

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.

SUBSEDE MONTERREY



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



**Recubrimientos de alta entropía para
aplicaciones tribológicas, mecánicas y
anticorrosivas**

Tesis

que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencia de Materiales

presenta:

M. en C. Uriel Jiron Lazos

Bajo la dirección de:

Director: Dr. Zeuz Montiel González

Investigador por México (Catedrático-CONAHCYT)

Co-director: Dr. David Torres Torres

Investigador Titular A

Apodaca, Nuevo León, 2023

Agradecimientos

Gracias Dios y a mis padres Uriel y Rafaela por brindarme su apoyo en todo momento e inculcarme buenos valores para poder superarme en lo profesional y personal.

A mis directores, el Dr. Zeuz Montiel y Dr. David Torres que tuvieron paciencia conmigo en todo momento y me aportaron de sus conocimientos y apoyo. Grandes personas y amigos. También a la Dra. Dalia Mazón por sus consejos y exigencia por el profesionalismo.

Al comité sinodal, Dra. Alejandra García, Dr. Andrés Garay y Dr. Francisco Longoria, por el tiempo dedicado a la revisión del proyecto. Especialmente también, a los sinodales externos, al Dr. Juan Genescá (¿Quién en el mundo de la corrosión no conoce al Dr. Genescá?) por darse el tiempo necesario para evaluar este proyecto, por sus consejos y compartir su amplia experiencia. También, a la Dra. Sandra Rodil por brindarme su apoyo, su amplia experiencia, consejos y permitirme realizar una estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. Gracias a todos por la máxima exigencia, por evaluar seriamente el proyecto y por ayudar a desarrollarme profesionalmente.

Gracias a mis compañeros Raúl, Camila, Axel y Ramón por su amistad y apoyo, y a todos los demás estudiantes y compañeros, técnicos de posgrado con los cuales conviví en CIMAV y que fueron importantes para llegar hasta aquí. Gracias a CIMAV por permitirme realizar el doctorado y todo lo implica en ello.

Gracias a todos, gracias totales.

Contenido

1. Introducción	10
2. Antecedentes y estado del Arte	13
2.1 Aleaciones de alta entropía (HEAs)	15
2.1.1 <i>Otras consideraciones a tomar en cuenta en las aleaciones de alta entropía</i>	18
2.2 Nitruros de alta entropía (HEAN)	20
2.3 Consideraciones para la selección de los elementos constituyentes de los recubrimientos de Ti-Al-Zr-Mo-N	23
2.4 Sputtering.....	28
3. Objetivo General.....	32
3.1 Objetivos particulares	32
4. Hipótesis.....	33
5. Procedimiento experimental.....	34
5.1 Preparación de sustratos.....	34
5.2 Caracterización de microestructura, composición y morfología	35
5.3 Medición de espesores	35
5.4 Producción de películas delgadas mediante Sputtering.	36
5.5 Caracterización mecánica y tribológica	37
5.6 Caracterización electroquímica	38
6. Resultados y discusión	39
6.1 Sistema Ti-Al-N	39
6.1.1 <i>Análisis visual y de composición química</i>	39
6.1.2 <i>Análisis de difracción de rayos X</i>	40
6.1.3 <i>Propiedades mecánicas Ti-Al-N</i>	42
6.1.4 <i>Propiedades electroquímicas Ti-Al-N</i>	47
6.1.5 <i>Conclusiones parciales del sistema Ti-Al-N</i>	51
6.2 Sistema Ti-Al-Mo-N	51
6.2.1 <i>Resultados preliminares</i>	51
6.3 Sistema Ti-Al-Mo-N con condiciones optimizadas.....	54
6.3.1 <i>Análisis de composición</i>	54
6.3.2 <i>Análisis morfológico</i>	56
6.3.3 <i>Estructura cristalina Ti-Al-Mo-N</i>	58
6.3.4 Propiedades mecánicas del sistema Ti-Al-Mo-N	63
6.3.4.1 <i>Efecto del contenido de Mo</i>	63
6.3.5 Prueba de rayado del sistema Ti-Al-Mo-N.....	65
6.3.6 Propiedades electroquímicas del sistema Ti-Al-Mo-N	69
6.3.6.1 <i>Efecto del contenido de Mo</i>	69
6.3.7 Conclusiones Ti-Al-Mo-N	73
6.4 Sistema multi-elemental Ti-Al-Zr-Mo-N.....	74

6.4.1	Análisis de composición y morfología	74
6.4.2	Estructura cristalina Ti-Al-Zr-Mo-N	76
6.4.3	Propiedades mecánicas Ti-Al-Zr-Mo-N	80
6.4.3.1	<i>Efecto del contenido de Mo</i>	<i>80</i>
6.4.4	Prueba de rayado	83
6.5	Propiedades electroquímicas Ti-Al-Zr-Mo-N	86
6.5.1	<i>Efecto del incremento del contenido de Mo en las propiedades electroquímicas de Ti-Al-Zr-Mo-N</i>	<i>86</i>
6.6.	Conclusiones Ti-Al-Zr-Mo-N.	94
6.7	Perspectivas a futuro	95
7.	Conclusiones Generales	97
8.	Bibliografía	100

Lista de Figuras

- Figura 1. Relación entre la dureza Vickers y la resistencia al desgaste con respecto a la variación elemental en x-y en HEAs (cuadro negro, círculo rojo, triángulo verde) comparado con aleaciones convencionales como aceros rápidos M2 (triángulo morado), y 316SS (rombo celeste). Gráfica adaptada de [14].**..... 13
- Figura 2. Límite elástico específico vs módulo de Young: HEAs comparadas con otros materiales y aleaciones donde se observa su amplia resistencia y rango de módulos. Gráfica adaptada de [34].**..... 18
- Figura 3. Correlaciones empíricas para separar las regiones de fase SS, IM, (SS + IM) y fase amorfa (AM) usando a) δr vs. ΔH_{mix} y b) δr vs Ω . Ambas correlaciones separan SS y AM, pero IM y (SS + IM) se superponen en dos regiones en a) y SS + IM se superpone en b). El recocido (annealing) reduce la extensión de la región SS, como se muestra en a). Gráfica adaptada de [14, 26].**19
- Figura 4. Concentración de electrones de valencia (VEC) de diferentes sistemas y los intervalos de formación de fases BCC y FCC [34].**..... 20
- Figura 5. Tabla periódica que indica aquellos elementos que son fuertes, débiles o no-formadores de nitruros. Imagen adaptada de [39].** 21
- Figura 6. Relación de H y E del sistema (AlCrMoTaTiZr)N_x en función de la variación del flujo de nitrógeno, RN₂. Gráfica adaptada de [43].**..... 22
- Figura 7. Comparación de H y E de nitruros binarios, ternarios y HEAs compuestos de elementos formadores y no formadores de nitruros. Gráfica adaptada de [8].**..... 23
- Figura 8. Relación entre potencial iónico y coeficiente de fricción de diferentes óxidos. Gráfica adaptada de [49].**..... 25
- Figura 9. Formación de planos de corte en óxidos sub estequiométricos. a) Octaedros de MoO₆ con una b) disposición infinita tipo ReO₃. Disposición infinita de MoO₆ unidos mediante sus bordes a causa de la pérdida de oxígeno y c-d) formando planos CS a diferentes orientaciones para eliminar vacancias. Tal es el caso ejemplificado de e-f) Mo₈O₂₃.** 26
- Figura 10. Tabla periódica indicando la tendencia de las propiedades de los elementos de transición.** 27
- Figura 11. Diagrama de Sputtering que indica un proceso típico de depósito de películas delgadas o recubrimientos.**..... 28
- Figura 12. a) Proceso de ionización de Ar para la formación del plasma y b) diferencia de temperatura entre el gas y los electrones, lo que origina que el plasma no esté en equilibrio.** 29
- Figura 13. Esquema del movimiento de los electrones que confinan al plasma, marcando un “race track” o sitio preferencial de pulverización. Se observa el**

“race track” en un blanco de Ti (color dorado por reacción con N en la superficie).....	30
Figura 14. Sección transversal de película a) TiAlN/80W-Al con espesor de 800 nm y b) TiAlN/60W-Al con espesor de 416 nm.	39
Figura 15. Patrón de difracción del sistema Ti-Al-N con variación en el contenido de Al observando la estructura B1 (Ti-N línea gris discontinua y Ti _{0.44} Al _{0.56} N línea gris de puntos). No se observó la estructura B1-Al-N (línea gris de puntos cortos).	41
Figura 16. Imágenes TEM de alta resolución en la interfaz de una película bien adherida al acero ferrítico para a) TiAlN/80W-Al y b) TiAlN/60W-Al. Micrografías mostrando zonas del bulto de las películas: c) TiAlN/80W-Al y d) TiAlN/60W-Al.	42
Figura 17. Variación de carga de 3 a 5 mN para el sistema TiAlN/80W-Al, b) huella residual de nanoindentación a 4 mN.	43
Figura 18. Variación de H y E con el incremento de la profundidad de penetración en TiAlN/80W-Al.....	44
Figura 19. Curva p _m -a/R _i del sistema TiAlN/60W-Al obtenida de la respuesta elasto-plástica.	45
Figura 20. Simulación FE de nanoindentaciones para TiAlN/80W-Al a h _{max} a) 56 nm teniendo interacción de τ _{xy} con el sustrato y b) de 12 nm restringiendo τ _{xy} dentro de la película.....	47
Figura 21. Diagrama de Nyquist del sistema Ti-Al-N y el acero ferrítico usado como sustrato.	49
Figura 22. Diagrama de Bode: a) ángulo de fase vs frecuencia y b) módulo de la impedancia vs frecuencia.....	49
Figura 23. CEE utilizado para ajustar los espectros de EIS del a) acero ferrítico y b) los recubrimientos del sistema Ti-Al-N.	50
Figura 24. a) Patrones de difracción del sistema Ti-Al-Mo-N con variación de RN ₂ , observando las estructuras B1 (líneas discontinuas) y hexagonal δ-MoN (línea continua). Sección transversal por SEM con variación de RN ₂ b) TiAlMoN10, c) TiAlMoN15 y d) TiAlMoN20.....	53
Figura 25. Patrones de difracción del sistema Ti-Al-Mo-N con variación de potencia de Mo, observando las estructuras B1 (líneas discontinuas) y hexagonal δ-MoN (línea continua).	53
Figura 26. Variación de composición elemental determinada por EDS para el sistema Ti-Al-Mo-N en función de la potencia Mo.	54
Figura 27. a) Sistema Mo-Al-N reportado en [104] y b) variación del contenido de N del sistema Ti-Al-Mo-N sintetizado en este trabajo.....	56

Figura 28. Imágenes SEM de sección transversal a) TiAlMoN 30W, b) TiAlMoN 50W y c) TiAlMoN 70W que muestran los cambios de espesor y morfología en función de la potencia de Mo.	57
Figura 29. a) Patrones de difracción de rayos X del sistema Ti-Al-Mo-N en función de la potencia de Mo. La etiqueta de planos en TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W corresponde a la fase B1 (línea continua) y los planos en TiAlMoN 70W a la fase β- Mo₂N (línea con guiones). δ y el círculo representa la fase hexagonal MoN y BCC-Mo, respectivamente. b) Medición a altos ángulos de difracción en TiAlMoN 70W.	61
Figura 30. Imagen SEM que muestra las diferentes zonas (1 y 2) donde se tomaron las medidas puntuales de EDS.	63
Figura 31. a) Curvas carga-penetración (P-h) de recubrimientos Ti-Al-Mo-N y b) variación de H y E con respecto a potencia de Mo.	65
Figura 32. Relación F_t/F_N en función de la fuerza normal del sistema Ti-Al-Mo-N con variación de la potencia en el blanco de Mo.	66
Figura 33. Micrografías SEM a) de la huella de rayado de TiAlMoN 30W, resaltando b) grietas de tracción tipo Chevron, c) espalación por pandeo y d) desprendimiento severo. La dirección del rayado se indica con una flecha blanca.	66
Figura 34. Micrografías SEM a) de la huella de rayado de TiAlMoN 50W, resaltando b) grietas de tracción tipo Chevron, c) espalación por pandeo y d) desprendimiento severo. La dirección del rayado se indica con una flecha blanca.	67
Figura 35. Micrografías SEM a) de la huella de rayado de TiAlMoN 70W, resaltando b) grietas de tracción tipo Chevron, c) espalación por pandeo y d) desprendimiento severo. La dirección del rayado se indica con una flecha blanca.	69
Figura 36. a) Medición de OCP y b) curvas PP del acero desnudo y recubierto con el sistema Ti-Al-Mo-N.	70
Figura 37. Diagrama de Nyquist del sistema Ti-Al-Mo-N y acero D2.	71
Figura 38. Diagramas de Bode, a) módulo de la impedancia (Z) vs frecuencia y b) ángulo de fase (θ) vs frecuencia.	72
Figura 39. Composición del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N determinada por EDS.	75
Figura 40. Imágenes SEM de sección transversal de a) TAZN, b) TAZMoN30, c) TAZMoN50 y d) TAZMoN70, mostrando los cambios de espesor y morfología en función de la potencia en el blanco de Mo durante 15 min de depósito.	76
Figura 41. Patrón de difracción con variación de potencia de Mo en Ti-Al-Zr-Mo-N: grupo espacial Fm-3m y patrón estándar β-Mo₂N, solución sólida metálica FCC (diamante negro).	77

Figura 42. Difracción de rayos X de recubrimientos metálicos Ti-Al-Zr y Ti-Al-Zr-Mo.....	78
Figura 43. H y E de los recubrimientos Ti-Al-Zr-Mo-N en función de la potencia en el blanco de Mo.....	81
Figura 44. Comparación de H y E de los recubrimientos desarrollados en el doctorado. Los valores están unidos por una línea sólida para el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N y por una línea discontinua para el sistema Ti-Al-Mo-N	83
Figura 45. Huellas de rayado (5 mm de longitud) en a) TAZN, b) TAZMoN30, c) TAZMoN50 y d) TAZMoN70, mostrando el daño superficial. La carga incrementa de izquierda a derecha.....	83
Figura 46. Imágenes SEM representativa de TAZMoN50 mostrando a) grietas tensiles, b) espalación por pandeo y c) desprendimiento severo. Se diferencia el sustrato (contraste claro) del recubrimiento (contraste oscuro) mediante la composición EDS.....	84
Figura 47. Variación de F_i/F_N en los recubrimientos Ti-Al-Zr-Mo-N en función de la distancia de rayado.....	85
Figura 48. a) Medición de OCP y b) curvas de polarización potenciodinámicas del acero y los recubrimientos.....	87
Figura 49. Comparación de a) OCP, y b) E_{corr} e i_{corr} obtenidos de la curva de polarización de los sistemas explorados en el doctorado.....	89
Figura 50. Diagrama de Nyquist del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N y acero D2. El ajuste para aceros desnudos y recubiertos se hizo con el CEE de los recuadros a y b, respectivamente.....	91
Figura 51. Diagramas de Bode, a) módulo de la impedancia vs frecuencia y b) ángulo de fase vs frecuencia.	92
Figura 52. Comparación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) de los sistemas explorados en el doctorado.....	94

Resumen

Los nitruros de aleaciones de alta entropía (HEANs) o de elementos múltiples principales (MPENs) son una alternativa emergente que está ganando atención en el campo de los recubrimientos protectores debido a la promesa de un rendimiento tribo-mecánico excepcional. Sin embargo, la respuesta operativa de los recubrimientos MPENs depende de la selección de los elementos constituyentes adecuados y de la determinación de las proporciones de composición adecuadas, que determinarán la microestructura y morfología final de los recubrimientos. Para este proyecto de doctorado se siguió una metodología que consistió en desarrollar nitruros más simples (por la cantidad de elementos) como Ti-Al-N, que sentaron las bases para el desarrollo de sistemas más complejos como Ti-Al-Mo-N y Ti-Al-Zr-Mo-N. Se estudió el comportamiento de la microestructura y la morfología en función de la variación del contenido de Mo para los sistemas más complejos. La evolución de fases evidenció cambios significativos, desde una estructura predominante B1 (Tipo NaCl) para los contenidos más bajos de Mo a una fase predominante β (tetragonal) para los contenidos más altos de Mo, lo que condujo a cambios morfológicos notables, principalmente en el tipo de crecimiento de los recubrimientos. Además, se encontró que el recubrimiento con mejor desempeño tribo-mecánico resultó cuando hay un predominio de una estructura cristalina B1. Sin embargo, se encontraron tendencias contrarias en el comportamiento anticorrosivo. Por ejemplo, el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N mostró características que divergen de las tendencias en aleaciones menos complejas. Cuando la fase predominante es tetragonal, una reducción en la resistencia a la corrosión fue observada, contrario a lo que ocurre en Ti-Al-Mo-N, en donde se observa un mejor carácter protector contra la corrosión con una tendencia creciente a medida que aumenta el contenido de Mo y siendo la fase tetragonal predominante. Estos resultados demostraron la necesidad de estrategias de optimización para determinar el equilibrio entre los efectos opuestos de la amplia variedad de fenómenos que ocurren durante el depósito de recubrimientos MPENs, principalmente aquellos impulsados por la naturaleza de los constituyentes metálicos y su proporción atómica. El presente trabajo podría contribuir al diseño, síntesis y optimización de recubrimientos MPENs basados en propiedades predeterminadas de interés para aplicaciones específicas de la industria de recubrimientos protectores.

**“God created all matter- but the surfaces
are the work of the Devil!”**

Wolfgang Pauli, 1931.

1. Introducción

Recientemente, las Aleaciones de Alta Entropía (*HEAs*, por sus siglas en inglés) han atraído cada vez más atención debido al comportamiento de sus propiedades en función de su composición y microestructura. En el 2004, los equipos de Brian Cantor y Jien-Wei Yeh las definieron como aleaciones por solución sólida de al menos 4 o 5 elementos principales (solventes) en porcentaje atómico (%at.) igual o casi igual en un rango de composición elemental de entre 5 y 35 %at. [1,2]. Es importante mencionar que estas aleaciones presentan una amplia variedad de propiedades físicas y químicas de interés, por lo que son potenciales materiales ingenieriles para cumplir demandas en los entornos exigentes y complejos de la industria. Sin embargo, considerando el gran número de elementos utilizados en composiciones equiatómicas (soluciones altamente concentradas), su costo de producción podría elevarse limitando su factibilidad para aplicación industrial. Aproximaciones iniciales para abordar esta posible complicación han llevado al estudio de películas delgadas de *HEAs* (*HEATFs*, del inglés *HEA Thin Films*) buscando que cumplan con las mismas funciones pensadas para las aleaciones en bulto [3-5], con propiedades similares o incluso mejores, para así, optimizar costos de producción y hacer atractiva la dualidad costo-beneficio. A pesar de que inicialmente estas aleaciones se caracterizaban por presentar una sola fase cristalina, se han demostrado sistemas multi-elementales donde ocurre la segregación de fases secundarias o de compuestos intermetálicos (fases Laves o fases complejas) que podrían poner en riesgo su integridad estructural. Así, el nombre de Aleaciones Concentradas Complejas (*CCA*, por sus siglas en inglés) se ha adoptado como una clasificación más amplia [6,7]. La segregación de fases secundarias y de intermetálicos se ve favorecida cuando la síntesis de las aleaciones es mediante procesos que ocurren cerca del equilibrio termodinámico. Por el contrario, es posible lograr la formación de una solución sólida a través del depósito de películas por el método de *Sputtering*, un método asistido por plasma basado en procesos fuera del equilibrio termodinámico (el plasma mismo está fuera del equilibrio), limitando la aparición de compuestos intermetálicos. Además, el método de *Sputtering* es escalable a nivel industrial, haciéndolo prometedor para el desarrollo de películas delgadas sobre componentes industriales, incluyendo aquellos que presentan geometrías complejas [8].

Para hacer frente a los desafíos tecnológicos, esta evolución del campo de las *HEATFs* ha llevado al área de ingeniería de superficies a estudiar y desarrollar películas de nitruros de alta entropía (*HEANs*, por sus siglas en inglés), las cuales han acaparado la atención por su capacidad de proporcionar protección contra el desgaste, el calor y la corrosión, además de que es posible obtenerlas con altos valores de dureza y buena adherencia en una amplia variedad de sustratos [9,10]. Este interés se ve potenciado debido a que los recubrimientos duros tradicionales (Ti-N, Ti-Al-N, Cr-N, Al-Cr-N, etc.) han mostrado ser muy útiles, especialmente en el área de maquinado (corte y perforación de alta velocidad), lo que sugiere la necesidad de continuar las investigaciones para mejorar el desempeño a través de sistemas multi-elementales para ofrecer soluciones a las exigencias industriales actuales, las cuales incluyen mayores velocidades de corte que conllevan mayores temperaturas de trabajo, además de la posibilidad de perforar o cortar superficies más duras.

En este proyecto de doctorado se propuso desarrollar el sistema multi-elemental Ti-Al-Zr-Mo-N, sabiendo que la adición de otros elementos en aquellos nitruros usados comercialmente como recubrimientos para herramientas de maquinado, es una manera prominente de mejorar propiedades específicas, si se eligen adecuadamente la cantidad y composición química de los elementos. Para alcanzar este objetivo, recurrimos en primera instancia al reconocimiento y definición de un sistema pseudo-binario base, para ir agregando cada uno de los elementos seleccionados para completar el sistema pseudo-cuaternario de interés. El sistema base seleccionado es Ti-Al-N, por lo que se desarrollaron recubrimientos y estudiaron sus propiedades como referencia para posteriormente incorporar Mo y obtener el sistema Ti-Al-Mo-N. La idea de incorporar Mo está basada en el carácter lubricante que puede dar a las películas debido a la formación de óxidos de Mo que se ha reportado pueden formarse en la superficie de los recubrimientos [11,12]. Finalmente, se agregó Zr por su capacidad para brindar resistencia a la oxidación y corrosión [13]. Con este proyecto, se buscó contribuir al conocimiento en el área de recubrimientos de *HEANs* a través de la exploración del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N sintetizado por *Sputtering*, buscando un grado de optimización tal que nos permita obtener películas delgadas con las características adecuadas y competitivas para aumentar la vida útil de herramientas de maquinado, por lo que se evaluaron propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión en función de los cambios estructurales, morfológicos y de composición química provocados por la variación del contenido de Mo. Los principales hallazgos de esta investigación

incluyeron la obtención de recubrimientos del sistema Ti-Al-Mo-N con propiedades tribo-mecánicas competitivas con recubrimientos tradicionales, sumado a un aumento de la resistencia a la corrosión con el aumento del contenido de Mo, lo que permitiría ubicar potenciales aplicaciones alternativas, por ejemplo, en el área de recubrimientos anticorrosivos. Por el contrario, en el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N, aunque también se obtuvieron recubrimientos con propiedades tribo-mecánicas competitivas, se observó una disminución del carácter protector contra la corrosión con el aumento del contenido de Mo, lo que llevó a la discusión en términos del balance entre la incorporación de Mo y la disminución de Zr, revelando la necesidad de establecer estrategias de optimización de mayor alcance para poder trazar una ruta viable hacia la obtención de recubrimientos multi-elementales con propiedades sintonizadas determinadas por diseño.

Durante este trabajo se abordó una revisión bibliográfica crítica condensada sobre los sistemas de alta entropía, incluyendo a los recubrimientos basados en nitruros (Capítulo 2), en donde planteamos y justificamos el problema, al mismo tiempo de establecer la hipótesis de trabajo y los objetivos (Capítulo 3 y 4). El aspecto técnico del proyecto se presenta en el Capítulo 5 correspondiente a la metodología y los detalles experimentales. Los resultados de los sistemas estudiados se presentan en el Capítulo 6, donde se exponen los principales hallazgos, logros, aportaciones y dificultades presentados en cada uno de ellos. Finalmente, se presentan las conclusiones y las perspectivas que resultaron del desarrollo de este proyecto doctoral (Capítulo 7).

2. Antecedentes y estado del Arte

Las primeras aproximaciones a los sistemas de alta entropía se dieron en forma de aleaciones en bulto. En la Figura 1 se observa como la dureza Vickers (HV) y resistencia al desgaste (R_{des}) de varias $HEAs$ (en este ejemplo, aleaciones de más de 5 elementos principales) son mayores que las del acero 316SS, el cual es ampliamente usado en una gran variedad de industrias para la fabricación de reactores, fermentadores, contenedores, tuberías, sistemas intercambiadores de calor, etc. Incluso, en algunos casos, se observan valores mayores que los del acero AISI M2, mejor conocido como acero de alta velocidad; comúnmente usado en herramientas de maquinado^[14]. En la misma Figura 1, se observa como al variar la composición de uno de los componentes de las diferentes $HEAs$, también se modifican los valores de HV y R_{des} ^[14].

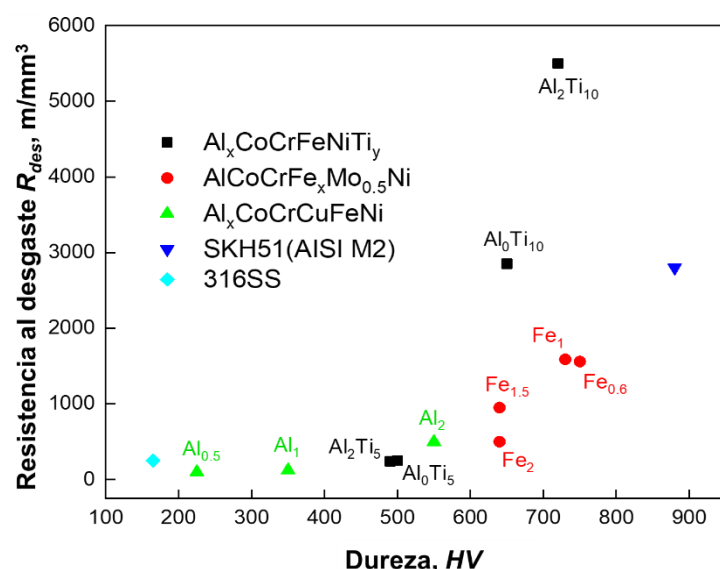


Figura 1. Relación entre la dureza Vickers y la resistencia al desgaste con respecto a la variación elemental en x-y en $HEAs$ (cuadro negro, círculo rojo, triángulo verde) comparado con aleaciones convencionales como aceros rápidos M2 (triángulo morado), y 316SS (rombo celeste). Gráfica adaptada de ^[14].

Sin embargo, siempre hay que tener presente las desventajas que se pueden derivar de la cantidad y el tipo de elementos que componen a estos materiales, ya que estas podrían limitar su desarrollo extensivo debido, por ejemplo, al elevado costo que pueden tener. Así, se toma la tradicional alternativa de sintetizar películas delgadas para enfocar parte de los esfuerzos de investigación en el área de $HEAs$ dirigidas al recubrimiento de componentes industriales o herramientas de maquinado (corte, perforación, molienda y fresado) para aumentar su vida útil o extender su alcance ^[15]. En el caso particular de los recubrimientos basados en nitruros de aleaciones de alta entropía ($HEANs$), es importante discutir características sobresalientes de los

nitruros convencionales que se encuentran en el mercado, generalmente, sistemas binarios y ternarios que son sintetizados principalmente por metodologías de depósito físico en fase vapor (*PVD*, por sus siglas en inglés), tal como el depósito por arco catódico y el *Sputtering*. En la Tabla 1 se observan algunos parámetros de desempeño como dureza (H), temperatura de servicio (T_{serv}), coeficiente de fricción (CoF), así como también el espesor (Th , del inglés *thickness*) o rango de espesores usados, que sirven de guía en la evaluación de recubrimientos alternativos para aplicaciones de maquinado [16,17]. Se puede observar que la limitada T_{serv} ha jugado un papel determinante en el desarrollo del área de recubrimientos duros. Para superar este problema, se han sintetizado sistemas con otros elementos en una amplia gama de composiciones. Por ejemplo, el uso del nitruro de titanio (Ti-N) está limitado debido a que se empieza a oxidar entre 500 y 600 °C [18]. En las últimas décadas, este recubrimiento se ha mejorado agregando Al para obtener los sistemas Ti-Al-N y Al-Ti-N (este último con cantidad de Al mayor al 50%) que ha demostrado estabilidad química entre los 850 y los 1000 °C [16]. En la Tabla 1 puede observarse que no solo la T_{serv} fue mejorada, sino también H , principalmente por el efecto de endurecimiento por solución sólida al incorporar Al. Es decir, existe una proporción de Al que permite incrementar la resistencia a la oxidación, sin comprometer o incluso mejorando otras propiedades de interés.

Tabla 1. Propiedades típicas de recubrimientos *PVD* comerciales representativos.

Recubrimiento	Th (μm)	H (GPa)	T_{serv} (°C)	CoF (en seco)
Ti-N	1 - 7	22 - 33	500 - 600	0.40 - 0.55
Ti-Al-N	1 - 4	29 - 36	700 - 900	0.35 - 0.60
Al-Ti-N	1 - 4	32 - 39	850 - 1000	0.50 - 0.70

Al límite superior reportado de T_{serv} comercialmente en 1000 °C, puede ser muy difícil para la herramienta (recubierta con este sistema) mantenerse en operación, debido a que esta temperatura se favorece un proceso denominado descomposición espinodal en los sistemas basados en Al, Ti y N. Durante este proceso ocurre una separación en dos fases; dominios coherentes ricos en Ti-N y Al-N, ambos con estructura cristalina tipo NaCl, que mejoran propiedades mecánicas como la dureza mediante un proceso conocido como endurecimiento por envejecimiento (del inglés "*age hardening*"), debido a que estos precipitados o dominios coherentes impiden el movimiento de las dislocaciones. Esta separación de fases disminuye la energía libre de Gibbs, G , del sistema (fuerza motriz de las transformaciones de fase), por lo que este fenómeno se ve totalmente favorecido. Además, esta descomposición es totalmente difusiva ya que no hay una barrera termodinámica que superar. Si el

recubrimiento continúa en operación a una temperatura entre 950 y 1000 °C, el Al-N transforma a su fase hexagonal compacta (HCP, B4, tipo wurtzita) más estable, comprometiendo así las propiedades mecánicas alcanzadas, debido a la pérdida de coherencia como resultado del cambio de volumen [19,20]. El cambio de fase cúbica a hexagonal se puede promover también con el aumento del contenido de Al, pues solo hasta aproximadamente una fracción de Al en la subred metálica ($Al/[Ti + Al]$) de 0.7 se retiene la fase cúbica, de lo contrario ocurre la transformación a B4 [19,21,22]. De la misma manera, en el sistema Al-Cr-N, hasta un 0.77 de Al en la subred metálica se retiene la fase B1 del Cr-N. El agregar Al en ambos sistemas para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas, promueve una mayor favorabilidad a la formación de óxido de aluminio (Al_2O_3 , alúmina), es decir, el Al es más activo que el Ti y Cr. No obstante, en el caso del Al-Cr-N, una vez formado el Al_2O_3 , el Cr difunde hacia la superficie más rápido que el propio Al, formando una mezcla de cromia (Cr_2O_3) y Al_2O_3 , debido a su miscibilidad por presentar la misma estructura cristalina [23,24].

2.1 Aleaciones de alta entropía (HEAs)

En ambas circunstancias, ya sea en bulto o en película delgada, las características que definen a una HEA han sido las mismas, por ejemplo, la bien conocida definición basada en el número de elementos, donde se exige tener al menos 5 elementos principales en porcentaje atómico igual o casi igual en un rango de composición entre 5 y 35 %at. (no necesariamente equiatómicas) [25,26]. Además, pueden contener elementos minoritarios para modificar propiedades específicas, lo que incrementa la posibilidad de clasificar a más sistemas de esta manera [27]. Esta definición no pone límites a la magnitud de la entropía ni impone ninguna restricción sobre la presencia de más de una fase (solución sólida, SS).

Sin embargo, la frase "alta entropía (alta S)" motivó a una definición basada en la magnitud de este parámetro. Esta definición separa a las aleaciones como de baja ($S < 0.69R$), media ($0.69R < S < 1.61R$) y alta ($S > 1.61R$) entropía, donde R es la constante de los gases ideales. La ecuación de Boltzmann proporciona un enfoque simple para estimar S a partir de la composición de la aleación [7]. Esta ecuación sirve para estimar la entropía de mezcla proveniente principalmente de la entropía configuracional (S_{conf}) [28] e implica que una aleación tiene un valor único de S_{conf} . La ecuación de Boltzmann se define de la siguiente manera: $S_{conf} = -K \ln \omega = -R \sum X_i \ln X_i$, donde ω es el número posible de mezclas (número de microestados reales, es decir, relaciona el número de formas en que se pueden organizar los átomos o moléculas

en un sistema termodinámico), K es la constante de Boltzmann y X_i la fracción molar de i -ésimo elemento [29].

El máximo de S_{conf} para una HEA de 5 elementos es $1.61R$ (equiatómica, $S_{conf} = -R \ln N$, donde N es el número de elementos), pero el valor mínimo es $1.36R$ (para 5% A, 5% B, 20% C, 35% D y 35% E). Esta última aleación se considera una HEA según la **definición basada en la composición y cantidad mínima de elementos**, pero no según la **definición basada en la entropía**. En la literatura aparecen reportes donde han considerado como HEAs a aleaciones cuaternarias equiatómicas [30,31] con $S_{conf} = 1.39R$, ya que es más alta que el mínimo de la definición basada en la composición ($S_{conf} = 1.36R$), aunque a su vez, contradice a esa misma definición al no tener mínimo 5 elementos, por lo que estrictamente deberían quedar excluidas. Incluso, algunos han sugerido que cualquier aleación con $S_{conf} \geq 1.5R$ puede considerarse HEA [29], excluyendo algunas aleaciones permitidas por la definición basada en la composición y cualquier aleación con menos de 5 elementos. Quizás la restricción más común que difiere de las definiciones mencionadas anteriormente es que una HEA debe ser una fase única.

Las primeras definiciones enfatizan la máxima S_{conf} que puede ser posible en un sistema, mientras que las otras favorecen a los valores inferiores (si consideramos 4 elementos [14,29]). A la fecha, no hay una respuesta correcta o incorrecta, y el enfoque apropiado dependerá del contexto del trabajo que se esté realizando. Esto no acaba aquí, incluso entran otras consideraciones que hay que tomar en cuenta al momento de definir una HEA como la formación de compuestos intermetálicos. Cuando estos no están presentes, es decir, cuando no se obtienen fases Laves o complejas y únicamente hay solución sólida [14], utilizar HEA para definir el sistema es válido, de lo contrario, debe ser utilizado el término Aleaciones Concentradas Complejas (CCA, por sus siglas en inglés).

Otro medio de identificación de HEAs son los efectos que pueden presentar y que son menos pronunciados o están ausentes en las aleaciones convencionales, conocidos como “efectos centrales” que incluyen: el de alta entropía, el de difusión lenta, el de distorsión severa de red y el de coctel [32].

