



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE
RECUBRIMIENTOS DE ALEACIONES TI-AL-MO FABRICADOS POR
EVAPORACIÓN CATÓDICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

JORGE YAIR CHÁVEZ JIMÉNEZ



CDMX

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:** Rodríguez Gómez Francisco Javier

VOCAL: **Profesor:** Ojeda Ramírez Balbina

SECRETARIO: **Profesor:** Depablos Rivera Osmar y Lissette

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Puente Lee Rafael Iván

2° SUPLENTE: **Profesor:** Sanjuan Sanjuan Gerardo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA E INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Osmar y Lissette Depablos Rivera

SUSTENTANTE:

Jorge Yair Chávez Jiménez

RESUMEN

En esta tesis se evaluó la estabilidad térmica y estructural. Además de la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de forma semicuantitativa, de recubrimientos de aleaciones de múltiples elementos principales Ti-Al-Mo con diferentes concentraciones de Mo fabricados por co-depósito empleando la técnica de evaporación catódica (*Magnetron Sputtering*) partiendo de dos blancos de TiAl y Mo. Los recubrimientos se depositaron sobre obleas de silicio monocristalino, se fijó la potencia del blanco de TiAl en 100 W y la potencia aplicada al blanco de Mo fue variada entre 30 a 70 W. Los sustratos se precalentaron a 350°C y se realizó un experimento donde uno de los sustratos se precalentó a 150°C. Los recubrimientos depositados presentaron un espesor de aproximadamente 1500 nm. La potencia aplicada al blanco de Mo fue un factor determinante de la composición de los recubrimientos. Se obtuvieron recubrimientos de Ti-Al-Mo con concentraciones de Mo de 13, 22, 28 y 34 at%, la última composición corresponde a la equiatómica. También, se depositaron recubrimientos sin Mo. La caracterización estructural y composicional mostraron que los recubrimientos crecieron cristalinos durante el depósito con el aumento del contenido de Mo (mayor a 22 at%), los demás fueron amorfos. La estabilidad térmica se estudió posterior a la realización de tratamientos térmicos a 600 y 800°C, durante 12 h y en aire.

Los resultados de la caracterización posterior a los tratamientos térmicos se describen a continuación. Los recubrimientos amorfos cristalizaron mediante los tratamientos térmicos. Igualmente, se observó la presencia de una gran cantidad de fases; se identificaron varias que coinciden con lo predicho por el diagrama de fases en equilibrio. La adición de Mo mejoró la resistencia a la oxidación de los recubrimientos a altas temperaturas al mostrar que el espesor de la película de óxido formada disminuía con el aumento en el contenido de Mo. Asimismo, la adhesión de los recubrimientos mejoró y disminuyeron los defectos en la interfase sustrato-recubrimiento con el aumento del contenido de Mo. La aleación equiatómica mostró la mayor resistencia a la oxidación al no oxidarse durante el tratamiento térmico a 600°C y presentar una película de óxido menor a 420 nm de espesor al ser recocida a 800°C por 12 h en aire. Además, este recubrimiento de composición equiatómica no mostró cambios en la estructura cristalina hasta 600°C. Por otra parte, el recubrimiento de TiAl no presentó estabilidad estructural, presentó baja resistencia a la oxidación y adhesión al sustrato. Además, los recubrimientos y sus óxidos fueron evaluados mediante espectroscopía Raman, y se observó que los productos de oxidación predominantes que se presentaron fueron rutilo-TiO₂ y α -Al₂O₃, sin importar si los recubrimientos crecieron amorfos o cristalinos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi familia por todo su apoyo y confianza, por brindarme sus consejos, enseñanzas y amor para cumplir mis objetivos como persona y estudiante. Les agradezco, y hago eco de mi enorme aprecio hacia ustedes, mi hermosa familia.

De manera infinita agradezco a la UNAM y a la FQ por permitirme formarme y ser parte de ellas. Siempre honraré sus nombres.

A la Dra. Osmary Lissette Depablos Rivera, mi directora de tesis, por aceptarme como su estudiante, por su apoyo, interés, confianza, paciencia y acertada guía en este trabajo.

Se agradece a los técnicos académicos por su invaluable apoyo en la caracterización de las muestras: Dra. Guillermina González Mancera, M. en C. Adriana Tejeda y M. en C. Salvador López Morales.

A los integrantes de mi jurado: Francisco Javier Rodríguez Gómez y Balbina Ojeda Ramírez por su apoyo y tiempo en la revisión de este trabajo.

Adicionalmente, por el apoyo para el depósito y caracterización de algunas propiedades de los recubrimientos a la Dra. Sandra E. Rodil (IIM-UNAM) y al Dr. Stephen Muhl Saunders (IIM-UNAM).

Al programa de Becas de titulación-egresados alto rendimiento por la beca otorgada.

Esta tesis es un producto de la investigación realizada gracias a los Programas UNAM-PAPIIT IA100922 y PAIP 5000-9205.

CONTENIDO

Introducción.....	1
Pregunta de investigación	5
Hipótesis.....	5
Objetivos	5
General	5
Específicos	5
1. Marco teórico	6
1.1 Aleaciones de múltiples elementos principales	6
1.2 Evaporación catódica (Sputtering).....	7
1.2.1 Variantes de los procesos de <i>sputtering</i>	9
1.2.2 Co-depósito por <i>magnetron sputtering</i> o <i>co-sputtering</i>	14
1.2.3 Ventajas y limitaciones.....	15
1.3 Técnicas de caracterización	16
1.3.1 Perfilometría.....	16
1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	18
1.3.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)	20
1.3.4 Difracción de rayos X.....	21
1.3.5 Espectroscopía Raman.....	23
1.4 Resistencia a la oxidación a altas temperaturas.....	26
2. Metodología de trabajo.....	31
2.1 Fabricación de recubrimientos.....	31
2.2 Tratamientos térmicos	34
2.3 Caracterización de los recubrimientos.....	36
2.3.1 Morfología y topografía	36

2.3.2	Composición química.....	36
2.3.3	Estructura.....	37
3.	Resultados	39
3.1	Espesores.....	39
3.2	Morfología.....	39
3.3	Topografía	47
3.4	Composición química	48
3.5	Estructura	53
3.5.1	Estructura cristalina e identificación de fases mediante DRX	53
3.5.2	Estructura mediante espectroscopía Raman	62
4.	Discusión.....	70
5.	Conclusiones.....	76
6.	Referencias Bibliográficas.....	77

INTRODUCCIÓN

La evolución de los procesos y dispositivos ingenieriles han impulsado el desarrollo de nuevos materiales tales como las aleaciones de múltiples elementos principales (MPEA, por sus siglas en inglés *multi-principal element alloys*). Las MPEA tienen componentes en concentraciones similares o iguales, es decir, no hay un elemento único que predomine como en el caso de las aleaciones convencionales. Los primeros resultados en aleaciones multicomponentes fueron publicados en 2004. Estas nuevas aleaciones incluyen una apertura de un vasto e inexplicable reino de composiciones que han logrado un gran número de nuevas investigaciones para la fabricación de nuevos materiales [1], porque presentan una mayor versatilidad tanto en características y propiedades que pueden ofrecer.

Una de las ventajas más importantes de este tipo de aleaciones es que ofrecen la multifuncionalidad que puede lograrse combinando ciertos elementos (sin salirse de los límites) que provean diferentes propiedades, esto es lo que se le denomina “efecto cóctel” [1]. Este concepto fue utilizado por primera vez por el profesor S. Ranganathan [1]. El “efecto cóctel” hace entender que las propiedades excepcionales de los materiales a menudo resultan de sinergias inesperadas. Como resultado, todas las propiedades provienen de la contribución general de las fases constituyentes por el efecto de la morfología de los granos, la distribución del tamaño de los granos, los límites de los granos e interfases y las propiedades de cada fase presente [2]. Sin embargo, aunque es una gran ventaja el “efecto cóctel” en las MPEA, es importante comprender los factores relacionados que intervienen antes de seleccionar la composición y el proceso adecuado en función de tal efecto [2].

Las aleaciones metálicas para aplicaciones estructurales a alta temperatura siempre tienen una gran demanda. Las superaleaciones basadas en Ni utilizadas actualmente tienen una combinación única de propiedades a temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 1050°C [3]. Sin embargo, tienen alta densidad y su temperatura de operación es limitada debido a sus bajas temperaturas de fusión (~1250°C – 1300°C). Otros sistemas de aleación que utilizan elementos de mayor

punto de fusión, como aleaciones basadas en Co-Re (cobalto-renio) o Co-Al-W (cobalto-aluminio-tungsteno) o superaleaciones refractarias bifásicas (FCC+L12), basadas en metales del grupo del platino (Os, Ru, Ir, Rh o Pt), han sido examinados para su uso más allá de las superaleaciones base Ni. La densidad extremadamente alta y/o el alto costo de estas aleaciones limitan sus aplicaciones [3]. Por tal razón, las aleaciones MPEA con componentes refractarios han tomado gran importancia para aplicaciones en las que las condiciones de trabajo sean a altas temperaturas como ya se ha dicho anteriormente, como con el uso de elementos de Mo, Nb, Ta, V y W, puesto que las aleaciones que contienen estos elementos tienden a presentar puntos de fusión más altos [1], así como una mejor resistencia a la oxidación. El desarrollo significativo en el área de la aviación y aeroespacial atrajeron una atención creciente hacia las aleaciones MPEA con elementos refractarios (R-MPEA), para ser sustitutos de las superaleaciones, especialmente en consideración de su rendimiento superior que contiene alta dureza y resistencia a temperatura elevada, excelente resistencia a la oxidación y al desgaste [4].

Para obtener resistencia específica a altas temperaturas, resistencia a la oxidación y estabilidad microestructural, una clase de las innovadoras aleaciones MPEA son las llamadas aleaciones refractarias ligeras de múltiples elementos principales (LW-RMPEA), especialmente las que contienen Al [4]. Una de estas aleaciones en particular debido a sus atractivas propiedades son las aleaciones base γ -Ti-Al (titanio-aluminio) debido a sus interesantes aplicaciones en la industria aeroespacial y automotriz [5], así como por su baja densidad, bajo coeficiente de difusión, buena resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas, buena conductividad térmica y su ductilidad manteniendo una buena estabilidad estructural. Hasta la fecha, se han desarrollado varias aleaciones basadas en Ti-Al. La adición de metales de transición de altas temperaturas de fusión es generalmente beneficiosa para aumentar la resistencia a altas temperaturas de estas aleaciones [5]. Lamentablemente, la mala resistencia a la oxidación actualmente limita el uso de Ti-Al sin tratar por encima de los 800 °C, debido a que no forma una capa protectora de Al_2O_3 , sino una mezcla de $Al_2O_3 + TiO_2$ que permite una interacción mayor con el oxígeno del medio [5]. Sin embargo, se conoce que su

resistencia a la oxidación es significativamente afectada por la adición de otros elementos. De hecho, se han logrado mejoras en la resistencia a la oxidación de las aleaciones γ -TiAl modificando las composiciones de la aleación, particularmente mediante la adición de Mo, W y Nb [5].

Muchas investigaciones se enfocan en la adición de Nb para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de la aleación γ -TiAl, aunque, el molibdeno puede sustituir al Nb. Sus posiciones en la tabla periódica sugieren que los comportamientos químicos de ambos elementos son similares. Además, el Mo tiene una alta temperatura de fusión, por lo que presenta la oportunidad de aumentar la temperatura de servicio de las aleaciones basadas en Ti-Al. A pesar de este conocimiento, las investigaciones sobre el efecto que puede tener el Mo en la resistencia a la oxidación en estas aleaciones rara vez se informa en la literatura, por lo que lo reportado sobre la oxidación a altas temperaturas para las aleaciones del sistema ternario Ti-Al-Mo (titanio-aluminio-molibdeno) es poco, y aunque hay reportes acerca de este tipo de aleaciones en volumen, las composiciones son más apegadas a las aleaciones convencionales y enfocadas al uso como biomaterial y algunos otros enfocados a la evaluación de propiedades mecánicas a altas temperaturas [6]–[9].

Por ejemplo, Y. Lu *et al* [6] examinaron las respuestas de tensión-deformación de compresión de las aleaciones $\text{Ti}_{50}\text{Mo}_{25}\text{Al}_{25}$ y $\text{Ti}_{50}\text{Mo}_{35}\text{Al}_{15}$ con un ordenamiento B2 (estructura tipo cloruro de cesio) en un intervalo de temperatura de 973-1373 K para investigar los efectos de la composición y la temperatura en el comportamiento mecánico. Además, Yuanyuan Lu *et al.* [7] investigaron sistemáticamente las microestructuras y propiedades mecánicas de aleaciones Ti-Mo-Al en estado de colada (*as-cast*) con diversas composiciones ($\text{Ti}_{50}\text{Mo}_{35}\text{Al}_{15}$, $\text{Ti}_{50}\text{Mo}_{25}\text{Al}_{25}$, $\text{Ti}_{59}\text{Mo}_{22}\text{Al}_{19}$, $\text{Ti}_{62}\text{Mo}_{14}\text{Al}_{24}$, $\text{Ti}_{59}\text{Mo}_9\text{Al}_{32}$) con el objetivo de explorar las propiedades potenciales de las fases con ordenamiento B2. Por otro lado, Gupta J. *et al* [8] estudiaron la microestructura, micro y nano dureza, así como propiedades de resistencia al desgaste y anti-desgaste en aleaciones Ti-6Al-xMo donde $x = 3-15$ %wt para aplicaciones biomédicas; asimismo, Garip Y. [9] investigó la resistencia a

la oxidación cíclica de las aleaciones $Ti_{44}Al_3Mo$ y $Ti_{44}Al_3Nb$ (at%) y la aplicación del modelado de redes neuronales artificiales (ANN) para el pronóstico del comportamiento de oxidación de estas aleaciones.

Todas las aleaciones reportadas se han fabricado en volumen, por métodos tradicionales de metalurgia líquida y de polvos. Sin embargo, de este sistema ternario no se han publicado estudios acerca de la evaluación de estas aleaciones en forma de recubrimientos ni con composiciones muy cercanas a la equiatómica. Cuando un material se fabrica como recubrimiento se espera evaluarlo per se con dimensiones nano o micrométricas o como un modificador superficial para mejorar la respuesta de otro material ante procesos superficiales tales como la oxidación, corrosión, tribología, entre otros.

En esta tesis se propone la evaluación de recubrimientos de aleaciones Ti-Al-Mo con diferentes concentraciones de Mo, para lo cual se depositaron por co-depósito por evaporación catódica partiendo de dos blancos independientes. Además, las aleaciones en estudio tienen como componentes al Ti y Mo, los cuales son metales refractarios y que permiten tener una mejor estabilidad térmica y resistencia a la oxidación cuando son sometidos a altas temperaturas [1]. Esta evaluación de los recubrimientos se realizó de manera cualitativa y semicuantitativa a través de la caracterización morfológica, topológica, composicional y estructural, después de ser sometidos a tratamientos térmicos, aplicando diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía óptica (MO), análisis de composición química a través de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), perfilometría óptica, difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman; con el fin de conocer si se conserva la estructura y si los recubrimientos tienen una alta resistencia a la oxidación cuando son sometidos a altas temperaturas. También, se pudieron conocer los productos de oxidación.

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cuál es el efecto del contenido de Mo en la estabilidad estructural y resistencia a la oxidación a altas temperaturas de los recubrimientos de Ti-Al-Mo fabricados por evaporación catódica?

HIPÓTESIS

Considerando el efecto cóctel en las aleaciones de múltiples elementos principales, la presencia de los metales refractarios: Ti y Mo debería aumentar la estabilidad térmica, tanto en términos de estabilidad estructural como de alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas de los recubrimientos de aleaciones Ti-Al-Mo fabricados por evaporación catódica.

OBJETIVOS

General

Evaluar la estabilidad térmica (estabilidad estructural y resistencia a la oxidación) de recubrimientos de aleaciones de múltiples elementos principales Ti-Al-Mo con diferentes concentraciones de Mo, fabricados por evaporación catódica, para un posible uso a altas temperaturas.

Específicos

- Correlacionar la composición de los recubrimientos y la estructura cristalina antes y después de tratamientos térmicos.
- Determinar el efecto del Mo sobre la estabilidad estructural de las aleaciones Ti-Al-Mo con el aumento de la temperatura.
- Determinar el efecto del Mo sobre la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de las aleaciones bajo estudio a partir del espesor de las capas de óxidos formadas, composición de estas e identificación de productos de oxidación.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Aleaciones de múltiples elementos principales

Las aleaciones de múltiples elementos principales (MPEA, por sus siglas en inglés *multi-principal elements alloys*) son una clase de materiales en los que la característica principal está compuesta por una mezcla de varios elementos y todos son considerados como constituyentes principales [[1], [2]], en lugar de solo uno o dos. Las posibilidades de composición de las MPEA son muy amplias y hay diferentes criterios para considerar si una aleación puede o no ser una MPEA, entre ellos es el número mínimo de componentes, el porcentaje atómico de los componentes (5 – 35 % atómico), el número de fases, sus propiedades termodinámicas y fisicoquímicas [1]. Típicamente, las aleaciones MPEA consisten en tres o más elementos principales o base que pueden o no estar en las mismas concentraciones, por lo que, poseen propiedades físicas y mecánicas únicas, tales como mejor resistencia a la corrosión y oxidación, estabilidad térmica, durabilidad, ductilidad y resistencia al desgaste, entre otras [[1], [2]].

Por ejemplo, las aleaciones MPEA de Mo-Nb-Ta-W (molibdeno-niobio-tantalio-tungsteno) y Mo-Nb-Ta-V-W (molibdeno-niobio-tantalio-vanadio-tungsteno) que desarrolla el Laboratorio de Investigación de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos de América (EUA), tienen un punto de fusión superior a 2600°C en comparación a las superaleaciones base cobalto (Co) y níquel (Ni) [2] que son utilizadas comúnmente para aplicaciones a altas temperaturas. Esto se debe simplemente a que se seleccionaron elementos refractarios como elementos constitutivos. Por lo tanto, se espera que dichas aleaciones refractarias tengan aplicaciones potenciales a temperaturas muy altas.

En la figura 1 se presenta una representación esquemática de la clasificación para las MPEA y sus características [10]. Además, este tipo de aleaciones abarca una amplia gama de aleaciones metálicas nuevas y emergentes, ya que captan un gran número de combinaciones de aleaciones. Dentro de las MPEA están las aleaciones concentradas complejas (CCA, por sus siglas en inglés *complex concentrated alloys*) y dentro estas se encuentran las aleaciones de alta entropía

(HEA, por sus siglas en inglés *high-entropy alloys*). Además, las MPEA pueden ser clasificadas en diferentes categorías o familias dependiendo de la naturaleza de los componentes que las constituyen como lo pueden ser: metales de transición, metales refractarios, tierras raras, metales nobles y preciosos, así como aleaciones base latón o bronce y con no metales que permiten la generación de ciertos precipitados [1].

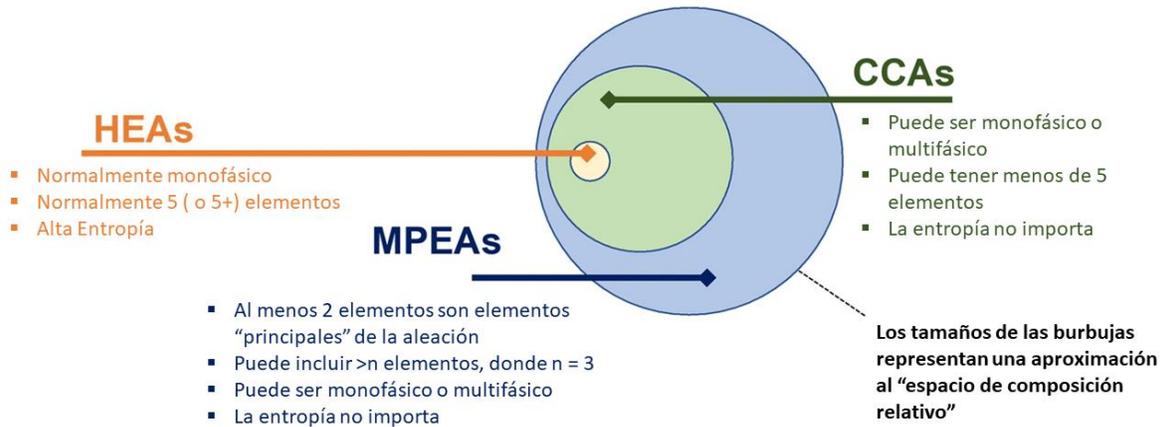


Figura 1. Representación esquemática de la clasificación para aleaciones de múltiples elementos principales (MPEA) [10].

Algunos elementos son excepcionalmente comunes en las MPEA. Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Ti aparecen cada uno en más de 100 aleaciones, y cuatro de estos elementos (Co, Cr, Fe, Ni) están en más del 70 % de las CCAs. También se utilizan a menudo elementos refractarios (Mo, Nb, V, Zr) [1].

1.2 Evaporación catódica (*Sputtering*)

El proceso de evaporación catódica o *sputtering* es un método de fabricación de materiales en forma de películas delgadas (espesores menores de 1 μm) o recubrimientos (espesores mayores que 1 μm). Se clasifica dentro de los procesos de depósito por vaporización física (PVD, por sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*). El *sputtering* es un proceso físico de vaporización no térmica de un material (blanco) debido a la transferencia de momento de los iones energéticos, que provienen de un plasma, los cuales son acelerados dentro de un campo eléctrico y colisionan con los átomos de la superficie del blanco [11]. Un plasma se

puede definir como un gas altamente ionizado que está conformado por electrones, iones, átomos excitados, etc. [11]. El depósito por *sputtering* no es más que la acumulación o condensación de los átomos que son expulsados del proceso de erosión de la superficie del blanco hacia la superficie de los sustratos o muestras cercanas.

El proceso de *sputtering* se muestra en la figura 2. La remoción o desalojo de los átomos del blanco ocurre cuando los iones provenientes del plasma son lo suficiente energéticos para romper enlaces, y al chocar con la superficie causarán colisiones comenzando por un átomo de la superficie hasta que otro átomo en la superficie sea eyectado [12].

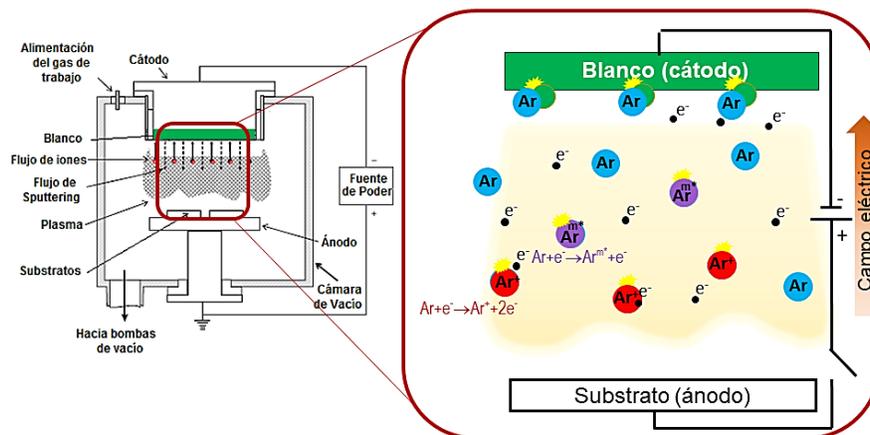


Figura 2. Representación esquemática del proceso de *sputtering* [12].

Durante el proceso de evaporación catódica hay otros fenómenos adicionales a la remoción de átomos del blanco que pueden ocurrir, como se presenta en la figura 3. Estos fenómenos van a depender de los valores de energía de los iones que colisionen con la superficie. A continuación, se mencionan en orden creciente los cuatro regímenes de energía que dan lugar a los diferentes fenómenos asociados al *sputtering*: régimen de baja energía (30-50 eV), régimen de golpe o *knock-on* (40-1000 eV), colisiones en cascada (1-50 keV) y régimen de implantación de alta energía (cerca de 50 keV) [12].

El crecimiento de las películas debe realizarse dentro de cámaras de vacío para aumentar el camino libre medio (distancia recorrida entre colisiones) de los átomos eyectados desde el blanco y poder garantizar la pureza de la película. La tasa de depósito, espesor de la película, dependen del rendimiento del proceso de *sputtering* (*sputter yield*) que es la razón entre el número de átomos removidos y el número de iones incidentes. Este rendimiento dependerá principalmente de los enlaces químicos de los átomos del blanco, la energía transferida en la colisión y el ángulo de incidencia. Por otra parte, casi el 95% de la energía de los iones incidentes se disipa en forma de calor, mientras que, el resto se transfiere para el proceso de expulsión de átomos del blanco.

