



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Caracterización y estudio de la tribocorrosión de películas delgadas de óxido de titanio hechas por sputtering con magnetrón y tratamiento térmico.

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**ISAAC ALAN SIL ALVAREZ**

**TUTOR**

**DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES

**VOCAL:** Profesor: DAVID TURCIO ORTEGA

**SECRETARIO:** Profesor: STHEPHEN MUHL SAUNDERS

**1er. SUPLENTE:** Profesor: PAOLA ROCANGLIOLO BARRERA

**2° SUPLENTE:** Profesor: JOSE FERNANDO FLORES ALVAREZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

LABORATORIO “PLASNAMAT”, EDIFICIO E, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, DEPARTAMENTO DE MATERIALES DE BAJA DIMENSIONALIDAD, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:** Dr. STEPHEN MUHL SAUNDERS

**SUPERVISOR TÉCNICO:** M en C JULIO CESAR CRUZ CARDENAS

**SUSTENTANTE:** ISAAC ALAN SIL ALVAREZ

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Stephen Muhl Saunders por todo el apoyo, tiempo y las enseñanzas transmitidas durante todo este trabajo.

Al Dr. Julio César Cruz Cárdenas y la M. en C Tania Berenice García Ramos por su apoyo, paciencia y ayuda en el presente trabajo y en especial por todos los conocimientos brindados en el laboratorio.

A José Fernando Flores Alvarez, Roberto José Mirabal Rojas y al grupo de trabajo “PlasNaMat” por el apoyo y colaboración.

A la Dra. Claudia Bautista por realizar las caracterizaciones de espectroscopia Raman en el CCADET de la UNAM.

A los técnicos del IIM de la UNAM, Adriana Tejeda por su ayuda en pruebas con DRX, Omar Novelo por las mediciones en MEB y Josué Romero con su apoyo en la erosión FIB.

A la Facultad de Química e Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM por abrirme las puertas y recibirme para realizar mis estudios.

Agradezco a los proyectos DGAPA-PAPIIT “IN109314” y “IN113017” por los financiamientos y apoyos para la realización del presente proyecto de investigación.

## INDICE

Lista de figuras .....	5
Lista de tablas .....	8
Resumen .....	9
Capítulo 1. Introducción .....	12
1.1. Principio de deposición de Sputtering con magnetrón .....	12
1.2. Tribología.....	13
1.2.1. Fricción.....	13
1.2.2. Desgaste .....	15
1.2.3. Lubricantes.....	15
1.3. Corrosión .....	16
1.4. Tribocorrosión.....	17
1.4.1. Conceptos generales. ....	17
1.4.2. Factores que afectan el proceso de tribocorrosión .....	18
1.4.3. Técnicas experimentales de tribocorrosión por deslizamiento .....	20
1.5. Técnicas de caracterización .....	21
1.5.1. Curvas de potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) contra tiempo.....	21
1.5.2. Perfilometría.....	22
1.5.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	23
1.5.3.1. Principio físico.....	24
1.5.4. Difracción de Rayos X (DRX).....	26
1.5.5. Espectroscopía Raman.....	28
1.5.6. Extrapolación de tafel.....	29
Capítulo 2. Antecedentes.....	31
2.1. Recubrimiento por sputtering con magnetrón. ....	31
2.2. Recubrimiento de TiO <sub>2</sub> con fase cristalina.....	32
2.3. Oxidación por tratamiento térmico. ....	33

Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	34
3.1. Equipo.....	34
3.2. Prueba de condiciones experimentales en sputtering con magnetrón para recubrimientos de titanio.....	35
3.3. Preparación de recubrimientos de titanio sobre acero.....	36
3.4. Tratamiento térmico del recubrimiento.....	37
3.5. Caracterización del recubrimiento.....	38
3.6. Experimentos de electroquímicos.....	39
3.7. Obtención de datos de huella de desgaste.....	41
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	42
4.1. Tasa de depósito de titanio.....	42
4.2. Espesor de los recubrimientos de Ti en acero.....	43
4.3. Caracterización estructural del recubrimiento con tratamiento térmico.....	45
4.4. Análisis morfológico en MEB y análisis químico con EDS.....	47
4.5. Comportamiento frente a la tribocorrosión.....	53
Capítulo 5. Conclusiones.....	62
Referencias bibliográficas.....	64

## Lista de figuras

FIGURA 1. ESQUEMA DE SPUTTERING MAGNETRÓN [3]. .....	12
FIGURA 2. COMPORTAMIENTO TEÓRICO DE LA FUERZA FRICCIÓN EN FUNCIÓN DE LA FUERZA APLICADA [6]. .....	14
FIGURA 3. DIFERENTES ESTADOS QUE OCURREN DURANTE UN ENSAYO DE FRICCIÓN [5]. .....	14
FIGURA 4. EJEMPLO DE CONFIGURACIÓN DE CONTACTO POR DESLIZAMIENTO EN PROCESO DE TRIBOCORROSIÓN [13]. .....	17
FIGURA 5. FACTORES QUE AFECTAN AL PROCESO DE TRIBOCORROSIÓN [16] .....	18
FIGURA 6. ARREGLOS EXPERIMENTALES PARA ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN. A) PIN SOBRE DISCO, B) PIN CON MOVIMIENTO RECIPROCANTE, C) SUBSTRATO DE ROTATORIO SOBRE PIN ESTACIONARIO, D) MICROTUBO ROTATORIO [12]. .....	20
FIGURA 7. SERIE ELECTROQUÍMICA DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO - TIEMPO PARA UN PROCESO DE TRIBOCORROSIÓN. ....	22
FIGURA 8. ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN PERFILÓMETRO[28] .....	23
FIGURA 9. IMAGEN DE MEDICIÓN EN PERFILÓMETRO DEKTAK 150 [27]. .....	23
FIGURA 10. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE LA COLUMNA DE UN MEB.[30]. .....	24
FIGURA 11. PERA DE INTERACCIÓN DE ELECTRONES ENFOCADOS CON LA MUESTRA [31]. ....	25
FIGURA 12. ESQUEMA DEL SISTEMA FIB ACOPLADO A UN MEB [34]. ....	26
FIGURA 13. ESPECTRÓMETRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X [21]. ....	27
FIGURA 14. DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR PLANOS PARALELOS [37]. .....	27
FIGURA 15. INTERACCIÓN DE LASER CON LA MATERIA.[43]. .....	29
FIGURA 16. CURVA DE POLARIZACIÓN CON EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL [45]. ....	30
FIGURA 17. A) SUBSTRATO DE VIDRIO CON ESCALÓN, EL ESCALÓN SE CREÓ ADHIRIENDO CINTA KAPTON DE APROXIMADAMENTE 2 MM DE ESPESOR, B) PROCESO DE RECUBRIMIENTO EN SPUTTERING CON MAGNETRÓN. ....	36
FIGURA 18. PORTA SUBSTRATOS ADAPTADO PARA RECUBRIR SUBSTRATOS. ....	37
FIGURA 19. MUESTRAS OBTENIDAS DESPUÉS DEL RECUBRIMIENTO DE TITANIO Y DE RETIRAR EL SILICÓN AGREGADO. ....	37
FIGURA 20. DIAGRAMA DE KELLOGG PARA EL SISTEMA Ti-O-N, TRAZADO A 800°C. PROGRAMA USADO HSC5 OTORGADO POR LA FACULTAD DE QUÍMICA. ....	38

FIGURA 21. TRIBÓMETRO Y CELDA ADAPTADA PARA MEDICIÓN DEL POTENCIAL. A) MUESTRA EL EQUIPO COMPLETO DE TRIBOCORROSIÓN, B) MUESTRA EL INTERIOR DE LA CELDA ADAPTADA PARA MEDICIÓN ELECTROQUÍMICA, CONTRA ELECTRODO, ELECTRODO DE REFERENCIA, Y NUESTRA MUESTRA (ELECTRODO DE TRABAJO) INTERACTUANDO CON EL PIN DE ALÚMINA. ....	41
FIGURA 22. MEDICIONES DE ESPESOR DE RECUBRIMIENTO DE Tí EN PERFILÓMETRO PARA CONDICIONES DE TRABAJO. ....	42
FIGURA 23. ESPESORES DEL RECUBRIMIENTO DE TITANIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO CON REGRESIÓN LINEAL PARA CALCULAR TASA DE DEPÓSITO. ....	43
FIGURA 24. PERFILOMETRÍA DELAS RECUBRIMIENTOS DE TITANIO SOBRE LAS SUBSTRATOS DE ACERO D2, RECUBRIMIENTOS A 30MIN. ....	44
FIGURA 25. ESPECTROS RAMAN DE LOS RECUBRIMIENTOS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, SE MUESTRAN LOS ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DEL LOTE 1 Y LOTE 2. ....	45
FIGURA 26. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LAS FASES DE ÓXIDO DE TITANIO ANATASA Y RUTILO. GRAFICO ADQUIRIDA DEL ARTICULO [51]. ....	46
FIGURA 27. DIFRACTOGRAMA DEL LOTE2 SUBSTRATO CON RECUBRIMIENTO, DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 800°C POR 2 HORAS. DIFRACTOGRAMA REFERENTE A LA FASE RUTILO. LOS DEMÁS PICOS CORRESPONDEN A TITANATOS DE HIERRO. ....	46
FIGURA 28. MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE LOS CÚMULOS DE TiO <sub>2</sub> EN ELECTRONES SECUNDARIOS CON RETRODISPERSADOS. A) 50,000 AUMENTOS, B) 5,000 AUMENTOS.....	47
FIGURA 29. MEDICIONES DEL ESPESOR CON EROSIÓN EN FIB VISTO A 40°, A) ELECTRONES SECUNDARIOS A 4300 AUMENTOS MUESTRA UN ESPESOR DE 2.98 μM, B) VISTA EN ELECTRONES SECUNDARIOS A 10000 AUMENTOS MUESTRA UN ESPESOR DE 3μM. ....	49
FIGURA 30. ACERCAMIENTO EN LA CARA TRANSVERSAL DEL CORTE EN FIB. ELECTRONES SECUNDARIOS A 10000 AUMENTOS. ....	49
FIGURA 31. IMÁGENES DE MEB A) IMAGEN A 5,000 AUMENTOS CON SEÑAL DE ELECTRONES SECUNDARIOS, B) IMAGEN TOMADA A 10,000 AUMENTOS CON SEÑAL DE ELECTRONES SECUNDARIOS. ....	50
FIGURA 32. ZONAS DONDE SE TOMARON LOS EDS, SE MUESTRAN LOS PUNTOS DONDE SE ANALIZARON ESPECTROS EDS.....	50
FIGURA 33. BARRIDO LINEAL DE LA CONCENTRACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS.....	51
FIGURA 34. BARRIDO LINEAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS EN EDS. ....	52



FIGURA 35. MEDICIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO DEL ACERO Y DEL ACERO CON RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO DE TITANIO, CARGA DEL ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN 2.3N.....	54
<i>FIGURA 36. MEDICIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO DEL ACERO Y DEL ACERO CON RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO DE TITANIO, CARGA DEL ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN 1.8N.....</i>	<i>54</i>
FIGURA 37. COEFICIENTES DE FRICCIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACERO CON Y SIN RECUBRIMIENTO DE $TiO_2$ A 2.3N Y 1.8 N.....	55
FIGURA 38. VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA APLICADA.....	56
FIGURA 39. MEDICIÓN DE LA HUELLA DE DESGASTE EN ACERO D2 CON CARGA DE 2.3N. MEDICIÓN HECHA EN PERFILÓMETRO MECÁNICO. ....	57
<i>FIGURA 40. MEDICIÓN DE LA HUELLA DE DESGASTE EN ACERO D2 CON CARGA DE 1.8N. MEDICIÓN HECHA EN PERFILÓMETRO MECÁNICO. ....</i>	<i>57</i>
FIGURA 41. MEDICIÓN DE LA HUELLA DE DESGASTE EN ACERO D2 CON RECUBRIMIENTO CON CARGA DE 2.3N. MEDICIÓN HECHA EN PERFILÓMETRO MECÁNICO. ....	58
FIGURA 42. MEDICIÓN DE LA HUELLA DE DESGASTE EN ACERO D2 CON RECUBRIMIENTO CON CARGA DE 1.8N. MEDICIÓN HECHA EN PERFILÓMETRO MECÁNICO. ....	58
FIGURA 43. FOTOGRAFÍAS DEL PIN DESPUÉS DEL ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN DEL ACERO CON RECUBRIMIENTO. SE MUESTRAN RASTROS DE RECUBRIMIENTO ADHERIDOS AL PIN DE ALÚMINA. ..	60
FIGURA 44. CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ACERO SIN RECUBRIR (ROSA), ACERO CON RECUBRIMIENTO (ROJA), Y ACERO CON RECUBRIMIENTO Y HUELLAS DE DESGASTE (AZUL). ....	61

## Lista de tablas

TABLA 1. CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EL RECUBRIMIENTO DE TITANIO PURO. ....	35
TABLA 2. CONDICIONES DE CORROSIÓN Y TRIBOCORROSIÓN. ....	40
TABLA 3. MEDICIÓN EN PERFILÓMETRO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TITANIO SOBRE LOS SUBSTRATOS DE ACERO. ....	43
TABLA 4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN POR EDS. LOTE 1 .....	48
TABLA 5. ESPECTROS PUNTUALES DE COMPOSICIÓN EN EDS SOBRE LA CAJA HECHA EN FIB.....	51
TABLA 6. ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DEL VOLUMEN PERDIDO DE UN ENSAYO TRIBOLÓGICO EN PIN- ON-DISCK, NORMA ASTM G99. [54]. ....	59
TABLA 7. VOLUMEN Y TASA DE DESGASTE DESPUÉS DEL ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A DIFERENTES CARGAS PARA MUESTRAS DE ACERO CON Y SIN RECUBRIMIENTO DE TiO <sub>2</sub> . ....	60
TABLA 8. DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN. ....	61

## Resumen

En la industria las principales pérdidas de material son debido a la degradación de la superficie de partes (corrosión y desgaste) y siendo uno los problemas más comunes será benéfico conocer cómo disminuir tal efecto. Actualmente una opción para disminuir los efectos de degradación es el uso de recubrimientos protectores que pueden actuar como barreras que modifican las propiedades del material base, por ejemplo, disminuyendo la fricción entre dos superficies en contacto, servir como reparadores de piezas que hayan sufrido desgaste y como barrera anticorrosiva.

Este trabajo se centró en el estudio de la tribocorrosión de recubrimientos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en un ambiente marino. Aunque no se tomaron en cuenta todas las variables como la temperatura, se realizó el estudio variando la carga aplicada en el desgaste y así, estudiar su efecto en la tribocorrosión. Se decidió estudiar dichos efectos en recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  con fase cristalina, debido a que éste óxido ha sido muy estudiado y se encontró en la literatura que dicho recubrimiento tiene buena respuesta ante la corrosión y desgaste por separado.

Para llevar a cabo el proyecto se propuso la obtención del recubrimiento mediante una deposición de titanio por sputtering con magnetrón utilizando un blanco de titanio (99.99%) de 4" de diámetro, un flujo de argón de 16 sccm, 10 mtorr como presión de trabajo y una potencia DC de 100 W. Para la realización de este recubrimiento fue necesario obtener una tasa de crecimiento suficiente para obtener un espesor mínimo de 1  $\mu\text{m}$ . Por último, se oxidó el recubrimiento mediante un tratamiento térmico para obtener  $\text{TiO}_2$ , los valores de tiempo (2 horas) y temperatura (800°C) para el tratamiento térmico se tomaron de los reportes de trabajos anteriores, y siguiendo como guía se realizó un diagrama de estabilidad de Kellogg.

Las películas obtenidas después del tratamiento térmico se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman y espectrometría de dispersión de rayos X para obtener información de su estructura y composición. Estos resultados mostraron una composición de dióxido de titanio en una fase cristalina mayoritariamente rutilo.

Con los recubrimientos caracterizados, se hicieron ensayos de tribocorrosión en pin-on-disc con una solución marina (2.4% g/mL de NaCl), y se realizaron mediciones de la huella de desgaste para obtener información del comportamiento del acero D2 con y sin recubrimiento.

Dichos resultados del desgaste por tribocorrosión mostraron un comportamiento perjudicial a los substratos de acero D2 con recubrimiento, pues dicho recubrimiento actuó como un abrasivo aumentando el desgaste total. También se encontró que el recubrimiento no ofreció mucha protección contra la corrosión durante el desgaste, esto debido a su poca durabilidad.

Por último, se muestran resultados de ensayos de corrosión potenciodinámicos que valoran la corrosión homogénea después del desgaste. Estos resultados revelan que el potencial mixto y la tendencia de la curva de polarización después del desgaste son más parecidos al del acero D2 que al del recubrimiento.

En esta tesis se concluye que los recubrimientos de dióxido de titanio hechos por Sputtering con magnetrón y tratamiento térmico sobre acero de herramienta D2 no generan protección contra los efectos de tribocorrosión en un ambiente marino.

## **Objetivos**

### **Objetivo principal**

- Evaluar la resistencia a los procesos de tribocorrosión del depósito de  $\text{TiO}_2$  en acero D2 obtenido por Sputtering con magnetrón y tratamiento térmico, mediante la técnica de pin sobre disco.

### **Objetivos particulares**

- Obtener las condiciones para producir un recubrimiento de titanio por sputtering magnetrón.
- Realizar tratamiento térmico para transformar el recubrimiento de titanio a óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en fase cristalina.
- Caracterizar el recubrimiento para conocer sus características y propiedades usando perfilometría, difracción de Rayos X, espectroscopia Raman y SEM.

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1. Principio de deposición de Sputtering con magnetrón

El proceso de sputtering o pulverización catódica consiste en un bombardeo iónico sobre un blanco para poder depositar cierta cantidad del blanco (material a recubrir) en un sustrato. Inicialmente en este proceso se tienen gases inertes (normalmente argón) y algún otro gas reactivo (dependiendo de lo que se requiera depositar) en una cámara a muy bajas presiones (cámara de vacío), este gas es parcialmente ionizado mediante un campo eléctrico y los iones son acelerados hacia el blanco. Los iones acelerados golpean el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie mediante un proceso de transferencia de momento, es decir, se produce una cascada de colisiones. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie del blanco, alcanzar el sustrato y adherirse [1], este proceso se ejemplifica en la figura 1.

En esta técnica se implementa un campo magnético con el fin de aumentar la tasa de depósito. De esta manera los electrones expulsados del cátodo, como una consecuencia secundaria del bombardeo iónico, son confinados en una región cercana a la superficie del blanco forzándolos a recorrer trayectorias helicoidales y, así ionizando más átomos de gas. Esto provoca que se forme un surco llamado racetrack, el cual es la zona desgastada con forma de “U”, debajo de la región del plasma en donde están confinados los electrones [2].

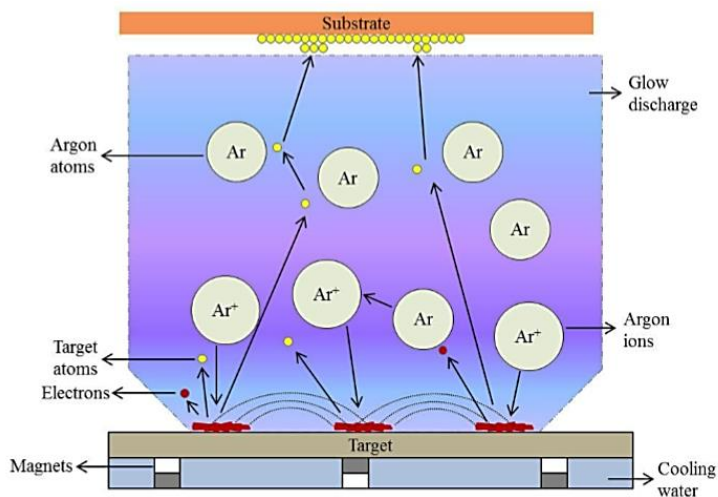


Figura 1. Esquema de sputtering magnetrón [3].

## **1.2. Tribología**

La palabra Tribología se deriva del término griego tribos, el cual entenderse como “frotamiento o rozamiento”, así que la interpretación de la palabra puede ser, “la ciencia del rozamiento” [4]. Se define la Tribología como la ciencia y tecnología que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo.

La Tribología es el arte de aplicar un análisis operacional a problemas de gran importancia económica, llámese, confiabilidad, mantenimiento, y desgaste del equipo técnico, abarcando desde la tecnología aeroespacial hasta aplicaciones domésticas [4].

Industrialmente se tienen algunos resultados de pérdidas económicas debido a este fenómeno, en los Estados Unidos representa aproximadamente el 6% del total del producto bruto (\$200 billones de dólares por año en 1966). Según un reporte escrito por H. Peter Jost (1966,1976), el Reino Unido podría ahorrar aproximadamente 500 millones de libras al año, y los Estados Unidos llegarían a ahorrar hasta 16 billones de dólares al año utilizando mejores prácticas tribológicas [4].

La Tribología se centra en el estudio de tres fenómenos, la fricción entre dos cuerpos en movimiento, el desgaste como efecto natural de este fenómeno y la lubricación como un medio para evitar el desgaste.

### **1.2.1. Fricción**

La fricción es una fuerza de resistencia al movimiento durante el contacto entre dos cuerpos. Esta resistencia al movimiento está en función de las características de la superficie de cada material, por lo que no es una propiedad del material sino una respuesta integral del sistema. Por ende la fuerza de fricción es la componente tangencial de la reacción de una superficie sobre un cuerpo [5].

Las fuerzas de fricción son importantes en la vida cotidiana ya que nos permiten caminar y correr. Toda fuerza de fricción se opone a la dirección del movimiento relativo.

La fricción actúa en dirección opuesta a la dirección del movimiento, se puede hablar de dos tipos de fricción principalmente: fricción estática y fricción cinética o dinámica, figura 2.