El **efecto de alta entropía** establece que la mayor entropía de mezcla en HEAs reduce la energía libre de las fases presentes en la SS y facilita su formación, particularmente a temperaturas altas. Lo anterior puede explicarse con ayuda de la siguiente expresión: $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T_m \Delta S_{mix}$ (ΔG_{mix} , energía libre de Gibbs de

mezcla, ΔH_{mix} , entalpia de mezcla, T_m , temperatura de fusión y ΔS_{mix} , entropía de mezcla), donde se ve que cuando ΔS_{mix} y T_m son altas se reduce ΔG_{mix} , haciendo la aleación estable (tiende a una microestructura con ΔG_{mix} mínima para alcanzar un estado termodinámicamente estable) [33]. Debido a esta solubilidad mutua mejorada entre los elementos constituyentes, el número de fases presente en HEAs puede reducirse, nulificando la formación de compuestos intermetálicos. Sin embargo, ΔS_{mix} también puede ser anulada por ΔH_{mix} , pues si esta última es muy grande, habrá precipitaciones o separación de fases, como la formación de compuestos intermetálicos (IM) [1].

El **efecto de difusión lenta** establece que la cinética de difusión y las transformaciones de fase son lentas comparadas con las aleaciones convencionales. Esto se da porque los átomos vecinos de cada posición de la red pueden ser diferentes, así que antes y después de que un átomo haga un salto a una vacancia, se encontrará con diferente energía en cada sitio, provocando, por ejemplo, que cuando un átomo salte a una vacancia de baja energía, le será difícil moverse de ahí, es decir, quedará “atrapado” [25]. Caso contrario, si consiguiera saltar a una vacancia de alta energía, podrá moverse rápido. Cualquiera de estos dos escenarios ralentiza la difusión [25]. Además, tener diferentes puntos de fusión (porque son diferentes elementos) complica más la situación, debido a que se necesitaran diferentes rangos de energía para poder promover la difusión.

El **efecto de distorsión severa** de red se refiere a la ocasionada por los átomos dentro de la red debido a los diferentes tamaños, por su naturaleza multi-elemental. Los átomos más grandes presionarán a sus vecinos y los más pequeños tendrán espacio de sobra. Esto afecta las propiedades de las HEAs, por ejemplo, impidiendo movimiento de dislocaciones (incrementando la dureza), limitando procesos difusivos y cambios de fase [25].

Por último, el **efecto coctel** indica la obtención de propiedades hasta cierto punto inesperadas al mezclar muchos elementos, pero que no pueden ser observadas en una aleación convencional [7]. Por ejemplo, el Al es un elemento ligero y suave. Sin embargo se ha reportado que puede endurecer sistemas de alta entropía como el sistema $Al_xCoCrCuFeNi$, conforme se incrementa su composición, atribuido a la formación de una fase dura BCC y la fuerza del enlace entre Al y los otros elementos [14]. Esto sugiere que, además de visualizar las propiedades de un elemento de manera individual, debe considerarse la interacción entre los componentes de la aleación.

Las propiedades de las *HEAs* pueden ser diferentes de cualquiera de los elementos constituyentes. Por ejemplo, el módulo de Young (E) puede estar disperso en un amplio rango, como se muestra en la Figura 2, la cual muestra la relación de la resistencia específica (R_{esp}) de los materiales con respecto a E [34]. El tipo de estructura es el factor dominante para controlar la resistencia o dureza de las *HEAs*. Aquellas con estructura BCC generalmente tienen E muy alto y plasticidad limitada, mientras las que tienen estructura FCC tienen E bajo y gran plasticidad [26]. La formación de fases FCC y BCC puede darse por la adición de elementos que son estabilizadores de las mismas. Para FCC se tiene que la adición de Ni, Mn, Cu, C, N puede estabilizar esta fase, mientras que para BCC el Cr, Mo, Si y Nb [32].

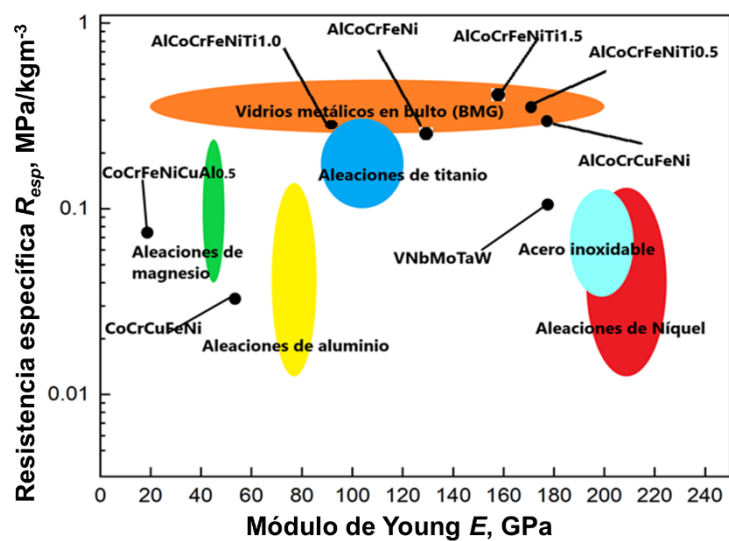


Figura 2. Límite elástico específico vs módulo de Young: *HEAs* comparadas con otros materiales y aleaciones donde se observa su amplia resistencia y rango de módulos. Gráfica adaptada de [34].

2.1.1 Otras consideraciones a tomar en cuenta en las aleaciones de alta entropía

Las *HEAs* no siguen la regla de las fases de Gibbs. Suponiendo que tenemos una aleación convencional a presión constante en equilibrio, con F grados de libertad y 6 componentes (C), se esperaría tener máximo 7 fases (P) de acuerdo con $P = C + 1 - F$. Pero en *HEAs* esto no ocurre, porque la alta entropía de las aleaciones expande los límites de solubilidad entre elementos, lo que ocasiona que se puedan estabilizar en una sola fase (solución sólida).

En las *HEAs* se establecen relaciones empíricas basadas en las propiedades atómicas de los elementos principales y su mezclado, tales como ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , la diferencia en electronegatividad ($\Delta\chi$), la diferencia en tamaños atómicos (δr) y la concentración de electrones de valencia (VEC), las cuales pueden servir de guía

para la obtención de estos sistemas [35]. La competencia entre los parámetros ΔS_{mix} y ΔH_{mix} , está expresada por el factor Ω , definido como $\Omega = T_m \Delta S_{mix} / |\Delta H_{mix}|$ [25,26]. Si $\Omega = 1$ la aleación está en un estado límite o crítico para formar soluciones sólidas, si $\Omega > 1$ se forman soluciones sólidas, si $\Omega \leq 1$ habrá formación de compuestos intermetálicos o segregación de fases de un solo elemento. Las reglas que se siguen para formar aleaciones convencionales son las de Hume-Rothery, las cuales establecen ciertos criterios como la diferencia de tamaño atómico $< 15\%$, electronegatividad similar, mismos estados de oxidación y misma estructura cristalina. Generalmente, se observa una SS cuando los dos elementos (o compuestos) son de la misma familia en la tabla periódica, es decir, de la misma columna. En el caso de la aleación FCC CoCrCuFeNi, donde individualmente el Cr y Fe presentan fase BCC, Co una HCP, y el Cu y Ni, FCC, a pesar de que el Cr presenta una electronegatividad mucho menor que el resto de los demás elementos, lo que lleva a que muy pocos elementos sean solubles en Cr, se forma una solución sólida FCC [36]. Además, empíricamente se ha encontrado que para obtener HEAs se requiere que $\Delta S_{mix} > 13.38 \text{ J/molK}$, con diferencia de radio atómico (δr) $< 6.3\%$ y $-10 \text{ kJ/molK} < \Delta H_{mix} < 5 - 10 \text{ kJ/molK}$ [14,26]. La Figura 3 muestra algunos parámetros mencionados y su relación en la formación de fases.

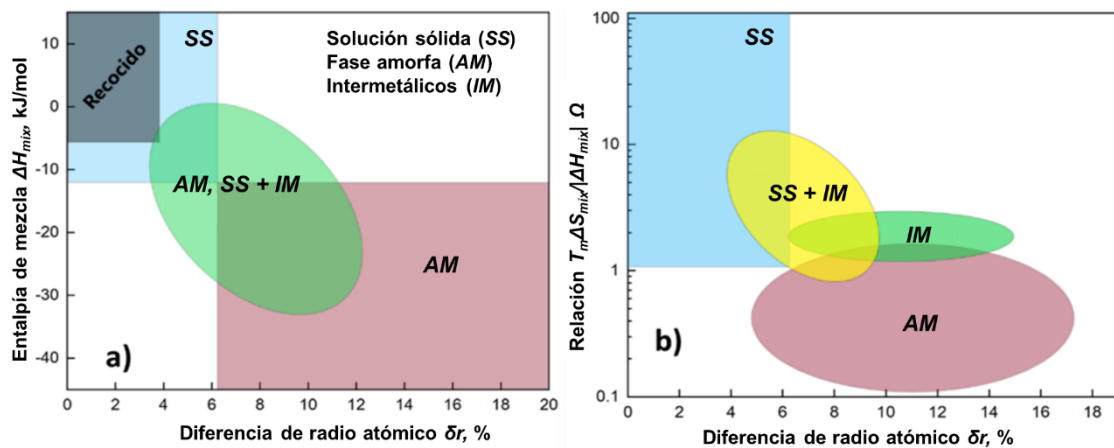


Figura 3. Correlaciones empíricas para separar las regiones de fase SS, IM, (SS + IM) y fase amorfa (AM) usando a) δr vs. ΔH_{mix} y b) δr vs. Ω . Ambas correlaciones separan SS y AM, pero IM y (SS + IM) se superponen en dos regiones en a) y SS + IM se superpone en b). El recocido (*annealing*) reduce la extensión de la región SS, como se muestra en a). Gráfica adaptada de [14,26].

La VEC puede establecer un criterio para determinar la estructura cristalina en las HEAs [37,38]. Este parámetro puede ser calculado como $VEC = \sum_{i=1}^n C_i VEC_i$, donde C_i es la concentración de cada elemento y VEC_i es la concentración de electrones de valencia de cada elemento individual. En la Figura 4 puede observarse que para obtener estructuras BCC, $VEC < 6.8$ y para FCC, $VEC > 8$.

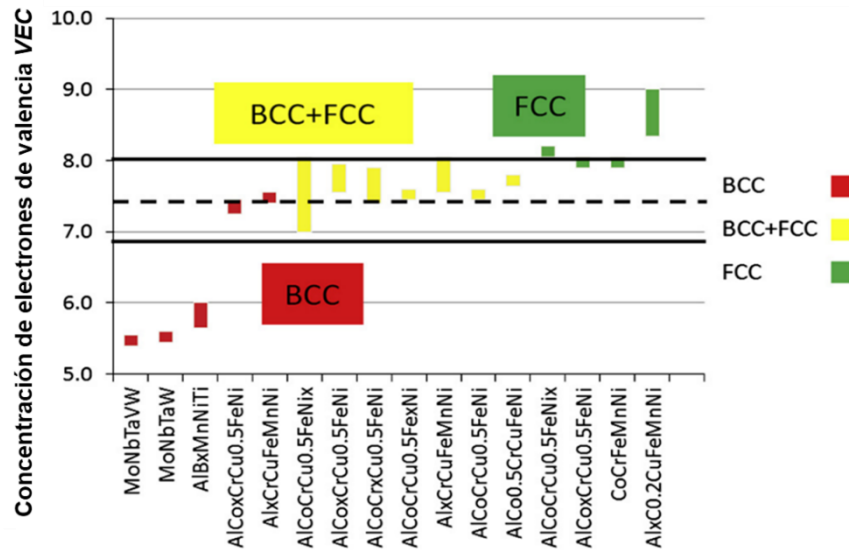


Figura 4. Concentración de electrones de valencia (VEC) de diferentes sistemas y los intervalos de formación de fases BCC y FCC [34].

Por todo esto, se ha acuñado el término de aleaciones de multi-elementos principales (MPEA, por sus siglas en inglés), el cual contempla diferentes rangos de composiciones sin tener implicaciones en cuanto a la magnitud de la entropía y entalpía o de los tipos y cantidad de fases presentes.

2.2 Nitruros de alta entropía (HEAN)

Los metales de transición de los grupos 4 y 5, cuya estructura electrónica presenta una capa con orbitales *d* parcialmente ocupados, son altamente reactivos y fácilmente pueden combinarse con el nitrógeno, el cual es uno de los elementos más electronegativos solo por detrás del oxígeno y el flúor. Se pueden formar nitruros intersticiales debido a que las diferencias de tamaño atómico y electronegatividad entre los metales y el nitrógeno son relativamente grandes, y los átomos de N se pueden acomodar fácilmente en los intersticios de la red cristalina del metal, como ocurre en el Ti-N. Sin embargo, si la diferencia de tamaño entre el nitrógeno y el metal es pequeña se forman nitruros covalentes, por ejemplo, el Al-N con fase B4. En la Figura 5 se observan los elementos que forman nitruros intersticiales y covalentes correspondientes a los grupos 4 y 5, y 13 y 14, respectivamente. Los elementos de estos grupos son considerados fuertes formadores de nitruros y presentan una estructura típica tipo NaCl (B1). En alguno de ellos, como el Al, la estructura típica es wurtzita (B4), pero bajo ciertas condiciones se puede formar una estructura B1. La dureza de estos materiales puede tener una contribución del grado de covalencia que presentan estos sistemas. Estas características de enlace (mezcla de enlaces, ya que no presentan solo un tipo) contribuyen a obtener

propiedades mecánicas superiores, dando también mayor resistencia al desgaste [16]. A medida que la fuerza del enlace de los nitruros disminuye hacia la derecha de la tabla periódica entre los metales de transición, la entalpía de formación (ΔH_f^0) para obtener nitruros tipo B1 se hace menos exotérmica, debido al llenado de estados electrónicos anti-enlace a medida que *VEC* incrementa hacia la derecha [39]. Esto ocasiona que se formen estructuras más complejas con diferente estequiometría. Por ejemplo, el Fe-N ($\Delta H_f^0 = -47$ kJ/mol) es menos estable que el Ti-N ($\Delta H_f^0 = -338$ kJ/mol) y formaría diferentes compuestos con diferente estequiometría (FeN_x). Si nos movemos más a la derecha, encontramos que el Cu-N es metaestable con una entalpía totalmente endotérmica ($\Delta H_f^0 = 71$ kJ/mol) [39].

Grupo 1	Metales de transición								p-elementos				18			
Periodo 1	2	Fuertes formadores de nitruros		Débiles formadores de nitruros		No formadores de nitruros		Enlace covalente al nitrógeno				13	14	15	16	17
												B	C	N		
3												Al	Si			
4			Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu						
5		Y	Zr	Nb	Mo		Ru									
6			Hf	Ta												

Figura 5. Tabla periódica que indica aquellos elementos que son fuertes, débiles o no-formadores de nitruros. Imagen adaptada de [39].

Los *HEANs* se pueden ver como una mezcla de nitruros binarios, debido a que la mayoría de los nitruros binarios tradicionales como el Ti-N, Cr-N, Ta-N, Hf-N, Zr-N y Nb-N tienen estructura B1 con constantes de red similares. Por ejemplo, estos nitruros pueden formar el sistema $(\text{Ti, Cr, Ta, Hf, Zr, Nb})_{50}\text{N}_{50}$ con estructura B1. La dureza de los recubrimientos de *HEANs* también depende del número de elementos formadores de nitrógeno que contenga (fuertes formadores). Entre los elementos fuertes formadores de nitruros reportados en la literatura se encuentra el Al, Si, Ti, Cr, Ta, Hf, Zr, Nb, principalmente [40]. La baja dureza obtenida en sistemas como $(\text{FeCoNiCrCuAlMn})\text{N}$, $(\text{FeCoNiCrCuAl}_2)\text{N}$ y $(\text{SiNiCrTiAl})\text{N}$ probablemente se deba parcialmente a la inclusión de elementos débiles o no-formadores de nitruros [40]. También, hay una gran cantidad de elementos que son débiles formadores de nitruros como el Co, Cu, Fe, Ni y Mn, incluso en forma de películas y recubrimientos de *HEAN*, ya que les es difícil combinarse con el N y se inclinan a formar fases metálicas que perturban la red.

Diferentes métodos se han reportado para estudiar depósitos de películas de HEAN como *Sputtering*, rociado térmico, laser cladding, etc. [41,42,43]. Particularmente *Sputtering*, permite controlar diferentes parámetros que nos llevan a optimizar propiedades de interés. Uno de los parámetros más estudiados es el contenido de N. Por ejemplo, el sistema (AlCrMoTaTiZr) N_x fue depositado por *magnetron Sputtering* y se investigó el efecto de la relación R_{N_2} (N_2/N_2+Ar). Se encontró que un $R_{N_2} = 40\%$ ofreció la más alta H de 40.2 GPa (Figura 6), alcanzando el grado de súper dureza (≥ 40 GPa) [43]. Los principales mecanismos de endurecimiento se atribuyeron al tamaño de grano (escala nanométrica), lo que incrementa la densidad de fronteras de grano, y a un endurecimiento por solución sólida, impidiendo el movimiento de dislocaciones [43]. En resumen, este alto valor de dureza fue atribuida a una contribución total de los elementos formadores de nitruros, endurecimiento por tamaño de grano y por solución sólida.

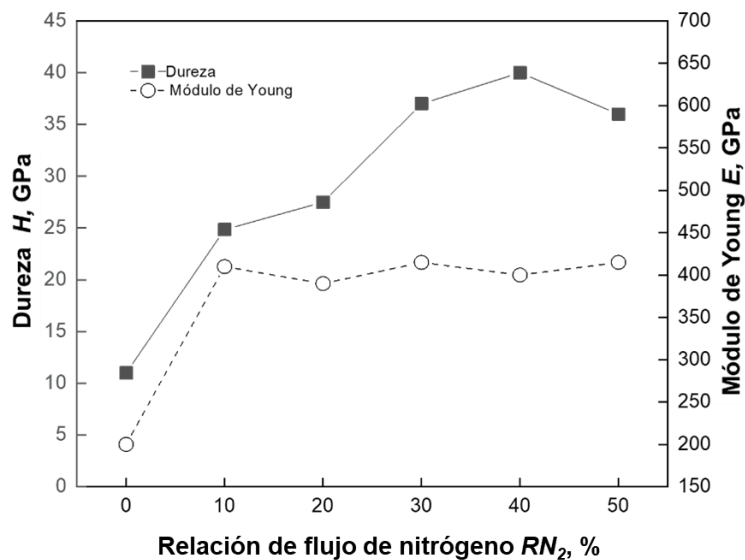


Figura 6. Relación de H y E del sistema (AlCrMoTaTiZr) N_x en función de la variación del flujo de nitrógeno, R_{N_2} . Gráfica adaptada de [43].

La Figura 7 muestra un panorama amplio sobre la relación que existe entre las propiedades mecánicas y los elementos formadores y débiles formadores de nitruros [8].

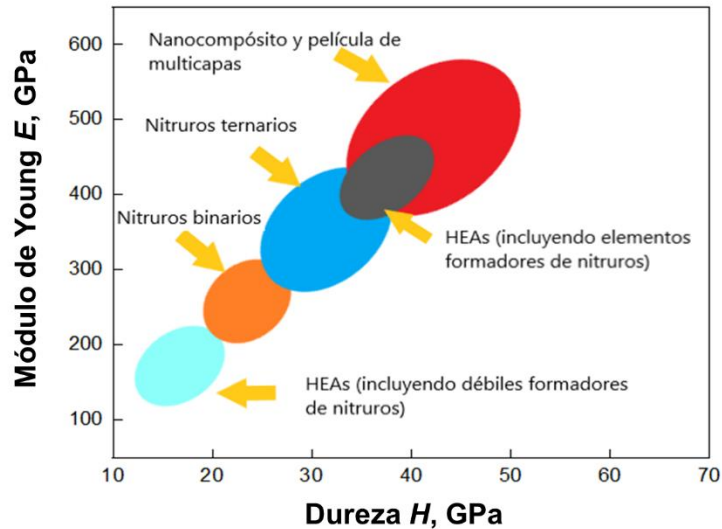


Figura 7. Comparación de H y E de nitruros binarios, ternarios y HEAs compuestos de elementos formadores y no formadores de nitruros. Gráfica adaptada de [8].

La resistencia al desgaste y propiedades tribológicas en general de estos recubrimientos puede estar correlacionada con sus altas propiedades mecánicas. Diferentes relaciones empíricas y modelos se han considerado tomado en cuenta H y E [44,45]. Tal es el caso de la relación H/E y H^3/E^2 que indican la resistencia al desgaste y a la deformación plástica, respectivamente. Además, de estos modelos la relación de $1/E^2H$, se ha correlacionado con la resistencia al agrietamiento [45]. Sin embargo, usar de manera generalizada estos parámetros y correlacionarlos de manera directa puede ser cuestionable cuando no se tiene la suficiente justificación en cuanto a sus limitaciones. Aunque de manera conjunta, se ha reportado que altos valores de H , E , H/E , and H^3/E^2 implica que los sistemas recubrimiento/substrato son más capaces de resistir a la deformación plástica, daño por agrietamiento y desprendimiento severo durante pruebas de rayado, por ejemplo [45]. Esto implica que un alto valor de H contribuye a la resistencia a la deformación plástica y un relativo valor bajo de E ayuda a distribuir o disipar la carga aplicada.

Dentro de las pruebas tribológicas, la inclusión de elementos como Mo y W puede reducir el coeficiente de fricción (CoF) y velocidad de desgaste, ya que el MoO_3 , por ejemplo, actúa como un lubricante [46].

2.3 Consideraciones para la selección de los elementos constituyentes de los recubrimientos de Ti-Al-Zr-Mo-N

Básicamente, un recubrimiento ideal para herramientas de corte y perforación debe presentar elevada H , resistencia al desgaste y ser química y térmicamente estable. Algunos de estos parámetros pueden observarse en la Tabla 2. Estos valores se

obtuvieron de la empresa *Advanced Coating Service (ACS)*, por sus siglas en inglés). Podemos darnos cuenta de que los nitruros ternarios (pseudo-binarios) mejoran considerablemente su dureza, pero sus temperaturas de servicio no varían tanto. Estos datos son parámetros de guía para comparar nuestro sistema *HEAN* y en términos generales poder determinar si es competitivo con los recubrimientos comerciales. Es importante destacar que comercialmente, la gran mayoría de estos recubrimientos se obtienen a través de arco catódico o con *magnetron Sputtering* utilizando polarización negativa en el sustrato.

Tabla 2. Parámetros de recubrimientos de nitruros comerciales de ACS.

Recubrimiento	Color	H (GPa)	Th (μm)	CoF	T_{serv} ($^{\circ}\text{C}$)
Ti-N	Dorado	26	1-7	0.40	550
Ti-C-N	Azul-Gris	38	1-4	0.25	400
Ti-Al-N	Violeta-Negro	36	1-4	0.50	700
Al-Ti-N	Negro	32	1-4	0.60	850
Cr-N	Plateado	20	1-7	0.50	700
Zr-N	Blanco-Dorado	22	1-4	0.40	550

Dentro de los sistemas multi-elementales, particularmente dentro del área de herramientas de corte y perforación, además del desempeño mecánico, se busca impactar en aspectos tribológicos como la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción. Estas propiedades pueden ser brindadas mediante la incorporación del molibdeno (Mo) [47,48]. El alto potencial iónico de los óxidos formados por este metal, influye en el carácter de auto lubricación, debido a que presentan cationes altamente apantallados por los aniones de oxígeno y son generalmente blandos, por lo tanto, se deslizan o cortan con bastante facilidad proporcionando baja fricción a temperaturas elevadas. En la Figura 8 se observa una relación entre el potencial iónico ($\phi = Z/r$) del óxido (donde Z es la carga catiónica y r es el radio del catión) y el CoF . Se puede notar que los óxidos con potenciales iónicos más bajos (como Al_2O_3 , Fe_2O_3 y MgO) son más difíciles de cortar [49].

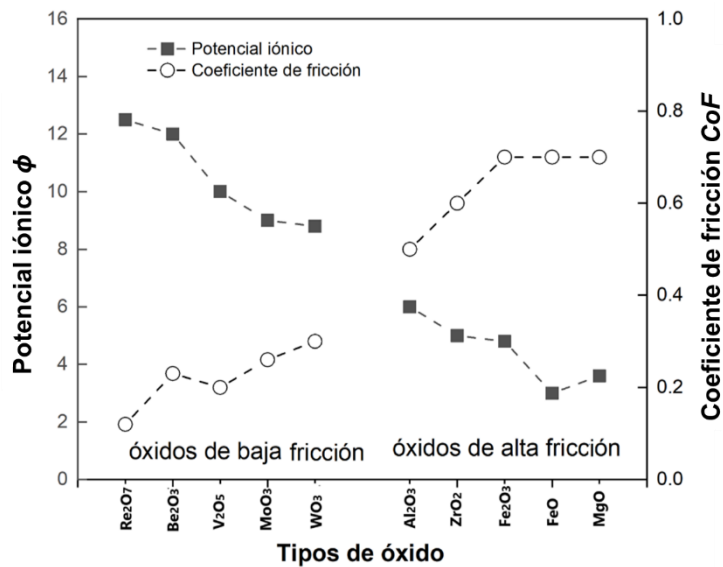


Figura 8. Relación entre potencial iónico y coeficiente de fricción de diferentes óxidos. Gráfica adaptada de [49].

Por otra parte, algunos óxidos poseen “planos de corte fácil”. La reducción parcial de ciertos óxidos de metales de transición, como MoO₃, conduce a la formación de defectos de planos extendidos o de planos de corte en lugar de defectos puntuales. Tienen una resistencia al corte relativamente baja en ciertas orientaciones de red de su estructura cristalina debido a la falta de un plano de átomos de oxígeno llamado plano de corte cristalográfico (CS) [50]. Los óxidos metálicos con planos CS en su red tienen el potencial de reducir la fricción y son denominados fases de Magnéli. Los óxidos de molibdeno están compuestos por un complejo marco estructural de octaedros de MoO₆ (Figura 9a) regulares y tetraedros de MoO₄ [51], en donde una deficiencia de oxígeno introduce un reordenamiento estructural considerable. Estos cambios incluyen a los CS, los cuales eliminan estos defectos puntuales ya que, durante su formación van “consumiendo” o eliminando a los planos con vacancias (a consecuencia de la deficiencia de oxígeno) [52,53]. A continuación, se ejemplifica la formación de CS producto de la eliminación de vacantes aniónicas como parte de la reconstrucción local del cristal.

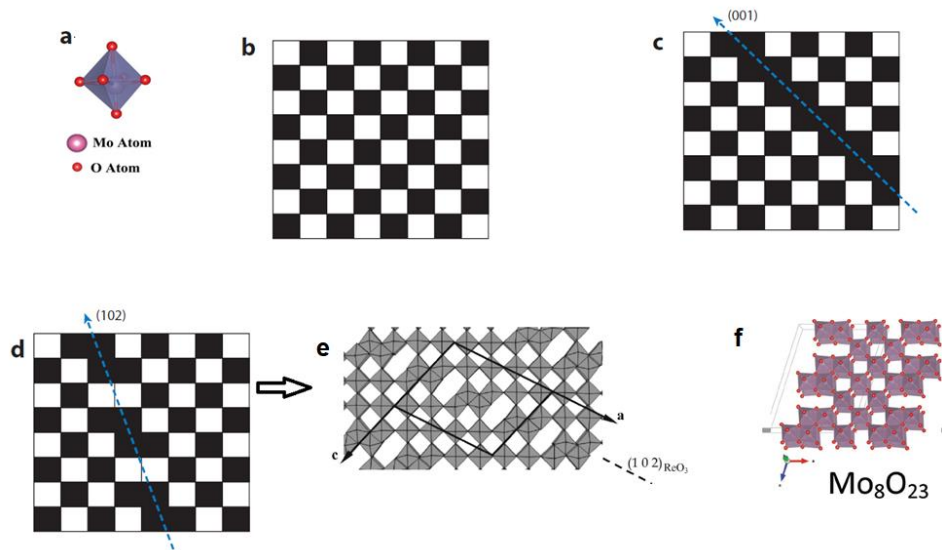


Figura 9. Formación de planos de corte en óxidos sub estequiométricos. a) Octaedros de MoO_6 con una b) disposición infinita tipo ReO_3 . Disposición infinita de MoO_6 unidos mediante sus bordes a causa de la pérdida de oxígeno y c-d) formando planos CS a diferentes orientaciones para eliminar vacancias. Tal es el caso ejemplificado de e-f) Mo_8O_{23} .

En la Figura 9b puede observarse (ejemplificado con un tablero de ajedrez) una estructura tipo ReO_3 compuesta por una disposición tridimensional infinita de octaedros MoO_6 (Figura 9a), unidos entre sí por la compartición de esquinas. Una pérdida de oxígeno de esta estructura cambia la conectividad de esquinas compartidas de las unidades octaédricas. A lo largo de los planos CS definidos, los octaedros comparten bordes (Figura 9c y 9d) en lugar de compartir vértices como en la estructura principal. Los defectos extendidos resultantes son los planos CS, que a concentraciones de defectos muy altas se alinean a lo largo de (001) y a una deficiencia de aniones relativamente baja se alinean a lo largo de (102), como se muestra en los paneles c y d de la Figura 9, respectivamente. Por ejemplo, el Mo_8O_{23} (Figura 9f) está formado por planos CS periódicos inducidos a lo largo del plano (102) de una matriz de tipo ReO_3 (Figura 9e). Todo esto resulta en que el *CoF* de determinado sistema que presente estos óxidos sub estequiométricos o fases de Magnéli, sea reducido. Esto es la principal ventaja que ofrece la incorporación de Mo dentro del sistema a estudiar.

Si queremos mejorar las propiedades no solo contra la oxidación sino también contra la corrosión, especialmente corrosión localizada como las picaduras, agregar elementos como Al y Cr es fundamental. Si queremos ofrecer buenas propiedades térmicas y de resistencia a la oxidación a alta temperatura, lo cual es fundamental también en herramientas de corte para que no ocurra un cambio de fase cuando esta se caliente y el material empiece a deteriorarse y desprenderse; elementos

considerados en sistemas refractarios como el Hf, Zr, Mo, Nb, Ta y W ofrecen estas propiedades. Esto se da por la formación de especies protectoras en la superficie a alta temperatura. La reactividad del oxígeno con estos elementos depende de la estructura electrónica de los metales de transición. Estudios teóricos sobre el sistema Mo-W-Ta-Ti-Zr demuestran que debido a que el Zr y el Ti tienen 5 orbitales *d* sin llenar (2 de ellos parcialmente llenos) comparado con el Mo, Ta y W, se ocasiona que se forme preferencialmente un enlace covalente fuerte entre el oxígeno y estos dos elementos, llevando a la formación de óxidos más estables [54]. El Mo, por ejemplo, tiene todos los orbitales 4*d* parcialmente llenos, siendo energéticamente estable comparado con los otros elementos. En la Figura 10 se puede comprobar que debido a la baja electronegatividad y energía de ionización (sigue la misma tendencia que la electronegatividad, debido a que la carga nuclear efectiva (Z_{eff}) aumenta conforme incrementa en el número atómico), la reactividad de Zr es muy grande. Se ha observado que en el Zr-N, el buen comportamiento contra la corrosión se atribuye a la formación de capas superficiales de ZrN_xO_y y ZrO_2 . La gran estabilidad de estos compuestos se atribuye a sus energías de enlace [55].

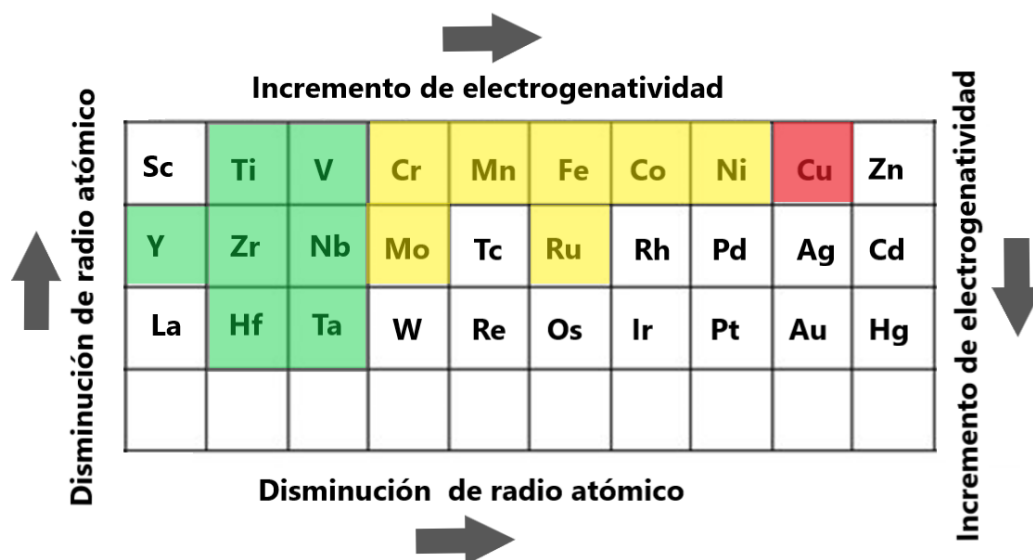


Figura 10. Tabla periódica indicando la tendencia de las propiedades de los elementos de transición.

La electronegatividad mayor del oxígeno con respecto al nitrógeno, puede ser también la causa de una alta reactividad con el Zr (también con otros elementos de transición), es decir, que el oxígeno sustituya al N dentro de la red Z-N y que las energías de formación de estos óxidos sean muy exotérmicas y estables contra medios agresivos y altas temperaturas. En general, las entalpías de formación de óxidos, son más exotérmicas que la de los nitruros [56]. Podemos observar que la

estabilidad de estos óxidos formados por metales de transición (*MT*) y el carácter protector anticorrosivo que pueden ofrecer, depende de la estructura electrónica y tendencias generales de los *MT* dentro de la tabla periódica, por lo que son opciones importantes no solo en los recubrimientos tradicionales, sino también de *HEANs*.

Durante aplicaciones industriales severas que alcanzan o superan las temperaturas de trabajo de 1000 °C, o para aumentar la vida útil de estos recubrimientos, se necesita una mayor optimización de la resistencia a la oxidación y la estabilidad térmica en general. Particularmente, la mejora en la estabilidad térmica se ha podido lograr mediante la incorporación de átomos grandes (de manera sustitucional) (p. ej., Nb, Ta e Y) en Ti–Al–N, ya que retardan de manera efectiva los procesos impulsados por difusión (descomposición espinodal) que dan como resultado una mayor estabilidad térmica [57,58]. Pero de igual manera, el Zr ha mostrado de manera efectiva, lograr estabilidad térmica al incorporarse en sistemas Ti–Al–N [13].

2.4 Sputtering

Los métodos *PVD* tales como *Sputtering* consisten en arrancar átomos de un blanco (*target*) sólido (hecho parcialmente o en su totalidad del material que constituirá el recubrimiento) a través de la transferencia de momento y energía brindada por el impacto de iones de Ar. El equipo típico de *Sputtering* (Figura 11) consiste en una cámara evacuada hasta muy baja presión (alto vacío). El blanco está conectado a una fuente de poder (de corriente directa, *DC*, o radio frecuencia, *RF*, por sus siglas en inglés) de tal manera que se convierte en un cátodo (polarización negativa) con respecto del resto de las partes metálicas de la cámara.