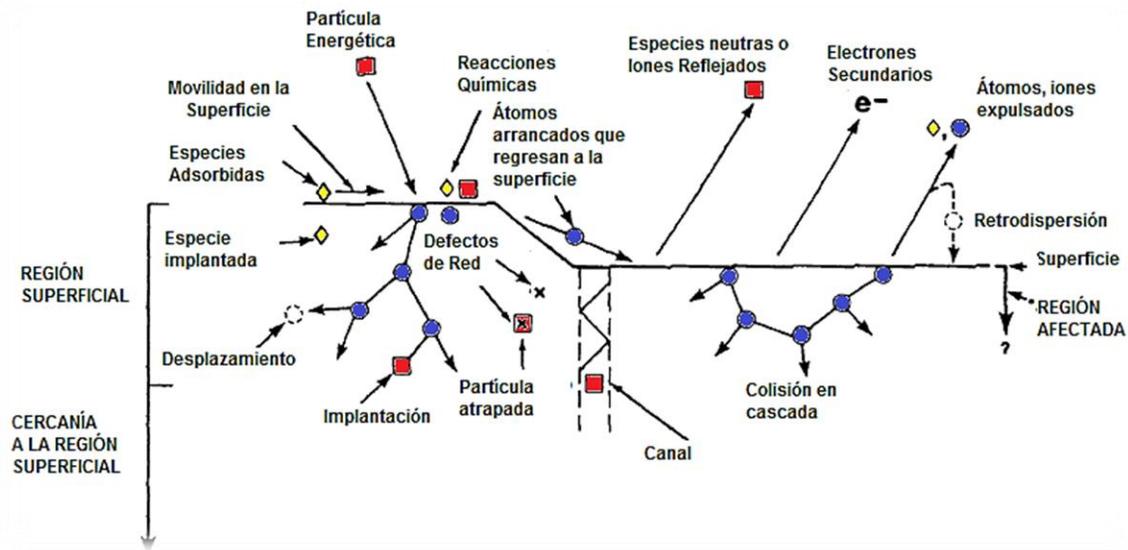


Figura 3. Fenómenos que ocurren durante el proceso de evaporación catódica [11].

1.2.1 Variantes de los procesos de *sputtering*

Hay muchas variantes en los sistemas de depósito por *sputtering* que originan una basta serie de categorías. Entre las variantes están:

1.2.1.1 Tipo de cátodo

- i. Diodo plano. Es la configuración más sencilla, donde se tiene un ánodo y un cátodo dentro de una cámara de vacío. Al aplicar una corriente eléctrica se

genera una diferencia de potencial entre el cátodo (material a depositar) y el ánodo (otras superficies dentro de la cámara), lo que genera un plasma, cuyos iones se aceleran rápidamente hacia el cátodo y lo golpean. Como parte de la colisión, el material es removido y se transporta a los sustratos que están ubicados de manera paralela al blanco (cátodo) y al condensarse forman la película [12]. En la figura 4 se muestra un esquema con la disposición geométrica de las partes mencionadas. El sistema de vacío no se muestra, pero debería operar a una presión de bajo vacío, del orden de unidades de mTorr (0.13 – 1.33 Pa) o pocas decenas de Torr.

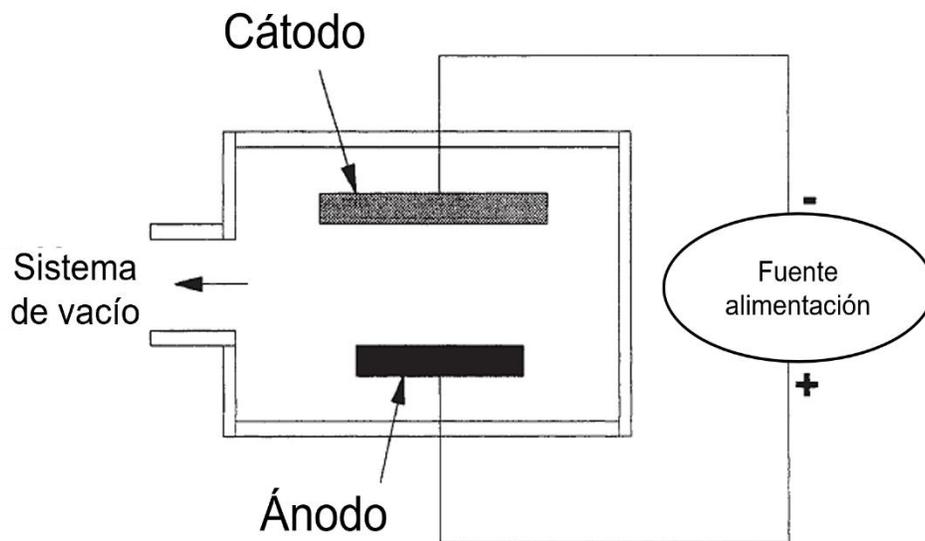


Figura 4. Representación esquemática del sistema diodo planar [12].

- ii. Magnetron Sputtering balanceado. Este tipo de sistemas es asistido por magnetrones para que el campo magnético configurado en paralelo a la superficie del cátodo pueda restringir el movimiento de los electrones secundarios a la vecindad del cátodo, mejorando la eficiencia de este. Se provoca una mayor eficiencia de ionización de un magnetrón que da como resultado un plasma más denso en la región del cátodo, en consecuencia, una mayor rapidez de depósito [13]. Los magnetrones pueden operar con corriente directa (DC) o corriente alterna a radiofrecuencia (RF = 13.56 MHz). Además,

hay fuentes de magnetrones cilíndricas y cónicas, donde la configuración de imanes a usar dependerá de la aplicación [12]. La modificación más importante respecto a la configuración básica (diodo plano) es el confinamiento de los electrones por efecto del campo magnético lo que aumenta sustancialmente la probabilidad de ionización por las colisiones.

Adicionalmente, el uso de imanes ha logrado mantener la descarga eléctrica a menores presiones de operación y bajos voltajes, en contraste con la configuración de diodo plano. Una ventaja de esta técnica es que los electrones secundarios emitidos por el blanco no llegan al sustrato, ya que el campo magnético los atrapa. Por tal razón, estos electrones no contribuyen al incremento de la temperatura en el sustrato y ni causan daños por radiación, lo que permite el uso de sustratos que sean sensibles a la temperatura [12].

Por el contrario, este tipo de *sputtering* causa que la erosión sobre el blanco no sea homogénea sino localizada debido a la homogeneidad del plasma. Esta erosión tiende a formar zanjas en forma de anillos sobre el blanco (*race track*).

En el caso de un arreglo geométrico circular plano, los magnetrones son arreglados de forma que un polo es posicionado en el eje central del cátodo y el otro polo es formado por un anillo de imanes alrededor de los bordes del blanco [13] (véase figura 5).

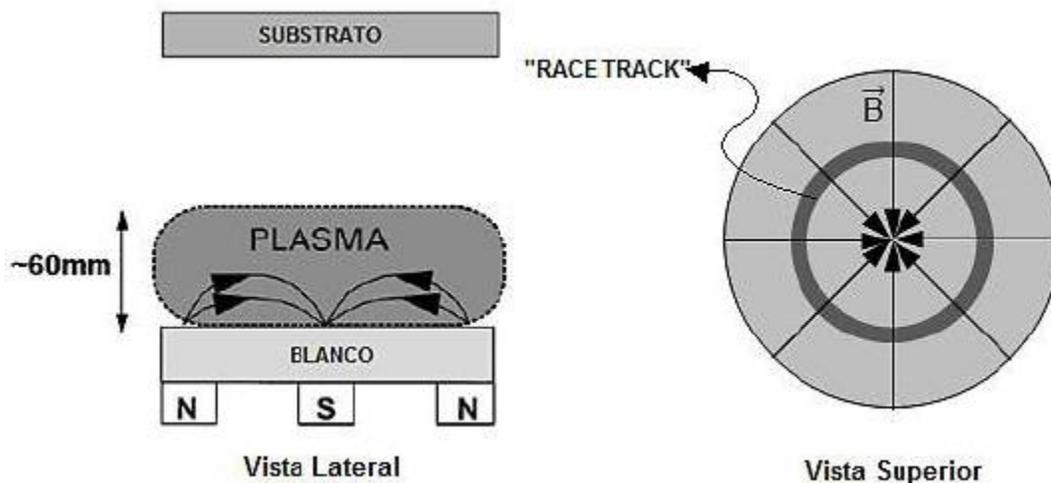


Figura 5. Representación esquemática del sistema *magnetron sputtering* balanceado con arreglo geométrico circular plano [13].

- iii. Magnetron Sputtering no balanceado. En el caso de esta variante también utiliza magnetrones para aumentar la eficiencia del cátodo; sin embargo, el anillo exterior de imanes se fortalece en relación con el polo central. En este caso, no todas las líneas de campo están cerradas entre los polos central y exterior del magnetrón, pero algunas están dirigidas hacia el sustrato y algunos electrones secundarios pueden seguir estas líneas de campo. En consecuencia, el plasma ya no está fuertemente confinado a la región del blanco, sino que también se le permite fluir hacia el sustrato [13], por lo que las películas tienden a presentar modificaciones en estructura, defectos y esfuerzos residuales. En la figura 6 se muestra un esquema de dos configuraciones para este tipo de *sputtering*.

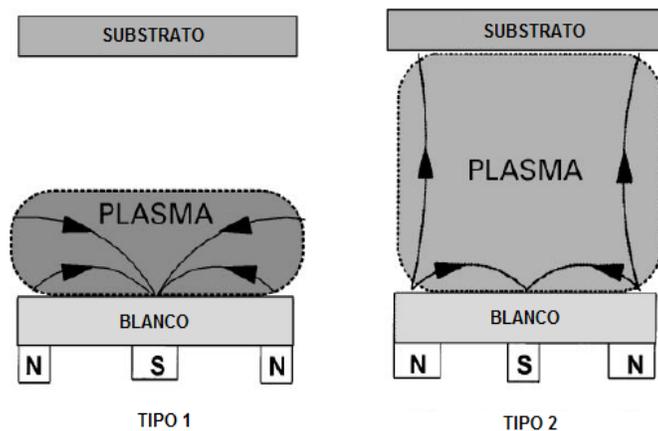


Figura 6. Representación esquemática del sistema *magnetron sputtering* no balanceado [13].

1.2.1.2 Corriente aplicada

- i. Corriente continua (DC). En esta configuración el electrodo del cátodo es el blanco y el ánodo es el resto de las superficies dentro de la cámara de vacío incluyendo los sustratos. Al generar la diferencia de potencial entre los electrodos se produce una descarga eléctrica que da origen a la formación del plasma [11]. Esta variante se utiliza cuando se usan blancos conductores. La polarización negativa del cátodo y positiva del ánodo es invariable. Una ventaja es que el plasma puede ser uniforme sobre un área grande, de modo que se puede establecer una fuente de vaporización sólida de área grande.

- ii. Corriente alterna (AC). Este tipo de *sputtering* se usa especialmente en blancos semiconductores o dieléctricos (aislantes). Hay inversión de la polaridad del blanco y sustratos para evitar la acumulación de carga positiva sobre el blanco cuando emite electrones secundarios y así mantener el plasma. A frecuencias menores de 50 kHz los iones tienen la suficiente movilidad similar a cuando se usa DC, donde el potencial cae cerca del cátodo. En sistemas asimétricos hay una auto polarización negativa en el blanco que garantiza el proceso de *sputtering* [11].
- iii. Radiofrecuencia (RF). La frecuencia comúnmente usada es de 13.56 MHz, denominado radiofrecuencia. Durante un semiciclo el potencial acelera a los iones a la superficie del blanco con una energía suficiente para causar *sputtering*. Esta variante se utiliza para depositar materiales aislantes. Se requiere un acoplador de impedancia para que la potencia enviada al sistema no sea reflejada, ya que la impedancia de la fuente es menor a la del plasma [11].
- iv. Corriente continua (DC) pulsada. Se usa en blancos semiconductores o dieléctricos para remover cargas acumuladas en la superficie del blanco. La aplicación de voltaje es intermitente y no hay inversión de polaridad de los electrodos. La frecuencia óptima, la duración y la intensidad de pulso dependerán del material a depositar. Esta técnica utiliza una forma de onda cuadrada unipolar o bipolar que opera entre 50-250kHz [11].

1.2.1.3 Gases en atmósfera

- i. Gas inerte. Este tipo de *sputtering* utiliza una atmósfera inerte para depositar materiales metálicos que provienen directamente de la composición del blanco. El gas que se utiliza generalmente para la generación del plasma con una atmósfera inerte es argón, el cual no es costoso y presenta una masa atómica considerable respecto a otros gases nobles que permite un rendimiento del proceso de *sputtering* aceptable [11].
- ii. Gas reactivo. En esta técnica se inyecta una mezcla de gases en la cámara de vacío, un gas inerte y un gas que reaccione químicamente con las especies provenientes del blanco para formar algún tipo de compuesto. Los gases más

comunes son O₂, N₂, y CH₄ para el depósito de óxidos, nitruros o carburos, respectivamente. Estos compuestos se forman sobre la superficie del sustrato o el blanco. Los blancos pueden ser metálicos o del compuesto a depositar. Uno de los principales problemas al utilizar un gas reactivo en que hay formación de un compuesto sobre la superficie del blanco (envenenamiento del blanco) lo cual provoca que la tasa de depósito disminuya [11].

1.2.2 Co-depósito por *magnetron sputtering* o *co-sputtering*

Existen diferentes tipos de configuraciones en los sistemas para depositar películas delgadas por la técnica de evaporación catódica. Los co-depósitos por *Magnetron Sputtering* consisten en un tipo de configuración especial en el cual se usa un blanco mixto o dos o más blancos diferentes que cuentan con fuentes de poder independientes en una misma cámara de vacío. Al utilizar este tipo de técnica es necesario un sistema de rotación para garantizar una homogeneidad en la película depositada.

En la figura 7 se esquematiza un ejemplo de un sistema de co-depósito. Es una alternativa para depositar películas o recubrimientos conformados por algún compuesto o aleaciones que contengan varios elementos con un control preciso de su composición. Típicamente, este tipo de configuraciones permite la remoción simultánea de las diferentes especies atómicas a partir de los blancos. Al tener fuentes de poder independientes permite una mejor versatilidad, puesto que, se puede variar y ajustar las proporciones entre las sustancias removidas y consecuentemente la composición de las películas o recubrimientos.

No obstante, al usar este tipo de sistemas se debe de tomar en cuenta que los blancos serán contaminados, ya que, cada uno de los blancos puede actuar como sustrato para el depósito del otro material; se sugiere el uso de una barrera física entre los blancos para evitar esta contaminación y así tener un mejor control en la composición de las películas. Sino se tiene una barrera física, se debe esperar un tiempo antes de comenzar el depósito para que se alcance un equilibrio de composición.

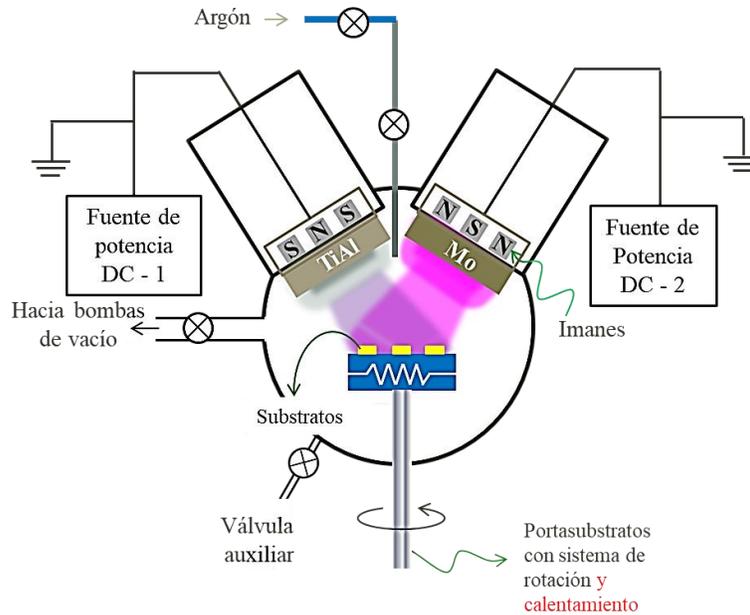


Figura 7. Representación esquemática de un sistema de co-depósito

1.2.3 Ventajas y limitaciones

Las ventajas por técnica de *sputtering* en la mayoría de los casos son [11]:

- Casi cualquier material puede ser depositado.
- En ciertas configuraciones, el blanco puede proveer una fuente con un área de vaporización grande.
- La vaporización del material es desde el estado sólido.
- La pureza de los materiales depositados es muy alta.
- En algunas configuraciones, se puede proporcionar geometrías de vaporización específicas.
- Las condiciones de depósito son fácilmente reproducibles.
- En el depósito reactivo, las especies pueden ser activadas en un plasma.
- Hay poca radiación por calentamiento respecto a la técnica de evaporación en vacío.
- La preparación de la superficie *in situ* puede ser incorporada fácilmente dentro del proceso.

- Cuando se usan precursores de vapor químico, las moléculas pueden ser disociadas completa o parcialmente en el plasma.

Por otra parte, las limitaciones en algunos casos pueden ser:

- En algunas configuraciones, la inyección del material no es uniforme y se deben utilizar accesorios, herramientas o diseños para depositar películas con propiedades uniformes.
- La mayor parte de la energía es disipada en forma de calor en el blanco, por lo que, debe ser enfriado.
- Las tasas de depósito son bajas con respecto a las que se pueden alcanzar por vaporización térmica.
- No es eficiente energéticamente.
- Algunos blancos son costosos.
- Algunos de los blancos pueden ser frágiles y romperse fácilmente durante su manipulación o un mal calentamiento.
- El calentamiento de los sustratos puede llegar a ser muy alto en algunas configuraciones.
- Puede haber contaminación por depósitos previos sobre las paredes de la cámara de vacío o por contaminantes de gases.
- El aprovechamiento de la superficie de los blancos puede ser poco si el equipo está asistido con magnetrones (*race track*).

1.3 Técnicas de caracterización

A continuación, se describe una serie de técnicas utilizadas para la caracterización de los recubrimientos.

1.3.1 Perfilometría

Existen dos tipos de perfilometría: mecánica y óptica.

1.3.1.1 Perfilometría mecánica.

La perfilometría mecánica es una técnica que permite medir directamente el espesor de una película delgada o algún recubrimiento, la cual consiste en la detección electromagnética del movimiento mecánico de una aguja mientras va

realizando un barrido con fuerza de contacto constante, que traza la topografía de la superficie de la película o de película-sustrato [14]. La medición del espesor se realiza mediante la diferencia de alturas de la película y el sustrato, por lo cual una zona del sustrato se deja sin recubrir y es denominada comúnmente como escalón. Para que se forme el escalón antes del depósito se hace una mancha sobre el sustrato con alguna sustancia (por ejemplo, un plumón) o se coloca un trozo de otro material sólido que impida la adherencia al sustrato actuando como un enmascaramiento.

La aguja presenta una punta de diamante de forma cónica con ángulos de 45 a 60°, y con radios de punta que van de 0.2 a 25 μm . La fuerza que puede aplicar la aguja se encuentra típicamente entre 0.1 a 50 mgf, y puede medir escalones de altura entre 50 Å a 800 μm . Hay varios factores que limitan la precisión de las mediciones, tales como: penetración de la aguja y remoción de película, rugosidad del sustrato, y vibración del equipo [14].

En los instrumentos modernos, las funciones de nivelación y medición están controladas por computadora, así como el movimiento de la aguja y la selección de la zona a explorar. Además, con el equipo de perfilometría se puede estimar la rugosidad de las películas, elaborar un mapa de la topografía de toda la película y también para el cálculo de esfuerzos residuales.

1.3.1.2 Perfilometría óptica.

La perfilometría óptica es una técnica que permite medir la topografía de la superficie y determinar su rugosidad sin tener contacto con la muestra estudiada a través de la obtención y tratamiento de imágenes tridimensionales [15]. Esta técnica se basa en una iluminación estructurada de rejilla confocal que puede producir un contraste que es autónomo de la muestra. El patrón cuadrícula o rejilla se proyecta en el plano focal, proporcionando un alto contraste cuando la superficie está enfocada. El contraste máximo para cada píxel en función de la posición en Z se utiliza para topografiar la superficie. Simultáneamente, se utiliza un segundo LED para proporcionar el color verdadero de la superficie. El resultado final es un barrido 3D de alta resolución y una imagen enfocada de la superficie en su color verdadero.

De esta forma se permite realizar medidas de altura, rugosidad, diámetros, áreas, volúmenes, etc.

Cabe destacar que se pueden medir materiales de baja reflectividad (<0.5%) hasta materiales con alta reflectividad (>85%) en un mismo barrido, además de que los tiempos de medida son cortos siendo aproximadamente de 40 segundos [15].

Fundamentalmente, un perfilómetro óptico es un equipo de medición de superficie en 3D sin contacto, formado por un microscopio de imagen de profundidad infinita que permite obtener imágenes sucesivas a lo largo del eje Z. Los objetivos de aumentos que se utilizan comúnmente son de 5x, 20x, 50x y 100x. El software del equipo permite una representación de los datos en imagen 2D y 3D con opciones a color/alturas. A partir de estas imágenes se pueden realizar ajustes para nivelar la superficie u obtener parámetros de rugosidad en 2D [15].

1.3.1.3 Rugosidad

La rugosidad consiste en pequeñas irregularidades presentes en la superficie. Estas irregularidades caracterizan el acabado o textura de la superficie, que puede ser definida como un conjunto de patrones existentes en las superficies físicas. Las irregularidades de la superficie comprenden dos grupos de errores, los macro geométricos y los micro geométricos. Los errores macro geométricos son las irregularidades mayores que se encuentran en los procesos de fabricación y se pueden medir con instrumentos convencionales. El otro grupo son las irregularidades menores que provocan la ondulación de las piezas durante su fabricación (maquinado, rectificado etc.) [16].

Los tipos de rugosidades comúnmente reportadas son la rugosidad superficial media (S_a), definida como la altura media calculada sobre toda el área medida, y la rugosidad superficial media cuadrática (S_q), definida como la desviación estándar del perfil de altura de la superficie de la altura promedio [17].

1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica de caracterización provee información topográfica, morfológica, química y cristalográfica mediante imágenes altamente magnificadas obtenidas a

través de un microscopio electrónico [18]. La resolución del MEB puede ser aproximadamente de pocos nanómetros y puede operar magnificaciones entre 10 y 1,000,000 x.

En un MEB se utiliza una fuente que emite un haz de electrones acelerados y enfocados, el área analizada se irradia con dicho haz; este haz de electrones es emitido termoiónicamente por un filamento catódico, el cual barre la superficie de la muestra para formar la imagen. Existen otros tipos de fuentes de electrones. El microscopio electrónico opera en alto vacío (10^{-4} - 10^{-5} torr = 1.3×10^{-2} - 1.3×10^{-5} Pa) debido a que el haz de electrones primario viaja con una trayectoria fija desde la fuente hasta la muestra, por lo que es necesario que esta trayectoria no se desvíe por la presencia de átomos o moléculas que no sean los de la muestra en análisis. Durante el proceso de interacción del haz de electrones incidente con la muestra hay una emisión de electrones o fotones que proviene de la superficie o el interior del material, los cuales son captados por un detector. En la figura 8 se muestran los varios tipos de señales que se producen, y que darán origen a las diferentes imágenes que producirá el MEB: electrones secundarios, electrones retrodispersados y mapas de elementos químicos (rayos X) [18]. Estas señales se obtienen de la emisión de volúmenes específicos dentro de la muestra y se pueden utilizar para examinar varias características.

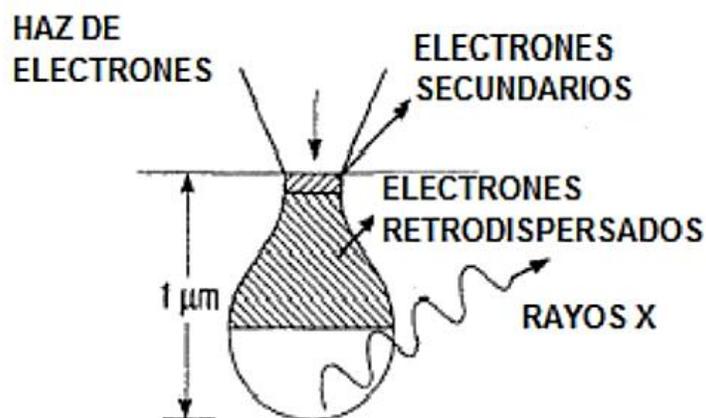


Figura 8. Interacción del haz de electrones con la muestra [14].

