipocloritos, sulfatos, sulfitos, y soluciones ácidas nítricas y crómicas. Por lo tanto, también posee una excelente resistencia a la corrosión por picadura. En contraste, el titanio no presenta una buena resistencia a la corrosión en condiciones reductoras, en donde se limita la estabilidad química de la capa pasiva, teniendo una baja resistencia a la corrosión en medios como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, entre otros.

Al igual que el Ti en su estado puro, las aleaciones ($\alpha+\beta$) y β presentan una buena resistencia a la corrosión. [2]

2.2 Características y aplicaciones de las aleaciones Ti- Ta

Tanto el titanio como el tantalio, son elementos de importante adición en una gran variedad de aleaciones de importancia tecnológica, como son las superaleaciones y las aleaciones refractarias.

El diagrama de fases del sistema Ti-Ta, cuenta con 3 fases condensadas estables: el líquido y dos soluciones sólidas de Ta en α -Ti y en β -Ti. El Ta es un elemento estabilizador de la fase β -Ti, y genera un sistema del tipo isomorfo. Las zonas de estabilidad y de coexistencia de las fases han sido poco estudiadas de forma experimental, por lo que, el diagrama es completado mediante el empleo de información termodinámica.

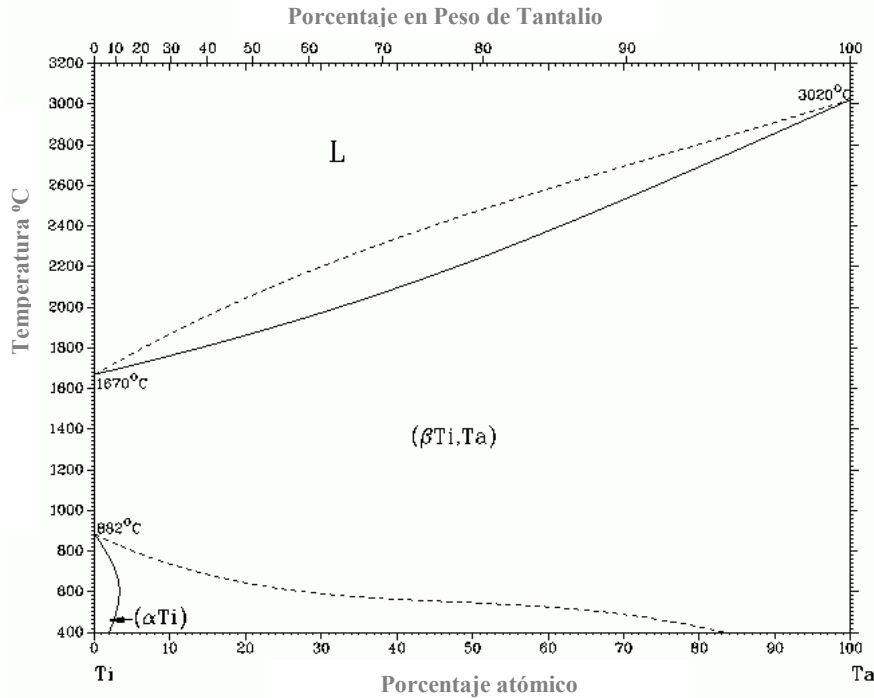


Figura 13.- Diagrama de fases del sistema Ti-Ta. Sistema del tipo isomorfo.

Las aleaciones Ti-Ta son materiales que podrían ser utilizados en aplicaciones biomédicas debido a su bajo módulo de elasticidad y a su elevada relación resistencia-módulo elástico con respecto a otros materiales utilizados en esta área como el Ti puro y la aleación Ti-6Al-4V. Estas propiedades se maximizan en las aleaciones que contienen la fase β -Ti, siendo conveniente la adición de Ta como soluto, debido a que este elemento actúa como estabilizador de esta fase a bajas temperaturas. Una aplicación en esta área, que ha sido estudiada con anterioridad, es el desarrollo de implantes dentales por medio de la metalurgia de polvos de la aleación Ti-30Ta, cuyas propiedades elásticas han resultado ser similares a la de los huesos. Por otra parte, la adición de Ta en aleaciones cuaternarias base Ti han resultado ser buenas candidatas para la fabricación de placas óseas y tornillos para huesos. [9]

2.3 Preparación de películas delgadas y recubrimientos vía Magnetron Sputtering

2.3.1 ¿Qué es una película delgada?

Las películas delgadas son materiales de baja dimensionalidad formados a partir de la agregación o depósito individual de átomos, moléculas o iones de la especie de interés sobre un sustrato. De esta manera se obtienen capas delgadas de material de espesores de dimensiones del orden de nanómetros hasta de micras, con propiedades únicas que no son observadas en materiales en bulto y que pueden ser resultado de su proceso de crecimiento o de efectos secundarios asociados a interacciones cuánticas. [10] Podría decirse que las películas delgadas y los recubrimientos son catalogados como materiales de 2 dimensiones (2D).

Estos materiales son de especial interés en la actualidad debido a su uso tecnológico en la fabricación de componentes electrónicos, recubrimientos ópticos, recubrimientos duros, entre otros. También, presentan la ventaja de que la cantidad de material empleada en su fabricación es poca, lo que permite limitar el uso de componentes tóxicos necesarios para cierta aplicación y reduciendo con ello el tiempo de exposición de las personas involucradas en el proceso. Por otra parte, el consumo de energía en los procesos de síntesis es menor en comparación con los procesos de fabricación de otros materiales en volumen, teniendo una importante ventaja económica y contribuyendo de forma colateral en la conservación del medio ambiente.[11]

De acuerdo a la definición establecida de película delgada, para la síntesis de estos materiales es importante considerar tres etapas importantes: la producción de los átomos/moléculas/iones de las especies e interés, el transporte de las especies al sustrato y la condensación de éstas sobre el sustrato. Los procesos de producción de las especies pueden dividirse en dos tipos principales, atomizado químico (partiendo de la descomposición de gases) o físico, como la evaporación térmica o la atomización del material fuente mediante el bombardeo de especies energéticas o fotones; siendo este último los métodos asistidos por plasmas (reactivos y no reactivos).

El transporte de las especies al sustrato puede llevarse a cabo debido a diferencias de presión, temperatura o densidad. Usualmente, el procedimiento de síntesis es llevado a cabo en vacío, lo que aumenta el camino libre medio de las especies, es decir, disminuye las colisiones y la pérdida de energía asociado a ello, y evita la contaminación de la superficie del sustrato y de la película.

En cuanto a la condensación de las especies sobre el sustrato, las películas delgadas, depositadas mediante cualquier técnica, presentan un proceso de crecimiento que puede dividirse básicamente en dos etapas generales. Inicialmente, se lleva a cabo la nucleación, proceso que puede verse modificado por agentes externos como la incidencia de iones y electrones, y del cual dependerá la microestructura final de la película y sus defectos presentes. Como segunda etapa, se lleva a cabo el crecimiento de los núcleos formados. Ambas etapas son dependientes de los parámetros de depósito como son la temperatura, la presión, el tiempo y la naturaleza química de los sustratos; parámetros que también determinarán la orientación cristalina, el espesor y la composición de las películas sintetizadas. Por otra parte, la condensación sobre el sustrato es un fenómeno fuera del equilibrio, gobernado por una competencia cinético-termodinámica.

A continuación, se presentan los detalles teóricos del método de síntesis de películas delgadas utilizado en este trabajo experimental: *Magnetron Sputtering*, conocido como proceso de pulverización catódica.

2.3.2 *Magnetron Sputtering (Pulverización catódica)*

La pulverización catódica o *magnetron sputtering* (su denominación en inglés) se ha convertido en uno de los procesos más empleado industrialmente, para el depósito de una gran variedad de recubrimientos. La creciente demanda de películas de alta calidad para el desarrollo de recubrimientos duros, de alta resistencia mecánica, de bajo coeficiente de fricción, con alta resistencia a la corrosión, entre otras cualidades, le ha abierto las puertas a

esta técnica como herramienta tecnológica[11], ya que permite el depósito de películas delgadas y/o recubrimientos de una gran gama de materiales metálicos y no metálicos (aleaciones, elementos puros y compuestos).

La síntesis de películas delgadas vía *sputtering* consiste en el depósito de partículas vaporizadas no térmicamente de una superficie (conocida como “blanco”) en alto vacío. Los átomos del material de interés son expulsados del sólido mediante la transferencia de momento resultante de la colisión de una partícula de alta energía, siendo usualmente un ion acelerado de un plasma, con los átomos de la superficie del blanco [12]. Un plasma es un gas que posee una fracción importante de átomos ionizados; poseyendo electrones e iones libres que le otorgan un estado de cuasineutralidad, ya que, el número de iones es igual al de electrones por unidad de volumen. Estos pueden ser producidos mediante la continua introducción de energía (como la aplicación de una diferencia de potencial) que acelere los electrones libres del gas, otorgándoles la capacidad de ionizar átomos mediante colisiones. Este estado de agregación de la materia se vuelve ideal para la atomización del blanco de interés, generando a su vez electrones secundarios provenientes del material que también contribuirán en estabilizar al plasma.

Dentro de una cámara de *sputtering* en la configuración más simple o convencional, el plasma es generado mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el blanco y el sustrato, adquiriendo carga negativa y positiva, respectivamente. Cabe destacar, que el gas empleado puede ser inerte, como por ejemplo Ar, o una mezcla de gases en donde uno de ellos es inerte y el otro puede reaccionar químicamente con las especies atomizadas en la superficie del sustrato, permitiendo el depósito de películas como óxidos y nitruros.[12] Este método es utilizado en el depósito de una gran variedad de recubrimientos, tiene como limitaciones las bajas tasas de depósito (espesor de película obtenido por cantidad de tiempo de depósito), baja ionización del plasma y al sobrecalentamiento del sustrato. [11].

Entonces, la técnica de *Magnetron Sputtering* surge como alternativa a las limitaciones del método convencional. Ésta consiste también en el depósito físico de películas delgadas en alto vacío asistido por plasma (de gases inertes o reactivos). A diferencia del método convencional, un campo magnético es configurado de forma paralela a la superficie del blanco, acoplando magnetrones al equipo de tal forma que uno de los polos se encuentra posicionado en el eje central y el segundo está conformado por un anillo de imanes del diámetro del blanco. El campo magnético aumenta la eficiencia de ionización del plasma y concentra el plasma alrededor del blanco. La mayor densidad del plasma cercana al blanco provoca un mayor bombardeo de iones y en consecuencia la tasa de remoción de elementos del blanco aumenta, dando lugar a una mayor tasa de depósito. [11] El aumento de la eficiencia de la técnica de *sputtering* al usar magnetrones es originada por el confinamiento de los electrones dentro de la región de campo magnético más cercana a la superficie del blanco. Por la Fuerza de Lorentz los electrones acelerados modifican su trayectoria por acción del campo magnético perpendicular al campo eléctrico aplicado entre blanco y sustrato. La nueva trayectoria tiene forma de hélice paralela a la superficie del blanco, y es cerrada demarcando un toroide alrededor del polo central del imán.

Existen dos tipos principales de *Magnetron Sputuring*; el balanceado y el no balanceado (Figura 14). En el método balanceado, el plasma se encuentra fuertemente confinado a la región cercana al blanco. Los sustratos colocados a más de 60 mm de la

superficie del blanco, aproximadamente, se encontrarán en una zona de plasma de baja densidad, ocasionando que la densidad de corriente del sustrato (menor a 1 mA/cm^2) sea insuficiente para modificar la estructura de la película. Por otra parte, las películas depositadas dentro de la zona de plasma de alta densidad, también estarán sometidas al bombardeo constante de iones, afectando también el crecimiento del recubrimiento. [11]

En contraste, en el Magnetron Sputtering no balanceado (Figura 14), el campo del anillo exterior es más fuerte que el generado en el polo central, ocasionando que algunas líneas del campo magnético no vayan al centro del blanco sino a la periferia del sustrato, marcando un camino para los electrones secundarios. En consecuencia, el plasma ya no se encuentra confinado en la región cercana al blanco, pudiendo entrar en contacto con el sustrato; mejorando la densidad de corriente de salida en el sustrato y la tasa de depósito. Cabe mencionar, que las especies atomizadas no son guiadas hacia el blanco con la aplicación del campo magnético; la fuerza motriz que permite transporte de las especies será la diferencia de presión entre la zona del blanco y la del portasustratos. [11]

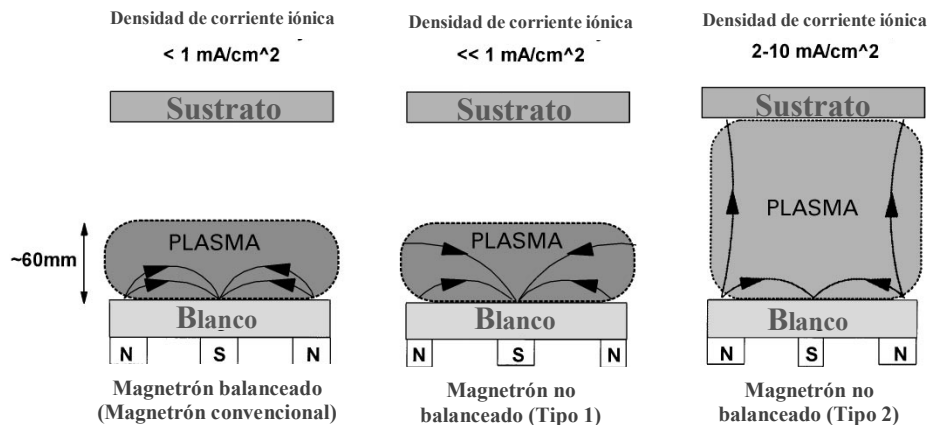


Figura 14.- Representación esquemática del confinamiento del plasma, observado en el magnetron sputtering. [11]

A pesar de que el sistema no balanceado otorga una gran cantidad de beneficios adicionales, el sintetizar películas y recubrimientos con buenas tasas de depósito a partir de una sola fuente de material resulta complejo. Es por ello que se crean los sistemas de *magnetron sputtering* múltiples, en donde se tienen dos o más blancos con sus respectivos magnetrones acoplados y cuyas posiciones en la cámara de depósito pueden variar. Un tipo de configuración es la cerrada co-planar, en donde los blancos se encuentran posicionados en el mismo plano lo que conlleva a que las líneas de campo se encuentren unidas entre los blancos (Figura 15), disminuyendo las pérdidas por el contacto del plasma con las paredes de la cámara y permitiendo que el sustrato se encuentre en una región de alta densidad de plasma. Éste método permite realizar el depósito de dos o más sustancias diferentes en un mismo sustrato partiendo de diferentes blancos independientes. Esta técnica es conocida como Co-Sputtering. [11]

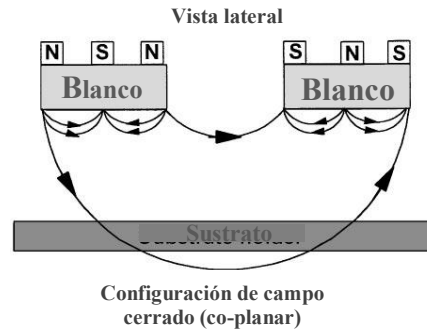


Figura 15.- Magnetron sputtering de configuración cerrada (co-planar). [11]

Además de la configuración o disposición de los blancos y magnetrones, otro aspecto importante en el empleo de esta técnica es el tipo de corriente eléctrica que potencializa a los magnetrones, es decir, si se trata de corriente directa (DC) o de radiofrecuencia (RF). Siendo el primero utilizado para materiales conductores y el segundo para materiales aislantes. Se debe tomar en consideración que la tasa de depósito en un sistema RF es menor a la obtenida en un sistema DC.[12]

El diseño del equipo es uno de los parámetros más importantes en la síntesis de películas y recubrimientos vía *Magnetron Sputtering*; sin embargo las condiciones de depósito definirán la morfología, estructura, pureza de los depósitos resultantes, por lo que también son parámetros de relevancia que se deben controlar durante el proceso. A continuación, se revisan algunos de los más importantes.

2.3.3 Parámetros principales en el depósito por Sputtering.

El proceso de *Sputtering*, cuenta con una gran cantidad de parámetros o variables de proceso, que deben ser controladas con el objetivo principal de obtener películas de propiedades específicas así como procesos de depósito reproducibles. Éstas son:

- Calidad superficial del sustrato: En ocasiones, la superficie de un sustrato debe ser pulida y limpiada para mejorar la adherencia de la película o recubrimiento.
- Temperatura del sustrato durante el depósito.
- Presión de la cámara de depósito, antes y durante el proceso.
- Voltaje y corriente aplicada a los blancos.
- Composición y flujo del gas. (Propiedades del plasma)
- Tasa de depósito.

Si bien todos estos parámetros afectarán las propiedades de la película o recubrimiento depositado; la temperatura del sustrato y la presión de la cámara, son las variables que influyen aún más sobre el recubrimiento. Por ejemplo, los esfuerzos residuales en la estructura de la película serán principalmente compresivos a bajas presiones de trabajo, mientras que con altas presiones, estos serán de tensión. Además, a elevados valores de presión, el camino medio libre para las especies disminuye, aumentando las colisiones, disminuyendo a la vez su energía y afectando la tasa de depósito. Por otra parte, la temperatura del sustrato influye en la movilidad de los átomos o especies depositadas durante el proceso.

En conjunto, la presión y la temperatura influyen entonces en la microestructura de las películas depositadas. Thornton [13] propone un modelo gráfico experimental que relaciona la microestructura de las películas metálicas depositadas vía *Magnetron Sputtering* con la temperatura del sustrato (razón entre la temperatura del sustrato y la de fusión del material, T/T_m) y la presión de trabajo de los gases inyectados (Figura 16). El modelo puede dividirse en cuatro zonas principales. En la zona 1, la relación T/T_m es muy baja, la movilidad de los átomos es limitada y se obtienen películas porosas y ligeramente amorfas. La zona de transición "T" (existente entre las zonas 1 y 2), consiste en granos fibrosos densamente empaquetados; densidad que aumenta con el empleo de bajas presiones de trabajo (debido a la alta energía de los átomos que impactan al sustrato). Conforme la razón T/T_m aumenta, las películas se conforman por granos columnares facetados, correspondientes a la zona 2, y por granos equiaxiales en la zona 3. Este último fenómeno es debido al favorecimiento de la difusión en la red cristalina con el aumento de la temperatura. El efecto de la presión en estas dos últimas zonas es casi nulo.[14]

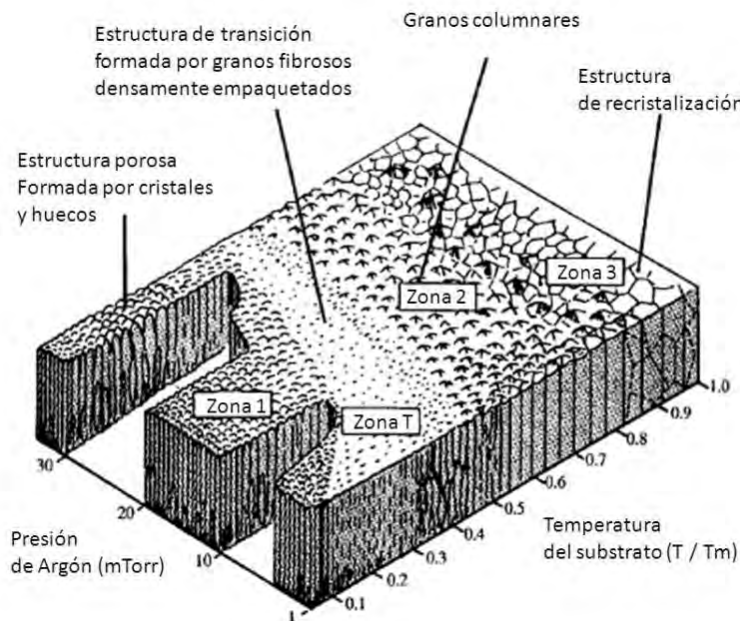


Figura 16.- Modelo gráfico tridimensional de las zonas Thornton. T/T_m es el cociente de la temperatura del sustrato entre la temperatura de fusión del material deseado. [13]

2.3.4 Ventajas y desventajas del depósito de películas vía Magnetron Sputtering

En la Tabla 3 se muestra un cuadro comparativo de algunas de las ventajas y desventajas tecnológicas del uso de este sistema de depósito de películas y recubrimientos:

Tabla 3.- Ventajas y desventajas del depósito vía Sputtering[12]

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">• Se pueden obtener elevadas tasas de depósito.• Es posible depositar cualquier tipo de material. Partiendo de estado sólido.• Los blancos utilizados proporcionan una gran área de vaporización del material.• Permite una alta reproducibilidad.• Hay poca radiación por calentamiento del blanco.• Es posible adaptar un sistema de preparación de superficie <i>in situ</i>.	<ul style="list-style-type: none">• Presenta una alta dependencia con la configuración del sistema.• Se pierde una considerable cantidad de energía en el calentamiento del blanco, lo que conlleva a que deba ser enfriado.• Si bien las tasas de depósito son altas, no superan a las obtenidas en otros métodos asociados a la vaporización térmica.• Debido a su alta pureza, algunos blancos son muy costosos.• Puede haber contaminación por depósitos previos sobre las paredes de la cámara, por contaminantes en los gases

2.4 Técnicas de caracterización de películas delgadas y recubrimientos

2.4.1 Perfilometría

Las propiedades de una película o recubrimiento, dependen de su espesor. Este puede ser determinado mediante técnicas ópticas y mecánicas que, en general, son del tipo no destructivo. La perfilometría aplicada en el presente proyecto pertenece al segundo grupo de técnicas, ésta consiste en la detección electromagnética del movimiento mecánico de una aguja que se desplaza sobre la topografía de una zona de paso de la película al sustrato (escalón) aplicando una carga constante que suele variar entre los 0.1 y 50 mgf ($1 \text{ mgf} = 9.8 \times 10^{-6} \text{ N}$). La aguja utilizada consiste en un cono de diamante con ángulos de apertura de entre 45° y 60° y con un radio que varía de 0.2 a 25 μm . El conjunto de estas condiciones permiten determinar la altura de escalones de entre 50 \AA a 800 μm . [15]

El escalón utilizado para la medición puede ser creado mediante el ataque químico de una zona de la película [15], o bien cubriendo una zona del sustrato antes del depósito con un material que impida la adhesión de las especies al sustrato y que pueda ser removido fácilmente después del depósito, retirando mecánicamente el material.

Los datos obtenidos del barrido de la aguja, son recolectados por un software (que también controla su movimiento) que determinará los valores de profundidad en cada punto, los nivelará con respecto a la superficie del sustrato y permitirá la obtención del valor del espesor mediante una diferencia de alturas.