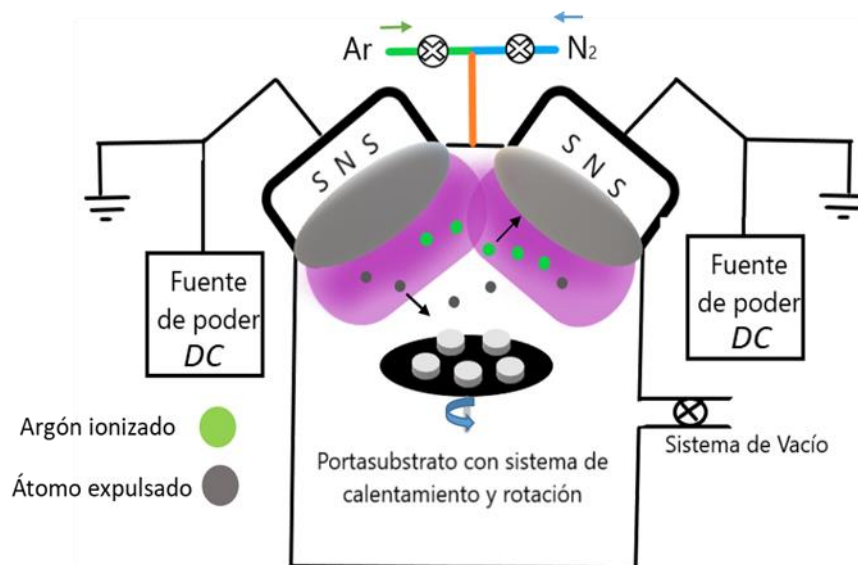


Figura 11. Diagrama de *Sputtering* que indica un proceso típico de depósito de películas delgadas o recubrimientos.

Una vez alcanzado un alto vacío del orden de entre 10^{-6} y 10^{-7} Torr (para minimizar la contaminación por atmósfera residual y aumentar el camino libre medio de las partículas que participan en el proceso), se alimenta el gas de trabajo (generalmente Ar) para promover la formación de un plasma. Los electrones que hay dentro de la cámara como resultado de procesos naturales (rayos cósmicos) de ionización del Ar, son acelerados por el campo eléctrico originado al aplicar el voltaje (Figura 12a), generando una cascada de colisiones que aumenta el grado de ionización del Ar hasta alcanzar el estado de plasma. Los iones de Ar son atraídos y acelerados hacia el blanco polarizado negativamente, impactando sobre él y arrancándole átomos que posteriormente se depositan sobre el substrato para formar el recubrimiento. La magnitud del desprendimiento de átomos del blanco depende de la cantidad y energía de los Ar^+ para impactar al blanco. La diferencia en energía entre los electrones y el resto de los componentes del plasma, hace que este tipo de plasmas utilizados en *Sputtering* sean considerados fríos y que no están en equilibrio termodinámico (Figura 12b).

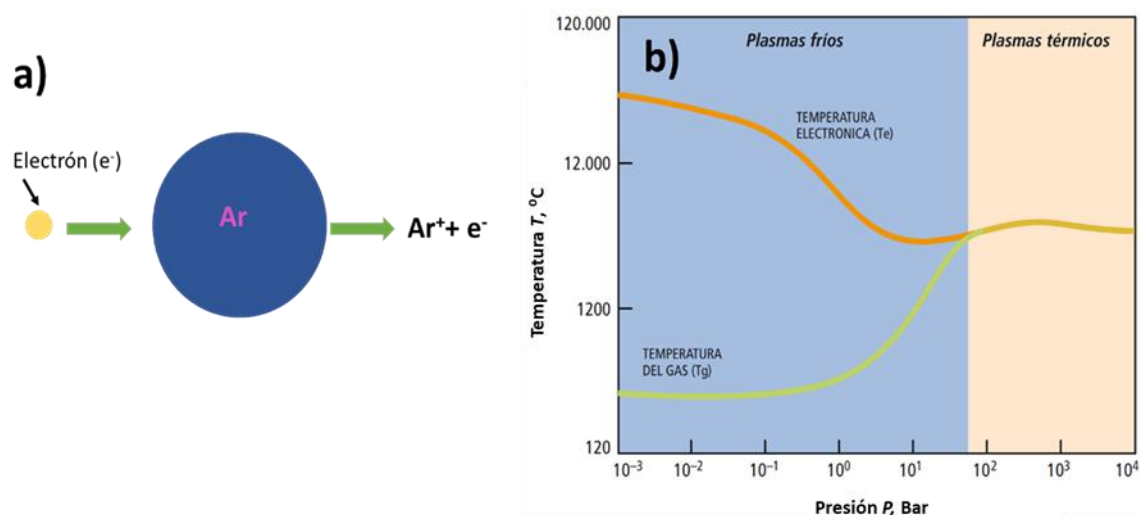


Figura 12. a) Proceso de ionización de Ar para la formación del plasma y b) diferencia de temperatura entre el gas y los electrones, lo que origina que el plasma no esté en equilibrio.

Para mantener el plasma estable en sistemas de *magnetron Sputtering* convencionales, se requiere mantener la descarga *DC* o *RF* a una presión en un intervalo de entre 1 y 10 mTorr [59]. El *magnetron* está constituido por imanes colocados detrás del cátodo que sostiene al blanco, lo que ha mejorado la eficiencia en síntesis de películas delgadas debido al aumento de la densidad del plasma provocado por los electrones secundarios que quedan confinados cerca del blanco por efecto de las líneas de campo magnético [60]. El fundamento básicamente es el siguiente: durante el bombardeo de iones hacia el blanco, se producen electrones secundarios que responden a la presencia del campo magnético obedeciendo la

ecuación de la fuerza de Lorentz [61], que define la trayectoria de los electrones en una órbita de deriva en espiral (*drift motion*) cerca del blanco, aumentando sustancialmente la probabilidad de ionización del Ar en esa zona. En la Figura 13 se observa como el “*drift motion*” está localizado en la zona del blanco donde predominan las líneas de campo magnético, lo que ocasiona que se forme una zona preferencial de erosión en forma de pista de carreras de autos (“*race track*”) [62]. En la Figura 13 se observa el blanco de Ti utilizado en esta investigación, donde es evidente la formación del “*race track*”.

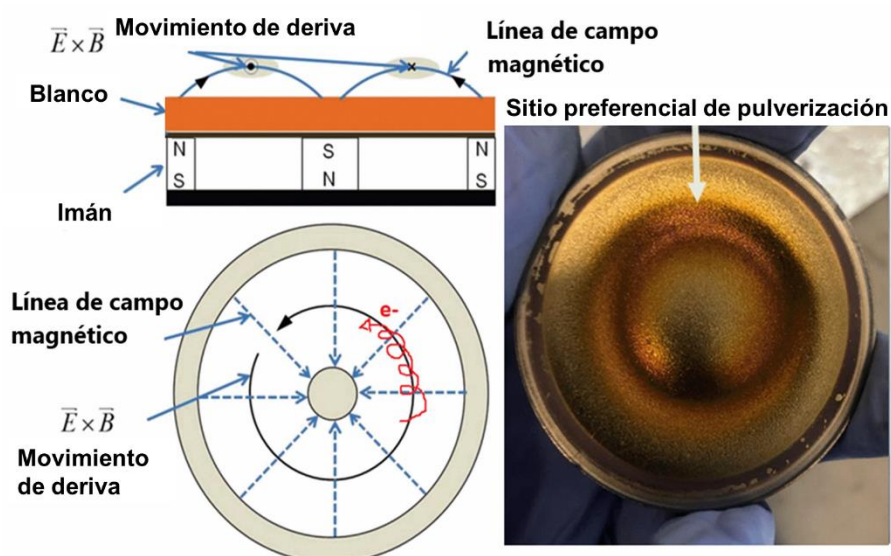


Figura 13. Esquema del movimiento de los electrones que confinan al plasma, marcando un “*race track*” o sitio preferencial de pulverización. Se observa el “*race track*” en un blanco de Ti (color dorado por reacción con N en la superficie).

Con este método se pueden controlar diferentes parámetros como presión, temperatura, potencia, flujo de gas de trabajo (Ar) y de gas reactivo (N₂), etc., para optimizar características específicas de interés en los recubrimientos. Además, debido al efecto de enfriamiento rápido que sufre el vapor de átomos llegando a la superficie del sustrato, la obtención de soluciones sólidas o fases amorfas pueden ocurrir de manera directa a través de la manipulación de los parámetros de depósito como la temperatura del sustrato, mientras que los compuestos intermetálicos son más difíciles de crear debido a que se inhibe la difusión elemental y nucleación de estos compuestos, precisamente por ese efecto de enfriamiento a velocidades muy altas. Esto es muy importante para las HEAs, el enfriamiento rápido, además, puede restringir la difusión de elementos y contener la nucleación y crecimiento de intermetálicos. Debido a esto, ha sido posible obtener una sola fase tanto en HEAs como en HEANs. Es importante mencionar que el depósito de estos sistemas

también puede darse a temperaturas elevadas de substrato, por lo general de entre 100 y 500 °C.

3. Objetivo General

Desarrollar recubrimientos multi-elementales de alta entropía del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N mediante *Sputtering* para aplicaciones en herramienta de corte y perforación.

3.1 Objetivos particulares

- Desarrollar un sistema de referencia Ti-Al-N mediante *Sputtering* para sentar las bases para el desarrollo del sistema multi-elemental de alta entropía.
- Evaluar propiedades tribo-mecánicas y anticorrosivas del sistema pseudo-binario Ti-Al-N.
- Correlacionar la estructura cristalina, la composición elemental y la morfología de los recubrimientos con las propiedades tribo-mecánicas y anticorrosivas obtenidas del Ti-Al-N.
- Introducir Mo al sistema de referencia Ti-Al-N mediante *co-Sputtering* para obtener un recubrimiento pseudo-ternario de Ti-Al-Mo-N.
- Evaluar propiedades tribo-mecánicas y anticorrosivas del sistema pseudo-ternario Ti-Al-Mo-N.
- Correlacionar la estructura cristalina, la composición elemental y la morfología de los recubrimientos con las propiedades tribo-mecánicas y anticorrosivas obtenidas del sistema pseudo-ternario Ti-Al-Mo-N.
- Incorporar Zr al sistema Ti-Al-Mo-N mediante *co-Sputtering* para llegar al sistema multi-elemental de alta entropía Ti-Al-Zr-Mo-N.
- Evaluar propiedades tribo-mecánicas, anticorrosivas y de resistencia a la oxidación del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N.
- Correlacionar la estructura cristalina, la composición elemental y la morfología de los recubrimientos con las propiedades tribo-mecánicas y anticorrosivas obtenidas del sistema pseudo-cuaternario Ti-Al-Zr-Mo-N.

4. Hipótesis

Con un recubrimiento de un nitruro de cuatro metales de transición podremos obtener un sistema multi-elemental de alta entropía. Esto sugiere obtener una composición equivalente de los cuatro metales mediante depósitos por *Sputtering* siguiendo la metodología propuesta que se basa principalmente en la variación de la potencia de depósito, el flujo de gas reactivo, la temperatura del sustrato y la composición química de los blancos. Durante el depósito de recubrimientos del sistema pseudo-cuaternario Ti-Al-Zr-Mo-N, se logrará estabilizar un sistema de alta entropía sin la formación de intermetálicos o fases secundarias, con propiedades mecánicas, tribológicas y anticorrosivas que lo hagan un potencial candidato para aplicaciones en herramientas de corte y perforación.

5. Procedimiento experimental

Este proyecto se divide en el desarrollo de tres sistemas correlacionados. El primero, Ti-Al-N, dado que es un sistema ampliamente estudiado con aplicaciones industriales probadas, sirvió de referencia para conocer los detalles del depósito mediante *Sputtering* y *co-Sputtering* reactivos y profundizar en la caracterización de las propiedades que definen su calidad. Durante el desarrollo del segundo sistema, Ti-Al-Mo-N, se refleja la curva de aprendizaje y el abordaje de las dificultades que implica el aumento de la complejidad experimental por agregar Mo, principalmente, lo relacionado con la temperatura de depósito y la adherencia de los recubrimientos. Por último, el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N, objetivo central del este proyecto, fue sintetizado gracias a que el desarrollo de los sistemas previos nos dio un panorama amplio de las condiciones de trabajo y la ruta para determinar los parámetros que nos permitieron obtener los recubrimientos que de otra manera hubiera sido mucho más complicado. En la Tabla 3 se muestra un resumen de los sustratos y las caracterizaciones usados para estudiar cada sistema.

Tabla 3. Resumen de sustratos y caracterizaciones usados en los tres sistemas explorados.

Sistema	Composición y sección transversal	Espesor	Estructura cristalina	Caracterización mecánica	Prueba de Adhesión	Electroquímica	Sustrato
Ti-Al-N	SEM-EDS	SEM	Rayos X	Nanoindentación	-	OCP y EIS, PP	Vidrio, Si, acero ferrítico
Ti-Al-Mo-N	SEM-EDS	SEM y AFM	Rayos X	Nanoindentación	Scratch test	OCP, EIS y PP	Vidrio, Si, acero D2
Ti-Al-Zr-Mo-N	SEM-EDS	SEM y AFM	Rayos X	Nanoindentación	Scratch test	OCP, EIS y PP	Vidrio, Si, acero D2.

5.1 Preparación de sustratos

Los materiales usados como sustratos para la evaluación del desempeño tribo-mecánico y anticorrosivo de los recubrimientos desarrollados es un acero ferrítico en el caso del sistema Ti-Al-N y un acero D2 grado herramienta para los sistemas Ti-Al-Mo-N y Ti-Al-Zr-Mo-N. Para su preparación, se lijaron con papel abrasivo de SiC (grados 180 – 240 – 320 – 400 – 600 y 800) y se pulieron dejando una superficie con acabado tipo espejo (usando pasta de diamante con tamaño de partícula de 6, 3 y 1 μm). Esto, para minimizar la rugosidad superficial (lo más plana posible) para evitar generar efectos de sombreado (depósitos preferentemente en las crestas y no en los valles, creando porosidades) que dan como resultado un espesor de película no uniforme y una morfología variable [59]. Antes del depósito, los sustratos se sometieron a baños ultrasónicos con acetona, etanol e isopropanol, durante 10 min en cada solvente [63,64].

Para la instancia de exploración de la síntesis de los recubrimientos, antes de pasar a las pruebas de desempeño (con sustratos de acero), los depósitos se realizaron

sobre silicio para análisis de sección transversal y composición, y sobre vidrio para análisis estructural. Tanto el Si como vidrio fueron limpiados con acetona, etanol e isopropanol, para que la superficie quede libre de contaminantes orgánicos o polvo, lo cuales pueden comprometer la adherencia provocando la fácil delaminación del recubrimiento. La aproximación de usar diferentes sustratos para caracterizaciones específicas es bastante común en la literatura de recubrimientos sintetizados por procesos PVD [13,22,43,65–69], debido a que las condiciones de crecimiento están influenciadas por la energía con la que los átomos alcanzan al sustrato, que a su vez depende no sólo de la naturaleza y temperatura del sustrato, sino también del camino libre medio, la presión, los flujos de gas, la distancia entre el blanco y el sustrato, etc., tal y como lo describe Andre Anders, *et al.* [70].

5.2 Caracterización de microestructura, composición y morfología

Los patrones de difracción de rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) de los recubrimientos se obtuvieron con un difractómetro Panalytical Empyrean usando radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) operado a 45 kV y 40 mA. La orientación preferencial fue determinada usando la configuración Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$) con un barrido desde 20° hasta 80° . El tamaño de paso fue de 0.017° . Para el análisis profundo de los patrones de *XRD* se usó el software HighScore (Plus) Version 5.2.0, que nos ayudó a realizar indizaciones, calcular tamaños de cristal y parámetros de red.

La sección transversal se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido (*SEM*, por siglas en inglés) Nova NanoSEM 200, aplicando un voltaje de aceleración de 15 kV. La composición de los recubrimientos se cuantificó mediante espectroscopia dispersiva de rayos X (*EDS*, por siglas en inglés) con un instrumento Jeol JSM-6010PLUS/LA.

5.3 Medición de espesores

Con un microscopio de fuerza atómica (*AFM*, por sus siglas en inglés) Asylum Research de Oxford Instrument modelo MFP-3D se realizaron mediciones de espesores en modo *AC* en aire, en recubrimientos depositados sobre vidrio. La medición se llevó a cabo en un área de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ sobre un escalón definido antes del depósito, el cual se realizó mediante un rayado simple con un marcador de tinta base solvente, el cual posteriormente fue removido con isopropanol. Una vez realizado este proceso, se calculó la tasa de depósito dividiendo el espesor entre los 15 min de duración del experimento. Es importante destacar que el espesor se corroboró con en el análisis de la sección transversal mediante *SEM*.

Después de conocer la tasa de depósito, se depositaron los nitruros sobre acero con un espesor de $\sim 1 \mu\text{m}$ para las pruebas de desempeño que incluyen la caracterización mecánica, las pruebas de corrosión y las de adhesión. Se corroboró el espesor del recubrimiento con un microscopio óptico marca Olympus Cx23. Para observar esto, primero se realizó un lijado y pulido de sección transversal (usando las mismas condiciones que el lijado y pulido superficial), para posteriormente embeber en baquelita, dejando expuesta únicamente la sección transversal a observarse en el microscopio óptico (ver material suplementario S1).

5.4 Producción de películas delgadas mediante *Sputtering*.

Para depositar las películas de cada uno de los nitruros estudiados se empleó el sistema *magnetron Sputtering* marca Torr International, modelo MSS-2G2-RF2-DC2, el cual cuenta con dos cañones (Figura 11). Todos los sistemas, desde el de referencia Ti-Al-N, pasando por Ti-Al-Mo-N, hasta el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N, se hicieron mediante *co-Sputtering* reactivo. Es decir, en el cañón 1 se colocó un blanco (target) de Ti y en el cañón 2 uno de Al para el sistema Ti-Al-N, usando fuentes *RF* en cada cañón. Para el sistema Ti-Al-Mo-N, se montó un target aleado $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ en el cañón 1 y en el cañón 2 uno de Mo, usando fuentes *DC* en ambos cañones. Para el sistema Ti-Al-Mo-Zr-N, en el cañón 1 y 2 fueron montados un target aleado de $\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{Zr}_{0.33}$ y uno de Mo, respectivamente, usando fuentes *DC* en ambos cañones. En todos los casos, los targets fueron de 2 pulgadas de diámetro, siendo únicamente el target de Ti y $\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{Zr}_{0.33}$ de 1/4 de pulgada de espesor, y el $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ y Mo de 1/8 de pulgada.

Las condiciones de depósito para el sistema Ti-Al-N se observan en la Tabla 4. Lo resaltado en verde corresponde a la variable independiente y los demás parámetros se mantuvieron constantes.

Tabla 4. Parámetros de depósito del sistema Ti-Al-N

Condiciones	Ti-Al-N
Potencia Ti (W)	120
Potencia Al (W)	60 y 80
RN_2 (%)	3.8
Flujo Ar (sccm)	25
Flujo N_2 (sccm)	1
Distancia blanco-substrato (cm)	5
Presión de trabajo (Torr)	5×10^{-3}
Temperatura de depósito ($^{\circ}\text{C}$)	200

Las condiciones del sistema Ti-Al-Mo-N se observan en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de depósito del sistema Ti-Al-Mo-N

Condiciones	Ti-Al-Mo-N
Potencia $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ (W)	100
Potencia Mo (W)	30, 50 y 70
RN ₂ (%)	10
Flujo Ar (sccm)	23.4
Flujo N ₂ (sccm)	2.6
Distancia blanco-substrato (cm)	5
Presión de trabajo (Torr)	6×10^{-3}
Temperatura de depósito (°C)	350

Las condiciones del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N se observan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de depósito del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N

Condiciones	Ti-Al-Zr-N	Ti-Al-Zr-Mo-N
Potencia $Ti_{0.33}Al_{0.33}Zr_{0.33}$ (W)	100	100
Potencia Mo (W)	-	30, 50 y 70
RN ₂ (%)	10	10
Flujo Ar (sccm)	23.4	23.4
Flujo N ₂ (sccm)	2.6	2.6
Distancia blanco-substrato (cm)	5	5
Presión de trabajo (Torr)	6×10^{-3}	6×10^{-3}
Temperatura de depósito (°C)	450	450

5.5 Caracterización mecánica y tribológica

La dureza (H) y módulo de Young (E) se obtuvieron mediante nanoindentación en el sistema Triboindenter TI 950 marca Hysitron, usando un indentador con punta tipo Berkovich de diamante. Se realizaron al menos 12 nanoindentaciones por cada carga aplicada procurando no sobrepasar el 10% del espesor de la película, con la finalidad de disminuir el efecto del substrato [71]. Esto aplicó para los tres sistemas. Particularmente, en el caso del sistema Ti-Al-N debido a que los espesores fueron $< 1 \mu\text{m}$ y por la complejidad que representa caracterizar las propiedades mecánicas con estas dimensiones, en colaboración con el M. en C. José Raúl Pérez, estudiante del programa de Doctorado en Ciencia de Materiales de CIMAV, se desarrolló una metodología que permitió determinar propiedades mecánicas confiables en este tipo de sistemas [72].

Las pruebas de adhesión se realizaron con el microindentador Bruker modelo UMT3 utilizando una punta de diamante tipo Rockwell C con radio de $200 \mu\text{m}$, una longitud de rayado (*scratch*) de 5 mm y con una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min. Para el sistema Ti-Al-Mo-N (con capa unión de Ti-Al-N de aprox. 100 nm para mejorar la adhesión) se aplicó un rango de carga progresiva de 0.25 a 22 N. La tasa de carga fue de 22 N/min. Para el caso del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N (con capa unión de Ti-Al-Zr-N de aprox. 100 nm para mejorar la adhesión) la carga progresiva aplicada fue de 1 a 30 N. La tasa de carga fue de 30 N/min [73].

5.6 Caracterización electroquímica

Las caracterizaciones electroquímicas para todos los sistemas se realizaron en un potenciostato Parstat 4000A. Se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto (*OCP*, por sus siglas en inglés) durante 4200 s para la estabilización de cada sistema. Las curvas de polarización potenciodinámica (*PP*, por sus siglas en inglés) se hicieron desde $-0.25 V_{Ag/AgCl}$ (KCl saturado) vs *OCP* hasta $+0.25 V_{Ag/AgCl}$ (KCl saturado) vs *OCP* con una velocidad de barrido de 0.1663 mV/s procurando mantener el estado estacionario. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés) se realizaron en un rango de 10 kHz a 0.01 Hz, usando una amplitud de señal de 10 mV rms y 12 puntos por década. Se usó una configuración clásica de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia (*RE*) de Ag/AgCl (KCl saturado) y un contra-electrodo (*CE*) de platino. Los recubrimientos y los substratos desnudos sirvieron como electrodos de trabajo (*WE*) y el área de exposición fue de 1 cm². El electrolito de soporte para las mediciones fue cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% con un pH de ~ 7.2 y temperatura de ~ 25 °C. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

6. Resultados y discusión

6.1 Sistema Ti-Al-N

6.1.1 Análisis visual y de composición química

Mediante co-depósito usando blancos individuales de Ti y Al con potencia de 120 W en el de Ti y potencias de 80 y 60 W en el de Al, se generaron muestras etiquetadas como TiAlN/80W-Al y TiAlN/60W-Al. La Figura 14 muestra las imágenes de SEM donde se puede observar la sección transversal de ambos recubrimientos, lo que permitió determinar su morfología y espesor. Para TiAlN/80W-Al se visualiza una estructura columnar, mientras que TiAlN/60W-Al presentó una morfología más suavizada sin evidencia de crecimiento columnar. Esta diferencia puede atribuirse, en primera instancia, a un cambio de cristalinidad, principalmente en cuanto a la textura de los recubrimientos, provocado por el aumento de la potencia, dado que todos los demás parámetros de depósito fueron los mismos en ambos casos. Esta observación está soportada por la aparición del plano (111) de la estructura B1, aunado a una mayor cristalinidad en la muestra TiAlN/80W-Al, lo que se discutirá detalladamente en la sección 6.1.2. La estructura columnar está definida por la orientación preferencial (111) de la estructura FCC-B1 (sección 6.1.2), el cual es equivalente al plano (0001) de una estructura hexagonal, es decir, presentan el mismo arreglo y simetría. Por lo tanto, crecer una estructura FCC en una orientación preferencial (111) es como crecer una estructura hexagonal en su orientación (0001), considerando ambos paralelos a la superficie del sustrato [74-76].

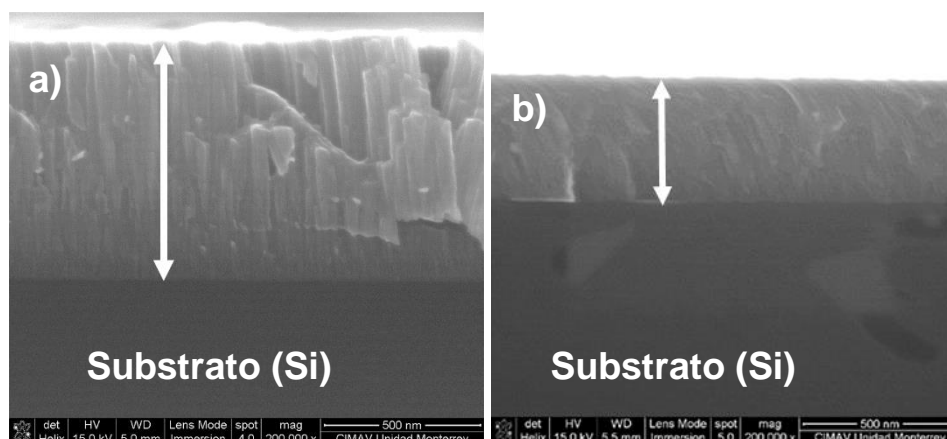


Figura 14. Sección transversal de película a) TiAlN/80W-Al con espesor de 800 nm y b) TiAlN/60W-Al con espesor de 416 nm.

Además, se alcanzaron espesores de aproximadamente 800 ± 23 nm y 416 ± 25 nm para TiAlN/80W-Al y TiAlN/60W-Al, respectivamente. Esta diferencia es consecuencia del aumento del *Sputtering yield* o eficiencia de erosión (SP_y , relación de átomos arrancados del blanco por ion incidente), por el incremento de la potencia

en el blanco de Al, principalmente debido a la mayor cantidad de iones positivos que se producen en el plasma y que impactan a este blanco, permitiendo pulverizar una mayor cantidad de átomos, incrementando así la tasa de depósito, ya que esta última es directamente proporcional tanto a SP_y , como a la densidad de corriente iónica [77].

De igual manera, como consecuencia del incremento del SP_y , la composición de Al aumenta cuando pasamos de 60 a 80 W como se observa en la Tabla 7. Cabe señalar que los contenidos de oxígeno de ambas muestras son cercanos a los valores reportados en la literatura [78,79], para películas depositadas por *Sputtering* con presiones base similares a las alcanzadas en este trabajo. Sin embargo, estas concentraciones de oxígeno no generaron un efecto significativo en la estructura cristalina de los sistemas, como se observará en la sección 6.1.2. La pasividad de los elementos metálicos puede ser la principal fuente del oxígeno detectado.

Tabla 7. Composición química determinada por SEM-EDS del sistema Ti-Al-N con variación de potencia del blanco de Al.

Ti-Al-N	Contenido en porcentaje atómico (%at.)			
	Al	Ti	N	O
TiAlN/80W-Al	16.82	27.29	37.69	17.57
TiAlN/60W-Al	11.84	29.60	36.21	22.34

6.1.2 Análisis de difracción de rayos X

La Figura 15 muestra los patrones de difracción de rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) de las películas delgadas de Ti-Al-N. En ambas se observó una única estructura cristalina tipo B1. Para TiAlN/60W-Al, los picos se identificaron con un patrón de difracción de Ti-N (Fm-3m, JCPDS-ICDD No. 38-1420, línea gris discontinua). Lo anterior sugiere que el Al se incorporó al cristal de Ti-N, el cual se comporta como un marco estructural formando una solución sólida donde el Al toma posiciones originalmente correspondientes al Ti. Para TiAlN/80W-Al, el patrón de difracción coincide mejor con una de las soluciones sólidas sustitucionales del sistema pseudo-binario Ti-Al-N (Fm-3m, REF CODE No. 98-018-1330, línea gris de puntos) debido a la mayor incorporación de Al. Además, la cristalinidad en TiAlN/80W-Al, donde los planos (111), (200) y (220) están bien identificados, parece mayor en comparación con TiAlN/60W-Al, donde el plano (111) está ausente. Se sabe que para películas con estructura cristalina B1, la energía de deformación, U_e , sigue la secuencia (111) < (220) < (200) entre los planos, mientras que para la energía superficial, S_e , la secuencia es (111) > (220) > (200) [80]. En recubrimientos

PVD el crecimiento preferencial es consecuencia de la competencia entre estas energías, además de que la primera no depende del espesor de la película. Por lo tanto, cuando se incrementó la potencia (de 60 a 80 W), no solo se incorporó una mayor cantidad de Al (11.84 y 16.82 %at. para 60 y 80 W, respectivamente), sino que también aumentó el espesor, lo que podría explicar la presencia del plano (111) en el patrón de difracción de TiAlN/80W-Al [81].

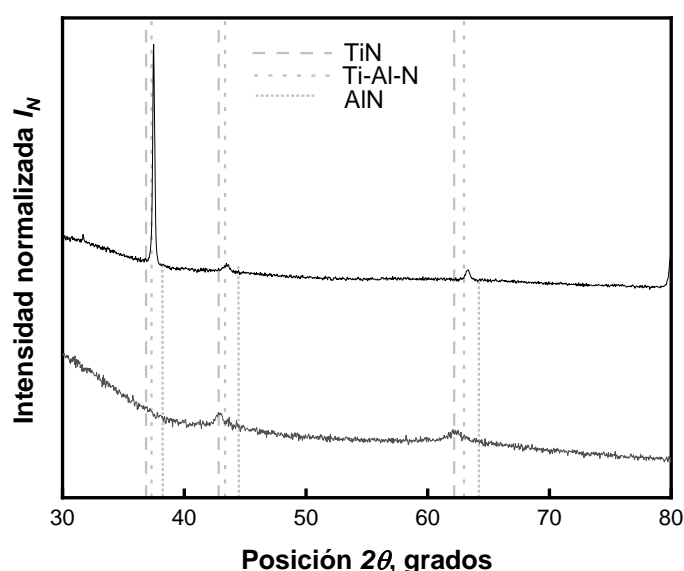


Figura 15. Patrón de difracción del sistema Ti-Al-N con variación en el contenido de Al observando la estructura B1 (Ti-N línea gris discontinua y Ti_{0.44}Al_{0.56}N línea gris de puntos). No se observó la estructura B1-Al-N (línea gris de puntos cortos).

También, el corrimiento de picos a valores 2θ más altos para TiAlN/80W-Al está correlacionado con una mayor cantidad de Al en la estructura cristalina. A través del parámetro de red a_0 (0.415 y 0.421 nm para TiAlN/80W-Al y TiAlN/60W-Al, respectivamente) y considerando que el Al tiene un tamaño atómico menor (0.143 nm) en comparación con el Ti (0.146 nm), los corrimientos se pueden explicar porque se genera mayor esfuerzo de compresión en la red [82]. Esta situación coincide con la formación de la solución sólida FCC Ti-Al-N, ya que no se identificaron picos de c-Al-N (Fm-3m, JCPDS-ICDD No. 25-1495, línea gris de puntos cortos), sugiriendo que, por XRD, no se obtuvo evidencia de descomposición iso-estructural. Además, es bien sabido que la máxima solubilidad de Al-N en sistemas c-Ti_{1-x}Al_xN es hasta $x \approx 0.7$ (relación Al/(Al+Ti)) [83] y a mayor contenido de Al debería proceder la transición a la fase wurtzita (B4). En nuestros sistemas no se observaron picos de Al-N tipo h-wurtzita (JCPDS-ICDD No. 25-1133, no mostrado). Por lo tanto, en ambas condiciones de depósito, se obtuvo una solución sólida tipo B1. Tampoco se identificaron picos que pudieran atribuir a posibles fases de óxido,

lo que sugiere que el oxígeno detectado se incorporó a las películas delgadas posiblemente en los límites de grano, pero principalmente en la superficie.

La Figura 16 muestra micrografías de sección transversal por microscopía electrónica de transmisión (*TEM*, por sus siglas en inglés) donde en ambos sistemas se observa un material homogéneo y denso. Las Figuras 16a y 16b muestran la interfase película-substrato de TiAlN/80W-Al y TiAlN/60W-Al, respectivamente, y no hay un espacio evidente entre la película delgada y el substrato, lo que evidencia una buena adherencia en ambas situaciones. No se encontró evidencia morfológica de descomposición espinodal o iso-estructural en las películas [84], como se muestra en las Figuras 16c y 16d.

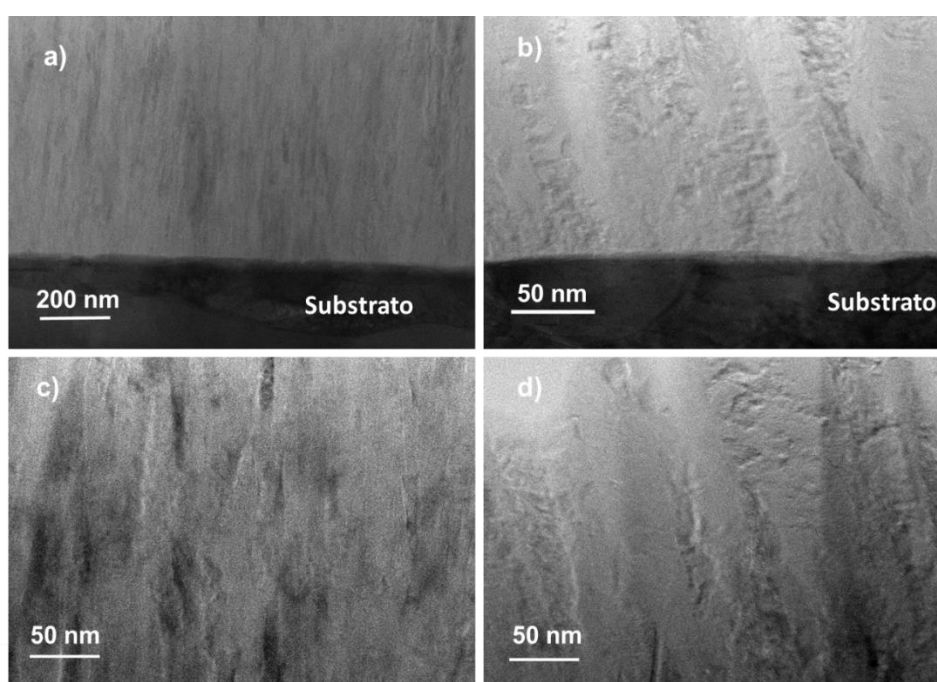


Figura 16. Imágenes *TEM* de alta resolución en la interfaz de una película bien adherida al acero ferrítico para a) TiAlN/80W-Al y b) TiAlN/60W-Al. Micrografías mostrando zonas del bulto de las películas: c) TiAlN/80W-Al y d) TiAlN/60W-Al.