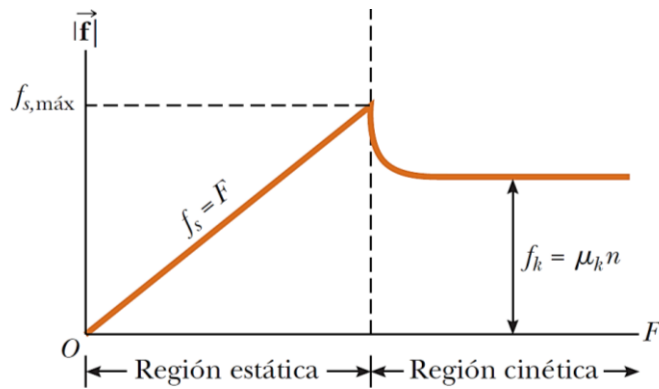


Figura 2. Comportamiento teórico de la fuerza fricción en función de la fuerza aplicada [6].

1. *Fricción estática* es la fuerza de fricción entre dos objetos que no están en movimiento relativo, es decir, no se tienen una aceleración del cuerpo y por ende permanece estático hasta que la fuerza de fricción estática  $f_k$  alcance su máximo.

$$f_s = F \quad (1.0)$$

2. *Fricción cinética*. A diferencia de la fuerza de fricción estática, en esta se tiene una aceleración y es directamente proporcional a la magnitud de la reacción normal y a la rugosidad de las superficies en contacto.

$$f_k = \mu_k N \quad (1.1)$$

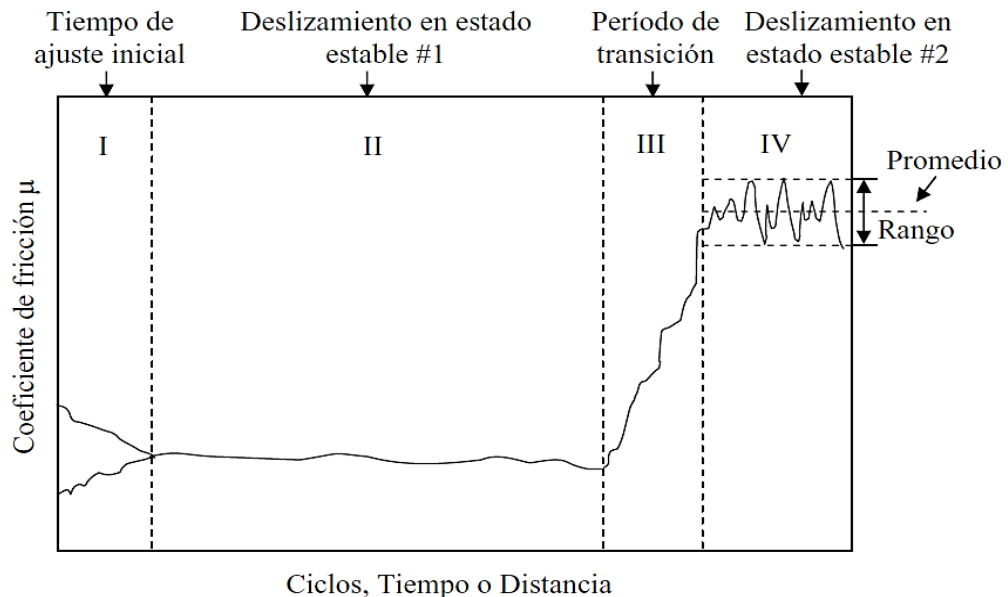


Figura 3. Diferentes estados que ocurren durante un ensayo de fricción [5].

Una vez iniciado el deslizamiento se tiene una serie de periodos en el coeficiente de fricción, figura 3, durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I), el coeficiente de



fricción puede variar ampliamente. En esta etapa pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor, que las recubrimientos superficiales iniciales se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevos recubrimientos estables. Después de un tiempo la fuerza de fricción se estabiliza (II). El valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III). Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV), presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico [7].

### **1.2.2. Desgaste**

El proceso de desgaste, puede definirse como una pérdida de material de la interface de uno o dos los cuerpos, cuando se les ajusta a un movimiento relativo bajo la acción de una fuerza. El desgaste se puede considerar como la pérdida progresiva de la sustancia de la superficie de operación en un cuerpo, que ocurre como resultado de los efectos de la carga y del movimiento relativo en la superficie. El desgaste se clasifica de acuerdo con la naturaleza física del proceso subyacente, algunos ejemplos a) desgaste por adherencia, b) desgaste por abrasión, c) desgaste por fatiga, d) desgaste por erosión, y e) desgaste corrosivo [8].

Para fines de esta tesis sólo se tomará en cuenta el desgaste corrosivo en donde hay reacciones electroquímicas con el medio de interacción y contribuyen significativamente en la velocidad del desgaste. En algunas ocasiones, las reacciones químicas ocurren primero y son seguidas por una remoción de los productos de la corrosión mediante una acción mecánica (abrasión), de otra manera, la acción mecánica podría preceder a la acción química dando como resultado la creación de pequeñas partículas de desperdicio.

### **1.2.3. Lubricantes**

El propósito de la lubricación es la separación de dos superficies con deslizamiento relativo entre sí, de tal manera que no se produzca daño en ellas, se intenta con ello que el proceso de deslizamiento sea con el rozamiento más pequeño posible.

Para conseguir esto se necesita una capa de lubricante de espesor suficiente entre las dos superficies en contacto para evitar el desgaste.

De manera general los lubricantes pueden clasificarse como; lubricantes a base de aceite, biolubricantes, acuosos y sólidos. Estos últimos pueden ser polvos o recubrimientos de los cuales pueden ser nitruros, carburos y sulfuros metálicos que pueden obtenerse por deposición química de vapor, deposición física de vapor, deposición reactiva de sputtering, entre otras.

### **1.3. Corrosión**

Una definición aceptable de la corrosión es el deterioro que sufre un material a consecuencia de un ataque químico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, y la concentración de los reactivos y productos. Otros factores, como el esfuerzo mecánico y la erosión pueden contribuir al deterioro. Una gran parte de la corrosión de los materiales concierne al ataque químico de los metales, el cual ocurre principalmente por ataque electroquímico, ya que los metales tienen electrones libres que son capaces de establecer celdas electroquímicas dentro de los mismos. Las reacciones electroquímicas exigen un electrolito conductor, cuyo soporte es habitualmente el agua. De aquí que en ocasiones se le denomine "corrosión acuosa". Muchos metales sufren corrosión en mayor o menor grado por el agua y la atmósfera. Los metales también pueden ser corroídos por ataque químico directo procedente de soluciones químicas. Otro tipo de degradación de los metales que sucede por reacción química con el medio, es lo que se conoce como "corrosión seca", que constituye en ocasiones una degradación importante de los metales especialmente cuando va acompañado de altas temperaturas [9].

Materiales no metálicos como las cerámicas y los polímeros no sufren el ataque electroquímico pero pueden ser deteriorados por ataques químicos directos. Por ejemplo, los materiales cerámicos refractarios pueden ser atacados químicamente a altas temperaturas por las sales fundidas. Los polímeros orgánicos pueden ser deteriorados por el ataque químico de disolventes orgánicos. La acción combinada de oxígeno y radiación ultravioleta es susceptible de destruir algunos polímeros, incluso a temperatura ambiente [10].

Es obvio demostrar que la corrosión constituye una de las fuentes importantes de degradación de los ingenios diseñados por el técnico. Combatir la corrosión significa: prolongar el tiempo

de servicio de un material, disminuir su mantenimiento, diseñar con menor costo para un tiempo definido de servicio, o cuando no, impedir accidentes que pueden provenir de fracturas y fallas catastróficas.

Los tipos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con la forma en que se dio dicha corrosión y como fue avanzando. La identificación puede realizarse de muchas formas, pero todas ellas se encuentran interrelacionadas en alguna manera. Como ejemplo, podemos establecer la siguiente clasificación: Corrosión uniforme o general, Corrosión erosiva, Corrosión por picadura, Corrosión por crevice, Corrosión asistida por esfuerzos, Corrosión por desgaste, Corrosión seca.

#### 1.4. Tribocorrosión

##### 1.4.1. Conceptos generales.

Se define como tribocorrosión la degradación irreversible que sufre un material por el efecto de la interacción simultánea, mecánica y físico-química, de dos superficies en contacto y movimiento relativo, en presencia de un medio corrosivo [11].

Este fenómeno puede pasar para una grande variedad de configuraciones de contacto, pues este tipo de corrosión está en función del tipo de desgaste que se está ejerciendo en el material (los cuales se mencionaron anteriormente). Los más típicos son: deslizamiento (figura 4), rodamiento e impacto de partículas [12].

##### 1.4.1.1. Deslizamiento

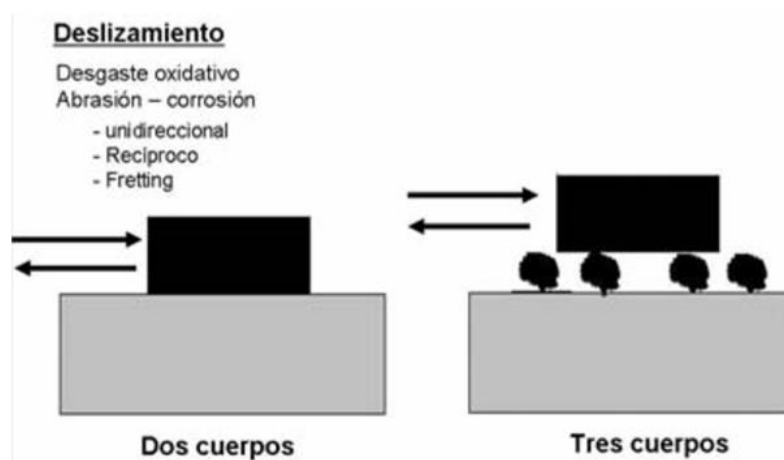


Figura 4. Ejemplo de configuración de contacto por deslizamiento en proceso de tribocorrosión [13].

El desgaste por deslizamiento es una de las configuraciones más usada para el estudio de fenómenos de tribocorrosión, principalmente a nivel de laboratorio. A su vez, puede presentar diferentes geometrías de contacto, tales como: bola sobre disco, punzón sobre sustrato de acero, sustrato de acero sobre disco, y el movimiento relativo entre las dos superficies puede ser unidireccional, o bidireccional [14, 15].

#### 1.4.2. Factores que afectan el proceso de tribocorrosión

Los procesos de degradación en los que se combinan los fenómenos de tribocorrosión se producen en diversas aplicaciones pertenecientes a diferentes sectores industriales como el biomédico, aeronáutico, petroquímico, nuclear, naval, etc. [11], por lo que se requiere un buen diseño de material y en especial en sus superficies que puedan resistir tales fenómenos de degradación.

Es por esto la importancia del estudio de los mecanismos involucrados en el proceso de tribocorrosión, con el fin de obtener un mejor conocimiento para poder disminuir los efectos de la misma. En el siguiente esquema (figura 5) se muestran algunos factores importantes que afectan al proceso de tribocorrosión.

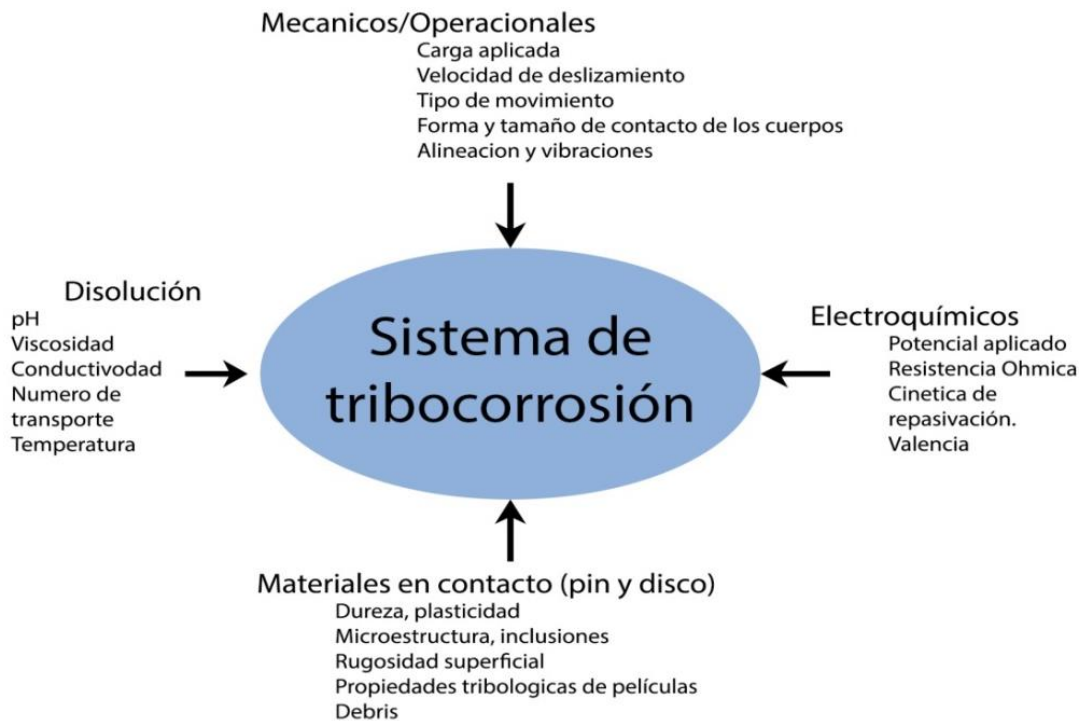


Figura 5. Factores que afectan al proceso de tribocorrosión [16]

### **1.5.3.2. Propiedades de los materiales en contacto.**

Es importante considerar que el material sea resistente a ambas cosas, no obstante es un material con excelentes propiedades mecánicas y contra la corrosión, no garantizan resistencia frente a los procesos combinados de tribocorrosión debido a los efectos sinérgicos entre ambos procesos de degradación [11, 14].

### **1.5.3.3. Parámetros mecánicos impuestos en el contacto tribológico**

Como en cualquier sistema tribológico y de tribocorrosión son importantes son parámetros mecánicos como son la carga aplicada, tipo de contacto generado, velocidad de desgaste mecánico, geometrías del de las superficies de contacto, etc [17].

### **1.5.3.4. Naturaleza del medio agresivo (disolución).**

Para cualquier sistema de corrosión es importante considerar las propiedades del medio en estudio, como es la conductividad, pH y temperatura, estos factores tienen una marcada influencia en el proceso de tribocorrosión [13, 18].

Las propiedades de la disolución a utilizar son importantes, puesto que si nos enfocamos en la corrosión, no es lo mismo utilizar un electrolito altamente conductor como lo es el agua de mar, a un medio acuoso poco conductor como es el caso de aceites; en el caso del agua de mar se tendrá una velocidad de corrosión mayor que en un aceite, esto debido a la alta cinética del transporte de carga del electrolito.

### **1.5.3.5. Parámetros electroquímicos**

Como en todo proceso electroquímico y de corrosión, hay propiedades las cuales pueden ser intrínsecas del material y aquellos que son impuestos externamente, es decir, por parámetros intrínsecos nos referimos a la misma cinética que tiene el material, como su velocidad de corrosión y su velocidad o cinética de pasivación, un ejemplo de ello es si comparamos 2 materiales metálicos como lo es un aluminio y un acero inoxidable, las cinéticas dadas estarán diferidas por el tipo de composición ya que en el inoxidable la formación de la capa pasiva es más rápida que en el aluminio. En cuanto a las propiedades impuestas externamente, nos referimos a aquellas que no dependen del mismo material, ejemplificando esto dicho, nos referimos a la corriente impresa que se le puede poner al material, o si dicho material puede estar formando un par galvánico [19].

### 1.4.3. Técnicas experimentales de tribocorrosión por deslizamiento

La extrapolación de los resultados de las pruebas de desgaste acelerado a las condiciones de funcionamiento reales plantea muchos problemas y se han desarrollado una multitud de equipos de ensayo llamados tribómetros, para propósitos específicos. Los arreglos más comunes de algunos tribómetros se observan en la figura 6.

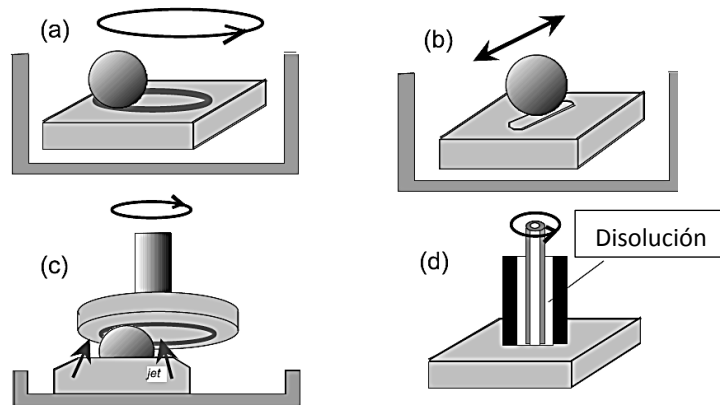


Figura 6. Arreglos experimentales para ensayos de tribocorrosión. a) Pin sobre disco, b) pin con movimiento recíprocante, c) sustrato de rotatorio sobre pin estacionario, d) microtubo rotatorio [12].

#### 1.4.3.1. Tribómetro Pin on disk

Para la presente tesis se utilizó un tribómetro de *pin on disk* adaptado con una celda electroquímica para poder monitorear el potencial. El tribómetro pin on disk está conformado por un sustrato de acero giratorio sobre el cual se presiona un indentador que contiene un pasador o bola con una fuerza normal constante [20]. La medición de la fuerza normal y de la fuerza de fricción producida entre las superficies en movimiento permite determinar el coeficiente de fricción, del ensayo con el tribómetro se obtiene una gráfica del coeficiente de fricción en función del tiempo o distancia recorrida en el desgaste [16].

En este tipo de tribómetro se genera un desgaste cíclico y unidireccional debido al giro y rozamiento constante entre el pin o bola y el sustrato de acero ensayado, como consecuencia del rozamiento constante se forma una huella de desgaste sobre el sustrato de acero o racetrack, el cual como en cualquier ensayo tribológico se analiza a través de un perfilómetro [21].

## 1.5. Técnicas de caracterización

### 1.5.1. Curvas de potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) contra tiempo

Se define como potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) al intervalo de potencial que alcanza un electrodo respecto a un electrodo de referencia en un tiempo frente a la acción de un electrolito [22, 23].

La técnica de curvas de  $E_{CA}$  en función del tiempo consta en evaluar in situ la variación de señal del  $E_{CA}$  durante un tiempo de ensayo de corrosión, esto permite conocer la información termodinámica sobre el estado electroquímico del material, por ejemplo, los estados activos y pasivos. La ventaja de esta técnica es la realización de mediciones no invasivas [24], es decir, se deja que corroer libremente la superficie del material sin aplicar sobrepotenciales; así también, su desventaja es que proporcionan información limitada de las reacciones superficiales [17, 24].

A pesar de que esta técnica no sirva para obtener conocimiento cinético de los procesos de tribocorrosión, nos indica los procesos electroquímicos entre el electrodo de trabajo y de referencia, también y no menos importante, qué tan eficiente puede ser un recubrimiento ante el proceso de tribocorrosión [18, 25].

#### 1.5.1.1. Principio físico

Las mediciones de este  $E_{CA}$  en el tiempo son no estacionarias, es decir, su valor oscila con el tiempo y por lo general estas son transitorias, debido a que ocurren simultáneamente reacciones anódicas y catódicas de oxidación ( $E_{CA}$  disminuye con el tiempo) y pasivación ( $E_{CA}$  aumenta con el tiempo), de modo que cuando se grafica todo este proceso se observa una serie de oscilaciones de potenciales referentes a la suma de las señales, figura 7 [23, 24].

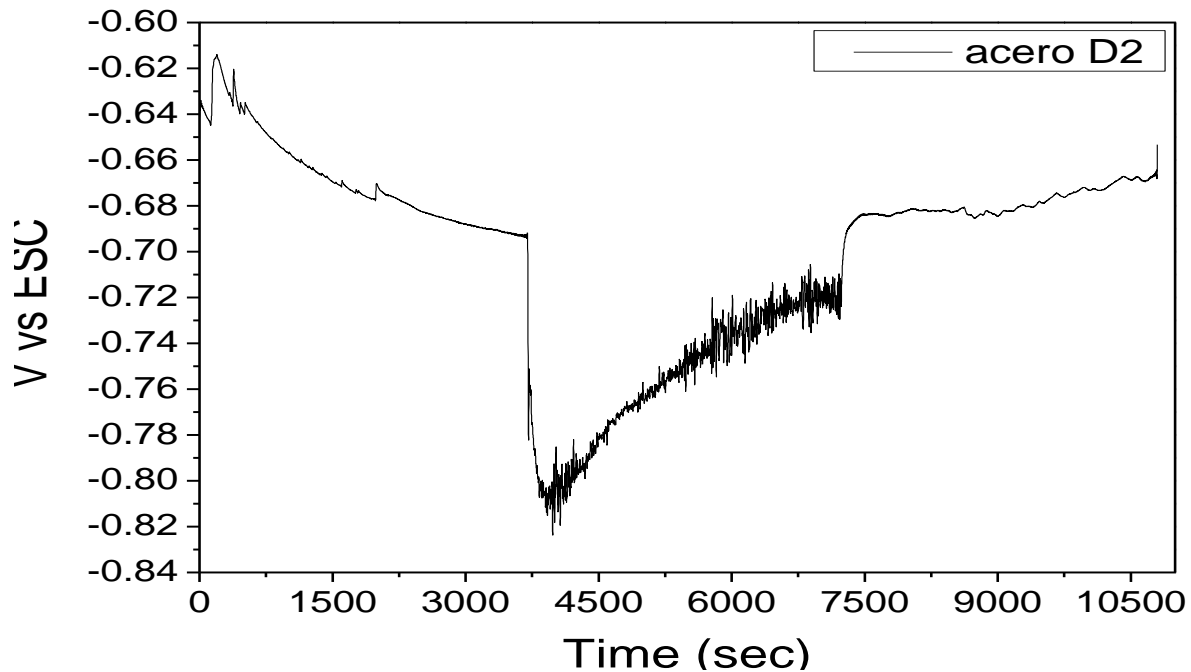


Figura 7. Serie electroquímica de potencial a circuito abierto - tiempo para un proceso de tribocorrosión.