Los electrones secundarios son generados a partir de la colisión inelástica de un electrón del haz con uno de la muestra, expulsándolo del átomo y generando una vacancia. Estos electrones secundarios son emitidos desde los primeros nanómetros de la superficie y brindan información de la morfología superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados se generan a partir de la colisión elástica de un electrón del haz con el núcleo de un átomo; este tipo de electrones permite visualizar imágenes de contraste debido a la composición, las zonas más brillantes indicarán la presencia de elementos con alto número atómico que conforman el material, mientras que las oscuras indican la presencia de elementos de menor número atómico.

En cuanto a los mapas de elementos químicos, son generados a partir de la información por la interacción de los electrones con la materia, ya que se emiten rayos X característicos de cada elemento debido a la colisión de los electrones primarios con los más ligados al núcleo de los átomos de la muestra.

1.3.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Es una técnica que permite estimar la composición elemental de un material mediante la detección de rayos X característicos emitidos por el decaimiento energético de los electrones ligados al núcleo que fueron excitados por electrones de alta energía. Se lleva a cabo dentro de los equipos del MEB. El corazón del espectrómetro de energía dispersiva es un diodo fabricado de un cristal de silicio con átomos de litio difundidos [18]. Cuando la materia interactúa con electrones altamente energéticos hay una transferencia de energía de los electrones primarios a los electrones más cercanos al núcleo provocando una transición de estos a niveles de mayor energía. Estos electrones regresan a su estado basal mediante la emisión de un fotón de rayos X; esta energía será igual a la diferencia entre los niveles energéticos. Cada transición energética de los electrones es única para cada elemento, lo que permite identificar los elementos que estén presentes en la muestra. Un espectro de intensidades de radiación es obtenido al detectar los fotones de rayos X.

Las principales ventajas de EDS son su velocidad de recopilación de datos, la eficiencia del detector (tanto analítica como geométrica); la facilidad de uso, su portabilidad, y la relativa facilidad de interconexión con el equipo existente. Además, que la composición será de una cantidad significativa debido al gran volumen de material que emite rayos X, a diferencia de otras técnicas que solo detectan los elementos en la parte superficial de la muestra. Sin embargo, la principal limitación que se presentará es la baja sensibilidad para la detección de elementos con números atómicos menores a 10 ($Z=10$). El límite mínimo de detección de elementos (MDL) con Z menores que 11 es de 1-2% en peso, mientras que, cuando Z es mayor que 11 el límite mínimo es de 0.1% en peso [18].

1.3.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite 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 presencial de crecimiento, entre otras. Además, permite calcular los esfuerzos residuales en la estructura cristalina, generados como resultado de la presencia de defectos cristalinos [18]. La condición principal para que esta técnica sea efectiva es que el material a analizar debe ser cristalino.

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 constructivos en vez de cancelados (ambas ondas se encuentran en fase). A este fenómeno se le conoce como difracción (Figura 9) [19]. Los rayos X son difractados cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg que establece las condiciones para que esto ocurra por un material cristalino, matemáticamente se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente, n es el orden de difracción, d es la distancia perpendicular entre los planos de la red y θ es el ángulo de difracción.

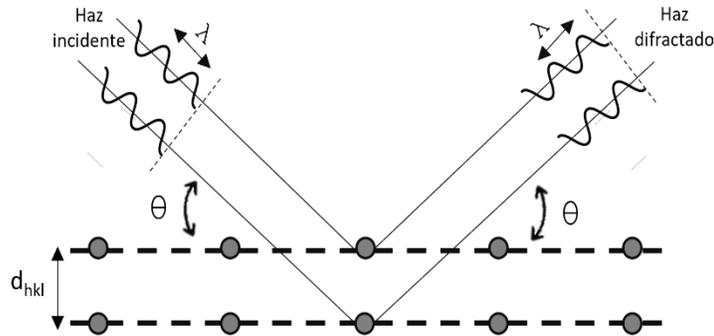


Figura 9. Difracción de rayos X

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 cuales se difracta el haz, generando un patrón de difracción característico. Los patrones obtenidos pueden compararse con los reportados en bases de datos, lo que facilita la identificación de las fases presentes.

Un equipo de DRX está conformado principalmente por una fuente de rayos X, el porta muestras y un detector. Los rayos X son producidos mediante el bombardeo de un blanco metálico, generalmente de cobre, con un haz de electrones emitidos por calentamiento de un filamento frecuentemente de tungsteno.

Existen dos configuraciones o geometrías que pueden ser utilizadas para la toma de datos en este análisis. La primera es el modo convencional conocido como Bragg-Brentano, en el cual tanto la fuente de rayos X y el detector se mueven simultáneamente respecto a la normal de la superficie de la muestra en el plano de incidencia. Con esta configuración los rayos X tienen una penetración de $10\ \mu\text{m}$. La segunda configuración de medición es conocida como Seeman-Bohling o ángulo de incidencia rasante, el cual es utilizado comúnmente cuando se tienen películas

delgadas policristalinas, ya que se evita la contribución del sustrato. En este caso se fija la posición de la fuente de rayos X a un ángulo determinado ($<5^\circ$) respecto a la horizontal y solo el detector se mueve haciendo el barrido de ángulos 2θ ; difractando únicamente los planos con la orientación correcta [18].

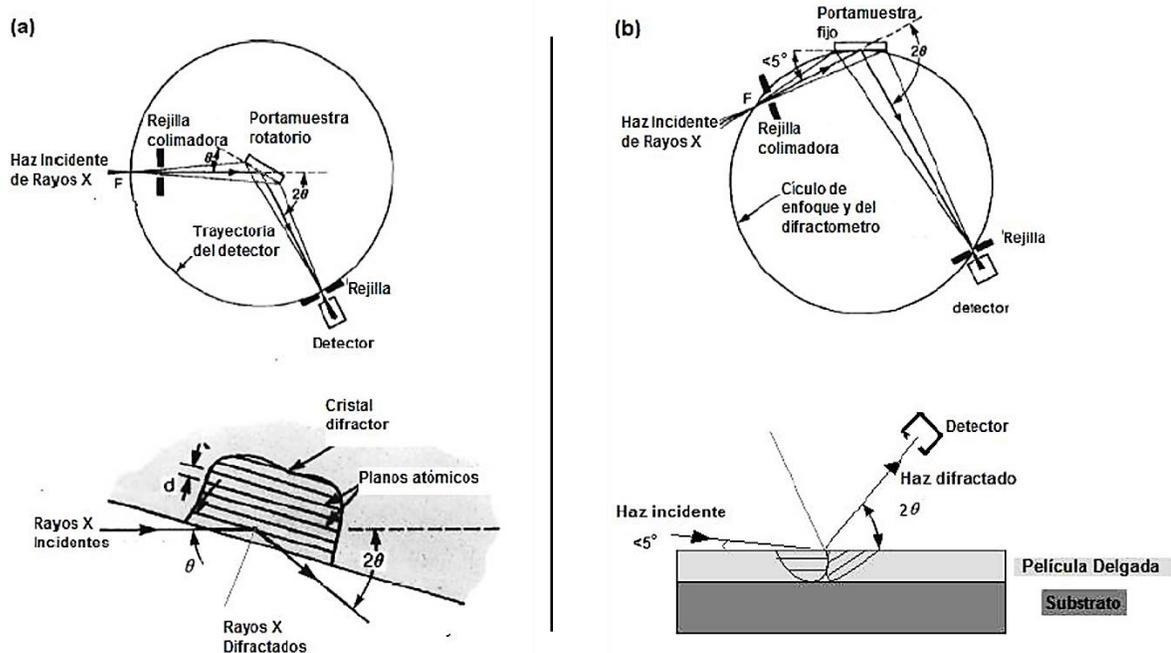


Figura 10. Modos de medición de DRX: (a) Modo Bragg-Brentano y (b) Modo de ángulo de incidencia rasante [18]

1.3.5 Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman es una técnica no destructiva y no es invasiva. Es utilizada para estudiar los modos de vibración ópticos permitidos: rotación, oscilatorio, entre otros, en un material; esto permite la identificación de fases y la obtención de información acerca de los enlaces químicos entre átomos en un material. Este estudio depende de la dispersión inelástica, o dispersión Raman de la luz monocromática, usualmente se utiliza un láser en luz visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano. Cuando el láser o luz interactúa con la materia es dispersada elástica e inelásticamente.

La espectroscopía Raman mide la diferencia entre la frecuencia de la luz dispersada inelásticamente y la luz incidente. Cuando la luz impacta sobre una

molécula e interactúa con la nube de electrones de los enlaces de la molécula o un cristal, ocurre la dispersión Raman. Un cambio en la polarización molecular, o en la cantidad de deformación de la nube de electrones, con respecto a la coordenada vibracional es requerida por la molécula para exhibir tal dispersión. Además, los cambios de energía detectados son aquellos requeridos para causar el movimiento de los núcleos. Cuando el movimiento nuclear es inducido durante el proceso de dispersión hay transferencia de energía desde el fotón incidente a la materia o viceversa. En estos casos el proceso es inelástico, y la diferencia de energía entre el fotón incidente y el dispersado es una unidad de energía vibracional. Si solo ocurriera la polarización de la nube electrónica, ocurriría una dispersión elástica, denominada como dispersión Rayleigh. Es intrínsecamente un proceso débil en el sentido de que solo uno de cada 10^6 – 10^8 fotones que se dispersan es dispersión Raman y es por tal razón que es necesario una fuente de luz que tenga una alta densidad de energía [20]. Los metales no muestran dispersión Raman porque cuando la nube de electrones se deforma inmediatamente los electrones libres compensan la deformación; pero, esta dispersión sí se observa en materiales cerámicos y poliméricos.

La figura 11 muestra los procesos básicos que ocurren para una vibración. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas, pero no todas, están presentes en el nivel vibratorio de energía más bajo. Dentro de la dispersión Raman hay dos clasificaciones: la dispersión Stokes, que ocurre cuando el proceso de dispersión Raman desde el estado basal de energía vibracional conduce a la absorción de energía por parte del átomo y su promoción a un estado vibratorio excitado de mayor energía; y la dispersión Anti-Stokes, por energía térmica, algunos átomos pueden encontrarse en un estado vibracional excitado, entonces la dispersión se produce por la transición del estado excitado al estado basal mediante la transferencia de energía hacia el fotón dispersado. Las intensidades relativas de los dos procesos dependen de la población de los diversos estados del átomo, pero a temperatura ambiente, el número de moléculas que se espera que estén en un estado vibratorio excitado distinto de los de baja energía será pequeño [20].

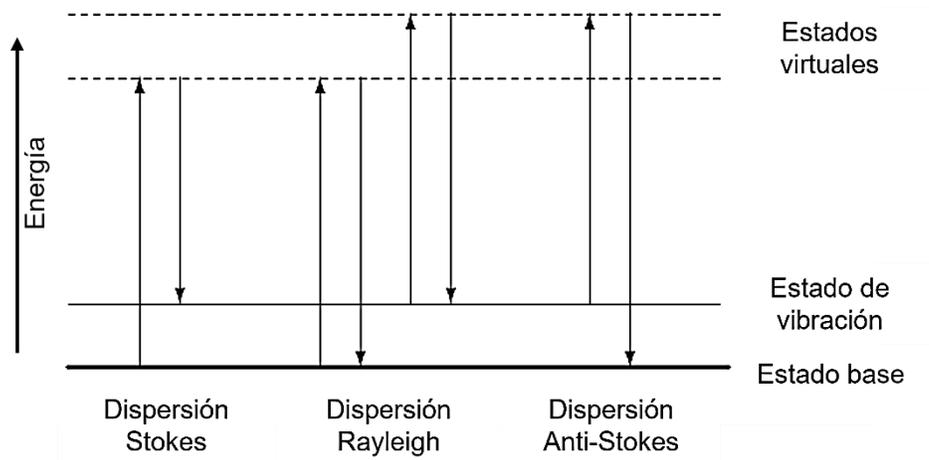


Figura 11. Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman. Tanto la energía baja (flechas hacia arriba) como la energía dispersa (flechas hacia abajo) tienen energías mucho mayores que la energía de una vibración [20].

Un equipo de espectroscopia Raman se compone básicamente de:

- Fuente de luz monocromática (láser en intervalo de luz visible).
- Portamuestras.
- Sistema de detección de la luz dispersa (detector, amplificador y dispositivo de salida).

La espectroscopía Raman se realiza incidiendo una luz monocromática sobre la muestra y la radiación dispersada y reflejada pasa por unos lentes ópticos que la focalizan, en este proceso la intensidad de la luz reflejada se atenúa por filtros. Finalmente, la luz dispersada y parte de la reflejada son detectadas y procesadas por un analizador de longitud de onda conectado a un sistema de computadora donde la información es procesada y convertida en imagen. El resultado de la medición se llama espectro Raman y es un gráfico de intensidad de la luz dispersada en función del corrimiento de la frecuencia. El corrimiento da información acerca de los modos vibracionales del sistema y por lo tanto el tipo de enlace químico involucrado.

1.4 Resistencia a la oxidación a altas temperaturas

La oxidación a altas temperaturas se genera cuando se eleva la temperatura de cierto material en una atmósfera altamente oxidante, como aire u oxígeno y otras atmósferas (CO_2 , SO_2) que tienen potenciales de oxidación relativamente bajos. El proceso de oxidación en su visión más general es una reacción química donde la especie oxidada dona electrones a un segundo reactivo, el agente oxidante, que al aceptarlos se reduce [21]. A bajas temperaturas, las energías de activación son generalmente grandes y las reacciones de oxidación se ralentizan a tiempos largos. Sin embargo, la situación es bastante diferente para temperaturas elevadas donde las energías de activación se superan fácilmente y los procesos de oxidación pueden deteriorar los componentes metálicos en tiempos mucho más cortos.

Existe una variedad de factores de los que depende el comportamiento de oxidación de un metal y los mecanismos de reacción involucrados, que generalmente pueden ser bastante complejos. Una reacción de oxidación inicia con la propagación de moléculas de oxígeno de la atmósfera, continúa con la nucleación de óxidos, la formación y el crecimiento de óxidos, y la ruta que elija la especie transportadora para el crecimiento de este que determinará la naturaleza y tipo del óxido formado [22].

La tendencia de un metal a reaccionar con el oxígeno está indicada por el cambio de energía libre que acompaña a la formación de su óxido. La reacción de oxidación será termodinámicamente posible, si la reacción va acompañada por una disminución de la energía libre. Por el contrario, si la energía libre de formación del óxido es positiva, el metal no se oxidará.

Generalmente, la oxidación de un material se puede dividir en tres etapas: una primera etapa transitoria, donde se forman los óxidos de cada componente activo; una etapa de estado estacionario, que corresponde a la formación y el crecimiento controlado por difusión de una película de óxido continua; y finalmente, la etapa de ruptura, donde la tasa de oxidación aumenta rápidamente hasta la tasa del compuesto desprotegido [23]. La etapa de ruptura es causada en principio por el exceso de un nivel de estrés crítico en la cascarilla de óxido.

La resistencia a la oxidación de una aleación depende de la formación de una capa superficial adherente de óxido(s) estable(s), formando una barrera lo más impermeable posible en un sentido a la penetración de las moléculas de gas del ambiente, y en el otro sentido a la difusión de iones metálicos de la aleación subyacente y, por lo tanto, retarda el transporte de las especies a través de ella. La presencia de cantidades suficientes de ciertos elementos como cromo o aluminio, reduce la tasa de oxidación debido a la formación de una capa protectora [24]. El espesor y rapidez de crecimiento de estas capas determina el grado de protección que tendrá la aleación. Asimismo, la resistencia de la aleación va a estar determinada por factores de estabilidad termodinámica, los defectos iónicos de la estructura y ciertos rasgos morfológicos de la película de óxido formada.

El grado de protección de una película de óxido depende de varios factores. En general, se puede decir que esta característica protectora será mayor cuando [22]:

- Hay una alta adherencia de la película de óxido a la aleación.
- Los puntos de fusión del óxido formado sean elevados.
- El óxido tenga ductilidad.
- La conductividad eléctrica del óxido es baja.
- La capa de óxido formada se oponga a la difusión de los iones metálicos y de oxígeno.

Por otra parte, un criterio importante que se considera es la relación Pilling-Bedworth (PB), que relaciona el volumen de óxido formado con el volumen de metal consumido en la oxidación. La relación PB se utiliza para caracterizar varias condiciones de oxidación, así como al óxido formado.

Es deseable que la relación PB sea próxima a la unidad, puesto que, el óxido será adherente, impermeable, homogéneo y capaz de cubrir la superficie de la aleación, lo que protegerá al material; en cambio si la relación es menor a la unidad, se tendrá una película de óxido porosa, heterogénea y promoverá una mayor oxidación del material. Si la relación es mayor a la unidad, se formará una película de óxido protectora, adherente y densa (porosidad baja); sin embargo, se

generarán mayores esfuerzos internos, por lo que, será un óxido frágil que pueda fracturarse y acelere la oxidación interna del material [25].

La capa de óxido formada protegerá al material siempre que cumpla con las condiciones ya mencionadas anteriormente y sea una capa estable. La estabilidad de los óxidos puede determinarse mediante el estudio de los diagramas de Ellingham (figura 12).

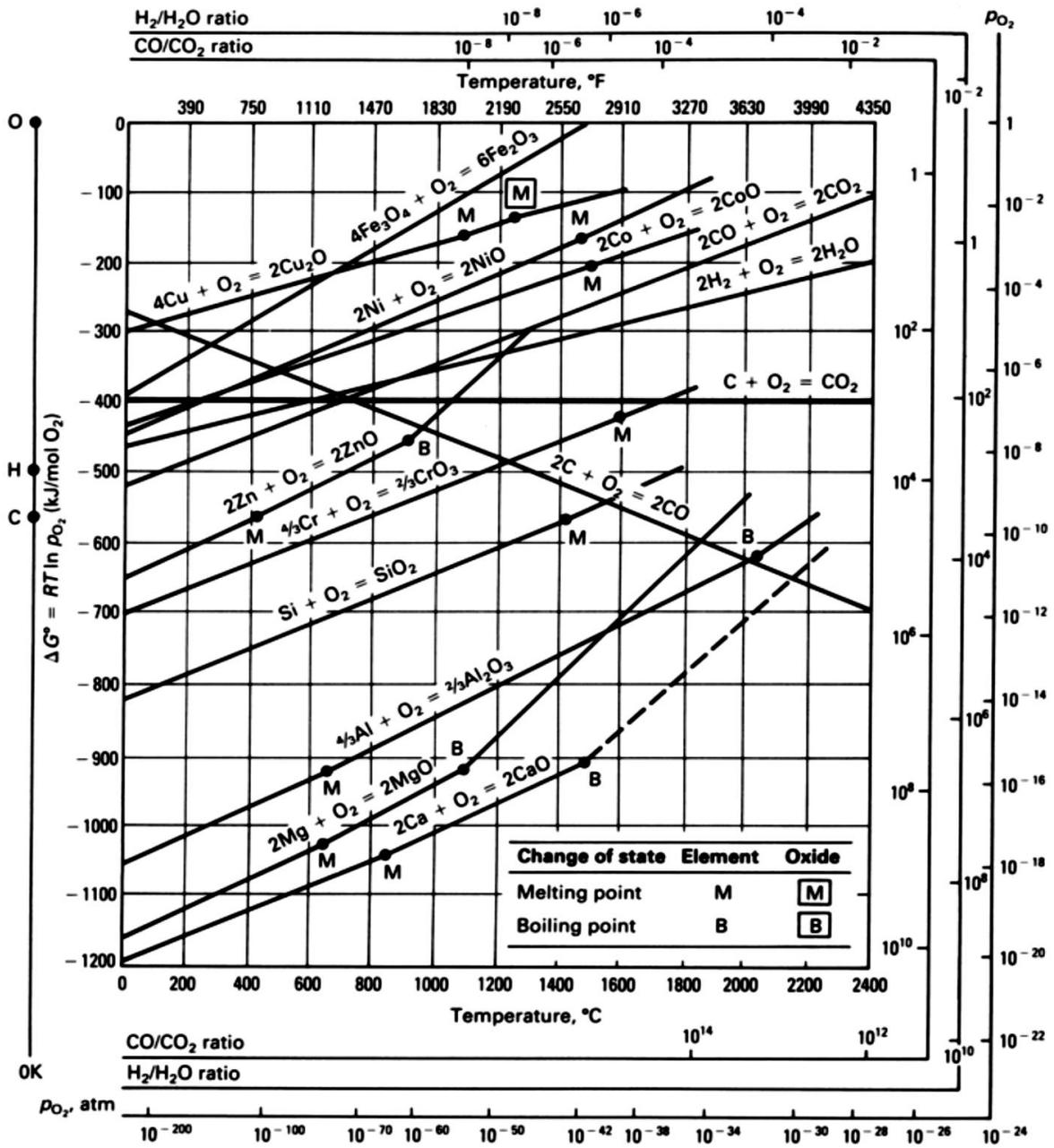


Figura 12. Diagrama de Ellingham de varios óxidos [21].

Los diagramas de Ellingham son una herramienta gráfica que permite determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los diferentes óxidos en condiciones específicas. Además, permite visualizar el cambio de energía libre asociada a las reacciones de oxidación de los metales de interés en función de la temperatura [22]. Los óxidos cuyas reacciones tienen valores menores (más negativos) de la energía libre son los más estables y tienen mayor probabilidad para formarse de acuerdo con determinadas condiciones.

La rapidez a la que se oxida un metal o una aleación depende de su composición, su área superficial real en oposición al área geométrica, la temperatura, la composición del gas de la atmósfera a la que está expuesto y la naturaleza del ciclo de oxidación. La respuesta a la oxidación de los materiales se puede evaluar de dos formas: ensayos de oxidación isotérmica y ensayos de oxidación cíclica.

La cinética de oxidación se estudia en pruebas isotérmicas midiendo el crecimiento del espesor de las incrustaciones de óxido o el cambio de peso en función del tiempo de exposición a diversas temperaturas. Tales pruebas eliminan el efecto de los ciclos de temperatura. La exposición isotérmica da como resultado la formación y el crecimiento de películas de óxido en la superficie de la aleación expuesta. El espesor de la escala de óxido posterior a la prueba se mide ópticamente usando muestras preparadas metalográficamente. Los cambios de peso generalmente se registran in situ utilizando micro balanzas [24]. Los ensayos isotérmicos generalmente se llevan a cabo exponiendo la muestra en un horno a temperatura fija y midiendo el cambio de peso como función del tiempo. Además, las condiciones de temperatura y gas se mantienen cercanas a las observadas en el entorno de aplicación.

Aparte de los ensayos isotérmicos, también el estudio de oxidación se lleva a cabo en condiciones cíclicas de temperatura; en estas pruebas, la muestra se expone a una exposición programada cíclica durante un período de tiempo fijo a alta temperatura, seguido de un enfriamiento con una velocidad de enfriamiento

específica; mantenido estas condiciones por un cierto intervalo de tiempo; se vuelve a calentar y se mantiene a este rango de temperatura en condiciones similares [26].

Los ensayos cíclicos se realizan durante varios ciclos que pueden oscilar entre 10°C-20°C y 100°C -200°C; en donde la variación de peso se convierte en la variable a medir después de cada ciclo. Este ensayo permite obtener información sobre la estabilidad térmica de la capa de óxido, así como la estabilidad frente al efecto de tensión térmica generada durante los ciclos térmicos.

Hay métodos que se usan con mayor frecuencia en las mediciones de la oxidación de los materiales, como es el caso de los análisis termogravimétricos. Son experimentalmente simples y no imponen ninguna limitación en lo que se refiere a la composición de la fase gaseosa. Estos análisis registran continuamente las mediciones del cambio de peso debido a la oxidación como una función del tiempo [21]. Los productos de reacción gaseosos no afectan la precisión de las mediciones, aunque la rapidez de reacción calculada a partir de las curvas experimentales puede diferir de la rapidez "real". Hay dos casos para la realización del ensayo; en el primer caso (experimento dinámico), la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), en el segundo caso (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. Como resultado, se obtiene un termograma o curva de descomposición térmica que representa la masa o el porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura. Estos tipos de mediciones son muy útiles cuando se tienen materiales en volumen, pero no es fácil de aplicar cuando las aleaciones están en poca cantidad como el caso de las películas o recubrimientos.

2. METODOLOGÍA DE TRABAJO

En esta sección se describen los detalles de la parte experimental, así como las técnicas de caracterización que se realizaron para la evaluación de la estabilidad térmica de las aleaciones Ti-Al-Mo.

2.1 *Fabricación de recubrimientos*

La fabricación de los recubrimientos se llevó a cabo mediante la técnica de *Magnetron Sputtering* o evaporación catódica asistida por magnetrones. En la figura 13 (a) se muestra el equipo utilizado, el cual se encuentra ubicado en el laboratorio E006 del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)-UNAM. Se utilizó un equipo de co-depósito que contiene dos magnetones dentro de una cámara de vacío y que son independientemente alimentados por fuentes de potencia eléctrica en corriente directa (DC) para la erosión simultánea de los dos blancos: uno de aleación Al-50 %at. Ti (Ti-Al) y otro de molibdeno (esquematizado en la figura 13(b)). Cada blanco tiene el diámetro de 5.08 cm.