6.1.3 Propiedades mecánicas Ti-Al-N

Las nanoindentaciones se llevaron a cabo en el sistema Triboindenter TI 950 marca Hysitron, usando un indentador con punta tipo Berkovich de diamante. Se realizaron al menos 12 nanoindentaciones por cada carga aplicada, procurando no sobrepasar el 10% del espesor de la película para disminuir el efecto del substrato [71]. La dureza (H) y módulo de Young reducido (E_r) fueron obtenidos por el método de Oliver y Pharr (*O&P*) aplicado a las curvas carga/descarga [85]. El E_r contempla los desplazamientos elásticos tanto en el espécimen como en la punta del nanoindentador. Para obtener el módulo de Young del material (E) es necesario

despejar la ecuación 1, conociendo el módulo de Young del nanoindentador (E_i), y el coeficiente de Poisson del nanoindentador (ν_i) y del material (ν).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 1$$

En la Figura 17a pueden observarse las curvas características carga-profundidad de penetración ($P-h$) obtenidas para TiAlN/80W-Al. La Figura 17b muestra una micrografía típica representativa de microscopía de sonda de barrido del experimento con una carga de 4.0 mN, donde se puede ver una huella residual de nanoindentación y una rugosidad promedio (r_a) de 0.94 nm. La idea de incluir esta imagen es mostrar la deformación significativa que se genera al utilizar la convención del 10% de espesor para caracterizar propiedades mecánicas. En un inicio, para dicho sistema, se utilizaron cargas máximas, P_{max} , de 3, 4 y 5 mN, llegando a profundidades máximas, h_{max} , de 58, 75 y 90 nm, respectivamente. En el caso de 5 mN se sobrepasó el 10% del espesor de la película, por lo que, de acuerdo con la literatura [6], existe una contribución significativa de la respuesta mecánica del sustrato en las mediciones obtenidas.

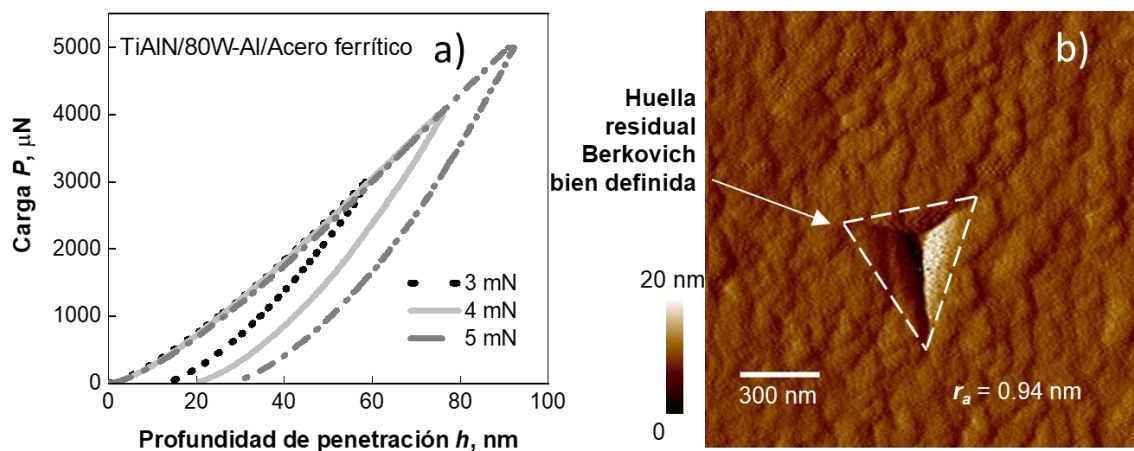


Figura 17. Variación de carga de 3 a 5 mN para el sistema TiAlN/80W-Al, b) huella residual de nanoindentación a 4 mN.

Se consideraron dos características para obtener las condiciones necesarias requeridas en O&P: primero, la curva de descarga debe contener un comportamiento plástico de la muestra y, segundo, la huella de nanoindentación debe estar bien definida con respecto a algunas condiciones requeridas descritas en la literatura [86]. Todas las P_{max} seleccionadas cumplieron ambas consideraciones. En la Figura 18 se observa que H y E disminuyen ligeramente al aplicar $P_{max} = 4$ mN, pero disminuyen significativamente cuando se aplica una $P_{max} = 5$ mN, lo que

conlleva un incremento de la profundidad de penetración, por lo que las propiedades mecánicas calculadas a partir de este experimento están subestimadas. Se seleccionó $P_{max} = 3$ mN para la obtención de H y E de TiAlN/80W-Al.

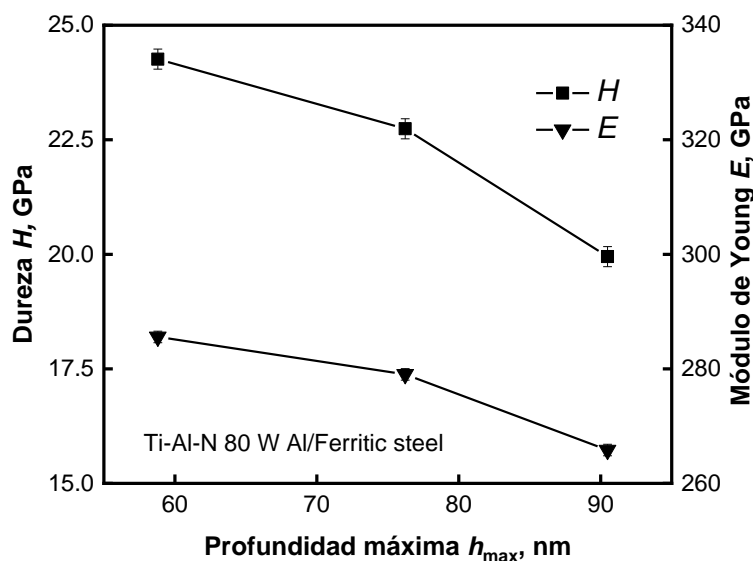


Figura 18. Variación de H y E con el incremento de la profundidad de penetración en TiAlN/80W-Al.

El mismo procedimiento se llevó a cabo para TiAlN/60W-Al, sin embargo, al momento de aplicar cargas procurando no sobrepasar el 10% de su espesor, se determinó que para P_{max} menores que 2.3 mN ya no se definía correctamente la huella de nanoindentación, un requisito fundamental para que se aplique $O&P$, por lo que la carga de 2.3 mN se seleccionó para la obtención de las propiedades mecánicas ($h_{max} = 60 \pm 1.5$ nm). En la Tabla 8 pueden observarse los valores de H y E obtenidos para ambos recubrimientos aplicando el método de $O&P$.

Tabla 8. Propiedades mecánicas del sustrato y de los recubrimientos del sistema Ti-Al-N aplicando $O&P$.

Muestra	H (GPa)	E (GPa)
Acero ferrítico	3.32 ± 0.15	201 ± 10.13
TiAlN/60W-Al	18.74 ± 0.80	241.79 ± 3.81
TiAlN/80W-A	24.26 ± 0.83	286.08 ± 1.78

Para el sistema TiAlN/60W-Al, donde incluso la carga de 2.3 mN sobrepasó el 10% del espesor, las propiedades mecánicas están subestimadas. Por lo tanto, se procedió a aplicar una metodología alternativa donde se transformaron las curvas $P-h$ a curvas esfuerzo-deformación de indentación, p_m-a/R_i , siguiendo el procedimiento reportado en literatura [87], donde p_m , a y R_i son el esfuerzo de indentación, el radio

de contacto y radio de la punta del indentador, respectivamente. Esto permitió la evaluación del rendimiento mecánico de la muestra en el régimen elástico y, así, obtener E y el esfuerzo de cedencia, σ_y . El esfuerzo de indentación, $p_m = \pi P_{max}/a^2$, y la deformación de indentación, $\varepsilon = a/R_i$, están relacionados por la teoría de Hertz y Meyer: $p_m = 4/3\pi = m\varepsilon$ [88]. En este caso (para TiAlN/60W-Al) se utilizó una curva elasto-plástica de $P_{max} = 700 \mu\text{N}$ (alcanzando $h_{max} = 21 \text{ nm}$, material suplementario S2). El régimen elástico se corroboró debajo de $P_{max} = 500 \mu\text{N}$ (con una profundidad residual de $h_f = 0 \text{ nm}$). Una vez obtenida la curva $P-h$ ($P_{max} = 700 \mu\text{N}$), se transformó a una curva p_m-a/R_i , tomando los datos de la etapa de carga, obteniendo un E de $264 \pm 14.9 \text{ GPa}$. E se pudo obtener considerando que E_r se puede determinar del ajuste lineal de la curva p_m-a/R_i : $E_r = (3\pi/4)m$, para posteriormente aplicar la ecuación 1. El valor de σ_y fue de $15.5 \pm 1.3 \text{ GPa}$ (punto en la curva p_m-a/R_i donde inicia una deformación plástica o termina el comportamiento lineal [89]) como se observa en la Figura 19. Por esta razón usamos $700 \mu\text{N}$, para que se observe de mejor manera el cambio de pendiente. Aplicando esta metodología, E de TiAlN/60W-Al resultó siendo menor que el de TiAlN/80W-Al.

Se aplicó este mismo análisis mecánico a TiAlN/80W-Al (datos no mostrados). Las curvas p_m-a/R_i se realizaron a profundidades de penetración inferiores a 25 nm (datos no mostrados). El E (297 GPa) obtenido de esta manera mostró una ligera discrepancia con el obtenido por O&P (286 GPa).

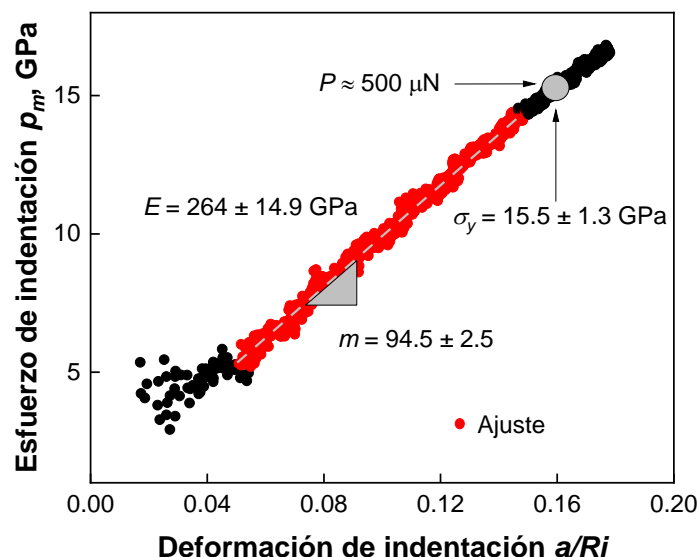


Figura 19. Curva p_m-a/R_i del sistema TiAlN/60W-Al obtenida de la respuesta elasto-plástica.

Para calcular H de TiAlN/60W-Al, fue necesaria la relación de $H = C\sigma_y$, ya que la obtenida por O&P estaba subestimada. La constante C representa un factor de restricción relacionado con el comportamiento de deformación de la muestra. Aquí,

C se calculó considerando H obtenida para TiAlN/80W-Al aplicando $O\&P$ con $h_{max} = 60$ nm (7.5% del espesor de la película a $P_{max} = 3$ mN) y σ_y (16 GPa) obtenido del análisis $\rho_m \cdot a/R_i$ de TiAlN/80W-Al a cargas bajas (alcanzando $h_{max} < 25$ nm), resultando en $C = 1.51$. Con esto, el valor de dureza de TiAlN/60W-Al resultó de 23.19 ± 0.9 GPa todavía ligeramente menor que el valor para TiAlN/80W-Al. Teniendo en cuenta que con la caracterización convencional no se encontró evidencia de mecanismos de endurecimiento como segregación de fases o descomposición iso-estructural, se puede sugerir que el endurecimiento por solución sólida es el principal responsable de este comportamiento. Sin embargo, también es importante considerar las características morfológicas y cristalográficas presentadas por TiAlN/80W-Al, donde el crecimiento columnar, como consecuencia del crecimiento preferencial en el plano (111) [84], se ha reportado en la literatura como contribuyente al aumento de las propiedades mecánicas [90,91]. Finalmente, este aumento de cristalinidad cuando pasamos de 60 a 80 W de potencia de depósito (Figura 15), se ve reflejado en un aumento de E , ya que éste es una propiedad intrínseca fuertemente dependiente del enlace atómico. Además, el aumento en el contenido de Al conduce a un aumento en el carácter covalente del enlace prevalente en el recubrimiento, lo que también puede favorecer al aumento de las propiedades mecánicas.

Las pruebas de nanoindentación se simularon mediante el método de elemento finito (FEM, por sus siglas en inglés), para determinar el campo de esfuerzos que se formó debajo de la película, que de manera experimental resulta muy difícil de obtener. Estas simulaciones fueron realizadas por el M en C. José Raúl Pérez como parte de la colaboración en el análisis mecánico de estos materiales [72]. En la Figura 20a se muestra la simulación realizada mediante FEM de la nanoindentación en TiAlN/80W-Al, con $P_{max} = 3$ mN ($h_{max} = 58$ nm). Los resultados muestran que los esfuerzos de corte, τ_{xy} , (los cuales definen el comportamiento de deformaciones críticas, es decir, el inicio de la plasticidad en un material [92]) alcanzaron un máximo en el radio de contacto debajo de la superficie de la muestra. Sin embargo τ_{xy} con valores de alrededor de 0.5 GPa alcanzaron el sustrato. Por el contrario, la Figura 20b muestra que el τ_{xy} máximo fue de 7.62 GPa para $h_{max} = 12$ nm (límite de la transición elástico-elastoplástico), donde no se observa interacción de los τ_{xy} con el sustrato. Estos resultados demuestran que, incluso trabajando a la máxima profundidad de penetración de alrededor de 58 nm, cerca del 7.5% del espesor de TiAlN/80W-Al, no fue posible evitar la interacción de los esfuerzos con el sustrato y, además, este campo se vio obligado a propagarse lateralmente dentro de la película

antes de cruzar hacia sustrato. Este fenómeno también fue reportado previamente en la literatura influyendo en las propiedades mecánicas de la película [93].

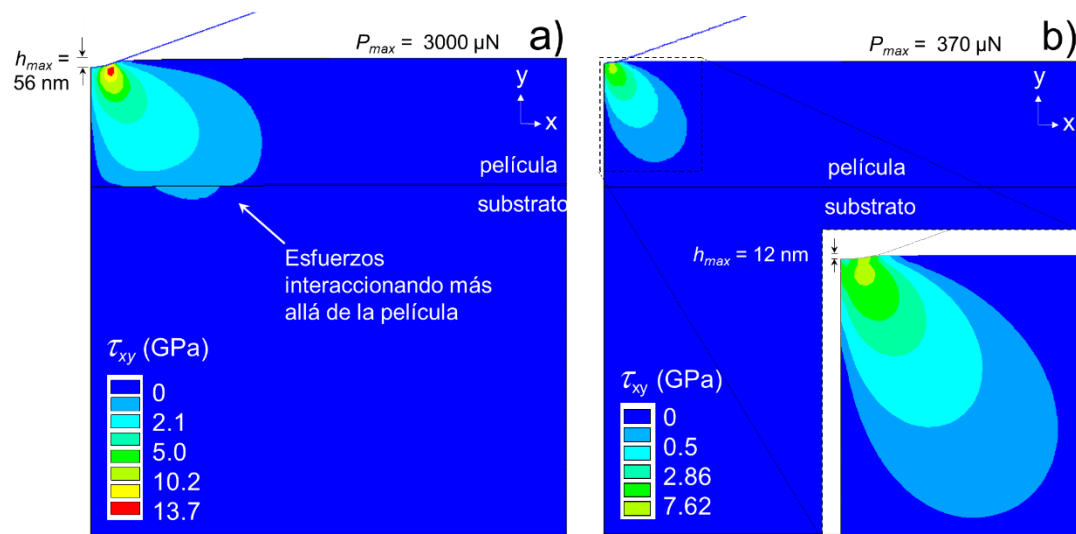


Figura 20. Simulación FE de nanoindentaciones para TiAlN/80W-Al a h_{max} a) 56 nm teniendo interacción de τ_{xy} con el sustrato y b) de 12 nm restringiendo τ_{xy} dentro de la película.

Los mismos análisis por FEM se realizaron para TiAlN/60W-Al (datos no mostrados), incluso cuando se está al límite de 10% del espesor del recubrimiento, el campo de esfuerzos de corte interacciona con el sustrato, habiendo una contribución significativa de este. Pero a cargas bajas (del orden de las usadas en los análisis $p_m - a/R_i$) se evitó la interacción significativa del sustrato.

Cabe mencionar que las propiedades mecánicas de las películas delgadas aquí estudiadas concuerdan estrechamente con las reportadas en la literatura [22, 94, 95], donde se cumplió la regla del 10% del espesor de película, pero en muestras con espesor $> 1 \mu\text{m}$. Sin embargo, como corroboramos, incluso cuando se cumple dicha regla, el campo de esfuerzos podría llegar al sustrato.

6.1.4 Propiedades electroquímicas Ti-Al-N

Para el estudio del comportamiento de protección contra la corrosión, es indispensable determinar el potencial a circuito abierto (OCP) de todas las muestras y del sustrato, dejándolos expuestos al medio corrosivo en la celda electroquímica durante 4200 s o hasta alcanzar estabilidad. Los aceros recubiertos alcanzaron potenciales más nobles (menos activos, menos electronegativos de -452 y -473 mV vs Ag/AgCl_(KCl-saturado) para TiAlN/80W-Al y TiAlN/60W-Al, respectivamente) que el acero desnudo que mostró el potencial más activo de -590 mV vs Ag/AgCl_(KCl-saturado). Esto sugiere de manera cualitativa que el sistema acero/TiAlN/80W-Al es menos propenso a sufrir corrosión. Los resultados de espectroscopía de impedancia

electroquímica (*EIS*) se presentan típicamente en dos formatos. El plano complejo (diagrama de Nyquist) que contempla la parte real (Z) donde se leen las resistencias y la parte imaginaria (Z') donde se lee la impedancia capacitiva (Figura 21). El otro formato es el diagrama de Bode, representado por una parte por el ángulo de fase con respecto del logaritmo de la frecuencia, θ vs $\log f$ (Figura 22a) y, por otro lado, por el logaritmo del módulo de la impedancia ($|Z| = \sqrt{ZRe^2 + ZIm^2}$ [96]) con respecto del logaritmo de frecuencia, $\log |Z|$ vs $\log f$ (Figura 22b). A través del diagrama de Nyquist se puede estimar tanto la impedancia no farádica (eje imaginario), es decir, aquella donde no hay transferencia de carga (asociada a procesos idealmente capacitivos como una doble capa “perfecta”, por ejemplo) como la impedancia farádica (eje real), donde hay transferencia de carga (asociada a la corrosión, por ejemplo). Para entender estos diagramas, es importante recordar que cuando una señal alterna pasa por una resistencia, la corriente y el voltaje están en fase (el ángulo de fase es 0°), pero cuando pasa por un capacitor ideal, la corriente está adelantada 90° con respecto al voltaje (el ángulo de fase es -90°) [97]. Idealmente un capacitor no transfiere carga, sino que la almacena, por lo que al decir que el carácter protector o capacitivo es mejor (peor) de un sistema con respecto de otro, nos referimos a que hay una menor (mayor) corriente eléctrica, asociada al proceso de corrosión.

En el diagrama de Nyquist de la Figura 21 se puede apreciar que los aceros recubiertos ofrecen mejor respuesta contra la corrosión. Esto es, entre mayor el semicírculo, mayor la impedancia capacitiva y mayor la resistencia a la corrosión [98]. Tanto en el eje Z' como en eje Z , los recubrimientos de Ti-Al-N presentan mayores impedancias que el acero desnudo, a la vez que se observa una diferencia significativa entre ambos recubrimientos. Cualitativamente, puede apreciarse que TiAlN/60W-Al presenta menor resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , (menor resistencia a la corrosión, leer en el eje Z) que para el depósito a 80 W. Esta diferencia puede atribuirse al contenido de Al, por los efectos de pasivación [99], y también al espesor de la película, el cual puede influir en el proceso de corrosión, retardando su velocidad. De la misma forma, el diámetro del semicírculo para el acero desnudo es menor que el de los aceros recubiertos, indicando menor resistencia a la corrosión.

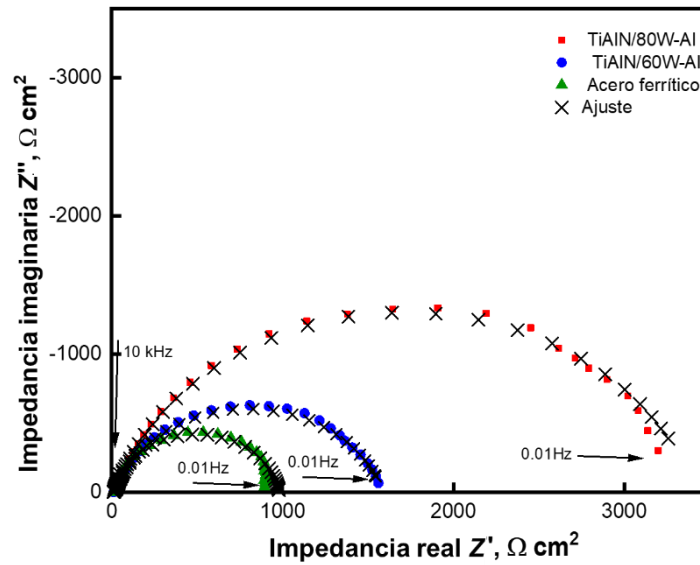


Figura 21. Diagrama de Nyquist del sistema Ti-Al-N y el acero ferrítico usado como sustrato.

En el diagrama θ vs $\log f$ de la Figura 22a se corroboran las constantes de tiempo para los sistemas en estudio. Una constante de tiempo, típicamente, se modela con un capacitor en paralelo con un resistor, como se observa en el recuadro de la Figura 22b. En TiAlN/80W-Al y TiAlN/60W-Al, se observa un ligero corrimiento hacia frecuencias más bajas con respecto al acero desnudo, lo que sugiere que el proceso de corrosión disminuye (se hace más lento), atribuido a una mayor resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), es decir, a una menor velocidad de corrosión.

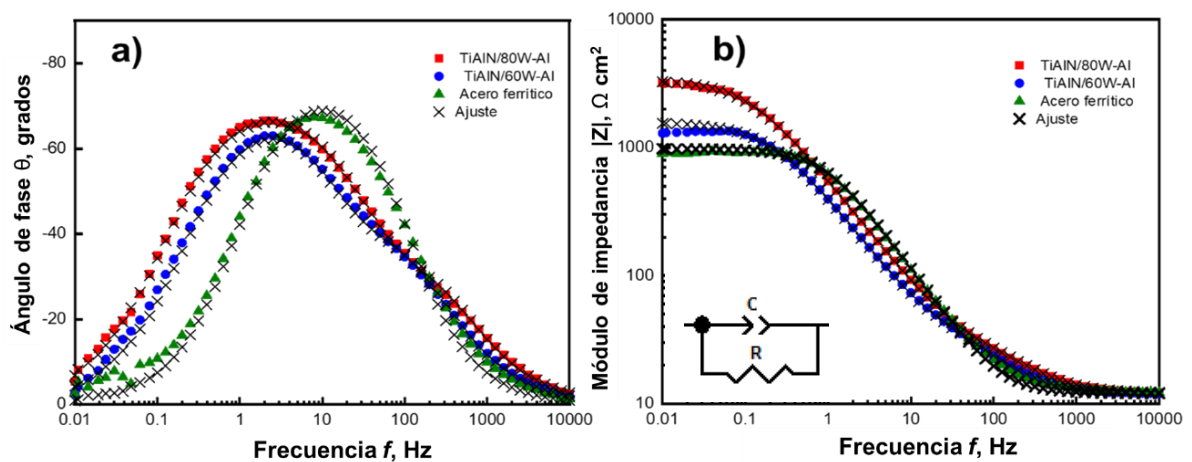


Figura 22. Diagrama de Bode: a) ángulo de fase vs frecuencia y b) módulo de la impedancia vs frecuencia.

En el diagrama $\log |Z|$ vs $\log f$ de la Figura 22b, a bajas frecuencias se corrobora una mayor impedancia cuando el Al se depositó a 80 W en el sistema Ti-Al-N, siendo el acero desnudo el que ofrece menor impedancia en los tres casos.

Los diagramas de impedancia se ajustaron con circuitos eléctricos equivalentes (CEE) para validar los datos de EIS. Los CEE utilizados para el acero desnudo y Ti-Al-N ya se han aplicado en otras investigaciones sobre este tipo de recubrimientos y se muestran en la Figura 23 [98,100,101] donde R_s representa la resistencia de la solución en ambos CEE, el arreglo paralelo $CPE1-R1$ en la Figura 23a describe la interfaz metal/solución correspondiente a la doble capa electroquímica (*dbl*, por sus siglas en inglés) para el acero desnudo. En la Figura 23b los arreglos paralelos $CPE1-R1$ y $CPE2-R2$ describen la interacción de las películas delgadas con la solución (carácter protector) y la doble capa (interfase metal/solución), respectivamente [100, 102]. Se utiliza un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) en lugar de un condensador (C) debido al comportamiento capacitivo no ideal de los electrodos de trabajo.

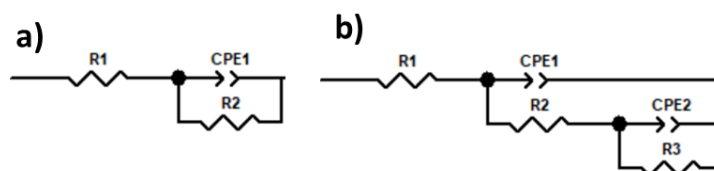


Figura 23. CEE utilizado para ajustar los espectros de EIS del a) acero ferrítico y b) los recubrimientos del sistema Ti-Al-N.

En este caso, $CPE1$ y $CPE2$ en las Figuras 23a y 23b representan la capacitancia de doble capa (C_{dbl}) del acero desnudo y de los aceros recubiertos, respectivamente. El $CPE1$ de la Figura 23b está asociado con la capacitancia de película delgada. La impedancia del CPE viene dada por $Z_{CPE} = (Y_0)^{-1}(j\omega)^{-n}$, donde Y_0 es la admitancia base, ω es la frecuencia angular, $j^2 = -1$, n es un exponente adimensional relacionado con la falta de homogeneidad de la superficie y distribución del campo eléctrico que va como $-1 \leq n \leq +1$ [103]. Los parámetros de ajuste se observan en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de ajuste de los CEE para el acero desnudo y los recubrimientos del sistema Ti-Al-N.

	R_s Ωcm^2	Y_01 $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$n1$	$R1$ Ωcm^2	$C_{eff,dbl}$ μFcm^{-2}			
Acero ferrítico	12.82	2.3	0.89	976	111			
	R_s Ωcm^2	Y_01 $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$n1$	$R1$ Ωcm^2	Y_02 $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$R2$ Ωcm^2	$n2$	$C_{eff,dbl}$ μFcm^{-2}
TiAlN/60W-Al	12	3.23	0.7	32	2	1510	0.86	75
TiAlN/80W-Al	12.2	1.61	0.75	60	2.20	3364	0.83	58

Comparando la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del acero ($R1$ Figura 23a) con ambas películas delgadas ($R2$ Figura 23b), el acero exhibe menor R_{ct} ($976 \Omega\text{cm}^2$) que ambos sistemas Ti-Al-N, donde R_{ct} es 1510 y $3364 \Omega\text{cm}^2$ para

TiAlN/60W-Al y TiAlN/80W-Al, respectivamente. La capacitancia efectiva de la doble capa ($C_{eff,dbl}$) se calculó de acuerdo a la relación $C_{eff,dbl} = Y_0^{1/n}(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(n-1/n)}$ [104]. $C_{eff,dbl}$ es mayor en el acero desnudo ($111 \mu\text{Fcm}^{-2}$), sugiriendo mayor cantidad de especies activas en la interfase metal/solución. Como se mencionó, la cantidad de Al juega un papel importante, pues su pasivación posiblemente disminuye los defectos que permiten la incorporación de la solución a través de las películas delgadas [22]. Esto se puede visualizar en la resistencia de la película ($R1$ Figura 23b) en ambos aceros recubiertos, particularmente atribuida a los defectos o poros, los cuales son vías para el transporte de iones a través de la película hacia el sustrato [100] y en donde $R1$ de TiAlN/60W-Al es menor en comparación con TiAlN/80W-Al, mostrando valores de 32 y $60 \Omega\text{cm}^2$, respectivamente. Los datos *EIS* presentados para este sistema fueron validados utilizando transformada de Kramers-Kronig (*KK*) y se determinó que durante la medición se cumplió con condiciones de estabilidad, causalidad y linealidad. Estos gráficos se encuentran en el material suplementario S3.

6.1.5 Conclusiones parciales del sistema Ti-Al-N

Las películas Ti-Al-N resultaron compactas, densas y bien adheridas al sustrato. Se obtuvo una estructura tipo B1 en ambos recubrimientos, lo que definió su morfología. Se superó la complicación de determinar el módulo de Young y la dureza mediante el método de *O&P*, implementando el uso de curvas $p_m\text{-}a/R$ para minimizar la interferencia del sustrato. La determinación adecuada de las propiedades mecánicas permitió la discusión de los resultados de la caracterización convencional en términos de los efectos provocados por el contenido de Al de las películas. Mayor resistencia a la corrosión se encontró a mayor contenido de Al, consecuencia de la pasividad que ofrece este elemento y posiblemente también, a la diferencia de espesores entre cada muestra. Estos resultados del sistema de referencia Ti-Al-N, nos abrieron un panorama más amplio que permitieron el desarrollo de los siguientes sistemas más complejos (Ti-Al-Mo-N y Ti-Al-Zr-Mo-N), ayudándonos a determinar condiciones de depósitos y las formas en las que hay que abordar el análisis de estos sistemas.

6.2 Sistema Ti-Al-Mo-N

6.2.1 Resultados preliminares

A continuación, se hace un resumen de la etapa preliminar en la que se determinaron las condiciones para depositar los recubrimientos de Ti-Al-Mo-N de esta investigación. Se abordó, no solo el estudio del efecto de la variación de la potencia en el blanco de Mo sobre las propiedades tribo-mecánicas y anticorrosivas,

sino también el efecto de la relación de flujo de N_2 (RN_2). Con base en co-depósitos de recubrimientos de aleaciones metálicas a partir de blancos de Ti-Al y Mo, se establecieron los parámetros con los que se trabajó en esta etapa de exploración del sistema Ti-Al-Mo-N. Por ejemplo, se eligió la potencia de Mo de 50 W por haber resultado con la composición más cercana a la equiatómica en los recubrimientos metálicos y se variaron los flujos de N_2 y Ar para obtener depósitos de Ti-Al-Mo-N con RN_2 de 10, 15 y 20%, etiquetados como TiAlMoN10, TiAlMoN15 y TiAlMoN20. En la caracterización estructural se obtuvieron los patrones de difracción mostrados en la Figura 24a donde se observó predominancia de la estructura B1 (líneas discontinuas) en todos los casos, además de una orientación preferencial en el plano (111). También, se observó segregación de una fase hexagonal tipo δ -MoN (P63/mmc-194, Ref code: 98-016-8368, línea continua) en TiAlMoN15 y TiAlMoN20, evidenciando la sensibilidad del sistema a la cantidad de especies reactivas de N. Mediante imágenes de SEM, se observó un crecimiento columnar en todos los recubrimientos, pero particularmente en RN_2 de 15 y 20% (Figura 24c-d) la estructura columnar presenta ciertas características donde los granos están separados (presentan ciertos espacios o voids intercolumnares), y que presentan similitudes a la Zona 1 del diagrama de zonas extendido (SZD, por sus siglas en inglés) de André Anders [70]. Estas características de columnas poco compactas son producidas por la baja movilidad de ad-átomos, debido quizás a la baja energía con la que llegan los átomos pulverizados a la superficie, consecuencia del alto nivel de nitrógeno incorporado en la cámara. La estructura columnar en TiAlMoN10 (Figura 24b), por el contrario, muestra una estructura relativamente compacta (Zona 2 de SZD), lo cual pudo ser la causa de que este sistema ofreciera mejores propiedades mecánicas que los otros sistemas. En cuanto a las propiedades electroquímicas (datos no mostrados), TiAlMoN10 de igual manera ofreció mejor respuesta anticorrosiva que los demás sistemas debido a las características de su estructura columnar.

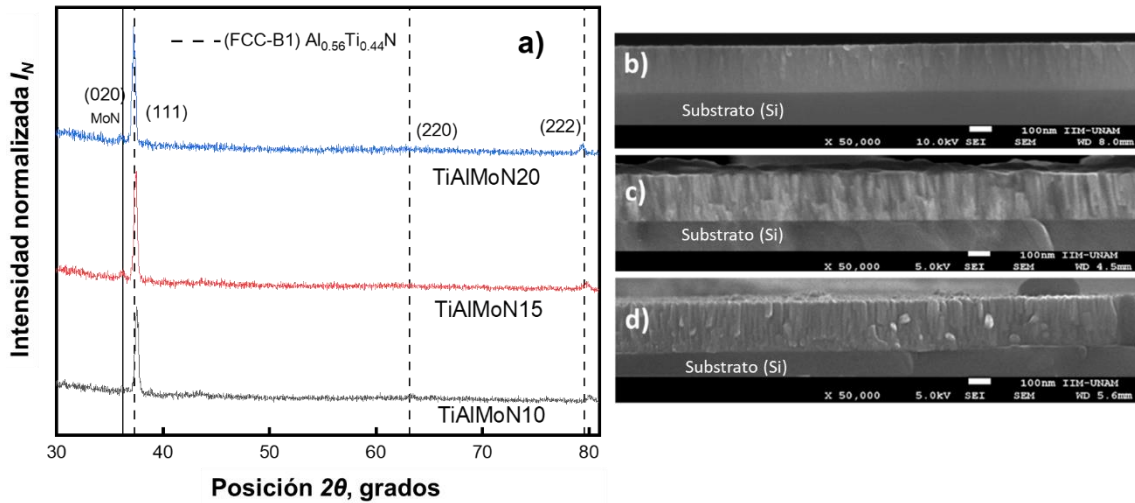


Figura 24. a) Patrones de difracción del sistema Ti-Al-Mo-N con variación de RN_2 , observando las estructuras B1 (líneas discontinuas) y hexagonal δ -MoN (línea continua). Sección transversal por SEM con variación de RN_2 b) TiAlMoN10, c) TiAlMoN15 y d) TiAlMoN20.

En los sistemas con variación de potencia del blanco de Mo (30, 50 y 70 W), el flujo de nitrógeno se fijó en $RN_2 = 20\%$. La Figura 25 muestra los patrones de difracción de estas películas bajo estas condiciones, donde se puede observar la estructura B1 en todas ellas. En este caso, la fase δ -MoN (P63/mmc-194, Ref code: 98-016-8368, línea continua) se segregó en las muestras depositadas con 50 y 70 W, posiblemente como consecuencia del aumento del contenido de Mo a mayores potencias de depósito.