### 1.5.2. Perfilometría

Es una técnica que se usa para medir el perfil superficial de algún material, con el fin de obtener las topografías de las superficies (rugosidades, espesores de película, desgaste, etc). Los perfilómetros mecánicos usan una punta de diamante cilíndrica (*stylus*) con punto de contacto que van de 0.2 a 25  $\mu\text{m}$ , el *stylus* es utilizado para hacer un barrido lineal con una carga constante de 1 mg sobre la superficie, mientras un detector electromecánico o transductor cuantifica mediante un software el movimiento mecánico en dirección perpendicular al barrido lineal (crestas y valles) [26]. Este proceso se hace con el movimiento de la muestra mediante una plataforma de alta precisión, mientras el *stylus* se encuentra en contacto con la muestra. Todo este proceso se programa en un software, es decir, se define la velocidad y longitud de barrido, y carga aplicada, el *stylus* está acoplado mecánicamente con un transductor diferencial de variable lineal, LVTD (linear variable differential transformer) [27]. Cuando el *stylus* detecta un cambio vertical genera una señal eléctrica que es transferida al LVTD, el cual es encargado de escalar las señales para después ser procesadas y digitalizadas. El diagrama de este proceso se observa en la figura 8.



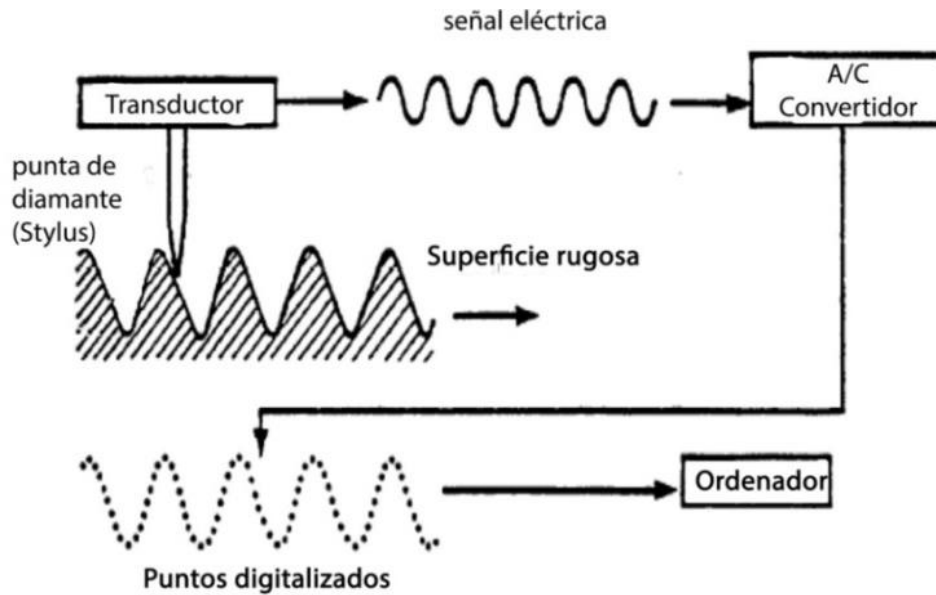


Figura 8. Esquema de funcionamiento de un perfilómetro[28]

El resultado final es una gráfica de la distancia medida en el barrido contra topografía de la superficie, tal como se muestra en la figura 9.

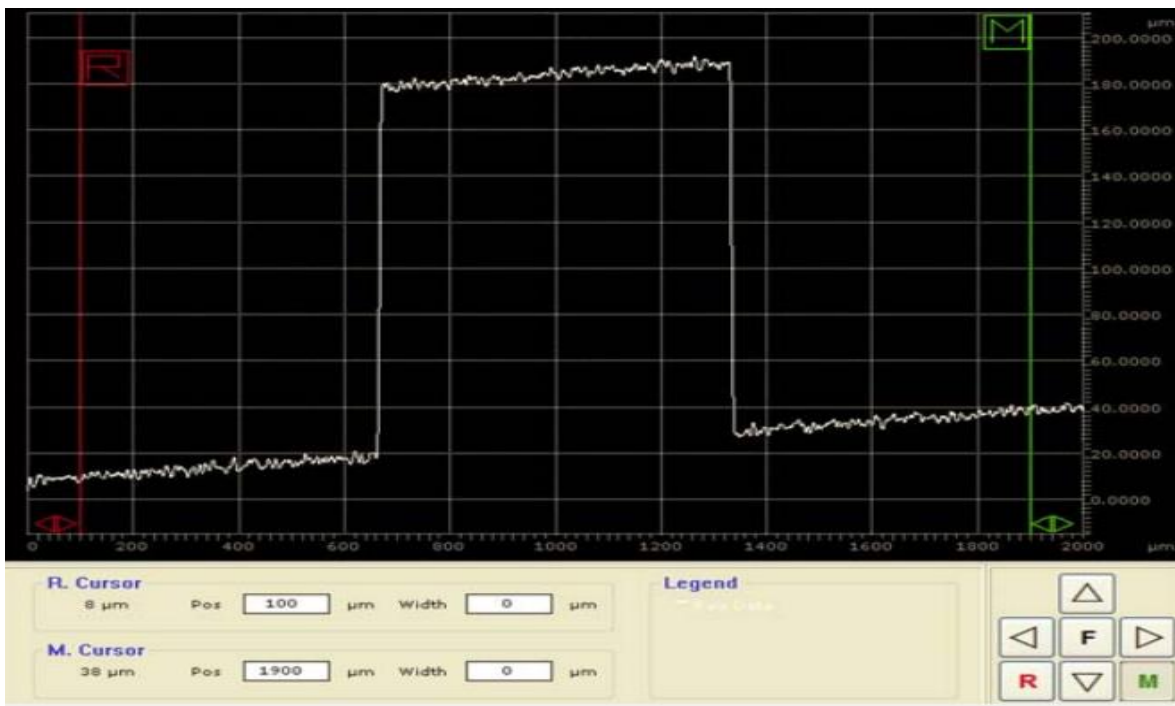


Figura 9. Imagen de medición en perfilómetro Dektak 150 [27].

### 1.5.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Esta técnica sirve para poder observar y caracterizar las morfologías que presenta un material, inicialmente se empezaron a ocupar este tipo de microscopios para obtener imágenes a no menos de 1,000 aumentos (donde a un microscopio óptico le es difícil llegar).

La versatilidad que tiene este tipo de técnica es no solo se puede observar una imagen a gran aumento, sino también un de texturizado dependiendo la señal que se observe (secundarios o retrodispersados) y el ángulo de la muestra analizada [29].

### 1.5.3.1. Principio físico

El MEB es un instrumento que trabaja a alto vacío ( $10^{-6}$  torr), su principio físico se basa en la generación de electrones emitidos termoiónicamente de un filamento (comúnmente tungsteno), dichos electrones son acelerados por una diferencia de potencial entre el cañón de electrones y la entrada a las lentes electromagnéticas. Como se observa en la figura 8 el microscopio electrónico de barrido está conformado principalmente por: **cañón de electrones** el cual contiene el filamento que actúa como cátodo, y la capa de Wehnelt y plato que actúan como ánodo, **lentes electromagnéticas** encargadas de controlar el haz de electrones, las lentes usadas en este equipo son lentes condensadoras y lente de objetivo, y **sistema de detectores**, figura 10. Son los encargados de obtener la señal generada por la interacción del haz de electrones y la muestra, en un microscopio electrónico de barrido hay dos tipos de detectores: electrones secundarios y electrones retrodispersados.

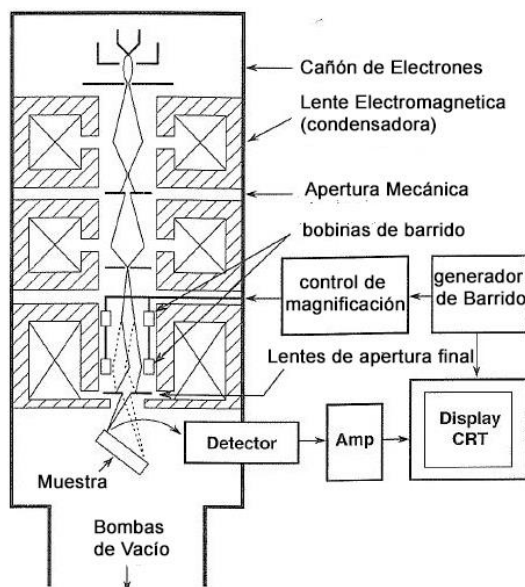


Figura 10. Dibujo esquemático de la columna de un MEB.[30]

Normalmente a este tipo de microscopio se le adapta un sistema llamado microanálisis, con el cual podemos hacer una caracterización puntual o lineal de la composición por elemento cercano a la superficie del material.

### 1.5.3.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

EDS es un sistema de detección adaptado a un MEB, su principio se basa en la detección de rayos X característicos. Los rayos X son causados por la interacción del haz de electrones con la muestra, pues al incrementar la energía del haz de electrones, este interactúa con los átomos de la muestra como se observa en la figura 11, sacando un electrón de una capa de valencia dejando una vacancia. Cuando el átomo estabiliza su energía bajando un electrón de las capas externas y llenando la vacancia, se genera un fotón de rayos X característico de cada elemento [31].

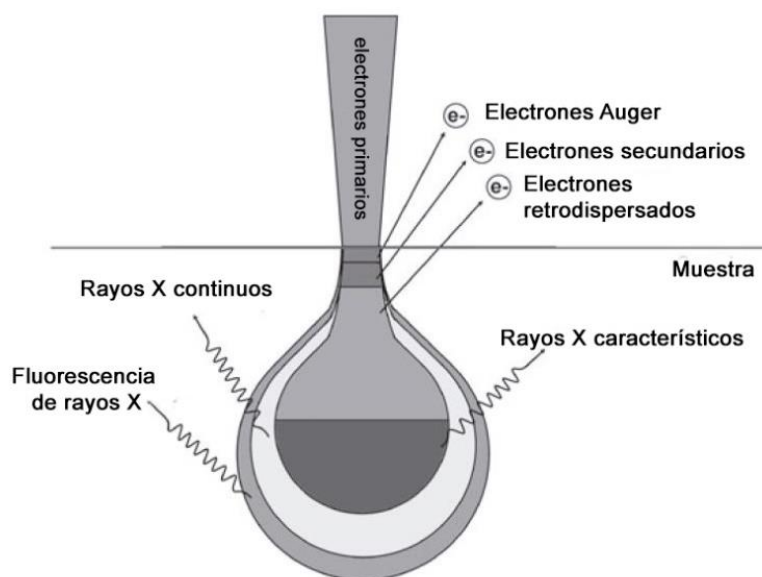


Figura 11. Pera de interacción de electrones enfocados con la muestra [31].

### 1.5.3.3. Erosión en Focused Ion Beam (FIB).

Al igual que un EDS es un sistema que se acopla a un MEB, con la finalidad de hacer una erosión controlada a una muestra, figura 12. Esta erosión se hace mediante un haz de iones, comúnmente y por facilidad se ocupa el Galio (Ga). Los iones de Ga son 130.000 veces más pesados que los electrones, por ello los iones producen la rotura de los enlaces químicos realizando una erosión en el sustrato [32]. La característica principal del uso de Ga es por su bajo punto de fusión ( $29.8^{\circ}\text{C}$ ), que minimiza las probabilidades de reacción o inter-difusión entre el líquido y la aguja de tungsteno [33].

El haz de iones enfocado es generado por una fuente de iones metálicos líquidos, LMIS (liquid metal ion source). El Ga es ionizado en el LMIS mediante un filamento de tungsteno (W), los iones generados tienen un diámetro de  $\approx 5$  nm [34].

Una vez ionizado el Ga es acelerado por una diferencia de potencial, así como los electrones en un MEB, el haz de iones de galio, es enfocado mediante dos lentes electromagnéticas dentro de la columna iónica, una condensadora y otra objetiva [34].

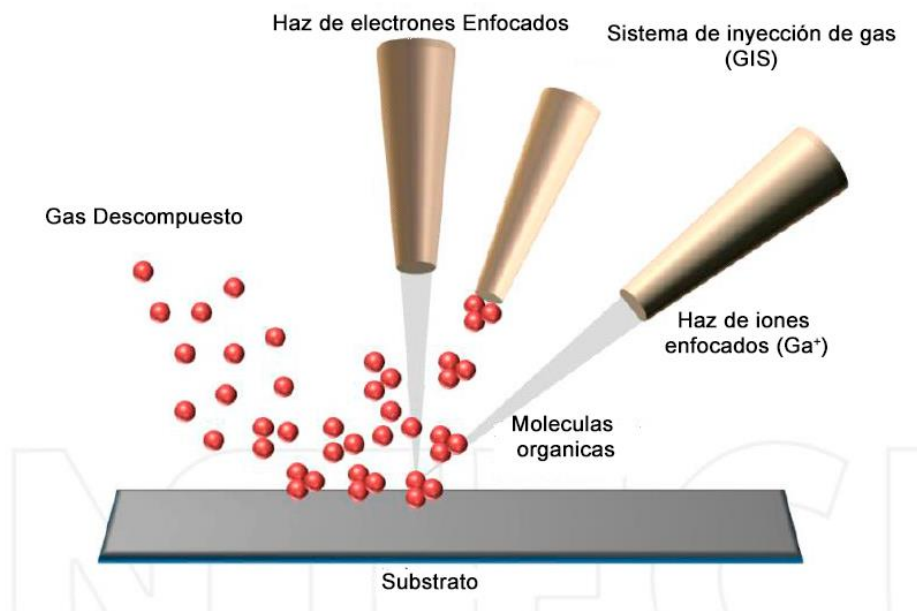


Figura 12. Esquema del sistema FIB acoplado a un MEB [34].

#### 1.5.4. Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica de caracterización se utiliza para obtener datos referentes a la naturaleza cristalina de un material, tales como parámetros de red, grupo cristalino, tamaños de cristal, tipo de red cristalina, porcentaje de fases. Esta técnica de caracterización genera un diagrama de picos, llamado difractograma, con este diagrama se hace una comparación en bases de datos para poder estimar las características del material mencionadas anteriormente.

##### 1.5.4.1. Principio físico

La técnica de DRX se basa en la generación de ondas electromagnéticas de alta energía y con baja longitud de onda llamados rayos X, los cuales inciden en una muestra y difractan de la misma, figura 14 [21]. Los rayos X provienen de un tubo de rayos X, en este tubo se genera un haz de electrones acelerados que chocan contra un blanco normalmente de cobre o

molibdeno, al chocar el haz de electrones con el blanco genera la expulsión de un electrón y a su vez la generación de un fotón de rayos X, la longitud de onda de este fotón depende del blanco con el que choque, en el caso del cobre es de  $1.5418\text{\AA}$  [35].

Gracias a la pequeña longitud de onda electromagnética, ésta es capaz de pasar entre los espacios intersticiales de las estructuras cristalinas, hasta chocar con un átomo en su trayectoria haciendo que se difracte, figura13. Este fenómeno es descrito por la ley de Bragg ecuación (1.1) [1]: sea  $d_{(hkl)}$  la distancia interplanar de la familia de planos (hkl), y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación utilizada, aparecerá un máximo de difracción cuando el ángulo de entrada sea igual al ángulo de salida entre el haz incidente y la familia de planos (hkl) [36, 37].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1.2)$$

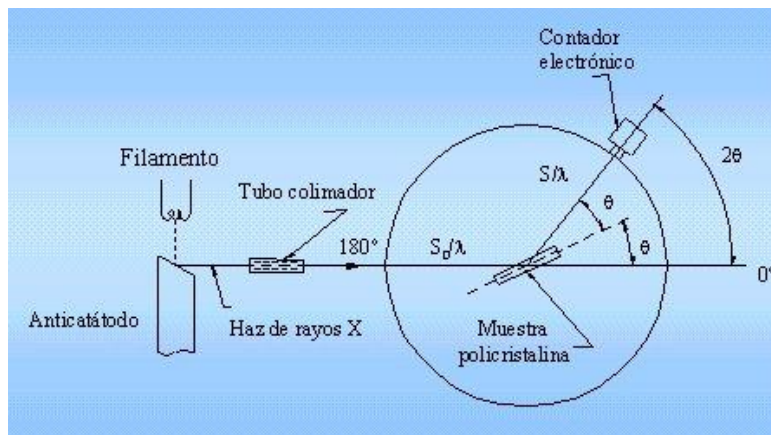


Figura 13. Espectrómetro de difracción de rayos X [21].

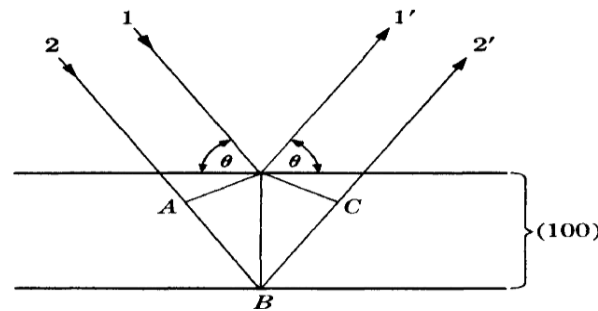


Figura 14. Difracción de rayos X por planos paralelos [37].

Para analizar los tamaños de cristal normalmente se utiliza la ecuación de Sherrer [38],

$$\tau = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \cos \theta} \quad (1.3).$$

Con esta ecuación a partir de un Difractograma se calcula el tamaño de cristal [39].

### 1.5.5. Espectroscopía Raman.

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada para el estudio de los modos vibraciones de la materia. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. El efecto Raman se produce cuando el fotón incidente excita los electrones desde el estado basal, generando la promoción del electrón a un orbital de diferente energía y cuando este regresa a su estado basal emite un fotón con energía diferente [40].

#### 1.5.5.1. Principio físico

El principio físico de ésta técnica de caracterización se basa en la interacción de fotones con la materia, pues al incidir estos en la muestra la mayoría serán dispersados elásticamente, es decir, sólo cambiarán de dirección, a esto se le conoce como dispersión Rayleigh; mientras que otros pocos fotones incidentes cambiarán su frecuencia y por ende su energía (aproximadamente un fotón por cada millón incidente [41]), a esto se le llama dispersión Raman. Por tanto, para la dispersión Raman la frecuencia inicial del fotón es la suma de la frecuencia final más el cambio generado (corrimiento Raman), matemáticamente [42]:

$$\nu_i = \nu_f \pm \Delta\nu. \quad (1.4)$$

Se observa que el corrimiento raman tiene doble signo, la explicación es que, en el efecto raman las frecuencias finales pueden ser 2. Sí la frecuencia final es mayor que la frecuencia inicial se dice que el Raman es Stokes, sí la frecuencia final es menor a la inicial, el Raman es Anti-Stokes, como se observa en la figura 15.

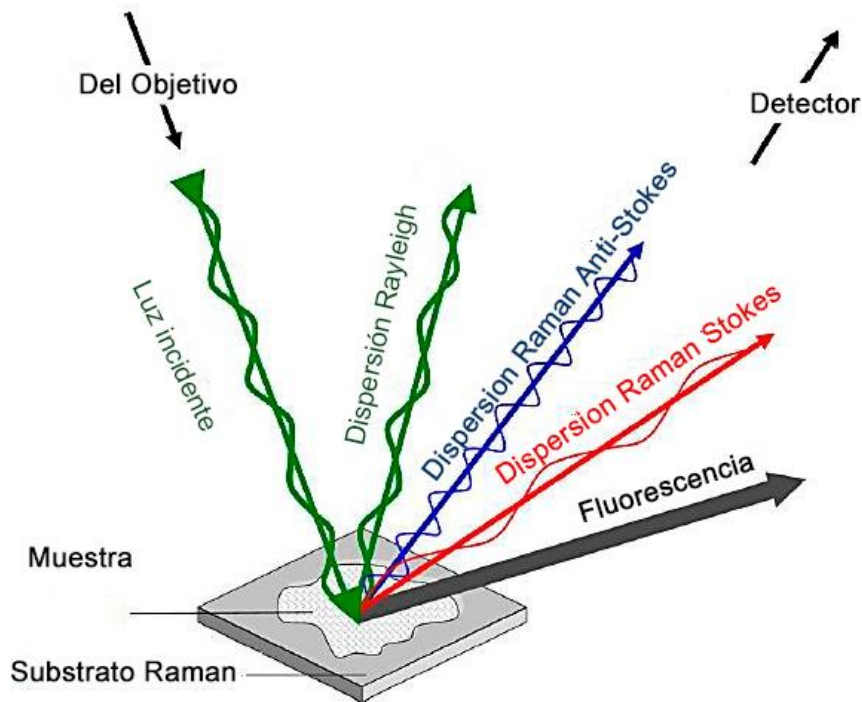


Figura 15. Interacción de laser con la materia.[43]

### 1.5.6. Extrapolación de tafel.

La extrapolación de tafel es una técnica que nos ayuda a estimar una velocidad de corrosión extrapolando o trazando una línea recta dentro de un rango lineal de la curva de polarización [44], para poder realizar esta extrapolación es necesario realizar las curvas de polarización es variando el sobrepotencial en por lo menos  $\pm 300$  mV.

Una de las limitaciones de esta técnica es que se necesita tomar en cuenta el área total en contacto con el electrolito en cada medición, por lo que comúnmente se usa para una corrosión homogénea.