Sin embargo, existen algunos factores que pueden limitar la exactitud de la medición como son: la penetración o el rayado causado por la aguja (de gran importancia en materiales blandos), y la rugosidad del sustrato y de la película, que puede generar ruido en la medición, así como la vibración del equipo. [15]

2.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectrometría fotoelectrónica de rayos X, es una técnica que permite detectar los elementos presentes en una superficie con una alta sensibilidad; otorgando información cuantitativa de sus proporciones (de hasta 1 parte por billón, ppb) así como de su estado químico (estado de oxidación). Su principal limitante es que no puede detectar elementos ligeros, como el hidrógeno y helio.

El principio físico de esta técnica se basa en el conocimiento de que un fotón con una longitud de onda determinada puede ionizar a un átomo, produciendo la expulsión de un electrón de los orbitales internos del átomo. La energía cinética del electrón KE dependerá tanto de la energía del fotón $h\nu$ como de la energía de enlace BE del nivel electrónico en el que se encuentre, relacionándose con la ley de Einstein del efecto fotoeléctrico:

$$KE = h\nu - BE$$

Ecuación 1. Ley de Einstein del efecto fotoeléctrico

Si un material es bombardeado con fotones de una longitud de onda conocida, y se realiza la medición de energía cinética del fotoelectrón emitido; se podría llevar a cabo la determinación del valor de BE . Siendo un valor asociado al estado de oxidación del elemento analizado. En esta técnica espectroscópica, se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, lo que generará fotoelectrones que ingresarán en un analizador que contabilizará su energía (Figura 17). Los resultados recolectados son presentados en un gráfico de intensidad en función de la energía de enlace, cuyo análisis permitirá determinar el estado químico del elemento.

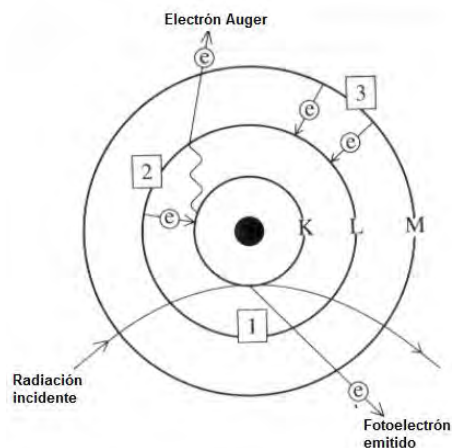


Figura 17.- Efecto fotoeléctrico. Emisión de un fotoelectrón por la incidencia de rayos X

En el espectro resultante, aparecen picos característicos resultantes de la contribución de los electrones excitados que escapan sin perder energía; picos que son identificados

mediante una notación que involucra los números cuánticos asociados al fotoelectrón. Por otra parte, los electrones dispersados inelásticamente contribuirán a la señal de fondo.[16]

2.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva ampliamente utilizada, para la identificación de fases cristalinas en un material, así como para la medición de sus propiedades estructurales como son: tamaño de dominio cristalino, proporción de fases, parámetros de red, dirección preferencial de crecimiento, entre otras. Además, permite calcular los esfuerzos residuales en la estructura cristalina, generados como resultado de la presencia de defectos cristalinos.[16]

Cuando un haz de rayos X incide en un material, y su longitud de onda λ , es proporcional al valor del espaciado atómico de éste, es dispersado en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada por los otros átomos (debido al desfase entre la onda de incidencia y la onda difractada); sin embargo, los rayos X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos son reforzados en vez de cancelados (ambas onda se encuentran en fase). A este fenómeno se le conoce como difracción (Figura 18). Los rayos X son difractados, o el haz es reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg: [17]

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$$

Ecuación 2. Ley de Bragg

En donde el ángulo θ_{hkl} es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original proyectado dentro de la muestra, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es el espaciado interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz.

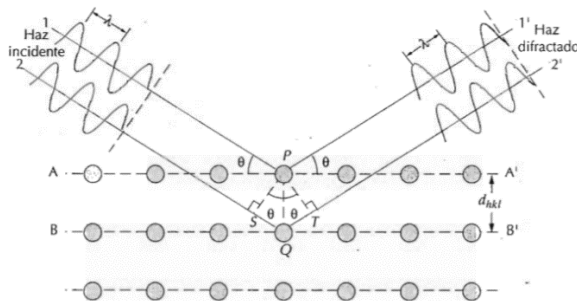


Figura 18.- Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X, consiste en la irradiación de la muestra con rayos X de longitud conocida, produciendo un haz difractado que forma un ángulo 2θ con el haz incidente; un detector registra el valor de los ángulos 2θ a los cuáles se difracta el haz, generando un patrón de difracción característico (Figura 19). Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se puede determinar los espaciados interplanares y la identidad de los planos

que ocasionan la difracción. En un equipo de DRX, los rayos son producidos mediante el bombardeo de un blanco metálico, generalmente de cobre, con un haz de electrones emitidos por calentamiento de un filamento; el resultado es la emisión de rayos X con una longitud de onda de 1.54060 \AA (línea $k\text{-}\alpha_1$) si el blanco metálico es de cobre. [17]

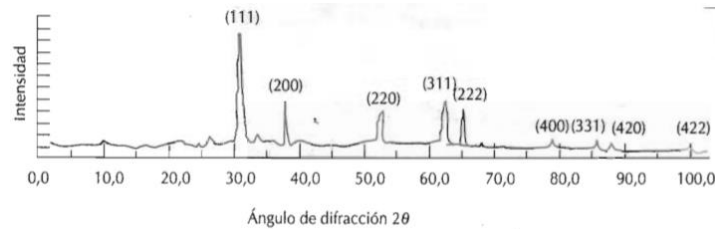


Figura 19.- Ejemplo de difractograma o patrón de difracción característico. Se muestran los índices de Miller de los planos en los que se cumple la Ley de Bragg.

Por lo regular, el análisis por DRX puede producirse con relativa rapidez (de 30 minutos a 1 hora por muestra), sobre muestras voluminosas, películas delgadas o en polvo, y sin preparar la muestra de forma excesiva [17]. Existen dos configuraciones o geometrías que pueden ser utilizadas para la toma de datos en este análisis. La primera es la configuración de Bragg-Brentano (Figura 20.a), utilizada principalmente en el estudio de materiales policristalinos (con crecimiento aleatorio o preferencial). En esta geometría, el haz de electrones secundarios es colimado e irradia a la muestra con un ángulo Θ , este es difractado, pasa a través de una rejilla y es detectado. La muestra es rotada con la mitad de la velocidad angular del detector. Debido a que los rayos X difractados y los incidentes hacen un mismo ángulo con la superficie del espécimen, la información estructural obtenida será referente a los planos paralelos a la superficie.

La segunda geometría o configuración es conocida como Seeman-Bohling o de ángulo rasante (Figura 20.b). En esta se fija al ángulo de incidencia (de 0.5 a 10°), y los rayos X difractados son colectados por un detector que se mueve de forma tal que el ángulo 2Θ es el que se delimita entre el haz difractado y la superficie de la muestra; difractando únicamente los planos con la orientación correcta. Esta configuración, es útil para el análisis de películas delgadas policristalinas, ya que se evita la contribución del sustrato. [16]

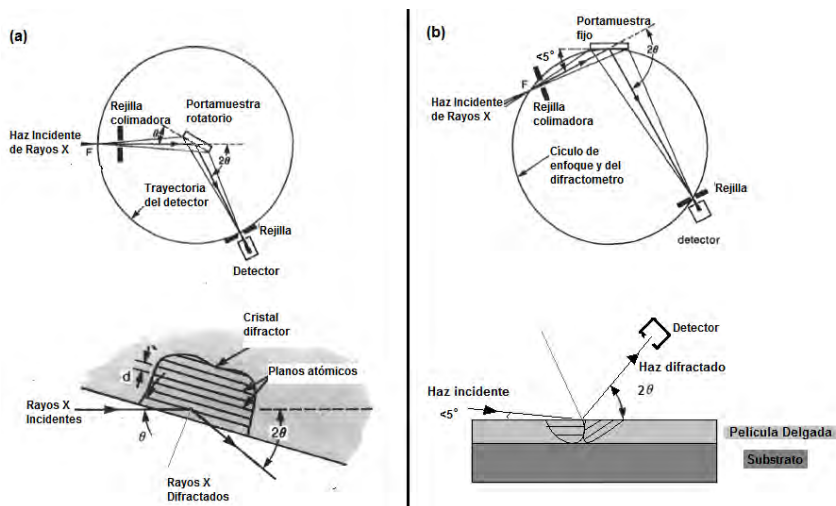


Figura 20.- (a) Geometría Bragg-Brentano (b) DRX con ángulo rasante [16]

Un difractograma, permite identificar el tipo de estructura cristalina que posará el material de estudio y las fases presentes; además de proveer información estructural adicional como: esfuerzos residuales en la estructura, orientaciones preferenciales (planos con picos de mayor intensidad) y tamaño del dominio cristalino (L). Este último parámetro puede determinarse complementando la técnica con modelos teóricos como es la ecuación de Scherrer, que considera al ancho del pico de mayor intensidad $\Delta 2\theta$ en su altura media y su ángulo correspondiente y k es la constante de Scherrer cuyo valor es de 0.94:

$$L = \frac{k\lambda}{(\Delta 2\theta) \cos \theta}$$

Ecuación 3. Modelo de Scherrer. Permite determinar el tamaño de dominio cristalino.

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido es un dispositivo que hace posible observar y caracterizar la morfología de una muestra a resoluciones por arriba de las permitidas por la longitud de onda de la luz, a partir de la irradiación de ésta con un haz de electrones, generado a partir de efecto termoiónico (MEB convencional) o túnel (FESEM). Como respuesta, el material producirá a su vez electrones (secundarios) que serán colectados por un detector, generando una señal que se transforma en una imagen de alta resolución y profundidad de campo (Figura 21).

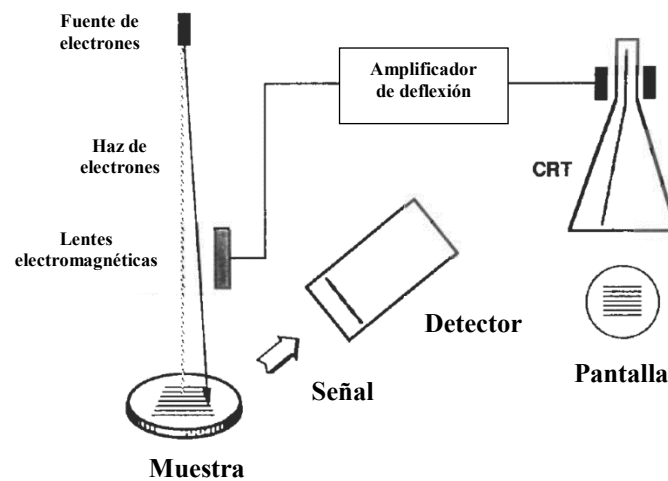


Figura 21.- Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [16]

Cuando se desea observar una muestra no conductora en el MEB, se requiere prepararla de una forma especial para que en ésta no se produzca el fenómeno de carga, que impedirá obtener fotografías de buena calidad e inclusive ocasione la pérdida del filamento. Para ello, se fija la muestra (ya sea un polvo o un sólido continuo) a un portamuestras metálico utilizando una cinta de grafito. Posteriormente, ésta es recubierta con un material conductor, como un metal (generalmente oro) o grafito, utilizando una evaporadora.

Al irradiar una muestra con el haz de electrones, además de producirse electrones secundarios, se generan otro tipo de señales como resultado de la presencia de colisiones elásticas e inelásticas de los electrones al interactuar con la materia. A continuación, se describirán las tres señales principales en la Tabla 4:

Tabla 4.- Señales producidas por la interacción haz de electrones-muestra.

Señal	Características	Información que proporciona
Electrones secundarios (SEI)	Generados a partir de la colisión inelástica de un electrón del haz con uno de la muestra, expulsándolo del átomo y generando una vacancia.	Morfología superficial.
Electrones retrodispersados (BSE)	Generados a partir de la colisión elástica de un electrón del haz con el núcleo de un átomo, desviándolo de “regreso”.	Composición Química (cualitativa); las zonas más brillantes indicarán la presencia de elementos con alto número atómico.
Rayos X	Producidos por el átomo cuando un electrón de un orbital de mayor energía ocupa la vacancia de un electrón secundario.	Composición química: Permite caracterizar cuáles elementos se encuentran presentes en la muestra y en qué proporción (porcentajes masa).

Los rayos X emitidos por la muestra son característicos, estos son producidos por el material hasta 1 μm de profundidad (Figura 22). Por medio de un detector, son colectados y cuantificados mediante su longitud de onda (*X-Ray Wavelength Dispersion Spectrometry: WDS*) o su energía (*X-ray Energy Dispersion Spectrometry: EDS*); permitiendo establecer el contenido porcentual de los elementos presentes en la superficie de la muestra. El análisis EDS, es llevado a cabo mediante tres tipos de escaneo de la superficie de la muestra: puntual, lineal (perfiles de concentración de elementos) y por mapeo elemental (distribución de elemental en un área determinada).

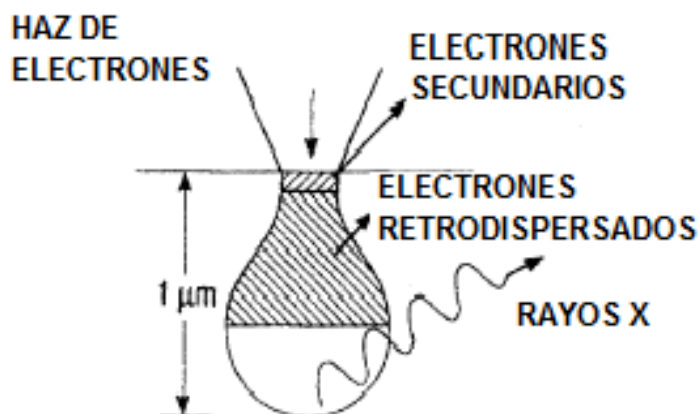


Figura 22.- Interacción del haz de electrones con la muestra. [16]

2.4.5 Microindentación: Ensayo de dureza Vickers

Convencionalmente, la microindentación o ensayo Vickers, es una técnica utilizada para la determinación de la dureza de un material. En ésta, un indentador de diamante con forma de pirámide de base cuadrada (que posee un ángulo entre sus caras opuestas de 136°) penetra a la muestra con una carga determinada. A partir de la medición de las diagonales de la huella impresa en el material, se calcula un valor conocido como el número de dureza Vicker (VHN) o número de dureza de pirámide de diamante (DPH) [18]. Sin embargo, este ensayo puede ser empleado para la evaluación de la tenacidad a la fractura de un recubrimiento o película mediante la inducción de la falla del recubrimiento.

En la superficie de un recubrimiento, pueden ser generadas fracturas radiales al momento de ser penetrada por un indentador del tipo Vickers (Figura 23). La longitud de propagación de estas grietas, puede ser medida mediante el apoyo de la microscopía y sus valores son considerados para el cálculo de la tenacidad a la fractura (K_C) al aplicar el siguiente modelo:

$$K_c = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right)$$

Ecuación 4. Modelo matemático para el cálculo de la tenacidad a la fractura

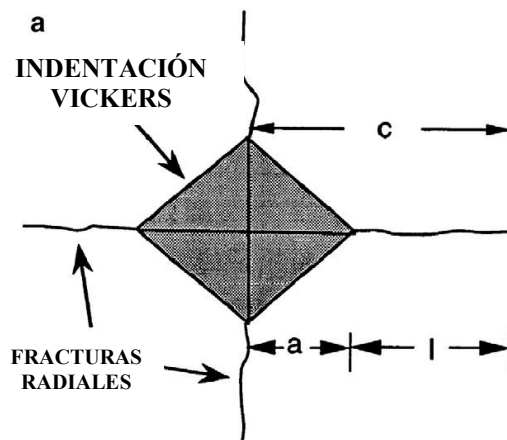


Figura 23.- Representación esquemática de las fracturas radiales generadas por la microindentación. [19]

En dónde, P es la carga de indentación, C es la longitud de la grieta radial, α es una constante empírica (dependiente del indentador) con valor de 0.016, E es el módulo elástico del material y H el valor de la dureza del material (en unidades de esfuerzo). Esta ecuación posee requerimientos geométricos por lo que, en la práctica, se debe procurar que la profundidad de la indentación sea menor al 10% del espesor del recubrimiento, evitando la contribución mecánica del sustrato.[19]

Existe una variación del modelo matemático anterior que considera los esfuerzos residuales en la estructura del recubrimiento, con el fin de obtener un valor de tenacidad a la fractura más adecuado.[19]

2.4.6 Nanoindentación

A diferencia de las múltiples técnicas existentes para determinar la dureza de un material, la nanoindentación consiste en la penetración de la muestra a profundidades de algunos nanómetros, condición de operación conveniente en el análisis de recubrimientos y películas. Un indentador duro, generalmente de diamante, que consiste en una pirámide de base triangular denominado indentador Berkovich. Es presionado sobre la película gradualmente, deformándola primero elásticamente y después plásticamente. Conforme la carga es retirada de forma gradual, el material se recupera elásticamente.

El equipo que realiza el ensayo, lleva a cabo un registro continuo de la carga y de la profundidad de penetración o del desplazamiento durante la carga y la descarga (con una resolución de hasta 0.1 nm); tratándose entonces, de un ensayo instrumentado y diferenciándose del resto de los ensayos de dureza convencionales. Con los datos recolectados se traza una curva de carga-desplazamiento (Figura 24) que otorgará información tanto de la dureza del recubrimiento como de las propiedades elásticas y de fluencia de la película.

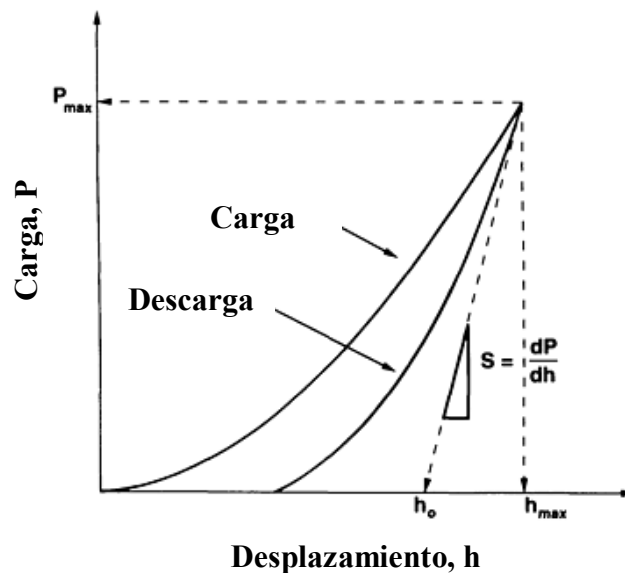


Figura 24.- Curva típica de la carga aplicada en función de la profundidad de penetración [20]

La obtención del valor de la dureza (H) del recubrimiento es uno de los objetivos principales de la aplicación de este ensayo. La dureza es una medida de la resistencia a la deformación local de un material y es definida por la razón $H=P_{max}/A$, en donde P_{max} es el valor de la carga máxima aplicada, localizada en el “pico” del gráfico observado en la Figura 24, y A es el área de la huella impresa por la indentación. Cuando la dureza de un recubrimiento es medida, la región deformada por la indentación podría extenderse hasta la interface película/sustrato, afectando el valor obtenido. Por ello, se sugiere que, la profundidad de penetración (h) no exceda el 10% del espesor del recubrimiento [21].

Otra de las propiedades que puede obtenerse del análisis de la curva carga-desplazamiento, es el módulo elástico (E); el cual es una medida de rigidez del material al tratarse de un coeficiente que relaciona a la deformación de un material con la carga aplicada. Como se estableció anteriormente, durante el retiro del indentador durante la descarga, la

profundidad de la huella cambia como resultado de la recuperación elástica. Por ende, la curva de descarga puede relacionarse con las propiedades elásticas del material, siendo posible obtener el valor de módulo efectivo E_r a partir de la pendiente de esta curva:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{AE_r}$$

Ecuación 5.- Modelo matemático para el cálculo del módulo elástico (E)

Esta expresión matemática involucra un factor que depende del indentador β (cercano a la unidad en caso de un indentador del tipo Vickers) así como el área de contacto del indentador.

La determinación de ambas propiedades mecánicas, requiere conocer el valor del área de la huella proyectada por el indentador. Ésta se obtiene a partir de una función $F(h)$, que relaciona la sección transversal del indentador con la profundidad de penetración. Entonces, esta función también será intrínseca de cada indentador y se acoplará a su geometría. [20]

2.4.7 Ensayo de adherencia por rayado (Scratch)

El término adhesión se refiere a la interacción existente entre la superficie de la película y la del sustrato en la zona de interacción. De acuerdo a la ASTM (*American Society for Testing and Materials*), la adhesión está definida como la condición en la que dos superficies se encuentran enlazadas mediante fuerzas de valencia, anclaje mecánico o por una combinación de ambos. Esta propiedad dependerá de factores termodinámicos como son las energías de superficie de ambos materiales en contacto y de la energía interfacial, así como de la morfología del sustrato, las interacciones químicas presentes y de los procesos difusivos y de nucleación involucrados.

A pesar de que no existen métodos experimentales para medir directamente las fuerzas interatómicas presentes en la zona interfacial, se han creado técnicas para evaluar y caracterizar la adhesión de una película o recubrimiento. Estos ensayos pueden dividirse en dos tipos de acuerdo al esfuerzo generado en la interfase durante la evaluación: utilizándose esfuerzos cortantes y de tensión. El ensayo de rayado o “Scratch”, por su nombre en inglés, es uno de los ensayos más utilizados para la evaluación de la adherencia de una película; perteneciendo al segundo grupo de técnicas (Figura 25). Éste consiste en el hundimiento gradual de una punta o indentador (esférico, con radio conocido) en la película, aplicando cargas verticales crecientes a lo largo de una distancia definida. Obteniendo como resultado un rayón en la muestra que es observado mediante microscopía óptica o de barrido electrónico, con el fin de observar si existe alguna zona en la que el recubrimiento falló dejando al sustrato expuesto, y así estimar una carga crítica mínima de falla F_c o L_c .