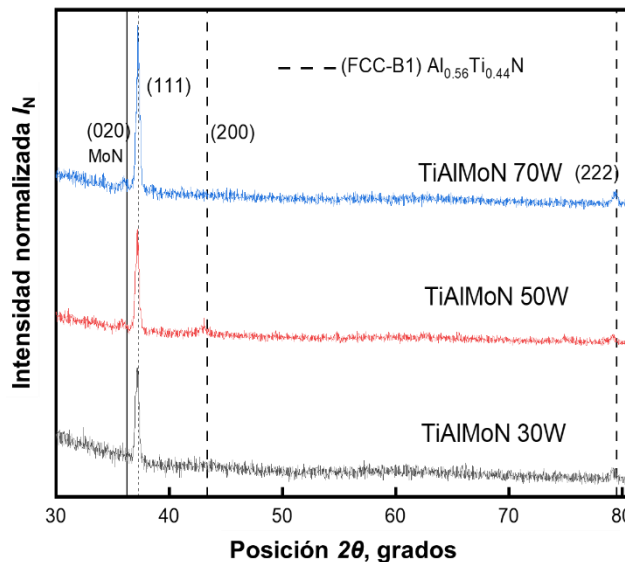


Figura 25. Patrones de difracción del sistema Ti-Al-Mo-N con variación de potencia de Mo, observando las estructuras B1 (líneas discontinuas) y hexagonal δ -MoN (línea continua).

Pruebas de rayado (*scratch test*) evidenciaron problemas de adherencia en todos los recubrimientos. Esto fue corroborado en las pruebas electroquímicas, donde el

electrolito alcanzó la interfase recubrimiento/substrato fácilmente, promoviendo el desprendimiento de los recubrimientos.

Con la propuesta de solución del problema de adherencia (depósito de una capa unión de Ti-Al-N), se tomaron como base los resultados de la caracterización estructural y morfológica (una sola fase altamente orientada) de TiAlMoN10 para definir los parámetros de síntesis del sistema Ti-Al-Mo-N en función de la potencia de depósito en el blanco de Mo. La relación RN_2 se fijó en 10% y las potencias exploradas fueron 30, 50 y 70 W, para generar muestras etiquetadas como TiAlMoN 30W, TiAlMoN 50W y TiAlMoN 70W, respectivamente.

6.3 Sistema Ti-Al-Mo-N con condiciones optimizadas

6.3.1 Análisis de composición

En la Figura 26 se muestra la composición atómica del sistema Ti-Al-Mo-N. Cuando la potencia aplicada al blanco de Mo aumenta de 30 a 70 W, una mayor cantidad de este elemento se incorpora en los recubrimientos, alcanzando un máximo de 33 %at. con la mayor potencia explorada. Esto se debe a la mayor cantidad de iones de argón disponible a alta potencias, aumentando el rendimiento de la erosión (*Sputtering yield*) [21].

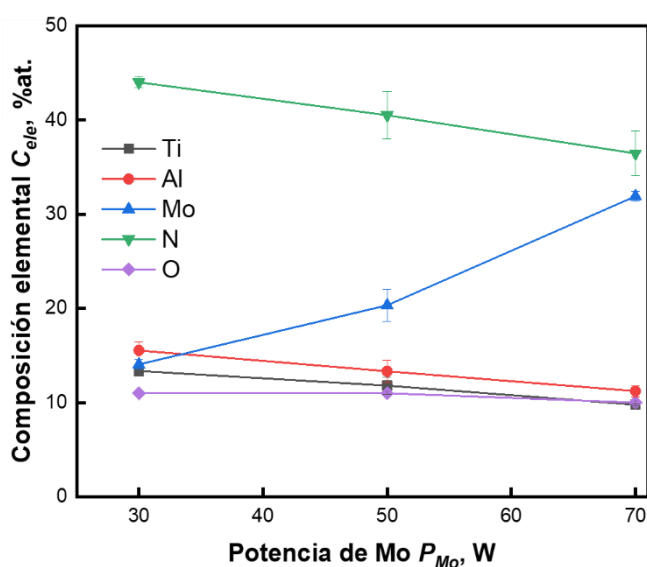


Figura 26. Variación de composición elemental determinada por EDS para el sistema Ti-Al-Mo-N en función de la potencia Mo.

Como resultado, la tasa de depósito (durante los mismos 15 min de depósito) también aumenta, como se muestra en la Tabla 10. Vale la pena señalar que se detectó oxígeno en niveles de ~ 10 %at., lo que se puede atribuir principalmente a la pasividad superficial promovida por los elementos metálicos. Además, no hubo efectos notables en la microestructura de los recubrimientos debido a la presencia

de oxígeno, lo que respalda el argumento de que es más probable que esté ubicado en la superficie de los recubrimientos, pero debido a la limitación de *EDS* para discriminar la profundidad de origen de las señales detectadas, cabe la posibilidad de encontrar oxígeno en los límites de grano también. Esta discusión está basada en el análisis estructural presentado en la sección 6.3.3.

Tabla 10. Composición, espesor y tasa de depósito de recubrimientos del sistema Ti-Al-Mo-N.

Potencia de Mo	Relación atómica (Subred metálica)		Espesor nm	Tasa de depósito nm/min
	Al/(Mo+Ti+Al)	Mo/(Al+Ti+Mo)		
W	Al/(Mo+Ti+Al)	Mo/(Al+Ti+Mo)	nm	nm/min
30	0.364	0.331	453 ± 5	30 ± 0.5
50	0.281	0.476	505 ± 2	34 ± 0.1
70	0.214	0.595	614 ± 8	41 ± 0.2

Al correlacionar los datos de la Figura 26 con la Tabla 10, se puede observar que cuando el contenido de Mo incrementa en la subred metálica, el contenido de N disminuye. Como una analogía de guía, es importante saber que el Mo-N es estable en fase cúbica ($c\text{-MoN}_{0.5}$) si esta presenta vacancias de N en una configuración desordenada. Un informe teórico-experimental previo sugiere que el aumento en el contenido de Mo en el sistema Ti-Al-Mo-N favorece la formación de vacancias de N siguiendo la estequiometría $(\text{TiAl})_{1-y}\text{Mo}_y\text{N}_{0.5(2-y)}$ [48]. En consecuencia, la sustitución de Al y Ti por Mo conduce a un incremento de las vacancias de N (reducción del contenido de N). Resultados similares se encontraron para el sistema Mo-Al-N [105] con el incremento en la potencia de Mo, donde la reducción de la relación Al/(Mo+Al) sigue una tendencia casi lineal cuando el contenido de N disminuye, como se observa en la Figura 27a. En el sistema sintetizado en este trabajo, la relación Al/(Mo+Ti+Al) disminuye (sigue la misma tendencia que el contenido de Ti) cuando se incorpora Mo, favoreciendo la reducción del contenido de N (Figura 27b y Tabla 10). Cabe señalar que estos resultados solo brindan una guía de la tendencia de la composición de las películas debido a la baja confiabilidad de *EDS* para cuantificar elementos ligeros y la superposición entre las líneas espectrales N K α y Ti L α . Estas limitaciones también podrían explicar la ligera desviación de la relación de composición Ti-Al 1:1 en las películas con respecto a la relación equiatómica del blanco usado durante los depósitos de *Sputtering*.

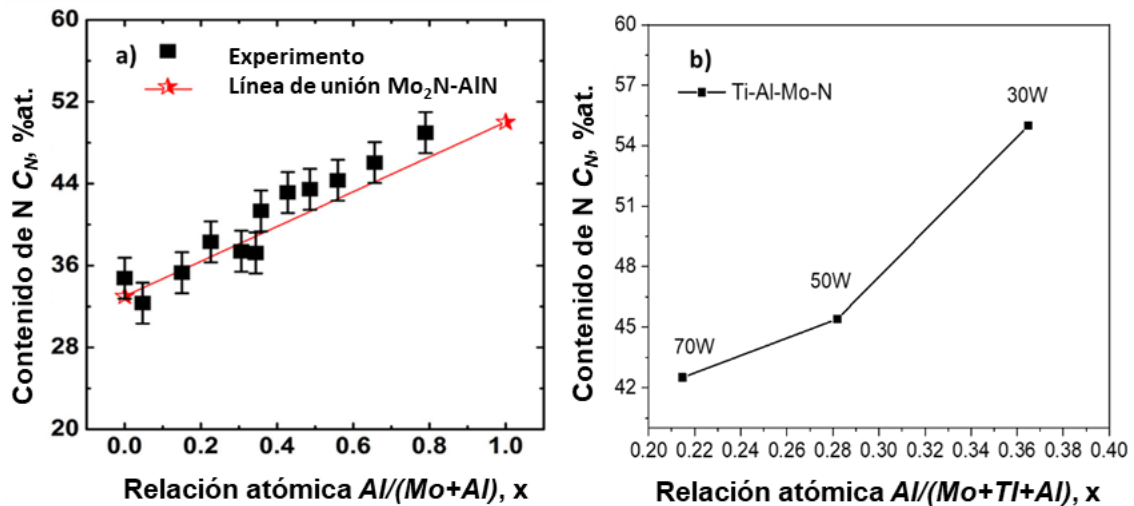


Figura 27. a) Sistema Mo-Al-N reportado en [105] y b) variación del contenido de N del sistema Ti-Al-Mo-N sintetizado en este trabajo.

6.3.2 Análisis morfológico

En las imágenes de sección transversal tomadas con *SEM* de la Figura 28a y 28b, se puede apreciar que los recubrimientos tienen una estructura columnar que está dispuesta perpendicular al sustrato. Además, se observa que muchas columnas pequeñas crecen alrededor del “perímetro” de otras más grandes, lo que hace que el recubrimiento luzca más compacto. Cuando la potencia en el blanco de Mo es incrementada (TiAlMoN 70W con 33 %at. de Mo), la estructura columnar del recubrimiento ya no es observada, luciendo un tanto suavizada (Figura 28c). Posibles explicaciones a esta variación en la morfología columnar están correlacionadas con el análisis estructural que se discutirá más adelante, incluyendo una mezcla de fases B1 y tetragonal tipo β - Mo_2N y la disminución de cristalinidad de este recubrimiento. En la imagen suplementaria S4 se muestra una imagen representativa HRTEM de las columnas en la muestra TiAlMoN50, indicando que el sustrato no modifica la morfología del recubrimiento. Esto aplica para todos los casos, debido a lo explicado en la sección 5.1.

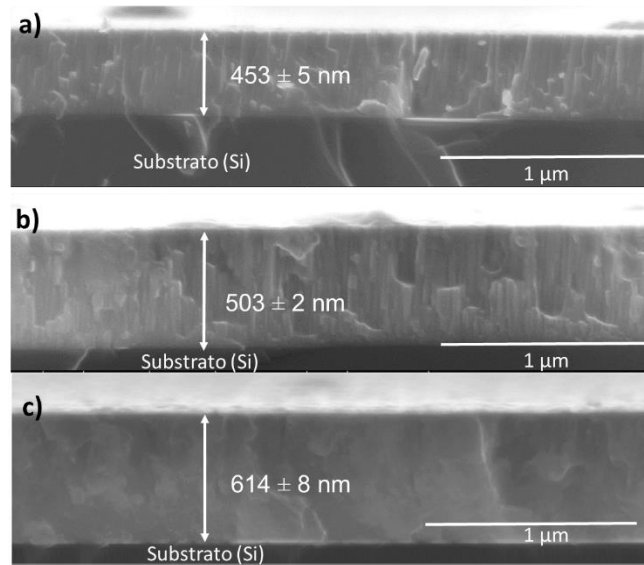


Figura 28. Imágenes SEM de sección transversal a) TiAlMoN 30W, b) TiAlMoN 50W y c) TiAlMoN 70W que muestran los cambios de espesor y morfología en función de la potencia de Mo.

Para entender de mejor manera esta situación, debemos saber que el crecimiento de las películas se divide en diferentes etapas, que en resumen son: condensación y nucleación, crecimiento del núcleo y de la película. Una vez que los átomos se han desprendido del blanco, estos llegan al sustrato con cierta movilidad y condensan en sitios preferenciales de nucleación (impurezas, defectos de red, etc.), perdiendo energía y movilidad mediante el enlace con otros átomos, hasta formar un conglomerado de estos que definirán un núcleo de determinada dimensión. De acuerdo con la termodinámica, las dimensiones de este núcleo deben ser de un radio crítico tal que se minimice la barrera de energía que permita su formación y crecimiento [59,106,107]. Una vez hecho esto, los núcleos crecen recolectando ad-átomos que inciden directamente sobre los núcleos o que migran sobre la superficie hasta llegar a ellos. Tres mecanismos de nucleación se describen en función de la interacción de los átomos con el sustrato. Tomando en consideración diferentes factores como el método de depósito, sustratos, el material depositado y las dimensiones de la película de todos los nitruros de este proyecto, podemos descartar el modo Volmer-Weber (islas), que es típico de metales (alta energía superficial) depositados sobre sustratos cerámicos o semiconductores (baja energía superficial) [59,106,107]. También se descarta el modo Frank van der Merwe (capas), debido a que este modo de nucleación, con condiciones de energía contrarias al primer modo, por lo general se da en una condición de crecimiento de epitaxial (homo-epitaxia) donde la película “moja” o “humedece” al sustrato [59,106,107]. En nuestro caso, no hay crecimiento ni homo ni hetero epitaxial. Por lo tanto, el modo que más se adapta o aproxima es el Stranski-Krastanov que combina

los dos modos previos, en el cual las capas iniciales son limitadas por los parámetros de red la película y sustrato. Por lo general, hasta 5-6 capas son depositadas antes de que la transición a islas ocurra. Los factores que ocasionan esta transición se atribuyen al desajuste reticular película-sustrato y la acumulación de energía de deformación durante el crecimiento de la película [59]. Parece ser que este modo de nucleación es lo que más se ajusta a lo que ocurre en nuestros sistemas, aunque no es algo que podamos afirmar o corroborar en este proyecto. Lo que es seguro, es que las características morfológicas de las películas están ligadas a la movilidad de un átomo sobre una superficie (ad-átomo), la cual dependerá de la energía con la que el átomo arribe (esta depende de varios factores como la distancia blanco-sustrato, potencias, flujos, presión de trabajo, etc.) de las interacciones átomo-superficie (enlace químico) y de la temperatura de la superficie. Una vez que los átomos han condensado sobre el sustrato, estos buscan sitios preferenciales de nucleación (en estos casos tenemos que hablar de una nucleación heterogénea), hasta alcanzar el equilibrio térmico con la superficie. La fuerza motriz para el desarrollo de la orientación preferencial es la minimización de la energía superficial. Sin embargo, en procesos PVD en condiciones lejos del equilibrio termodinámico (procesos PVD como Sputtering están por sí solos fuera del equilibrio termodinámico, pero bajo ciertas condiciones podemos acercarnos) como las que predominan a bajas potencias (TiAlMoN30 y TiAlMoN50), hay una movilidad limitada ocasionando que la orientación preferencial sea el plano de mayor energía superficial (sección 6.3.3), el cual coincide con la forma columnar observada en la Figura 28a y 28b, debido a que ese plano (111) de la FCC-B1 (Figura 29a) es simétrico al plano (0001) de una estructura hexagonal [74-76], generando un crecimiento en el eje c. Es decir, crecer una estructura B1 en una orientación preferencial (111) es como crecer una estructura hexagonal en una orientación (0001). Desde el punto de vista cinético, estas mismas limitaciones coinciden con la estructura columnar de la zona 1 del diagrama de zonas extendido (SZD, por sus siglas en inglés) de André Anders [70].

6.3.3 Estructura cristalina Ti-Al-Mo-N

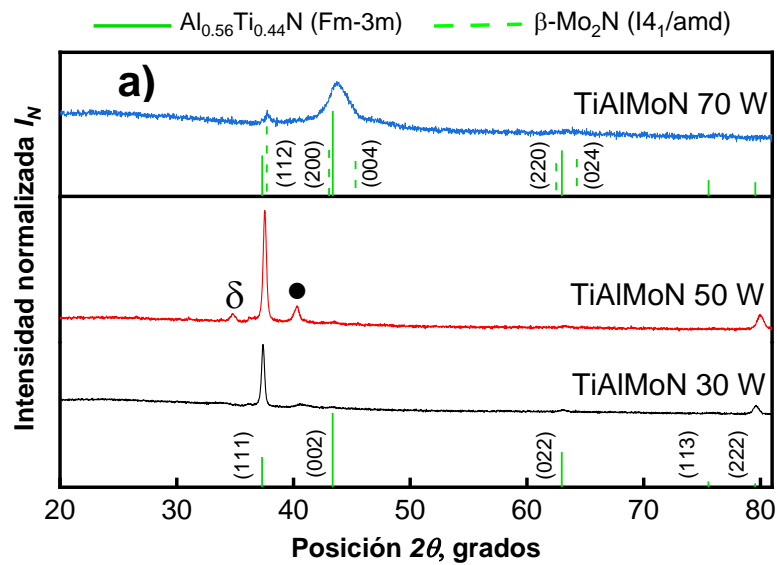
En el patrón de difracción normalizado de la Figura 29a se puede observar la evolución de la estructura cristalina de los recubrimientos en función del contenido de Mo (proporcional al incremento de la potencia en el blanco de Mo). Los picos de difracción correspondientes a la estructura B1 en TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W se indizaron de acuerdo con la carta cristalográfica $Ti_{0.44}Al_{0.56}N$ (Fm-3m-225, B1, Ref. code: 98-018-1330), considerando que, en este sistema, los átomos de Mo ocupan

posiciones equivalentes al Ti y Al en la subred metálica. En TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W la identificación de señales adicionales fue completada con las cartas BCC-Mo (Ref code: 98-017-3127, círculo negro) y δ -MoN hexagonal (Ref code: 98-016-8369, P63mc-186). En TiAlMoN 70W, la aparición de la fase tetragonal tipo β -Mo₂N fue indizada con la carta cristalográfica JCPDF 00-025-1368 (I41/amd-141). Basado en las intensidades relativas de las reflexiones en todos los patrones, se evidencia el desarrollo de textura en el plano (111) de la fase B1 en TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W, mientras que se observa un cambio aparente de textura hacia el plano (200) de la fase β en TiAlMoN 70W.

Cuando se usa una potencia de 30 W, la cantidad de Mo incorporado en la estructura es poco más del 14 %at. y el contenido de N es el máximo, como se observa la Figura 26. Glatz y colaboradores encontraron que la máxima solubilidad de Mo en fase cúbica de Ti-Al-Mo-N sin defectos, es decir, sin vacancias, puede ser de hasta un 12 %at. [48]. En nuestro caso, el exceso de Mo causó segregación de este elemento acompañado por el inicio de la formación de la estructura hexagonal δ -MoN promovido por el alto contenido de N. El ligero exceso de Mo llevó a la formación de pequeñas cantidades de fases secundarias con baja cristalinidad, las cuales apenas se distinguen en el patrón de difracción. En TiAlMoN 50W la fase B1 aún es dominante, el contenido de Mo (alrededor de 20 %at.) junto con un todavía alto contenido de N favorecen la formación de las fases secundarias discutidas. En este punto, podemos concluir que el incremento de la potencia (contenido de Mo) solo afecta la cantidad y cristalinidad de estas fases secundarias, pero la fase B1 permanece sin cambios significativos.

En TiAlMoN 70W, las condiciones de potencia más altas (el mayor contenido de Mo) inducen la transición de fase de la estructura cúbica (B1) a la tetragonal (t12). Esta fase, estructuralmente es como la B1, pero con las vacancias de N ordenadas [18,69]. Este argumento es soportado por el contenido de N más bajo en esta condición (Figura 26). Además, si consideramos la estructura B1 con incorporación de Mo, el parámetro de red debería incrementar, mostrando reflexiones con corrimientos hacia menores ángulos de difracción [48], lo cual no fue observado. Por el contrario, la incorporación de Mo causó corrimiento de picos hacia ángulos mayores, lo cual significa una reducción en los parámetros de red, debido a la formación de sitios vacantes de N [43,69]. Se puede decir que en las primeras dos condiciones de depósito, en TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W, las deformaciones son uniformes, ya que estas no ocasionan un ensanchamiento de pico [108-110], solo un corrimiento hacia ángulos mayores, sugiriendo que la red se contrae. Por el contrario, a la última

condición de depósito explorada (TiAlMoN 70 W), los picos de difracción de rayos X se vuelven significativamente más amplios y menos intensos, lo que indica una pérdida de cristalinidad y posiblemente la aparición de una segunda fase y/o el inicio de la descomposición iso-estructural [83]. De acuerdo con la literatura, las deformaciones no uniformes ocasionan, además de corrimientos de picos, ensanchamiento de los mismos, a consecuencia de una gran cantidad de defectos puntuales, deformación plástica o baja cristalinidad [109]. En este caso, y como se observa y discute en la Figura 29b, una porción de fase amorfa es obtenida en TiAlMoN 70W, quizás por la competencia entre fases B1 y tetragonal β . Se podría pensar también que la falta de N genera defectos puntuales y consecuentemente distorsiones de red que limitan la difusión de átomos que previenen el crecimiento de cristal [111], lo cual pudiera también ensanchar los picos de difracción en esta condición. Pero es importante recalcar que estas vacancias son estructurales, esto quiere decir que el Mo-N necesita las vacancias para poder ser estable e incluso mantener la forma cúbica o tetragonal.



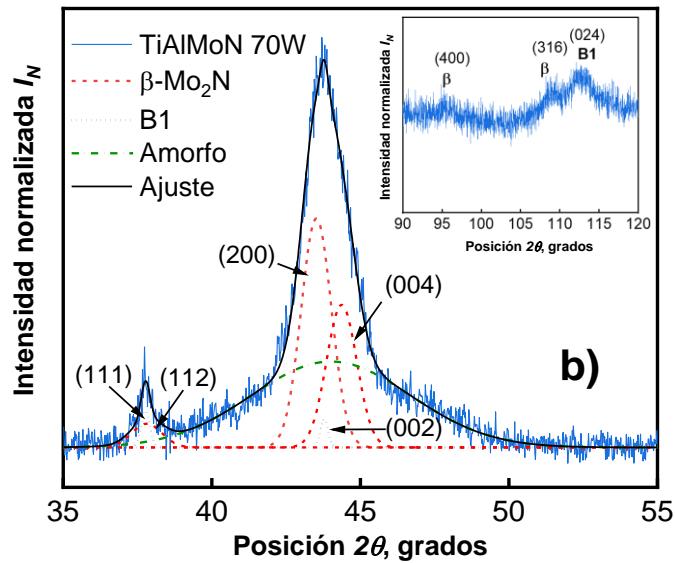


Figura 29. a) Patrones de difracción de rayos X del sistema Ti-Al-Mo-N en función de la potencia de Mo. La etiqueta de planos en TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W corresponde a la fase B1 (línea continua) y lo planos en TiAlMoN 70W a la fase β -Mo₂N (línea con guiones). δ y el círculo representa la fase hexagonal MoN y BCC-Mo, respectivamente. b) Medición a altos ángulos de difracción en TiAlMoN 70W.

El crecimiento preferencial depende de las condiciones (temperatura, flujo de gases, presión, etc.) que prevalecen durante el depósito por *Sputtering*, lo que dificulta la interpretación de los resultados de la difracción de rayos X, abriendo una discusión basada en varias hipótesis y considerando varios aspectos fundamentales como las fuerzas motrices termodinámicas y cinéticas [69]. El plano (002) tiene la energía superficial, S_e , más baja (la mayor densidad planar) en las estructuras B1 y, de acuerdo con Greene *et al.*, se espera que sea la orientación preferencial favorecida en condiciones de depósito que se acerquen más al equilibrio termodinámico [80]. Sin embargo, considerando las condiciones de depósito (bajas temperatura y potencia en el blanco de Mo) podemos sugerir que, de acuerdo con los mismos autores, estamos en condiciones de baja movilidad de los átomos que van arribando y se van adsorbiendo a la superficie (ad-átomos). Esta limitación o efecto cinético es responsable del crecimiento preferencial en el plano (111) de la fase B1, ya que este es el plano con la mayor S_e (la menor densidad planar) en este tipo de estructuras. Por lo tanto, se espera que crezca bajo condiciones lejos del equilibrio termodinámico. Así, concluimos que las fuerzas motrices termodinámicas no juegan un papel importante en 30 y 50 W de potencia de depósito [69]. Esta orientación preferencial, da la característica columnar observada en la Figura 28a y 28b bajo estas dos condiciones.

Observando los planos (111) y (002) de la estructura B1 en TiAlMoN 70W, podríamos suponer que tenemos una orientación en el plano (002). Sin embargo,

basado en la señal que contiene la contribución de los planos (200) y (004) de la fase β -Mo₂N (entre 42 y 47°) junto con la reducción de N, podría sugerirse que la estructura β -Mo₂N es la predominante. Otra evidencia, es la ausencia de la estructura columnar y la formación de un recubrimiento más homogéneo con morfología suavizada (Figura 28c). Sin embargo, por la complejidad de diferenciar entre β -Mo₂N y B1 en *XRD*, debido a que los patrones de difracción correspondientes muestran reflexiones cercanas unas de otras, se puede llegar a omitir la presencia de la fase tetragonal β -Mo₂N. Si a esto le sumamos el ensanchamiento de los picos, resulta todavía más compleja la identificación de las fases [69].

Para complementar esta discusión, se utilizaron tres herramientas de caracterización específicas: ajuste de picos de *XRD*, mediciones de *XRD* en ángulos 2θ mayores y *SEM-EDS* con amplificaciones bajas. Los resultados obtenidos de estas acciones complementarias se muestran en la Figura 29b y 30. En la Figura 29b se puede observar que la reflexión a 37.7° tiene un ancho (*FWHM*) al menos cuatro veces menor que la reflexión a 43.7°, lo que evidencia que no puede existir un solo tipo de cristalito. Teniendo en cuenta el desdoblamiento de la reflexión (200) de la fase tetragonal en el ajuste, se encontró una mezcla de fases: cúbica B1, tetragonal β y una contribución de fase amorfa. Por lo tanto, este análisis de *XRD* muestra que el ensanchamiento del pico de 42° a 45° solo es posible mediante el desdoblamiento de la reflexión de la fase tetragonal. Además, se hicieron mediciones a mayores ángulos en TiAlMoN 70W. En el recuadro de la Figura 29b se observa la presencia de 2 picos, uno en 95.7° (plano (400)) y otro en 109.2 (plano (316)), que corresponden a la fase tetragonal β -Mo₂N, además de un pico en 112.3° (plano (024)) que corresponde a la fase cúbica B1 [69,112].

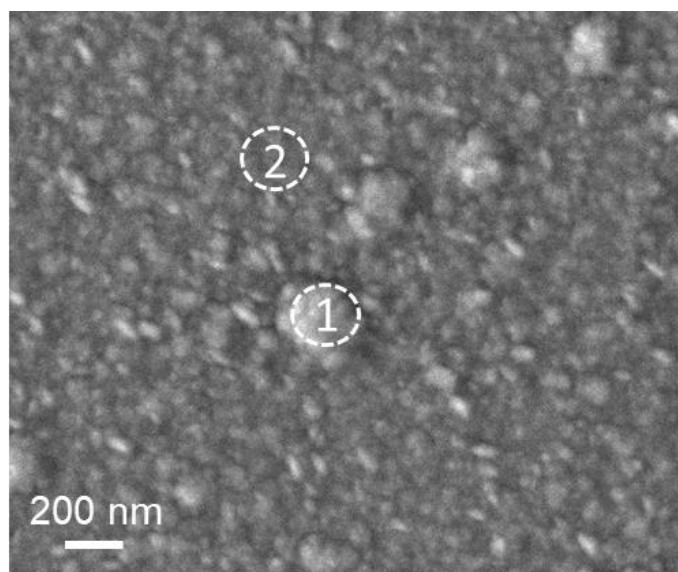


Figura 30. Imagen SEM que muestra las diferentes zonas (1 y 2) donde se tomaron las medidas puntuales de EDS.

Finalmente, en la Figura 30 se muestra una imagen SEM donde se tomó la composición atómica de EDS de dos zonas con características morfológicas diferenciadas por su apariencia en la aglomeración, etiquetadas como 1 y 2. El contenido promedio de N de la zona 1 (alta aglomeración) es 42 ± 1.3 %at. Siguiendo el mismo procedimiento para la zona 2 (granos finos), el contenido promedio de N es de 36 ± 1.2 %at. Con esta información, podemos decir que la diferencia en el contenido de N entre estas zonas sugiere la presencia de al menos dos dominios, correspondientes a la segregación de fase B1 y tetragonal demostrada por el análisis XRD.

6.3.4 Propiedades mecánicas del sistema Ti-Al-Mo-N

6.3.4.1 Efecto del contenido de Mo

La dureza (H) y módulo de Young reducido (E_r) fueron obtenidos por el método de Oliver y Pharr (O&P) aplicado a las curvas carga/descarga obtenidas por nanoindentación [85]. El espesor de los recubrimientos depositados sobre acero D2 en todas las condiciones exploradas es $\sim 1 \mu\text{m}$.

Tabla 11. Propiedades mecánicas de Ti-Al-Mo-N en función de la variación de potencia Mo.

Potencia de Mo (W)	H (GPa)	E (GPa)	h_{max} (nm)	Contenido de Mo (%at.)
30	19.02 ± 1.22	354.71 ± 10.2	67.66 ± 3.62	14.7
50	20.96 ± 1.47	366.49 ± 10.91	63.10 ± 2.12	24.7
70	18.96 ± 1.32	298.98 ± 10.36	73.36 ± 2.31	33.3

En la Figura 31a pueden observarse las curvas características carga-profundidad de penetración ($P-h$) obtenidas para el sistema película-substrato Ti-Al-Mo-N/acero D2 con variación en la potencia de depósito en el blanco de Mo. Se utilizó la misma carga máxima, $P_{max} = 3500 \mu\text{N}$, procurando definir adecuadamente la huella de indentación y no sobrepasar el 7.5% del espesor de la película para minimizar la interferencia del substrato. Se puede observar que, al incrementar la potencia de Mo, las profundidades de penetración mínima y máxima (63.10 ± 2.12 y 73.36 ± 2.31 nm) se obtienen para potencias de depósito de 50 y 70 W, respectivamente. Esto se ve reflejado en las propiedades mecánicas a través de la variación de H y E que puede visualizarse en la Figura 31b. En primera instancia, se observa un incremento tanto en H como E con el incremento en la potencia de 30 a 50 W. La reducción en el tamaño de grano (granos columnares) favorece este comportamiento, implicando mayores fronteras de grano, por lo que el movimiento de dislocaciones se ve restringido [69]. Además, las fases secundarias (principalmente el MoN hexagonal que es más dura que la fase cúbica [113]) también pueden contribuir al aumento de las propiedades mecánicas [114], considerando que en TiAlMoN 50W la cantidad de dichas fases aumenta. Por el contrario, al incrementar la potencia hasta 70 W, el crecimiento de H y E fue abruptamente interrumpido. Esto puede atribuirse a los cambios cristalográficos impulsados por la aparición de la fase tipo β -Mo₂N debido a que sus propiedades mecánicas son inferiores a las de γ -Mo₂N (B1) [115]. En la literatura, H y E obtenidos experimentalmente para β son 7 GPa y 130 GPa, respectivamente, mientras que para B1 se reportan 12 GPa (H) y 210 GPa (E) [116]. Estos valores han sido corroborados en estudios teóricos, donde B1 resultó con $H = 22.49$ GPa y $E = 396.81$ GPa, mientras que para β resultó $H = 12.61$ GPa y $E = 200.64$ GPa [115]. Sin embargo, la estructura B1 ha sido reportada con H de hasta 29 GPa y E de hasta 365 GPa [117]. Esta variabilidad de las propiedades mecánicas depende de las condiciones de depósito, cristalinidad, etc.

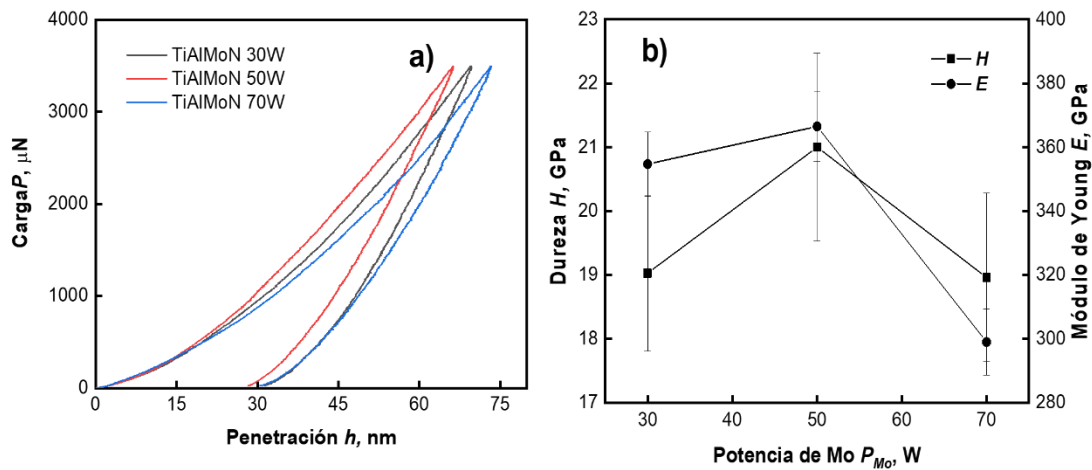


Figura 31. a) Curvas carga-penetración (P - h) de recubrimientos Ti-Al-Mo-N y b) variación de H y E con respecto a potencia de Mo.

Aunque existen reportes de sistemas Ti-Al-Mo-N sintetizados por arco catódico con durezas superiores debido a que el método está controlado por iones y estos alcanzan mayores energías que en *Sputtering*, [47,48,118], nuestros depósitos alcanzaron H y E (puntualmente TiAlMoN 50W) cercanos a los reportados en la literatura con sistemas depositados por *magnetron Sputtering* [48,119], por lo que podrían considerarse para aplicaciones como recubrimientos duros para herramientas de corte.

6.3.5 Prueba de rayado del sistema Ti-Al-Mo-N

La relación de fuerza tangencial/fuerza normal, F_t/F_N , en función de F_N se muestra en la Figura 32. Las perturbaciones mostradas se analizaron de acuerdo con la aparición de mecanismos de falla como grietas tensiles, espalación por pandeo y desprendimiento severo, los cuales ocurrieron a diferentes cargas y distancias durante la prueba de rayado (Figuras 33, 34 y 35).

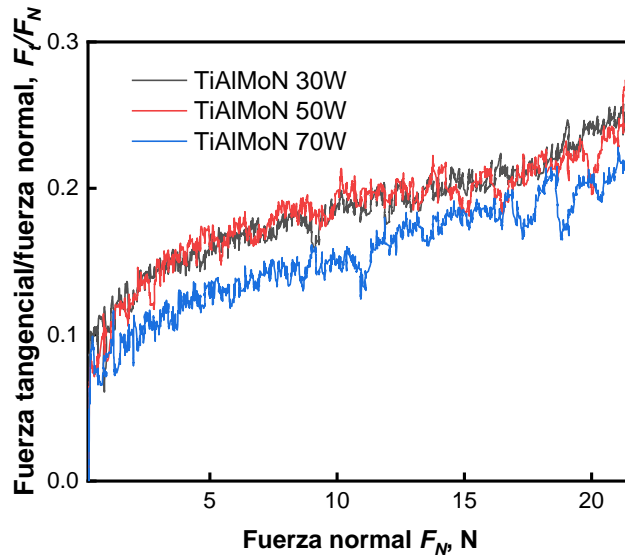


Figura 32. Relación F_t/F_N en función de la fuerza normal del sistema Ti-Al-Mo-N con variación de la potencia en el blanco de Mo.