En la elaboración de los recubrimientos metálicos se fijó la potencia DC aplicada; se utilizaron diferentes potencias DC para la incorporación de diferentes concentraciones de molibdeno en los recubrimientos de Ti-Al; de esta forma cada aleación va a estar identificada de acuerdo con la potencia aplicada, por ejemplo, la aleación identificada como TiAlMo-30, el número 30 indica la potencia aplicada al blanco de Mo, en este caso significa que se aplicó 30 W de potencia. Siguiendo esta nomenclatura se identificó el resto de las aleaciones.

En el caso de la aleación TiAlMo-50LT, se utilizó una potencia de 50 W pero a una temperatura menor de sustratos (Low Temperature, LT). En lugar de calentar el sustrato a 350 °C como en los otros depósitos, se calentó a 150 °C.

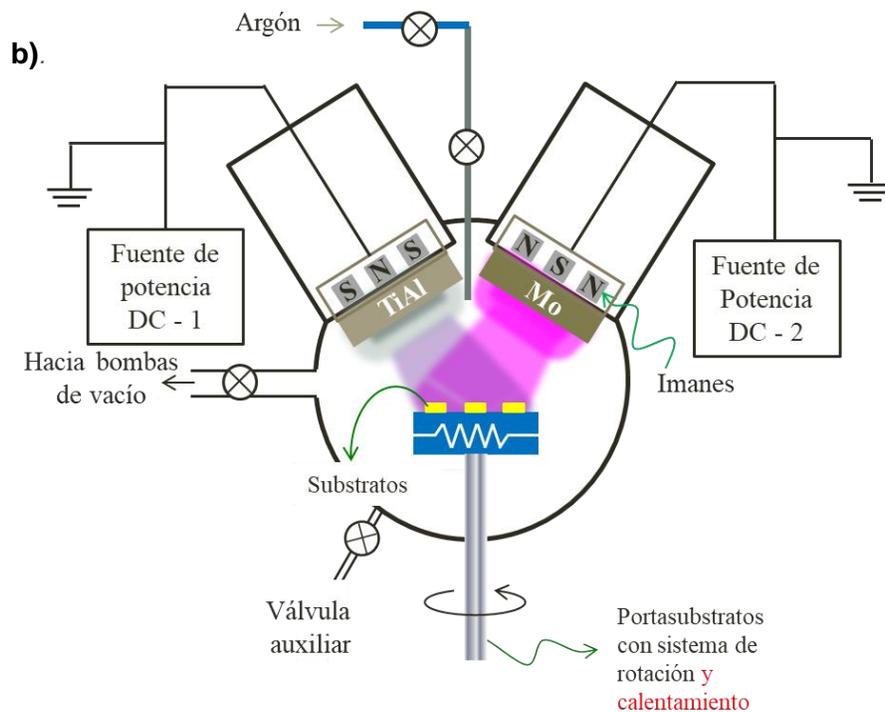


Figura 13. a) Sistema de co-depósito por Magnetron *Sputtering*, b) Esquema del equipo de co-depósito.

Primero, se realizaron depósitos para determinar las tasas de depósito para cada combinación de las potencias aplicadas al blanco de molibdeno y la potencia fija de 100 W para el blanco de la aleación Ti-Al; cada depósito se llevó a cabo en un tiempo de 5 minutos. Los espesores de cada depósito metálico fueron medidos

por perfilometría mecánica usando un perfilómetro Dektak 150 de la marca Veeco. Los espesores y tasas de depósito se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Espesores y tasa de depósito de cada recubrimiento metálico de acuerdo con la potencia aplicada al blanco de Mo

Potencia DC – TiAl (W)	Potencia DC – Mo (W)	Espesor (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
100	30	349 ± 10	70 ± 2
	50	286 ± 13	77 ± 3
	70	430 ± 15	86 ± 3
	100	494 ± 21	99 ± 4
	150	584 ± 16	117 ± 3
	200	676 ± 19	135 ± 4

Sobre la base de las tasas de depósito y de las composiciones de los recubrimientos preliminares (no mostrados en este documento) se seleccionaron las condiciones de depósito utilizadas para la fabricación de los recubrimientos evaluados a alta temperatura. En la tabla 2 se muestran los diferentes parámetros utilizados, así como observaciones sobre el cambio del blanco de la aleación Ti-Al. Se utilizaron fragmentos de obleas de silicio monocristalino, orientado en el plano cristalográfico (100), de 1 cm x 1 cm como sustratos donde se depositaron las aleaciones y pedazos de vidrio común con zonas cubiertas por tinta de plumón para originar un escalón que permitiese medir el espesor de estos recubrimientos. Cabe mencionar que los tiempos de depósito que se utilizaron se obtuvieron con la información de la tasa de depósito que se muestra en la tabla 1 con el fin de obtener espesores de aproximadamente 1500 nm. El portasustratos en el que se colocaron los sustratos cuenta con un sistema de control de temperatura para el calentamiento de estos y de rotación para garantizar homogeneidad en el espesor y composición de los recubrimientos.

Posterior al depósito, el espesor de cada recubrimiento depositado se midió mediante perfilometría óptica con un perfilómetro Zygo Nexview™ ubicado en el laboratorio E006 del IIM-UNAM.

Tabla 2. Condiciones de depósito

Parámetros	TiAl	TiAlMo-30	TiAlMo-50	TiAlMo-70	TiAlMo-50-LT
Presión Base (Torr)	1.05 x 10 ⁻⁶				
Presión de Trabajo (mTorr)	5				
Gas	Ar				
Flujo volumétrico de gas (sccm*)	20				
Potencia DC – TiAl (W)	100				
Potencia DC – Mo (W)	0	30	50	70	50
Temperatura substratos (°C)	350				150
Tiempo de precalentamiento (min)	40				
Tiempo de pre-sputtering (min)	1				
Tiempo de depósito	33	27	20	18	25
Observaciones	Cambio de blanco. Se usó blanco TiAl, espesor ¼"	Cambio de blanco. Se usó blanco TiAl, espesor ¼"	Se usó blanco TiAl, espesor 1/8"	Se usó blanco TiAl, espesor 1/8"	Cambio de blanco. Se usó blanco TiAl, espesor ¼"

*sccm: centímetros cúbicos estándares por minuto, *standard cubic centimeter per minute*.

2.2 Tratamientos térmicos

Se realizaron dos tratamientos térmicos a los recubrimientos fabricados por *sputtering*, los cuales se llevaron a 600°C y 800°C en un horno eléctrico tubular MTI GSL 1300X. En la figura 14 se presenta el equipo utilizado. Además, se preparó una muestra de cada recubrimiento para cada tratamiento térmico realizado. Para ambos tratamientos, se introdujo una muestra de cada recubrimiento dentro de un tubo de cuarzo con extremos abiertos que se colocó dentro del horno tubular para evitar contaminación; asimismo, el calentamiento de las muestras se llevó de manera simultánea con el horno cuya tasa fue de 3.2°C/min. Los tratamientos fueron realizados en aire estático para promover la oxidación.

Los tratamientos térmicos se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento el cual cuenta con tres etapas: rampa de calentamiento, tratamiento térmico y enfriamiento de los recubrimientos. De acuerdo con lo anterior, para el

primer tratamiento la rampa de calentamiento se llevó a cabo en un tiempo de 3 horas para poder llegar a la temperatura deseada (600°C) con el fin de mantener un calentamiento homogéneo y no tan brusco que pueda afectar la adhesión de los recubrimientos por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica de las aleaciones y el sustrato. Una vez alcanzada la temperatura deseada esta se mantuvo por un tiempo de 12 horas para dejar que ocurriesen los procesos que podrían conllevar al cambio estructural y a la oxidación superficial. Transcurrido el tiempo de tratamiento, se apagó el horno y las muestras se dejaron enfriar con este. Esto se repitió con el segundo tratamiento térmico (800°C), solo que para conservar la tasa de calentamiento la rampa de calentamiento se llevó en un tiempo de 4 horas para poder llegar a la temperatura deseada. El tiempo de tratamiento térmico y el enfriamiento de las muestras fueron iguales al primer tratamiento. Estos tratamientos térmicos se consideran como recocidos. Cuando el horno indicó una temperatura aproximadamente de 25°C se retiraron las muestras para su posterior evaluación.



Figura 14. Horno tubular donde se realizaron los tratamientos térmicos de los recubrimientos

2.3 Caracterización de los recubrimientos

Se aplicaron diferentes técnicas de caracterización para llevar a cabo la evaluación de la estabilidad térmica y la resistencia a la oxidación de los recubrimientos a través de su morfología, estructura y composición química. Se aplicaron las mismas técnicas de caracterización tanto para las muestras tratadas térmicamente como para la condición inicial (estado de depósito).

2.3.1 Morfología y topografía

La morfología de la sección transversal de los recubrimientos se observó mediante MEB usando un microscopio marca JEOL JCM6000 Plus ubicado en el Edificio D de la Facultad de Química (FQ) – UNAM, con un voltaje de aceleración de electrones de 15 kV y en modo de electrones retrodispersados, con el fin de distinguir por contraste y observar tanto el recubrimiento metálico como la película de óxido que se formó debido al tratamiento térmico que se le aplicó. El aumento con el que se hicieron las observaciones fue de 5,000X. Además, se midió el espesor de cada una de las películas metálicas, así como de las películas de óxido que se hayan formado. Por otra parte, la morfología de la superficie de cada muestra se realizó mediante MO a un aumento de 20X.

Adicionalmente, se utilizó perfilometría óptica para poder observar la topografía y rugosidad que presenta cada una de las muestras utilizando un perfilómetro NexView de la marca Zygo. El aumento con el que se realizaron las mediciones fue de 20X con una zona de trabajo de 0.41 mm x 0.41 mm. Se observaron varias zonas para comprobar homogeneidad. El análisis de imágenes se realizó con el software Mx 6.4.0.21 y de rugosidad superficial media (S_a) y media cuadrática (S_q).

2.3.2 Composición química.

Se utilizó EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*, por sus siglas en inglés) del mismo equipo de MEB (con el que se observó la sección transversal de los recubrimientos) para la determinación de la composición química de las fases presentes tanto del recubrimiento como de las películas de óxido que se formaron después de tratamiento térmico. Las mediciones mediante EDS que se realizaron en los recubrimientos antes de tratamiento se llevaron a cabo en la superficie de la

muestra. Se tomaron espectros localizados, es decir, mediciones puntuales en diferentes zonas para verificar la homogeneidad composicional. En este sentido, se determinó el porcentaje atómico (at%) de los elementos que comprende la aleación: Ti, Al y Mo.

Por otro lado, la toma de los espectros de EDS en las muestras tratadas térmicamente se llevó de la misma forma (mediciones localizadas); sin embargo, la zona donde se llevó a cabo la medición fue en la sección transversal de cada muestra con el fin de determinar la composición química aproximada de la película de óxido que se forma después del tratamiento. Se determinó el porcentaje atómico de los elementos de interés para cada película de óxido y de recubrimiento los cuales fueron: Ti, Al, Mo y O (oxígeno).

2.3.3 Estructura

Para identificar las posibles fases presentes, tanto compuestos intermetálicos como óxidos presentes, se procedió a analizar los recubrimientos mediante DRX con un difractómetro marca Rigaku Ultima IV. La longitud de onda utilizada fue 1.5406 Å, correspondiente a la radiación $K\alpha$ del Cu. El intervalo del ángulo 2θ fue en un intervalo de 25 a 85°, pasos de 0.02°, velocidad de barrido de 1°/min y se realizó un corte de datos entre 65 y 75° debido a la intensidad del pico de difracción del plano (200) del material del sustrato (silicio monocristalino), ya que puede dañar el detector del equipo utilizado. Además, se utilizó un filtro o placa de níquel para la radiación $K\beta$ del cobre. En la figura 15 se muestra una fotografía del equipo. La identificación de fases se llevó a cabo mediante el software PDXL2® versión 2.0.3.0 de Rigaku.

Los recubrimientos analizados por DRX también fueron evaluados a través de espectroscopía Raman para corroborar la identificación de fases, utilizando el espectrómetro de microRaman marca En-Spectra R532, localizado en el IIM-UNAM. Las condiciones de medición fueron: longitud de onda del láser 532 nm (verde), potencia del láser de 2,180 W/cm², objetivo con un aumento de 20X, intervalo de corrimiento de 200 a 1400 cm⁻¹, con una atenuación de láser del 50% y 50 adquisiciones promediadas para cada espectro cuyo tiempo de exposición por

espectro fue de 1 s. Se tomaron espectros en diferentes zonas de cada muestra para corroborar homogeneidad. Los espectros fueron comparados con los reportados para las diferentes fases en la literatura.



Figura 15. Difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV en donde se analizaron los recubrimientos sin y con tratamiento térmico

3. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de las diferentes evaluaciones de acuerdo con las técnicas de caracterización empleadas conforme la metodología previamente expuesta. Los resultados de la caracterización de los recubrimientos sin tratamiento térmico son presentados junto con los correspondientes a las muestras tratadas térmicamente, puesto que son referencia para observación de cambios.

3.1 Espesores

El espesor de cada depósito metálico se muestra en la tabla 3. Cada valor se refiere a un espesor promedio para cada depósito, en el cual se observa que cada aleación presenta un espesor diferente debido a las condiciones de depósito (véase tabla 2).

Tabla 3. Espesor de cada recubrimiento metálico obtenido por perfilometría óptica

Aleación	TiAl	TiAlMo-30	TiAlMo-50	TiAlMo-50 LT	TiAlMo-70
Espesor (nm)	1694 ± 51	1770 ± 37	1090 ± 30	1837 ± 31	1093 ± 32

3.2 Morfología

Los recubrimientos fabricados por evaporación catódica cualitativamente lucieron metálicos después del depósito; sin embargo, después del tratamiento térmico se observó una superficie opaca debido a los óxidos formados como se muestra en la figura 16. Hay algunos recubrimientos donde su superficie presenta mayor opacidad que otros debido al tratamiento térmico aplicado como se observa en las muestras recocidas a 800 °C (figura 16 (c)). De la figura 17 hasta la figura 21 se presenta la evolución de la morfología superficial de los recubrimientos observada por microscopía óptica (MO).

Todos los recubrimientos antes del tratamiento térmico presentan una superficie homogénea y continúa con presencia de algunas imperfecciones superficiales las cuales se muestran de la figura 17 (a) hasta la figura 21 (a). En cuanto a la superficie de los recubrimientos que se sometieron a tratamiento térmico (figuras 17 (b, c) – figura 21 (b, c)) se puede observar que hay diferentes cambios de coloración que

varían por la composición química, espesor de la capa de óxido, y la temperatura de tratamiento, así como diferentes rugosidades por la formación de la película de óxido y las distintas fases que se presentan.

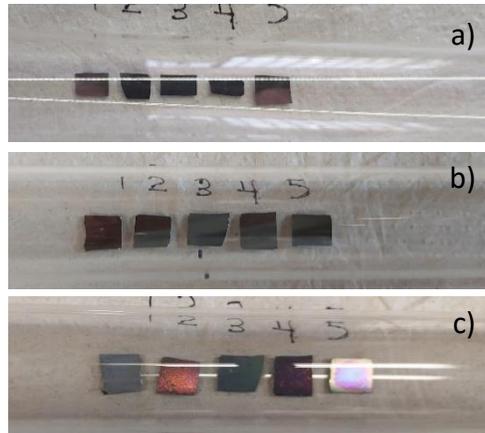


Figura 16. Fotografía de recubrimientos: a) antes de tratamiento, b) después de tratamiento térmico a 600°C y c) después de tratamiento térmico a 800°C. 1: TiAl, 2: TiAlMo-30, 3: TiAlMo-50, 4: TiAlMo-70, 5: TiAlMo-50LT

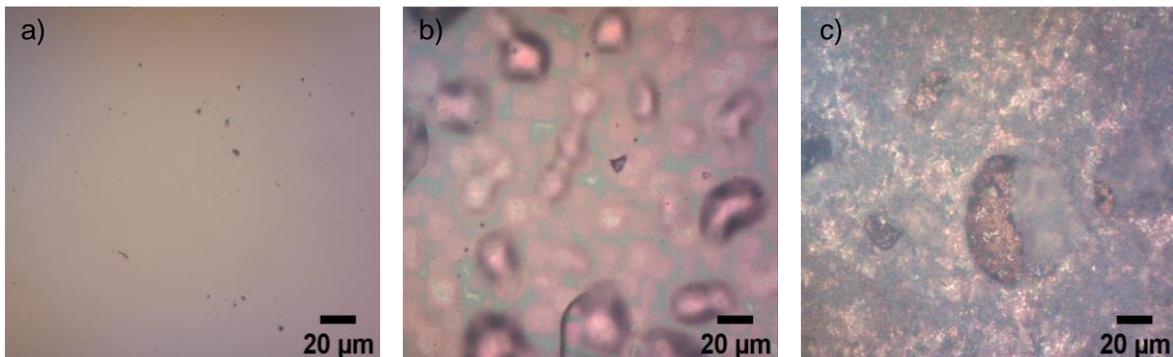


Figura 17. Micrografías superficiales de la evolución morfológica de la aleación TiAl a 20X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C.

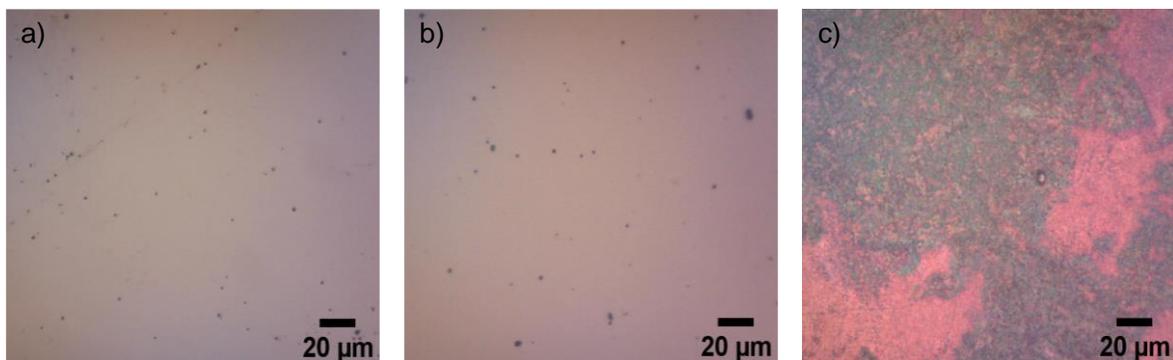


Figura 18. Micrografías superficiales de la evolución morfológica de la aleación TiAlMo-30 a 20X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C.

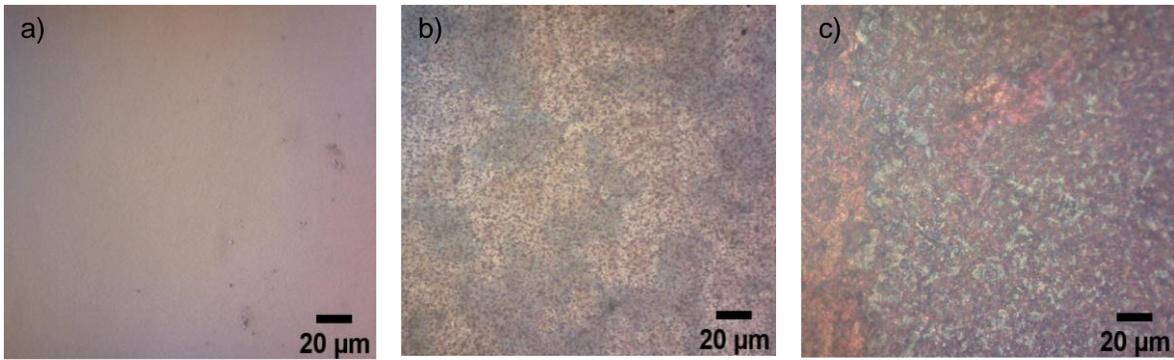


Figura 19. Micrografías superficiales de la evolución morfológica de la aleación TiAlMo-50 a 20X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C.

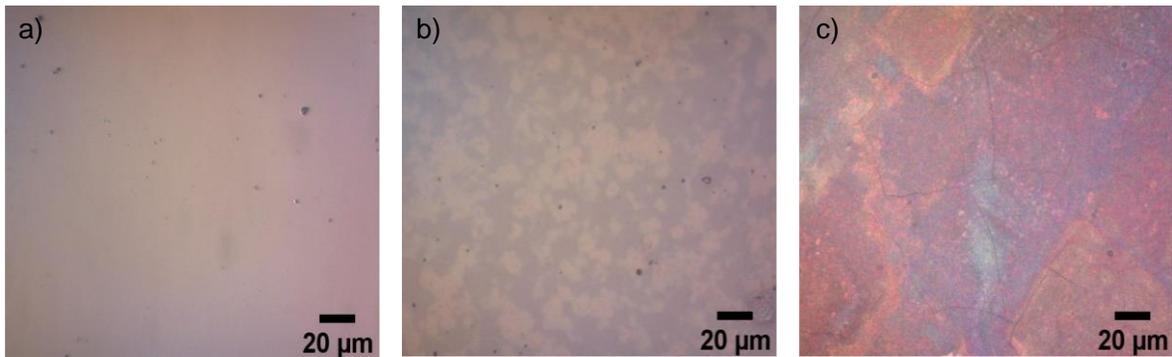


Figura 20. Micrografías superficiales de la evolución morfológica de la aleación TiAlMo-50LT a 20X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

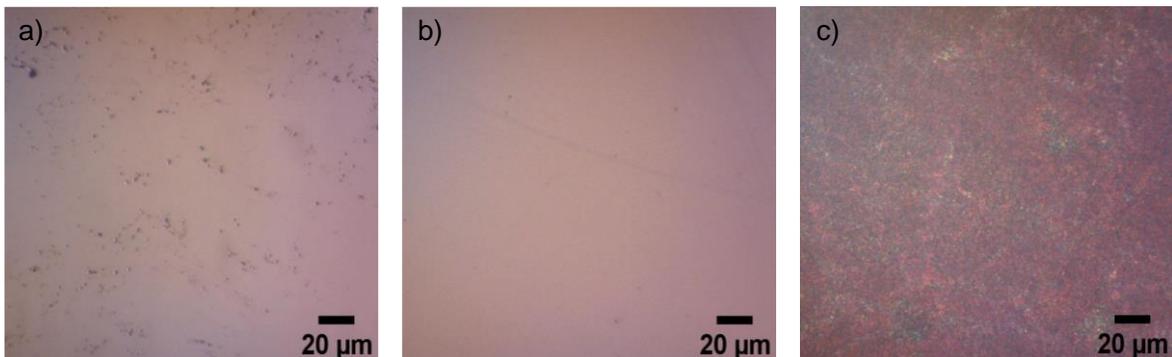


Figura 21. Micrografías superficiales de evolución morfológica de la aleación TiAlMo-70 a 20X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

Hay micrografías en las cuales no se aprecia la aparición de una película de óxido, como lo es el caso de la aleación TiAlMo-30 tratada a 600°C (figura 18 (b)) y la aleación TiAlMo-70 también tratada a 600°C (figura 21 (b)). Sin embargo, más adelante se mostrará que al observar las micrografías obtenidas por MEB y los datos de rugosidad obtenidos, se puede confirmar que hay una formación de una película de óxido.

Además, todas estas películas presentan coloraciones rosadas, azuladas, grisáceas, blanquecinas y cafés. Además, hay recubrimientos, como TiAl, que presentan agrietamiento o delaminación del material depositado como se observa en la figura 22 (a, b); estas zonas están señaladas con flechas y son debidas a varios factores como: una limitación del volumen del recubrimiento, diferencia entre coeficientes de expansión térmica de los elementos que constituyen la aleación y del sustrato, y la contracción del material de los recubrimientos en los que pudo haber ocurrido el ordenamiento atómico para la cristalización.