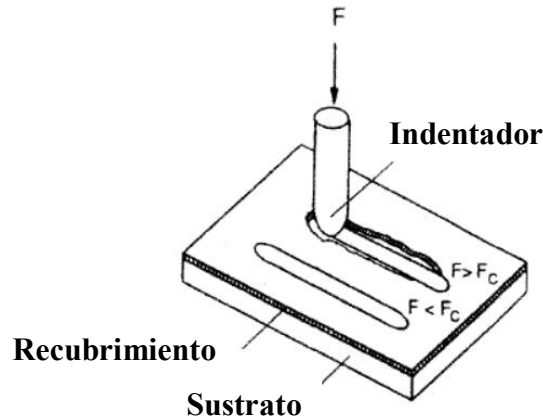


Figura 25.- Representación esquemática del ensayo de rayado. Cuando la carga aplicada F es mayor a F_c , se genera el desprendimiento del material. [15]

En algunas ocasiones, la aplicación de este ensayo para determinar la carga F_c son complementados con medidas acústicas, siendo posible estudiar las emisiones sonoras generadas por el rayado y la fractura o desprendimiento del material. Permitiendo una mejor determinación de la carga crítica. Cabe destacar que la aplicación de este ensayo se complica en recubrimientos traslucidos, en donde la inspección visual de la huella presenta retos adicionales.[15]

2.4.8 Determinación de la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel

Los procesos de corrosión se encuentran relacionados con la reacción de un material con su entorno o medio. En un metal, los átomos pasan del estado metálico al estado oxidado, produciéndose especies en disolución o productos sólidos. Cuando la corrosión se lleva a cabo en un medio acuoso, es posible describir su comportamiento mediante la aplicación de la electroquímica, describiendo al sistema material-medio como un sistema electrodo-electrolito; siendo el primero un conductor electrónico y el segundo uno iónico. Con el fin de determinar la velocidad con la cual un recubrimiento se corroe, perdiendo espesor, se han desarrollado una gran cantidad de técnicas electroquímicas. Un ejemplo de ello es la extrapolación de Tafel, método basado en medidas de polarización.

Las medidas de polarización se encuentran basadas en la aplicación de una carga eléctrica externa, ocasionando que un sistema electroquímico salga del equilibrio al favorecer a la reacción anódica o a la catódica. Los métodos basados en la polarización, pueden realizarse mediante la aplicación de un potencial al sistema del tipo constante o dependiente del tiempo (denominados como potencioestáticos y potenciodinámicos respectivamente) o bien, de la aplicación de una corriente eléctrica con las mismas características (galvanostáticos y galvanodinámicos). En los métodos estáticos, las medidas deben realizarse después de un tiempo post-aplicación de la polarización, debido a que se debe alcanzar el estado estacionario. En el caso de los métodos dinámicos, las medidas se realizan de forma continua; sus valores dependerán de la velocidad con la que sea aplicada la polarización.

La polarización se lleva a cabo en celdas de tres electrodos, cada uno con una función específica. Un electrodo de referencia es utilizado para realizar las mediciones de potencial entre los otros dos electrodos, un electrodo de trabajo que será el material o película de estudio que será sometida al medio corrosivo, y un contra electrodo que cerrará el circuito.

El flujo de corriente eléctrica se llevara a cabo entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo.

Como se mencionó anteriormente, una aplicación de las medidas de polarización es la determinación de la velocidad de corrosión de un material, partiendo a su vez, de la determinación de la densidad de corriente de corrosión mediante la extrapolación de Tafel. Bajo condiciones en las que el sistema es controlado únicamente por la transferencia de carga, es posible describir el fenómeno electroquímico mediante la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.3\eta}{\beta_A}\right) - \exp\left(\frac{2.3\eta}{\beta_C}\right) \right]$$

Ecuación 6.- Modelo de Butler-Volmer.

En dónde, i es la densidad de corriente aplicada (corriente eléctrica por unidad de área), i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, η es el sobrepotencial aplicado (con respecto a un potencial de reposo del sistema sin polarizar) y β_A y β_C son las pendientes anódica y catódica de Tafel. Al aplicar una polarización anódica o catódica, esta ecuación se modifica debido a la reducción de la influencia de una de las partes en cada caso obteniéndose las siguientes expresiones para las densidades de corriente anódicas (i_{anod}) y catódicas (i_{cat}).

$$i_{cat} = i_{corr} \exp\left(\frac{2.3\eta}{\beta_A}\right)$$

$$i_{anod} = -i_{corr} \exp\left(\frac{2.3\eta}{\beta_C}\right)$$

Ecuación 7.- Simplificación de la ecuación de Butler-Volmer al aplicarse una polarización.

Aplicando una linealización de las ecuaciones anteriores, se obtienen las siguientes relaciones:

$$\eta = a + \beta_A \log(i)$$

$$\eta = b + \beta_C \log(i)$$

Ecuación 8.- Linealización de la ecuación de Butler-Volmer

De lo anterior, se puede establecer que, si se realiza el trazado de las curvas de potencial aplicado en función de $\log(i)$, se deberá observar un comportamiento lineal. El cruce de ambas líneas corresponderá al valor de i_{corr} , como se muestra en la Figura 26. Por ende, este método es del tipo gráfico; de acuerdo a la bibliografía, es recomendable llevar acabo la regresión lineal de cada rama, partiendo de los valores correspondientes a sobrepotenciales de 120 mV por arriba y por debajo del potencial de corrosión o reposo, y tomando como segundo punto el correspondiente a una década después en cada punto.

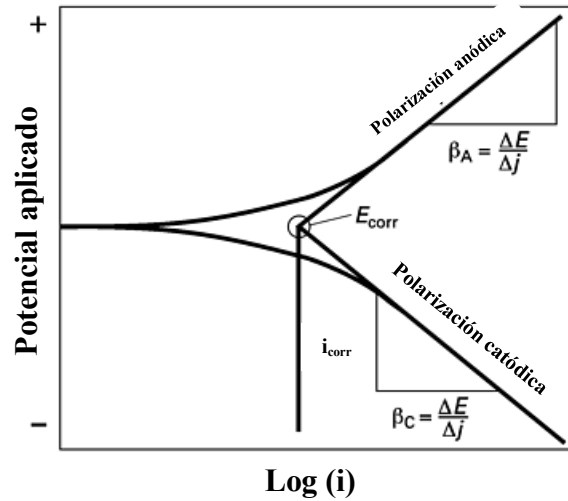


Figura 26.- Curva de polarización. Se observa la aplicación del método de Pendientes de Tafel. [20]

Una vez obtenido el valor de i_{corr} , se obtiene la velocidad de corrosión (pérdida de espesor por unidad de tiempo) partiendo de las leyes de Faraday y de la densidad del recubrimiento:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}M}{zF\rho}$$

Ecuación 9.- Determinación de la velocidad de corrosión por medio de la aplicación de las leyes de Faraday.

En donde, M es la masa molar del recubrimiento, z es el número de equivalentes de oxidación, F es la constante de Faraday (96500 C/eq.) y ρ es la densidad.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de los recubrimientos.

3.1.1 Generalidades de la metodología de depósito de los recubrimientos

La síntesis de los recubrimientos se llevó a cabo vía *Co-Magnetron Sputtering*, en un equipo mostrado en las Figura 27 y 28, partiendo de un blanco de Ti y otro blanco de Ta, ambos de 4" de diámetro y conectados a fuentes de poder independientes. Éste consiste de diferentes unidades con funciones particulares, siendo estas las siguientes:

- Un sistema de vacío, conformado a su vez por dos subsistemas de válvulas conectadas a una bomba mecánica y una turbomolecular de forma independiente. Siendo la válvula de pre-vacío la que regula el trabajo de la bomba mecánica, y la de vacío hacia la bomba turbomolecular.
- Un medidor de presión.
- Un sistema de control de temperatura de los sustratos, conformado por una unidad controladora y una resistencia en el portamuestras.
- Un sistema de control de flujo de gases.
- Una fuente de poder de corriente directa (DC) y una de corriente alterna a radiofrecuencia (RF), conectadas a dos magnetrones
- Una cámara de depósito (Figura 29) en la que se encuentran el portasustratos (con la resistencia de calentamiento), el protector de sustratos “*shutter*” u obturador, y los dos blancos metálicos acoplados a los dos magnetrones; uno para cada fuente.

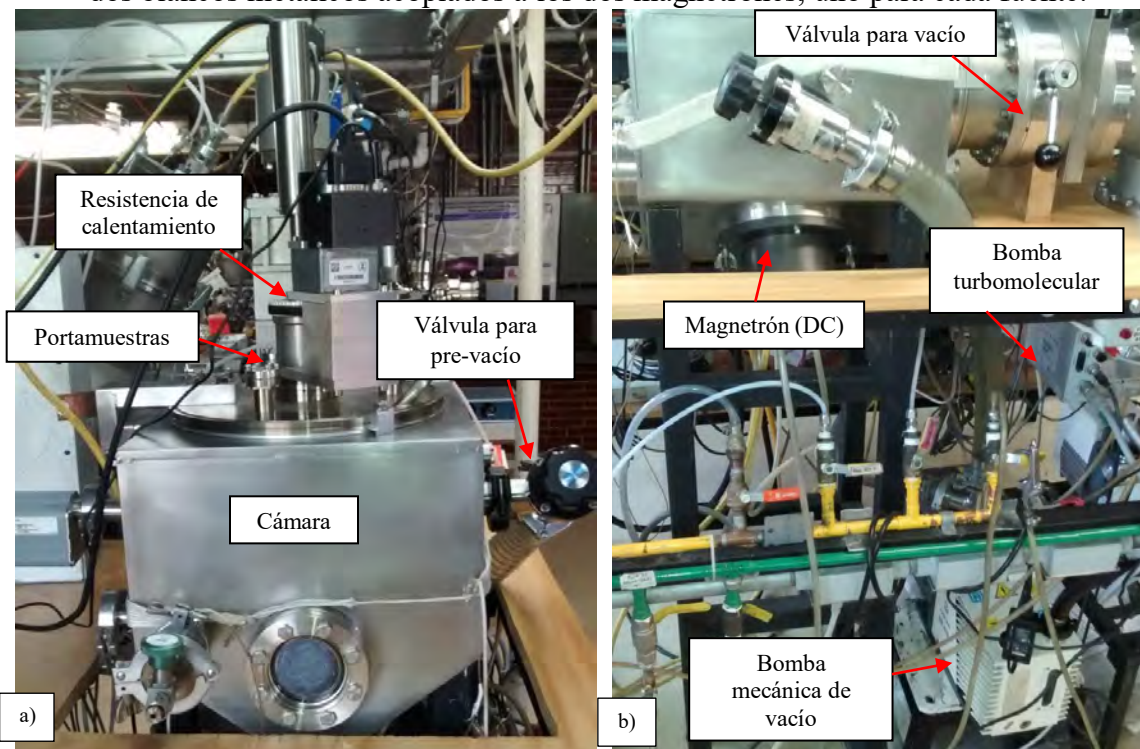


Figura 27.- Vista frontal (a) y lateral (b) del equipo de co-magnetron sputtering utilizado

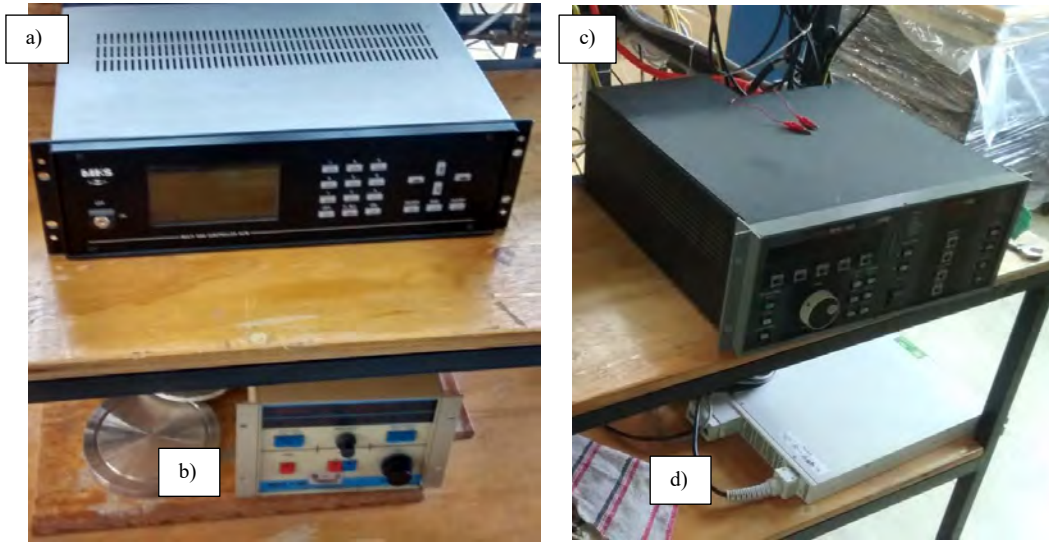


Figura 28.- Controlador de flujo de gases (a), fuente de poder DC (b) y RF (c), y la unidad de control de temperatura (d).

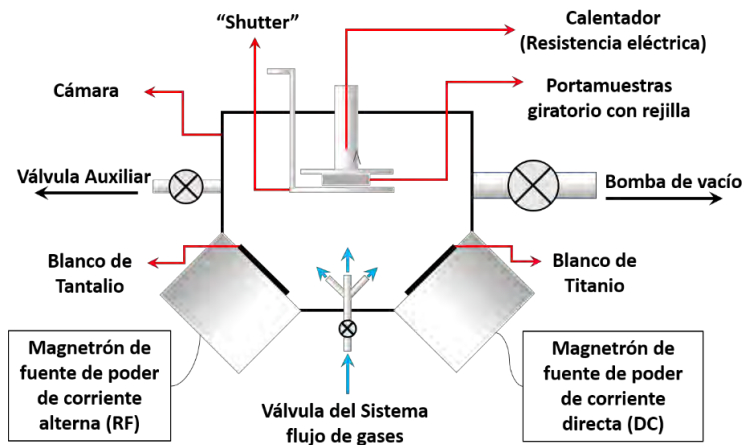


Figura 29.-Esquema del interior de la cámara de depósito

Como etapa previa al depósito de las películas, se eligieron los sustratos a utilizar y se llevó a cabo la preparación superficial necesaria. En esta experimentación, se utilizaron obleas de silicio (100) y placas de acero AISI 1008 (cuya composición fue determinada mediante espectrometría de emisión óptica de chispa y se detalla en la Tabla 5) ambas con dimensiones de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$. Las primeras fueron utilizadas en las pruebas de caracterización estructural, química y de determinación del espesor debido a que permitían la optimización de las mediciones además de que se evita la alteración de los resultados de difracción de rayos X debida a la fluorescencia generada por el sustrato de acero. Mientras que en las placas de acero se evaluaron las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión puesto que se tratan de propiedades de interés para el desarrollo de posibles aplicaciones. Las placas de acero fueron previamente desbastadas mediante el uso de lijas de número 80, 120, 220, 360, 400, 600 y 1000; y además fueron pulidas en una pulidora automática y utilizando alúmina de $1 \mu\text{m}$ como abrasivo hasta alcanzar acabado espejo. Posteriormente, fueron limpiadas con agua e isopropanol y secadas con aire caliente, eliminando trazas de material de desbaste y pulido, así como grasas.

Tabla 5.- Composición química del acero 1008

Elemento	C	Mn	Si	P	S
Porcentaje	0.1 Max.	0.30-0.50	0.10 Max	0.04 Max	0.05 Max

El procedimiento de síntesis de los recubrimientos puede dividirse en cinco etapas principales: fijación de los sustratos al portamuestras, pre-vacío y vacío, calentamiento de los sustratos, depósito y retiro de las muestras.

Inicialmente, la cámara se abrió y los sustratos fueron fijados con cinta de grafito al portamuestras (disco metálico) para después colocarles una rejilla metálica encima que evita su caída durante el depósito, ya que el portamuestras se encuentra colocado en la tapa de la cámara, exponiéndose los sustratos a posibles caídas. Además, la rejilla permite delimitar un área de depósito en el sustrato, conservando parte de la superficie libre de material.

Una vez colocados los sustratos, la cámara fue cerrada, y se llevó a cabo un vacío que eliminó tanto gases como partículas de líquidos volátiles que podrían interferir con el depósito. Para ello, se inició con un pre-vacío usando una bomba mecánica rotatoria y alcanzado una mínima presión de 1×10^{-3} Torr (0.13 Pa); al lograr esa presión se abrió la válvula hacia la bomba turbomolecular para lograr alto vacío en la cámara, cercano a 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa). Esta presión de vacío fue mantenida durante 12 h, y se consideró como la presión base. A continuación, los sustratos fueron calentados utilizando una resistencia eléctrica en el portamuestras a una temperatura de 150°C durante 2 h, con el fin de eliminar la humedad superficial de los sustratos y de la cámara de depósito.

Finalmente, se llevó a cabo el depósito, para ello se inyectó Ar (como gas generador del plasma) en un flujo de 10 sccm (centímetros cúbicos estándares por minuto) y se reguló la presión del sistema hasta obtener un valor de *presión de trabajo* cercano a 3×10^{-3} Torr (0.4 Pa). Posteriormente, se encendieron las fuentes de poder para generar los plasmas que erosionaron ambos blancos metálicos, y el portasustratos estuvo en rotación a 20 rpm en sentido de las manecillas del reloj. El depósito se inició a partir del momento en que el protector del portamuestras (shutter) fue retirado. Transcurrido el tiempo de depósito, las fuentes fueron apagadas, el flujo de gases fue retirado y se detuvo el calentamiento. Este procedimiento fue aplicado para cada depósito con sus respectivas condiciones de trabajo.

Debido a que la cantidad de Ta que se desea incorporar es baja, las potencias de trabajo en el blanco de Ta fueron menores que las del blanco de Ti. Por ende, para el depósito el blanco de Ti se aplicó una potencia fija de 200W en DC, y al Ta se le varió la potencia aplicada en corriente alterna a RF, desde 10 W hasta una potencia máxima de 100 W, siendo valores que permiten trabajar al equipo de forma adecuada sin que exista una falla en la fuente por sobrecalentamiento. También se realizaron depósitos sin adicionar Ta, los cuales se usaron como referencia para observar el efecto de la adición de Ta y que será denotados como 0 W.

Por otra parte, se espera que el blanco de Ti presente una capa de óxido de aproximadamente 0.8 nm en la superficie [22]. Por ello, se observa que al aplicar la corriente directa al sistema, el plasma generado en este blanco posee una coloración rosa; indicando que la especie que será depositada en el sustrato será el óxido y no el metal. Es por ello que se deja funcionando al sistema sin retirar el protector de los sustratos hasta que la coloración

de este plasma se torna azul, indicando que la especie que se está depositando es el metal puro. Mediante pruebas preliminares, se determinó el tiempo en el que se presenta el cambio de coloración del plasma a 200 W y en el que plasma erosiona el óxido superficial por completo (*plasma-cleaning*), resultando equivalente a 5 minutos. Una vez determinado el tiempo de limpieza del blanco de Ti, se procedió a realizar esta limpieza mediante plasma antes de iniciar cada depósito.

Se realizaron dos etapas de depósito. En la primera se preparan recubrimientos con el fin de determinar los tiempos de depósito necesarios para obtener películas de un espesor determinado bajo diferentes valores de potencia aplicada al blanco de Ta (incluidos en el intervalo establecido). En la segunda etapa, se tiene como objetivo depositar los recubrimientos de estudio. Ambas etapas son explicadas a detalle a continuación.

3.1.2 Determinación de los tiempos de depósito.

Se realizaron depósitos de películas delgadas de Ti- Ta sobre obleas de silicio (100) a las cuáles se les hace una marca con un plumón indeleble, con el objetivo de que al finalizar el depósito se pueda obtener un área libre de material en el centro del recubrimiento. Para ello, una vez realizados los depósitos, se retiró la marca del plumón mediante la aplicación gradual de acetona o isopropanol, retirando también el material depositado sobre la marca. Utilizando esta superficie como base, se midió el espesor de las películas por perfilometría mecánica.

Se aplicaron potencias de trabajo de 200 W (DC) al blanco de Ti y potencias a RF al blanco de Ta de 0, 25, 50 y 75 W durante un tiempo fijo de 106 minutos (además de los 5 minutos de limpieza). Se utilizaron también las condiciones de depósito descritas en la sección anterior como se muestra en la Figura 30.

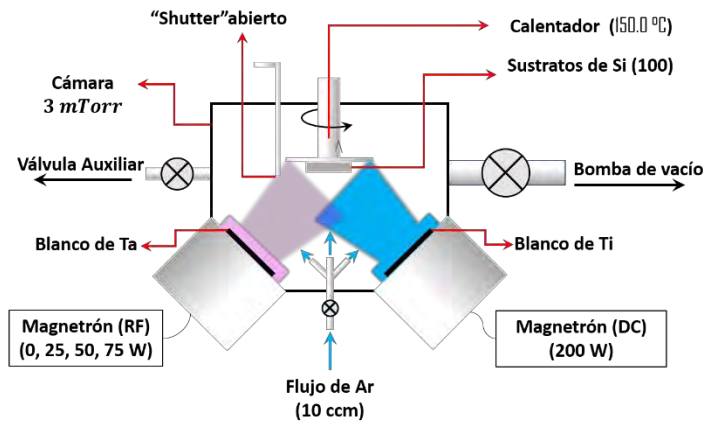


Figura 30.- Esquema general de condiciones de depósito para la primera etapa (determinación de tiempos).

Como siguiente paso, se determinó la tasa de depósito para cada combinación de condiciones de potencias de Ti y Ta; dividiendo el espesor obtenido entre el tiempo de depósito fijado. Se trazó un gráfico de la tasa de depósito en función de la potencia aplicada al blanco de Tantalio (Figura 31). Las tasas de depósito determinadas se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6.- Resultados de tasa de depósito para cada potencia aplicada al blanco de Ta (RF)

Potencia aplicada a blanco de Ta (W)	Tasa de depósito (nm/min)
0	10.2
25	11.3
50	15.1
75	16.03

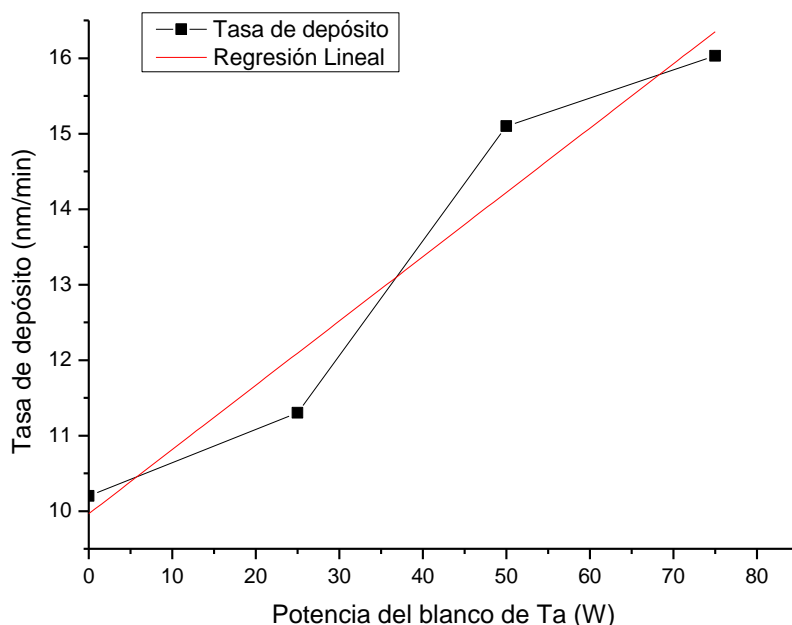


Figura 31.- Variación de la Tasa de depósito del sistema Ti-Ta en función de la potencia aplicada al blanco de Ta (RF)

El comportamiento observado en los resultados presenta una buena correlación lineal ($r^2=0.903$), lo que permitió obtener una ecuación que estime los valores de tasa de depósito (nm/min) a cualquier potencia aplicada, siendo la siguiente:

$$Tasa\ de\ depósito\ \left[\frac{nm}{min}\right] = 0.0852Potencia\ aplicada\ a\ Ta(W) + 9.964$$

Se seleccionaron los valores de 0W, 10W, 20W, 40W, 60W, 80W y 100W para la potencia aplicada al blanco de Ta. Se calcularon los valores de la tasa de depósito para cada caso y buscando normalizar el espesor de todos los depósitos en 1100 nm (espesor adecuado para la medición de nanoindentación) se obtuvo el valor del tiempo de depósito necesario para cada experimento. En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos, los valores del tiempo fueron redondeados al valor próximo superior al realizarse la experimentación.