Cuando se aplican las potencias de 30 y 50 W, se observaron mecanismos de falla similares, generando en primera instancia grietas tensiles (*Chevron tensile cracks*) y espalación por pandeo (*Buckling spallation*), correspondientes a las cargas L_{C1} y L_{C2} , respectivamente, como se muestra en las Figuras 33a (TiAlMoN 30W) y 33a (TiAlMoN 50W). Las grietas tensiles observadas en las Figuras 33b y 34b se generaron en respuesta a las tensiones presentes en la parte trasera del indentador en movimiento, que equilibraron los esfuerzos de compresión presentes por delante. Mientras que el pandeo (un modo de falla dúctil típico que está confinado a un área local pequeña y restringida dentro de la huella de rayado), observado en las Figuras 33c y 34c, ocurrió como resultado de los esfuerzos de compresión presentes en la parte delantera del indentador [45].

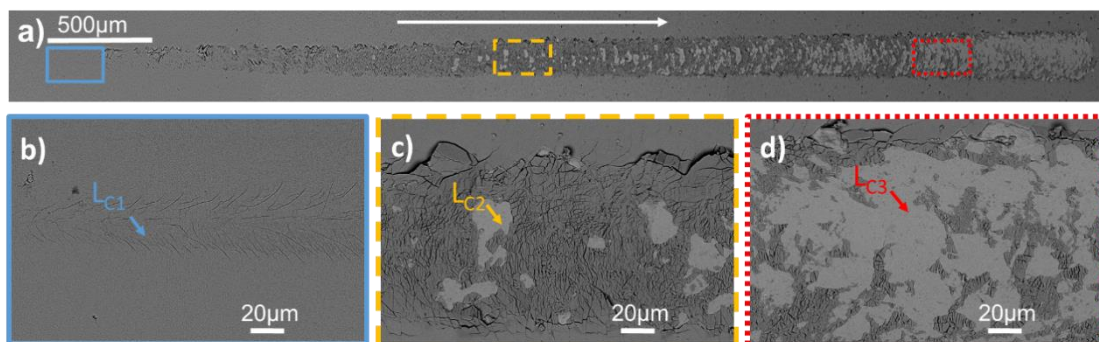


Figura 33. Micrografías SEM a) de la huella de rayado de TiAlMoN 30W, resaltando b) grietas de tracción tipo *Chevron*, c) espalación por pandeo y d) desprendimiento severo. La dirección del rayado se indica con una flecha blanca.

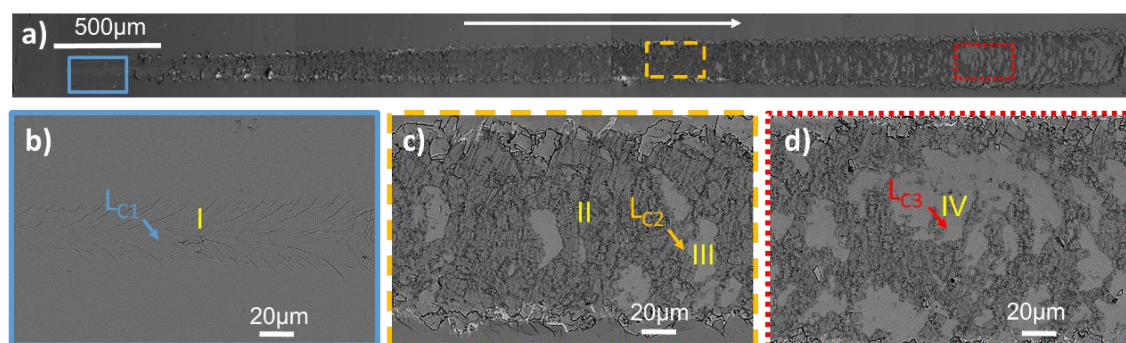


Figura 34. Micrografías SEM a) de la huella de rayado de TiAlMoN 50W, resaltando b) grietas de tracción tipo Chevron, c) espalación por pandeo y d) desprendimiento severo. La dirección del rayado se indica con una flecha blanca.

Para el caso de las fallas tensiles, cuando se generan los esfuerzos de tensión atrás del indentador, el sustrato se deforma plásticamente y el recubrimiento se dobla hacia el sustrato (del inglés *bending moment*). Este *bending moment* induce esfuerzos a los lados de la huella de rayado y para poder aliviarlos comienzan a aparecer grietas a los lados. Durante la formación de grietas, con una carga baja de rayado, las perturbaciones observadas en la Figura 32 fueron inicialmente bajas en ambos los recubrimientos, aumentando rápidamente a ~ 0.1 a una distancia de 0.19 y 0.24 mm, correspondiente a una F_N de ~ 1.10 y 1.30 N (L_{C1}) para TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W, respectivamente (Tabla 12).

Tabla 12. Comparativa del ensayo de rayado (scratch) entre los recubrimientos de Ti-Al-Mo-N.

Mecanismos de Falla	30 W		50 W		70 W	
	Carga crítica, L_{Cn} (N)	Distancia de inicio de Falla (mm)	Carga crítica, L_{Cn} (N)	Distancia de inicio de Falla (mm)	Carga crítica, L_{Cn} (N)	Distancia de inicio de Falla (mm)
Agrietamiento tensil (Chevron tensile cracks)	1.10 ± 0.15	0.19 ± 0.03	1.30 ± 0.03	0.24 ± 0.01	0.84 ± 0.093	0.13 ± 0.02
Espalación por pandeo (Buckling spallation)/ Desprendimiento parcial	10.6 ± 1.84	2.35 ± 0.42	12.35 ± 1.55	2.75 ± 0.35	10.61 ± 0.28	2.35 ± 0.06
Desprendimiento severo	18.67 ± 0.66	4.29 ± 0.15	20.49 ± 0.66	4.6 ± 0.14	14.55 ± 1.55	3.25 ± 0.35

n = 1, 2 y 3

La carga crítica para la aparición del mecanismo de falla por espalación por pandeo, depende directamente del espesor del recubrimiento y E [120,121]. En este trabajo, los espesores de las muestras sometidas a la prueba de rayado son aproximadamente de 1 μm en todos los casos, por lo que el incremento en las cargas críticas puede atribuirse solamente a la presencia de un recubrimiento más rígido, es decir, con mayor E , como en el caso de TiAlMoN 50W. En este régimen de deformación (solo TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W), las perturbaciones observadas de F_i/F_N en la Figura

32 aumentaron ligeramente a ~ 10 y 12 N (Tabla 12), correspondiente a una distancia de rayado de ~ 2.35 y 2.75 mm, para TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W, respectivamente. Es importante mencionar que L_{C1} y L_{C2} son menores en TiAlMoN 30W que en TiAlMoN 50W (ver Tabla 12). Con respecto al desprendimiento severo (L_{C3}), en TiAlMoN 30W (Figura 33d y Tabla 12) ocurrió a una menor carga que en TiAlMoN 50W (Figura 34d y Tabla 12). Todo esto coincide con el incremento en H y E de TiAlMoN 30W a TiAlMoN 50W, lo que indica que, al tener un recubrimiento más duro y rígido, se tiene mayor capacidad para resistir la formación de grietas y desprendimiento de material. El inicio de esta falla (distancia de rayado de ~ 4.29 y 4.6 mm para TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W, respectivamente, Tabla 12) es seguido por la aparición de un cambio de pendiente en F_t/F_N , como se muestra en la Figura 32 alrededor de 18 y 20 N para TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W, respectivamente.

Se realizaron análisis *SEM-EDS* para observar el grado de daño de los recubrimientos, revelando zonas donde el sustrato fue expuesto. Las zonas identificadas como I, II, III y IV en la Figura 34 fueron seleccionadas para el análisis de composición que se muestra en la Tabla 13. Los resultados para la zona I (Figura 34b) sugieren que no hay desprendimiento del recubrimiento debido a que la señal de hierro (Fe) está por debajo del límite de detección de *EDS*. Las zonas II y III (Figura 34c) diferencian el recubrimiento (contraste oscuro) del sustrato (contraste brillante). En la región de contraste oscuro, apenas se detectó la señal de hierro, lo que corroboró que el sustrato no estaba expuesto. Por el contrario, en la región de contraste brillante, la composición química está dominada por Fe, lo que revela la ausencia casi total del recubrimiento. En la zona IV (Figura 34d), la composición química y el contraste brillante indican el inicio del desprendimiento severo.

Tabla 13. Composición química de *EDS* (%at.) en diferentes zonas de la huella de rayado de TiAlMoN 50W.

Punto	Fe	Ti	Al	Mo	N
I	-	11.18 ± 0.89	13.32 ± 1.18	20.32 ± 1.78	40.5 ± 2.53
II	5.71 ± 0.51	10.18 ± 0.41	14.02 ± 0.49	19.18 ± 0.88	45.5 ± 6.00
III	72.08 ± 7.84	3.21 ± 0.28	5.47 ± 0.25	7.09 ± 0.64	-
IV	76.63 ± 6.5	3.15 ± 0.15	5.29 ± 0.36	7.64 ± 1.15	-

La huella de rayado de TiAlMoN 70W se observa en la Figura 35a. Durante la formación de grietas *Chevron* (Figura 35b), con una carga baja, las perturbaciones de F_t/F_N observadas en la Figura 32, aumentan rápidamente hasta ~ 0.08 a una distancia de ~ 0.13 mm, correspondiente a una F_N de ~ 0.84 N (L_{C1}), como se muestra en la Tabla 12. El mecanismo de falla en L_{C2} indica desprendimiento parcial

(Figura 35c). Las perturbaciones de F_t/F_N aumentaron ligeramente durante L_{C2} , alrededor de 10 N, correspondiente a una distancia de rayado de ~ 2.35 mm. La Figura 35d muestra un desprendimiento severo a una L_{C3} más baja que la de los otros dos recubrimientos (Tabla 12). Esto concuerda con la ligera reducción de H y la reducción significativa de E observadas para TiAlMoN 70W. Para L_{C3} , el inicio de esta falla (distancia de rayado de ~ 3.25 mm) es seguido por una alta variación en la relación F_t/F_N alrededor de 14 N (Figura 32 y Tabla 12).

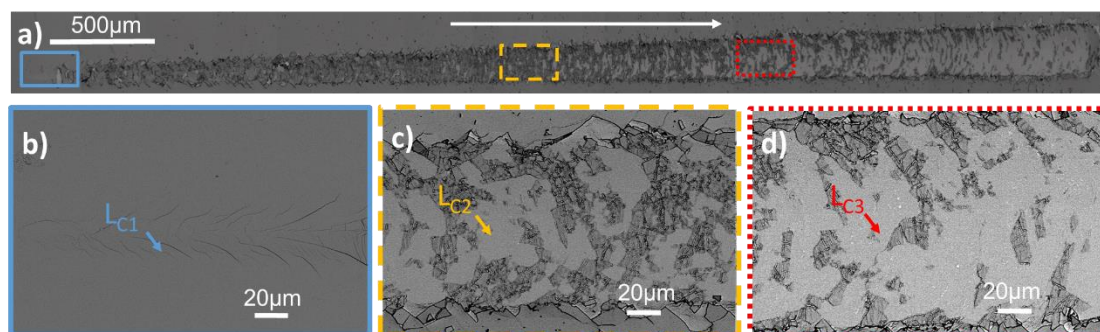


Figura 35. Micrografías SEM a) de la huella de rayado de TiAlMoN 70W, resaltando b) grietas de tracción tipo *Chevron*, c) espalación por pandeo y d) desprendimiento severo. La dirección del rayado se indica con una flecha blanca.

6.3.6 Propiedades electroquímicas del sistema Ti-Al-Mo-N

6.3.6.1 Efecto del contenido de Mo

Mediante la medición del potencial a circuito abierto (*OCP*, por sus siglas en inglés), curvas de polarización potenciodinámica (*PP*, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés) se evaluó el desempeño anticorrosivo tanto del sistema Ti-Al-Mo-N como del sustrato. Las mediciones de *OCP* de la Figura 36a muestran su variación temporal permitiendo observar su estabilización hasta 4200 s. Este parámetro es un primer indicativo, pero no absoluto, de la estabilidad del sistema en el medio. Se observa también que el acero D2 tiene un potencial más activo (menos noble) que los aceros recubiertos, alcanzando -0.560 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl-saturado})}$. Al incrementar el contenido de Mo en los recubrimientos, el *OCP* se recorre hacia potenciales más nobles, alcanzando -0.363 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl-saturado})}$ para TiAlMoN 70W, sugiriendo que el acero recubierto con este sistema es el menos propenso a sufrir corrosión.

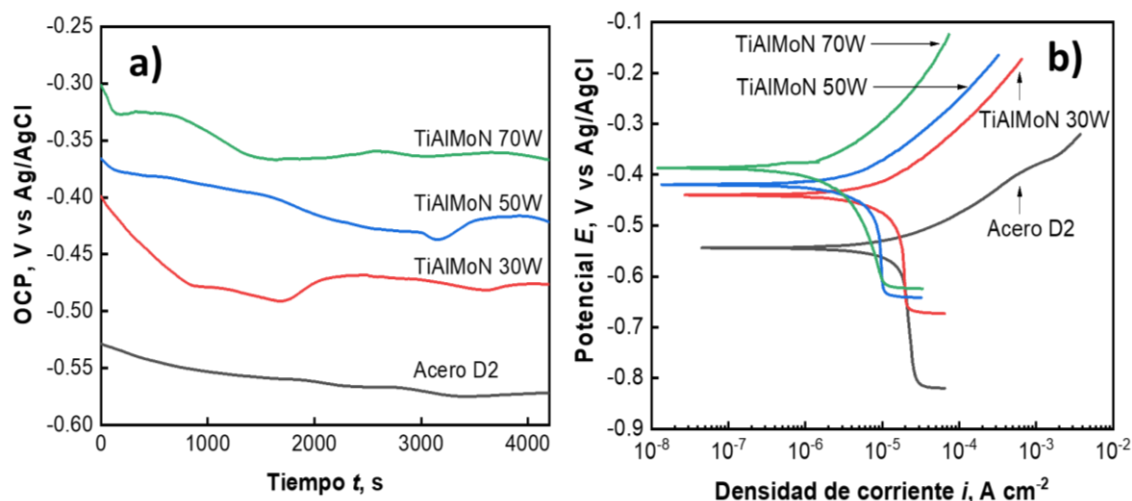


Figura 36. a) Medición de OCP y b) curvas PP del acero desnudo y recubierto con el sistema Ti-Al-Mo-N.

Las curvas de polarización potenciodinámica de la Figura 36b se realizaron con un barrido de 0.1663 mV/s procurado mantener el estado estacionario. Bajo estas condiciones, el potencial de corrosión (E_{corr}) no se desvió significativamente del OCP, por lo que se decidió usar esa velocidad en todos los sistemas obtenidos. Se realizó extrapolación de Tafel para determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}), parámetros que son fundamentales para evaluar la cinética del proceso de corrosión. Estos parámetros se observan en la Tabla 14.

Tabla 14. OCP y parámetros obtenidos de la extrapolación de Tafel de las curvas PP.

Muestra	OCP (V)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
D2 steel	-0.560 ± 0.008	-0.564 ± 0.015	20.4 ± 2.15
TiAlMoN 30W	-0.455 ± 0.021	-0.462 ± 0.031	13.5 ± 5.20
TiAlMoN 50W	-0.410 ± 0.014	-0.413 ± 0.016	9.7 ± 0.25
TiAlMoN 70W	-0.363 ± 0.004	-0.380 ± 0.008	6.2 ± 1.95

La velocidad de corrosión está directamente relacionada con i_{corr} , es decir, una i_{corr} pequeña indica una velocidad de corrosión lenta. Las densidades de corriente de la Tabla 14 muestran que el acero D2 desnudo tiene una velocidad de corrosión que alcanzó los $20.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, resultando mayor que la de los aceros recubiertos con Ti-Al-Mo-N. Más importante aún, i_{corr} disminuyó con el aumento del contenido de Mo hasta llegar a $6.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el acero recubierto con TiAlMoN 70W. Además, E_{corr} se comporta de manera similar al OCP, mostrando la misma tendencia, pasando de $-0.564 \text{ V vs Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl-saturado})}$ para el acero D2 desnudo a $-0.380 \text{ vs Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl-saturado})}$.

saturado) para TiAlMoN 70W. Estos valores menos electronegativos indican un E_{corr} más noble. Los resultados de E_{corr} e i_{corr} verifican que se logra una mayor resistencia a la corrosión al aumentar el contenido de Mo. OCP , E_{corr} e i_{corr} están en el mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura para recubrimientos similares a base Ti-Al-N [99]. Se ha demostrado que el papel del Mo en el comportamiento frente a la corrosión se refleja a través de su influencia sobre la capacidad de pasivación, propiciando una capa protectora de óxido y evitando la evolución de la corrosión por picaduras [122].

Los resultados de EIS se presentan en las Figuras 37 y 38. Se puede apreciar de manera cualitativa en el diagrama de Nyquist de la Figura 37 (plano complejo de impedancia) que la resistencia a la corrosión en los aceros recubiertos incrementa conforme se incrementa el contenido de Mo. El acero D2 ofrece la menor resistencia a la corrosión, visualizado en el tamaño del semicírculo porque entre mayor sea este, mayor será la impedancia capacitiva y mayor la resistencia a la corrosión [98].

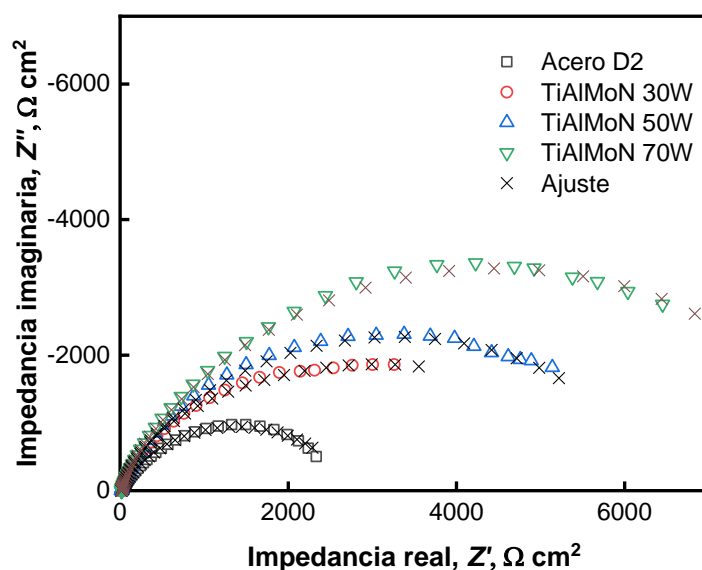


Figura 37. Diagrama de Nyquist del sistema Ti-Al-Mo-N y acero D2.

En la región de bajas frecuencias del diagrama $\log |Z|$ vs $\log f$ de la Figura 38a, se corrobora que la impedancia en el acero D2 es menor que la de los aceros recubiertos. En el diagrama de Bode, θ vs $\log f$ de la Figura 38b pueden observarse las constantes de tiempo para todos los sistemas. Los ángulos de fase están cercanos a 80° para los aceros recubiertos, indicando un mejor carácter capacitivo que el acero D2, el cual presenta un ángulo de fase menor que 60° . Para el caso de los aceros recubiertos, se aprecia un pico más ancho, cubriendo varias décadas de frecuencia, sugiriendo que el carácter capacitivo incrementa en un mayor rango de

frecuencias, provocando que el proceso de corrosión disminuya [100,102]. Sin embargo, este ensanchamiento puede deberse también a que hay dos constantes de tiempo traslapadas con tiempos de relajación similares. Para validar esto y en general todos los datos de *EIS*, se realizó un ajuste con circuitos eléctricos equivalentes (*CEE*) utilizando los mismos que en el sistema Ti-Al-N (Figura 23a y 23b), en este caso para el acero D2 y los aceros recubiertos con Ti-Al-Mo-N, respectivamente.

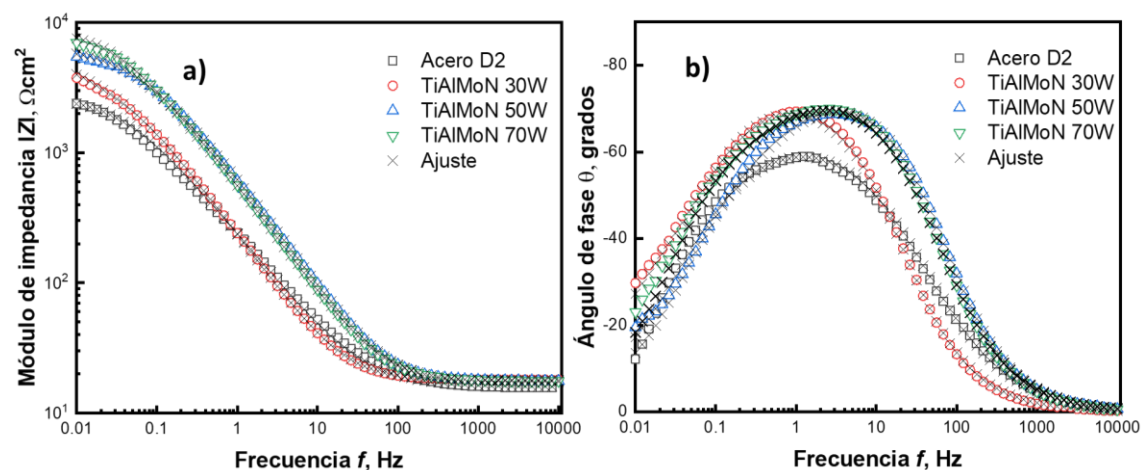


Figura 38. Diagramas de Bode, a) módulo de la impedancia ($|Z|$) vs frecuencia y b) ángulo de fase (θ) vs frecuencia.

Los parámetros de ajuste se observan en la Tabla 15. Los valores de χ^2 van desde 1×10^{-3} para el acero D2 hasta 4×10^{-3} para los aceros recubiertos. Cabe mencionar que se obtuvo una capacitancia elevada para el acero D2. La capacitancia efectiva de doble capa ($C_{eff,dbl}$) es menor en los aceros recubiertos (Tabla 15), sugiriendo una menor cantidad de especies activas en la interfase metal/solución, alcanzado $90 \mu\text{Fcm}^{-2}$ para TiAlMoN 70 W.

Tabla 15. Parámetros de ajuste del CEE para el acero desnudo y los recubrimientos Ti-Al-Mo-N.

	R_s (Ωcm^2)	$Y_01, \text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$n1$	$R1$ Ωcm^2	$C_{eff,dbl}$ μFcm^{-2}			
Acero D2	15.5	10.8	0.73	2750	237			
	R_s (Ωcm^2)	$Y_01, \text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$n1$	$R1$ Ωcm^2	Y_02 $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$R2$ (Ωcm^2)	$n2$	$C_{eff,dbl}$ μFcm^{-2}
TiAlMoN 30W	17.8	9.05	0.85	2334	4.8	2883	0.83	180
TiAlMoN 50W	17.4	3.24	0.86	3271	3.5	3066	0.80	97
TiAlMoN 70W	17.4	3.60	0.84	4200	3.08	4547	0.81	90

La resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) para el acero, $R_1 = 2750 \Omega\text{cm}^2$, es menor que la de todos los recubrimientos. La R_{ct} en los aceros recubiertos (R_2) incrementa conforme se incrementa el contenido de Mo, alcanzando un máximo de $4547 \Omega\text{cm}^2$ en TiAlMoN 70W. De acuerdo con el análisis de la morfología de la sección transversal (Figura 28), TiAlMoN 30W y TiAlMoN 50W se caracterizan por un crecimiento de tipo columnar. Esto sugiere que el electrolito (ambiente agresivo) podría penetrar a través de los espacios intercolumnares, los cuales pueden comportarse como una vía directa hacia el sustrato, permitiendo que el electrolito alcance la interfaz recubrimiento/sustrato [101,123]. Por el contrario, como se puede observar en la Figura 28c, TiAlMoN 70W muestra una morfología sin espacios intercolumnares, lo que podría dificultar el transporte de las especies corrosivas en solución hacia el sustrato. Tal situación conduce a un aumento de la resistencia a la corrosión en TiAlMoN 70W como se corrobora en las Figuras 37 y 38. Este incremento a la resistencia a la corrosión que incrementa a medida que incrementa el contenido de Mo (Figuras 37 y 38) puede atribuirse también al efecto protector de las especies de Mo [124–127]. Finalmente, aun cuando determinamos menor adherencia para TiAlMoN 70W, su morfología más densa junto con su microestructura y alta composición de Mo pueden ser la principal barrera para el acceso del medio agresivo hacia la interfase recubrimiento/sustrato, evitando la aceleración de la velocidad de corrosión. Aunque hay fases secundarias presentes en los sistemas que pudieran comprometer el carácter protector de los recubrimientos, el incremento de Mo es significativo y predominante (desde ~ 14 hasta ~ 33 %at., que significa una relación atómica en la subred metálica de ~ 33% a ~ 60% de Mo), como se observa en la Figura 26 y Tabla 10.

Finalmente, la validación de datos mediante KK son mostrados en la sección de material suplementario en la Figura S5, para validar condiciones de linealidad, causalidad y estabilidad en las mediciones de EIS .

6.3.7 Conclusiones Ti-Al-Mo-N

Los principales hallazgos incluyen la disminución del contenido de N a medida que aumenta el contenido de Mo, lo que conduce a cambios morfológicos y microestructurales significativos, principalmente en el crecimiento preferencial, segregación y transición de fases. Los recubrimientos con menor contenido de Mo (30 y 50 W en el blanco de Mo) demostraron un predominio de la fase tipo NaCl-B1. Esta fase contribuyó al desempeño mecánico superior de la película depositada con 50 W de potencia, exhibiendo valores que son competitivos y se alinean con los estándares de la industria de los recubrimientos duros. Por el contrario, en el

contenido de Mo más alto investigado (70 W en el blanco de Mo), se produjo un ligero agotamiento de nitrógeno. Esto provocó una transición de fase desde la fase (B1) a la tetragonal (t112) dentro del sistema Ti-Al-Mo-N. Aunque a esta potencia explorada se obtuvieron valores mínimos de *H* y *E*, resulta interesante notar que el comportamiento anticorrosivo es el mejor de entre todas las condiciones exploradas en este sistema. Esto podría estar atribuido a la capacidad que tienen las especies de Mo, por ejemplo, contra la corrosión localizada, la cual se potenció a altos contenidos de Mo y la densificación del recubrimiento cuando la fase tetragonal es predominante, actuando como una capa barrera contra la solución.

Además de la evidencia presentada, se resalta el papel crítico de la potencia en el blanco de Mo para determinar los contenidos de Mo y N en los recubrimientos, a pesar del mantener el mismo flujo de N durante todos los depósitos. Estos resultados podrían tener un impacto significativo en el diseño y optimización de sistemas más complejos, sugiriendo otras aplicaciones, por ejemplo, recubrimientos anticorrosivos basados en nitruros multi-elementales. Respecto a esto último, parece ser que los cambios microestructurales y morfológicos a causa de la fase predominante tetragonal β -Mo₂N influyeron en el carácter protector de estos sistemas.

6.4 Sistema multi-elemental Ti-Al-Zr-Mo-N

Se presentan los resultados de los nitruros de multi-elementos principales (*MPENs*, por sus siglas en inglés) de Ti-Al-Zr-Mo donde se varió la potencia en el blanco de Mo en 0, 30, 50 y 70 W, etiquetándose como TAZN (material de referencia pseudo-ternario), TAZMoN30, TAZMoN50 y TAZMoN70, respectivamente.

6.4.1 Análisis de composición y morfología

La Figura 39 muestra la composición de los recubrimientos determinada por *EDS* y se aprecia que cuando se aumenta la potencia en el blanco de Mo, se incorpora una mayor cantidad en los recubrimientos con un máximo de 31.5 %at. para TAZMoN70. El aumento del contenido de Mo en las películas está relacionado principalmente con la mayor cantidad de iones de Ar que se producen a potencias cada vez más altas, permitiendo arrancar una mayor cantidad de átomos del blanco de Mo propiciando un aumento de la tasa de depósito (Tabla 16) [21]. Cabe resaltar que se obtiene una relación casi equiatómica para TAZN y TAZMoN30. También, se detectó entre 7 y 10 %at. de oxígeno, atribuible a la pasividad superficial de los elementos metálicos y en menor medida al oxígeno residual de la cámara de depósito, ya que no se observó ningún efecto notable en la estructura cristalina

(presencia de fases de óxidos) de las muestras (la discusión se complementará en la sección 6.4.2).

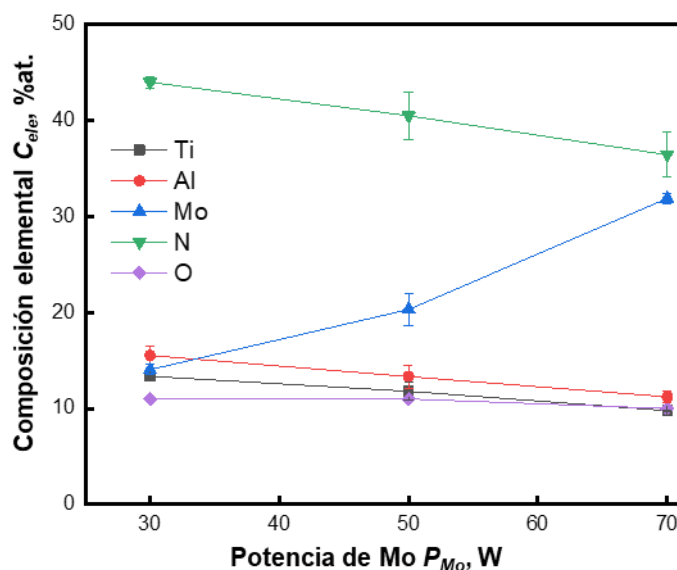


Figura 39. Composición del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N determinada por EDS.

Tabla 16. Relación atómica en la subred de metales y entropía configuracional, S_{conf} .

Subred metálica						
Potencia de Mo (W)	Razón de Al	Razón de Ti	Razón de Mo	Razón de Zr	S_{conf} (J/molK)	Tasa de depósito (nm)
0	0.323	0.35	-	0.327	1.1R	34 ± 0.5
30	0.245	0.249	0.268	0.238	1.39R	42 ± 0.5
50	0.185	0.205	0.420	0.190	1.32R	47 ± 0.1
70	0.150	0.178	0.500	0.172	1.24R	52 ± 0.1

Se puede apreciar que el contenido de N disminuye de 45 a 30 %at. conforme incrementa el contenido de Mo, cuando la potencia en el blanco de Mo varía desde 0 hasta 70 W. Recordando la analogía usada como guía en el sistema pseudo-ternario Ti-Al-Mo-N, donde se discutió la necesidad de la formación de vacancias de N para estabilizar ya sea la fase tipo B1 (vacancias desordenadas) o la tipo β (vacancias ordenadas) del $MoN_{0.5}$ [114], este sistema pseudo-cuaternario Ti-Al-Zr-Mo-N también muestra ese comportamiento en los resultados de composición. Esta situación será discutida más detalladamente en la sección 6.4.2.

La entropía configuracional (S_{conf}) se calculó de acuerdo con la literatura [33] y se incluye en la Tabla 16. La mayor S_{conf} de ~ 1.39R se obtiene cuando los cuatro elementos del MPEN están en composición casi equiatómica (TiAZMoN30).

La Figura 39 muestra las micrografías de sección transversal de los recubrimientos de Ti-Al-Zr-Mo-N. Para TAZN y TAZMoN30 la morfología corresponde a una estructura columnar dispuesta perpendicularmente con respecto al sustrato (Figuras 40a y 40b, respectivamente), lo cual sugiere una fuerte textura en el plano (111) en cristales FCC, como la estructura B1 esperada para recubrimientos base Ti-N. Para TAZMoN50 (Figura 40c) la estructura columnar parece algo borrosa, pero algunas columnas aún se distinguen. Cuando se aumentó la potencia en el blanco de Mo hasta 70 W (TAZMoN70) ya no se observa la estructura columnar del recubrimiento e incluso se aprecia una morfología algo “suavizada” (Figura 40d). Este cambio en la morfología sugiere una evolución de la cristalinidad promovida por la incorporación de Mo y la reducción en el contenido de N a medida que la potencia aplicada al blanco de Mo incrementa. De igual manera, la morfología de este sistema puede describirse por lo mencionado en los sistemas previos.

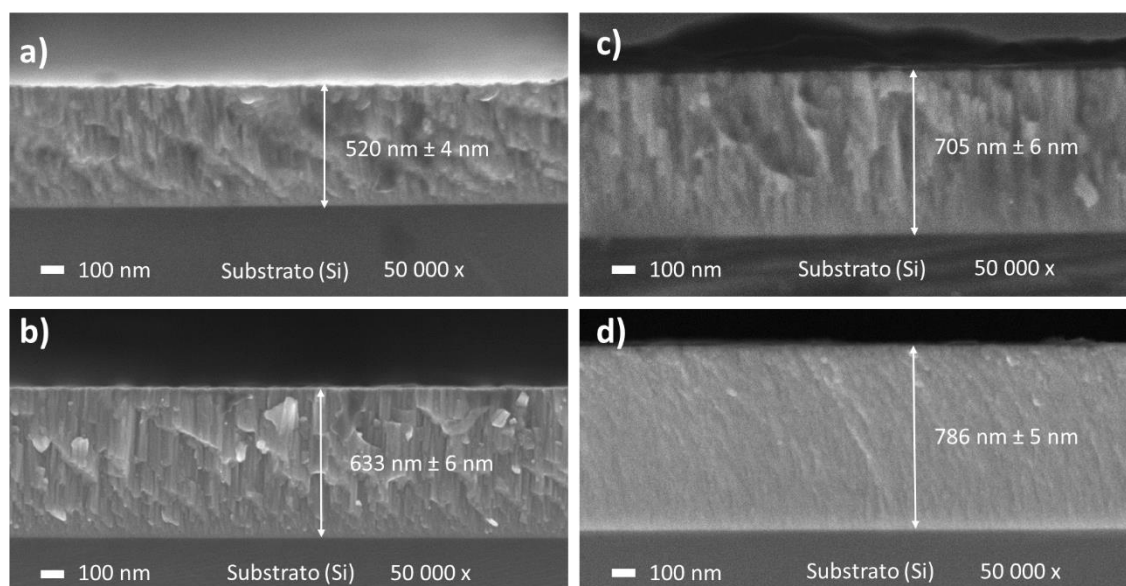


Figura 40. Imágenes SEM de sección transversal de a) TAZN, b) TAZMoN30, c) TAZMoN50 y d) TAZMoN70, mostrando los cambios de espesor y morfología en función de la potencia en el blanco de Mo durante 15 min de depósito.