#### 1.5.6.1. Principio físico

Partiendo de la teoría de Butler Volmer, la ecuación que describe la cinética de la reacción electroquímica es [36, 45]:

$$j = j_{anodo} + j_{catodo} = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - j_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (1.5)$$

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son los coeficientes de tafel anódicos y catódicos respectivamente,  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son la variación del potencial (sobrepotencial) en sentido anódico y catódico respectivamente.

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos se hace una representación gráfica del logaritmo de la densidad de corriente ( $\log(i)$ ), ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente con el sobrepotencial,  $\eta$  [45]. Al final solo se trazan rectas en la región lineal de la curva de polarización (zona tafeliana) y se extrapolan hasta cortar con el eje horizontal referente al potencial de corrosión, figura 16. La intersección entre la extrapolación de Tafel y la horizontal del potencial de corrosión, nos da un valor de  $\log(i)$  y por ende una densidad de corriente que se asocia a una velocidad de corrosión.

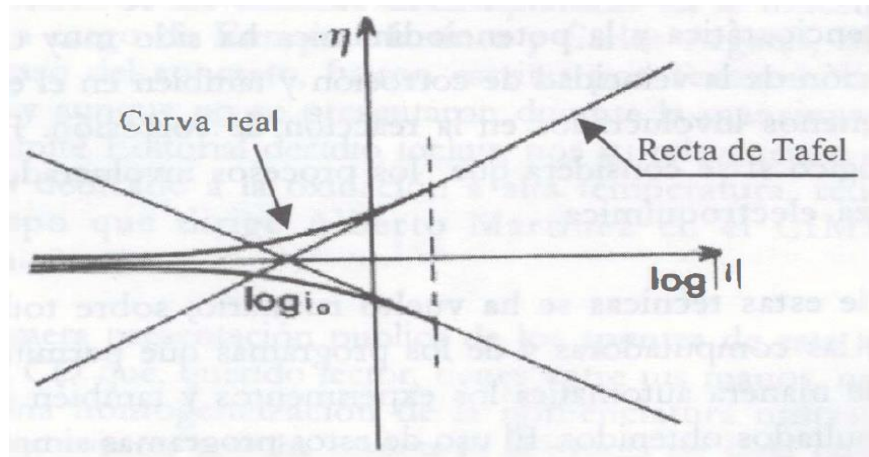


Figura 16. Curva de polarización con extrapolación de Tafel [45].



## Capítulo 2. Antecedentes

### 2.1. Recubrimiento por sputtering con magnetrón.

Una de las maneras para mitigar la tribocorrosión, es utilizar recubrimientos que actúan como barreras protectoras, disminuyendo el desgaste entre dos superficies que se encuentran en contacto, además actúan como una barrera anticorrosiva incrementando la vida útil del material.

Existen diferentes tipos de recubrimientos, que pueden clasificarse según su naturaleza [46]:

- Recubrimientos poliméricos
- Recubrimientos metálicos
- Recubrimientos cerámicos y vítreos

Actualmente existen diversas técnicas para obtener los recubrimientos previamente mencionados. Una clasificación común de las técnicas de deposición es:

- Deposición en fase vapor (CVD, PVD).
- Deposición por aplicación de una fuente de alta energía (proyección por plasma, implantación iónica, etc.).
- Deposición a partir de soluciones (inmersión, centrifugado, pulverización).
- Deposición electro-química (deposición electrolítica).

Algunos se caracterizan principalmente por su versatilidad y facilidad y otros por el costo y equipos necesarios. Por ejemplo, los métodos de CVD y PVD son muy versátiles y costosos, a diferencia de los electroquímicos.

Para la presente tesis se decidió usar la técnica de PVD de sputtering con magnetrón, con el fin de depositar titanio sobre acero D2. Se eligió dicha técnica debido a la versatilidad que tiene y la forma en que deposita las partículas sobre el sustrato, ya que con este tipo de técnica es posible obtener nano-partículas las cuales pueden tener buenas propiedades tribológicas

El mecanismo que existe en este método de deposición es el bombardeo iónico en el cual hay un proceso de transferencia de momento entre el argón ionizado y átomos del blanco, las

ventajas que nos permite este mecanismo es tener un recubrimiento homogéneo, con alta calidad en composición y con buena adhesión sobre el sustrato [7].

## **2.2. Recubrimiento de TiO<sub>2</sub> con fase cristalina.**

Para disminuir todo tipo de desgaste no siempre es necesario tener un lubricante sólido, existen lubricantes líquidos como grasas que básicamente forman una pequeña capa entre las interfaces de los objetos en contacto con el fin de que no haya contacto entre dichas superficies. Aunque algunas veces puede ser menos costoso hacer uso de este tipo de lubricantes, hay que tomar en cuenta que su rango de aplicación se ve limitado por factores externos como la temperatura y medio en el que se desarrolla. Dado que la presente tesis se lleva a cabo en un medio acuoso se optó por un recubrimiento protector que es el dióxido de titanio.

Como se explica en el capítulo anterior en todo proceso tribológico hay que contemplar que el mecanismo de desgaste varía con la carga y la frecuencia de paso (velocidad a la que está efectuando el contacto con la contraparte), por eso la selección del recubrimiento tiene que hacerse teniendo en cuenta la aplicación en mente. Un ejemplo de las cargas y frecuencias de paso son los pistones en un motor de combustión, están sujetos a un desgaste con mayor duración, a diferencia con el desgaste en las levas del árbol de levas del mismo motor, donde éste desgaste es menos frecuente y con menor carga. La diferencia entre estos aspectos son cruciales debido a que a mayores tiempo y mayores cargas se genera mayor fricción la cual genera en gran parte un calentamiento localizado entre las superficies, por ende muchos recubrimientos sólidos no oxidados, tienen a oxidarse por el calentamiento.

De las aplicaciones descritas anteriormente en el motor de combustión, no es posible pensar que los recubrimientos después de un largo periodo de desgaste, no presenten la oxidación, por lo tanto recubrimientos cerámicos u óxidos demuestran mejores resultados tribológicos a temperaturas moderadas [47].

Tomando en cuenta lo anterior dicho, en ésta tesis no solo se tiene un fenómeno tribológico sino también uno de corrosión, es indispensable usar un tipo de recubrimiento que sea estable ante estos fenómenos, como lo puede ser un cerámico (óxido). Los dióxidos de titanio

tienen la propiedad de tener buena resistencia ante la corrosión, y así mismo algunos de estos (fases anatasa, rutilo y brokita) presentan buenas propiedades mecánicas y tribológicas.

En algunos estudios tribológicos del óxido de titano y de titanio puro grado 2 se encontró que la fase rutilo disminuye el coeficiente de fricción y actúa como un recubrimiento protector contra el desgaste, en algunos resultados encontrados para el óxido de titanio fase rutilo dicen “La superior resistencia al desgaste de la capa de rutilo se deriva de su buena adhesión con el substrato, gran espesor, alta dureza y mejor comportamiento en la fricción” [48].

### **2.3. Oxidación por tratamiento térmico.**

A pesar de que se pueda obtener  $TiO_2$  por diferentes maneras (electroquímica, deposición en alto vacío, tratamiento térmico) la forma más fácil y relativamente más económica para hacerlo es por tratamiento térmico, se encontraron estudios para sintetizar recubrimientos de dióxido titanio mediante una calcinación en un rango de 300-1100°C (dependiendo la fase que se desee), por ejemplo la estructura anatasa se puede obtener calentando a 600°C por 1 hora y para obtener fase rutilo en el intervalo de temperatura de 800 -1150°C (donde se obtiene fase de puro rutilo estable) [49].

## Capítulo 3. Desarrollo experimental.

En este capítulo se detalla la metodología de trabajo experimental hecho para la obtención de recubrimientos de titanio por sputtering con magnetrón, obtención de óxido de titanio y la caracterización de los recubrimientos en tribocorrosión.

### 3.1. Equipo

En esta parte se nombra todo el equipo utilizado para el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  en aceros.

#### 3.1.1. *Deposito por sputtering*

- Cámara de vacío
- Bomba de vacío mecánica
- Marca: Alcatel
- Bomba de vacío turbomolecular.
- Modelo 361C.Marca: Turbovac
- Fuente de poder. Modelo MDX-1.5K.
- Marca Advance Energy
- Medidor de presión bajo vacío.
- Marca Terranova
- Medidor de presión alto vacío (ion gauge) Marca: Granville-Phillips
- Porta muestras
- Gas Argón, pureza 99.99%.
- Fluxómetro digital (mass flow controller) y readout flow. Marca MKS
- Blanco de titanio, pureza 99.99%
- Substratos de vidrio. Marca velab
- Substrato de Acero D2

#### 3.1.2. *Tratamiento térmico.*

- Horno de tratamiento térmico marca GSL 1600X

#### 3.1.3. *Análisis en tribocorrosión.*

- Tribómetro de la empresa Sadosa.
- Potenciostato modelo: DY2311, marca Digi Ivy. Software versión: DY2311X030A0042IR
- Bolas de alúmina de 64 mm
- Pesas de 184 g y 235 g
- Celda adaptada para tribocorrosión
- Contraelectrodo de platino
- Electrodo de calomel

#### 3.1.4. *Análisis de huella en tribocorrosión.*

- Perfilómetro marca Dektak

### 3.2. Prueba de condiciones experimentales en sputtering con magnetrón para recubrimientos de titanio

#### 3.2.1. Preparación de substratos de vidrio.

Para los depósitos en vidrio, se utilizaron portaobjetos con dimensiones de 1 x 26 x76 mm. Dichos portaobjetos se colocaron en un vaso de precipitados y fueron sometidos a 3 limpiezas de 15 minutos cada una en baño ultrasónico por separado y consecutivamente con etanol, acetona y metanol. Después de cada limpieza, los portaobjetos se sacaron, enjuagaron con agua desionizada, y se secaron con aire a presión. Al terminar este proceso se guardaron los portaobjetos en un recipiente cerrado con metanol.

#### 3.2.2. Recubrimiento por Sputtering con magnetrón.

Para poder hacer los recubrimientos, cada portaobjetos se sacó del recipiente con metanol y se limpió varias veces con papel humedecido con metanol, después se sopló con aire a presión. Con el portaobjetos limpio, se colocó una tira de cinta kapton con un espesor de alrededor 2 mm, con el fin de tener un escalón después de recubrir y así poder medir el espesor. Las mediciones de espesor se realizaron cada 0.9 cm a lo largo del portaobjetos de vidrio (ocho en total), como se observa en la figura 17 A).

Las condiciones experimentales se obtuvieron de ensayos previos del grupo de trabajo "PlasNaMat", y se muestran en la tabla 1. Utilizando estas condiciones se hicieron recubrimientos iniciales sobre portaobjetos de vidrio para estimar la tasa de depósito, con el objetivo de recubrir substratos de acero con espesor de a lo menos 1  $\mu\text{m}$ .

Una imagen del proceso del recubrimiento se muestra en la figura 17 B), en ella se puede distinguir la configuración ocupada en el sputtering con magnetrón (blanco, substrato, plasma y posición aproximada del racetrack).

Tabla 1. Condiciones experimentales para el recubrimiento de titanio puro.

Flujo Argón	16 sccm
Distancia blanco - substrato	5.5 cm
Potencia de plasma	100 W
Tiempo de deposito	5, 10 minutos
Presión de trabajo	10 mtorr
Substrato	Vidrio

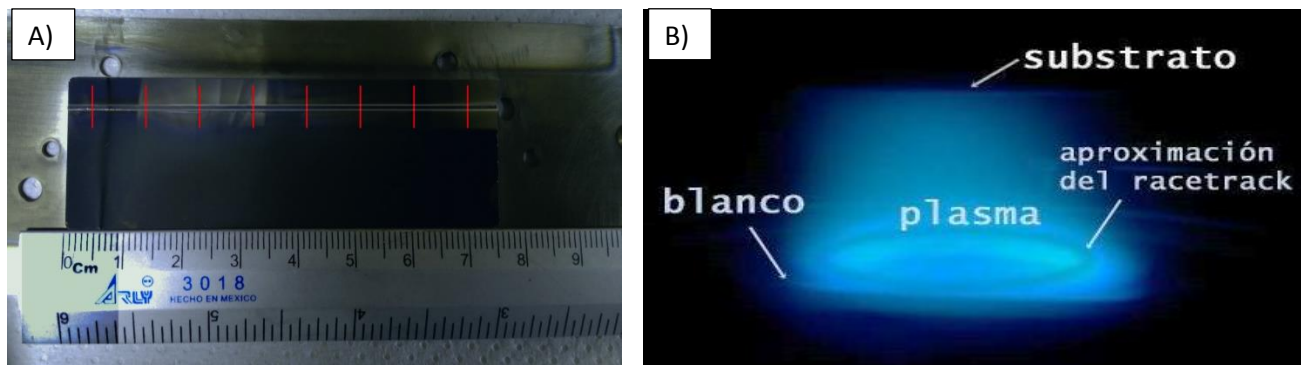


Figura 17. A) Substrato de vidrio con escalón, el escalón se creó adhiriendo cinta kapton de aproximadamente 2 mm de espesor, B) Proceso de recubrimiento en sputtering con magnetrón.

### 3.3. Preparación de recubrimientos de titanio sobre acero.

#### 3.3.1. Preparación de substratos de acero.

De una barra de acero D2 con diámetro de una pulgada, se cortaron substratos de espesor de 0.5 cm. Dichos substratos de acero D2 se desbastaron con lijas 80, 180, 240, 320, 400, 600, 1200 y 2000 para quitar todas las rayas provenientes del corte. Después se pulieron las muestras con paño y alúmina ( $0.5 \mu\text{m}$ ) con el fin de tener todos los substratos con una superficie estandarizada, y tener reproducibilidad en los recubrimientos y ensayos de tribocorrosión.

Por último, antes de cada proceso de recubrimiento y ensayo, se colocaron en un vaso de precipitados con isopropanol, se lavaron por 10 minutos en baño ultrasónico y se secaron con aire a presión.

#### 3.3.2. Recubrimiento sobre acero.

Para los recubrimientos en substratos de acero D2 el porta-substrato se tuvo que adaptar como se muestra en la figura 18. Los substratos se sostuvieron con sujetadores y se colocaron en una fila de 3 substratos, colocándolos en la misma posición que se colocó el vidrio. Para poder medir el espesor del recubrimiento de titanio en el acero, fue necesario colocar una gota de silicón antes de meter los substratos en el sputtering, esto con el fin de crear un escalón, ver figura 19. El tiempo usado para realizar los recubrimientos en sputtering con magnetrón fue de 30 minutos (dicho dato se discute con mayor detalle en la sección 4.1).

Por último, para esta parte del procedimiento se midió el espesor en cada substrato y se comprobó que cumplía con los requisitos para realizar las pruebas de tribocorrosión.



Figura 18. Porta substratos adaptado para recubrir substratos.



Figura 19. Muestras obtenidas después del recubrimiento de titanio y de retirar el silicón agregado.

### 3.4. Tratamiento térmico del recubrimiento.

Después de recubrir de titanio los substratos de acero D2, se colocaron por lotes dentro de un horno tubular. Cada lote de tratamiento térmico constó de 3 substratos y las condiciones que se siguieron fueron 800°C durante 2 horas con aire como atmosfera oxidante.

El tiempo de tratamiento térmico usado, se obtuvo de los artículos [49, 50], y usando como guía un diagrama de Kellogg, figura 20. Dicho diagrama se trazó contemplando los gases existentes en el aire (78% nitrógeno y 21% oxígeno) y la temperatura a la cual se llevó a cabo el tratamiento térmico (800°C).

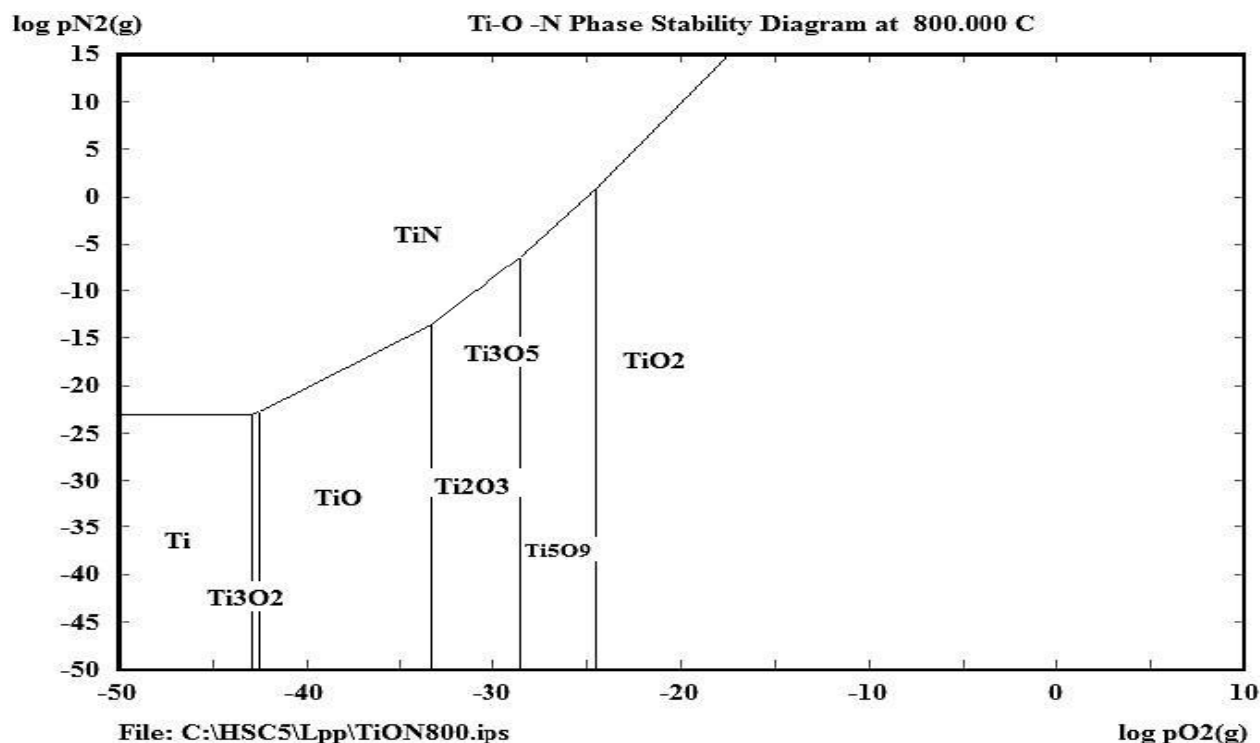


Figura 20. Diagrama de Kellogg para el sistema Ti-O-N, trazado a 800°C. Programa usado HSC5 otorgado por la facultad de Química.

Las piezas en el horno de tratamiento térmico se colocaron igual que en la cámara de vacío del sputtering, es decir, cada lote de Tratamiento térmico realizado correspondía a cada lote de depósito por Sputtering. Una vez terminado el tiempo de tratamiento térmico se dejó enfriar el horno lentamente, con una velocidad de enfriamiento 2°C/min.

### 3.5. Caracterización del recubrimiento.

#### 3.5.1. Difracción de Rayos X.

Teniendo los recubrimientos en los substratos correspondientes se procedió a caracterizarlos, el primer estudio que se hizo fue Difracción de Rayos X para obtener información de la estructura cristalina. Este estudio fue realizado en un equipo marca Siemens modelo D500, los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo de 20 a 80°.

#### 3.5.2. Espectroscopia Raman.

La técnica de Espectroscopia Raman se utilizó como estudio puntual para corroborar las estructuras y fases de nuestro recubrimiento obtenidas en el estudio de DRX. Estas pruebas fueron realizadas en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).



### **3.5.3. Corte FIB**

Para poder analizar el recubrimiento fue necesario realizar una erosión que nos permitiera observar de forma transversal el recubrimiento y sustrato, de esta forma se puede medir su espesor. El estudio fue realizado en el Instituto de Investigación en Materiales.

### **3.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido.**

Esta técnica se utilizó para obtener la morfología del recubrimiento, también de este microscopio se utilizó la técnica Espectroscopia de Electrones Dispersados (EDS). Las condiciones bajo las que se realizó el estudio fueron: 10 kV a aumentos entre 5,000 y 50,000. Con esto se pudo observar el tamaño de los cúmulos y obtener de forma aproximada el porcentaje atómico de los elementos presentes en el recubrimiento.

## **3.6. Experimentos de electroquímicos**

### **3.6.1. Preparación del electrolito (agua de mar sintética)**

Como electrolito y medio corrosivo se preparó agua de mar artificial con base a la norma ASTM D1141. Para la preparación de este electrolito se hicieron 2 disoluciones stock. La solución Stock 1 se preparó pesando 55.56 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 5.79 g  $CaCl_2$ , 0.21g  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ , todos los reactivos se agregaron en un matraz de 100 mL, y se le fue agregando agua manteniendo una agitación, una vez que se disolvieran los reactivos y no se alcanzara a percibir residuos, se aforó el matraz. La disolución stock 2 siguió el mismo procedimiento, en esta disolución se pesaron 6.95 g KCl, 2.01 g  $NaHCO_3$ , 1 g KBr, 0.27 g  $H_3BO_3$ , 0.03 g NaF. Para preparar el agua de mar sintética se pesaron 12.265 g NaCl y 2.047 g  $NaSO_4$ , y se agregaron a un matraz aforado de 500 mL, se agregó agua (no más de 480 mL) con agitación hasta disolver los reactivos, por último se agregó 10 mL de la solución stock 1 y 5 mL de la solución stock 2, y se aforó el matraz. Este proceso se repitió 2 veces para poder tener 1 L de disolución.