Tabla 7.- Tiempos calculados y aplicado de depósito.

Potencia (W)	Tasa de depósito (nm/min)	Tiempo teórico (min)	Tiempo aplicado (min)
0	9.96	110.40	111
10	10.82	101.70	102
20	11.67	94.27	95
40	13.37	82.26	83
60	15.08	72.96	73
80	16.78	65.55	66
100	18.48	59.51	60

Con los tiempos de depósito determinados, se procedió a obtener las muestras a evaluar.

3.1.3 Depósito de películas de estudio.

Además del uso de 3 obleas de silicio como sustrato (colocando un escalón en una de la muestras), se colocan también 3 obleas de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de acero AISI 1008. Acero de bajo carbono con la composición química indicada en la Tabla 5. Este acero fue seleccionado debido a que se busca evaluar las propiedades de las películas como recubrimiento, determinando, por ejemplo, su capacidad de proteger a otro material de medios corrosivos (resistencia a la corrosión).

Se llevaron a cabo los depósitos a las condiciones de potencia y tiempo determinadas anteriormente (Tabla 7), así como de temperatura y presión base y de trabajo establecidas (Figura 32).

Una vez obtenidas las películas delgadas, se procedió con su caracterización; determinando la composición química, la estructura cristalina, la morfología y comportamiento mecánico de cada muestra.

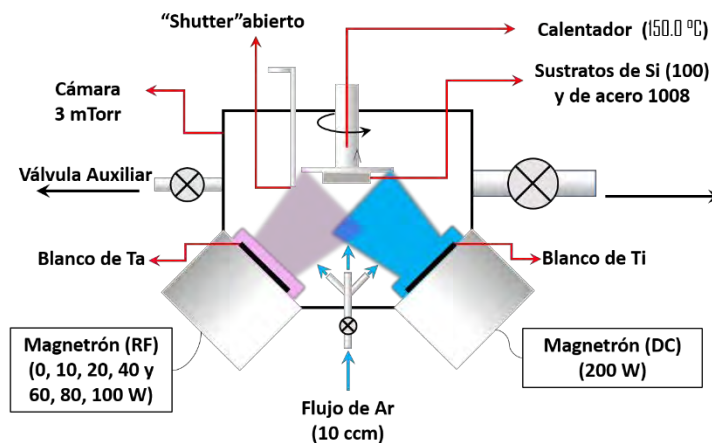


Figura 32.- Esquema general del depósito de películas de interés

3.2 Caracterización de los recubrimientos.

3.2.1 Medición del espesor de los recubrimientos.

Se midió el espesor de los recubrimientos escalonados, mediante el uso de un perfilómetro mecánico marca Veeco, modelo DEKTAK 150 (Figura 33). Este cuenta con una punta de diamante de 2.5 μm de radio. La medición fue realizada tomando como punto de inicio del barrido la zona libre de recubrimiento y finalizando en la película, cubriendo una distancia total de 1000 μm , recorrida en 1 min.



Figura 33.- Perfilómetro mecánico Dektak 150 (vista frontal)

3.2.2 Determinación de la composición y estructura cristalina de los recubrimientos.

Los recubrimientos depositados en las obleas de silicio, fueron caracterizados química y estructuralmente.

La composición fue determinada mediante XPS, utilizando el equipo ULVAC-PHI, INC modelo PHI5000 Versa Probe II con las siguientes condiciones: Energía de Paso para alta resolución de 20 eV, Una energía de paso para baja resolución de 100 eV, Se erosionó la superficie de la muestra con Ar⁺ con 1 kV de energía durante 5 min con una corriente de haz de 500 nA y usando una fuente de rayos X de aluminio, realizando dos mediciones, una inicial y otra posterior a la irradiación de las muestras con un haz de Ar durante 3 min.

Por otra parte, la estructura cristalina de los recubrimientos fue evaluada usando un difractómetro de rayos X marca RIGAKU, modelo Ultima 4. Realizando las mediciones en modo Bragg-Brentano, dentro del intervalo de 2θ entre 20° y 90° con un paso de 0.02° y con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$. El equipo cuenta con una lámpara de Cu como fuente de rayos X, correspondiéndole una longitud de onda de 1.5406 Å. Los difractogramas generados fueron identificados mediante el software PDXL2; también se usó esta herramienta para la determinación del tamaño de dominio cristalino, que toma como base el modelo de Scherrer.

3.2.3 *Determinación de la dureza y el módulo de Young mediante Nanoindentación.*

Se determinaron las propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young de los recubrimientos mediante las mediciones realizadas con el Nanoindentador marca Nanovea, MODELO CB500. Se realizó un barrido de cargas aplicadas de 1 a 5 mN, determinando que la óptima para medir las propiedades fue de 3 mN, porque la máxima longitud de penetración ($h_{máx}$) alcanzada con esa carga fue cercana al 10% del espesor de los recubrimientos, es decir, alrededor de 110 nm. Por muestra fueron realizadas 5 indentaciones con una distancia de separación, siguiendo la norma ASTM E 2546-07.

3.2.4 *Generación de la fractura del recubrimiento mediante Microindentación.*

Con el fin de determinar la resistencia a la fractura de los recubrimientos, se realizó una microindentación en cada recubrimiento, aplicando una carga de 50 gf (determinada a partir de pruebas previas) y con una velocidad de penetración de 30 $\mu\text{m/s}$. El equipo utilizado es de la marca Matsuzawa Seiki, modelo MXT30-UL (Figura 34).



Figura 34.- Microindentador MXT30-UL (vista frontal)

Es importante destacar, que no se determinó la dureza del recubrimiento mediante las mediciones de la huella de microindentación, únicamente se determinó esta propiedad mediante nanoindentación.

3.2.5 *Observación en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*

La morfología superficial de las películas, así como la morfología de las huellas de microindentación, fueron observadas y fotografiadas mediante microscopía electrónica de barrido. El microscopio utilizado es marca JEOL-7600F (equipo de alto vacío) y aplicando un voltaje de aceleración de 10 kV. Las imágenes para el primer caso, fueron tomadas en señal de electrones secundarios (SEI) a 10,000 aumentos. Mientras que, para el análisis de falla fueron seleccionadas las imágenes tomadas con el detector LEI con una magnificación de 2,000 a 2,500 aumentos que da una imagen resultante de la información otorgada por electrones secundarios y retrodispersados (BSE); obteniendo una imagen con buena

profundidad de campo que permite resolver adecuadamente la morfología de la huella generada por la indentación.

3.2.6 Evaluación de la adherencia del recubrimiento: Ensayo Scratch.

Se realizó la prueba de rayado de las películas (scrach) con un equipo de la marca Tribotechnic, modelo Millenium 100 (Figura 35), el cual cuenta con una esfera de acero 52100 de 1/16" de diámetro. Mediante ésta se aplicó una carga vertical y gradual de 0 a 80 N sobre las muestras a lo largo de una distancia de 8.5 mm. Posteriormente, las huellas generadas fueron observadas y fotografiadas en un microscopio óptico, con una magnificación de 200 aumentos.



Figura 35.- Tribómetro Millenium 1000 (Vista frontal)

3.2.7 Trazado de curvas potenciodinámicas de polarización.

Con el fin de realizar medidas de polarización, se construyó una celda de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo, a cada una de las películas depositadas en el acero, un alambre de platino como contraelectrodo, y un electrodo de referencia de calomel saturado. La configuración de la celda se muestra en la Figura 36. La celda de acrílico empleada delimita un área circular de contacto de la película con el electrolito equivalente a 0.19 cm^2 . Se preparó una disolución NaCl al 3.5 wt.% (concentración marina) como medio corrosivo y/o electrolito; este medio presenta un alto efecto corrosivo en sistemas que pueden pasivarse (corrosión por picaduras) como las aleaciones base Ti.

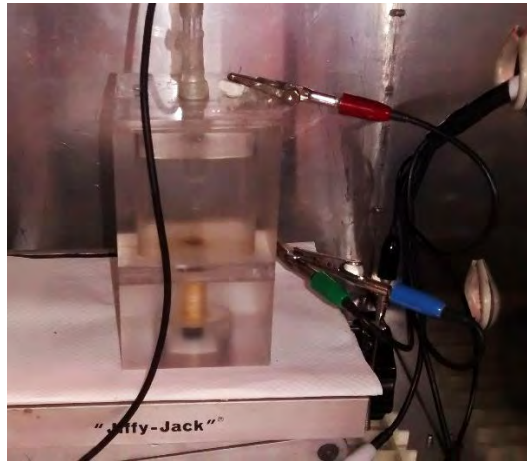


Figura 36- Celda de tres electrodos. El cable rojo conecta al contraelectrodo (Pt) al potenciostato, mientras que el verde y el azul conectan al electrodo de trabajo (recubrimiento). En la parte superior, se observa al electrodo de referencia.

La celda es conectada a un potenciostato de la marca Gamry, modelo PCI4300. El cual es programado para polarizar al sistema y realizar mediciones con una velocidad de barrido de $3 \text{ mV}/\text{s}$, comenzando 700 mV por debajo del potencial de corrosión (medido automáticamente previo a la polarización) y finalizando 2000 mV por arriba de dicho potencial. Esto con el fin de capturar una mayor cantidad de valores del ramal anódico, obteniendo más información de la reacción de oxidación de la película.

Las curvas de polarización obtenidas (potencial “E” en función de la densidad de corriente “i”) fueron procesadas con el software Gamry Echem Analyst, determinando el valor de la densidad de corriente de corrosión por medio de la regresión por pendientes de Tafel. Las regresiones correspondientes fueron llevadas a cabo como se describe en la sección 2.4.8 del marco teórico.

4. RESULTADOS

4.1 Espesores de los recubrimientos preparados.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en perfilometría para cada una de las películas sintetizadas. En la Tabla 8 se observa que, en promedio, se mantiene el espesor fijado de 1100 nm en el cálculo del tiempo de depósito. La película correspondiente a una potencia aplicada al blanco de Ta de 80 W es la que presenta una mayor dispersión con respecto al valor esperado.

Tabla 8.- Resultados de perfilometría para las películas delgadas

No. de Muestra	Potencia (W)	Espesores (nm)			Espesor Promedio (nm)
0	10	1098.0	1100.0	1100.0	1099.3
1	20	1100.0	1098.0	1120.0	1106.0
2	40	1101.5	1106.2	1109.6	1105.8
3	60	1123.4	1112.6	1119.5	1118.5
4	80	1053.0	1054.4	1062.4	1056.6
5	100	1101.5	1106.2	1109.6	1105.8

Una vez obtenidos los resultados de los espesores para cada muestra, se prosigue a presentar la composición de las películas.

4.2 Determinación de la composición química mediante XPS.

A partir de la interpretación de los espectros obtenidos en la técnica de análisis de XPS, se observa que el titanio, en la superficie, se encuentra en forma oxidada de Ti^{4+} y Ti^{2+} , correspondiendo a las especies químicas TiO_2 y TiO , respectivamente. Una vez aplicada la erosión de la superficie con el haz de iones de Ar^+ por 3 minutos, se observa que el Ti se encuentra en forma metálica (Figura 37).

El comportamiento observado en los espectros se repite para todas las muestras, por lo que se realiza la limpieza con el haz para cuantificar la cantidad de Ta en la película. Los espectros muestran la presencia de este elemento, mediante un análisis cuantitativo, se obtiene el contenido de Ta en cada una de las películas; resultados que se muestran en la Tabla 9, además, se grafica la composición como función de la potencia aplicada en la Figura 38.

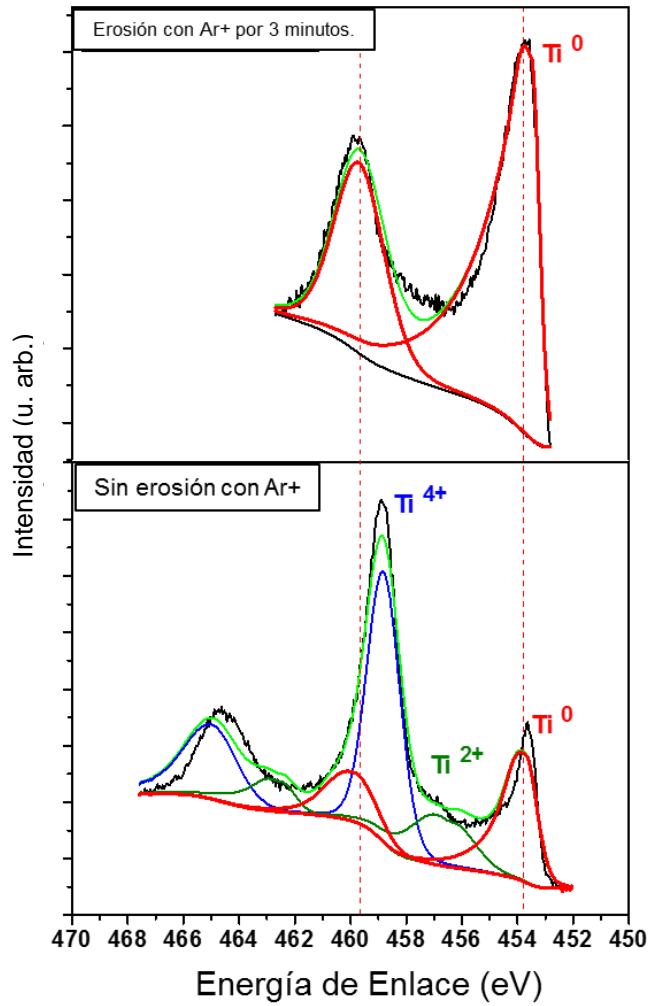


Figura 37.- Espectros obtenidos para la muestra "0" a) Sin erosión con haz de Ar⁺ y b) Después de 3 minutos de erosión con Ar⁺

Tabla 9.-Contenido de Ta en las películas delgadas

No. Muestra	Potencia aplicada al blanco de Ta (W)	Contenido de Ta (at. %)
0	0	0
1	10	2.3
2	20	4.1
3	40	10.7
4	60	13.4
5	80	39.4
6	100	40.6

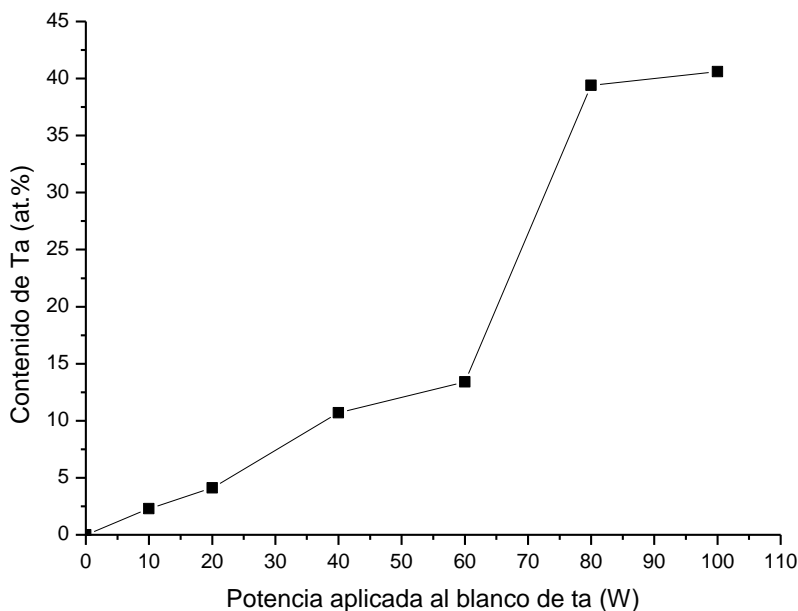


Figura 38.- Variación del contenido de Ta con la potencia aplicada al magnetrón.

En general, se obtienen contenidos de Ta por debajo del 42%, aumentando la concentración conforme a la potencia aplicada al blanco del metal, teniendo un contenido mínimo de 2.3 at.% (porcentaje atómico) y un máximo de 40.6 at.%. Siendo el intervalo de potencias de entre 60 y 80 W el correspondiente al aumento más significativo de la concentración del elemento dopante.

Una vez determinada la composición de cada una de las muestras, se procede a estudiar la estructura cristalina de las películas.

4.3 Estructura cristalina mediante DRX en Bragg-Brentano.

En esta sección, se presentan los difractogramas obtenidos a partir de la caracterización de las muestras por medio de difracción de rayos X. Así como la información cristalográfica obtenida de su análisis con el software PDXL2. Los difractogramas presentados en la Figura 39 corresponden a los recubrimientos sin y con Ta; se realizó un corte en el eje vertical para detallar mejor los picos menos intensos, y en el eje horizontal en el intervalo de los ángulos ($65 - 75^\circ$) donde difracta el silicio monocristalino utilizado como sustrato.

La identificación de los difractogramas presentados en la Figura 39 no muestra la presencia del Ta segregado en los recubrimientos. Por otra parte, se observa un cambio estructural en el Ti a partir de un contenido de 10.7 at.% (40 W de potencia), pasando de ser α -Ti a β -Ti, es decir, de tener una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) a una cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Los valores obtenidos de los parámetros de red para cada muestra se muestran en la Tabla 10, observándose mejor la transición de α -Ti a β -Ti. En cada fase, se observa una tendencia de disminución del orden de 0.001 \AA en el valor de los parámetros a, b y c.

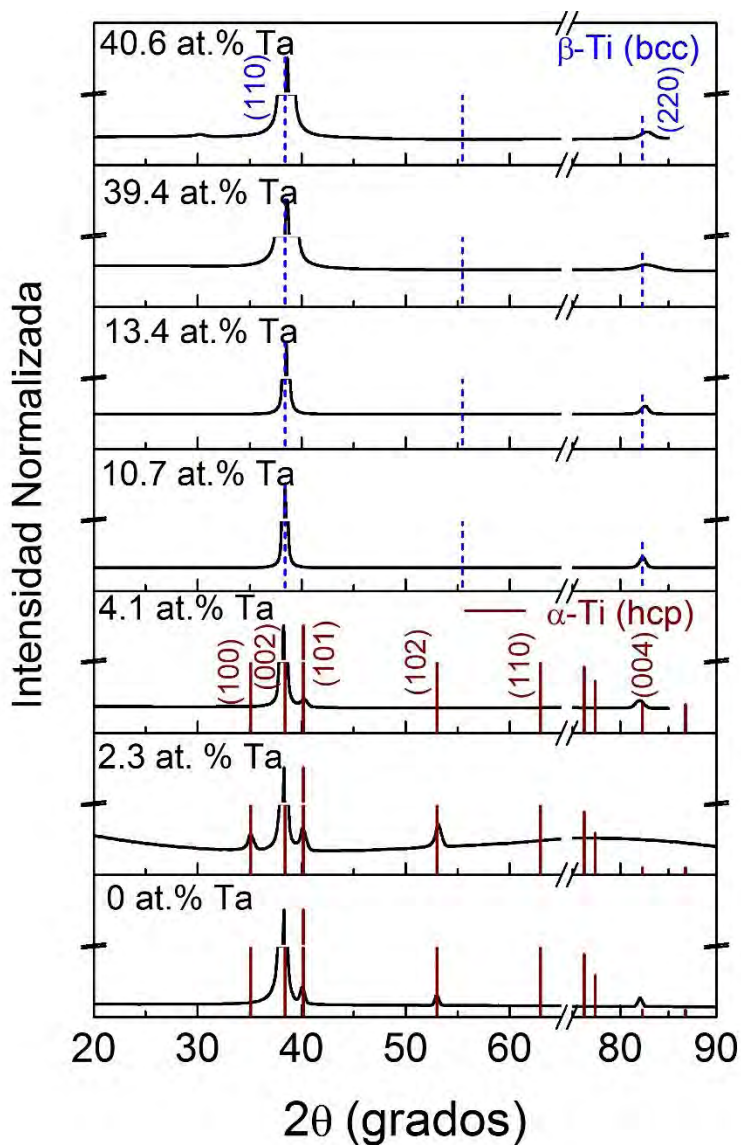


Figura 39.- Difractogramas obtenidos para cada uno de los recubrimientos estudiados depositados sobre Si (100). La identificación fue realizada mediante el uso de las cartas ICDD JCPDS 00-004-1294 (α -Ti) y 01-089-3726 (β -Ti).

Tabla 10.- Compilación de los valores de los parámetros de red obtenidos mediante DRX.

Contenido de Ta (at.%)	Parámetros de Red						Tipo de fase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (grados)	β (grados)	γ (grados)	
0	2.954	2.954	4.697	90	90	120	α -Ti
2.3	2.954	2.954	4.691	90	90	120	
4.1	2.937	2.937	4.67	90	90	120	
10.7	3.312	3.312	3.312	90	90	90	β -Ti
13.4	3.303	3.303	3.303	90	90	90	
39.4	3.304	3.304	3.304	90	90	90	
40.6	3.294	3.294	3.294	90	90	90	

En los difractogramas se observan picos de alta intensidad, correspondiendo estos a la dirección cristalina preferencial de crecimiento. La fase α -Ti presenta un crecimiento preferencial en el plano (002) de una red hcp, mientras que en la fase β -Ti se observa el mismo fenómeno con el plano (110) de una red bcc. Con el fin de determinar si existe un corrimiento del pico más intenso con la adición de Ta en los recubrimientos que presentan la estructura bcc, se realiza el trazado de un gráfico comparativo entre los picos de mayor intensidad de las muestras con contenido de Ta mayor al 4.1 at.% (Figura 40). Se observa entonces, un corrimiento del pico a ángulos cada vez mayores. También, es posible apreciar que el ancho de los picos aumenta con el contenido de Ta, lo que indica que el tamaño de dominio cristalino decrece, pero el ancho de pico disminuye nuevamente con el contenido máximo de Ta de 40.6 at.%.