6.4.2 Estructura cristalina Ti-Al-Zr-Mo-N

Los patrones normalizados de difracción de rayos X de la Figura 41, muestran la evolución estructural desde una fase B1 tipo NaCl (Fm-3m-225) para TAZN hasta una mezcla de fases entre B1 y tipo β -Mo₂N para TAZMoN70. Además, se puede apreciar un corrimiento de picos hacia ángulos 2θ mayores en todos los recubrimientos Ti-Al-Zr-Mo-N, producto de la incorporación de Mo, principalmente debido al efecto compensatorio del menor radio atómico de este elemento (0.136 nm) cuando sustituye al Zr (0.160 nm), por lo que los picos de difracción sufren este corrimiento a ángulos mayores [34]. De acuerdo a la referencia Al_{0.56}Ti_{0.44}N (Ref.

code: 98-018-1330, Fm-3m, 225), la cual tiene parámetros de celda de 4.17 Å, en TAZN resulta un incremento en este parámetro hasta 4.34 Å al aplicar la ecuación de Scherrer. Esto último se atribuye a que el Zr tiene mayor radio atómico que el Al (0.143 nm) y el Ti (0.146 nm), expandiendo la red al incorporarse. Con la incorporación de Mo hasta TAZMoN70, el parámetro de celda es reducido hasta 4.21 Å, esto es, la red se comprime o contrae. Otra contribución a este corrimiento en 2θ es la reducción del contenido de N en los recubrimientos, por el aumento de vacancias en la subred de N. En el material suplementario S6, se muestra un ejemplo del patrón de difracción de la muestra TAZN sobre acero, donde se observa que se obtiene la misma estructura cristalina que la que se obtiene cuando TAZN está depositado sobre vidrio. Esto corrobora que no hay influencia del sustrato en estas mediciones, situación que aplica para todos los recubrimientos desarrollados en este trabajo, debido a los fenómenos descritos en la sección 5.1.

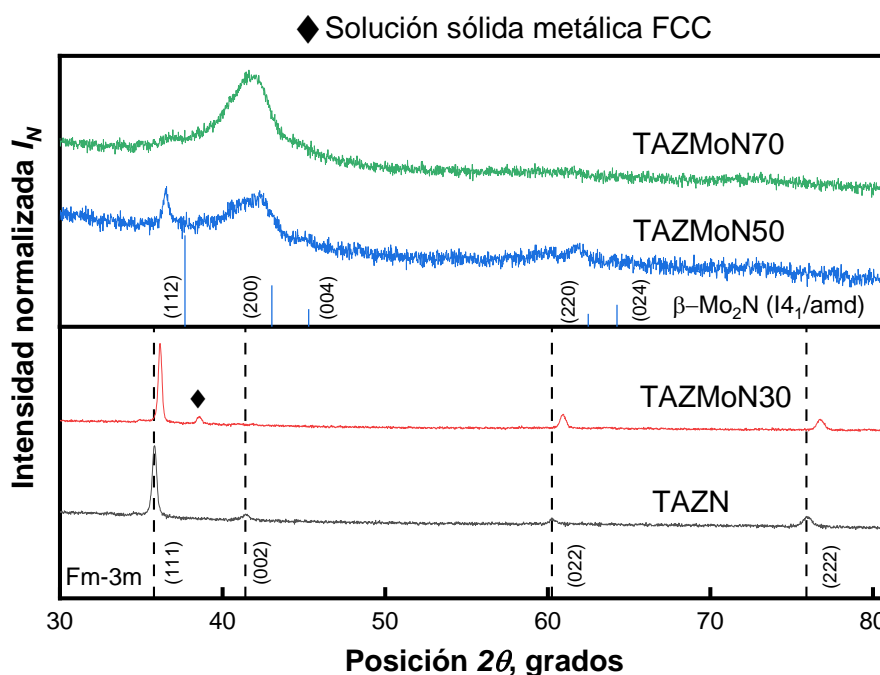


Figura 41. Patrón de difracción con variación de potencia de Mo en Ti-Al-Zr-Mo-N: grupo espacial Fm-3m y patrón estándar β -Mo₂N, solución sólida metálica FCC (diamante negro).

Además, se observan recubrimientos fuertemente orientados en el plano (111) en TAZN y TAZMoN30, como se esperaba para las condiciones de depósito, lejanas del equilibrio termodinámico (potencias bajas en el blanco de Mo), establecidas en este trabajo [80], debido a que el plano (111) es el de menor energía de deformación (U_e) en las estructuras B1 [80]. Además, se observa la aparición de una fase secundaria (diamante negro) en TAZMoN30 ($2\theta \sim 38.5^\circ$), sugiriendo la segregación de una solución sólida metálica. Esto se valida con base en lo observado en la Figura 42, donde se muestran los patrones de difracción normalizados de recubrimientos del

sistema metálico Ti-Al-Zr-Mo depositados bajo las mismas condiciones que los nitruros, pero sin introducir nitrógeno durante el depósito. En la Figura 42, se observa la aparición de un pico ensanchado tanto en TAZ como en TAZMo30 (sugiriendo contribución de fase amorfa) en una posición similar al pico observado en TAZMoN30 (Figura 41), lo que podría indicar que la fase metálica cristalina en TAZMoN30 es una solución sólida metálica de Ti-Al-Zr-Mo (diamante negro). De acuerdo con la literatura, esta solución sólida metálica corresponde con una estructura FCC [128]. La segregación de esta fase posiblemente es impulsada por la falta de suficiente N para formar incluso un nitruro sub-estequiométrico. En la misma Figura 42, se observa que al aplicar potencias de 50 (TAZMo50) y 70 W (TAZMo70) en el blanco de Mo, el recubrimiento metálico empieza a hacerse cristalino, definiéndose los picos preferencialmente del plano (011) de una fase BCC ($\text{Mo}_{0.666}\text{Ti}_{0.167}\text{Zr}_{0.167}$, Im-3m-229, JCPDF-ICDD No. 01-071-9824, cuadro negro).

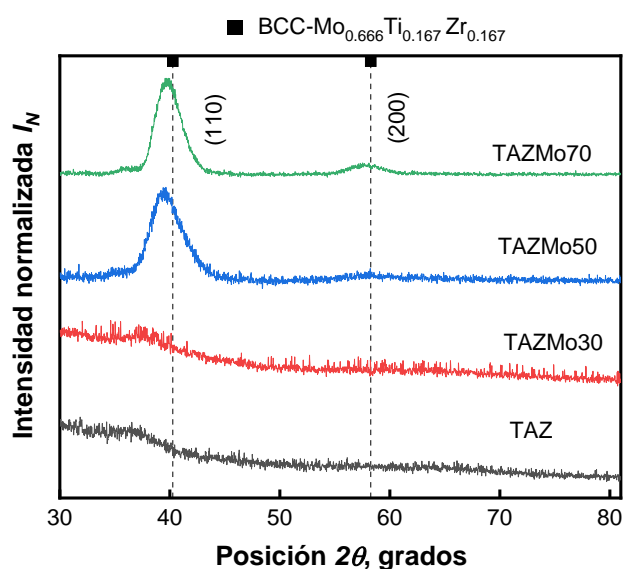


Figura 42. Difracción de rayos X de recubrimientos metálicos Ti-Al-Zr y Ti-Al-Zr-Mo.

Volviendo a los nitruros en la Figura 41, para TAZMoN50 y TAZMoN70 ocurre una competencia de fases, considerando el plano (111) de la estructura B1 (reflexión en $\sim 36.6^\circ$) y el plano (200) de la estructura $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ (reflexión en $\sim 42.1^\circ$, JCPDF-ICDD No. 25-1368, I41/amd-141). Además, la diferencia del ancho medio a la mitad del pico (FWHM, por sus siglas en inglés) entre la primera y segunda señal en TAZMoN50 y TAZMoN70 sugiere que esta última (entre 40 and 43°) está compuesta de más de una reflexión, es decir, el plano (002) de la fase B1 y el plano (200) de la fase β . También, se observa la presencia de los planos (004), (024) y (220) de la fase β (aunque casi despreciable para TAZMoN70), junto con el plano (022) de la B1. Aunque no fue sencillo diferenciar entre β y B1, ya que muestran reflexiones

intensas cercanas unas de las otras [112], la diferencia de ancho entre las señales garantiza la presencia de ambas fases en estas muestras. Esta transformación de tipo NaCl-B1 a tipo β -Mo₂N podría estar impulsada por la reducción significativa de N que está respaldada por el %at. detectado por EDS. Además, los cambios significativos en la intensidad relativa del plano (111) en TAZMoN50 y TAZMoN70 sugieren el inicio de una transición estructural desde el plano (111) hacia el plano (002) de la estructura B1. Este tipo de comportamiento ha sido relacionado a las condiciones de depósito que prevalecen más cerca del equilibrio termodinámico [112]. En nuestro caso, este cambio en las condiciones energéticas durante el depósito podría estar relacionado con el aumento de la mayor disponibilidad de iones positivos a medida que aumenta la potencia, lo que conduce a un mayor bombardeo iónico hacia el blanco con especies de N reactivas que podrían promover la incorporación de N en forma ordenada. Esta también podría ser la razón de la ausencia de solución sólida metálica FCC en estas condiciones.

En TAZMoN50 y TAZMoN70, los picos se volvieron significativamente más anchos y menos pronunciados, indicando pérdida de cristalinidad y posiblemente la aparición de una segunda fase y/o un inicio de la descomposición iso-estructural [83].

Calculando el tamaño de cristal (d) mediante la ecuación de Scherrer, resulta de 39 y 45 nm para TAZN y TAZMoN30 (calculado de la reflexión (111)), respectivamente. Sin embargo, para TAZMoN50 y TAZMoN70 el tamaño de cristal se reduce a 22 y 5 nm, respectivamente (calculado del plano (111) también). Esta situación está en acuerdo con la segregación y descomposición estructural mencionada, ya que estas pueden llevar al refinamiento de cristal [111], lo que también podría estar contribuyendo al ensanchamiento de los picos. Estas observaciones son correlacionadas con la Figura 40, donde se observa una superficie suavizada en TAZMoN70. Las dimensiones del diámetro columnar o ancho de columna están en rangos similares a los tamaños de cristal calculados por Scherrer y varían en magnitud similar entre cada potencia (ver material suplementario S7), por lo que pueden considerarse como tamaños aparentes de grano en los recubrimientos Ti-Al-Zr-Mo-N. Este tipo de análisis ha sido realizado en investigaciones previas [129]. En TAZMoN70 no se pudo resolver la medición de las columnas, consecuencia de la superficie suavizada. Las dimensiones del grano son 39 ± 5 nm, 37 ± 8 nm y 28 ± 5 nm para TAZN, TAZMoN30 y TAZMoN50, respectivamente.

Es importante mencionar que, bajo las mismas condiciones de depósito, resultó más difícil obtener un sistema multi-elemental metálico cristalino que un nitruro (Figura 41

y 42). Esta situación se debe a que los elementos metálicos que se utilizaron en este trabajo se consideran elementos formadores de nitruros [39]. Así, la incorporación de nitrógeno favorece la formación de nitruros cristalinos preferentemente en una estructura B1.

6.4.3 Propiedades mecánicas Ti-Al-Zr-Mo-N

6.4.3.1 Efecto del contenido de Mo

La dureza (H) y módulo de Young reducido (E_r) fueron obtenidos por el método de O&P aplicado a las curvas carga/descarga obtenidas por nanoindentación [85]. Los resultados son mostrados en la Tabla 17 y Figura 43 y representan el resultado promedio de 16 nanoindentaciones en cada muestra.

Tabla 17. Propiedades mecánicas Ti-Al-Zr-Mo-N

Potencia de Mo (W)	H (GPa)	E (GPa)	h_{max} (nm)	d (nm)
0	23.99 ± 1.17	357.28 ± 12.24	64.56 ± 1.60	39
30	22.90 ± 1.71	351.71 ± 12.14	65.66 ± 2.59	45
50	24.32 ± 1.51	374.71 ± 10.86	63.10 ± 2.14	22
70	22.77 ± 1.17	338.23 ± 11.27	66.59 ± 3.09	5

En todas las mediciones se utilizó la misma carga máxima $P_{max} = 3500 \mu\text{N}$, procurando definir adecuadamente la huella de indentación (recuadro en Figura 43, TAZMoN50) y no sobrepasar el 7.5% del espesor de la película (todos los recubrimientos fueron de aprox. $1 \mu\text{m}$ de espesor) para minimizar la interferencia del sustrato, asegurando profundidades de penetración de al menos 20 veces la rugosidad superficial. Se puede observar que, al incrementar la potencia en el blanco de Mo, las penetraciones mínima y máxima se obtienen para los depósitos con potencias de 50 y 70 W (63.10 ± 2.14 y 66.59 ± 3.09 nm), respectivamente (Tabla 17). Esto se vio reflejado en las propiedades mecánicas.

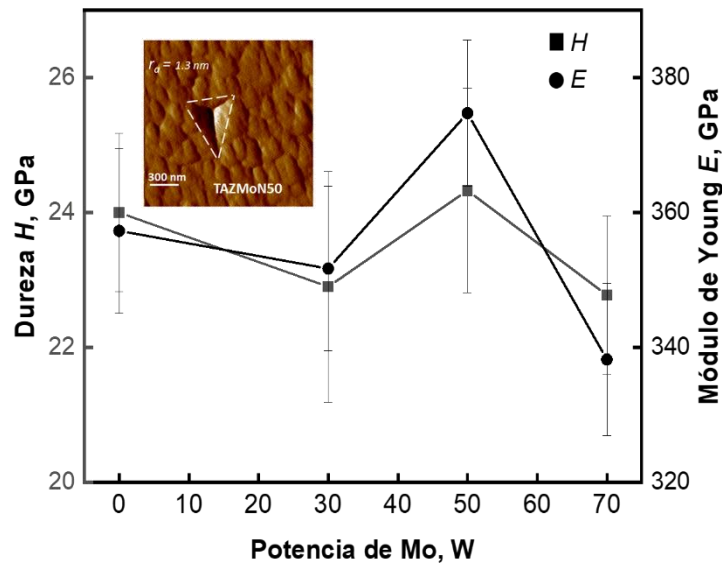


Figura 43. H y E de los recubrimientos Ti-Al-Zr-Mo-N en función de la potencia en el blanco de Mo.

Se observó una disminución tanto en H como E yendo de TAZN a TAZMoN30 (ambas muestras con una fase B1 predominante) atribuible a la segregación de la fase FCC metálica más suave y dúctil observada por XRD en TAZMoN30 [130]. Posteriormente, se alcanzaron los valores máximos de H y E para TAZMoN50, a pesar de la aparición de la fase β , la cual tiene propiedades mecánicas inferiores que las que se obtienen con la estructura B1 [115]. Uno de los factores que puede estar contribuyendo es el inicio del cambio de orientación del plano (111) al plano (002) de la misma fase B1, debido a que este último tiene la densidad planar más grande (por lo tanto, el módulo de Young más grande) en este tipo de estructuras. Aunque no podemos descartar el efecto sinérgico entre ambas fases B1 y β , ya que en sistemas multi-elementales, el conocido efecto coctel puede tener un papel positivo en el comportamiento de las propiedades de las aleaciones. Para TAZMoN70, tanto en H como en E disminuyeron abruptamente (22.77 ± 1.17 and 338.23 ± 11.27 GPa, respectivamente). Aquí, se puede incluir factores adicionales, por ejemplo, la pérdida de cristalinidad del material. Aunque no hay que descartar que la estructura predominante en TAZMoN70 fue la β , con la estructura B1 apenas perceptible, por lo que el efecto sinérgico entre ambas fases puede estar ausente en esta muestra.

En la Tabla 18 se tienen valores reportados de H y E de sistemas de alta entropía o multi-elementales, sintetizados principalmente bajo variación de flujo de nitrógeno y potencia. Puede observarse que los recubrimientos del sistema Ti-Al-Mo-Zr-N depositados en este trabajo, se pueden considerar competitivos, pues presentan valores dentro del rango establecido por los sistemas reportados en la tabla.

Tabla 18. Recubrimientos de alta entropía o multi-elementales reportados en la literatura.

Recubrimiento	<i>H</i> (GPa)	<i>E</i> (GPa)	Comentarios
(AlCrMoTaTiZr)N [43]	11-40	200-425	Variación de RN ₂
(TiZrHfNiCuCo)N [131]	16.6	292.7	Variación de potencia
(AlCrTiZrV)N _x [42]	18-34	238-328	Variación de RN ₂
(TiZrNbHfTa)N [132]	32.9	-	Variación de potencia
Ti-Al-Zr-Mo-N	22-24	338-374	Variación de potencia de Mo

En la Figura 44 se presenta una comparativa de las propiedades mecánicas de los sistemas desarrollados. Desde una perspectiva global, cuando agregamos Zr al sistema multi-elemental, las propiedades mecánicas resultan mayores. Esto puede ser atribuido a que incorporamos 4 elementos con diferente tamaño, generando una mayor distorsión de red, lo que impide más el movimiento de dislocaciones, además de que la mayoría de los elementos son considerados formadores de nitruros (el Mo es considerado débil formador de nitruro). Esto último implica que la fuerza del enlace es mayor comparado con nitruros que incluyen elementos débiles o no formadores de nitruros, implicando al mismo tiempo que la entalpía de formación de los nitruros de tipo NaCl también sea más exotérmica [39]. Aunque la incorporación de Zr en sistemas pseudo-binarios ha presentado evidencia de generar amorfización [83], en sistemas multi-elementales como los desarrollados en este proyecto, a altas concentraciones de este elemento, la estructura predominante es FCC-B1 con una alta cristalinidad (Figura 41). El efecto de alta entropía podría ser uno de los factores que explique esta situación, evitando la formación de nitruros amorfos y con ello las implicaciones que conlleva en la reducción de las propiedades mecánicas. Todos estos factores podrían explicar el comportamiento observado en la Figura 44. Además, se observó un efecto sinérgico entre fases FCC-B1 y tetragonal β -Mo₂N en TAZMoN50 (a 50 W de potencia de Mo) similar al efecto coctel observado entre elementos en sistemas multi-elementales. De esta forma, las propiedades mecánicas ofrecidas y observadas en la Figura 44 del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N, pueden intentar explicarse desde el punto de vista del efecto de alta entropía, de distorsión de red, de efecto coctel y de la capacidad de formar materiales cristalinos debido a la característica de que la mayoría de los elementos tienen la capacidad formadora de nitruros.

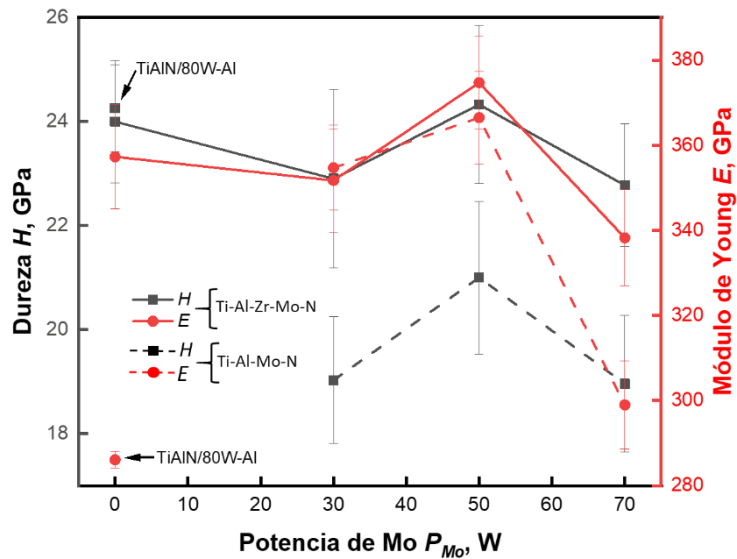


Figura 44. Comparación de H y E de los recubrimientos desarrollados en el doctorado. Los valores están unidos por una línea sólida para el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N y por una línea discontinua para el sistema Ti-Al-Mo-N

6.4.4 Prueba de rayado

Las huellas de rayado de los recubrimientos de *MPENs* depositados sobre acedo D2 se observaron mediante imágenes de *SEM*. Se usaron electrones secundarios (*SE*) para especificar zonas donde los recubrimientos comenzaron a fallar. Las imágenes *SE* de la Figura 45 muestran las huellas de rayado (a, b, c y d para TAZN, TAZMoN30, TAZMoN50 y TAZMoN70, respectivamente), donde la dirección de rayado fue de izquierda a derecha con carga progresiva. En todos los casos se identificaron tres regiones asociadas a los mecanismos de falla de grietas tensiles *Chevron*, espalación por pandeo (*Buckling spallation*) y desprendimiento severo, etiquetadas como zonas 1, 2 y 3, respectivamente.

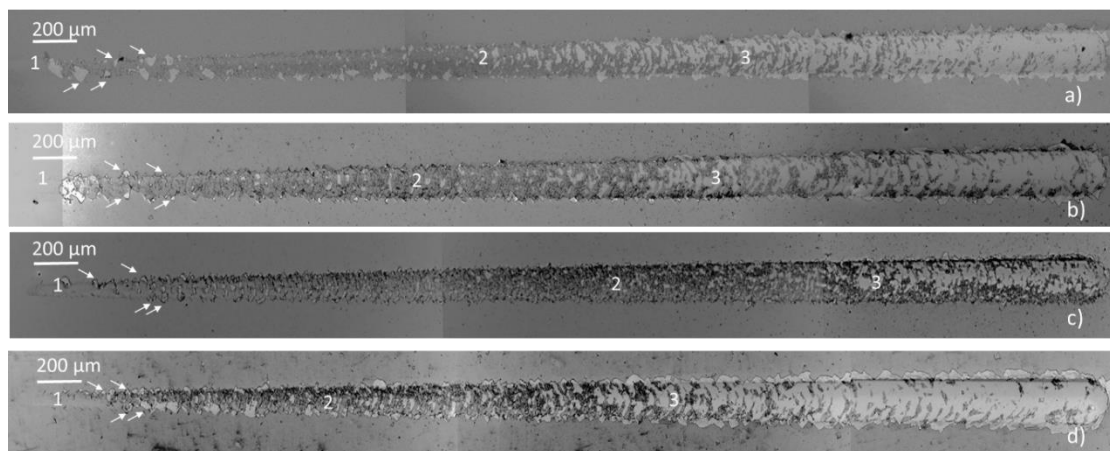


Figura 45. Huellas de rayado (5 mm de longitud) en a) TAZN, b) TAZMoN30, c) TAZMoN50 y d) TAZMoN70, mostrando el daño superficial. La carga incrementa de izquierda a derecha.

Comparando cualitativamente entre recubrimientos, se observó mayor daño superficial en TAZMoN70 (Figura 45d), siendo TAZMoN50 (Figura 45c) el recubrimiento con mejor respuesta frente al rayado. Esto último podría atribuirse a los resultados superiores de H y E de esta muestra. Para señalar en detalle los mecanismos de falla de los recubrimientos, la Figura 46 muestra mayores magnificaciones de TAZMoN50 como representativa, ya que las demás muestras presentaron comportamientos similares, es decir, presencia de grietas tensiles (Figura 46a), espalación por pandeo (Figura 46b) y desprendimiento severo (Figura 46c). En estos casos, se determinó la composición elemental en cada zona para observar el daño superficial, identificando la exposición del sustrato (contraste claro) y el recubrimiento (contraste oscuro). Los gráficos de la relación F_i/F_N en función de la distancia de rayado (5 mm) se presentan en la Figura 47 y ayudaron a determinar las diferentes cargas críticas (L_{Cn} , donde n toma valores de 1, 2, 3 y 4) a partir del análisis combinado con las imágenes de SEM (Figuras 45 y 46) de las huellas de rayado. Para TAZN, TAZMoN30, TAZMoN50 y TAZMoN70, se atribuyó una L_{C1} de 1.363 ± 0.055 , 1.50 ± 0.068 , 1.55 ± 0.036 y 1.57 ± 0.185 N, respectivamente, correspondiente a la primera falla reconocible por grietas tensiles (Figura 46a) y se correlacionó con la primera perturbación en la señal de la Figura 47 a una distancia de rayado de 0.060 ± 0.009 , 0.073 ± 0.011 , 0.092 ± 0.006 y 0.095 ± 0.030 mm, respectivamente. A medida que el indentador se movía hacia adelante bajo una carga progresiva, se observó algo de astillamiento (flechas blancas, Figura 45), hasta que aparece el fenómeno de espalación por pandeo (zona 2 Figura 45 y Figura 46b) a una distancia de 2.51 ± 0.084 , 1.90 ± 0.147 , 2.95 ± 0.256 y 1.458 ± 0.258 mm, respectivamente, atribuidos a L_{C2} de 16.06 ± 0.508 , 12.403 ± 0.887 , 18.935 ± 1.203 y 10.251 ± 0.649 N para TAZN, TAZMoN30, TAZMoN50 y TAZMoN70, respectivamente.

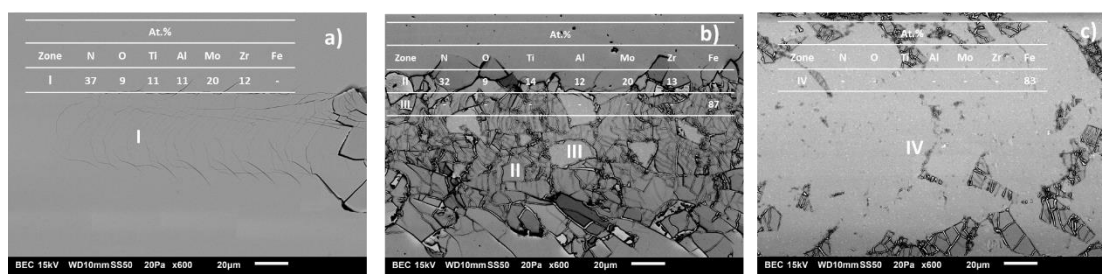


Figura 46. Imágenes SEM representativa de TAZMoN50 mostrando a) grietas tensiles, b) espalación por pandeo y c) desprendimiento severo. Se diferencia el sustrato (contraste claro) del recubrimiento (contraste oscuro) mediante la composición EDS.

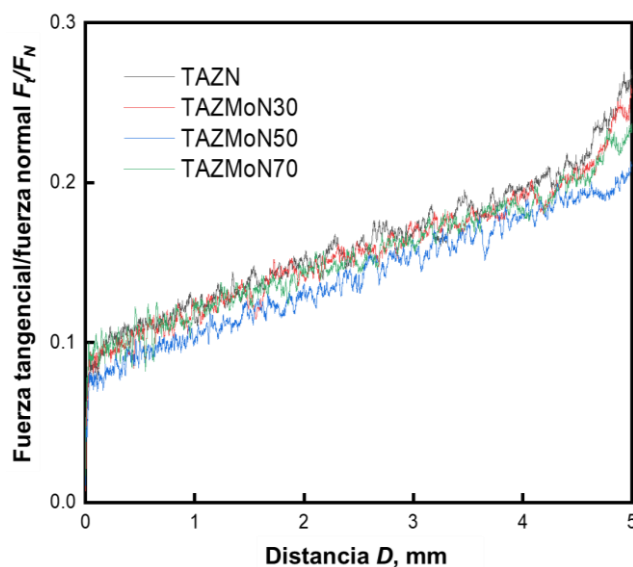


Figura 47. Variación de F_t/F_N en los recubrimientos Ti-Al-Zr-Mo-N en función de la distancia de rayado.

Finalmente, aparece L_{C3} (zona 3 Figura 45 y Figura 46c) a una distancia de 3.952 ± 0.142 , 3.822 ± 0.155 , 4.33 ± 0.144 y 3.168 ± 0.152 mm, asignado al desprendimiento severo con valores de 24.295 ± 0.853 , 23.935 ± 0.931 , 27.13 ± 0.580 y 20.0125 ± 0.917 N para TAZN, TAZMoN30, TAZMoN50 y TAZMoN70, respectivamente. Se observa un cambio de pendiente en la Figura 47 a una distancia similar donde ocurre L_{C3} . Las grietas tensiles (Figura 46a) son el resultado de los esfuerzos de fricción de tensión presentes detrás del indentador que equilibran los esfuerzos de fricción de compresión por delante [133], mientras que el astillado –asociado a la espalación por recuperación (*recovery spallation*)– ocurre como resultado de la delaminación (debido a la diferencia de recuperación elástica del recubrimiento y del sustrato, y la deformación plástica en el sustrato) que se inicia en las grietas que van desde la superficie del recubrimiento hacia la interfase a través del espesor, y que se propagan detrás del indentador en movimiento [120,134]. La espalación por pandeo (Figura 46b), uno de los modos de falla más comunes para recubrimientos delgados, ocurrió como resultado de los esfuerzos de compresión delante del indentador en movimiento [45,135]. En el caso de la exposición o desprendimiento severo del sustrato, según las imágenes SEM (Figuras 45 y 46c), ocurrió en todos los casos, pero a diferentes distancias a lo largo de la huella de rayado. En general, los modos de falla y los valores para cargas críticas de estos recubrimientos están relacionados con sus propiedades mecánicas. Se encontraron L_{C1} similares para todos los recubrimientos, pero de una manera general, se observó un menor grado de daño superficial y desprendimiento severo en los recubrimientos con propiedades mecánicas superiores (Figura 45). Por ejemplo, para TAZMoN50 se alcanzaron

mayores L_{C2} y L_{C3} en comparación con TAZMoN70, lo que confirma la correlación del rendimiento mecánico, de que aquellos con valores más altos de H y E ofrecen mejor respuesta contra el rayado. Es importante saber que, durante las pruebas de rayado, se puede generar un campo de esfuerzos cuando la punta hace contacto con la superficie del recubrimiento, propagándose a la interfase recubrimiento/substrato [136]. La introducción de una capa buffer de TiAlZrN puede ayudar a disipar ese campo de esfuerzos, aumentando la fuerza de adhesión. Esto se debe a que en aplicaciones con una alta intensidad de carga (prueba de rayado), la deformación impuesta que generó esta discontinuidad de esfuerzo adicional (campo de esfuerzo) en la interfase recubrimiento/substrato, se minimiza si el E del recubrimiento y del substrato es similar. Por ello, es recomendable utilizar un substrato o aplicar una capa unión con un E comparable o similar a la del recubrimiento y evitar una fácil exposición del substrato.

6.5 Propiedades electroquímicas Ti-Al-Zr-Mo-N

6.5.1 Efecto del incremento del contenido de Mo en las propiedades electroquímicas de Ti-Al-Zr-Mo-N

Mediante la medición de *OCP*, *PP* y *EIS* se evaluó el desempeño anticorrosivo de los aceros recubiertos y desnudos. Las mediciones de *OCP* de la Figura 48a mostraron su variación con respecto al tiempo, observando su estabilización después de 4200 s. Se observó que el sistema acero/TAZN tiene un potencial más noble que el resto de los sistemas, alcanzando valores de -0.325 V vs Ag/AgCl_(KCl-saturado), incluyendo el acero D2, el cual tiene el potencial más activo de -0.581 V vs Ag/AgCl_(KCl-saturado), sugiriendo que el acero recubierto con TAZN fue el menos propenso a sufrir corrosión comparado con los demás sistemas substrato/recubrimiento. Al incrementar el contenido de Mo en los recubrimientos, el *OCP* se recorrió hacia potenciales menos nobles. Aunque se ha reportado el efecto de la formación de óxidos de Mo [137] para mejorar la resistencia a la corrosión, esta tendencia de los *OCP* sugiere que en estos recubrimientos, el Mo está mitigando gradualmente la formación de las especies que permiten a TAZN alcanzar los niveles menos negativos de *OCP*. Esto evidencia que el contenido de Zr es uno de los factores principales que controla la estabilidad de estos recubrimientos en el ambiente corrosivo, ya que ahora es más probable que los óxidos protectores se formen con Zr en lugar de Mo, debido a la mayor afinidad del Zr con el oxígeno para formar óxidos estables en comparación con los otros componentes metálicos del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N [54]. Aunque pareciera que la reducción del %at. de Zr disminuye ligeramente desde TAZN hasta TAZMoN70 (de ~ 17 a 12 %at.), la relación atómica en la subred metálica del sistema pseudo-ternario fue de ~ 33% y

cae hasta ~ 17%, es decir, la disponibilidad de Zr en la subred metálica se ha reducido hasta la mitad cuando pasamos desde un sistema pseudo-ternario a uno multi-elemental con 4 metales (pseudo-cuaternario).

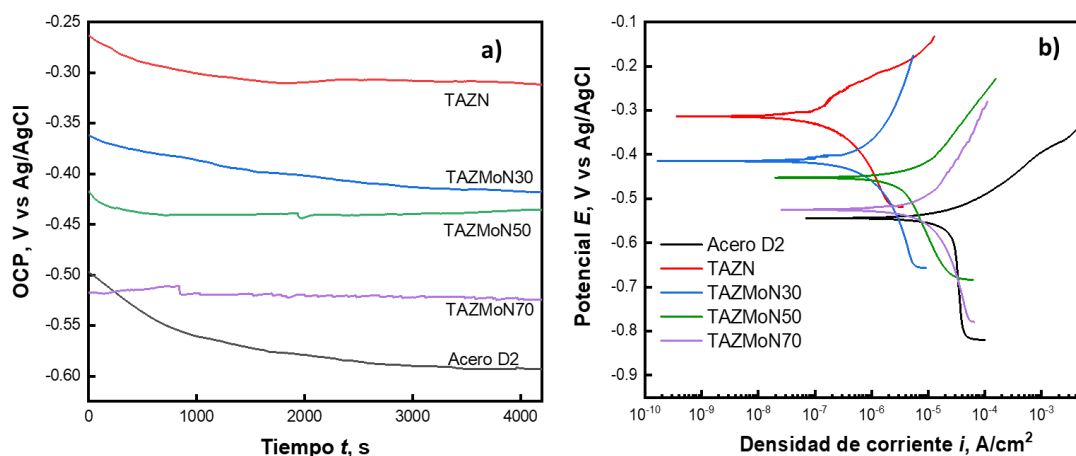


Figura 48. a) Medición de OCP y b) curvas de polarización potenciodinámicas del acero y los recubrimientos.

Bajo la misma consideración que en el sistema Ti-Al-Mo-N, se utilizó una velocidad de barrido de 0.1663 mV/s. Los parámetros obtenidos mediante extrapolación de Tafel de las curvas *PP* de la Figura 48b son mostrados en la Tabla 19. El potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) son dos parámetros importantes que evalúan la cinética de la reacción. Los valores de i_{corr} muestran que los aceros recubiertos tienen menor velocidad de corrosión que el acero, el cual alcanza un valor de 20.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para todos los casos, el acero recubierto con TAZN es mejor que los otros sistemas, ofreciendo un $E_{corr} = -0.337$ V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl-saturado})}$ (menos electronegativo) y una $i_{corr} = 0.23$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Generalmente, el E_{corr} más alto y la i_{corr} más baja indican que la muestra tiene una velocidad de corrosión baja y una buena resistencia a la corrosión [138,139]. Esta situación se puede atribuir a la reducción del contenido de Zr que juega un papel importante en la disminución de la resistencia a la corrosión, siendo la velocidad de corrosión del acero D2 > TAZMoN70 > TAZMoN50 > TAZMoN30 > TAZN. Aunque también posiblemente la segregación de fases secundarias en los recubrimientos, como es el caso de la fase metálica FCC y tetragonal β , contribuye en esta respuesta ya que pueden resultar menos nobles que las muestras que solo presentan la fase B1. En el caso de TAZN, solo se obtuvo la fase B1.