### **3.6.2. Caracterización en tribocorrosión del acero con y sin recubrimiento.**

Todos los sustratos de acero D2 con recubrimiento de dióxido de titanio se colocaron en un vaso de precipitados con isopropanol y se limpiaron en baño ultrasónico por 10 minutos, por

último se sacaron con pinzas de exploración dental, y se secaron con aire a presión. Mientras que los de acero D2 desnudos siguieron la limpieza descrita en el punto 3.3.2

Teniendo el tribómetro verificado, los substratos limpios se montaron en la celda de tribocorrosión y se colocó el sujeta substrato. Se conectaron los electrodos (referencia, contra y trabajo) en sus respectivos lugares como se muestra en la Figura 21 a), y los electrodos de referencia y contraelectrodo se colocaron lo más cerca del substrato cuidando que no chocaran con ninguna parte de la celda ni el substrato, Figura 21b). Por último se agregó el electrolito a la celda de tribocorrosión.

Con la celda armada, el electrolito dentro de ella y los electrodos conectados, se ajustó el tiempo del potencióstato para realizar un ensayo de tres horas, las cuales se dividieron de la siguiente manera: primera hora para encontrar el potencial de reposo, segunda hora para realizar el desgaste mecánico, y la última hora fue para relajar potencial y observar el cambio de éste después del desgaste. Las condiciones se muestran en la tabla 2.

### 3.6.3. Curvas de polarización.

Para obtener información acerca de la protección ante la corrosión de los aceros con recubrimiento después del desgaste mecánico, se realizaron 5 curvas de polarización, tres curvas fueron hechas con substratos recubiertos y huella de desgaste, una de acero sin recubrimiento y una con acero recubierto sin huella de desgaste.

Esta técnica se decidió usar después del ensayo mecánico para tener muestras ensayadas con la huella de desgaste.

Para la realización de los ensayos electroquímicos se tomaron en cuenta las condiciones de la tabla 2. Para las curvas de polarización se siguió el mismo proceso de limpieza de substrato y armado de celda electroquímica descrito en punto 3.6.2.

Tabla 2. Condiciones de corrosión y tribocorrosión.

	<b>Tribocorrosión.</b>	<b>Curvas de polarización</b>
<b>Disolución</b>	agua de mar artificial	agua de mar artificial
<b>Tiempo de desgaste [hr.]</b>	1	NA
<b>Velocidad [rpm]</b>	150	NA
<b>Carga [N]</b>	2.31, 1.79	NA
<b>Diámetro [mm]</b>	7	NA
<b>intervalo de sobrepotencial</b>		+/- 300mV

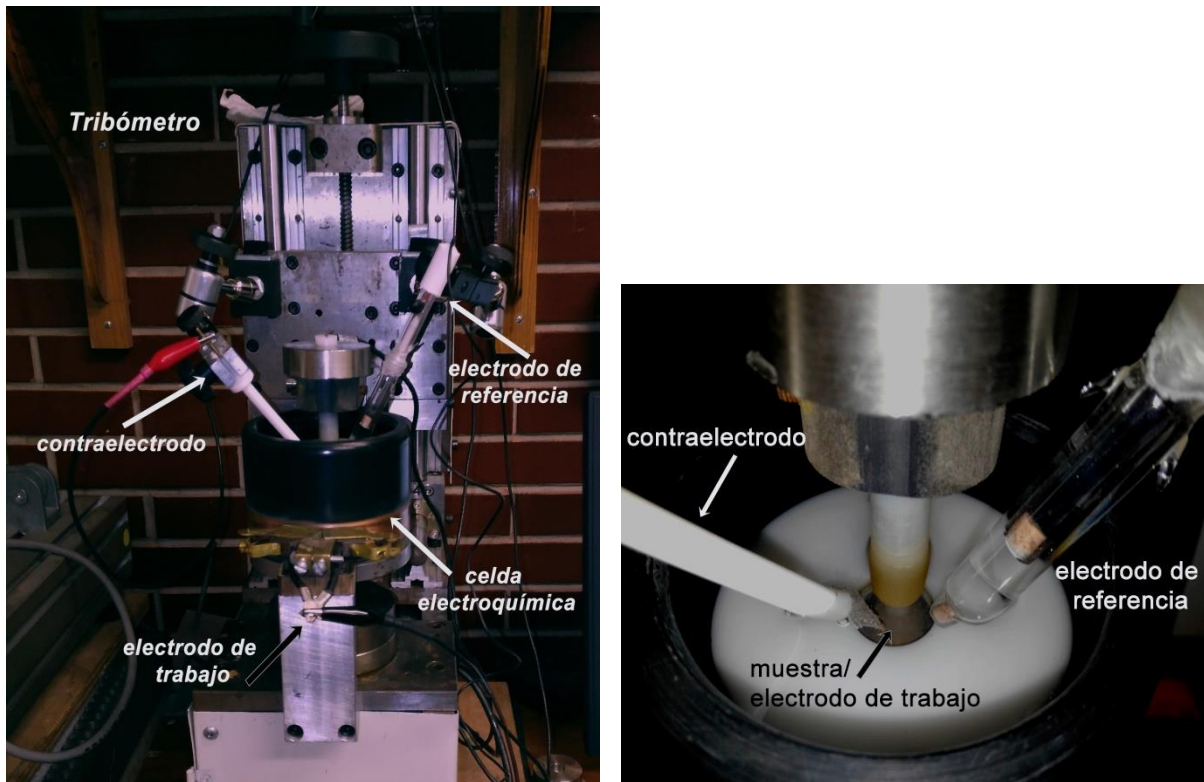


Figura 21. Tribómetro y celda adaptada para medición del potencial. a) Muestra el equipo completo de tribocorrosión, b) muestra el interior de la celda adaptada para medición electroquímica, contra electrodo, electrodo de referencia, y nuestra muestra (electrodo de trabajo) interactuando con el pin de alúmina.

### 3.7. Obtención de datos de huella de desgaste.

Para poder estimar la tasa de desgaste de los aceros con y sin recubrimiento, se realizaron mediciones de huella en perfilómetro mecánico DEKTAK. Una vez teniendo las muestras ensayadas con sus respectivos desgastes antes de medirlas se sometieron a limpiezas consecutivas en baño ultrasónico de 10 minutos con agua desionizada e isopropanol.

Teniendo los substratos limpios, a cada uno se le realizó 6 mediciones de huella de tribocorrosión, cinco mediciones sólo del surco de la huella y una de extremo a extremo de la huella completa (toda la circunferencia).

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas para el estudio de los recubrimientos de óxido de titanio y su evaluación ante la tribocorrosión.

### 4.1. Tasa de depósito de titanio.

Como ya se dijo en la parte experimental se realizaron recubrimientos de titanio sobre portaobjetos de vidrio a 5 y 10 minutos. Los resultados del espesor se muestran en la figura 22.

Los resultados de perfilometría en el vidrio revelaron que hay un gradiente de espesor, por lo que para calcular la tasa de depósito y el tiempo necesario para obtener un espesor de  $1\ \mu\text{m}$ , se ocupó el mínimo valor de espesor del recubrimiento sobre el vidrio, es decir, el dato medido en la orilla del vidrio.

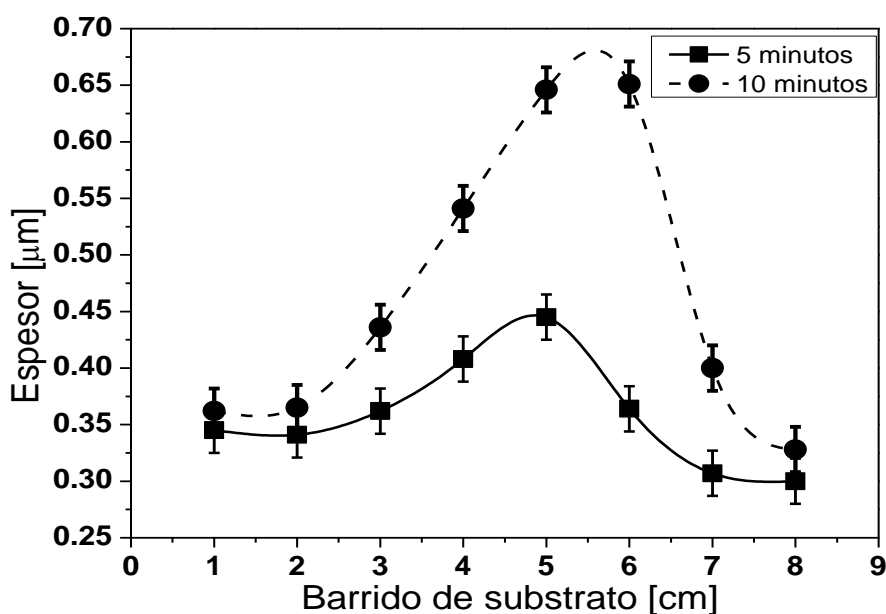


Figura 22. Mediciones de espesor de recubrimiento de Ti en perfilómetro para condiciones de trabajo.

Para el cálculo de la tasa de depósito se seleccionaron los valores a 8cm, para tomar como referencia, y se realizó un gráfico de espesor en función del tiempo donde se obtuvo la regresión lineal (figura 23). Para poder calcular el tiempo de depósito, a la ecuación obtenida se tomó como condición un espesor de  $1\ \mu\text{m}$ , pues es el espesor mínimo deseado.

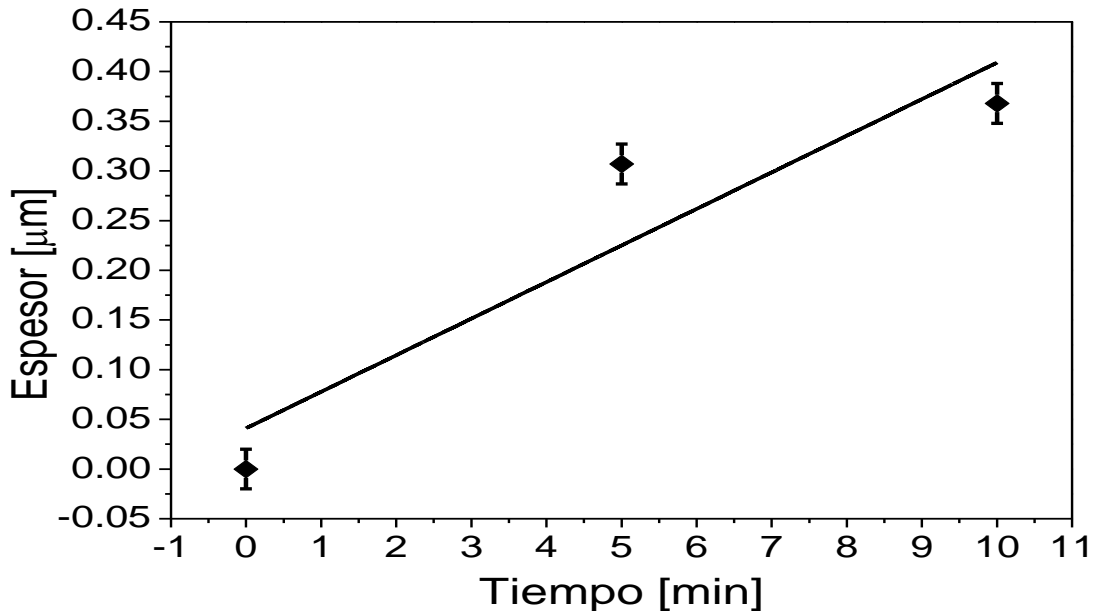


Figura 23. Espesores del recubrimiento de titanio en función del tiempo con regresión lineal para calcular tasa de depósito.

De la ecuación arrojada por el software Origin Pro se calculó el tiempo mínimo como se presenta a continuación

$$1\mu m = 0.0367x + 0.0411 \rightarrow x = \frac{1\mu m - 0.0411\mu m}{0.0367\mu m/min} = 26.13min$$

$$espesor = 0.0651 \frac{\mu m}{min} (26.13min) + 0.0398\mu m = 1.74 \mu m$$

Ya que el tiempo mínimo requerido de acuerdo con el cálculo es de poco más de 26 minutos se decidió tomar como tiempo 30 min para así asegurar el espesor mínimo deseado en todas las muestras.

#### 4.2. Espesor de los recubrimientos de Ti en acero.

Los espesores de los recubrimientos a 30 minutos en el acero se muestran en la tabla 4. Estos resultados muestran que todos los recubrimientos tienen un espesor mayor a 1 μm, y, que en los últimos substratos fue menor el espesor. La diferencia de los espesores se puede apreciar de forma gráfica en la figura 24, así mismo se aprecia una buena reproducibilidad en los experimentos de recubrimiento.

Tabla 3. Medición en perfilómetro de los recubrimientos de titanio sobre los substratos de acero.

lote	muestra	Espesor [μm]*
------	---------	---------------

	1	3.230 (0.085)
2	2	2.911 (0.072)
	3	1.079 (0.031)
3	1	3.032 (0.086)
	2	2.922 (0.072)
	3	1.279 (0.034)

\* Las incertidumbres mostradas en espesor corresponden a la incertidumbre estándar combinada.

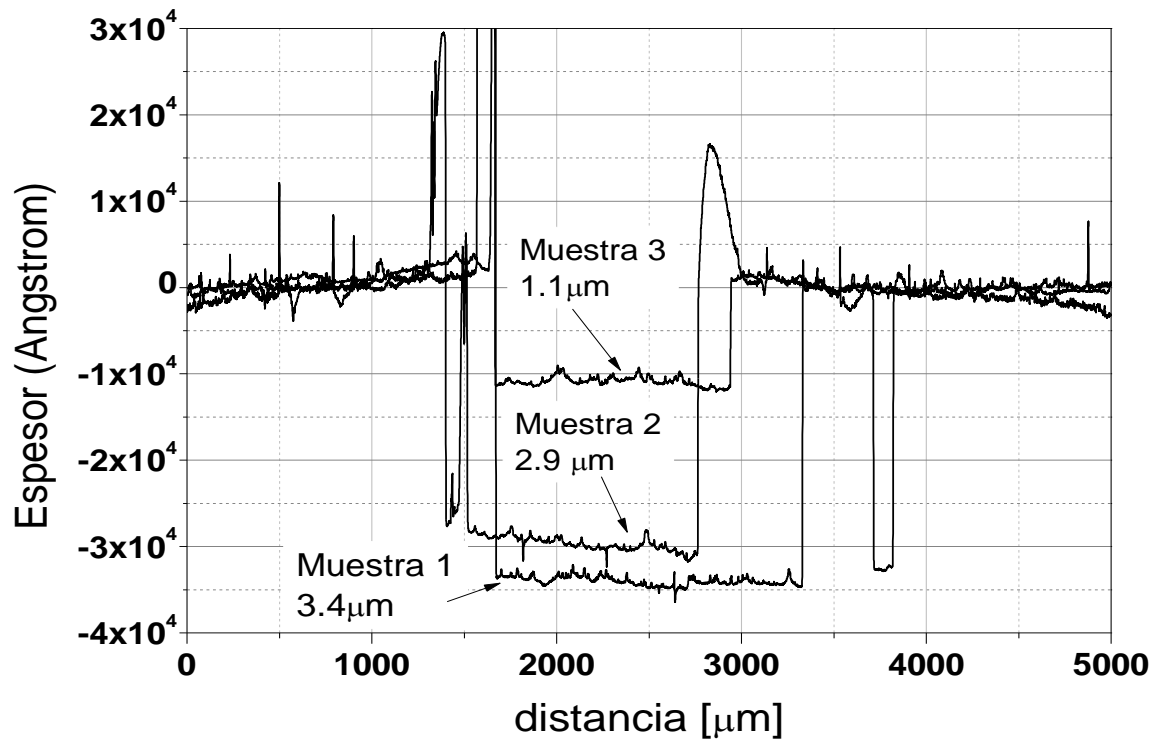


Figura 24. Perfilometría de los recubrimientos de Titanio sobre los sustratos de acero D2, recubrimientos a 30 min.

### 4.3. Caracterización estructural del recubrimiento con tratamiento térmico.

La estructura cristalina del recubrimiento de óxido de titanio fue estudiada mediante dos diferentes técnicas. Las técnicas utilizadas fueron Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Raman. Cada técnica complementó la otra para corroborar la estructura cristalina de las fases del óxido estudiado, tomando en cuenta que DRX analiza un área mayor que la espectroscopia Raman.

#### 4.3.1. Análisis de espectroscopia Raman

Comparando los espectros Raman de los recubrimientos después del tratamiento térmico a dos horas que se muestran en la figura 25, con datos encontrados en la literatura, figura 26, indica que la fase conseguida es de rutilo. Esto es debido a que los 2 picos alrededor de  $420\text{ cm}^{-1}$  y  $610\text{ cm}^{-1}$  son característicos del cambio de frecuencia ( $\Delta\nu$ ) y modo vibracional del rutilo.

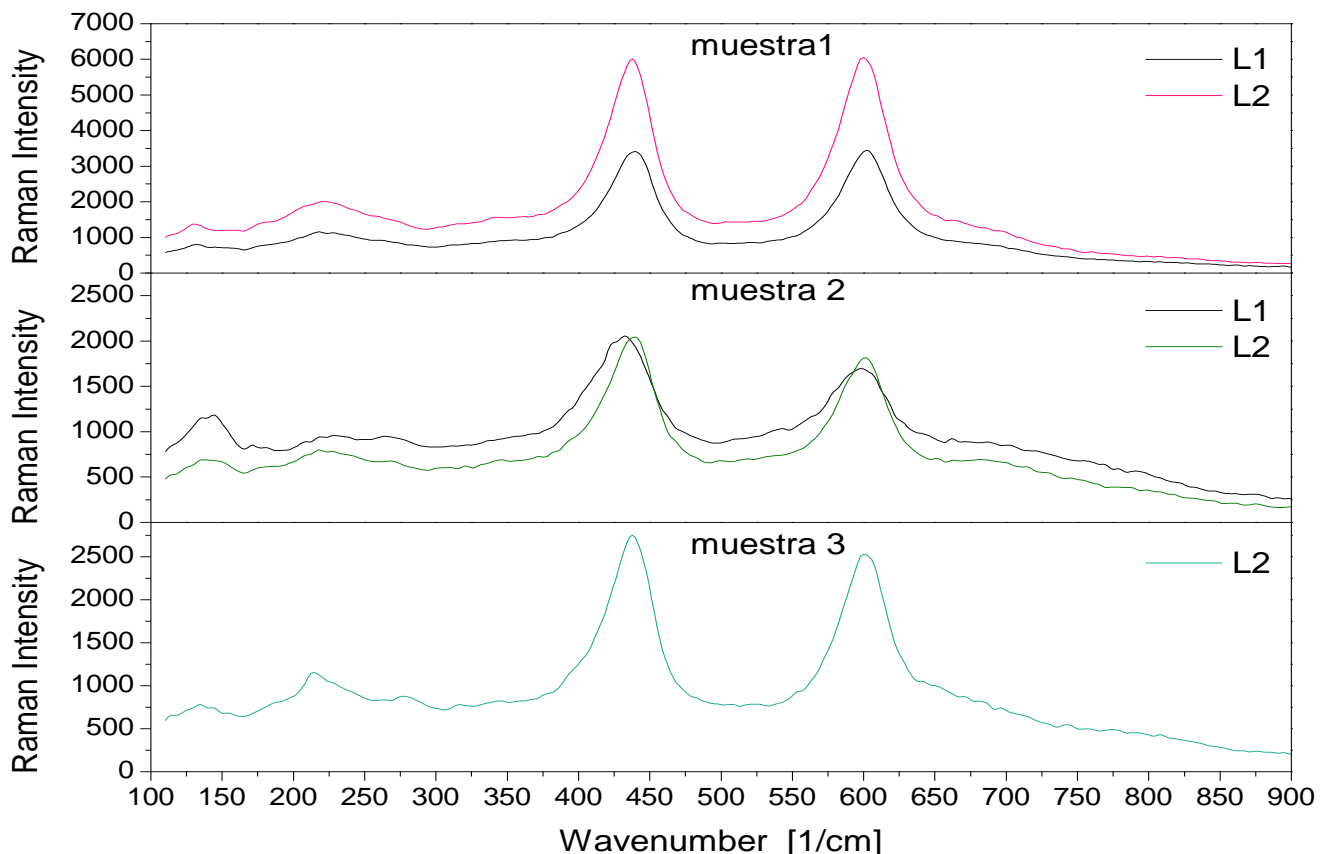


Figura 25. Espectros Raman de los recubrimientos después del tratamiento térmico, se muestran los espectros Raman representativos del lote 1 y lote 2.

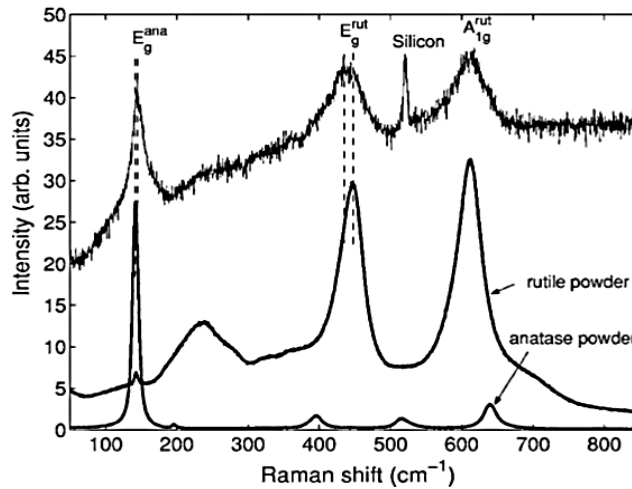


Figura 26. Espectroscopia Raman de las fases de óxido de titanio anatasa y rutilo. Grafico adquirida del artículo [51].

#### 4.3.2. Análisis DRX

En la figura 27 se muestra un difractograma típico de las muestras después de 2 horas de tratamiento térmico, en ellos se observó una mezcla de fases cristalinas de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) y titanato de hierro ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ).