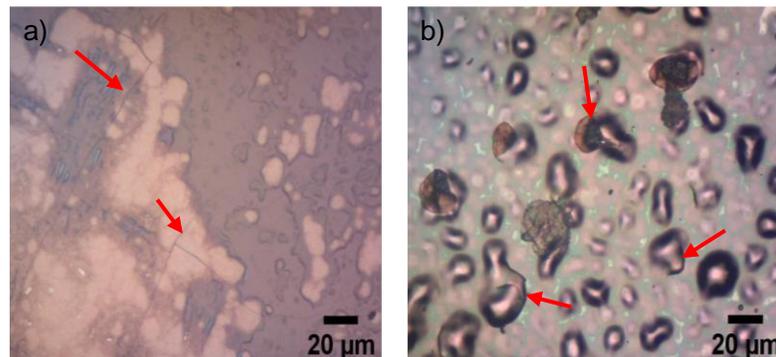


Figura 22. Micrografías superficiales donde se observa agrietamiento y delaminación, señalados con las flechas, de los recubrimientos observados a 20X después de tratamiento térmico a 600°C: a) TiAlMo-70 y b) TiAl

Por otra parte, de la figura 23 a la figura 27 se presenta la evolución de la morfología de la sección transversal de los recubrimientos sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 600°C y 800°C obtenidas por MEB. Estas imágenes fueron generadas con electrones retrodispersados para que el contraste facilitara la diferenciación entre las capas de recubrimientos metálico y de óxido. Mediante estas imágenes se determinó de manera cualitativa y semicuantitativa la resistencia

a la oxidación de cada recubrimiento mediante la medición de espesor de las capas de óxido. También se observó si las películas eran compactas y se delaminaron o no durante los tratamientos térmicos. En general, puede observarse que los recubrimientos (figuras 23 (a) – 27 (a)) tuvieron un crecimiento aparentemente columnar presentando un crecimiento homogéneo y continuo como se observó en las figuras 17 (a) – 21 (a) en la parte superficial, con lo cual podría decirse que se tienen recubrimientos compactos.

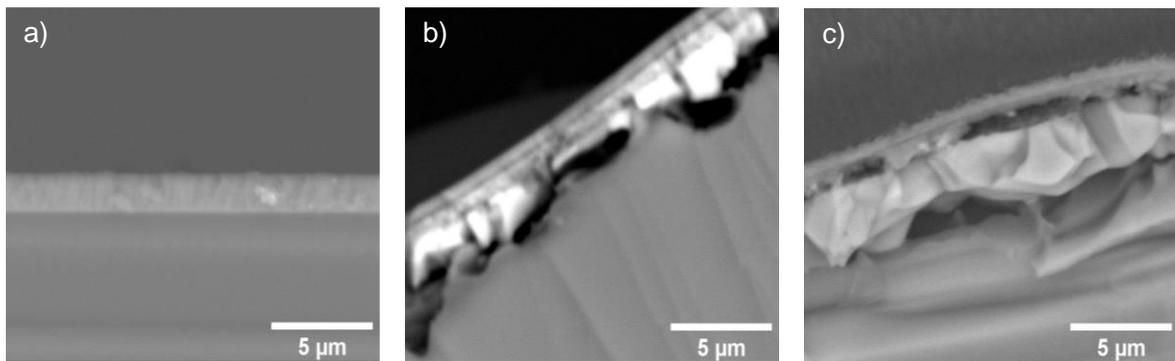


Figura 23. Micrografías de sección transversal obtenidas por MEB que muestran el comportamiento del recubrimiento TiAl a 5,000X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

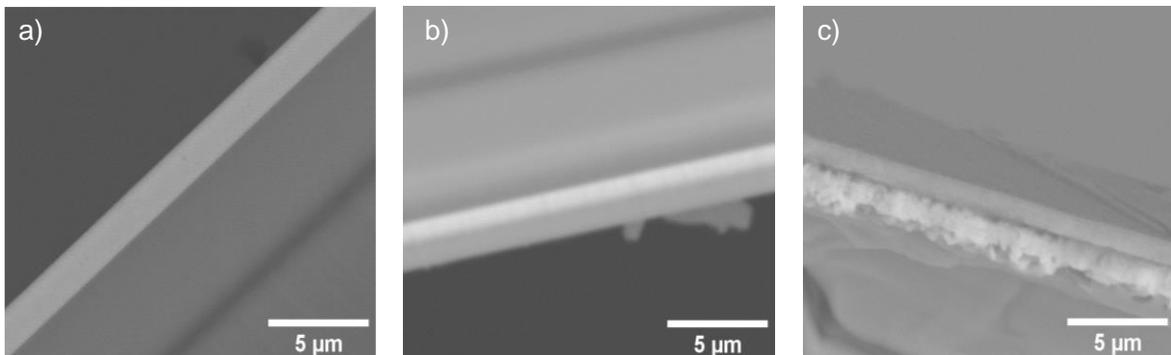


Figura 24. Micrografías de sección transversal obtenidas por MEB que muestran el comportamiento del recubrimiento TAlMo-30 a 5,000X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

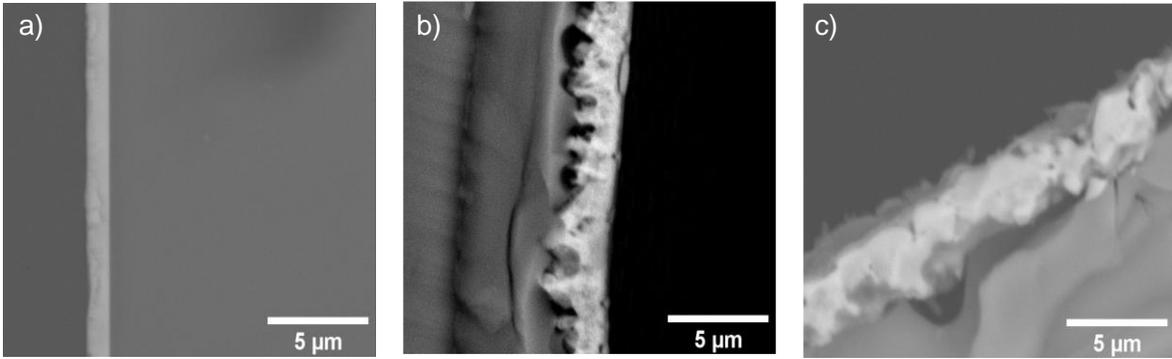


Figura 25. Micrografías de sección transversal obtenidas por MEB que muestran el comportamiento del recubrimiento TiAlMo-50 a 5,000X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

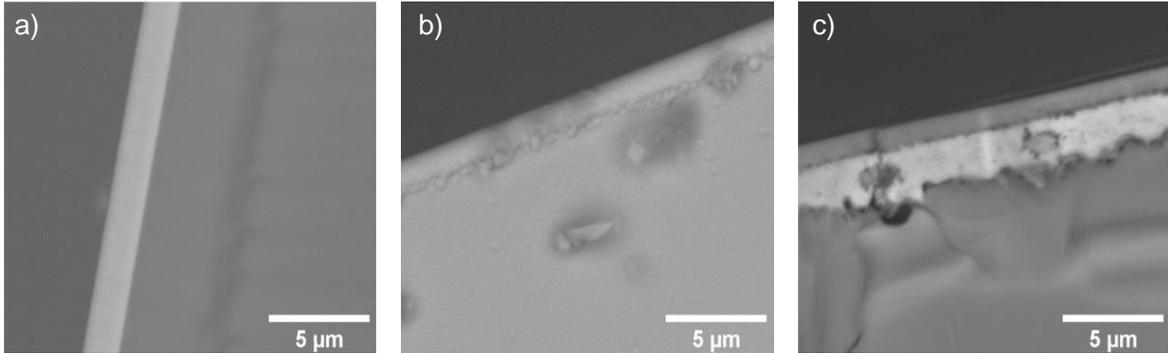


Figura 26. Micrografías de sección transversal obtenidas por MEB que muestran el comportamiento del recubrimiento TiAlMo-50 LT a 5,000X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

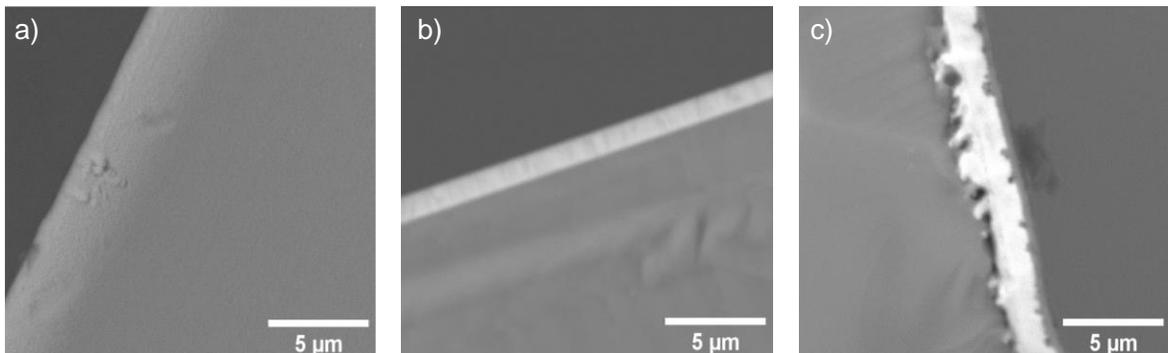


Figura 27. Micrografías de sección transversal obtenidas por MEB que muestran el comportamiento del recubrimiento TiAlMo-70 a 5,000X: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) 800°C

Los recubrimientos que fueron tratados térmicamente (figuras 23 (b, c) – 27 (b, c)) muestran la formación de una película de óxido la cual se distingue por tener menor brillo indicando la presencia de átomos de bajo número atómico como lo es el oxígeno. Se presume que la capa de óxidos está formada por los óxidos de los materiales con los que están fabricados los recubrimientos (Ti, Al y Mo) como lo pueden ser los óxidos de TiO_2 y Al_2O_3 , que son los óxidos más estables que se pueden formar. Adicionalmente, se puede observar que hay recubrimientos que se delaminaron como el caso de la aleación de TiAl (figura 23) y TiAlMo-50 (figura 25), las cuales muestran pérdida de adhesión conforme aumenta la temperatura. Además, pudo pasar que algunos recubrimientos cristalizaran durante el tratamiento térmico y el reacomodo atómico provocó defectos tales como agrietamiento y delaminación (véase la figura 22).

Sin embargo, se observa cierta tendencia, la cual es una disminución del espesor de la película de óxido y una mayor adhesión del recubrimiento con el aumento de la potencia aplicada al blanco de Mo. Esto puede observarse en la figura 27, donde la película de óxido es casi nula (figura 27 (b)) o con un espesor muy pequeño (figura 27 (c)) en comparación a las otras muestras. También, se midió el espesor tanto del recubrimiento como de la película de óxido formada para cada recubrimiento, estos resultados se muestran en la tabla 4, los cuales corroboran lo dicho anteriormente.

Tabla 4. Resultados de espesores promedios obtenidos por MEB de los recubrimientos antes y después de tratamientos térmicos a 600°C y 800°C

Aleación	Espesor (nm)				
	Antes de TT	TT 600°C		TT 800°C	
	Recubrimiento metálico	Óxido	Recubrimiento metálico	Óxido	Recubrimiento metálico
TiAl	1635 ± 104	565 ± 150	1642 ± 670	569 ± 91	-
TiAlMo-30	1700 ± 70	1110 ± 14	953 ± 95	959 ± 64	1430 ± 85
TiAlMo-50	1253 ± 76	502 ± 55	1410 ± 92	950 ± 92	-
TiAlMo-50LT	1817 ± 91	434 ± 96	1285 ± 90	807 ± 103	1810 ± 85
TiAlMo-70	1205 ± 148	-	1014 ± 23	417 ± 33	1580 ± 28

Los espesores de los recubrimientos antes de tratamiento térmico medidos por MEB son similares a los medidos por perfilometría óptica. No obstante, después de los tratamientos térmicos para algunas muestras la suma de espesores de la capa de óxido más del recubrimiento metálico remanente no es igual al espesor original; esto podría ser explicado por la delaminación de ambas capas y por la diferencia de dimensiones de las celdas unitarias de los óxidos con respecto a la del material de los recubrimientos metálicos.

Sobre la base de estos resultados, podría decirse que la aleación con la composición equiatómica (TiAlMo-70) es la que tiene mayor resistencia a la oxidación porque su capa de óxido es la de menor espesor y además se mantuvo adherida al sustrato.

3.3 Topografía

En la figura 28 se presenta una ejemplificación de las imágenes topográficas para la determinación de la rugosidad de cada recubrimiento a través de perfilometría óptica. Los valores de rugosidad superficial media (S_a) y media cuadrática (S_q) determinados se muestran en la tabla 5, con el fin de conocer los cambios de la topografía superficial de los recubrimientos antes y después de los tratamientos térmicos.

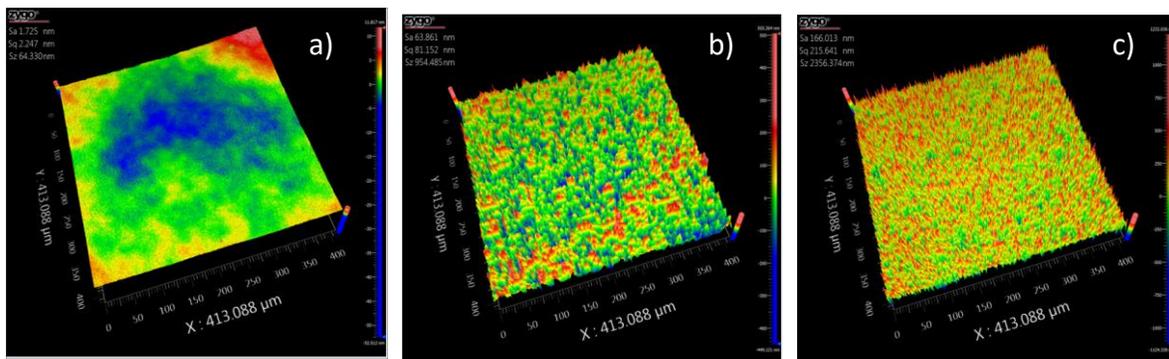


Figura 28. Ejemplo de zonas de lectura de rugosidad a través de perfilómetro óptico a 20X y con una zona de trabajo de 0.41 mm x 0.41 mm para el caso del recubrimiento TiAlMo-50: a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 600°C y c) con tratamiento térmico a 800°C

Todas las muestras mostraron el mismo comportamiento que se observa en la figura 28, los recubrimientos que no tienen tratamiento térmico presentan una rugosidad baja lo cual corrobora la uniformidad de los recubrimientos depositados, así como las observaciones que se tienen de los recubrimientos que fueron tratados térmicamente y los cuales se pueden observar en las micrografías tomadas por microscopía óptica (figuras 17 (a) – 21 (a)). Conforme el recubrimiento esté sujeto a mayor temperatura la rugosidad tiende a ser mayor, lo cual se puede deber a la formación de la película de óxido de los elementos de la aleación del recubrimiento. Además, se observó que los recubrimientos que fueron tratados a 600°C muestran menor rugosidad que los recubrimientos que fueron tratados a 800°C (véase tabla 5), posiblemente esto se deba a que la formación de la película de óxido es favorecida a mayor temperatura.

Tabla 5. Rugosidad media (Sa) y media cuadrática (Sq) de las muestras antes de tratamiento térmico y con tratamientos térmicos a 600°C y 800°C

Aleación	Rugosidades					
	Antes de TT		Después de TT a 600°C		Después de TT a 800°C	
	Sa (nm)	Sq (nm)	Sa (nm)	Sq (nm)	Sa (nm)	Sq (nm)
TiAl	2 ± 0.4	8 ± 8	413 ± 86	727 ± 195	781 ± 272	1314 ± 495
TiAlMo-30	2 ± 0.3	4 ± 2	2 ± 1	8 ± 7	190 ± 19	284 ± 61
TiAlMo-50	1 ± 0.3	2 ± 0.4	62 ± 9	80 ± 11	164 ± 9	216 ± 12
TiAlMo-50 LT	2 ± 0.3	4 ± 2	18 ± 1	23 ± 1	103 ± 6	134 ± 6
TiAlMo-70	2 ± 1	3 ± 1	2 ± 0.2	2 ± 0.2	291 ± 26	387 ± 63

Con respecto a la tabla 5, puede observarse que el recubrimiento TiAl fue el que presentó la mayor rugosidad después de los tratamientos térmicos lo cual indica que esta aleación presenta una superficie más heterogénea y con mayores defectos como se observó en la sección de morfología. Este recubrimiento tuvo mayor afectación por los tratamientos térmicos y presenta mayor pérdida de adhesión, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, los recubrimientos que contienen Mo presentan una rugosidad aproximadamente de entre 50 a 70% menor en comparación a TiAl, lo que demuestra que existe un efecto del Mo en los recubrimientos, resultando en una menor heterogeneidad superficial y aumentando la adhesión y la resistencia a la oxidación de estos, formando películas de óxido más compactas y continuas.

3.4 Composición química

A continuación, en la figura 29 se presenta un espectro de la aleación TiAlMo-50LT antes del tratamiento térmico obtenido por la medición puntual en la superficie de la muestra, así como la micrografía obtenida con el detector de electrones retrodispersados, en la cual se señalan las zonas medidas. Todas las micrografías obtenidas de los diferentes recubrimientos presentan la misma visualización, en la cual se presenta una superficie homogénea, continua y lisa, lo cual corrobora lo observado en la sección de morfología (figuras 17 (a) – 21 (a)). Adicionalmente, se observó homogeneidad en la composición en cada recubrimiento.

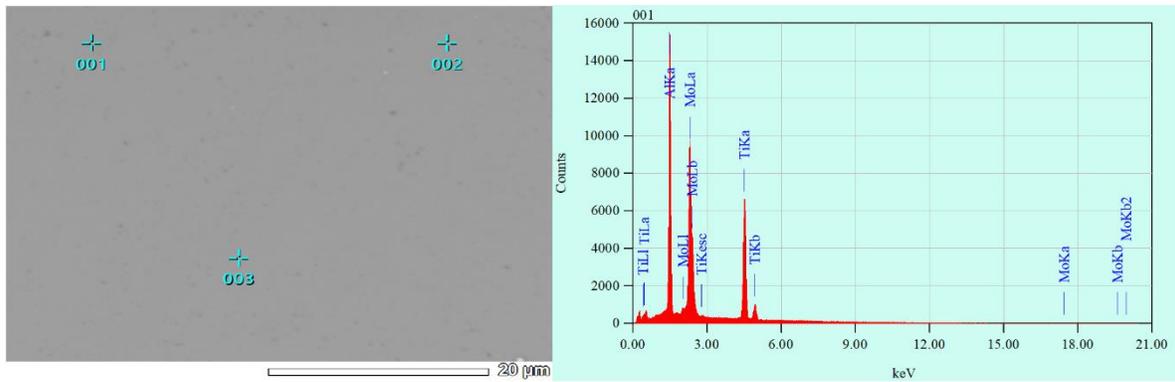


Figura 29. Ejemplo de espectro obtenido por EDS para cuantificación de Ti, Al y Mo para el caso del recubrimiento TiAlMo-50LT medido en diferentes zonas señaladas en la micrografía tomada por MEB por electrones retrodispersados

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de EDS para los recubrimientos antes de tratamiento térmico. Se puede observar la variación en composición química que existe entre cada muestra, así como la variación en el contenido de Mo el cual depende de la potencia aplicada al blanco metálico de este elemento. El contenido de Mo va incrementando conforme la potencia aumenta, por balance esto implica que el aumento en el contenido de molibdeno provoca la disminución en los contenidos de Ti y Al, pero los contenidos son siempre similares entre estos dos elementos replicando la estequiometría del blanco de TiAl. Esto indica que el depósito metálico fue homogéneo en la fabricación de los recubrimientos, aunque las tasas de depósito fueron diferentes.

Tabla 6. Resultados de medición de composición química promedio mediante EDS para recubrimientos antes de tratamiento térmico

Aleación	% Atómico		
	Aluminio (Al)	Titanio (Ti)	Molibdeno (Mo)
Ti-Al	50.69 ± 0.07	49.31 ± 0.07	-
Ti-Al-Mo 30	44.24 ± 0.23	42.63 ± 0.16	13.14 ± 0.13
Ti-Al-Mo 50	36.18 ± 0.33	35.74 ± 0.15	28.08 ± 0.27
Ti-Al-Mo 50 LT	39.47 ± 0.16	38.00 ± 0.17	22.25 ± 0.17
Ti-Al-Mo 70	31.19 ± 0.21	34.37 ± 0.12	34.44 ± 0.26

Adicionalmente, las composiciones logradas con la variación de la potencia indican que las aleaciones fabricadas en forma de recubrimientos son MPEA, porque las proporciones de los componentes son similares entre sí. De hecho, se logró la composición equiatómica en el recubrimiento TiAlMo-70 (véase la tabla 6).

Por otro lado, en la figura 30 se presenta una ejemplificación de la toma de mediciones de EDS en la zona transversal de los recubrimientos que fueron tratados térmicamente, las cuales se llevaron de manera localizada en diferentes zonas tanto del recubrimiento metálico como de la película de óxido formada con el fin de intentar determinar la composición química de ambas regiones. Además, se presenta un ejemplo del espectro que se obtiene por la medición puntual en cada zona, así como su respectiva micrografía. Para este caso, se añadió la identificación de oxígeno para poder corroborar la formación de óxidos.

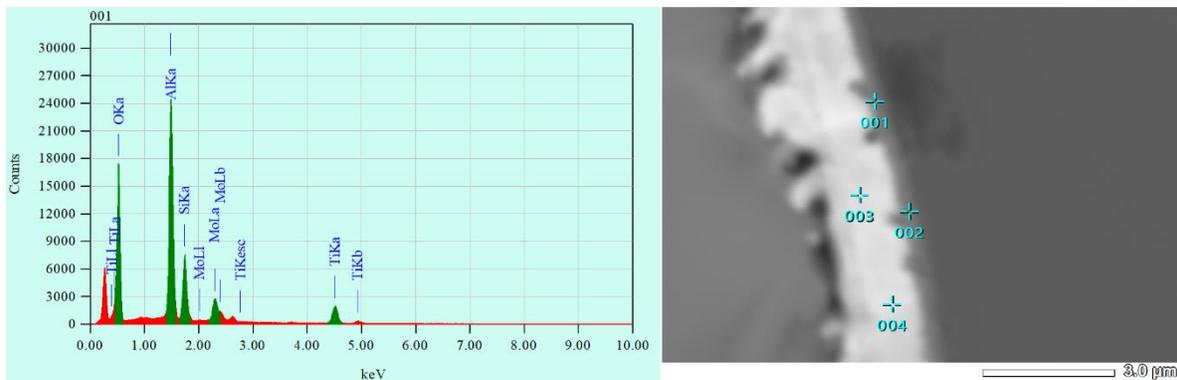


Figura 30. Ejemplo de espectro obtenido por EDS para cuantificación de Ti, Al, Mo y O en el caso del recubrimiento TiAlMo-70 medido en diferentes zonas señaladas en la micrografía tomada por MEB por electrones retrodispersados.

En la figura 31 se muestra el diagrama de fases ternario Ti-Al-Mo calculado en la página de *Material Project* [27]. Sobre este diagrama se colocaron puntos rojos que indican la composición química de los recubrimientos. De acuerdo con el diagrama, en los recubrimientos debería estar presente las fases AlMo_3 , TiAl y Ti_2AlMo ; los cuales se corroboraron con los resultados obtenidos de difracción de rayos X que se presentan más adelante.