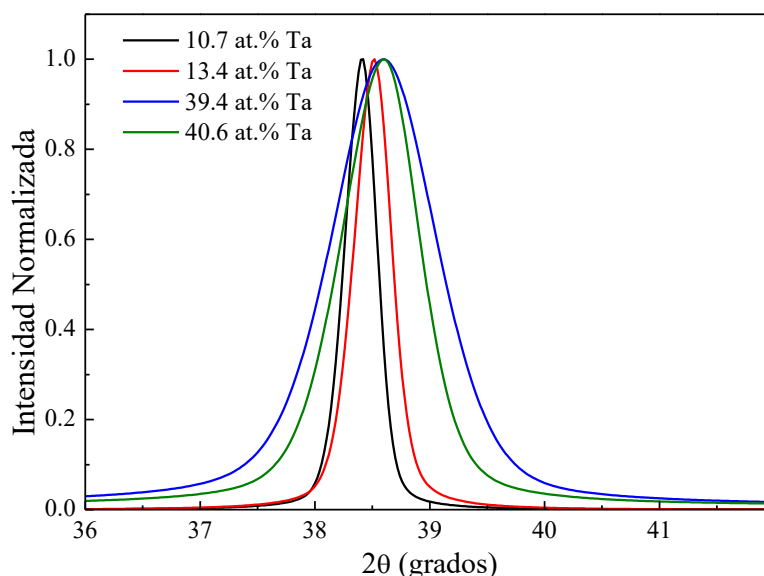


Figura 40.- Gráfico comparativo de los picos de mayor intensidad observados en los difractogramas.

Mediante el modelo de Scherrer y el uso de la información cristalográfica recabada de los patrones de difracción, se calcula el tamaño de dominio cristalino para cada caso (Tabla 11) especificando el plano correspondiente al pico utilizado para el cálculo.

Tabla 11.- Variación del tamaño de dominio cristalino y de la orientación cristalina con la potencia aplicada al blanco de Ta

Tipo de fase	Contenido de Ta (at.%)	Dirección cristalina considerada	Ángulo 2θ de pico más intenso (grados)	Tamaño de dominio cristalino (nm)
α -Ti	0	(002)	38.287	29
	2.3	(002)	38.24	45
	4.1	(002)	38.236	27
β -Ti	10.7	(110)	38.395	58
	13.4	(110)	38.497	36
	39.4	(110)	38.562	8
	40.6	(110)	38.577	12

El tamaño de dominio cristalino se ve afectado con la adición del tantalio. En el caso de la fase β -Ti, se observa una disminución de este parámetro, alcanzando un mínimo de 8 nm con un contenido de Ta equivalente a 39.4 at.% de Ta. Por otra parte, en la fase α -Ti se obtiene un tamaño máximo de 45 nm con un contenido de 2.3 at.% de Ta, mientras que las muestras cuya composición es de 0 y 4.1 at.% de Ta conservan casi el mismo tamaño.

4.4 Evaluación de la morfología superficial mediante MEB.

Con el fin de visualizar el efecto del Ta sobre el tamaño de grano, se recurre al empleo de la microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología superficial de las películas, capturándose las siguientes fotografías con señal SEI. Se observaron cambios microestructurales con el aumento en el contenido de Ta; esto pueden resolverse únicamente a altos aumentos (100,000X) ya que las fases vistas presentan tamaños nanométricos. Esto puede observarse al comparar las Ilustraciones 41, 42, 43, 44 y 45.

Como paso adicional, se realizó un corte transversal de las películas con el fin de observar la morfología de crecimiento de las películas en el eje y. Como se observa en la Figura 41, las películas crecen de forma columnar.

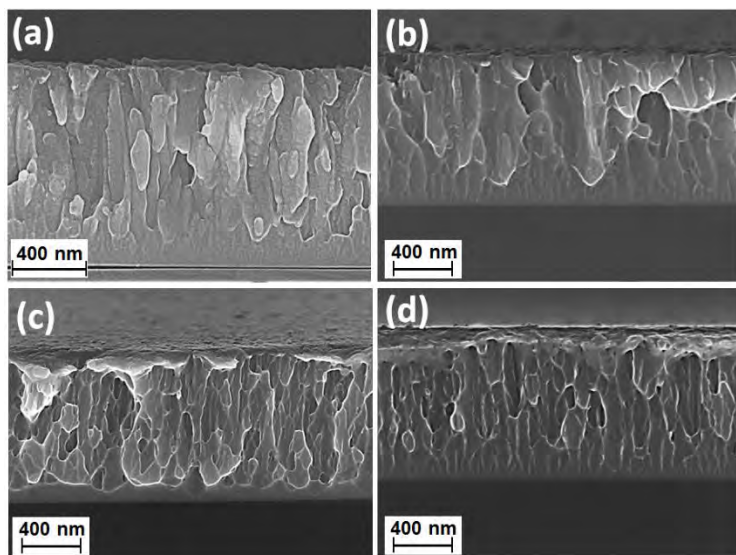


Figura 41.- Corte transversal de los recubrimientos Ti-Ta: a)Ti puro, b) Ti-4.1%Ta, c) Ti-10.7%Ta, d)Ti-13.4%Ta. Se observa el crecimiento columnar.

El Ti puro (Figura 42) posee una morfología superficial similar a “escamas”, las columnas presentan caras superiores de gran tamaño (mayores o iguales a los 100 nm de diámetro) de geometría irregular pero conservando una cierta similitud con una estructura granular equiaxial. También, es posible observar un apilamiento entre columnas de material reflejado en diferencias de contraste en los bordes de las columnas. Al adicionar el Ta, se obtuvo el refinamiento de la forma de las caras superiores de las columnas, disminuyendo su carácter poligonal (observado en la película de menor contenido del elemento dopante, correspondiente a la Figura 43) y adquiriendo formas redondeadas o poligonales. Además, se obtiene como efecto adicional un refinamiento en el diámetro columnar, ese efecto es observado en las micrografías de las muestras con contenidos de Ta de 2.3 at.% y 4.1 at%, cuyo diámetro columnar disminuye hasta valores menores a los 100 nm en el segundo caso

(Figura 44). Por otro lado, se observa una variación en el alto de las columnas en ambos casos. Otro aspecto en común entre ambas muestras es que la superficie de cada columna de crecimiento tiene un carácter planar o “liso”.

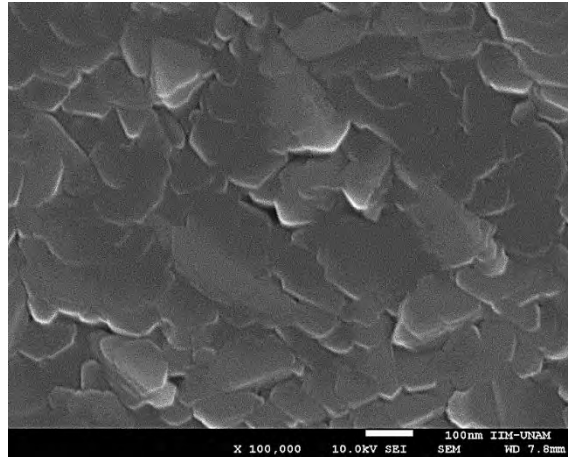


Figura 42.- Morfología superficial del recubrimiento Ti-0 at.%Ta

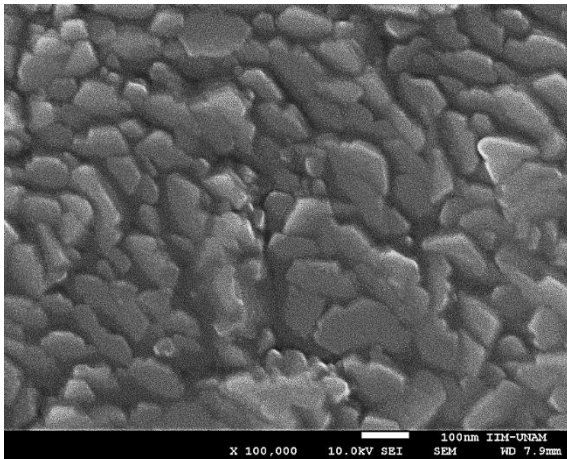


Figura 43.- Morfología superficial del recubrimiento Ti-2.3 at.%Ta

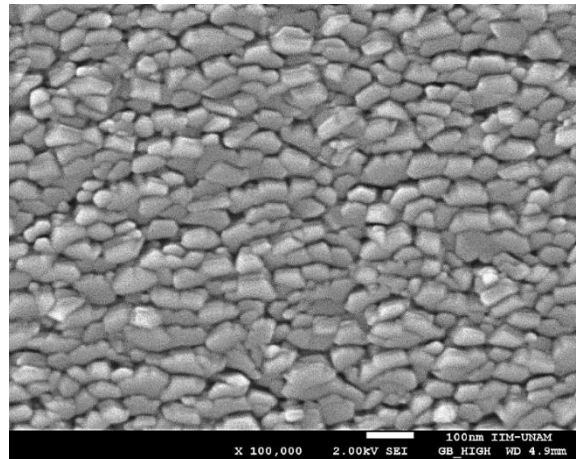


Figura 44.-Morfología superficial del recubrimiento Ti-4.1 at.%Ta

El efecto del refinamiento en el diámetro de columna se observa también con un contenido de Ta del 10.7 at.% (Figura 45), conservando dimensiones aún menores con respecto a la muestra del contenido anterior. Se comienza a perder la morfología equiaxial de las caras superiores de las columnas, algunas poseen una forma ovalada. Algunas de estas superficies ya no son planas, presentan un relieve redondeado o ligeramente puntiagudo, que puede distinguirse como zonas pequeñas de mayor brillo. Características que se consolidan más en la muestra con un contenido de Ta de 13.4 at.% (Figura 46), cuya morfología columnar ya no es equiaxial y comienzan a adquirir un carácter alargado o laminar.

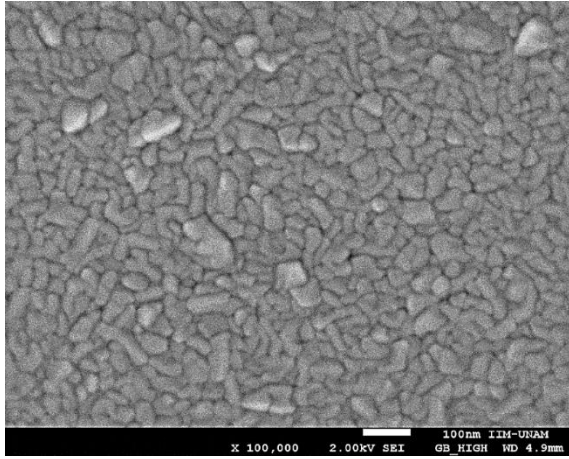


Figura 45.-Morfología superficial del recubrimiento Ti-10.7 at.%Ta

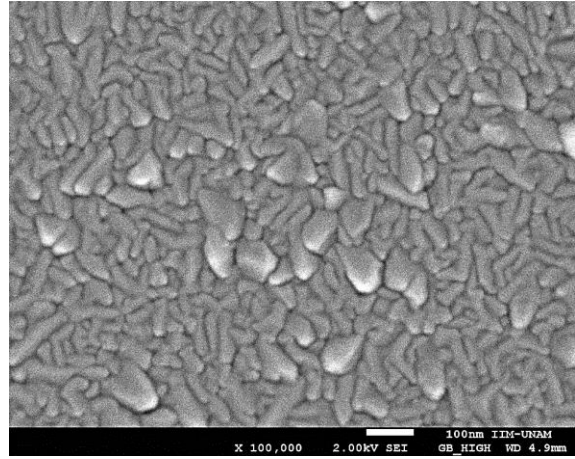


Figura 46.-Morfología superficial del recubrimiento Ti-13.4 at.%Ta

Cuando aumenta el contenido de Ta a 39.4 at. % (Figura 47), el tipo de morfología descrita en la muestra anterior se conserva, pero los granos son de mayor tamaño, alcanzando en algunos casos, dimensiones de 100 nm. Sin embargo, cuando el contenido de Ta alcanza el valor de 40.6 at.% (Figura 48), la superficie de las columnas vuelve a ser plana, con formas más equiaxiales y conservando el tamaño de sus dimensiones. En ambas muestras, se observa que ya no existe una refinación en el grosor de las columnas de crecimiento como se presenta en los recubrimientos con bajo contenido de Ta.

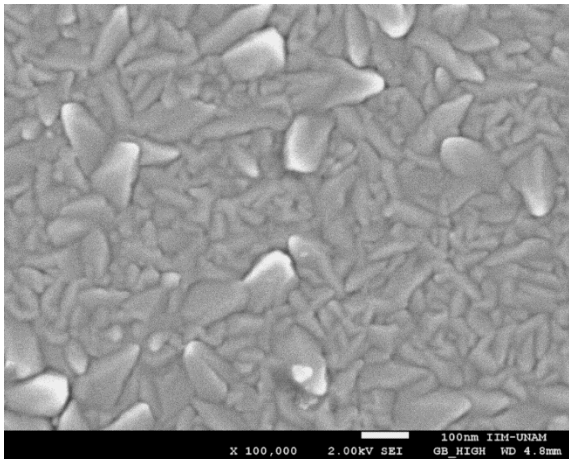


Figura 47.- Morfología superficial del recubrimiento Ti-39.4 at.%Ta

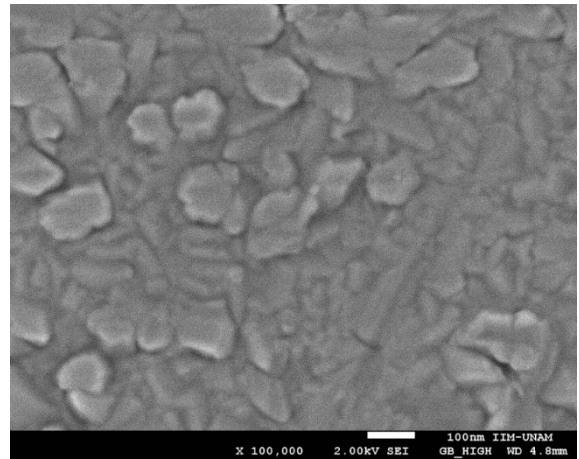


Figura 48.- Morfología superficial del recubrimiento Ti-40.6 at.%Ta

Por otra parte, las películas presentan zonas de separación entre las columnas, lo que podría tratarse de zonas intercolumnares o intergranulares que afectan la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados por técnicas de PVD.

Una vez determinadas las características microestructurales de los recubrimientos sintetizados, se procede con el estudio de sus propiedades mecánicas.

4.5 Propiedades mecánicas.

4.5.1 Dureza y módulo elástico obtenidos en Nanoindentación

El estudio del comportamiento mecánico de los recubrimientos abarcó las propiedades de: Módulo elástico (E), dureza (H), tenacidad (resistencia a la deformación) y la resistencia a la fractura. Las primeras dos propiedades fueron obtenidas, como se estableció en el procedimiento experimental, de las curvas de carga-desplazamiento generadas por Nanoindentación. Las dos propiedades restantes fueron derivadas de cálculos con las ya obtenidas, en el primer caso, se estima la tenacidad como la relación $\frac{H^2}{E^{*3}}$ [23] en donde, E* es el módulo elástico efectivo, el cual puede ser determinado mediante la siguiente ecuación que relaciona al módulo elástico con el módulo de Poisson (ν) cuyo valor es correspondiente a 0.31 para el Titanio [18]:

$$E^* = \frac{E}{(1 - \nu^2)}$$

Ecuación 10. Determinación del módulo elástico efectivo

En el segundo caso, la resistencia a la fractura debe estimarse con la aplicación de la Ecuación 4, a partir del análisis de las huellas de microindentación.

A continuación, se muestra en la Tabla 12 un resumen de los valores obtenidos para las propiedades mecánicas de dureza, módulo elástico y tenacidad.

Tabla 12.- Resumen de resultados de propiedades mecánicas de Dureza (H), Módulo elástico (E) y Tenacidad

Tipo de Fase	Composición (at.%Ta)	H (GPa)	E (GPa)	H ³ /E* ² (GPa)
α -Ti	0	8.42	189.12	0.014
	2.3	8.41	202.28	0.012
	4.1	7.12	183.08	0.009
β -Ti	10.7	9.45	152.61	0.030
	13.4	10.35	141.07	0.046
	39.4	12.61	195.34	0.043
	40.6	7.40	148.51	0.015

A partir de estos valores, se trazan gráficos de las propiedades mecánicas como funciones de la composición, permitiendo observar el efecto de la adición de tantalio sobre el comportamiento mecánico de la película.

En general, se presenta una disminución del valor del módulo elástico con el aumento en el contenido de Ta (Figura 49), hasta alcanzar un valor de 141.07 GPa. Las muestras correspondientes a la fase α -Ti, no presentan una variación considerable en esta propiedad, es decir, con contenidos de 0 at% hasta 4.1 at% de Ta, el módulo elástico permanece casi constante, conservándose el comportamiento mecánico del Ti puro. Posteriormente, con la transición de α -Ti a β -Ti cuando se alcanza un contenido de Ta de 10.4 at%, el valor del módulo decae desde 183 GPa, hasta el valor 152.61 GPa, este continúa disminuyendo con el aumento del contenido de Ta hasta el valor mínimo establecido anteriormente. Sin embargo, cuando los recubrimientos poseen un contenido de 39.4, se

obtiene un valor máximo de 195 GPa, para disminuir nuevamente con un contenido de Ta superior, adquiriendo un módulo elástico similar al valor mínimo.

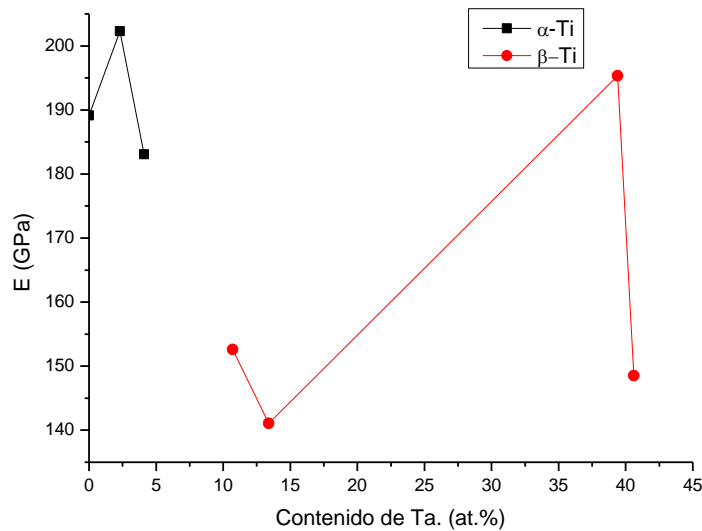


Figura 49.- Variación del módulo elástico con la potencia aplicada al blanco de Ta

En contraste, la dureza de las películas aumenta con contenidos de Ta mayores a 4.1 at.% (Figura 50), muestras que presentan la fase β -Ti. Pero, este disminuye cuando el contenido de Ta obtenido en la experimentación es el máximo. En contenidos iguales o menores al establecido inicialmente (correspondientes a la fase α -Ti) se observa una ligera disminución de la dureza pero, en general, podría considerarse que la dureza no varía considerablemente con respecto al Ti puro.

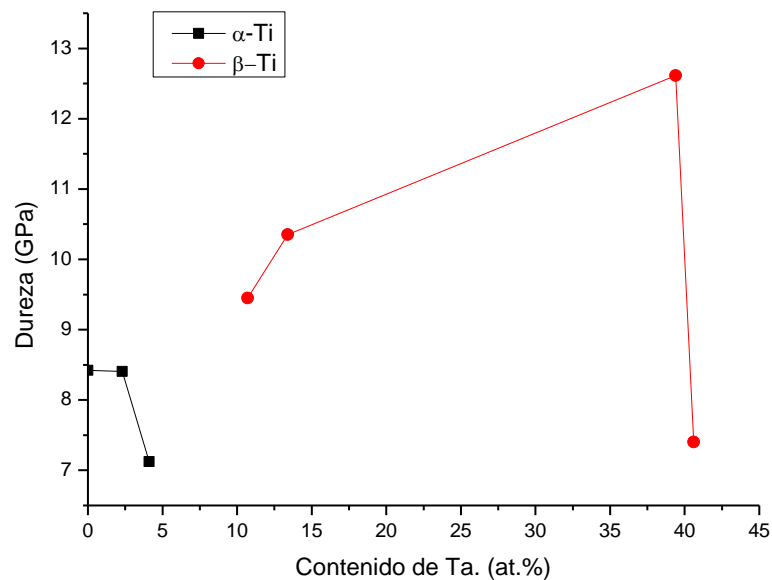


Figura 50.- Variación de la dureza con la potencia aplicada al blanco de Ta

Los valores de tenacidad o resistencia de los materiales a la deformación plástica (razón H^3/E^*2) aumentan con el contenido de Ta, adquiriendo un valor máximo de 0.046

GPa, como se observa en Figura 51. La muestra con el contenido de Ta máximo obtenido, presenta nuevamente una disminución de sus propiedades mecánicas.

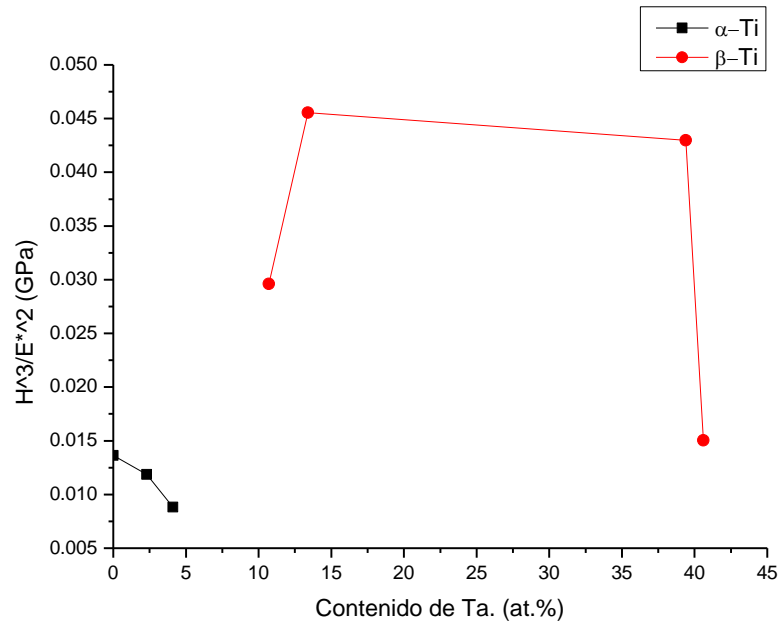


Figura 51.- Resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos sintetizados

4.5.2 Resistencia a la fractura mediante la aplicación de Microindentación y MEB.

Con el fin de analizar la variación de la tenacidad a la fractura y realizar las mediciones pertinentes, se observan por medio de microscopía electrónica de barrido las huellas de las microindentaciones realizadas en las muestras y en el sustrato de Si (100). Puesto que, las huellas podían resolverse a aumentos mayores a 1000 X, resolución que no puede ser obtenida en microscopía óptica.

En la Figura 52 se observa la huella de la indentación sobre el sustrato de Si; la indentación generó fracturas en los vértices de la huella, fenómeno esperado teóricamente y que podía observarse en el ejemplo aportado en la Figura 23 del marco teórico.