La formación del titanato de hierro posiblemente se deba a la difusión entre el recubrimiento y el sustrato de acero, lo que quiere decir que, se puede encontrar cerca de la interfase recubrimiento-sustrato.

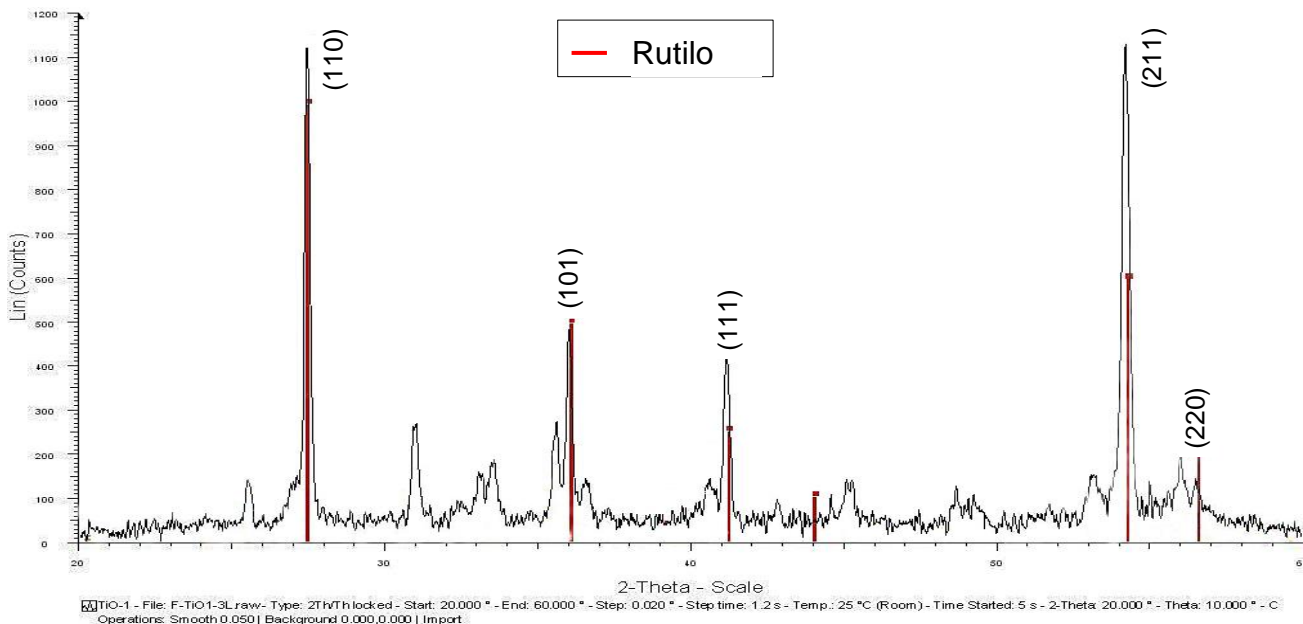


Figura 27. Difractograma del lote2 sustrato con recubrimiento, después del tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas. Difractograma referente a la fase Rutilo. Los demás picos corresponden a titanatos de hierro.



#### 4.4. Análisis morfológico en MEB y análisis químico con EDS.

Se realizó un análisis de la morfología del recubrimiento con microscopía electrónica de barrido (MEB), y un análisis puntual en Espectroscopia de Dispersión de Rayos X para obtener los porcentajes atómicos de la superficie y comparar con resultados de DRX.

También se hizo erosión con un haz de iones enfocados, FIB (focused ion beam), y a la zona erosionada se le realizó análisis químico mediante EDS para descartar la presencia de titanatos en la superficie y tener una idea de la difusión del sustrato en el recubrimiento y viceversa.

##### 4.4.1. Análisis de la superficie sin erosión FIB.

###### 4.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido

La importancia de este estudio es poder observar detalladamente y a gran aumento la microestructura de nuestros recubrimientos de dióxido de titanio, dichas microestructuras se muestran en las figuras 28. De ellas se observó que se tienen cúmulos de diferentes tamaños.

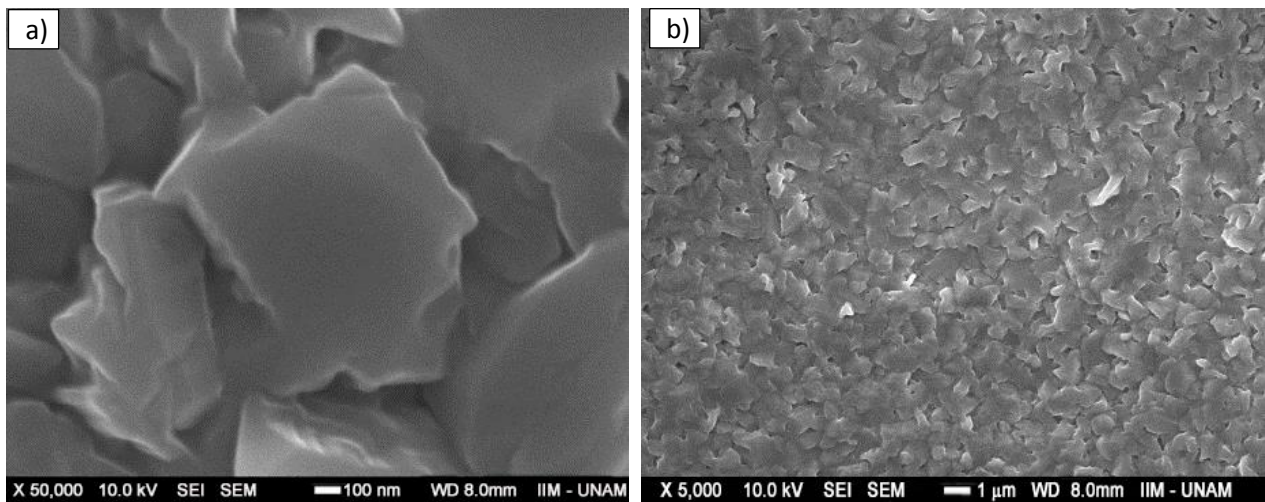


Figura 28. Morfología superficial de los cúmulos de  $TiO_2$  en electrones secundarios con retrodispersados. a) 50,000 aumentos, b) 5,000 aumentos.

###### 4.4.1.2. Microanálisis EDS

Los resultados del análisis de EDS en la superficie del recubrimiento se muestran en la tabla 6. Los resultados corroboran la presencia de titanio y oxígeno en la muestra, mientras que, la

presencia de hierro en los resultados puede deberse a la difusión de hierro a la superficie del recubrimiento.

Comparando con lo obtenido en DRX se corrobora que se obtiene dióxido de titanio fase rutilo.

*Tabla 4. Análisis de composición por EDS. Lote 1*

	<b>Elemento</b>	<b>%Peso</b>	<b>%Atómico</b>
<b>Disco1</b>	O K	38.76	66.28
	Ti K	45.71	26.10
	Fe L	15.54	7.62
	Total	100.00	
<b>Disco2</b>	O K	39.21	66.56
	Ti K	47.45	26.93
	Fe L	13.34	6.50
	Total	100.00	
<b>Disco3</b>	O K	31.79	61.64
	Ti K	5.18	3.35
	Fe L	63.03	35.01
	Total	100.00	

#### 4.4.2. Análisis de la superficie con erosión FIB.

##### 4.4.2.1. Erosión con FIB

Para poder analizar la película de dióxido de titanio a lo largo de todo su espesor se hizo erosión de la película hasta llegar al sustrato, en donde se puede observar la interfase entre el recubrimiento y el sustrato; así mismo, se analizó cualitativamente la difusión presente entre el hierro y el dióxido de titanio.

La figura 29 a) y figura 29 b) muestran la caja hecha con la erosión FIB y la medición en el equipo muestra un espesor de la película de dióxido de titanio de 3  $\mu\text{m}$ , cabe mencionar que el software que utiliza el equipo para medir el espesor toma en cuenta los grados de inclinación a los que se observa el recubrimiento.

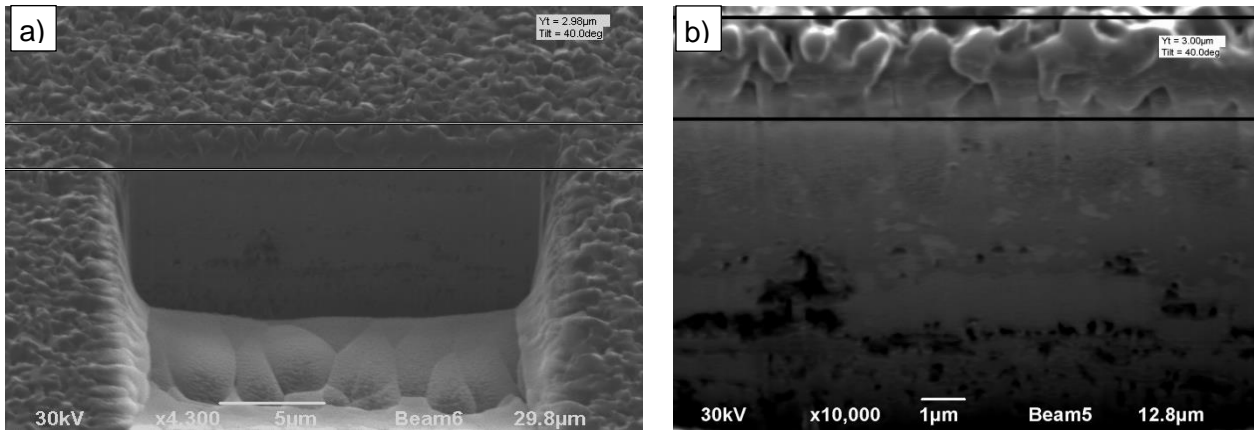


Figura 29. Mediciones del espesor con erosión en FIB visto a 40°, a) electrones secundarios a 4300 aumentos muestra un espesor de 2.98  $\mu\text{m}$ , b) vista en electrones secundarios a 10000 aumentos muestra un espesor de 3 $\mu\text{m}$ .

La figura 30 muestra un acercamiento de la cara transversal de la caja, en ella se alcanza a observar pequeñas marcas de difusión (como raíces que salen de los cúmulos del recubrimiento).

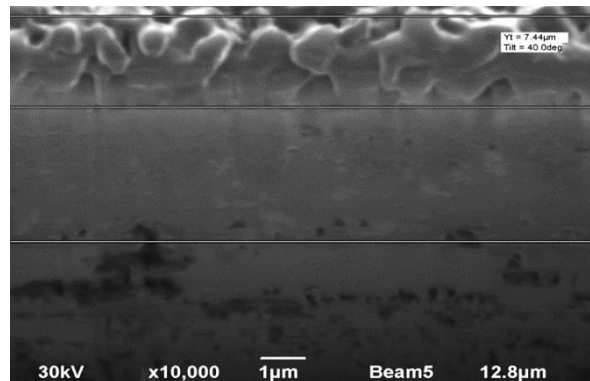


Figura 30. Acercamiento en la cara transversal del corte en FIB. Electrones secundarios a 10000 aumentos.

#### 4.4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Para poder observar con mejor detalle y analizar el recubrimiento con erosión, la muestra se observó mediante MEB con microanálisis EDS, las imágenes obtenidas se muestran en la figura 31. En la figura 31b se observa como las marcas de difusión (raíces), son casi del mismo tamaño que los cúmulos de cristales (alrededor de 3 micras cada uno); también se alcanza a observar un pequeño cambio en la tonalidad de la interface, entre el recubrimiento y sustrato, posiblemente este cambio en la tonalidad se deba a la presencia de titanatos de hierro.



Figura 31. Imágenes de MEB a) Imagen a 5,000 aumentos con señal de electrones secundarios, b) imagen tomada a 10,000 aumentos con señal de electrones secundarios.

#### 4.4.2.3. Espectroscopia de Dispersión de Rayos X.

Para corroborar la posible formación de titanatos de hierro, se hizo análisis químico por EDS en diferentes puntos.

Se hicieron mediciones EDS en la superficie del recubrimiento, en la interfase recubrimiento-substrato y en el substrato, tal como se muestra en la figura 32. Los resultados de los espectros se muestran en la tabla 5.

Analizando los porcentajes atómicos de cada espectro, en el primero se observa que en la superficie del recubrimiento hay poco hierro y mucho oxígeno y titanio; en los espectros 2 y 3 se tiene menos hierro y oxígeno, y mayoritariamente titanio. Estos resultados demuestran que la superficie del recubrimiento está compuesta en su mayoría por dióxido de titanio, y que en las últimas dos zonas donde se tomaron los espectros, podemos pensar que hay alta probabilidad de formación de titanatos, lo que comprueba los resultados de DRX.

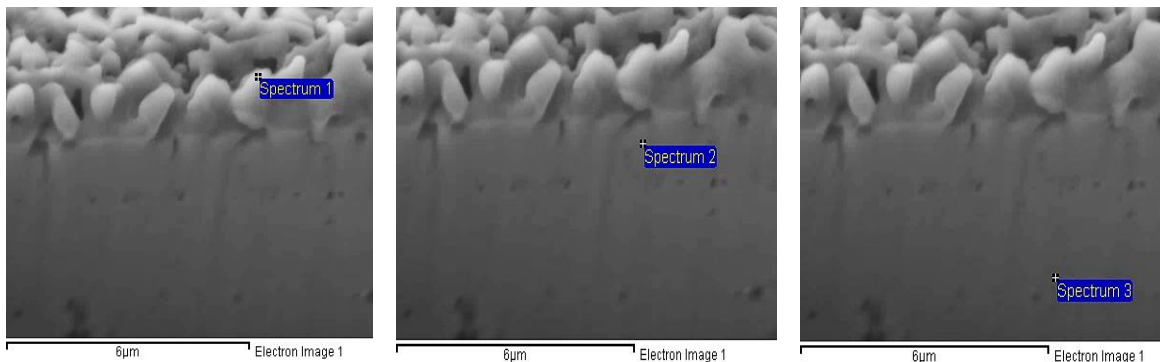


Figura 32. Zonas donde se tomaron los EDS, se muestran los puntos donde se analizaron espectros EDS.

Tabla 5. Espectros puntuales de composición en EDS sobre la caja hecha en FIB.

	Elemento	Espectro 1		Elemento	Espectro 2		Espectro 3	
		% Peso	%Atómico		%peso	%Atómico	%peso	%Atómico
Lote 3 substrato de acero	C K	0.64	1.51	O K	13.30	33.83	17.70	41.41
	O K	35.99	63.54	Ti K	42.31	35.94	42.53	33.24
	Ti K	40.70	24.0	Fe L	29.84	21.74	29.98	20.10
	Fe L	17.61	8.90	Ga L	14.55	8.49	9.79	5.26
	Ga L	5.06	2.05	Totals	100		100	
	Total	100						

Para poder descartar la presencia de titanatos en la superficie del recubrimiento y corroborar la difusión del titanio y del hierro, se hizo un EDS lineal con distancia de 10 micrómetros sobre la superficie transversal del corte como se observa en la figura 33. Estos resultados demuestran un tipo de perfil de concentraciones donde el oxígeno (línea verde) no tuvo mucha penetración después de haber oxidado el recubrimiento de titanio, el hierro (línea roja) muestra mayor concentración pasando la interfase recubrimiento-substrato, y el titanio (línea amarilla) muestra mayor concentración en el recubrimiento la cual disminuye después de pasar la interfase, es decir, disminuye en el acero.

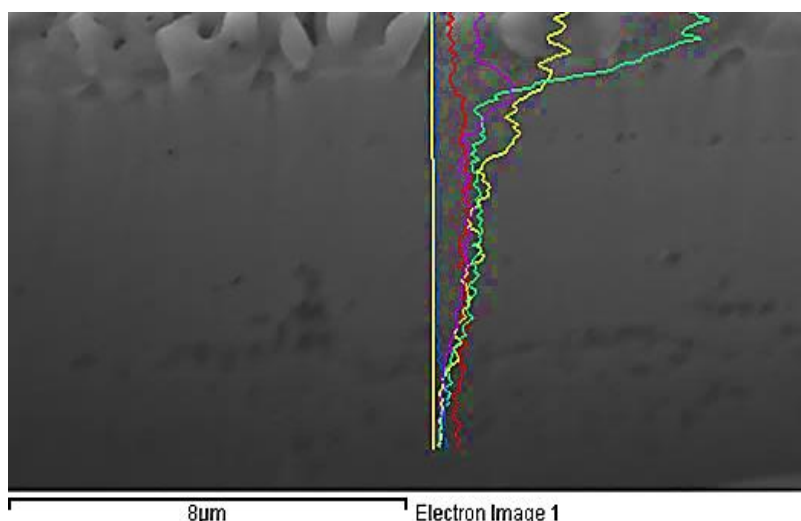
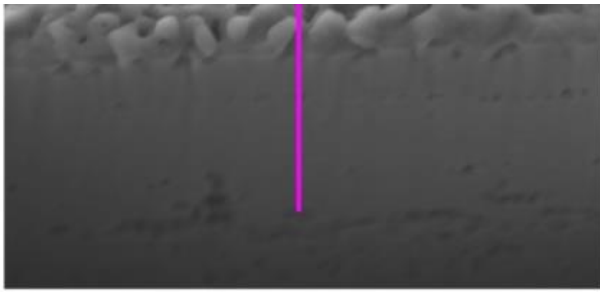
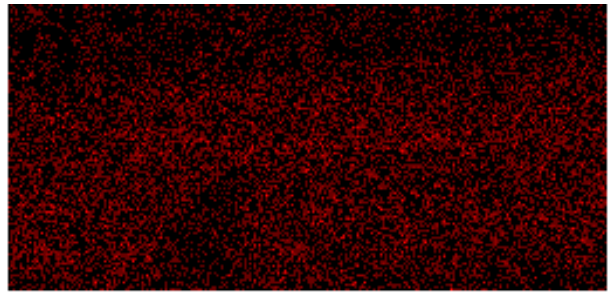


Figura 33. Barrido lineal de la concentración y distribución de elementos.

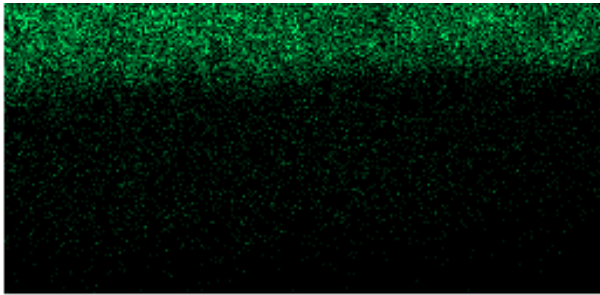
Otra forma de representar los resultados de EDS es la figura 34, en ella se observa que la parte superior del recubrimiento está compuesta en su mayoría por oxígeno y titanio, mientras que se va difundiendo en la muestra se va teniendo hierro y titanio. Con estos resultados podemos decir que el hierro no tuvo gran difusión en el titanio, pero el titanio en el hierro sí, también aseguramos que la superficie de nuestro recubrimiento se compone por dióxido de titanio y los titanatos se encuentran cerca de la interfase recubrimiento-substrato.



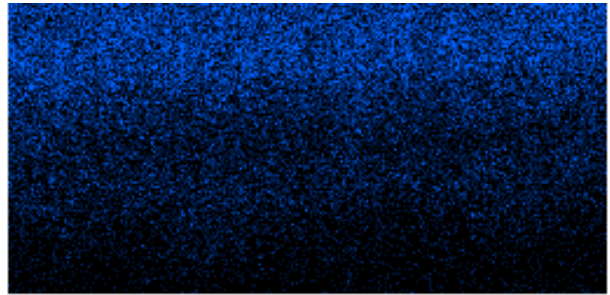
Electron Image 1



Fe Ka1



O Ka1



Ti Ka1

*Figura 34. Barrido lineal de la distribución de elementos en EDS.*

#### 4.5. Comportamiento frente a la tribocorrosión.

Después de medir la estructura, morfología y composición de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ , se realizó la caracterización de tribocorrosión usando el equipo de pin-on-disc. Dichas mediciones se realizaron a temperatura ambiente, con dos cargas 1.8N y 2.3N, y en una solución de agua de mar artificial.

De estos ensayos se estudiaron los dos aspectos; el desgaste tribológico y la corrosión. Para las mediciones de la corrosión se estudió el potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ), y de la tribología los fenómenos de fricción (CoF) y desgaste.

##### 4.5.1. Curvas de potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) contra tiempo

Las curvas de potencial a circuito abierto medidas durante los ensayos de tribocorrosión a 2.3 N y 1.8 N se muestran en las figuras 35 y 36, respectivamente. Para ambas cargas se observó que al iniciar el desgaste, el acero D2 sin recubrimiento, tuvo un salto anódico de potencial de alrededor de 10 mV, mientras que el acero D2 con recubrimiento mostró un salto anódico de 12 y 4 mV para las cargas 2.3 y 1.8 N, respectivamente. Estos resultados indicaron que para una carga de 1.8 N el acero con recubrimiento fue menos susceptible a la corrosión. También, para el acero recubierto se observaron dos saltos después de iniciar el desgaste; para la carga de 1.8 N los saltos anódicos fueron menos abruptos. Este resultado podría atribuirse a la duración del recubrimiento en la superficie de la muestra. La existencia de los saltos en el desgaste, se debieron al acoplamiento del electrodo con el recubrimiento desgastado (primer salto), y al acoplamiento con el substrato (segundo salto).

Como se observó en las figuras 35 y 36 el  $E_{CA}$  al finalizar el desgaste no regresó al potencial inicial, la diferencia fue que el  $E_{CA}$  en el acero sin recubrimiento subió y para los aceros con recubrimiento descendió. Esto significa que el acero sin recubrimiento se volvió a pasivar, mientras que el acero con recubrimiento siguió corroyéndose. Esto podría ser debido a la diferencia de potencial de las dos zonas (zona con recubrimiento protector y zona con huella de desgaste en contacto con el substrato).