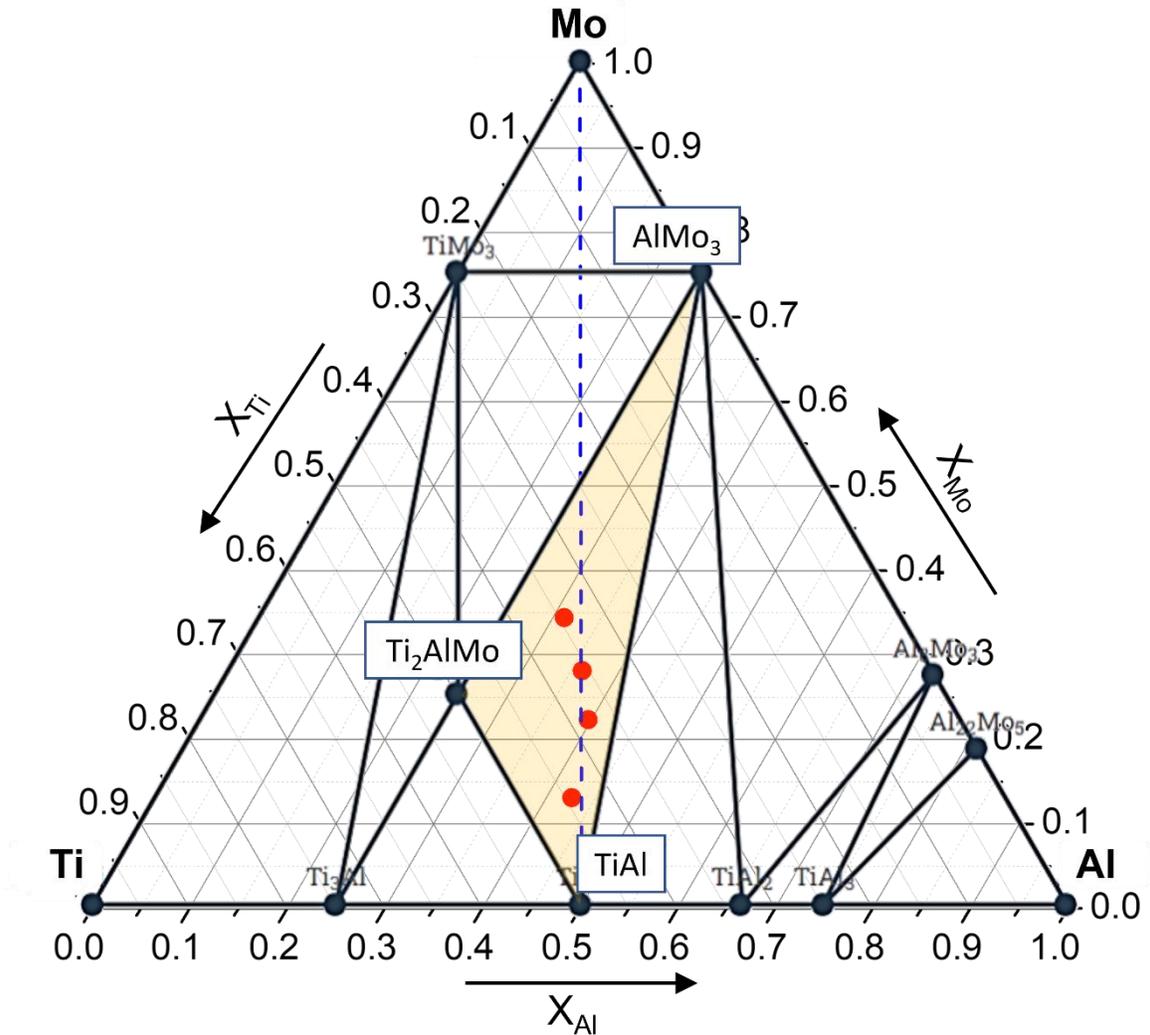


Figura 31. Diagrama ternario de fases extraído de la página web de **Materials Project**. El diagrama es calculado con Teoría del funcional de la densidad (DFT) suponiendo 0 K [27].

En la tabla 7 se presentan los resultados a 600°C y en la tabla 8 los resultados a 800°C. Se observa que hay presencia de una gran cantidad de oxígeno lo cual corrobora la formación de las películas de óxido. Sin embargo, los porcentajes son mucho mayores en las muestras tratadas a 800°C en comparación a las tratadas a 600°C, ya que por el aumento de la temperatura se favorece más el proceso de oxidación.

Otra observación relevante es que las películas de óxido formadas tanto a 600°C como a 800°C contienen principalmente Ti y Al, lo que demuestra que estas películas están conformadas mayoritariamente con óxidos de estos dos elementos.

Adicionalmente, puede observarse que los porcentajes de Mo en las películas de óxido son menores a comparación al Ti y Al, lo que refuerza la suposición de que estas películas están compuestas mayormente por Ti y Al. Si la formación de óxidos de Mo fue muy escasa o casi nula, esto conllevaría a no poder identificarlos por otras técnicas. No obstante, estos porcentajes de Mo indican que la capacidad para que el Mo se oxide y forme óxidos es menor. Se requieren mayores temperaturas para poder lograrlo porque la formación de este tipo de óxidos necesita de mayores cantidades de energía, en comparación a la formación de óxidos de Ti y Al que requieren menor energía [28].

Tabla 7. Resultados de medición de composición química promedio mediante EDS para películas de óxido después de tratamiento térmico a 600°C

Aleación	%Atómico Promedio			
	Titanio (Ti)	Aluminio (Al)	Molibdeno (Mo)	Oxígeno (O)
Ti-Al	32.48 ± 8.04	27.3 ± 0.43	-	40.22 ± 5.16
Ti-Al-Mo 30	16.46 ± 0.46	19.64 ± 0.51	5.14 ± 0.19	58.76 ± 0.85
Ti-Al-Mo 50	16.36 ± 2.96	18.72 ± 0.26	5.05 ± 0.02	59.88 ± 2.72
Ti-Al-Mo 50 LT	14.86 ± 2.73	16.29 ± 1.89	4.94 ± 1.06	63.91 ± 5.29
Ti-Al-Mo 70	15.61 ± 1.31	20.43 ± 5.17	4.32 ± 0.1	59.64 ± 3.42

Tabla 8. Resultados de medición de composición química promedio mediante EDS para películas de óxido después de tratamiento térmico a 800°C

Aleación	%Atómico Promedio			
	Titanio (Ti)	Aluminio (Al)	Molibdeno (Mo)	Oxígeno (O)
Ti-Al	20.46 ± 0.46	28.1 ± 0.47	-	51.44 ± 0.01
Ti-Al-Mo 30	9.18 ± 0.56	17.94 ± 0.26	0.3 ± 0.01	72.58 ± 0.83
Ti-Al-Mo 50	11.43 ± 0.27	12.61 ± 0.81	0.93 ± 0.04	75.04 ± 1.05
Ti-Al-Mo 50 LT	10.23 ± 2.33	18.38 ± 1.76	0.88 ± 0.03	70.52 ± 4. 0.82
Ti-Al-Mo 70	10.62 ± 0.82	17.37 ± 2.02	1.78 ± 0.31	70.23 ± 1.52

Cabe mencionar que hay diferencias entre los valores reportados de las tablas 7 y 8 de los elementos de Ti, Al, Mo y O, y esto se debe al balance que realiza el equipo con el que se tomaron las mediciones, puesto que los valores de oxígeno son superiores en 800°C en comparación a los mostrados a 600°C. Sin embargo, lo que se quería determinar es cuáles metales componen principalmente las películas de óxido formadas.

3.5 Estructura

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos de DRX, así como de espectroscopia Raman para determinar la estabilidad estructural e identificar las posibles fases de los recubrimientos antes y después de los tratamientos térmicos realizados.

3.5.1 Estructura cristalina e identificación de fases mediante DRX

En la figura 32 se muestran los patrones de DRX obtenidos para el recubrimiento TiAl. Puede observarse que el recubrimiento sin tratamiento térmico presenta un crecimiento de una estructura amorfa aun cuando el sustrato fue calentado, por lo cual no se puede identificar una fase predominante; sin embargo, esto no ocurre en las muestras que fueron tratadas térmicamente. También, puede observarse que la temperatura causó cambios significativos en la estructura del recubrimiento, logrando la cristalización del recubrimiento intermetálico a 600°C y 800°C, tal como se supuso en la descripción de las morfologías transversales de este recubrimientos después de tratamiento térmico en el difractograma obtenido a 600°C se pueden identificar dos fases intermetálicas de gran importancia: γ -TiAl (ficha JCPDS 03-065-0428) y AlTi₃ (ficha JCPDS 00-052-0859), estos intermetálicos tienden a presentar baja resistencia a la oxidación. Sin embargo, γ -TiAl presenta una mayor resistencia en comparación a AlTi₃, pero presenta su límite de resistencia cerca de los 800°C [29]. Además, se tiene la posible identificación de una fase de óxido de titanio no estequiométrico como lo fue Ti₃O (ficha JCPDS 01-073-1583) el cual fue probablemente formado debido a que el titanio no sufrió una oxidación completa.

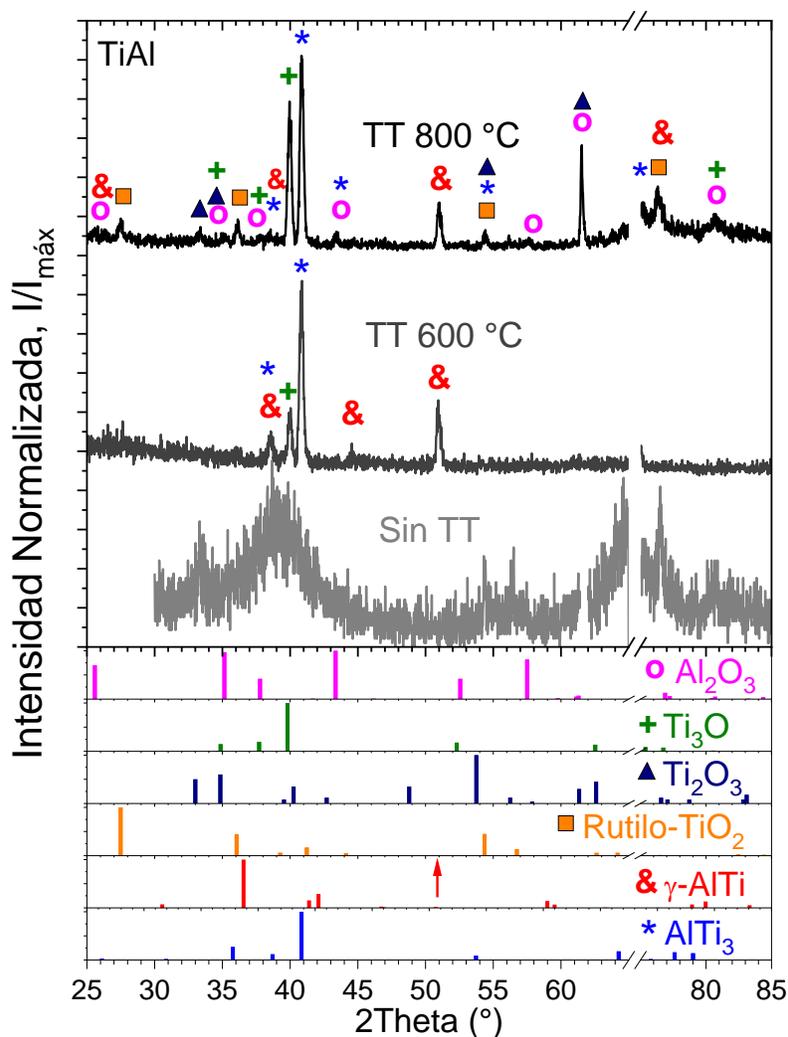


Figura 32. Patrones de DRX de recubrimiento TiAl sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 600°C y 800°C

Por otra parte, a 800°C puede observarse que la estructura del recubrimiento se mantuvo a cierto grado, lo que indica una estabilidad estructural buena. También puede identificarse la presencia de α -Al₂O₃ (ficha JCPDS 00-042-14-68), rutilo-TiO₂ (ficha JCPDS 00-021-1276) y Ti₂O₃ (ficha JCPDS 00-010-0063). La aparición de α -Al₂O₃ y rutilo-TiO₂ corrobora todo lo mencionado anteriormente en las otras secciones de resultados sobre la formación principalmente de estos dos óxidos, puesto que son los óxidos más estables que se pueden formar.

Por otro lado, la estructura cristalina del recubrimiento es bastante compleja, porque la mayoría de las fases identificadas presentan estructuras cristalinas tetragonales (γ -TiAl), hexagonales (AlTi₃) y trigonales (α -Al₂O₃), lo que indica que el recubrimiento presenta superestructuras, por el ordenamiento que presentan los intermetálicos como γ -TiAl y AlTi₃.

Por otro lado, en la figura 33 se muestran los difractogramas del recubrimiento TiAlMo-30, en el cual se observa que también el recubrimiento creció con estructura amorfa. Sin embargo, puede observarse un patrón mejor definido en comparación de la muestra TiAl, a pesar de esto no es posible la identificación de alguna fase.

En esta aleación también se observa que la temperatura de tratamiento provocó cambios significativos en la estructura tanto a 600°C como a 800°C; no obstante, se observa que no hay un patrón bien definido a 600°C, pero se puede identificar un pico alrededor de 40° que pareciera corresponderse a la estructura de la fase AlMoTi₂ (ficha JCPDS 00-012-0074) la cual presenta una estructura cúbica simple. Esto indica que a 600°C esta muestra presenta una temperatura de transición de cambio estructural hasta obtener una estructura cristalina bien definida a 800°C. Esta muestra no mantiene una estabilidad estructural teniendo diferentes cambios estructurales en función de la temperatura.

De igual forma, a 800°C se presentan fases similares que las que se identificaron en el recubrimiento anterior, aunque α -Al₂O₃ y rutilo -TiO₂ están mejor definidas, pero también se presenta mayormente la formación de rutilo. Además, se observa la formación de dos fases intermetálicas: AlMo₃ (ficha JCPDS 03-065-4685) que conserva la estructura cristalina de la fase AlMoTi₂ y Al₆MoTi (ficha JCPDS 03-065-7596). Por otro lado, puede observarse que no hay presencia del Ti₃O, lo cual puede deberse a la presencia de Mo, el cual es un elemento estabilizador de la fase β -Ti y que conlleva a la formación de otros óxidos y otras fases [8].

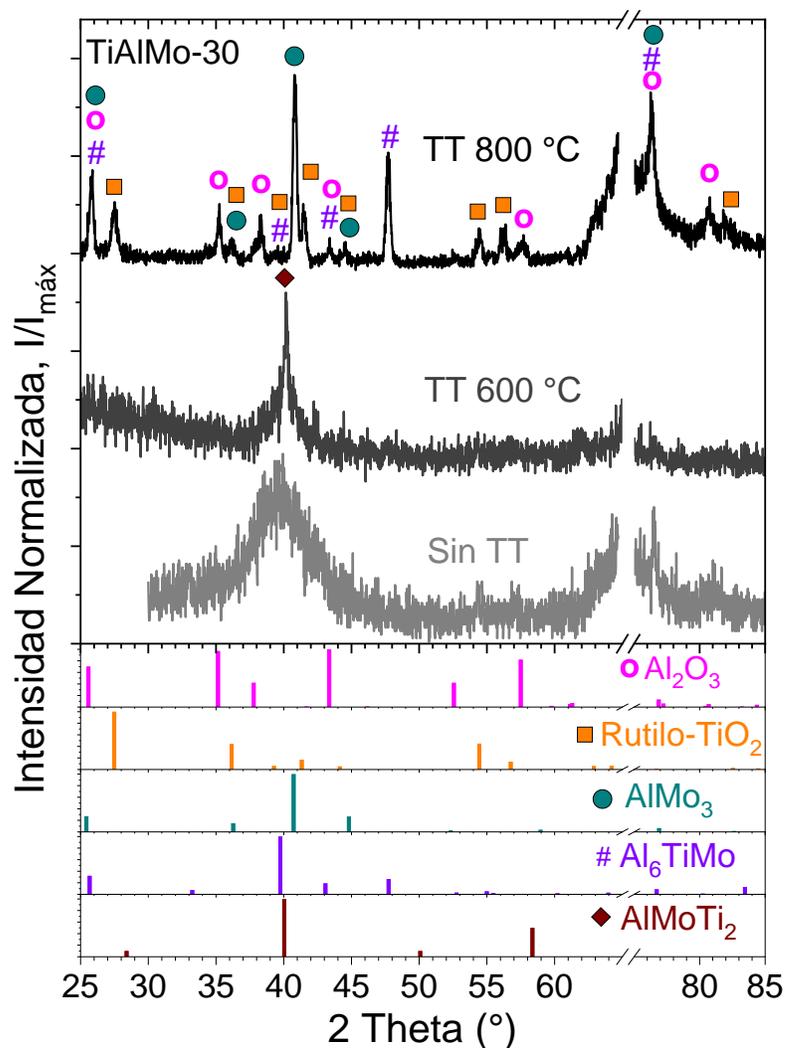


Figura 33. Patrones de DRX de recubrimiento TiAlMo-30 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 600°C y 800°C donde se observa cambios estructurales debido a la temperatura

Los patrones de DRX para el recubrimiento TiAlMo-50LT se muestran en la figura 34. Como puede observarse este recubrimiento a 600°C sufrió una transformación estructural pasando de una estructura amorfa a una estructura cristalina bien definida, y no se observa esa transición del cambio estructural como en la aleación TiAlMo-30, lo cual podría deberse a un mayor contenido de Mo que favorecería que los recubrimientos que son amorfos cambien a una estructura cristalina más definida con el aumento de la temperatura. Además, este recubrimiento presenta la formación de α -Al₂O₃ y rutilo-TiO₂ desde 600°C, en

comparación a los dos recubrimientos descritos anteriormente, los cuales no presentan esta formación de óxidos. Esto demuestra que la composición química tiene un efecto importante en la estructura de los recubrimientos, ya que de acuerdo con la composición química pueden o no formarse ciertas fases.

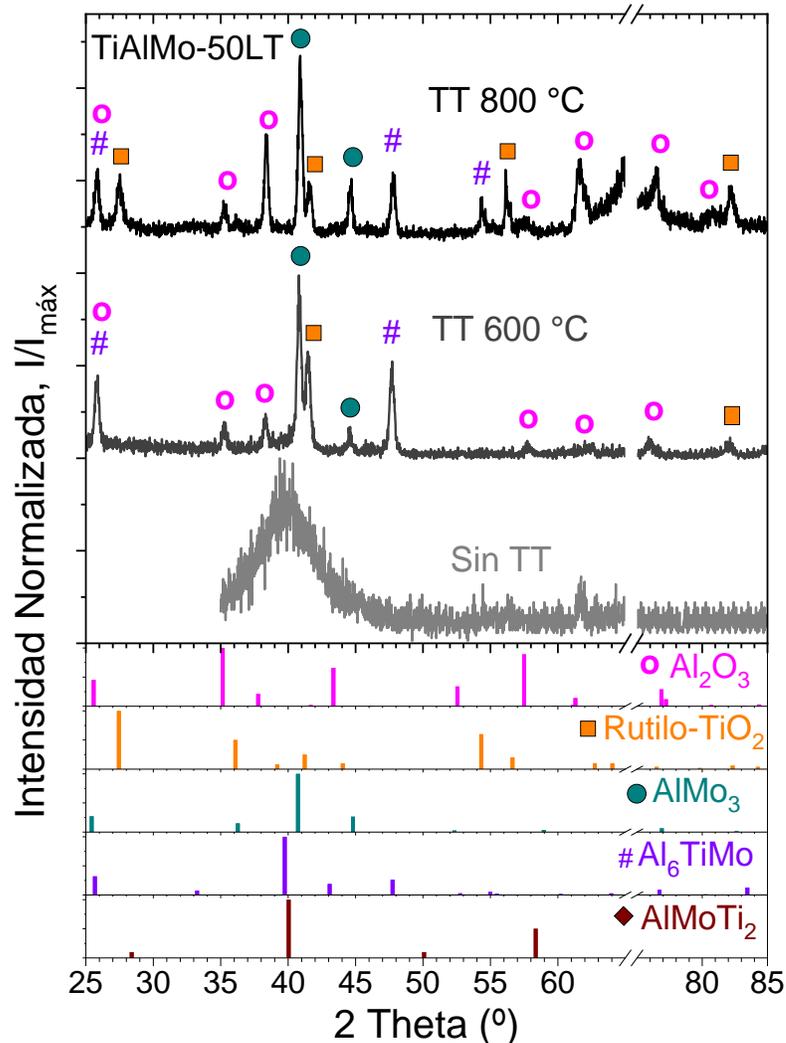


Figura 34. Patrones de DRX de recubrimiento TiAlMo-50LT sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 600°C y 800°C donde se observa cambios estructurales debido a la temperatura

En las figuras 35 y 36 se muestran los difractogramas de los recubrimientos TiAlMo-50 y TiAlMo-70, respectivamente. Estos dos recubrimientos muestran características totalmente diferentes a los tres recubrimientos descritos anteriormente. Se observa que los recubrimientos crecieron cristalinos, por eso antes del tratamiento térmico presentan una estructura cristalina perfectamente

definida. Esto implica que con mayor contenido de Mo presente en el recubrimiento se favorece la cristalización de las aleaciones durante el depósito. Para ambos recubrimientos se identifica una fase con la estructura de la fase AlMoTi_2 , implicando que la estructura cristalina que presenta es cúbica simple, debido a que el Mo tiende a estabilizar la fase β -Ti (BCC) y así cambia la estructura tetragonal de γ -TiAl. Sin embargo, en el caso del recubrimiento TiAlMo-70 (figura 36), también se identifica la fase AlMo_3 antes de tratamiento térmico, lo que corrobora la presencia de una estructura cúbica en el recubrimiento y la segregación de una segunda fase probablemente por exceder la cantidad de Mo de una fase similar a AlMoTi_2 .

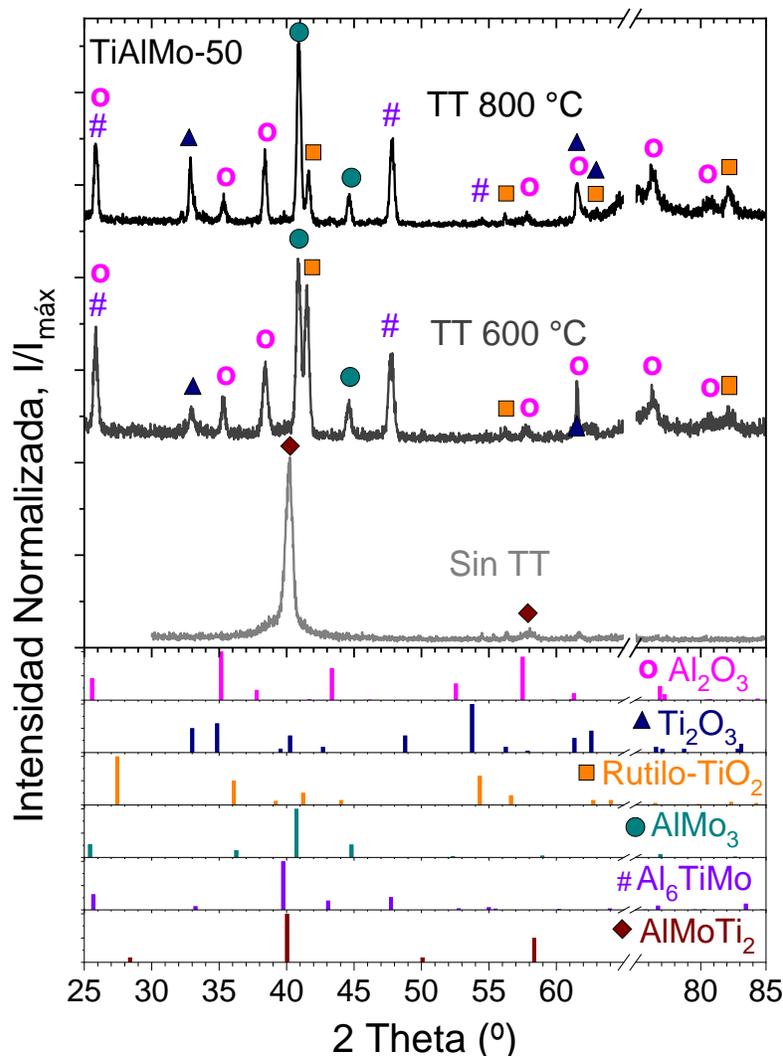


Figura 35. Patrones de DRX de recubrimiento TiAlMo-50 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 600°C y 800°C donde se observa cambios estructurales debido a la temperatura

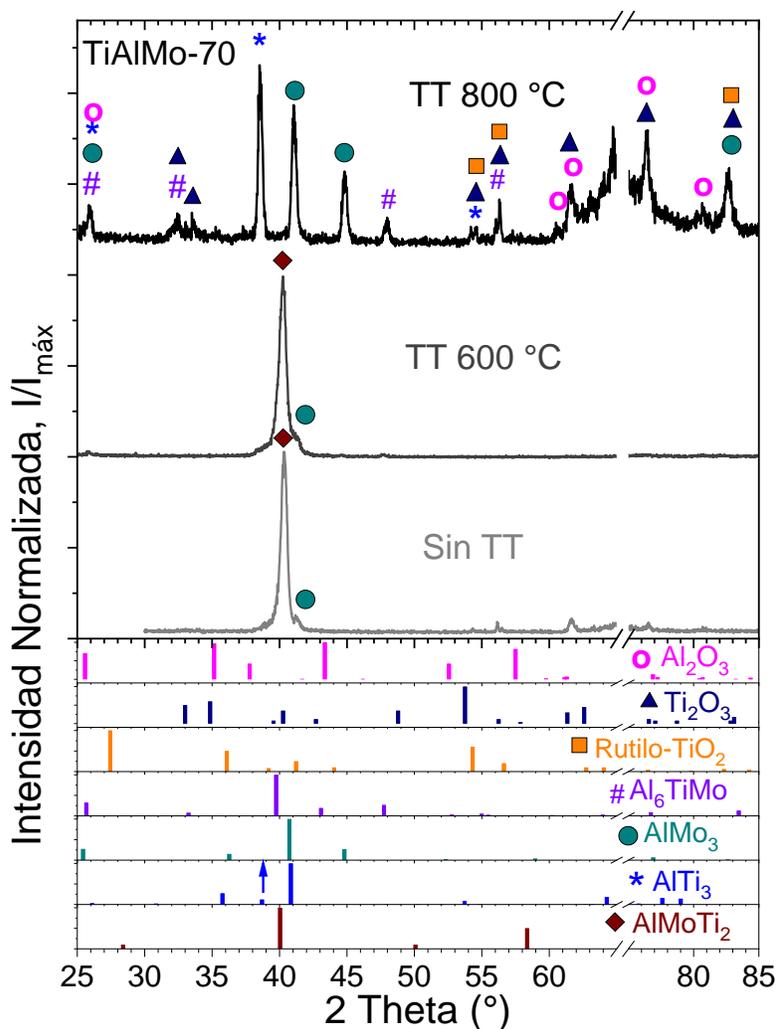


Figura 36. Patrones de DRX de recubrimiento TiAlMo-70 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 600°C y 800°C donde se observa cambios estructurales debido a la temperatura

A pesar de todo lo mencionado anteriormente, estos dos últimos recubrimientos presentan un comportamiento diferente entre sí al ser sometidos a altas temperaturas. En el recubrimiento TiAlMo-50, se presentan cambios estructurales de las fases intermetálicas a 600°C, además de que se presenta la formación de α -Al₂O₃ y rutilo-TiO₂ al igual que en TiAlMo-50LT, lo que indica que este porcentaje de Mo en ambos recubrimientos (28 y 22 at%, respectivamente) propicia que se tenga mejor definido la formación de estos óxidos a 600°C. Otra observación sobre el comportamiento del recubrimiento TiAlMo-50 es que no se

conserva su estructura, aparte de haber la formación de los productos de oxidación, en el intervalo de 600°C a 800°C el intermetálico formado en este recubrimiento no tiene estabilidad estructural porque de una fase intermetálica se forman otras dos con diferente composición y estructura al aumentar la temperatura.