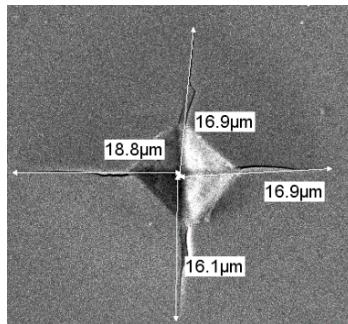


Figura 52.- Microindentación del sustrato de Si. La longitud promedio de las grietas radiales es de 17.2 μm.

Como en el caso del sustrato, se busca medir la longitud de las grietas generadas en los vértices de la huella, partiendo cada medida del centro de la indentación. Sin embargo, las huellas generadas en las películas no presentan agrietamiento, como puede observarse en las Figuras 53 - 59.

La longitud de las semi-diagonales oscila entre 6.5 y 8.7 μm para todos los casos. No obstante, al determinar las longitudes promedio, es posible notar una tendencia conforme al contenido de Ta; el tamaño de la huella aumenta, con semidiagonales promedio que van de 7.05 μm para el recubrimiento de Ti puro a 8.01 μm en el recubrimiento de Ti-10.7 at.%, coincidiendo con la transición de la estructura α -Ti a β -Ti. Por el contrario, las muestras que poseen contenidos por arriba de este último, reflejan la tendencia opuesta al disminuir el tamaño de la huella con el aumento en el contenido del segundo metal. Presentando dimensiones promedio por debajo de las observadas en el Ti puro, como son de 6.82 y 6.80 μm , siendo este último valor el mínimo obtenido.

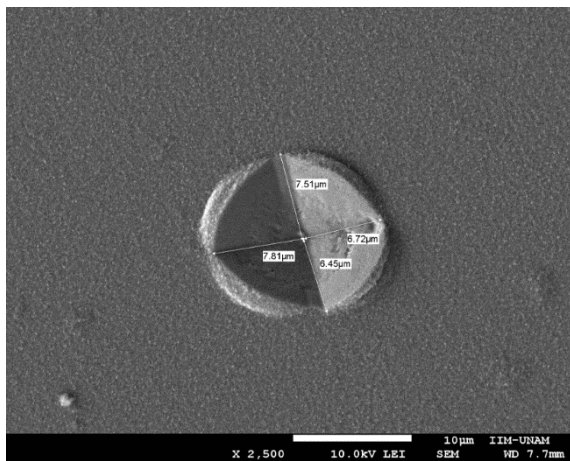


Figura 53.- Huella de microindentación de recubrimiento de Ti puro depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de 7.05 μm .

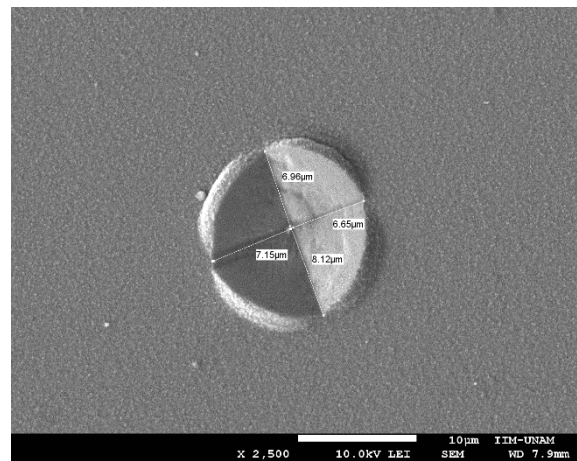


Figura 54.- Huella de microindentación del recubrimiento de Ti-2.3 at.% Ta depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de 7.22 μm .

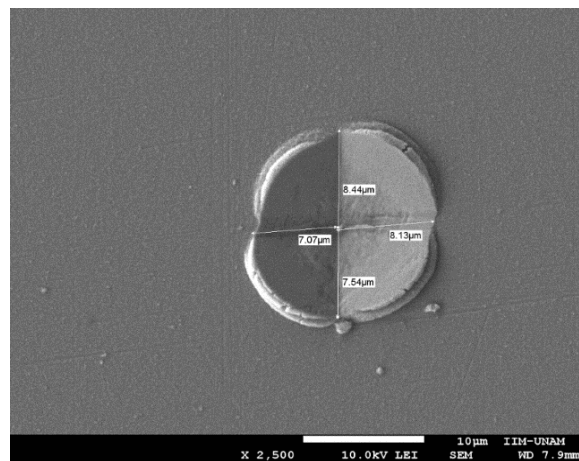


Figura 55.- Huella de microindentación del recubrimiento de Ti-4.1 at.% Ta depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de 7.79 μm .

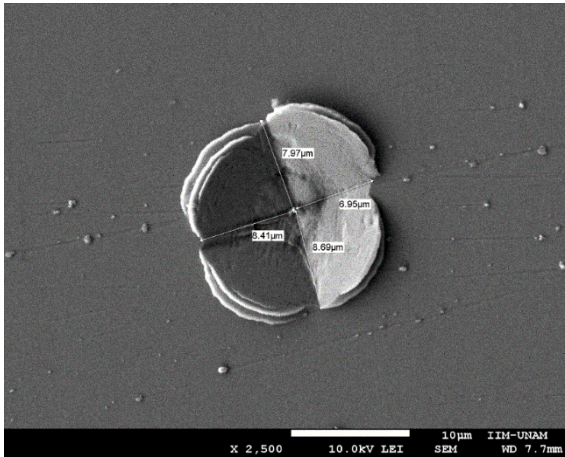


Figura 56.- Huella de microindentación del recubrimiento de Ti-10.7 at.% Ta depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de **8.01 μm**.

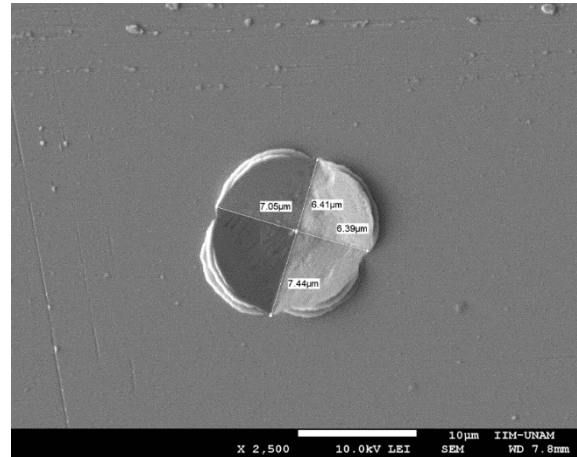


Figura 57.- Huella de microindentación del recubrimiento de Ti-13.4 at.% Ta depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de **6.82 μm**.

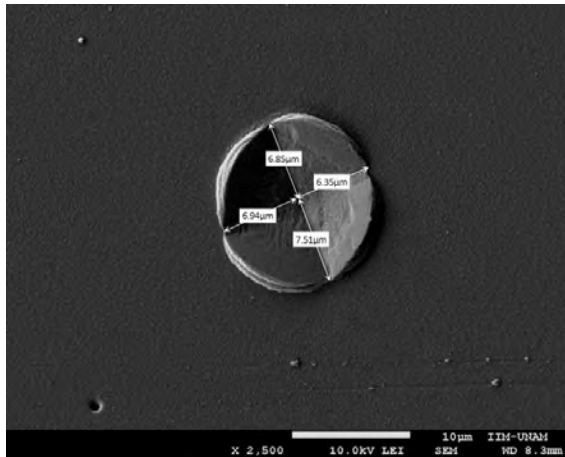


Figura 58.- Huella de microindentación del recubrimiento de Ti-39.4 at.% Ta depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de **6.91 μm**.

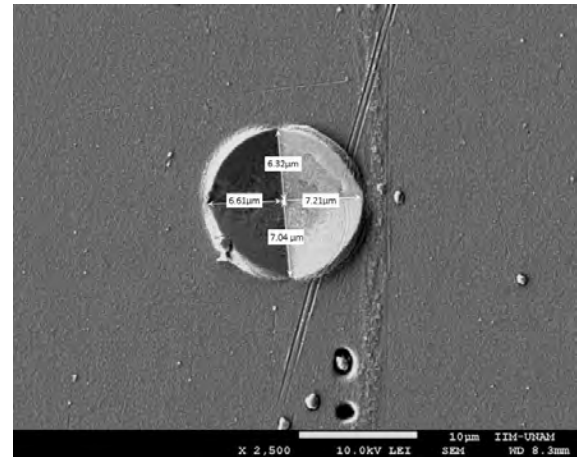


Figura 59.- Huella de microindentación del recubrimiento de Ti-40.6 at.% Ta depositado en acero 1008. La longitud promedio de las semi-diagonales es de **6.80 μm**.

Si bien no se generó la fractura del recubrimiento, las huellas muestran una alta deformación plástica. Es posible observar acumulación de material en las orillas de las huellas generadas por la indentación, fenómeno que se puede apreciar detalladamente en la muestra con un contenido de Ta del 10.7 at.% (Figura 56). En comparación con la indentación generada en el silicio, las huellas presentan una forma circular o redondeada

De acuerdo a la bibliografía, el método para determinar la tenacidad a la fractura a partir de la microindentación pierde validez al aplicarse a casos similares al observado en las películas Ti-Ta en donde no se genera la falla del recubrimiento. Por ello que no se reportan los cálculos asociados.

Como siguiente propiedad de análisis, se evalúa la adherencia de los recubrimientos, presentándose los siguientes resultados.

4.6 Evaluación de la adherencia de los recubrimientos mediante ensayo de rayado (scratch).

Se realizó un análisis cualitativo de la superficie de rayado de cada una de las películas, tomando como base de la inspección visual a la clasificación de defectos de rayado de Bull, proporcionada en la norma ASTM C1624-05 (como se muestra en el apéndice de este trabajo). Lo que permite determinar el valor aproximado de las cargas críticas de falla en las cuáles se observan el inicio de la deformación plástica severa del recubrimiento (Lc_1), del agrietamiento de la película (Lc_2) y del desprendimiento de la película (Lc_3). En algunos casos, se acompañó la inspección en microscopía de luz con microscopía electrónica de barrido acoplada a EDS, aplicando este último recurso para la construcción de mapeos elementales que permitan determinar o definir si el recubrimiento se ha desprendido.

Como una descripción general de la morfología de todas las huellas de rayado, se puede establecer una característica en común; los bordes de las huellas son irregulares, formando ligeras ondulaciones y no una “línea continua”. La determinación de las cargas críticas varía según la muestra, lo que se establece en las siguientes descripciones individuales.

La película de Ti puro (Figura 60) se desprendió del recubrimiento al aplicar fuerzas de rayado de 5 N, observándose una espalación gruesa limitada por el contorno de la huella de rayado (Figura 61). El mapeo elemental auxiliar realizado en EDS (Figura 62), permite comprobar que se llevó a cabo el desprendimiento del recubrimiento, observándose que la mayor concentración de Fe (elemento base del sustrato), se encuentra en la zona de rayado. Por lo que se puede inferir que, la deformación plástica vista en el resto de la huella, corresponde al daño generado en el sustrato. Debido a que el desprendimiento de la película se llevó a cabo a cargas bajas, únicamente se puede determinar un valor promedio o aproximado de Lc_3 , el cual corresponde a 5 N.

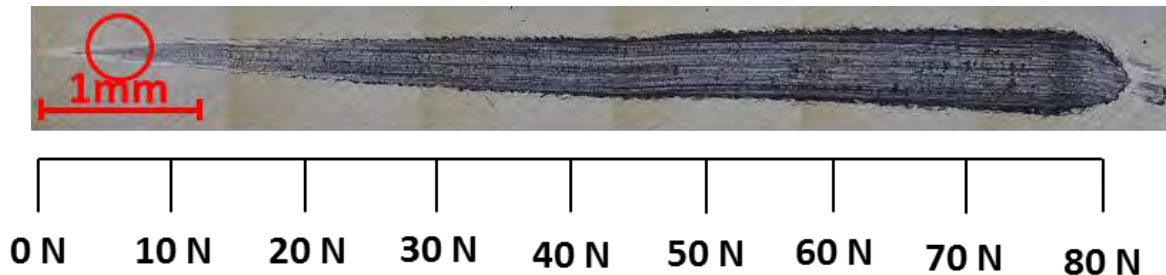


Figura 60.- Huella de rayado del recubrimiento con 0 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla Lc_3 de 5N.

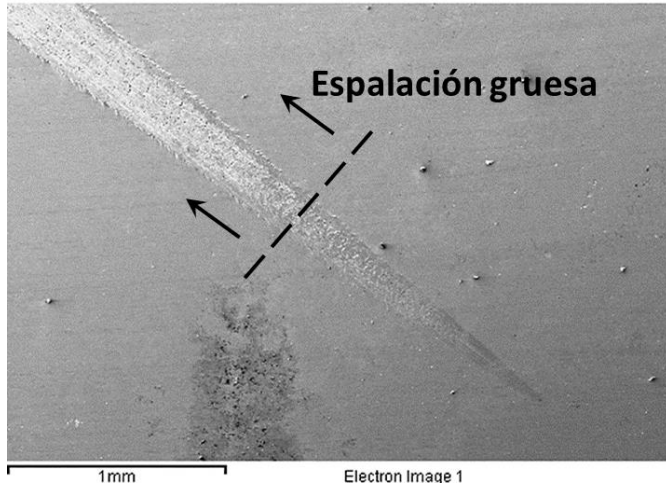
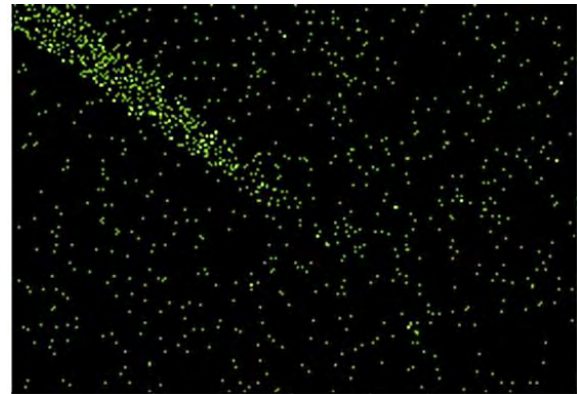


Figura 61.- Huella de rayado del recubrimiento con 0 at.% Ta vista en MEB.



Fe Ka1

Figura 62.- Mapeo elemental de Fe por EDS de la huella de rayado de la muestra con 0% at. de Ta

Al agregar un contenido de Ta del 2.3 at.% (Figura 63), el recubrimiento comienza a fallar a cargas más elevadas con respecto a la película de Ti puro. En esta película es posible determinar un valor de carga crítica Lc_2 , con una fuerza aproximadamente 20 N se comienzan a generar fracturas conformacionales, sin lograr el desprendimiento del recubrimiento. A cargas mayores o iguales a los 60 N, el mecanismo de falla cambia a espalación pandeada (desprendimiento del recubrimiento en zonas cercanas a los bordes de la huella) determinando un posible valor de Lc_3 .

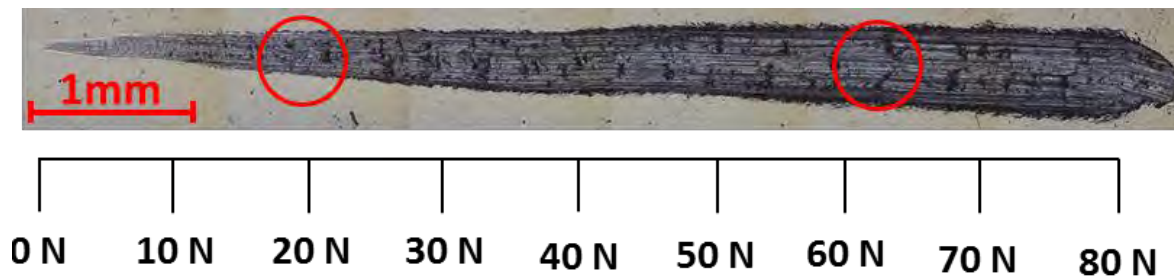


Figura 63.-Huella de rayado del recubrimiento con 2.3 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla Lc_2 de aproximadamente 20 N y Lc_3 de aproximadamente 60 N.

Las propiedades de adherencia de recubrimiento con una composición de Ta del 4.1 at.% (Figura 64) son similares a las observadas en la muestra de Ti puro, al lograrse el desprendimiento del recubrimiento. El recubrimiento alcanza una carga crítica Lc_2 a los 25 N aplicados, formando fracturas de pandeo, hasta generarse una espalación de cuña con fuerzas aplicadas de 45 N (Lc_3). Si bien se logra desprender el recubrimiento, a diferencia de lo observado en la primera muestra, este se lleva a cabo a cargas más elevadas y de forma menos severa al generar sólo pequeñas zonas de exposición del sustrato dentro del área de rayado, y no desprendiendo al recubrimiento por completo.

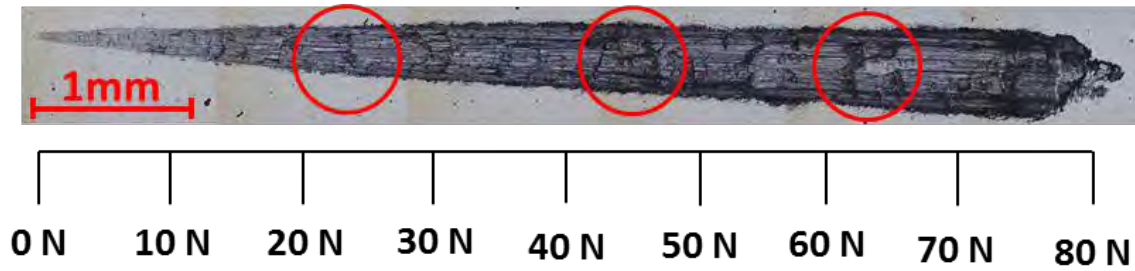


Figura 64.-Huella de rayado del recubrimiento con 4.1 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla Lc_2 de aproximadamente 25 N y Lc_3 de aproximadamente 45 N.

Por otra parte, el recubrimiento con una composición de 10.7 at.% de Ta (Figura 65) presenta una agrietamiento al aplicarse una fuerza aproximada de 50N. Este podría tratarse de un evento aislado, puesto que no se observan agrietamientos similares a cargas mayores. Sin embargo, la zona cercana a este defecto (Figura 68), presenta algunas fracturas conformacionales (Figura 66) es por ello que, dicha carga es denominada como Lc_2 . El mapeo elemental (Figura 67) realizado en el defecto encontrado muestra que no existe desprendimiento del recubrimiento, al no presentarse zonas con alta concentración de Fe.

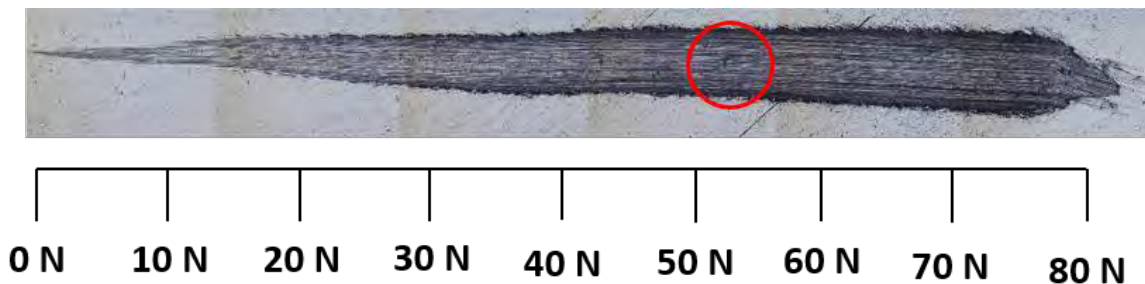


Figura 65.-Huella de rayado del recubrimiento con 10.7 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla Lc_2 de aproximadamente 50 N.

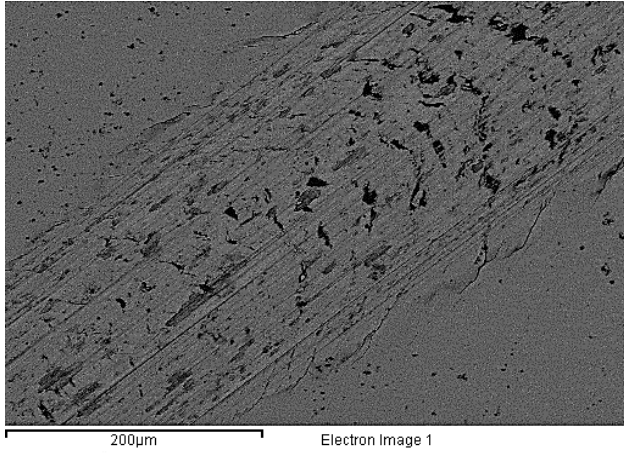


Figura 66.- Huella de rayado de la película delgada con 10.7 at.% Ta vista en MEB.

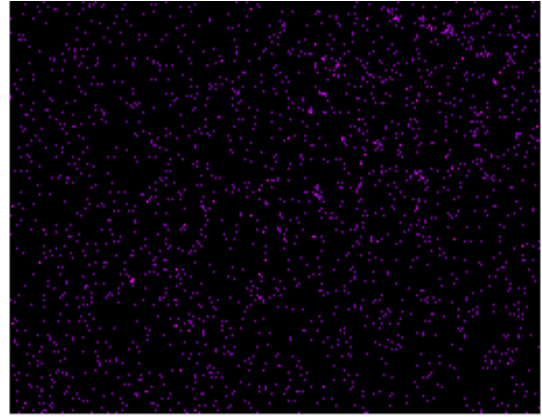


Figura 67.- Mapeo elemental de Fe por EDS de la huella de rayado de la muestra con 10.7 at.% de Ta.

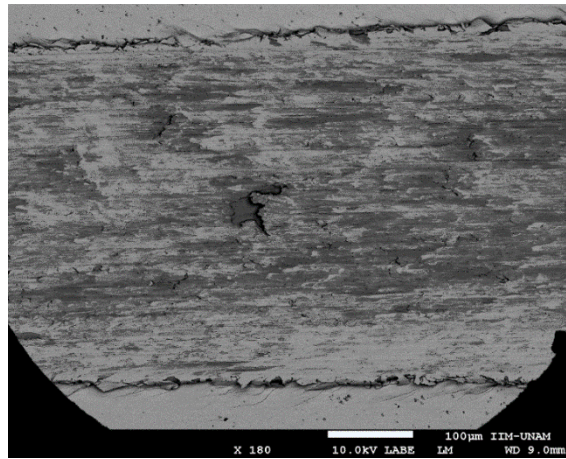


Figura 68. Defecto localizado en el recubrimiento de

La carga de falla L_{c2} disminuye nuevamente a 40 N al aumentar el contenido de Ta a 13.4 at.% (Figura 69), generándose fracturas del tipo conformacional. No se logra el desprendimiento del recubrimiento a cargas mayores.