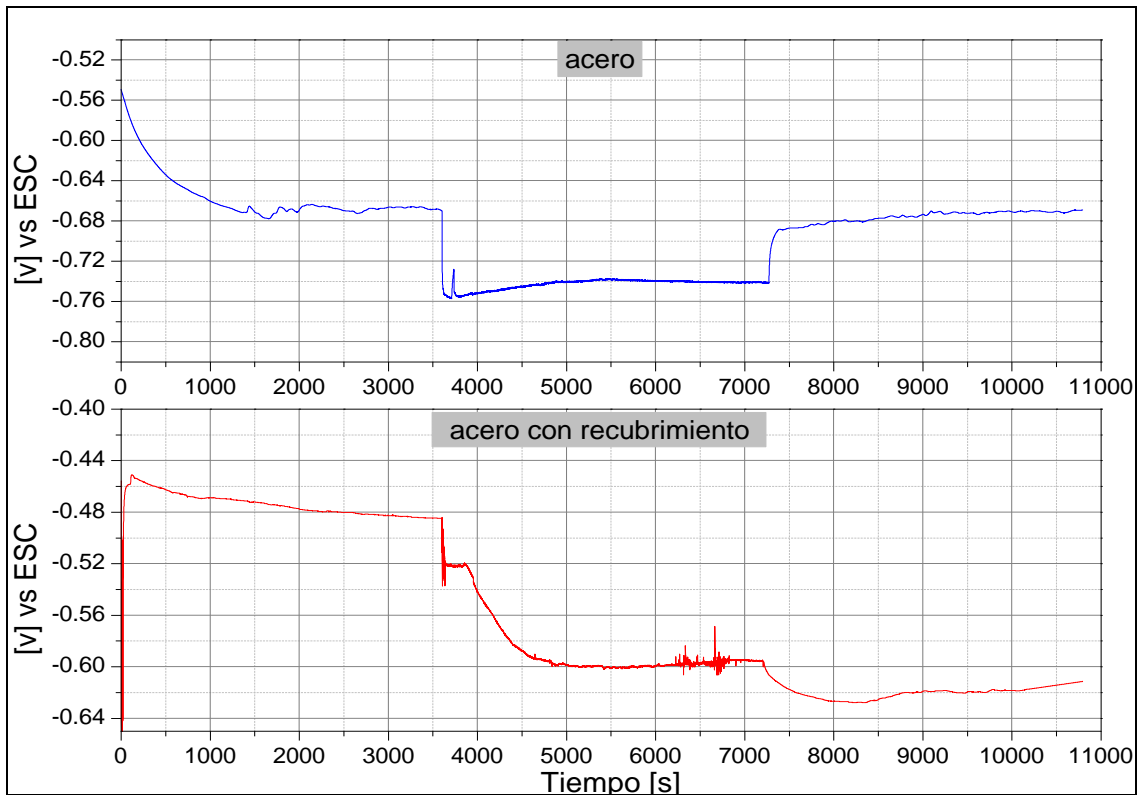


Figura 35. Medición del potencial a circuito abierto del acero y del acero con recubrimiento de óxido de titanio, carga del ensayo de tribocorrosión 2.3N.

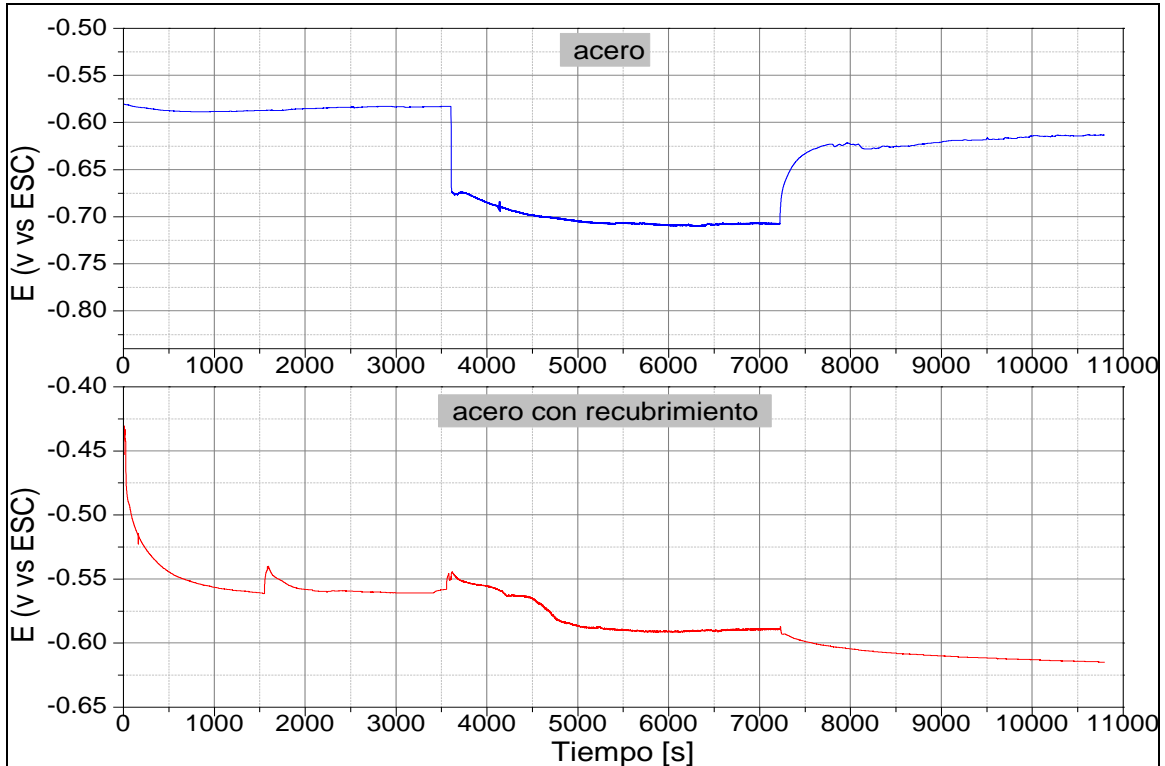


Figura 36. Medición del potencial a circuito abierto del acero y del acero con recubrimiento de óxido de titanio, carga del ensayo de tribocorrosión 1.8N.



#### 4.5.2. Coeficientes de fricción (CoF).

Los resultados de la medición del coeficiente de fricción, con un “pin” de alúmina, durante la tribocorrosión del acero con y sin recubrimiento a cargas de 2.3 N y 1.8 N se muestran en la figura 37. En dicha figura, se observó que el CoF del acero a una carga de 2.3 N se mantuvo homogéneo en un intervalo de 0.30 y los aceros con recubrimiento después de 29 minutos presentó un CoF de alrededor de 0.57. Los CoF a una carga de 1.8N, para el acero sin recubrimiento se estabilizó en un intervalo de 0.28, mientras que para el acero con recubrimiento lo hizo después de 23 minutos en un valor de 0.48.

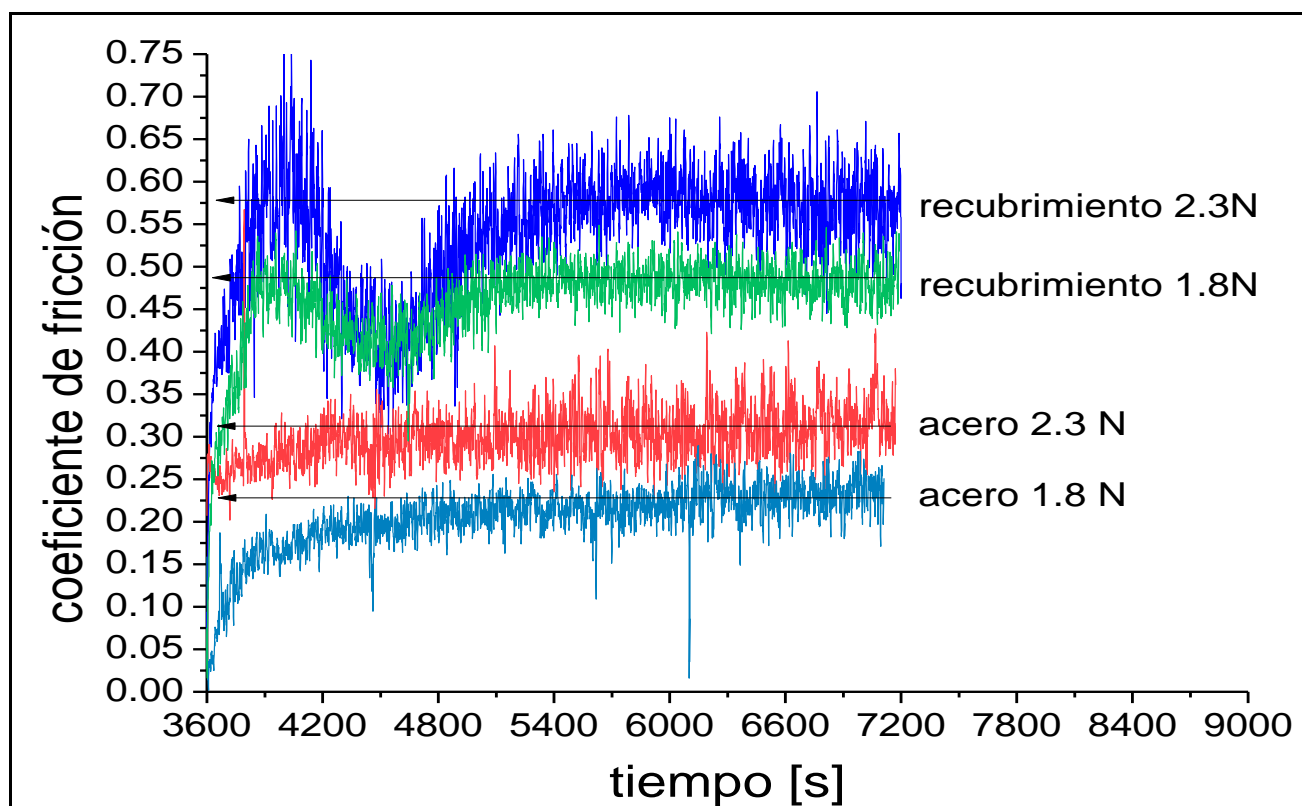


Figura 37. Coeficientes de fricción de las muestras de acero con y sin recubrimiento de  $TiO_2$  a 2.3N y 1.8 N.

En el gráfico 38 se compararon los CoF a diferentes cargas aplicadas, y se puede ver que al aumentar la carga (fuerza normal), el coeficiente de fricción aumentó. También se encontró que para los aceros recubiertos el CoF aumentó de forma lineal, mientras que para los aceros sin recubrimiento el aumento fue sub-lineal.

Considerando el proceso tribológico se puede entender que a mayor fricción hay mayor desgaste; por tanto, los resultados del CoF de ambas cargas, figura 38, se determina que hubo mayor desgaste de las muestras de acero con recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ .

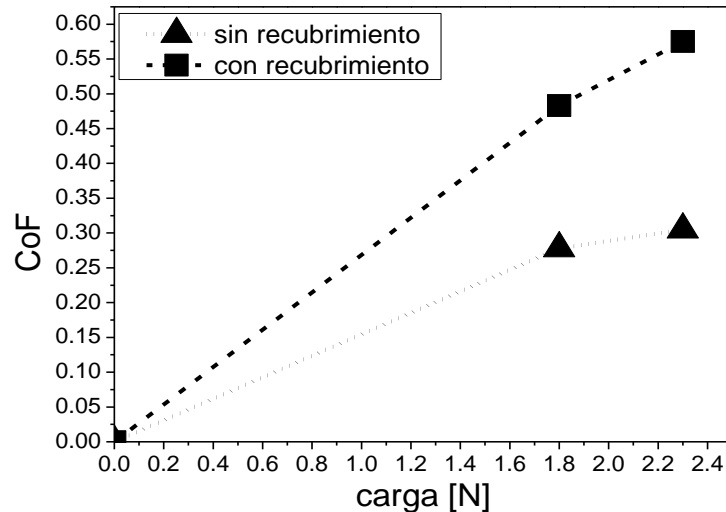


Figura 38. Variación del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada.

#### 4.5.3. Medición de huellas de desgaste

Para poder cuantificar el desgaste, fue necesario hacer mediciones de las dimensiones de las huellas de desgaste por medio de perfilometría. Tales mediciones aportaron información acerca de las dimensiones y la morfología superficial de la huella de desgaste, lo que nos permitió inferir el tipo de mecanismo de desgaste y la respuesta del material.

En las figuras 39 y 40 se muestran los perfiles de las superficies de las muestras de acero sin recubrimiento a una carga 2.3 N y 1.8 N, respectivamente. En ellos se observó que hay un mecanismo de deslizamiento sin presencia de terceros cuerpos, por lo tanto, para ambas cargas el tipo de desgaste fue suave por deslizamiento [5, 52, 53], asistido por una posible deformación plástica y/o acumulación de material en las orillas.

En las mediciones superficiales de las muestras de acero recubierto se encontró que el recubrimiento actuó como abrasivo. Se observaron marcas sobre la huella, es decir, a lo largo de la huella había pequeñas rayas, lo que comprobó que hubo formación de debris y parte de éste se acumuló en la huella funcionando como abrasivo, figuras 41 y 42. Consecuentemente, el desgaste de las muestras de acero con recubrimiento fue severo por deslizamiento (abrasión-corrosión) con presencia de terceros cuerpos.

Analizando dichos resultados se encontró que para los aceros con recubrimiento el pin de alúmina tuvo mayor penetración, es decir, el material que sufrió mayor desgaste fue el acero con recubrimiento.

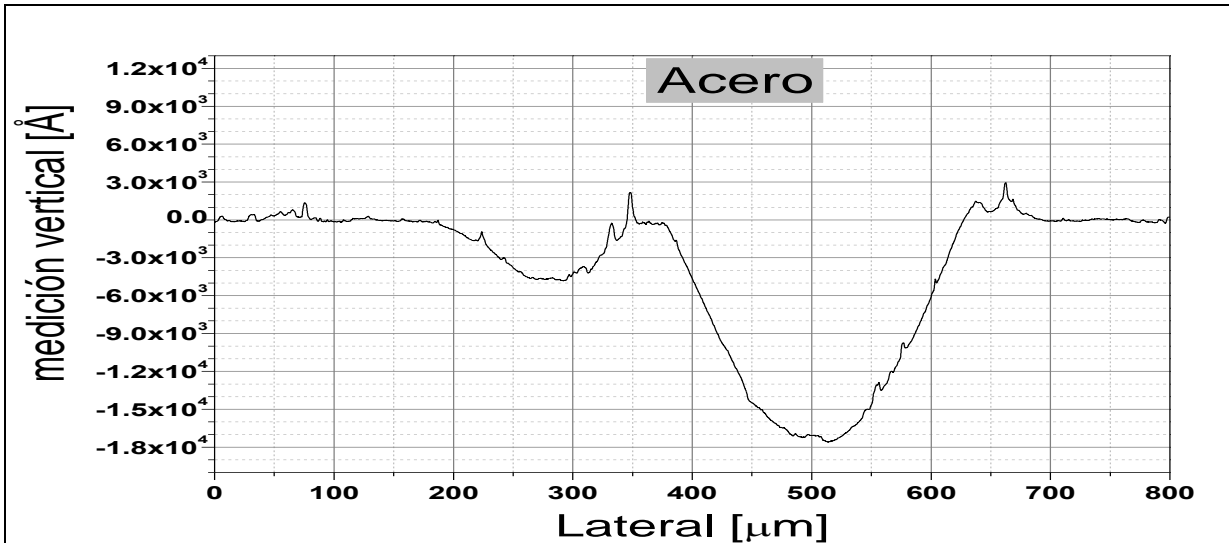


Figura 39. Medición de la huella de desgaste en acero D2 con carga de 2.3N. Medición hecha en perfilómetro mecánico.

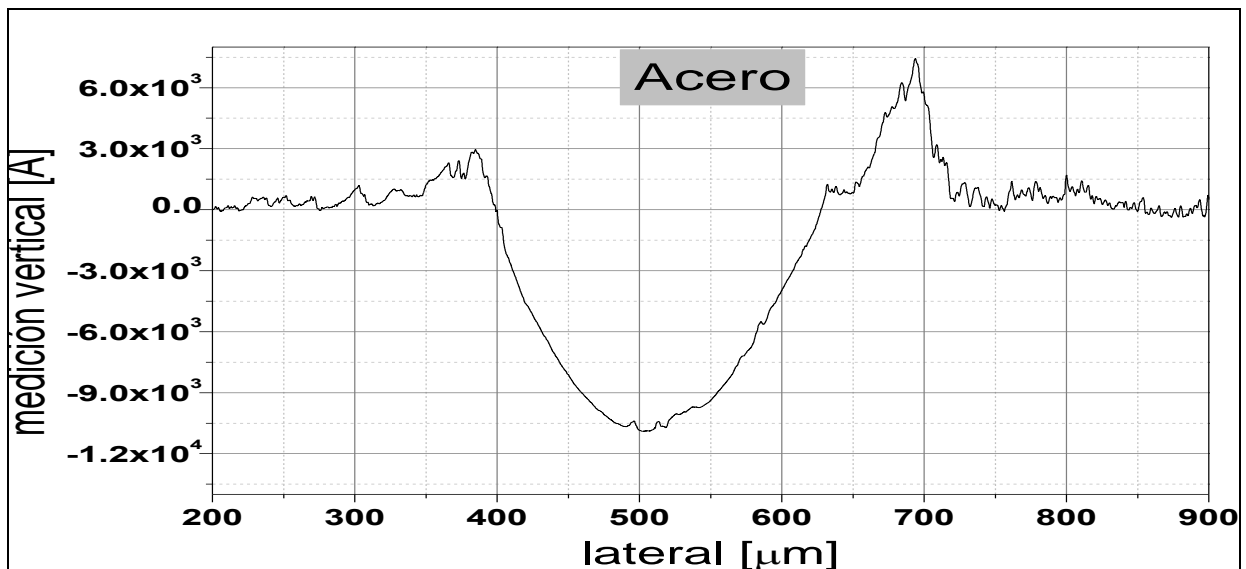


Figura 40. Medición de la huella de desgaste en acero D2 con carga de 1.8N. Medición hecha en perfilómetro mecánico.

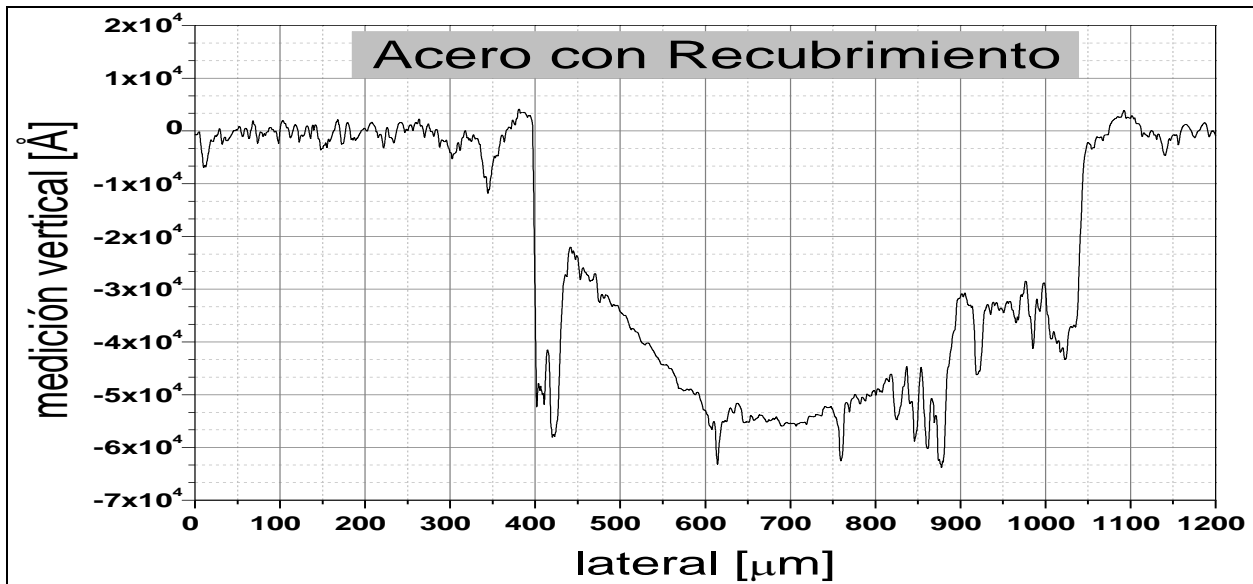


Figura 41. Medición de la huella de desgaste en acero D2 con recubrimiento con carga de 2.3N. Medición hecha en perfilómetro mecánico.