En el caso del recubrimiento TiAlMo-70 (figura 36), la aleación conserva su estructura cristalina cúbica hasta 600°C y no muestra productos de corrosión. Sin embargo, al superar esta temperatura, a 800°C presenta cambios estructurales significativos pues hay picos de otros intermetálicos diferentes a AlMoTi₂ y AlMo₃ tales como AlTi₃ y Al₆MoTi aparte de AlMo₃, lo cual demuestra que hay una transformación en la estructura cristalina del recubrimiento, así como una disminución en la resistencia a la oxidación [29]. A la temperatura más alta de tratamiento también se identificaron fases correspondientes a los productos de oxidación, las cuales fueron principalmente α -Al₂O₃ y rutilo-TiO₂, así como las mismas posibles fases que se presentan en todos los recubrimientos anteriores. Entonces, la estabilidad estructural del recubrimiento equiatómico se logra hasta por lo menos 600 °C.

Por lo tanto, puede observarse que la estabilidad estructural de los recubrimientos, cuya pérdida es evidenciada tanto por los cambios de estructura cristalina como por la formación de los productos de oxidación (películas de óxidos), depende de los cambios de contenido de Mo, conforme aumenta el contenido de molibdeno mejor estabilidad estructural se tiene al menos a 600 °C.

También se observa que la adición de Mo tal que su concentración sea mayor a 22 at% favoreció la cristalización de las aleaciones durante el depósito, como se observa en todos los patrones antes de los tratamientos térmicos. No obstante, la estructura amorfa en el recubrimiento TiAlMo-50 LT no se sabe si es debida a la baja temperatura o al contenido de Mo. Pareciera que la temperatura de calentamiento del sustrato no tuvo un efecto significativo sobre la determinación de fases y estructuras presentes en los recubrimientos después de los tratamientos térmicos, porque tanto en los recubrimientos TiAlMo crecidos calentado los sustratos a 350°C como en TiAlMo-50LT se observan casi las mismas fases

después del tratamiento térmico a 800°C, y en ninguno de los recubrimientos depositados aplicando 50 W al blanco de Mo (concentraciones cercanas de Mo) se mantiene la estabilidad estructural del recubrimiento. En consecuencia, el parámetro que tiene el mayor efecto es la concentración de Mo.

Por otra parte, se observa que, en los difractogramas de todas las aleaciones, no hay picos de difracción que permitan la identificación de óxidos de Mo tal como se predijo al observar las bajas cantidades de Mo obtenidas por EDS en las películas de óxido. Esto es debido probablemente a que la formación de óxidos de Mo requiere de una mayor cantidad de energía para poder formarse (es menos espontánea) en comparación a los óxidos de Ti y Al (estos dos metales son muy afines al oxígeno) y que el consumo de energía para poder formar sus óxidos más estables es menor.

El sputtering es un proceso de agregación atómica fuera del equilibrio, por lo que, es razonable pensar que no se formen las fases predichas por el diagrama de fases ternario calculado en equilibrio (Figura 31). Sin embargo, después de los tratamientos térmicos, de acuerdo con los difractogramas, se identifican varias fases que coinciden con lo predicho por el diagrama de fases. Esto implica que durante los tratamientos térmicos se dio lugar a procesos difusivos que permitieron la transformación de fases a partir de una fase amorfa, caso de TiAlMo-30 y TiAlMo-50LT, y de una fase cúbica tipo AlMoTi₂ y AlMo₃ en varias fases tanto ternarias como binarias más estables. En cuanto a los recubrimientos TiAlMo-50 y TiAlMo-70, se puede observar que las fases predichas por el diagrama de fases coinciden de acuerdo con los resultados de DRX en las mismas fases cúbicas de Ti₂AlMo y AlMo₃. No obstante, en el recubrimiento TiAlMo-50 la fase Ti₂AlMo (la fase cúbica) desaparece debido a las transformaciones de fase que se producen durante el tratamiento térmico pero da origen a la formación de la fase AlMo₃, en cuanto al recubrimiento TiAlMo-70 al menos a 600°C estas fases prevalecen, indicando que hay una buena estabilidad térmica por parte del recubrimiento, sin embargo, ocurre el mismo fenómeno que en el recubrimiento TiAlMo-50 en el que desaparece la fase cubica Ti₂AlMo.

3.5.2 Estructura mediante espectroscopía Raman

Para poder corroborar la identificación de los óxidos de titanio y aluminio, así como descartar la posible formación de óxidos de Mo, se decidió evaluar la estructura de estos óxidos mediante espectroscopía Raman. Además, se llevó a cabo la evaluación por esta técnica con el objetivo de verificar homogeneidad estructural de las películas de óxido cristalinas.

En la figura 37, se muestra un ejemplo de la medición de varios espectros Raman en diferentes zonas de los recubrimientos con el fin de determinar la homogeneidad de las películas de óxido. Los espectros obtenidos para cada muestra muestran comportamientos similares, sin importar la zona en donde se tomó la medición de Raman mostrando bandas en posiciones similares, lo cual indica que se tiene una buena homogeneidad de los óxidos formados, aunque la intensidad de fondo cambia.

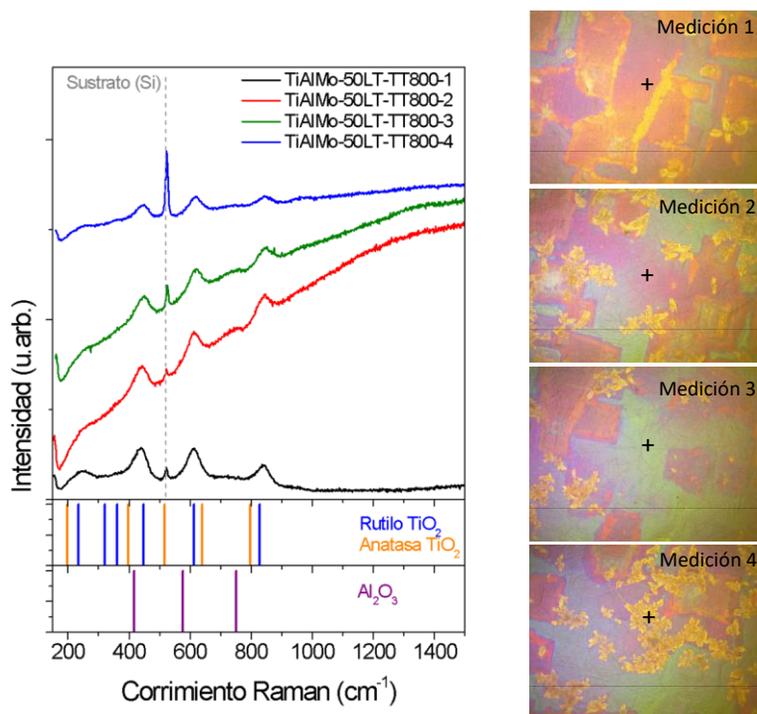


Figura 37. Ejemplo de espectros Raman obtenidos para las películas de óxido cristalinas para el caso del recubrimiento TiAlMo-50LT a 800°C

Por otra parte, en las figuras 38 - 42, se muestran los espectros Raman obtenidos para cada recubrimiento antes y después de tratamiento térmico. Se observa que los espectros Raman para todos los recubrimientos que no fueron tratados térmicamente no hay presencia de bandas, lo cual indica que solo hay presencia de elementos metálicos los cuales no cambian su polarizabilidad.

En la figura 38 se muestran los espectros Raman para el recubrimiento TiAl. El espectro que se obtiene a 600°C muestra ciertas señales de posibles bandas de algún óxido. Sin embargo, estas señales no están bien definidas, lo cual muestra que a 600°C no se pueda identificar algún óxido en concreto de la película que se forma, aunque en el patrón de DRX se identificó la presencia de un óxido de titanio no estequiométrico.

Puede observarse que en las micrografías obtenidas por MO (véase sección 3.2 Morfología) hay la formación de una película de óxido. Además, se observa que el espectro presenta ciertas diferencias con respecto al espectro del recubrimiento antes de tratamiento térmico. Por lo que, para este recubrimiento la temperatura de 600°C puede ser una temperatura de inicio para la formación de óxidos y conforme aumente la temperatura, mejor definidos estarán, y esto se puede observar perfectamente en el espectro a 800°C, donde se tiene bandas bien definidas alrededor de 241, 446, 521, 611 y 835 cm^{-1} .

La banda ubicada a 521 cm^{-1} pertenece al sustrato (silicio). En cuanto al resto de las bandas que se presentan en el espectro de 800°C, se asocian con la fase de rutilo- TiO_2 [30]. Lo que indica que la mayor parte de la película de óxido que se forma está compuesta por rutilo, además de que se corrobora con lo identificado en DRX.

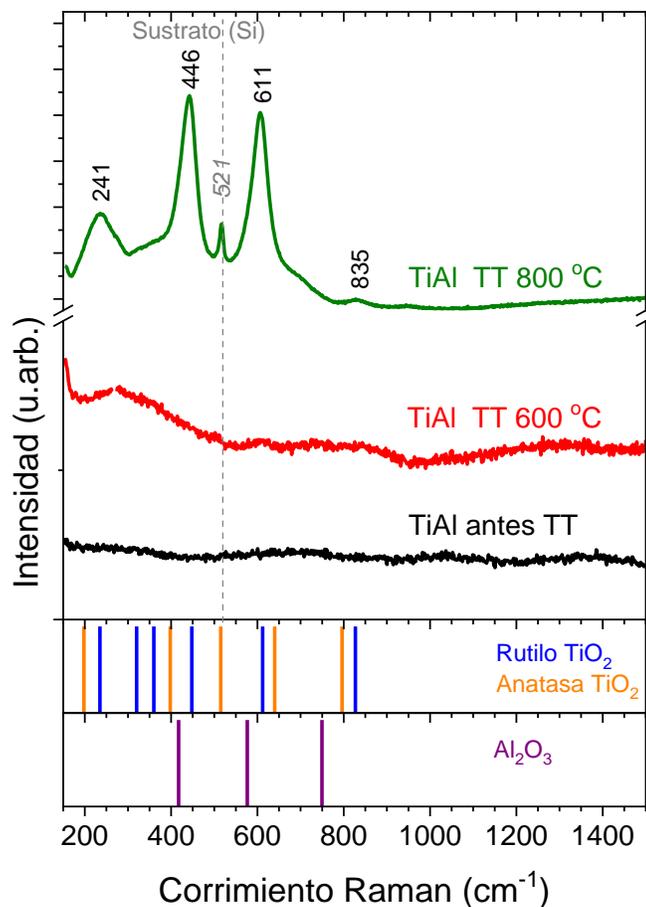


Figura 38. Espectros Raman de las películas de óxido cristalinas del recubrimiento Ti-Al antes de tratamiento térmico, a 600°C y 800°C

En la figura 39 se muestran los espectros Raman del recubrimiento TiAlMo-30. En el espectro a 600°C puede observarse un comportamiento similar al recubrimiento anterior; sin embargo, se identifica una banda ancha alrededor de 750 cm^{-1} , la cual podría asociarse a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [31] aunque esta fase no se identificó en DRX. Adicionalmente, para este recubrimiento la temperatura de 600°C parece ser una temperatura de transición estructural, ya que no se puede apreciar una estructura cristalina bien definida en el difractograma y eso puede estar causando el cambio en el espectro Raman.

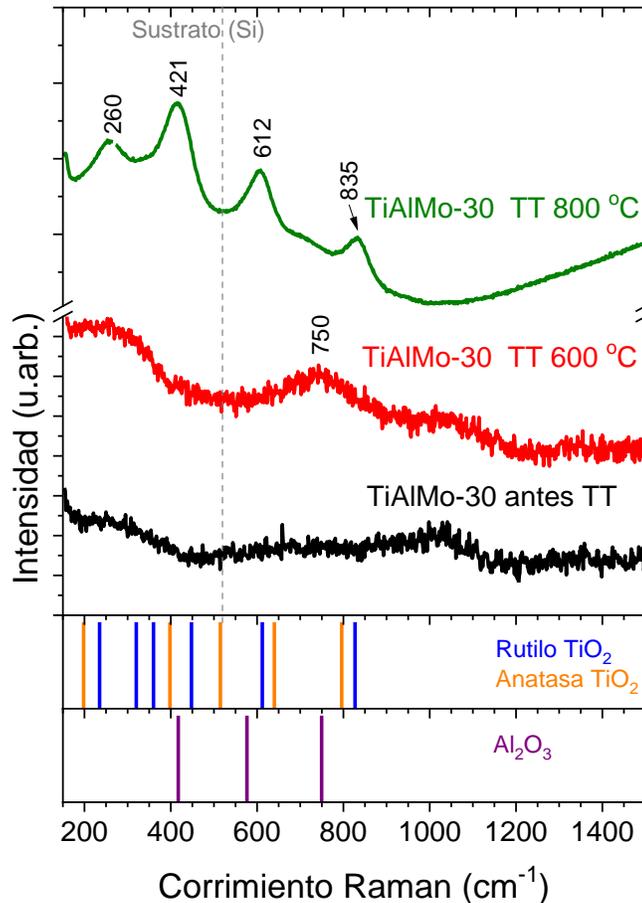


Figura 39. Espectros Raman de las películas de óxido cristalinas del recubrimiento TiAlMo-30 antes de tratamiento térmico, a 600°C y 800°C

Por otra parte, el espectro que se observa a 800°C presenta bandas perfectamente definidas alrededor de 260, 612 y 835 cm^{-1} , las cuales se asocian a la fase rutilo- TiO_2 [30], mientras que, 441 cm^{-1} que se asocia a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [31]. Las otras bandas de óxido de Al se traslapan con las del rutilo. Además, se observa que la banda del sustrato no se presenta, lo cual indica que la película de óxido presenta un espesor considerable. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, estos dos óxidos concuerdan con los identificados por DRX, por lo que se verifica que estos dos óxidos se encuentran presentes en la película formada.

Los espectros Raman para el recubrimiento TiAlMo-50LT se muestran en la figura 40. Se observa un comportamiento similar al recubrimiento Ti-Al en el

espectro a 600°C, en el cual se presentan señales de posibles bandas pero que no están bien definidas, por lo que no se puede corroborar los óxidos identificados por DRX, aunque se presente en los difractogramas se observa una estructura cristalina definida. Sin embargo, las bandas que no están definidas a en este espectro puede asociarse a la fase α -Al₂O₃, puesto que, es el óxido que predomina en el difractograma de este recubrimiento a esa temperatura.

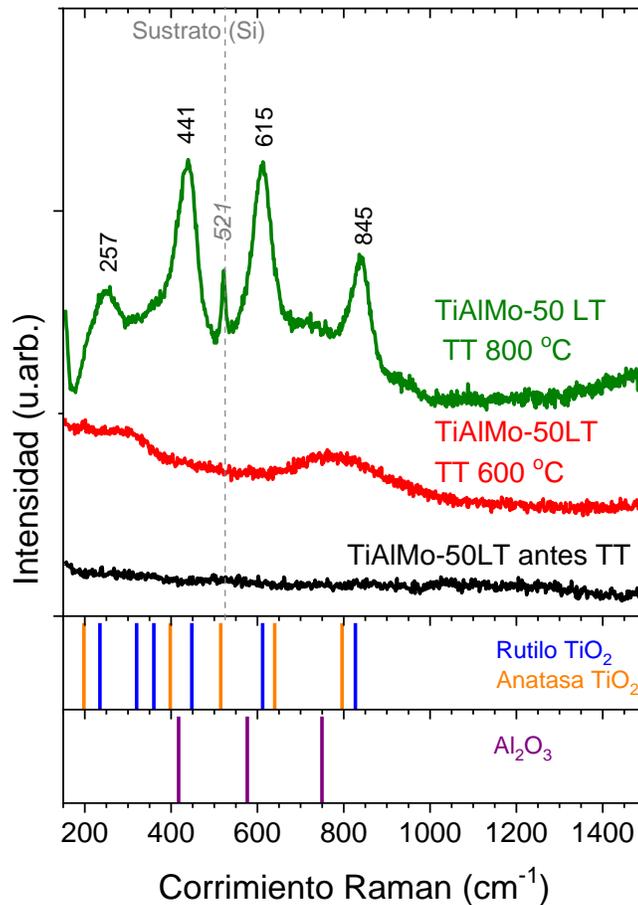


Figura 40. Espectros Raman de las películas de óxido cristalinas del recubrimiento TiAlMo-50LT antes de tratamiento térmico, a 600°C y 800°C

Al igual que los recubrimientos anteriores, el espectro a 800°C presenta bandas perfectamente definidas 257, 615 y 845 cm⁻¹, las cuales se asocian a la fase rutilo-TiO₂ [30], mientras que, 421 cm⁻¹ se asocia a α -Al₂O₃ [31], además, se observa la banda del sustrato (521 cm⁻¹). Estos dos óxidos identificados por Raman

concuerdan con los identificados por DRX, por lo que se determina que se encuentran presentes en la película de óxido.

Los espectros Raman de los recubrimientos TiAlMo-50 y TiAlMo-70 se muestran en las figuras 41 y 42, respectivamente.

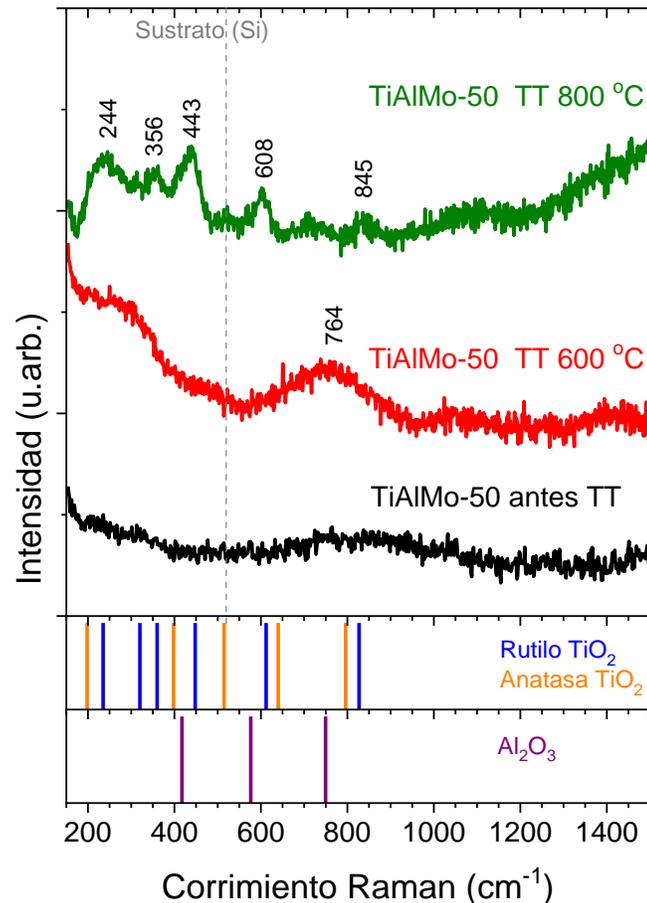


Figura 41. Espectros Raman de las películas de óxido cristalinas del recubrimiento TiAlMo-50 antes del tratamiento térmico, a 600°C y 800°C

En el caso del recubrimiento TiAlMo-50, se observan espectros similares a los mostrados en la figura 39, nuevamente a 600°C tiende a presentarse una banda ancha alrededor de 765 cm⁻¹ el cual podría asociarse a la fase α -Al₂O₃. En cambio, a 800°C se muestran las bandas de rutilo y de alúmina perfectamente definidas, al igual que todos los recubrimientos descritos anteriormente. Por lo tanto, la película de óxido formada en este recubrimiento presenta principalmente la formación de

rutilo-TiO₂ y α -Al₂O₃. Pero se presenta todo lo contrario para el recubrimiento TiAlMo-70, en el cual se observa que todos los espectros presentan bandas no muy bien definidas tanto a 600°C como a 800°C, por lo que no es posible confirmar la identificación de los óxidos de acuerdo con los resultados de DRX, aunque se conozca que existe la formación de una película de óxido como se puede ver en las micrografías transversales, además de que en DRX en la muestra tratada a 600 °C no se identificaron óxidos mientras que en la tratada a 800 °C presenta tanto rutilo-TiO₂ como α -Al₂O₃ perfectamente definidos. Sin embargo, aunque las bandas que se observan en el espectro a 800°C no están muy bien definidas, la forma en que se presentan da un indicio o un comportamiento similar a los espectros que se observan en los otros recubrimientos, por lo que se puede tener tanto rutilo como alúmina en la película de óxido.

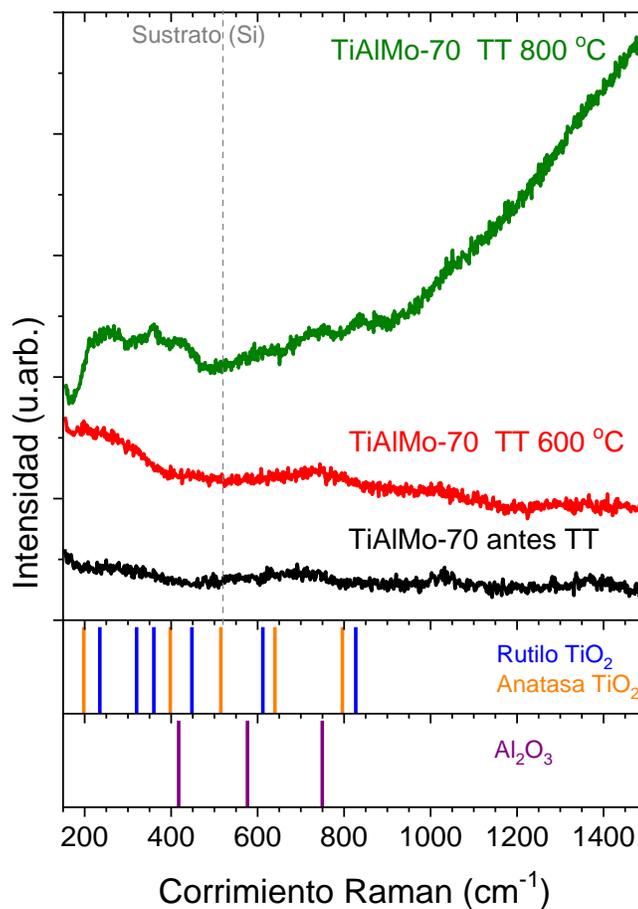


Figura 42. Espectros Raman de las películas de óxido cristalinas del recubrimiento Ti-Al-Mo 70 antes de tratamiento térmico, a 600°C y 800°C

Cabe mencionar que en ninguno de los recubrimientos se observan bandas de óxidos de Mo, por lo que por esta técnica también puede descartarse la formación de productos de oxidación de este elemento en las películas formadas. Asimismo, se puede observar que todos los espectros a 600°C presentan bandas no definidas y es hasta 800°C que se presenta una definición completa de las bandas, así como una mejor identificación de las fases y con ello una mejor confirmación de las fases presentes. De acuerdo con lo dicho anteriormente, los principales óxidos que se presentan en todos los recubrimientos sin excepción son los óxidos de rutilo-TiO₂ y α -Al₂O₃.