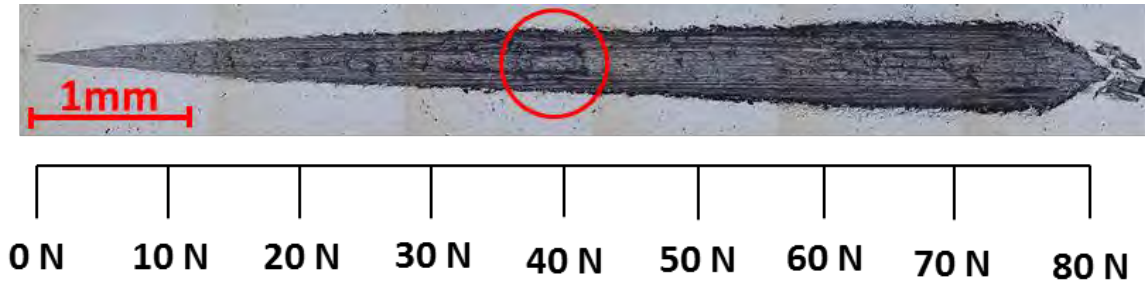


Figura 69.- Huella de rayado del recubrimiento con 13.4 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla L_{c2} de aproximadamente 40 N

Una vez que el contenido de Ta alcanza el 39 at.%, la carga de falla L_{c2} decae nuevamente a fuerzas mucho menores, a los 15 N y 20 N de acuerdo a las muestras con

contenidos de 39.5 at.% y 40.6 at.%(Figura 70 e Figura 71). Generándose fracturas de diferentes tipos, sin mostraste un mecanismo de fractura preferencial en ambas muestras. Sin embargo, en el caso del recubrimiento con la máxima concentración de Ta, se observa u daño menos severo.

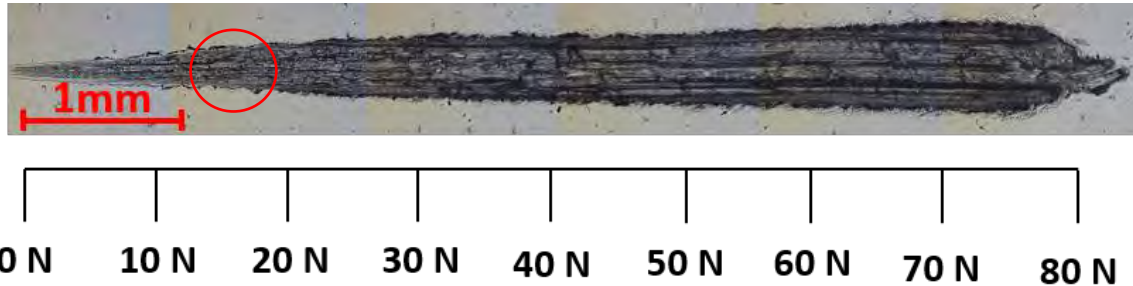


Figura 70.- Huella de rayado del recubrimiento con 39.4 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla Lc_2 de aproximadamente 15 N.

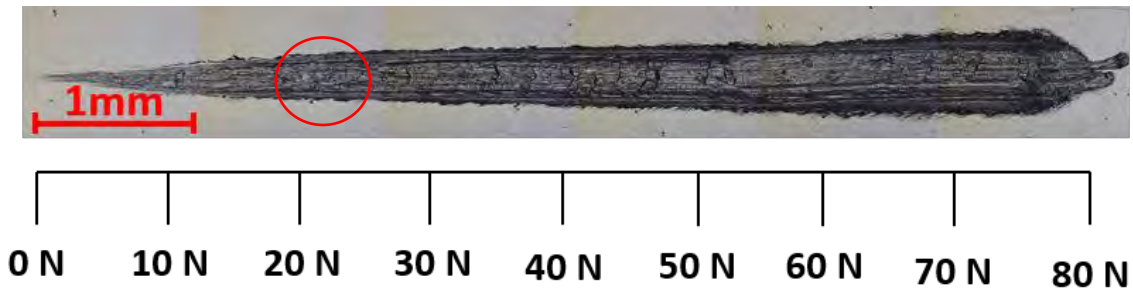


Figura 71.- Huella de rayado del recubrimiento con 40.6 at.% de Ta. Se determina una carga crítica de falla Lc_2 de aproximadamente 20 N

4.7 Determinación de la resistencia a la corrosión.

Finalmente, se presentan los resultados de las pruebas de corrosión en medio marino. A partir de las regresiones de Tafel aplicadas a las curvas de polarización experimentales, se determinaron los valores de corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) así como los valores de las pendientes β anódica y β catódica. Un ejemplo de regresión matemática se muestra en el gráfico presentado en la Figura 72, como resultado de la aplicación del modelo, el software otorga directamente los valores establecidos. El resumen de estos resultados es presentado en la Tabla 13.

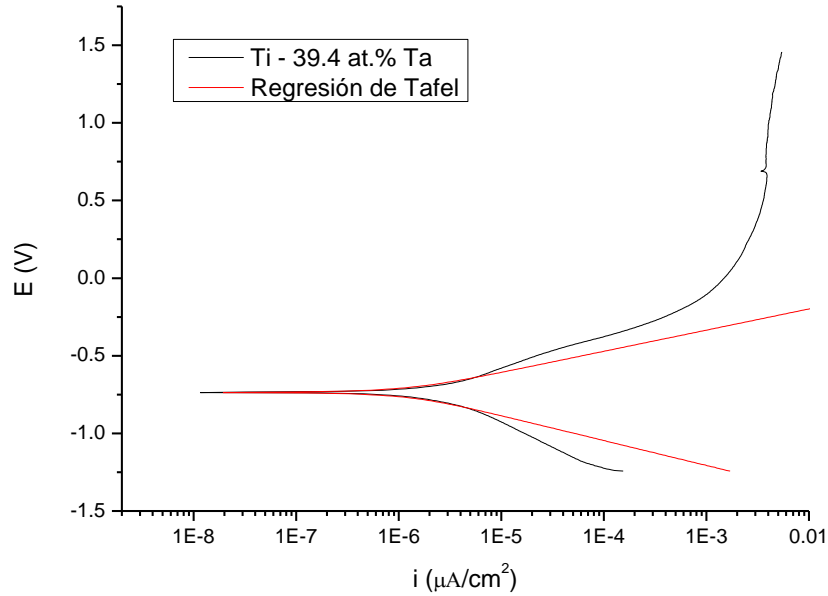


Figura 72.- Regresión de Tafel realizada para el recubrimiento con una composición de 39.4 at.%.

Tabla 13.- Resumen de resultados de las pruebas corrosimétricas

Tipo de fase	Composición (at. % Ta)	I_{corr} (μA)	E_{corr} (V)	$\beta_{anódica}$ (V/dec.)	$\beta_{catódica}$ (V/dec.)
α -Ti	0	2.15	-881	0.36	0.24
	2.3	1.81	-735	0.48	0.57
	4.1	1.24	-639	0.25	0.38
β -Ti	10.7	1.73	-782	0.39	0.25
	13.4	1.59	-825	0.23	0.20
	39.4	1.30	-685	0.29	0.22
	40.6	0.90	-769	0.16	0.17
Acero AISI 1008		2.93	-885	0.32	0.24

Nota: No fue posible obtener los valores de velocidad de corrosión debido a que no se conoce la densidad de cada una de las películas, parámetro necesario de aplicar para su determinación, de acuerdo a la Ecuación 9 establecida en el marco teórico. Sin embargo, es posible realizar un análisis posterior de los valores de corriente de corrosión, considerando que esta variable es directamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Como se observa, el valor de corriente de corrosión del acero es mayor con respecto a los encontrados para los recubrimientos. A su vez, este valor disminuye con el aumento en el contenido de Ta. La fase alfa presenta los valores de corriente más elevados, los cuales varían entre 2.15 y 1.24 μA , siendo el primer valor muy similar al obtenido para el acero 1008 y el corresponde al recubrimiento de Ti puro; los valores disminuyen con el aumento del contenido del elemento dopante. Los recubrimientos con fase β poseen los valores más bajos de corriente de corrosión, los cuales se encuentran en el intervalo dado entre 1.73 Y 0.90 μA , siguiendo la misma tendencia de disminución que la vista en las muestras con la fase α .

Los valores de E_{corr} varían entre -881 y -639 V en el caso de las muestras con la fase α , mientras que en las muestras con fase β oscila entre los valores de -825 y -769 V. Ambos intervalos yacen por arriba del valor de potencial encontrado para el acero 1008, el cuál es de -885 V. En el caso de la primera fase, se observa un aumento del potencial de corrosión con el aumento del contenido de Ta. En el segundo caso, se observa también esta tendencia, sin embargo, se presenta una excepción puesto que el recubrimiento con una composición de 13.4 at.% adquiere el potencial de corrosión mínimo dentro del intervalo establecido (-825 V) para disminuir nuevamente en la siguiente composición, y disminuir ligeramente en el contenido con el máximo contenido de Ta, el cuál adquiere un valor de potencial del mismo orden de magnitud que el obtenido en el recubrimiento con el contenido de Ta de transición de fase de 10.7 at.%.

A continuación, se presentan las curvas de polarización de todos los recubrimientos analizados, agrupadas de acuerdo a la fase presente en cada muestra. En las curvas obtenidas para los recubrimientos con fase α (Figura 73) se observa nuevamente la disminución del potencial de corrosión con el aumento del at.% Ta en la composición. Por otro lado, es posible identificar en los ramales catódicos de todos los casos una zona en la cual la densidad de corriente permanece casi constante aún con la aplicación de sobrepotenciales. Este fenómeno puede estar asociado a la pasivación de los recubrimientos; es decir, por la formación de una capa de óxido compacto que limita la pérdida de espesor del material. Fenómeno que, de acuerdo a los gráficos, ocurre a valores de densidad de corriente cada vez menores con la adición de Ta al recubrimiento.

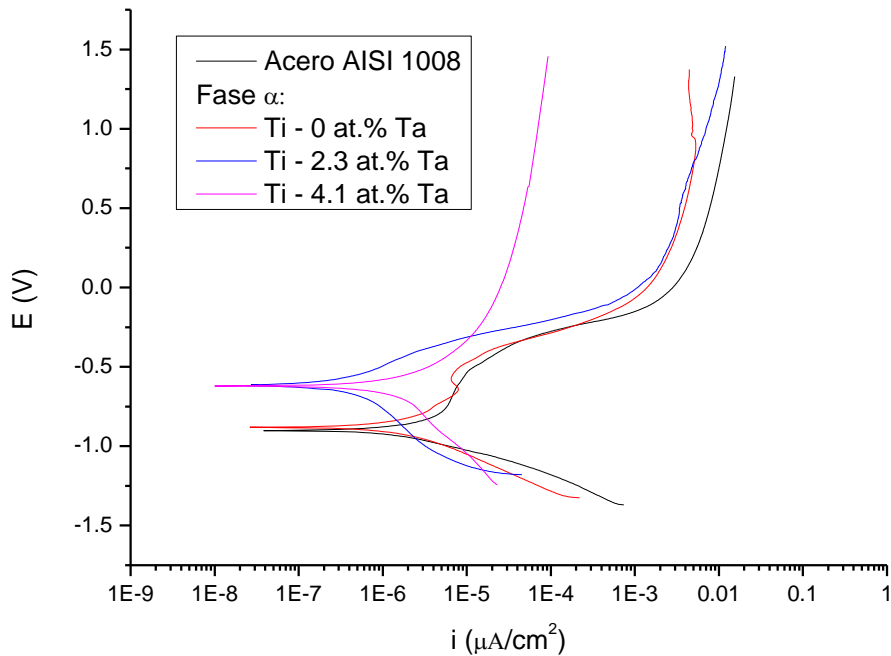


Figura 73.- Curvas de polarización obtenidas para los recubrimientos con fase α .

Los recubrimientos con fase β (Figura 74) presentan también la zona de pasivación descrita en las muestras con los contenidos más bajos de Ta. En general, se observa nuevamente la tendencia de disminución en las densidades de corriente de pasivación al aumentar el contenido de Ta. Además, éstas se encuentran dentro de un intervalo de valores

similar al observado en las dos muestras de la fase hexagonal cuyo contenido de Ta son los menores obtenidos.

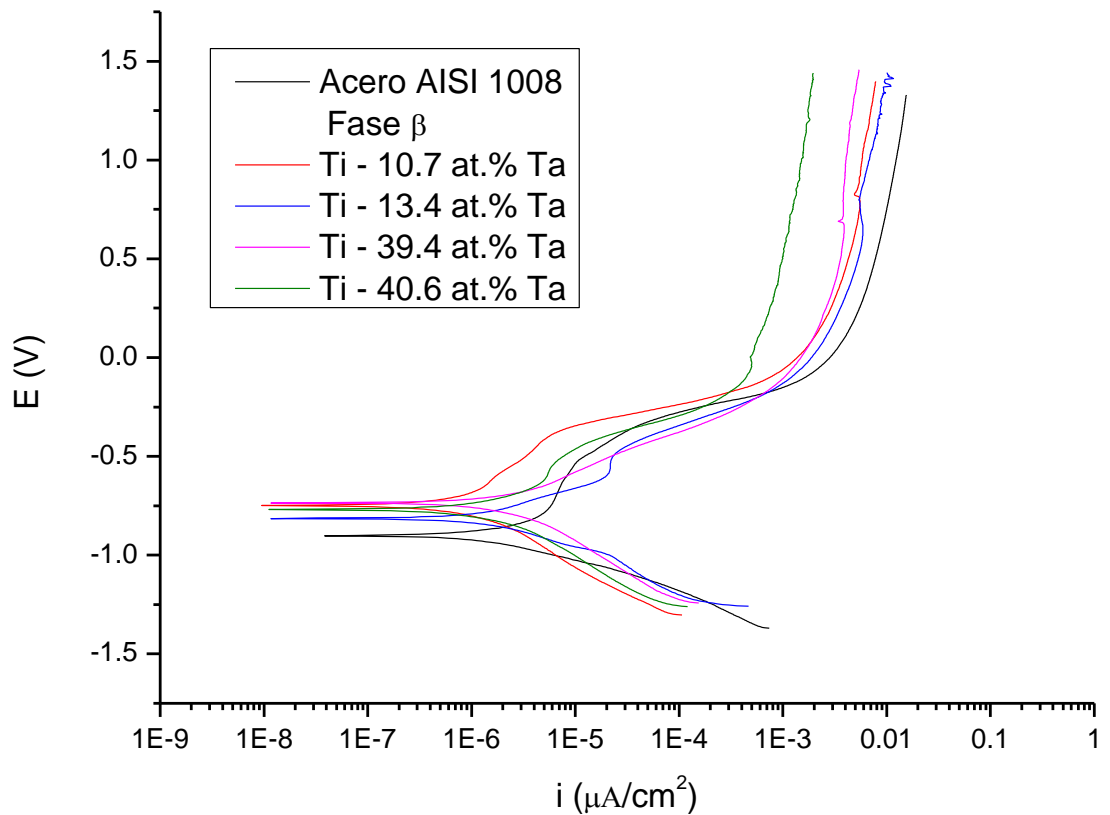


Figura 74.- Curvas de polarización obtenidas para los recubrimientos con fase β .

Como se puede observar en los gráficos anteriores, el acero AISI 1008 también sufre una pasivación en el medio salino empleado en el estudio. La densidad de corriente a la cual ocurre esta pasivación es la más elevada de todos los casos estudiados, y es cercana a $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La pasivación de los recubrimientos y del sustrato de acero es un fenómeno de control resistivo u ohmico, por lo que la corrosión de estos materiales no se encuentra gobernada por la transferencia de carga en el sistema, es decir, por control activacional.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo principal de este trabajo experimental es evaluar las modificaciones en la estructura y en las propiedades mecánicas de películas de Ti como consecuencia de la adición de Ta en concentraciones menores a 45 at.%. Como se estableció en la metodología experimental, los tiempos de depósito empleados fueron seleccionados para mantener el mismo espesor en todos los recubrimientos. Es por ello, que las variaciones observadas en las propiedades entre muestras no serán resultado de una diferencia de espesores.

El análisis de la composición química de las muestras mediante XPS permite establecer dos observaciones. Antes de que la superficie de los recubrimientos sea erosionada con el haz de Ar^+ , el Ti se encuentra en estado oxidado, formando las especies TiO_2 y TiO . Lo cual, se encuentra relacionado con la alta afinidad del metal con el oxígeno [2] fenómeno que será retomado al analizar los datos obtenidos en las pruebas de corrosión. Una vez retirada la capa de óxido de las muestras, se observó el incremento del contenido de Ta en los recubrimientos con el aumento en la potencia aplicada al blanco de este elemento, logrando obtener hasta un contenido máximo cercano al 41 at.% con la potencia máxima aplicada de 100 W. De acuerdo al gráfico obtenido en esta prueba (Figura 38), existe un cambio considerable en el contenido de Ta al superar una potencia de 60 W, variando los datos de composición correspondientes a esta potencia y la siguiente en 27 unidades, hasta alcanzarse un contenido casi constante del segundo elemento alrededor de 40 at.%. Por lo que, a potencias elevadas, siempre se obtendrán recubrimientos de composición similar y, en este caso, del mismo espesor. Esto permite establecer de forma preliminar una potencia máxima de trabajo de 80 W, puesto que aplicar potencias mayores representaría únicamente un gasto energético adicional que no generaría un efecto sobre la composición.

Al localizar las composiciones obtenidas en el diagrama de equilibrio del sistema Ti-Ta (Figura 75), es posible establecer que las aleaciones que conforman a los diferentes recubrimientos serían de dos tipos: Los recubrimientos de Ti puro y aquel cuyo contenido es de 2.3 at. % (composición por debajo del límite de solubilidad del α -Ti) estarían conformados únicamente por la fase α , mientras que el resto de los recubrimientos serían de aleaciones tipo $(\alpha+\beta)$. En el segundo caso aunque las dos fases alotrópicas del Ti coexistirían, el porcentaje de α -Ti disminuiría conforme aumenta el contenido de Ta de acuerdo a la regla de la palanca. La coexistencia de ambas fases sería efecto de la estabilización de la fase β -Ti a bajas temperaturas. No obstante, los recubrimientos sintetizados conservan parcialmente estas características. De acuerdo a los difractogramas obtenidos vía DRX (Figura 39), a bajos contenidos de Ta (2.3 y 4.1 at.%) el Ti conserva su estructura hexagonal compacta (hcp), hasta alcanzar la composición de transición de 10.7 at.%, a partir de la cual la estructura cambió a la fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc); entonces, se mantiene el efecto β -estabilizador del Ta observado en materiales en volumen, pero sin una mezcla de fases como la esperada en las aleaciones convencionales bajo condiciones de equilibrio.

Se observa entonces que la caracterización estructural establece que en las muestras se encuentran fases de “equilibrio” y no meta-estables, como es el caso de la fase martensítica α' , observada en la investigación de la aleaciones Ti-Ta templadas [3]. Sin embargo, las fases presentes no fueron obtenidas bajo condiciones de equilibrio puesto que el depósito de películas vía Magnetron Sputtering se lleva a cabo por una competencia entre fenómenos

cinéticos y termodinámicos. Lo que podría afectar las propiedades de las fases α -Ti y β -Ti como es el límite de solubilidad.

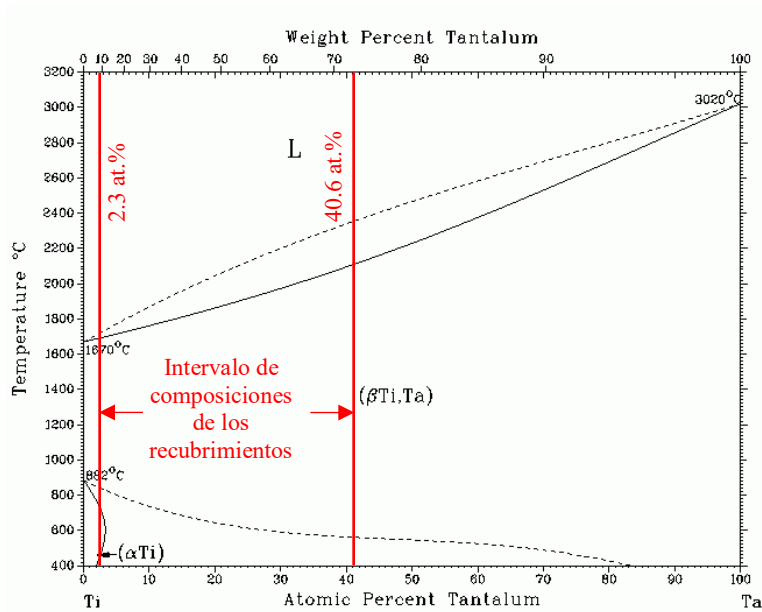


Figura 75.-Identificación del intervalo de composiciones de los recubrimientos en el diagrama de fases del sistema Ti-Ta.

En general, los parámetros de red (Tabla 10) de las celdas, tanto hcp como bcc, se mantienen casi constantes, aún con el aumento en el contenido de Ta, indicador de que este segundo elemento se incorpora a la red en forma sustitucional. El tamaño de dominio cristalino mantiene la misma tendencia en ambas fases, es decir, disminuye con el incremento del contenido de Ta; aunque hubo excepciones en las muestras con contenidos de 2.3 at.% y 40.6 at.% (pertenecientes a las fases α -Ti y β -Ti, respectivamente) cuyos tamaños de dominio cristalino aumentan con respecto al contenido de Ta inmediato anterior. Este fenómeno puede asociarse al ancho de los picos de mayor intensidad que sigue la misma tendencia, tal como se observa para la fase β -Ti en la Figura 40 y que se relaciona al modelo de Scherrer que considera el ancho del pico para el cálculo del dominio cristalino. Sin embargo, el ancho del pico puede asociarse también a la deformación de la red, fenómeno que no considera el modelo de Scherrer y que podría describir lo observado en las excepciones a la tendencia de disminución. Sería conveniente aplicar otro modelo que considere esta variable adicional, como por ejemplo el método de Halder-Wagner [24]; pero, la ausencia de picos correspondientes a otras familias de planos y la baja intensidad de los picos de difracción en las muestras con estructura hcp limitan el uso de otros modelos. Por otra parte, los efectos del Ta sobre el tamaño de dominio cristalino pueden también ser visualizados en la morfología superficial de las películas.

De acuerdo al modelo de Thornton (Figura 16), la microestructura de los recubrimientos depositados correspondería a la zona 1 (bajo las condiciones de presión de trabajo de Argón de 1 mTorr y una razón T/Tm equivalente a 0.09) esperando que los recubrimientos sean porosos y ligeramente amorfos. No obstante, la Figura 41 muestra que los recubrimientos presentan crecimiento columnar aunque con presencia de poros, y además

los difractogramas previamente analizados muestran que las películas no son amorfas. Esta descripción tiene mejor correspondencia con la morfología de zona 2 del modelo de Thornton, probablemente se deba a que la energía de las especies provenientes de los blancos permitió el aumento de la movilidad de éstas en el sustrato, y consecuentemente el crecimiento de recubrimientos cristalinos, respecto a lo que predice el modelo para las condiciones de presión y temperatura usados en este proyecto.