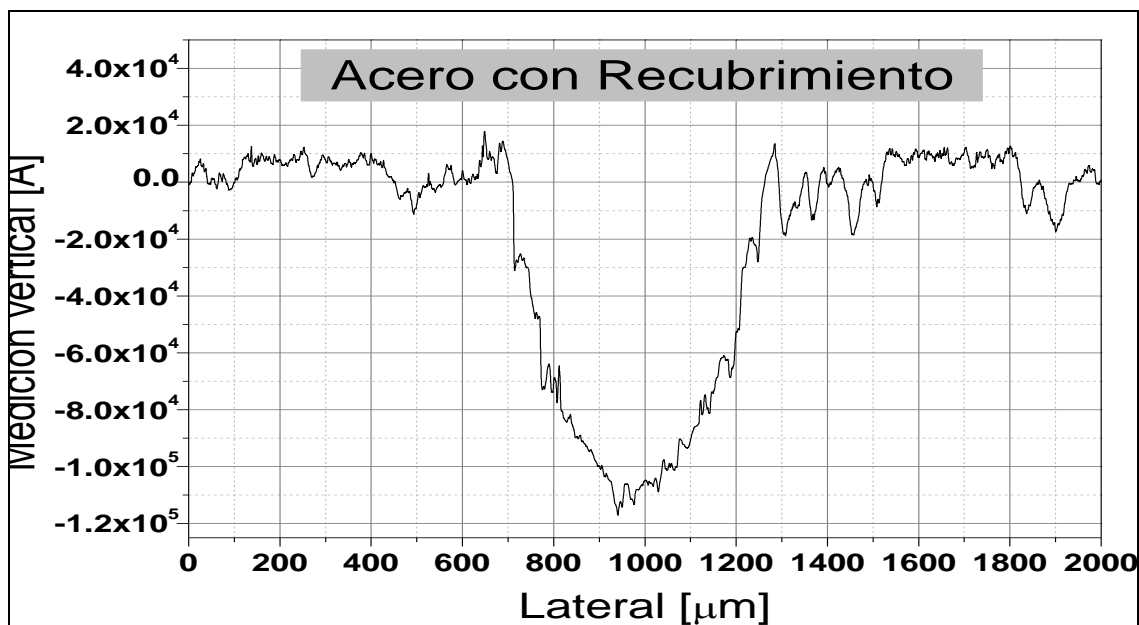


Figura 42. Medición de la huella de desgaste en acero D2 con recubrimiento con carga de 1.8N. Medición hecha en perfilómetro mecánico.

Para calcular el volumen de desgaste se utilizó la norma ASTM G99. La tabla 6 muestra la ecuación para calcular el volumen perdido y su intervalo de aplicación, tomando en cuenta la penetración del pin de alúmina. Considerando que el radio del pin fue de 32 mm y lo máximo que se penetró era 0.011 mm, la aplicación de la ecuación fue aceptable.

Tabla 6. Ecuación para el cálculo del volumen perdido de un ensayo tribológico en pin-on-disk, norma ASTM G99. [54].

Ecuación	intervalo de aplicación	Consideración
$V [mm^3] = \frac{\pi (R) (d)^3}{6 (r)} \quad (4.1)$	$\frac{P}{r} < 0.3$	No hay desgaste significativo del pin

Donde:

R= radio medio de la huella de desgaste [mm]

P = profundidad de huella de desgaste [mm]

d= ancho de la huella de desgaste [mm]

r= radio de la esfera [mm]

Con los valores del volumen perdido se obtuvo la tasa de desgaste para las muestras de acero con y sin recubrimiento, con esto fue posible hacer una estimación de qué tan viable fue usar el recubrimiento. La tasa de desgaste que se calculó con la siguiente formula [7]:

$$K = \frac{V}{W x} \quad (4.2)$$

Donde  $V$  es el volumen medido en  $mm^3$ ,  $W$  es la carga aplicada en N y  $x$  la distancia total del experimento de desgaste. Para obtener la distancia total, se usó el radio total de la huella “R”, las revoluciones por minuto (150 rpm) y el tiempo.

En la tabla 8 se muestran los resultados de la tasa de desgaste de las muestras con y sin el recubrimiento de óxido de titanio para las diferentes cargas.

La tasa de desgaste para las muestras recubiertas fue mayor que sin recubrimiento, y esto concuerda con los resultados del coeficiente de fricción y mediciones de perfilometría mostrados anteriormente. El escombros del recubrimiento de  $TiO_2$  actuó como abrasivo y como consecuencia, hubo mayor desgaste. En la figura 43 se muestra el pin después de un ensayo de tribocorrosión del acero recubierto, en ella se observó que el pin tiene rastros de productos del desgaste y/o corrosión.

Tabla 7. Volumen y tasa de desgaste después del ensayo de tribocorrosión a diferentes cargas para muestras de acero con y sin recubrimiento de TiO<sub>2</sub>.

Carga	Muestra	V [mm <sup>3</sup> /hr]*	Tasa de desgaste [mm <sup>3</sup> /N mm]*
2.3N	acero	2.402E-03 (5.54E-05)	5.713E-09 (5.15E-10)
	recubrimiento	7.768E-02 (1.75E-04)	1.945E-07 (5.15E-09)
1.8N	acero	2.049E-03 (9.40E-05)	5.137E-09 (2.73E-10)
	recubrimiento	4.512E-02 (1.92E-04)	1.441E-07 (1.03E-08)

\* La tabla 7 muestra incertidumbre estándar tipo A, para cada valor estimado del cálculo.



Figura 43. Fotografías del pin después del ensayo de tribocorrosión del acero con recubrimiento. Se muestran rastros de recubrimiento adheridos al pin de alúmina.

#### 4.5.4. Curvas de polarización.

Para conocer si existió un cambio en la resistencia a corrosión del acero recubierto con dióxido de titanio se realizaron curvas de polarización. En este estudio se compararon curvas de polarización de muestras recubiertas antes y después del ensayo de tribocorrosión, y del acero sin recubrir. Los resultados se muestran en la figura 44.

Comparando las densidades de corriente de corrosión (tabla 8) obtenidas de las curvas de polarización, se puede concluir que el acero sin recubrimiento tiende a sufrir mayor corrosión, ya que la curva de polarización del acero recubierto después de la prueba de tribocorrosión, presentó una tendencia de menor velocidad de corrosión, aunque con un similar potencial de corrosión.

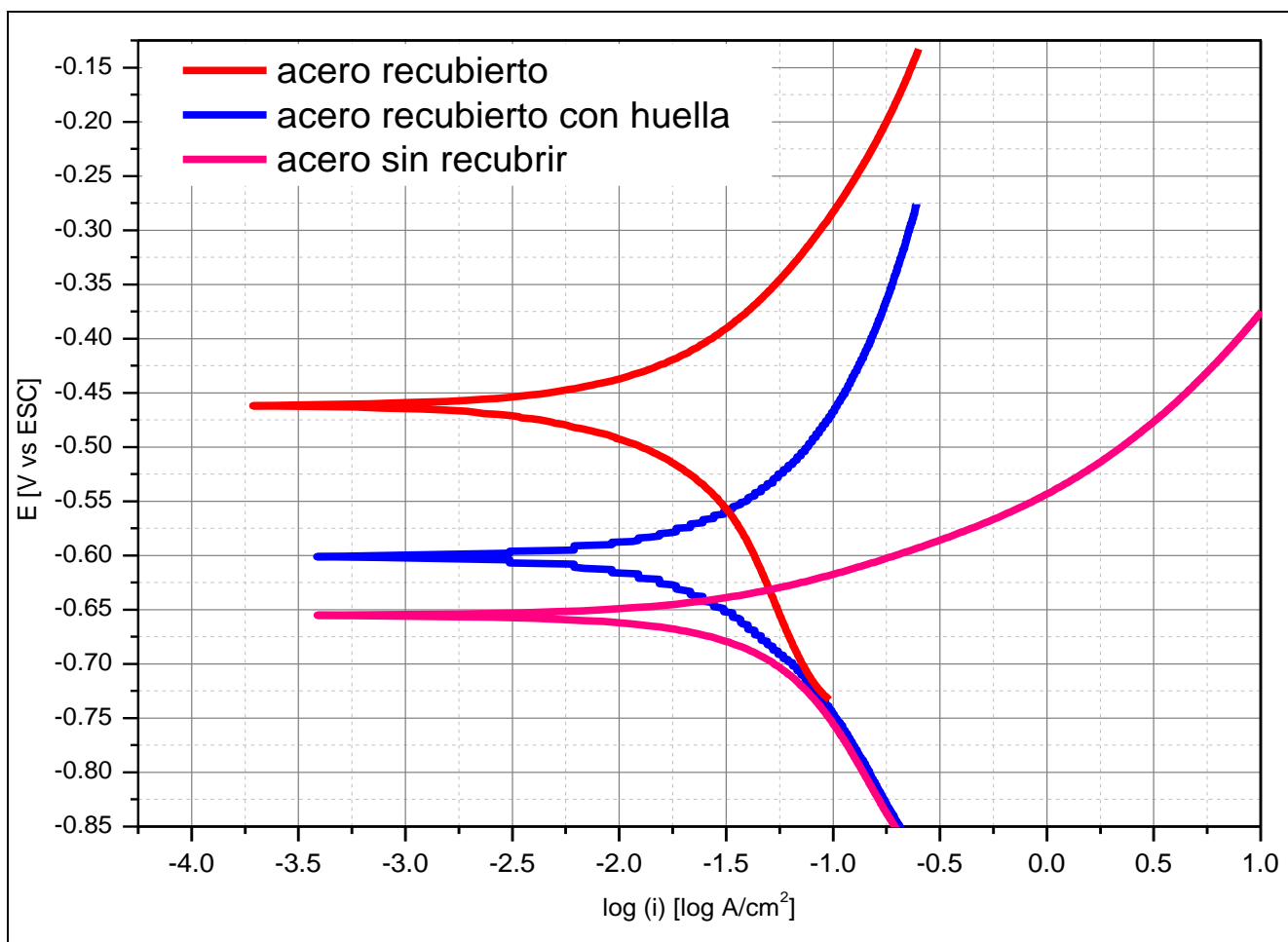


Figura 44. Curvas de polarización de acero sin recubrir (rosa), acero con recubrimiento (roja), y acero con recubrimiento y huellas de desgaste (azul).

Tabla 8. Densidades de corriente de corrosión.

Material	Log (i)	$I_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]
Acero recubierto	<b>-1.572</b>	<b>0.0268</b>
Acero recubierto con huella	<b>-1.140</b>	<b>0.0724</b>
Acero sin recubrir	<b>-0.413</b>	<b>0.3864</b>

## Capítulo 5. Conclusiones.

A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas de este trabajo, referentes a los recubrimientos de titanio, caracterización del recubrimiento en acero D2 después del tratamiento térmico, y comportamiento ante la tribocorrosión.

- Las ventajas de la técnica sputtering con magnetrón es de poder obtener recubrimientos homogéneos, poder controlar el espesor del depósito y poder obtener un recubrimiento con una alta pureza. Gracias a estos aspectos en un tiempo de 30 minutos de depósito se lograron obtener recubrimientos de titanio puro sobre sustratos de acero con una superficie homogénea y de un espesor de 1  $\mu\text{m}$ .
- Se caracterizó el recubrimiento por EDS, espectroscopia Raman y DRX para conocer la composición y estructura después de la oxidación del recubrimiento usando un tratamiento térmico a 800°C durante dos horas. Los resultados indicaron que las películas fueron de dióxido de titanio con trazas de hierro con una estructura cristalina mayoritaria de la fase rutilo.
- Para conocer el espesor del recubrimiento oxidado, se hizo una erosión con FIB y se analizó mediante SEM y EDS, los resultados mostraron que el tratamiento térmico a dos horas logró oxidar hasta 3  $\mu\text{m}$  del recubrimiento de titanio; así también, promovió la difusión de hierro en la interfaz recubrimiento-sustrato.
- El análisis de las mediciones del coeficiente de fricción mostró que éste fue mayor para el acero recubierto en comparación al acero D2 sin recubrimiento, por tanto, se concluye que el recubrimiento no funcionó como lubricante a temperatura ambiente. Así mismo, se encontró que el CoF era dependiente de la carga, pues al aumentar la carga el CoF también aumentó.
- El análisis de las huellas de desgaste reveló que el acero con recubrimiento sufrió un desgaste abrasivo con mayor tasa de desgaste, a diferencia del acero sin recubrimiento que padeció de un desgaste suave y menor tasa de desgaste. Con esto se concluye que hubo mayor desgaste en los aceros recubiertos debido al efecto abrasivo del recubrimiento.



- Los resultados termodinámicos de la medición de potencial a circuito abierto indican qué tanta corrosión había durante el desgaste, y estos resultados mostraron que el recubrimiento mejoró poco la resistencia a la corrosión.
- Las curvas de polarización demostraron qué tanta corrosión había después del desgaste, los resultados indicaron que el acero con huella de desgaste tuvo una baja protección contra de la corrosión, a comparación del substrato con recubrimiento y sin huella de desgaste.
- Con los resultados de los ensayos de tribocorrosión se concluye que los recubrimientos de dióxido de titanio no mejoran las propiedades ante la tribocorrosión; pues los recubrimientos obtenidos por el método usado, tienen una mala respuesta tribológica y poca respuesta ante la corrosión.

## Referencias bibliográficas.

1. Espasandin, C.P., *Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica: Películas Delgadas Amorfas de TbFe y Multicapas de Ni/Co*, in *DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES*. 1995, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID: MADRID, ESPAÑA. p. 136.
2. P.J. Kelly, R.D.A., *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Surface Engineering, surface instrumentation & vacuum technology, 2000. 56: p. 13.
3. D. K. Maurya, A.S.a.K.A., *Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview*. coatings, 2014. 4(Electron Science Research Institute, Edith Cowan University, Australia): p. 15.
4. Rodríguez., M.e.I.F.D.d.C., *TRIBOLOGÍA: FRICCIÓN, DESGASTE Y LUBRICACIÓN*. 2007, UNAM FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN: CUAUTITLÁN IZCALLI p. 27.
5. López, Ó.L., *Estudio tribológico de fricción y desgaste de capas de aleación NiP*, in *Enginyeria de materials*. 2008, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona: Cataluña, Barcelona p. 65.
6. Raymond A. Serway, J.W.J., Jr., *Física para ciencias e ingeniería*. 7 edición ed. Vol. 1. 2008, Santa Fe, D.F., México Cengage Learning.
7. Botero, M.A.G., *CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS*, in *DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA*. 2005, Universitat de Barcelona: Barcelona. p. 63.
8. Faghihi, S., D. Li, and J.A. Szpunar, *Tribocorrosion behaviour of nanostructured titanium substrates processed by high pressure torsion*. Nanotechnology, 2010. 21(48): p. 485703.
9. Shih, D., *Tribocorrosion: Material Behavior Under Combined Conditions of Corrosion and Mechanical Loading*, in *Corrosion Resistance*. 2012, InTech. p. 472.
10. A. Neville, C.W., *Erosion–corrosion of engineering steels—Can it be managed by use of chemicals?* ELSEVIER, 2009. 267(Wear ): p. 8.
11. Frutos Rozas, A.d., M.d.I.Á. Arenas Vara, and J.J.d. Damborenea, *Tribocorrosión de materiales metálicos modificados superficialmente mediante técnicas de vacío*. 2010: 2010. p. 203 p.
12. D. Landolt, S.M., M. Stemp, *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*. elsevier, 2001. 46 p. 17.
13. DIMAH, M.K., *ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA TRIBOCORROSIÓN DE ALEACIONES BIOMEDICAS DE TITANIO EN ELECTROLITOS QUE SIMULAN EL SUERO*

*HUMANO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*. 2012, Universitat Politecnica de Valencia. p. 96.

14. M. Stemp, S.M., D. Landolt, *The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control*. Corrosion Science, 2002. 45: p. 15.
15. I M Hutchings, E.A., Sevenoaks, Kent, *TRIBOLOGY: FRICTION AND WEAR OF ENGINEERING MATERIALS*. Journal of Mechanical Engineering Science, 1992. part C: p. 1.
16. Landolt, D.M., Stefano, *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. Woodhead publishing in materials. 2011, Oxford: Woodhead. xxi, 554 s.
17. P. Ponthiaux, F.W., D. Drees, J.P. Celis, *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*. Elsevier B.V., 2004. Wear 256: p. 9.
18. Azzi, M. and J.A. Szpunar, *Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials*. Biomol Eng, 2007. 24(5): p. 443-6.
19. Kuiry, S., *Evaluation of Wear-Corrosion Synergy Through Tribocorrosion Studies*. Bruker Nano Surfaces Division, 2012.
20. Adam, J.S., *Tribocorrosion of Diamond Like Carbon (DLC) coatings for biomedical applications*, in *Department of Engineering Design and Materials*. July 2015, Norwegian University of Science and Technology: Trondheim, Noruega. p. 80.
21. Rojas, R.J.M., *propiedades tribológicas de películas de NbN-Bi*, in *Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad*. 2013, Universidad Nacional Autónoma de México: Instituto de Investigacion en Materiales. p. 80.
22. J.M. Guilermany, M.T., S. Dosta y J.R. Miguel, *Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos*. REVISTA DE METALURGIA, 2008. 44 (4): p. 9.
23. A.G. Zelinsky, B.Y.P., O.A. Yurjev, *Open circuit potential transients and electrochemical quartz crystal microgravimetry measurements of dissolution of copper in acidic sulfate solutions*. Corrosion Science 2004. 46: p. 11.
24. Robert G. Kelly, J.R.S., David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. 2003, New York, USA.: Marcel Dekker, Inc. 427.
25. Rana Afif Majed Anaee, M.H.A., *Tribocorrosion* in *Advances in Tribology*. 2016, InTech.
26. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. 2001: Elsevier Science.

27. *Dektak 150 Stylus Surface Profiler Operation Manual*
28. Amirzada, M., *Optimization in the Technological Steps for the Fabrication of Large Area Micromirror Arrays*. 2014.
29. Brundle, C.R., *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. 1992, Boston [u.a.]: Butterworth-Heinemann [u.a.].
30. Goldstein, J.I., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* 3° ed. 2003, New York, EUA: Kluwer Academic. 675.
31. Zhihua Zhang , T.Z., Meihua Lu , Allen Wei Choong Poh , Seidikkurippu N. Piramanayagam, *Cobalt Nanomaterials: Synthesis and Characterization*, in *Nanomaterials for the Life Sciences*. , C.S.S.R. Kumar, Editor. 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. p. 47.
32. WIRTH\*, R. and D. GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg, D-14482 Potsdam, Germany, *Focused Ion Beam (FIB):A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy*. Eur. J. Mineral. , 2004. 16: p. 13.
33. Hu LUO, R.J., Yi-min CUI, H ai-long WANG, Rong-ming WANG, *Improvement of fabrication precision of focused ion beam by introducing simultaneous electron beam*. ScienceDirect, 2010. 20: p. 5.
34. Sezen, M., *Focused Ion Beams (FIB) — Novel Methodologies and Recent Applications for Multidisciplinary Sciences*, in *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences*. 2016, INTECH. p. 20.
35. Jr, D.M., *X-Ray Crystal Structure*. 1957, New York: McGraw-Hill. 412.
36. Durán, A.A., *Determinación de Parámetros Óptimos Para la Obtención de Películas Delgadas de TiO2 en Fase Anatasa Mediante la Técnica Magnetron Sputtering d.c.*, in *Facultad de Ciencias Naturales y Exactas*. 2009, Universidad del valle: Santiago de Cali. p. 69.
37. CULLITY, B.D., *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*, ed. M. SERIES. 1956, MASSACHUSETTS, USA: ADDISON-WESLEY. 509.
38. Martínez V., M.J., Ordóñez S. y Aguilar C.,, *EVOLUCION DEL TAMAÑO NANOCRISTALINO EN ALEACIONES Cu-Mo POR MEDIO DE ALEADO MECANICO*, in *CONGRESO CONAMET*, U.d.S.d.C. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Editor. 2004: Santiago de Chile. p. 6.
39. American Society for Metals., A.I.V., *Metals Park*, in *ASM handbook*. 1986, Ohio: American Society for Metals.
40. McCreery, R.L., *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. 2005: Wiley.

41. Flores, C.B., *Transferencia de carga y modificación de las propiedades ópticas y electrónicas de grafeno y multicapas de grafeno*, in *Posgrado en Ciencia e Ingeniería en Materiales*. 2016, Universidad Nacional Autónoma de México: Instituto de Investigación en Materiales.
42. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. *Nature*, 1928. 121(3048): p. 501-502.
43. Butler, H.J., et al., *Using Raman spectroscopy to characterize biological materials*. *Nat. Protocols*, 2016. 11(4): p. 664-687.
44. Velasco, J.G., *Temas de Electroquímica Moderna 2012*, Madrid, España: Cultivalibros.
45. LLONGUERAS, J.G., *TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL CONTROL Y ESTUDIO DE LA CORROSIÓN*. 2002, México, DF: Facultad de Química, UNAM.
46. Martín, M.Y.C., *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*, in *Facultad de Ciencias*. 2003, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid, España. p. 255.
47. S.M. Aouadi, H.G., A.Martini, T.W. Scharf, C.Muratore *Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review*. *Surface and Coatings Technology*, 2014: p. 12.
48. D. Siva Rama Krishna, Y.L.B., Y. Sun, *Thick rutile layer on titanium for tribological applications*. *Tribology International*, 2007. 40: p. 6.
49. Snejana Bakardjieva, J.S., Vaclav Stengl, Maria Jesus Dianeze, Maria Jesus Sayagues, *Photoactivity of anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 58: p. 9.
50. Nuñez, M.L.V.y.J., *OXIDACIÓN TÉRMICA DE LA ALEACIÓN Ti-6Al-4V EN ATMÓSFERA DE AIRE Y DE OXÍGENO ELECTROLÍTICO*. Asociación Argentina de Materiales, 2008. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales.
51. T. Mazza, E.B., P. Piseri, and P. Milani, *Raman spectroscopy characterization of TiO<sub>2</sub> rutile nanocrystals*. *PHYSICAL REVIEW* 2007. B 75: p. 5.
52. P. Cadenas, M.R.y.M.H.S., *Efecto del tratamiento térmico posterior sobre la resistencia al desgaste por deslizamiento de un recubrimiento base níquel depositado por HVOF*. *REVISTA DE METALURGIA*, 2007. 43 (1): p. 12.
53. J.Rodríguez, P.P., M. A., Garrido Maneiro, A. Rico, *Desgaste de materiales compuestos Al-Li/SiC*, in *vol. 18, nº 1/2*. 2006, Universidad Rey Juan Carlos. Tulipan: Madrid, España. p. 6.
54. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, in *Designation: G 99 – 95a*, ASTM, Editor. 2000, Annual Book of ASTM Standards: Barr Harbor Drive, West Conshohocken, United States.