4. DISCUSIÓN

La motivación de esta tesis es determinar si los recubrimientos de Ti-Al-Mo, con diferentes concentraciones de Mo, fabricados por evaporación catódica conservan la estructura y tienen alta resistencia a la oxidación cuando son sometidos a altas temperaturas mediante tratamientos térmicos y caracterización estructural.

Sobre la base de los resultados de la caracterización estructural y la composición elemental para cada recubrimiento, se demuestra que la adición de Mo fue determinante para la cristalinidad de las aleaciones. Lo anterior se refleja como una mejora en la estabilidad estructural y resistencia a la oxidación a altas temperaturas, pues al tener mayores porcentajes de Mo en los recubrimientos, se favoreció la cristalización de la estructura que se presenta en cada aleación después de su depósito. Una posible explicación a este fenómeno es la influencia del molibdeno como estabilizador de ciertas fases, las cuales forman una estructura cristalina definida. En este caso el Mo estabiliza la fase β -Ti [32], que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo, por lo que con el aumento de Mo en cada recubrimiento hubo una tendencia a la formación de una estructura cúbica, como se evidencia en los recubrimientos TiAlMo-50 y 70. Inclusive, la estructura se conserva al menos hasta 600 °C en el recubrimiento de la aleación equiatómica.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las composiciones logradas con la variación de la potencia del blanco de Mo indican que las aleaciones fabricadas en forma de recubrimientos son MPEA. Este tipo de aleaciones tienden a ser sistemas complejos, en los que hay la formación de varias fases que pueden ser binarias, ternarias e intermetálicos que tienen diferentes estructuras. La gráfica de la figura 43 muestra la tendencia del número de estructuras formadas en sistemas con hasta N elementos diferentes. Puede observarse que las aleaciones MPEA con $N=3$ presentan el mayor número de estructuras posibles [2]. Por esta razón, los recubrimientos de Ti-Al-Mo muestran diferentes estructuras como se observa en los estudios realizados por DRX.

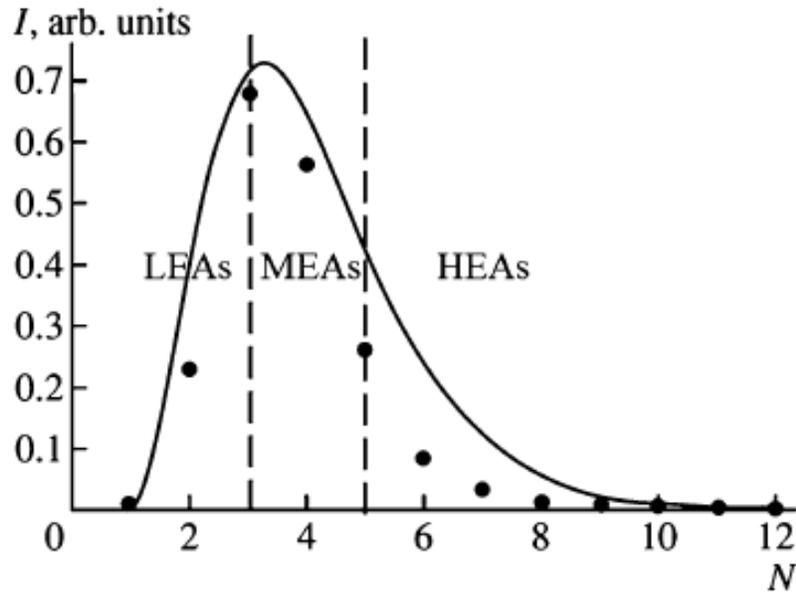


Figura 43. Los puntos denotan el número de estructuras cristalinas inorgánicas con 1, 2, 3, . . . N elementos diferentes. N=3 tiene un máximo de 19.000. La línea sigue la distribución de energía de Planck en un cuerpo absolutamente negro. Se indican tres regiones de aleaciones que dependen de la entropía de mezcla: LEA (baja), MEA (mediana) y HEA (alta entropía) [2].

Cualitativamente se observó que la morfología superficial de los recubrimientos, en su mayoría cambia con la temperatura, así como sus características superficiales. Esto es un indicativo de la formación de una película de óxido que está compuesta principalmente por rutilo-TiO₂ y α -Al₂O₃, de acuerdo con los resultados de DRX y espectroscopía Raman. Adicionalmente, los recubrimientos presentan agrietamiento (figura 22 (a)) que podría deberse al cambio de volumen de las celdas unitarias de las fases que se originan al ocurrir las transformaciones de fase, así como la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato. Esto a su vez explica la delaminación observada en la figura 22 (b).

La delaminación y el agrietamiento de los recubrimientos y películas de óxidos también están estrechamente relacionadas con a la incoherencia entre las celdas unitarias de los óxidos formados y las fases metálicas y el estado de tensión de los óxidos. Para este caso, la rápida tasa de crecimiento y el alto volumen de TiO₂ hacen que la película externa posea altas tensiones, por lo tanto, se desprenderá

fácilmente lo cual ocurre principalmente para la muestra TiAl (figura 17 y 23). Sin embargo, en los recubrimientos que contienen Mo, se observa que estos defectos disminuyen de manera significativa (véase sección 3.2 de morfología), ya que el Mo proporciona mayor resistencia a la oxidación conforme su contenido aumenta en el recubrimiento, así como una mejor adherencia [33], además de disminuir la delaminación debido al aparente alivio en el estado de esfuerzos de los óxidos formados.

La morfología de los óxidos formados en la superficie de los recubrimientos es fundamental, dado que funciona como una barrera protectora contra la difusión y oxidación [29]. El recubrimiento durante la oxidación a alta temperatura adsorbe átomos de oxígeno disueltos en la superficie, lo que causa que el Ti y el Al difundan hacia el exterior y que fácilmente formen los correspondientes óxidos tanto de TiO_2 y Al_2O_3 . Esto es debido a su alta afinidad con el O [[34], [35]], lo cual se observa perfectamente en todos los recubrimientos a 800°C .

Además, el Al_2O_3 es termodinámicamente más estable que TiO_2 ; sin embargo, la rapidez de crecimiento de TiO_2 es mucho mayor que Al_2O_3 [35]. Adicional a esto, la difusividad de Ti en TiO_2 es más rápida en comparación con el oxígeno, mientras que Al tiene una rapidez de difusión más lenta en Al_2O_3 . Por estas razones, el rutilo- TiO_2 que se forma en las películas de óxido está mejor definido tanto en patrones de DRX como en los espectros Raman, lo que sugiere que es la fase predominante. Estudios han reportado que el TiO_2 crece de manera lateral dando como resultado regiones locales ricas en Al que se desarrollan debajo de la película de rutilo- TiO_2 favoreciendo la formación adicional Al_2O_3 y mezclas de estos dos óxidos principales [34].

Así mismo, se ha reportado que a temperaturas mayores de 973 K (700°C) el TiO_2 no puede ser un óxido que funcione como barrera protectora [36], debido a que los TiO_2 son porosos y presentan una tasa de crecimiento bastante alta, ya que el óxido se caracteriza por presentar mayores vacancias de oxígeno. Estas vacancias de oxígeno normalmente sirven como caminos para una difusión rápida de oxígeno, esto hace que la película de rutilo- TiO_2 formada no sea protectora, lo que es una

desventaja para la resistencia a la oxidación de los recubrimientos. Esto proporcionaría zonas o secciones para la difusión de oxígeno hacia el interior y conduciría a una oxidación continua.

Entonces, la adición de Mo tiene un efecto crucial sobre la formación de óxidos aparentemente más protectores. Aunque en la literatura no se han reportado mecanismos relacionados a la adición del Mo en aleaciones TiAl para la mejora de su resistencia a la oxidación, hay quienes han reportado que la adición de elementos como Cr y Nb tienen un efecto favorable sobre la resistencia a la oxidación en aleaciones base TiAl. Se ha investigado ciertos mecanismos que pueden explicar el efecto de la adición de elementos como Nb en las aleaciones γ -TiAl [37]. Algunos de ellos son:

- I. Aumento en la actividad del Al con respecto a la del Ti en la aleación, favoreciendo así la formación de una película de óxido rica en alúmina.
- II. Enriquecimiento de Nb en la aleación inmediatamente debajo de la película de óxido, cambiando así los procesos de difusión de tal manera que se reduce el transporte de metal y/o oxígeno.
- III. Dopaje de la red de TiO_2 por iones Nb^{5+} , disminuyendo así el número de vacancias de oxígeno y/o intersticiales de TiO_2 .
- IV. Disminución de la solubilidad del oxígeno en la aleación.

En el caso de los recubrimientos con contenidos de Mo, podrían tenerse los mismos mecanismos del Nb en las aleaciones γ -TiAl. Principalmente los mecanismos I, II y IV [38]. Como resultado, se suprime el crecimiento del rutilo- TiO_2 y la oxidación interna del recubrimiento, dando lugar a películas de óxido relativamente más delgadas en comparación del recubrimiento que no contiene Mo como es el caso de TiAl (véase la sección 3.2 de morfología). En consecuencia, se tiene un aumento en la resistencia a la oxidación, así como menores defectos y mayor adherencia de los recubrimientos. Ya que se tendrá una película de óxido más densa, adherente y protectora de Al_2O_3 que mejore tal resistencia [29] de acuerdo con los mecanismos descritos.

En la figura 44 se muestra la energía libre de Gibbs estándar de varios óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 y MoO_2 , respectivamente) en función de la temperatura [39]. Puede observarse que el Ti y el Al presentan una naturaleza más reactiva y fácil de oxidar que el Mo, por lo que la formación de óxidos de Ti y Al es más espontánea. En consecuencia, hay una formación predominante de rutilo- TiO_2 y α - Al_2O_3 en las películas de óxido. Asimismo, se promueve un enriquecimiento de Mo en la interfase con el óxido y la liberación de átomos de Mo libres. Estos átomos tienden a juntarse en la interfase de óxido/sustrato para formar una pequeña capa densa y continua de Mo, que puede actuar como una barrera de difusión que inhibe la difusión del oxígeno, limita y suprime el crecimiento de una mayor cantidad de óxido (mecanismo II) [[37], [38]]; mejorando la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de los recubrimientos.

En el caso de los recubrimientos que contienen Mo, el Mo no se oxidaría en la interfase enriquecida en este metal, porque el potencial de oxígeno en la interfase debe ser menor que el potencial de equilibrio de MoO_2/Mo (1×10^{-11} Pa) [38]. Sin embargo, las características específicas de las fases y los mecanismos en las interfases óxido/recubrimiento/sustrato aún necesitan investigaciones más profundas en el futuro.

Finalmente, sobre la base de estos resultados una aleación equiatómica de TiAlMo podría usarse como alternativa de aleaciones avanzadas, ya sea en forma de recubrimiento o en volumen, que tengan una alta resistencia a la oxidación y estabilidad estructural hasta al menos 600°C .

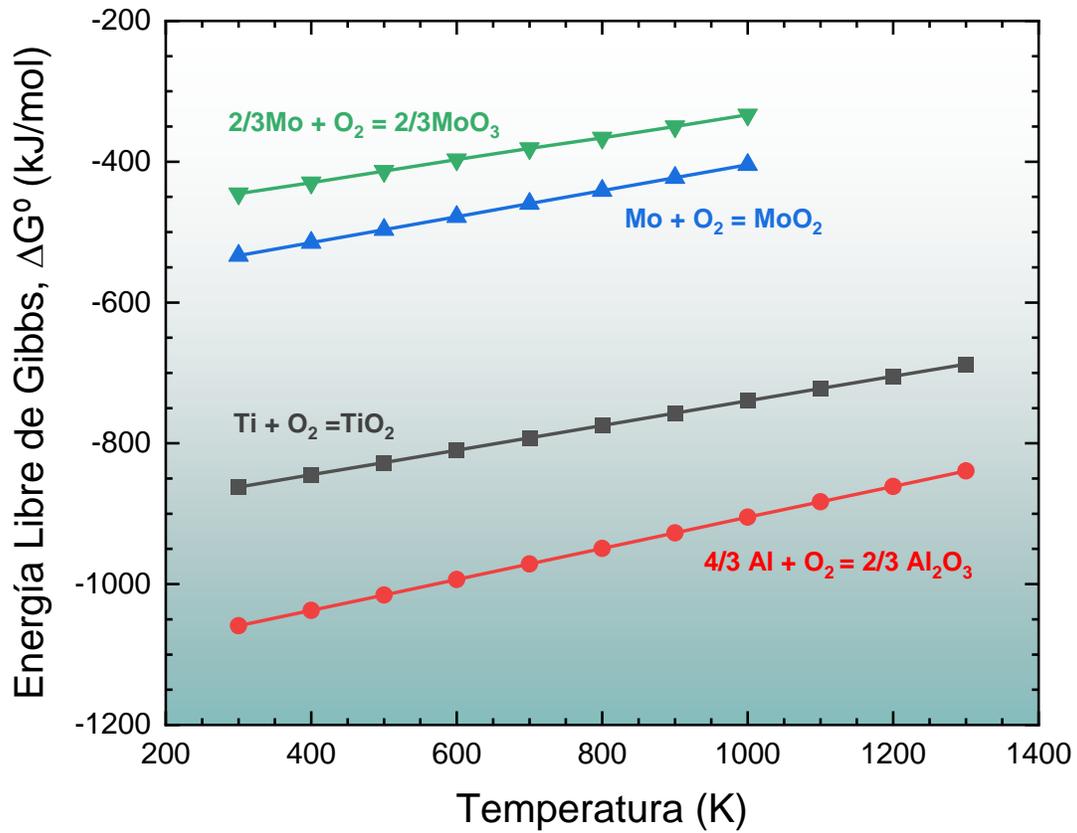


Figura 44. Energía Libre de Gibbs Estándar de Al₂O₃, TiO₂, MoO₃ y MoO₂ en función de la temperatura [39].

5. CONCLUSIONES

Como resultado de este estudio, se evaluó y caracterizó la estabilidad térmica y resistencia a la oxidación de los recubrimientos TiAlMo mediante tratamientos térmicos realizados a 600°C y 800°C por 12 h. Cada recubrimiento presenta un contenido de Mo diferente con el fin de evaluar el efecto de la adición de Mo en la resistencia a la oxidación y estabilidad estructural de los recubrimientos fabricados por evaporación catódica. Las conclusiones obtenidas fueron:

- (1) Se obtuvieron recubrimientos de MPEA ternarias de Ti-Al-Mo con concentraciones de Mo de: 13, 22, 28 y 34 at%. La última concentración de Mo corresponde a la aleación de composición equiatómica.
- (2) Con el aumento del contenido de Mo en los recubrimientos se favorece la cristalización durante su depósito, resultando ser cristalinos cuando el contenido es mayor al 22 at%, probablemente debido a la formación de fases intermetálicas estequiométricas.
- (3) El recubrimiento de composición equiatómica (TiAlMo-70) fue el que mostró mayor estabilidad estructural, su estructura cristalina se conservó hasta 600°C. Por encima de esta temperatura todos los recubrimientos tuvieron cambios de estructura cristalina.
- (4) La adición de Mo mejoró la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de los recubrimientos de aleaciones de Ti-Al-Mo posiblemente debido a varios mecanismos que afectan la difusividad de Ti, Al y O modificando el resultado de la capa resultante y su porosidad. La aleación equiatómica (TiAlMo-70) mostró la mayor resistencia a la oxidación al no oxidarse durante el tratamiento a 600°C y presentar una película de óxido menor a 420 nm de espesor al ser recocida a 800°C por 12 h en aire.
- (5) Los productos de oxidación predominantes después del tratamiento térmico a 800°C fueron rutilo-TiO₂ y α -Al₂O₃, sin importar la composición y la estructura de los recubrimientos, debido a que los óxidos de Ti y Al tienen mejor estabilidad termodinámica y su formación es más espontánea que la de los óxidos de Mo.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Miracle, D. B. y Senkov, O. N. (2017). *A critical review of high entropy alloys and related concepts*. Acta Materialia. Vol. 122. pp. 448–511, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [2] Gao, M. C., Wei Yeh, J., Liaw, P. K., y Zhang, Y. (2016). *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. Suiza: Springer International Publishing, doi: 10.1007/978-3-319-27013-5.
- [3] Soni, V., Gwalani, B., Alam, T., Dasari, S., Zheng, Y., Senkov, O. N., Miracle, D., y Banerjee, R. (2020). *Phase inversion in a two-phase, BCC+B2, refractory high entropy alloy*. Acta Materialia. Vol. 185. pp. 89–97, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.004>.
- [4] Zhao, B., Chen, G., Lv, S., Fu, X., y Zhou, W. (2022). *A refractory multi-principal element alloy with superior elevated-temperature strength*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 896. p. 163129, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163129>.
- [5] Pilone, D., Felli, F., y Brotzu, A. (2013). *High temperature oxidation behaviour of TiAl–Cr–Nb–Mo alloys*. Intermetallics. Vol. 43. pp. 131–137, doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.023>.
- [6] Lu, Y., Yamada, J., Miyata, R., Kato, H., y Yoshimi, K. (2020). *High-temperature mechanical behavior of B2-ordered Ti–Mo–Al alloys*. Intermetallics. Vol. 117, p. 106675, doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106675>.
- [7] Lu, Y., Yamada, J., Nakamura, J., Yoshimi, K., y Kato, H. (2017). *Effect of B2-ordered phase on the deformation behavior of Ti–Mo–Al alloys at elevated temperature*, Journal of Alloys and Compounds. Vol. 696. pp. 130–135, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.211>.

- [8] Gupta, J., Ghosh, S., y Aravindan, S. (2021). *Effect of Mo content on Ti-Al-Mo ternary alloys for biomedical applications*. Materials Letters. Vol. 305. p. 130865, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130865>.
- [9] Garip, Y., Garip, Z., y Ozdemir, O. (2021). *Application of artificial neural network for prediction of the cyclic oxidation behavior of electrical resistance sintered gamma-TiAl intermetallics*. Archives of Metallurgy and Materials. Vol. 66. No. 2. pp. 581–591, doi: [10.24425/AMM.2021.135895](https://doi.org/10.24425/AMM.2021.135895).
- [10] Birbilis, N., Choudhary, S., Scully, J. R., y Taheri, M. L. (2021). *A perspective on corrosion of multi-principal element alloys*. npj Materials Degradation. Vol. 5. No. 1. p. 1-14, doi: [10.1038/s41529-021-00163-8](https://doi.org/10.1038/s41529-021-00163-8).
- [11] Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Westwood, NJ: Noyes Publications. Second Edition. pp. 237–286. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00007-1>.
- [12] Seshan, K. (2022). *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: principles, methods, equipment and applications*. Second Edition. edited by K. Seshan. Norwich, NY: Noyes Publications. 2001, pp. 319–348. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-081551442-8.50013-4>.
- [13] Kelly, P. J., y Arnell, R. D. (2000). *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum. Vol. 56. No. 3. pp. 159–172, doi: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [14] Ohring, M. (2002). *Materials Science of Thin Films: deposition and structure*. Second Edition. San Diego: Academic Press. pp. 559–640. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50013-6>.
- [15] Afonso, E., Martínez, G. A., Tiemblo, P., y García, N. (2020). *La perfilometría óptica como técnica de caracterización topográfica no destructiva y sin contacto*. Revista de Plásticos Modernos. Vol. 120, pp. 5–13.

- [16] Alves, M. L., Ferreira, B. B., y Leta, F. R. (2011). *Evaluación de Parámetros de Rugosidad usando Análisis de Imágenes de Diferentes Microscopios Ópticos y Electrónicos*. Vol. 22. No. 4. pp. 129–146, doi: 10.4067/S0718-076420110004000014.
- [17] Brenes, M. B. (2020). *Caracterización del tamaño, morfología y dispersión de nanopartículas catalizadoras depositadas sobre grafeno*, Instituto [Tesis para el título de ingeniera en materiales. Escuela de Ciencias e Ingeniería de los Materiales. Tecnológico de Costa Rica].
- [18] Brundle, C. R., Evans, C. A., y Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Boston Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann. pp. 120–134. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052360-6.50015-1>.
- [19] Askeland, D., Fulay, P., y Wright, W. (2010). *The Science and Engineering of Materials*. 6(ed). Stanford, USA: Cengage Learning.
- [20] Smith, E., y Dent, G. (2005). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Second edition. England: John Wiley & Sons.
- [21] American Society for Metals. (2003). *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. Ohio, USA: ASM International.
- [22] Montes, R. M. L. (2007). *Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias*. [Tesis para el título de ingeniero químico industrial. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Instituto Politécnico Nacional].
- [23] Hashmi, S., Batalha, G. F., Van Tyne, C. J., y Yilbas, B. (2014). *Comprehensive Materials Processing*. Volume 4: Films and Coatings: Technology and Recent Development. Oxford: Elsevier. pp. 355–388. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00423-4>.

- [24] Bose, S. (2007). *High Temperature Coatings*. Burlington: Butterworth-Heinemann. pp. 29–52. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-075068252-7/50005-6>.
- [25] Pérez, N. (2016). *Electrochemistry and Corrosion Science*. Second Edition. Switzerland: Springer Cham. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24847-9>.
- [26] Cardenas, F. L. J. (2018). *Resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr-Si-N*. [Tesis para título de Magister en ingeniería mecánica. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia].
- [27] Jain, A., Ping, O. S., Hautier, G., Chen, W., Davidson, R. W., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., y Persson, K. A. (2013). *Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*. *APL Materials*. Vol. 1. p. 011002, doi: [10.1063/1.4812323](https://doi.org/10.1063/1.4812323).
- [28] Gale, W. F., y Totemeier, T. C. (2004). *Smithells Metals Reference Book: chapter 13: Diffusion in Metals*. 8(ed). Oxford: Butterworth-Heinemann. pp. 13-1–13-20. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-075067509-3/50016-6>.
- [29] Kim, B. G., Kim, G. M., y Kim, C. J. (1995). *Oxidation behavior of TiAl-X (X = Cr, V, Si, Mo or Nb) intermetallics at elevated temperature*. *Scripta Metallurgica et Materialia*. Vol. 33. No. 7. pp. 1117–1125, doi: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00327-R](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00327-R).
- [30] Balachandran, U., y Eror, N. G. (1982). *Raman spectra of titanium dioxide*. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 42. No. 3. pp. 276–282, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8).
- [31] Celik, S., Ullen, N. B., Akyuz, S., y Ozel, A. E. (2022). *Raman spectroscopic investigation of the wear effect on the titanium carbonitride/aluminum oxide/titanium nitride coated cutting tool*. *Spectroscopy. Letters*. Vol. 55. No. 3. pp. 172–182, doi: [10.1080/00387010.2022.2041039](https://doi.org/10.1080/00387010.2022.2041039).

- [32] Murray, J. L. (1981). *The Mo–Ti (Molybdenum-Titanium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 2. No. 2. pp. 185–192, doi: 10.1007/BF02881476.
- [33] Dai, J. H., Song, Y., y R. Yang. (2017). *Influence of alloying elements on stability and adhesion ability of TiAl/TiO₂ interface by first-principles calculations*. Intermetallics. Vol. 85. pp. 80–89. doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.02.007>.
- [34] Cobbinah, P. V., Matizamhuka, W., Machaka, R., Shongwe, M. B., y Yamabe-Mitarai, Y. (2020). *The effect of Ta additions on the oxidation resistance of SPS-produced TiAl alloys*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. Vol. 106. No. 7. pp. 3203–3215, doi: 10.1007/s00170-019-04885-7.
- [35] Pan, Y., Lu, X., Hui, T., Lui, C., Lui, B., Xu, W., Zhang, C., Sun, J., Qu, X., y Zhang, J. (2021). *High-temperature oxidation behaviour of TiAl alloys with Co addition*. Journal of Materials Science. Vol. 56. No. 1. pp. 815–827, doi: 10.1007/s10853-020-05269-z.
- [36] Schmitz-Niederau, M., y Schutze, M. (1999). *Cracking and Healing of Oxide Scales on Ti-Al Alloys at 900°C*. Oxidation of Metals. Vol. 52. No. 3. pp. 241–276, doi: 10.1023/A:1018891527940.
- [37] Stroosnijder, M. F., Zheng, N., Gil, A., y Lanza, F. (1996). *The Effect of Niobium Ion Implantation on the Oxidation Behaviour of a γ -TiAl Based Intermetallic Alloy*. Oxidation of Metals. Vol. 46. pp. 19–35.
- [38] Shida, Y., y Anada, H. (1994). *Role of W, Mo, Nb and Si on Oxidation of TiAl in Air at High Temperatures*. Materials Transactions, JIM. Vol. 35. No. 9. pp. 623–631, doi: 10.2320/matertrans1989.35.623.
- [39] Gale, W. F., y Totemeier, T. C. (2004). *Smithells Metals Reference Book: chapter 8: Thermochemical data*. 8(ed). Oxford: Butterworth-Heinemann. pp. 8-25-8–27. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-075067509-3/50011-7>.