Por otra parte, la adición de Ta presenta un efecto directo sobre el diámetro de las columnas, disminuyéndolo con el aumento en el contenido de Ta, tendencia que se observa para cada fase. En el caso las muestras con estructura hcp ($0 \leq \text{at.\% Ta} < 10.7$), el Ta disminuye el diámetro de las columnas, y refina la forma de las caras superiores haciéndose cada vez más equiaxiales. Además, la superficie de las columnas se conserva plana, lo que podría tener un efecto sobre la medición de las propiedades mecánicas. En las muestras correspondientes a la fase β -Ti ($\text{at.\% Ta} \geq 10.7$) se observa aún el efecto refinador del Ti; sin embargo, este se comienza a perder con un contenido de 39.4 at. % Ta. Asimismo, las caras superiores de las columnas pierde su forma equiaxial con la adición del segundo elemento, alargándose y asemejando a láminas en algunas zonas, la superficie de las columnas ya no es plana, lo que podría generar una variación considerable entre los valores obtenidos de las medidas de las propiedades mecánicas entre las muestras de la misma fase.

A continuación se describirá el efecto de la adición de Ta a las películas de Ti sobre las propiedades mecánicas. La dureza de las películas permaneció casi constante a contenidos de Ta por debajo del 4.1 at.%, correspondiendo a la fase α -Ti (Figura 50). Por lo que, a pesar de lograr la reducción en el tamaño de dominio cristalino y del diámetro columnar, la adición de Ta no genera un efecto endurecedor sobre los recubrimientos con estructura hcp. Esto podría ser un indicador de que el elemento contribuye de forma coherente en la red cristalina, lo que ocasiona a su vez que no contribuya a la deformación de la celda cristalina y que puede estar asociado a la poca variación en los parámetros de red observada en el análisis de los difractogramas. Se esperaría que la reducción en el diámetro de las columnas contribuyera al endurecimiento, pero al deformarse el material pudiera activarse algún mecanismo de deformación como el deslizamiento de bordes de grano (o de columna) teniendo como resultado el ablandamiento del recubrimiento, y que podría explicar la disminución del valor de dureza en el recubrimiento con el contenido límite de 4.7 at. %

Para los contenidos de Ta superiores a 4.1 at.% correspondientes a la fase β -Ti, se observa un aumento en la dureza, para decaer nuevamente en el contenido máximo de Ta (Figura 50). En este caso, podría establecerse que la refinación del diámetro columnar generó un endurecimiento por el aumento de densidad de bordes de grano, efecto conocido como Hall-Petch [18]. Además, en estos recubrimientos las superficies columnares irregulares (no planas) también pudieron contribuir al aumento de la dureza puesto que, como se trató en el marco teórico, las superficies con normales no paralelas a la dirección de medición de las propiedades mecánicas, pueden influir significativamente en los valores obtenidos. Sin embargo, no es posible separar la contribución de cada uno de los efectos, y se considera que la reducción del tamaño de dominio cristalino es la principal contribución al endurecimiento ocasionado con la adición de Ta. En contraste, se observa una disminución en el valor de la dureza en el contenido de 40.6 at. %, esto podría deberse a que con esta composición, el efecto refinador del Ta se pierde, y con ello el endurecimiento.

El módulo de elasticidad tiende a disminuir a contenidos de Ta por arriba del 2.3 at.%. Este comportamiento podría asociarse al cambio estructural de las películas descrito anteriormente; los materiales con estructuras hcp tienden a tener módulos de Young más elevados con respecto a los observados en materiales con estructura bcc [2], explicando la reducción de este parámetro en los recubrimientos, siendo los primeros menos resistentes a la deformación. Este fenómeno observado en materiales en volumen también se presenta en los recubrimientos depositados (Figura 49), puesto que en general, los valores del módulo elástico de los recubrimientos con la fase α -Ti son mayores a los observados en las muestras con la fase β -Ti (exceptuando la muestra con contenido de 39.4 at.%). En los recubrimientos con la fase hcp, hay una disminución del módulo elástico con el aumento del contenido de Ta, mientras que en las muestras con la fase bcc no se observa una tendencia clara. Los recubrimientos con fase β -Ti tienen similar módulo elástico, exceptuando la muestra con 36.4 at.% de Ta, la cual tiene un valor con un exceso del 30 % respecto a las otras muestras con estructura hcp. Probablemente este comportamiento sea debido a errores en la medición por la irregularidad de las caras superficiales de las columnas.

No es posible observar si la adición de Ta influye sobre la resistencia a la fractura, debido a que la microindentación no generó la fractura del recubrimiento, únicamente se logró la deformación de las películas con acumulación de material en los bordes (Figuras 53-59). Esto permite establecer que todas las muestras presentan una alta tenacidad. Sin embargo, las dimensiones de las huellas varían de acuerdo a la fase presente en el recubrimiento. Las muestras con la fase α -Ti poseen las huellas más grandes cuyas dimensiones de semidiagonales oscilan entre los 7 y 7.8 μm , mientras que las muestras de los 3 contenidos más elevados de Ta poseen dimensiones de entre los 6.8 y los 6.9 μm .

La observación anterior se respalda con el cálculo de la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^{*2}); esta aumenta con el contenido de Ta, indicando que el material se vuelve cada vez más resistente a la deformación plástica. Los recubrimientos con la fase β -Ti tienen una mayor resistencia a la deformación que los correspondientes a la fase α -Ti. En el caso de la fase hcp, los valores de la razón permanecen casi constantes, con una ligera disminución al aumentar el contenido de Ta, por lo que la adición de Ta no tiene un efecto severo sobre esta propiedad y para esta fase, conservando la tendencia vista en la dureza. En los recubrimientos con fase bcc no hay una tendencia clara de la resistencia a la deformación como función del contenido de Ta.

La correlación entre la longitud de las semidiagonales de las huellas y la resistencia a la deformación puede observarse en la Figura 76. Las mayores longitudes de las semidiagonales son asociadas a la baja resistencia a la deformación, y viceversa.

El recubrimiento con un contenido de 10.7 at.% de Ta, tiene las dimensiones más grandes de huella, alcanzando valores de semidiagonales de 8.01 μm y mostrando la mayor acumulación de material de todas las muestras. Este comportamiento sugiere que aparentemente esta muestra tiene la menor resistencia a la deformación de todas; pero, según la Figura 76 esta deducción no es cierta, porque las menores resistencias a la deformación calculadas las tienen las muestras con la fase α -Ti e inclusive dentro de los recubrimientos de fase β -Ti no es la menor. Esto posiblemente es debido a la reducción en el diámetro columnar, siendo el menor en todos los recubrimientos, lo que podría originar otros mecanismos de deformación como el causante en la disminución de la dureza en esta muestra.

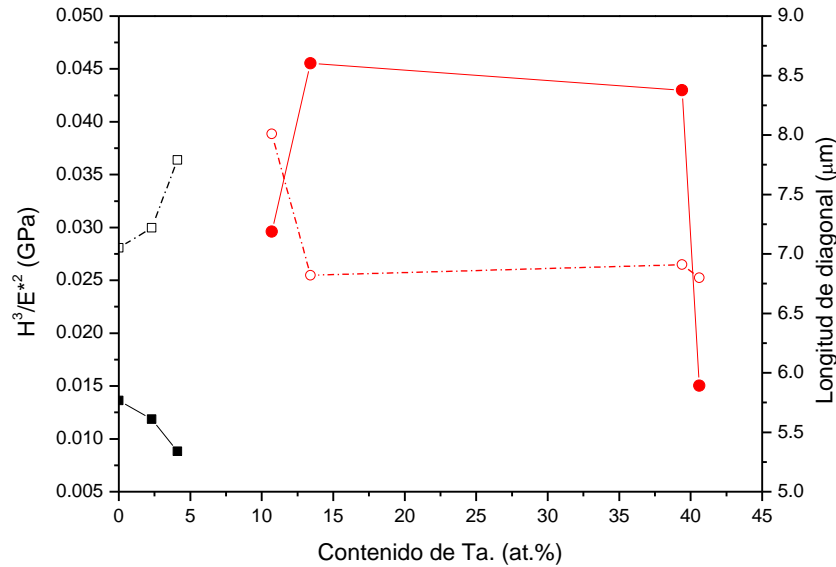


Figura 76.- Gráfico comparativo de la resistencia a la deformación plástica (■:α-Ti ●: β-Ti,) y la longitud de las semidiagonales de las huellas de microindentación (□:α-Ti ○: β-Ti.)

Respecto a la muestra del máximo contenido de Ta que tiene la menor resistencia a la deformación plástica dentro de los recubrimientos con estructura bcc, se esperaría que la longitud de sus semidiagonales sea similar a la de la muestra con un contenido de 10.7 at.%; sin embargo, esto no ocurre. El promedio de la longitud de las semidiagonales es el mínimo. Se considera que una posible explicación yace en la composición química. En párrafos anteriores se mencionó que la concentración de Ta permanece casi constante cuando se aplican más de 60 W al blanco de Ta durante el depósito, lo cual podría causar la presencia de segundas fases como precipitados o la segregación del Ta en el recubrimiento que no pudieron distinguirse con las técnicas de caracterización empleadas.

En general, los cambios en las propiedades mecánicas son resultado de la combinación entre el cambio de estructura por la estabilización de la fase β-Ti y la reducción del diámetro columnar.

Continuando con el análisis de la adherencia de las películas, se observa mediante el ensayo de rayado (scratch) que el Ta mejora la adhesión de los recubrimientos al sustrato de acero 1008. La película de Ti puro falla críticamente, a cargas considerablemente bajas (cerca de 5 N) en donde se tiene la espalación del recubrimiento (desprendimiento de fragmentos del material). Al aumentar el contenido de Ta, el desprendimiento del recubrimiento se lleva a cabo a fuerzas cada vez más elevadas, hasta que con un contenido de 10.7% (fase β-Ti) se encuentra una adhesión óptima de las películas, ya que ésta presenta una falla conformacional hasta una fuerza aplicada cercana a 50N, siendo un posible evento aislado y sin generarse el desprendimiento del recubrimiento a cargas mayores. Los recubrimientos con contenidos de Ta por arriba del mencionado, fallan nuevamente a cargas menores de 50 N, sin llevarse a cabo el desprendimiento del recubrimiento, pero aumentando la severidad del daño con el aumento del contenido Ta en la composición al generarse mecanismos más complejos o mixtos de falla.

En cuanto al comportamiento electroquímico, se observan varios efectos del Ta sobre las propiedades obtenidas a partir de las pruebas de corrosión (Tabla 13). Los recubrimientos de Ti-Ta disminuyeron la densidad de corriente de corrosión del acero 1008 en un máximo de 68%. De acuerdo a los valores de densidad de corriente de corrosión, se observa que la fase β -Ti es más resistente a la corrosión, al poseer los valores más bajos de este parámetro. Sin embargo, esta hipótesis no es del todo concluyente ya que se observa que la películas se pasivan en el medio utilizado, lo cual afecta la precisión de los cálculos realizados para la regresión de Tafel.

Por otro lado, se observa tanto en la regresión de Tafel como en las curvas de polarización experimentales, que la adición de Ta eleva el valor de potencial de corrosión a potenciales más nobles (más positivos) para ambas fases; lo que también causa que estos materiales se vuelvan más resistentes a la corrosión. Otro cambio significativo, observado en ambas fases, es el corrimiento de la densidad de corriente de pasivación hacia menores valores con el incremento en el contenido de Ta. Este corrimiento favorece también a la resistencia a la corrosión, puesto que se forma con mayor rapidez una capa de óxido en la superficie que limita el contacto del medio con el recubrimiento. El recubrimiento en el que este efecto es más severo es en la película correspondiente a la fase β -Ti con un contenido de Ta de 4.1 at.%.

Los recubrimientos de Ti-Ta son potenciales candidatos para proteger materiales susceptibles a medio marinos como los aceros al carbono, porque: disminuyen la corriente de corrosión, efecto potenciado con el contenido de Ta; y evitan la corrosión por picadura. Esta última es un mecanismo de corrosión que frecuentemente ocurre en materiales pasivados inmersos en un medio rico en iones cloruro [25], y bajo las condiciones de medición no se observó un potencial al cual la capa pasiva falle (potencial de picado) y continúe la oxidación del recubrimiento metálico.

Por ende, de acuerdo a lo observado en conjunto de todas las propiedades, los recubrimientos con la fase β -Ti presentan las mejores propiedades mecánicas y la mejor resistencia a la corrosión. Sin embargo, tomando en cuenta también como parámetro importante a la adherencia de la película, se podría establecer que el recubrimiento con un contenido de Ta de 10.7 at% es el más óptimo para posibles aplicaciones, con propiedades mecánicas intermedias, una buena resistencia a la corrosión y la mejor adherencia de todos los recubrimientos analizados.

Para ampliar el estudio de los recubrimientos Ti-Ta se sugiere realizar pruebas adicionales tales como: Tratamientos térmicos de los recubrimientos para verificar la estabilización del diámetro columnar con la adición de Ta a altas temperaturas y la respectiva caracterización estructural química, morfológica y mecánica; mediciones corrosimétricas mediante espectroscopia de impedancias electroquímicas para determinar con mayor exactitud la resistencia a la corrosión y el mecanismo de pasivación; y, mediciones de velocidades de corrosión y tribocorrosión con un electrolito que simule el medio fisiológico para evaluar su desempeño con un biomaterial.

6. CONCLUSIONES

Tomando como base los resultados y su análisis puede concluirse:

- La adición de Ta generó un cambio de estructura cristalina en los recubrimientos de Ti-Ta de hcp (α -Ti) a bcc (β -Ti) cuando el contenido de Ta fue mayor o igual a 10.7 at.%, a partir del cual el Ta permitió la estabilización de la fase bcc a temperatura ambiente, también observada en volumen.
- El diámetro de las columnas en la morfología de los recubrimientos disminuyó con el incremento en el contenido de Ta. Asimismo, las caras superiores de las columnas cambiaron de planas y equiaxiales a laminares y ovaladas/puntiagudas.
- La adición de Ta a los recubrimientos base Ti aumentó en general la dureza y resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos, mientras que el módulo elástico disminuyó. En consecuencia, los recubrimientos con fase α -Ti tuvieron la menor dureza y resistencia a la deformación plástica y el mayor módulo elástico con respecto a los recubrimientos con fase β -Ti.
- La adición de Ta en los recubrimientos con la fase α -Ti no genera un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas evaluadas. Mientras que en los recubrimientos con la fase β -Ti origina una variación en las propiedades con una tendencia poco clara.
- Los recubrimientos son altamente tenaces porque no se fracturaron durante las pruebas de microindentación, independientemente de la fase presente en los recubrimientos.
- La adhesión película-sustrato mejoró con el incremento del contenido de Ta hasta un valor de 10.7 at.%; a mayores valores la adherencia decayó.
- La adición de Ta disminuyó la densidad de corriente de corrosión y aumentó el potencial de corrosión.
- Sin importar la composición y la estructura del recubrimiento hubo pasivación; pero, la densidad de corriente a la cual ocurrió la pasivación disminuye como efecto de la adición de Ta.

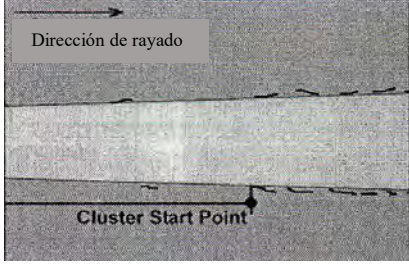
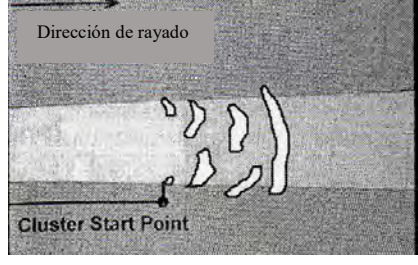
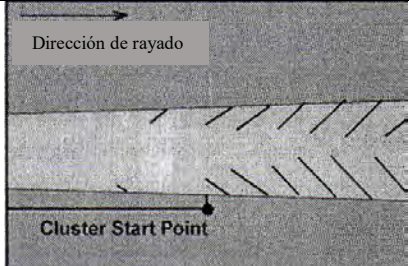
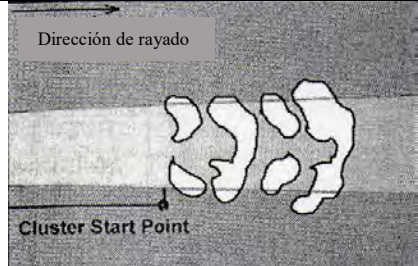
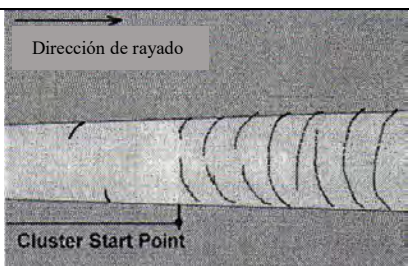
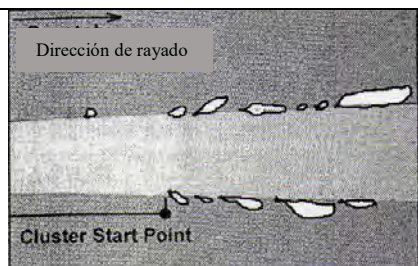
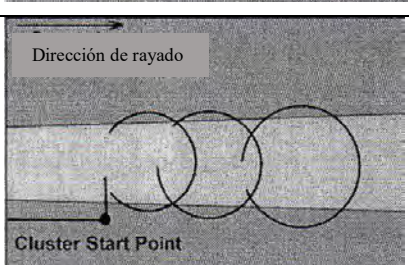
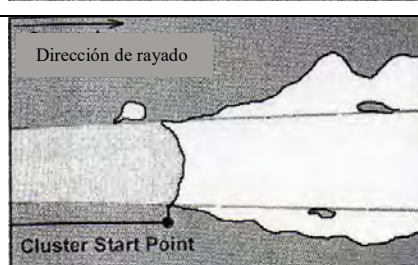
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

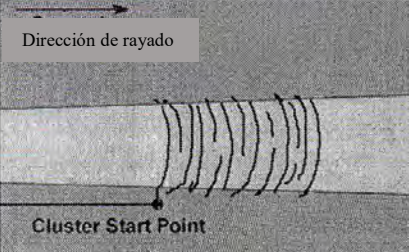
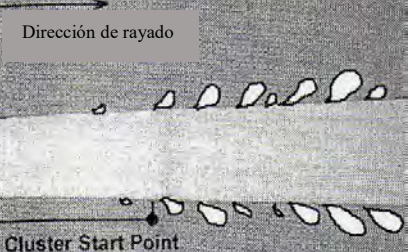
1. Mohammed, M.T., Z.A. Khan, and A.N. Siddiquee, *Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review*. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 2014. **8**(8): p. 822-827.
2. *Fundamental Aspects*, en *Titanium*. 2007, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 15-52.
3. Dobromyslov, A.V., et al., *Phase and structural transformations in Ti-Ta alloys*. The Physics of Metals and Metallography, 2009. **107**(5): p. 502-510.
4. Zhou, Y.L., M. Niinomi, and T. Akahori, *Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **371**(1-2): p. 283-290.
5. Kesteven, J., et al., *Low elastic modulus Ti-Ta alloys for load-bearing permanent implants: Enhancing the biodegradation resistance by electrochemical surface engineering*. Materials Science and Engineering: C, 2015. **46**: p. 226-231.
6. Yahya, M., et al., *Nanostructured Ti-Ta thin films synthesized by combinatorial glancing angle sputter deposition*. Nanotechnology, 2016. **27**(49): p. 495604.
7. Motemani, Y., et al., *Microstructure, Shape Memory Effect and Functional Stability of Ti67Ta33 Thin Films*. Advanced Engineering Materials, 2015. **17**(10): p. 1425-1433.
8. *Introduction*, en *Titanium*. 2007, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-14.
9. Oshida, Y., *Chapter 1 - Introduction*, en *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. 2007, Elsevier: Oxford. p. 1-8.
10. Wasa, K., M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology : sputtering of compound materials*. 2004, New York: William Andrew Pub. xiv, 518 p.
11. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
12. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. 1998, Westwood, N.J.: Noyes Publications. xxvii, 917 p.
13. Thornton, J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1974. **11**(4): p. 666-670.
14. Depablos Rivera, O.L. *Estabilidad estructural de películas delgadas de óxido de bismuto (δ - Bi_2O_3)*. Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad de México, 2013.
15. Ohring, M., *Materials science of thin films : deposition and structure*. 2nd ed. 2002, San Diego: Academic Press. xxi, 794 p.
16. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Materials characterization series. 1992, Boston Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning. xix, 751 p.
17. Donald R, A., Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright *Arreglos atómicos e iónicos en Ciencia e ingeniería de materiales* 2013, Cengage Learning México p. 55-100.
18. Dieter, G.E. and D.J. Bacon, *Mechanical metallurgy*. SI metric ed. McGraw-Hill series in materials science and engineering. 1988, London ; New York: McGraw-Hill. xxiii, 751 p.
19. Zhang, S. and X. Zhang, *Toughness evaluation of hard coatings and thin films*. Thin Solid Films, 2012. **520**(7): p. 2375-2389.
20. Cotell, C.M., et al., *ASM Handbook: Vol. 5 Surface Engineering*, en *ASM Handbook Ser. Vol. 5*. 1994, A S M International: Materials Park. p. 1056 p.

21. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 2011. **7**(6): p. 1564-1583.
22. McCafferty, E. and J.P. Wightman, *An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium*. Applied Surface Science, 1999. **143**(1): p. 92-100.
23. Tsui, T.Y., et al., *Nanoindentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks*. MRS Proceedings, 2011. **383**.
24. Halder, N.C. and C.N.J. Wagner, *Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements*. Acta Crystallographica, 1966. **20**(2): p. 312-313.
25. Angal, R.D., *Principles and prevention of corrosion*. 2010, Oxford, U.K.: Alpha Science International. xi, 262 p.

8. APÉNDICE: ATLAS DE HUELLAS DE ENSAYO DE RAYADO

A continuación, se presenta el atlas de imágenes de fallas producidas por el ensayo de rayado “Scratch”, recopilado de la tabla X1.4 de la norma ASTM C1624-05 *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*.

Tipo de falla	Representación esquemática	Tipo de falla	Representación esquemática
Grietas laterales		Espalación pandeada	
Grietas delanteras tensiles tipo chevron		Espalación de cuña	
Grietas tensiles de arco		Espalación de recuperación	
Grietas tensiles de Hertz		Espalación gruesa	

Tipo de falla	Representación esquemática	Tipo de falla	Representación esquemática
Grietas conformacionales		Astillado	
Grietas de pandeo	