Tabla 19. OCP y parámetros obtenidos de la extrapolación de Tafel.

Muestra	OCP (V)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Acero D2	-0.581 ± 0.007	-0.564 ± 0.015	20.4 ± 2.15
TAZN	-0.325 ± 0.030	-0.337 ± 0.031	0.23 ± 0.13
TAZMoN30	-0.405 ± 0.007	-0.411 ± 0.010	1.76 ± 1.5
TAZMoN50	-0.450 ± 0.017	-0.47 ± 0.025	5.5 ± 1.40
TAZMoN70	-0.512 ± 0.016	-0.518 ± 0.005	13.8 ± 4.6

Comparando el OCP y los parámetros E_{corr} e i_{corr} de todos los sistemas multi-elementales mostrados en la Figura 49, podemos observar que el acero D2 sin recubrir es más propenso a corroerse. Se puede apreciar que el OCP (Figura 49a) y E_{corr} (Figura 49b) presentan valores similares, indicando que el estado estacionario se mantuvo durante las mediciones de las curvas de polarización con la velocidad de barrido seleccionada (0.1663 mV/s). En términos generales, la barra de errores no compromete el análisis ni la tendencia marcada. Dicho esto, es importante notar en la Figura 49b que, el sistema acero/TAZN (sin Mo) muestra la menor velocidad de corrosión (menor i_{corr}) y potencial más noble de entre todos los sistemas acero/recubrimiento multi-elemental. Se observa que, al incorporar Mo al sistema TAZN e incrementar su contenido, se aprecia que E_{corr} disminuye e i_{corr} aumenta, indicando que el carácter protector de los recubrimientos disminuye. Esto hace pensar que TAZMoN70 (con el mayor contenido de Mo) brinda la menor protección contra la corrosión. Si se analiza la misma Figura 49b a los sistemas Ti-Al-Mo-N, ocurre una tendencia contraria a los sistemas que contienen Zr, es decir, el carácter protector incrementa con el incremento de Mo (al aumentar la potencia de Mo), siendo el acero recubierto con TiAlMoN 70W el que ofrece mejor protección contra la corrosión dentro de los sistemas sin Zr. Esto sugiere que no hay un efecto sinérgico entre el Mo y Zr en la respuesta anticorrosiva. Para entender esta situación, la primera aproximación que se puede hacer es que el Zr juega un papel mayor en la resistencia contra la corrosión que Mo, pero hacen falta herramientas complementarias o computacionales que expliquen y ayuden a entender de mejor manera la interacción entre átomos y que ayuden a explicar fundamentalmente el porqué de este comportamiento. Con las herramientas electroquímicas tradicionales como curvas de polarización, por ejemplo, en donde observamos un comportamiento global en la respuesta anticorrosiva, es difícil describir esta tendencia contraria en los sistemas, es decir, no es posible profundizar en cómo los diferentes elementos

(Mo y Zr principalmente) interactúan entre sí en la red cristalina, sobre todo en sistemas de alta complejidad.

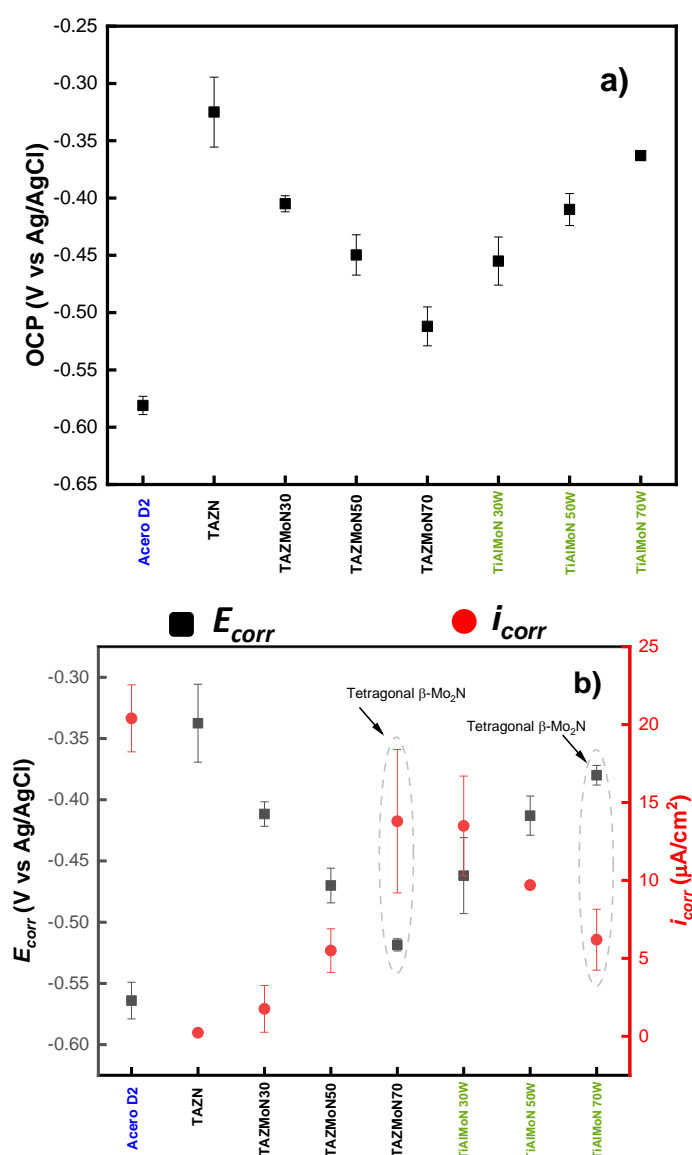


Figura 49. Comparación de a) OCP, y b) E_{corr} e i_{corr} obtenidos de la curva de polarización de los sistemas explorados en el doctorado.

Sumado a esto, la presencia de fases secundarias incrementa la complejidad de análisis. Puede decirse que en el sistema Ti-Al-Mo-N (observando en la Figura 49b los valores de E_{corr} e i_{corr}) las fases secundarias y la fase tetragonal β - Mo_2N (Figura 29) no ocasionaron un efecto negativo en la respuesta anticorrosiva, pero parece ser que, en los sistemas con Zr, estas fases (Figura 41) comprometen el carácter protector de estos recubrimientos. No podemos afirmar si estas fases en el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N (Figura 41) actúan como sitios anódicos con respecto a la matriz o si es solo la reducción de Zr el responsable de tal reducción en la resistencia a la

corrosión. Además, si analizamos que la fase predominante en TiAlMoN 70W y TAZMoN70 es la fase tetragonal β -Mo₂N (Figura 29, Figura 41 y Figura 49b), lo cual originó cambios en la morfología de los recubrimientos, densificando y suavizando su superficie, es aún más interesante notar que esto ayudó a incrementar la resistencia de los aceros recubiertos con TiAlMoN 70W, pero no con TAZMoN70. Esto último sugiere que la fase predominante tetragonal β -Mo₂N en el recubrimiento Ti-Al-Zr-Mo-N ofrece menor protección que la fase tipo NaCl-B1. Caso contrario, dentro del sistema Ti-Al-Mo-N, parece ser que la fase tetragonal β -Mo₂N ofrece mayor protección que la fase tipo NaCl-B1 en este mismo sistema. Esta propiedad contraria, hace ver el cambio drástico en la interacción atómica y comportamiento de fases cuando se incrementa el número de elementos en los sistemas y, aunque el trabajo previo en sistemas más simples ofreció alguna base, los sistemas más complejos (Ti-Al-Zr-Mo-N) mostraron comportamientos inesperados que no podrían explicarse completamente basándose en experiencias anteriores.

Para completar estos resultados se realizaron mediciones de *EIS*. Los resultados se presentan en las Figuras 50 y 51. Se presentan dos formatos: el plano complejo (Nyquist) de la Figura 50 que contempla la parte real (Z') donde se leen las resistencias y la parte imaginaria (Z'') donde se lee la impedancia capacitiva. El otro formato es el de Bode, representado por el módulo de la impedancia $|Z|$ (Figura 51a) con respecto a la frecuencia, $\log |Z|$ vs $\log f$, y el representado por el ángulo de fase con respecto a la frecuencia, θ vs $\log f$ (Figura 51b).

Se puede apreciar de manera cualitativa en el diagrama de Nyquist de la Figura 50, que la resistencia a la corrosión en el acero recubierto con TAZN fue la más alta. En todos los casos el acero D2 ofreció menor resistencia a la corrosión. Entre mayor sea el semicírculo, mayor la impedancia capacitiva y mayor la resistencia a la corrosión [98]. Al incrementar el contenido de Mo (al incrementar la potencia en el blanco de Mo), el semicírculo se hizo cada vez más pequeño, sugiriendo que el carácter anticorrosivo se redujo.

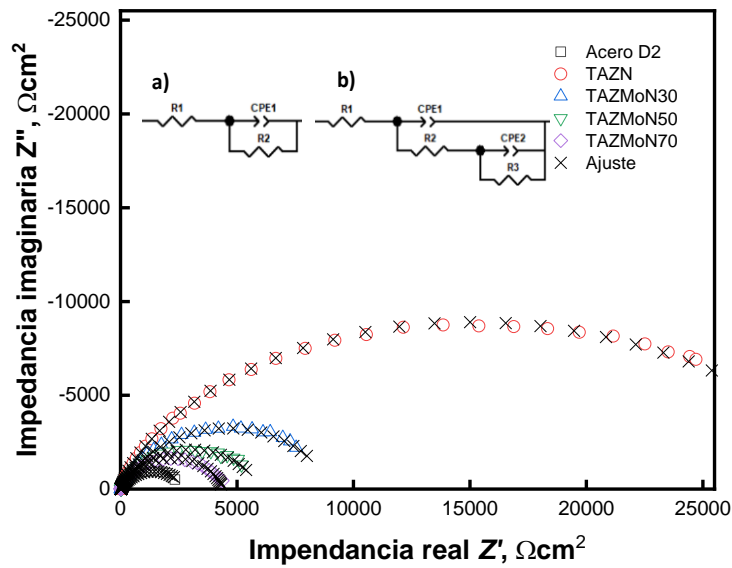


Figura 50. Diagrama de Nyquist del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N y acero D2. El ajuste para aceros desnudos y recubiertos se hizo con el CEE de los recuadros a y b, respectivamente.

Lo anterior puede corroborarse en el diagrama de $\log |Z|$ vs $\log f$ de la Figura 51a en donde se observó que la impedancia en el acero D2 es menor comparado con los recubrimientos a bajas frecuencias. En el diagrama de Bode, θ vs $\log f$ de la Figura 51b pueden observarse las constantes de tiempo para todos los sistemas. Los ángulos de fase para los aceros recubiertos son mayores que el del acero D2 (el cual presenta un ángulo de fase menor que 60°) y particularmente el acero recubierto con el sistema TAZN presenta un ángulo de fase cercano a 80° , indicando un mejor carácter capacitivo. Para el caso de los aceros recubiertos, se aprecia un pico demasiado ensanchado, cubriendo varias décadas de frecuencia, por lo que podría considerarse que se están traslapando dos constantes de tiempo. La primera constante apreciada a altas frecuencias se puede atribuir a la interacción del recubrimiento con el medio (carácter protector) y la constante a bajas frecuencias al proceso o actividad corrosiva [100, 102].

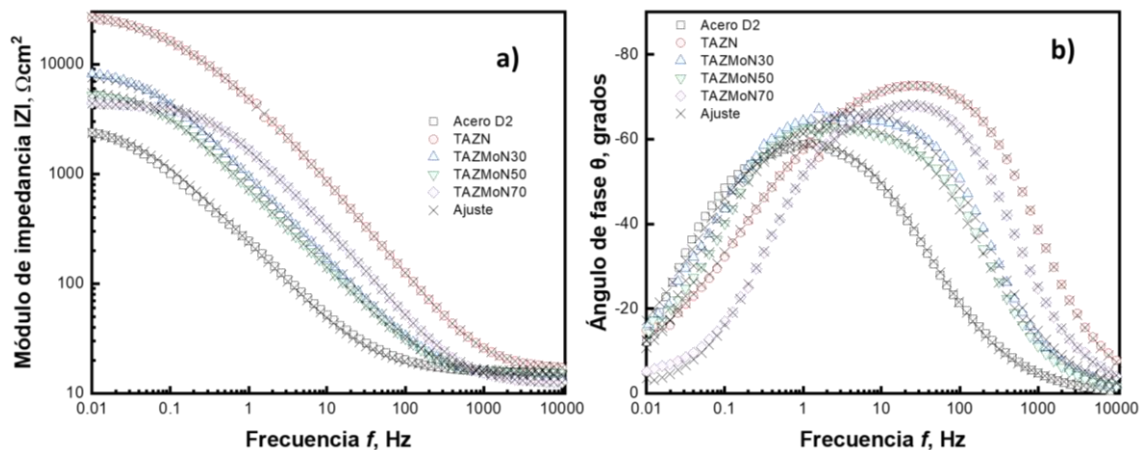


Figura 51. Diagramas de Bode, a) módulo de la impedancia vs frecuencia y b) ángulo de fase vs frecuencia.

Para corroborar lo anterior, se hizo un ajuste de circuito eléctrico equivalente (*CEE*) a los diagramas de impedancia, para el acero desnudo y recubierto, como los que se observan en los recuadros a y b de la Figura 50, respectivamente. Estos *CCE* se han utilizado en otras investigaciones en sistemas similares [98,100,101] y en los sistemas previos de este trabajo, donde *Rs* representa la resistencia de la solución en ambos *CEE*, el arreglo paralelo *CPE1-R1* en el recuadro a describe la interfase metal/solución correspondiente a la doble capa electroquímica (*dbl*, por sus siglas en inglés) para el acero desnudo. En el recuadro b, los arreglos paralelos *CPE1-R1* y *CPE2-R2* describen la interacción de las películas delgadas con la solución y la doble capa (interfase metal/solución como consecuencia de la permeabilidad de las películas delgadas que incorporan la solución hasta llegar al sustrato), respectivamente. Se utilizó un elemento de fase constante (*CPE*, por sus siglas en inglés) en lugar de un condensador (*C*) debido al comportamiento capacitivo no ideal de los electrodos de trabajo. En este caso, *CPE1* y *CPE2* en los recuadros a y b representan la capacitancia de doble capa (*C_{dbl}*) del acero desnudo y de los aceros recubiertos, respectivamente. *CPE1* está asociado con la capacitancia de película delgada en el recuadro b. La impedancia del *CPE* viene dada por $Z_{CPE} = (Y_0)^{-1}(j\omega)^{-n}$, donde *Y₀* es la admitancia base, ω es la frecuencia angular, $j^2 = -1$, *n* es un exponente adimensional relacionado con la falta de homogeneidad de la superficie y distribución del campo eléctrico, que van desde $-1 \leq n \leq +1$ [103]. Los parámetros de ajuste se observan en la Tabla 20. χ^2 en el orden de $10^{-3} - 10^{-4}$ indican el buen ajuste obtenido con el modelo *CEE* sugerido. Los datos *EIS* presentados fueron validados utilizando transformaciones de Kramers-Kronig (*KK*) y así determinar que durante la medición se cumplió con condiciones de estabilidad, causalidad y linealidad. La Figura S8 del material suplementario muestra la comparación entre los datos experimentales de *EIS* y los obtenidos por *KK* (datos de TAZMoN70 no mostrados, para mantener simplicidad de la imagen). Se encontró una buena correlación entre los datos calculados experimentales y ajustados mediante las transformadas *KK*, observando una pequeña dispersión a valores bajos de frecuencia (menores a 10^{-1} Hz) para todos los sistemas, probablemente debido a la presencia de ruido durante la medición [140].

Tabla 20. Parámetros de ajuste del CEE para el acero desnudo y recubierto.

	R_s Ωcm^2	Y_{o1} $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	n_{dbl1}	$R1$ Ωcm^2	$C_{eff,dbl}$ μFcm^{-2}					χ^2	
D2 steel	15.5	10.8	0.73	2750	237					1.9×10^{-3}	
	R_s Ωcm^2	Y_{o1} $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$n1$	$R1$ Ωcm^2	Y_{o2} $\text{Scm}^{-2}\text{s}^n$ 1×10^{-4}	$R2$ Ωcm^2	n_{dbl2}	$C_{eff,dbl}$ μFcm^{-2}			χ^2
TAZN	16.65	0.311	0.86	5888	0.470	24630	0.85	13			6.5×10^{-4}
TAZMoN30	13.81	2.23	0.80	4871	1.567	4157	0.85	53			4.1×10^{-3}
TAZMoN50	14.73	2.90	0.78	2200	0.655	3774	0.87	23			2.6×10^{-3}
TAZMoN70	15.4	0.975	0.9	1738	4.5	2985	0.80	53			9×10^{-3}

El exponente $n1$ de los aceros recubiertos disminuyó de 0.86 a 0.78 desde 0 a 50 W de potencia aplicada en el blanco de Mo. Tal situación establece que la superficie del recubrimiento (interfase recubrimiento-solución) sufre un mayor daño conforme incrementa la potencia [141,142]. Sin embargo, a 70 W se obtuvo un valor de $n1 = 0.9$ indicando una superficie más homogénea. Esto podría atribuirse, más que a un daño superficial, a la pérdida de cristalinidad o reducción de tamaño de cristal. Comparando el exponente n_{dbl1} y 2 del acero y los recubrimientos, respectivamente, se observó un valor de 0.73 en el acero y un valor entre 0.80 - 0.87 para los aceros recubiertos, lo que indica que la doble capa para el acero desnudo tiene un comportamiento capacitivo menos ideal.

Comparando la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del acero desnudo y recubierto, $R1$ y $R2$, respectivamente, el acero desnudo exhibió menos R_{ct} ($2750 \Omega\text{cm}^2$), menor que los aceros recubiertos, donde R_{ct} ($R2$) va desde 24630 a 2985 Ωcm^2 , como se observa en la Tabla 20. La capacitancia efectiva de la doble capa ($C_{eff,dbl}$) se calculó de acuerdo a la relación, $C_{eff,dbl} = Y_{o1}^{1/n}(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(ndbl/ndbl)}$ [104]. $C_{eff,dbl}$ resultó mayor en el acero desnudo ($237 \mu\text{Fcm}^{-2}$), sugiriendo mayor cantidad de especies activas en la interfase metal/solución, contrario a lo que se observa en el acero recubierto con TAZN donde la $C_{eff,dbl}$ es de $13 \mu\text{Fcm}^{-2}$. La cantidad de Zr jugó un papel importante, su pasivación posiblemente disminuye los defectos que permiten la incorporación de la solución en las películas delgadas [22]. Esto se pudo visualizar a través de la resistencia de la película ($R1$) en todos los aceros recubiertos, el cual da información de la propiedad de barrera del recubrimiento. Aquí $R1$ va desde 5888 a 1738 Ωcm^2 como se observa en la Tabla 20, sugiriendo una tendencia a disminuir, conforme la disponibilidad de Zr disminuye. Aunque, las fases secundarias y tetragonal Mo_2N en TAZMoN70 de igual manera pudieron estar

contribuyendo a esta tendencia negativa de la propiedad de barrera del recubrimiento.

En la Figura 52, se observa una comparativa de la resistencia de transferencia (R_{ct}) de carga (la magnitud en la que se ve impedida el proceso de corrosión) de todos los sistemas acero/recubrimientos multi-elementales, mostrando un comportamiento similar a lo descrito en la Figura 48.

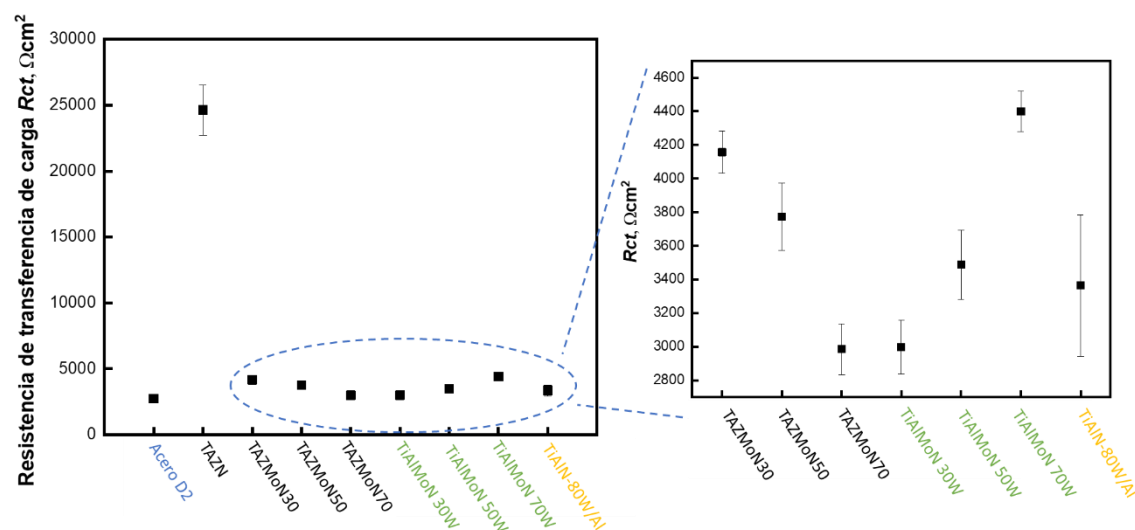


Figura 52. Comparación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) de los sistemas explorados en el doctorado.

6.6. Conclusiones Ti-Al-Zr-Mo-N.

Se corrobora que, a medida que aumenta el contenido de Mo disminuye el contenido de N, lo que fue la principal fuerza motriz de la segregación de fases y cambios de textura que conducen a una evolución de la morfología de los recubrimientos. Los contenidos de Mo más bajos (0 y 30 W de potencia en el blanco de Mo) mostraron una prevalencia de la fase de tipo NaCl texturizada en el plano (111) con una composición de la subred metálica casi equiatómica. A pesar de la mejora en la resistencia a la corrosión esperada con la incorporación de Mo, el mejor desempeño anticorrosivo lo demostró el recubrimiento sin Mo, revelando el efecto protector predominante del Zr, sumado al posible efecto de las fases secundarias formadas al incorporar Mo. Además, el rendimiento tribo-mecánico de ambos recubrimientos no mostró una mejora significativa en estas condiciones de depósito. Para contenidos de Mo más altos (50 y 70 W de potencia en el blanco de Mo) se produjo una mezcla de fases que contenían la estructura cúbica (B1) y la tetragonal (tI12) dentro del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N. Este comportamiento contribuyó al desempeño tribo-mecánico superior mostrado por el recubrimiento depositado con 50 W y la peor resistencia a la corrosión mostrada TAZMoN70 (mayor contenido de Mo). Estos

resultados evidencian la necesidad de estrategias de optimización para determinar el equilibrio entre los efectos opuestos de la amplia variedad de fenómenos que ocurren durante el depósito de recubrimientos *MPEN*, principalmente aquellos impulsados por la naturaleza de los constituyentes metálicos y su relación atómica. Estos resultados podrían contribuir al diseño, síntesis y optimización de recubrimientos *MPEN* basados en propiedades predeterminadas de interés, para aplicaciones específicas de la industria de recubrimientos protectores.

También es importante señalar que, con lo explorado en este proyecto, es posible obtener soluciones sólidas de sistemas multi-elementales en condiciones fuera del equilibrio termodinámico como los que predominan en *Sputtering*.

6.7 Perspectivas a futuro

Tomando en cuenta las cualidades que deben cumplir los recubrimientos usados en aplicaciones de mecanizado como, elevada dureza, estabilidad química y térmica, resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación y corrosión a alta temperatura, así como buena adherencia al substrato, etc., el trabajo que este proyecto plantea para el futuro tiene que resolverse desde perspectivas basadas en predicción teórica, en experimentación y en análisis de datos. Aunque en este proyecto los resultados son prometedores en cuanto a las propiedades mecánicas y anticorrosivas, es importante hacer notar que es indispensable conseguir mejorar la adherencia de los recubrimientos al substrato para una caracterización tribológica más completa. Este reto se puede abordar, por ejemplo, extendiendo las capacidades de nuestro sistema o trabajando con sistemas magnetron *Sputtering*, para explorar parámetros como la polarización negativa del substrato que se ha reportado como una alternativa viable para promover una fuerte adherencia. Además, el uso de métodos de depósito más energéticos como el depósito por arco catódico es otra opción prometedora. Esto originará que pruebas dinámicas como pin on disk, las cuales no pudieron llevarse a cabo de manera adecuada en este proyecto, puedan permitir evaluar propiedades como la resistencia al desgaste y coeficiente de fricción.

Aunque la estructura FCC-B1 fue obtenida en los sistemas multi-elementales desarrollados, la cual es la estructura más favorable y que mejor desempeño, en términos generales, ha mostrado a nivel industrial, es importante medir la estabilidad térmica de estos materiales. Es decir, estudiar si hay transformaciones de fase a alta temperatura (se retiene o no la fase B1) o visualizar si se retardan los procesos de descomposición espinodal en este sistema Ti-Al-Zr-Mo-N, por ejemplo. Estos

experimentos y análisis a futuro podrían clarificar aún más el panorama, sobre si el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N es un serio candidato para aplicaciones de mecanizado.

Si bien, este trabajo doctoral ha permitido avanzar en el campo, haciendo un esfuerzo por correlacionar microestructura, composición y morfología con las propiedades de los recubrimientos, también ha resaltado la necesidad de estrategias de investigación más sofisticadas para sistemas multi-elementales. Es importante saber cómo los diferentes elementos y fases interactúan entre sí. Las áreas para mejorar se centran en entender estas interacciones a un nivel más profundo, posiblemente mediante métodos de modelización teórica, para optimizar las propiedades del recubrimiento para aplicaciones específicas. Aunque el desarrollo experimental desarrollado en este proyecto ha dado indicios de las razones de las tendencias observadas, la combinación de herramientas teóricas con la parte experimental, seguramente contribuirá a un entendimiento más profundo de los comportamientos inesperados en las caracterizaciones mecánica y anticorrosiva, para poder tomar mejores decisiones sobre qué ruta tomar rumbo a la optimización de las propiedades de estos recubrimientos.

7. Conclusiones Generales

Es bien sabido que el proceso de optimización del desempeño tanto de nitruros tradicionales como de sistemas multi-elementales sintetizados mediante *Sputtering* es sumamente complejo debido a que los diferentes parámetros de depósito como temperatura, presión, flujo, potencia, etc., influyen fuertemente en las características y propiedades de estos recubrimientos. Sin embargo, en esta investigación se demostró que una ruta o camino alternativo basado en la selección de un sistema de menor complejidad ampliamente reportado en la literatura (el pseudo-binario Ti-Al-N), permitió conocer y determinar condiciones de depósito, además de explicar y correlacionar su microestructura, morfología y composición química con su desempeño tribo-mecánico y anticorrosivo, para avanzar hacia los nitruros multi-elementales. Partiendo de estas bases, se pudo trasladar esa experiencia para sintetizar sistemas cada vez más complejos con más elementos constituyentes y hacer un esfuerzo por correlacionar sus propiedades con su desempeño. Sin embargo, a pesar de la experiencia con este sistema, el efecto más significativo al agregar Mo en los recubrimientos Ti-Al-Mo-N, fue una reducción en el contenido de N conforme se incrementaba el contenido de Mo a través de la variación de la potencia de depósito, lo que llevó a cambios morfológicos, microestructurales, de composición y, por su puesto, de su desempeño, que exigieron un esfuerzo mayor para alcanzar un entendimiento profundo de su comportamiento. Al aproximarse al sistema multi-elemental de alta entropía (Ti-Al-Zr-Mo-N), aunque el trabajo previo nos sirvió de base, se observaron comportamientos que no siguieron rigurosamente las tendencias y comportamientos mostrados por los sistemas anteriores, por lo que se tuvo que recurrir en algunas instancias a explicaciones basadas en los efectos centrales que caracterizan a los sistemas de alta entropía y que pueden ayudar a entender (o simplificar la explicación) su comportamiento. Por ejemplo, se observó que en este sistema se obtuvieron los valores más altos de dureza y módulo de Young cuando las fases B1 y β coexistían, sabiendo que la presencia de esta última por sí sola debería comprometer estas propiedades mecánicas. Una forma de explicar esto, además de otras consideraciones microestructurales, fue a través del efecto coctel, el cual se caracteriza por un efecto positivo debido a las interacciones sinérgicas de todos los elementos, que por sí solos o de manera individual no aportarían. Sin embargo, aquí vemos un efecto sinérgico entre fases y no entre elementos, lo que sugiere que el efecto coctel pudiese surgir no solo a partir interacciones elementales. Con todo lo anterior, es evidente que se necesitan estrategias de optimización más complejas para abordar a este tipo de sistemas, por ejemplo, un estudio complementario con la utilización de métodos teóricos

avanzados que permitan predecir determinadas composiciones, la presencia de ciertas fases y correlacionar los datos experimentales y teóricos para entender de mejor manera a estos sistemas y su comportamiento.

Dicho esto, se resaltan puntos relevantes con la incorporación de Mo y Zr en estos sistemas:

- La incorporación de Mo en el sistema Ti-Al-Mo-N incrementa la resistencia a la corrosión, atribuido a la capacidad que tienen las especies de Mo contra la corrosión localizada, la cual se potenció a altos contenidos de Mo y a la densificación del recubrimiento cuando la fase tetragonal es predominante.
- La ausencia de Mo en el sistema Ti-Al-Zr-N (pseudo-ternario) implicó que se alcanzara la mayor respuesta anticorrosiva, posiblemente porque hay un efecto predominante de Zr con respecto a Mo.
- A altos contenidos de Zr (TAZN y TAZMoN30) se obtienen recubrimientos cristalinos y altamente orientados con estructura FCC-B1, dejando en evidencia que en sistemas multi-elementales la amorfización típica atribuida al Zr no se produjo cuando este elemento es dominante en composición, como sucede con sistemas pseudo-binarios. El efecto de alta entropía podría ser uno de los factores que explique esta situación, evitando la formación de nitruros amorfos y con ello las implicaciones que conlleva en la reducción de las propiedades mecánicas.
- La combinación de Mo y Zr en el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N ofreció los mayores valores de dureza y módulo de Young, particularmente cuando se incorporan en el sistema TAZMoN50. En general, el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N, ofrece mayores valores con respecto a los demás, lo cual puede describirse desde el punto de vista de la de distorsión de red, del efecto coctel y de la capacidad de formar materiales cristalinos debido a la característica de contener la mayoría de elementos con capacidad formadora de nitruros. Estos comportamientos que influyen en las propiedades mecánicas son observados cuando los 4 metales entran en juego e interaccionan en el sistema Ti-Al-Zr-Mo-N y no en los sistemas más simples.
- Estos mismos efectos complicaron la predicción de comportamientos en pruebas de corrosión. Ti-Al-Zr-Mo-N ha mostrado características que divergen de las tendencias en aleaciones menos complejas. Cuando la fase predominante es tetragonal, una reducción en la resistencia a la corrosión fue observada, contrario a lo que ocurre en Ti-Al-Mo-N. Este comportamiento

opuesto, hace ver el cambio drástico en la interacción atómica y entre fases cuando se incrementa el número de elementos en los sistemas, por lo que se requiere un análisis profundo con ayuda de métodos teóricos y de simulación que permitan dar indicios o ayuden explicar estos comportamientos.

- La hipótesis estricta planteada sobre obtener una aleación de alta entropía **unifásica** del sistema Ti-Al-Zr-Mo-N con todos sus elementos altamente concentrados no se cumplió. Sin embargo, se propone que, aunque haya competencia de fases B1 y tetragonal en estos sistemas, podrían considerarse de alta entropía **bifásica** debido a que tanto la fase cúbica como la tetragonal, presentan una alta solubilidad de todos los elementos. Además, no hay presencia de intermetálicos (fases ordenadas), incluso, aunque la fase tetragonal presenta un grado de ordenamiento (vacancias ordenadas), es esa alta solubilidad la que descarta la posibilidad de considerarla como intermetálico.

8. Bibliografía

1. Yeh, J. W. *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299–303 (2004).
2. Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. & Vincent, A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 213–218 (2004).
3. Mozetič, M. *et al.* Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology. *Thin Solid Films* **660**, 120–160 (2018).
4. Braeckman, B. R. *et al.* High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. *Thin Solid Films* **580**, 71–76 (2015).
5. Li, J., Huang, Y., Meng, X. & Xie, Y. A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment. *Adv. Eng. Mater.* **21**, 1900343 1–27 (2019).
6. Qiu, Y. *et al.* A lightweight single-phase AlTiVCr compositionally complex alloy. *Acta Mater.* **123**, 115–124 (2017).
7. Miracle, D. B. & Senkov, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* **122**, 448–511 (2017).
8. Li, W., Liu, P. & Liaw, P. K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review. *Mater. Res. Lett.* **6**, 199–229 (2018).
9. Ye, Y. F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C. T. & Yang, Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Mater. Today* **19**, 349–362 (2016).
10. Biswas, K., Yeh, J. W., Bhattacharjee, P. P. & DeHosson, J. T. M. High entropy alloys: Key issues under passionate debate. *Scr. Mater.* **188**, 54–58 (2020).
11. Wang, T., Zhang, G., Ren, S. & Jiang, B. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN_x coatings deposited by facing target sputtering. *J. Alloys Compd.* **701**, 1–8 (2017).
12. Zhao, Y., Feng, K., Yao, C. & Li, Z. Effect of MoO₃ on the microstructure and tribological properties of laser-clad Ni60/nanoCu/h-BN/MoO₃ composite coatings over wide temperature range. *Surf. Coatings Technol.* **387**, 125477 1–9 (2020).
13. Chen, L., Holec, D., Du, Y. & Mayrhofer, P. H. Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Ti-Al-N. *Thin Solid Films* **519**, 5503–5510 (2011).
14. Tsai, M. H. & Yeh, J. W. High-entropy alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* **2**, 107–123 (2014).
15. Atiqah Badaluddin, N., Fathul Hakim Zamri, W. W., Faiz Md Din, M., Fadhlina Mohamed, I. & Ghani, J. A. Coatings of Cutting Tools and Their Contribution to Improve Mechanical Properties: A Brief Review. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **13**, 11653–11664 (2018).

16. Lungu, M. V. An Insight into TiN , TiAlN and AlTiN Hard Coatings for Cutting Tools Journal is Indexed in : CrossRef Member Know about ORCID CrossRef Member Participation Partenered with Publons Journal archived in Social Join as Reviewer More Links Share. **17**, 4–7 (2020).
17. Kalss, W., Reiter, A., Derflinger, V., Gey, C. & Endrino, J. L. Modern coatings in high performance cutting applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **24**, 399–404 (2006).
18. Chim, Y. C., Ding, X. Z., Zeng, X. T. & Zhang, S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* **517**, 4845–4849 (2009).
19. Uny, F., Blanquet, E., Schuster, F. & Sanchette, F. Ti-Al-N-Based Hard Coatings: Thermodynamical Background, CVD Deposition, and Properties. A Review. *Coatings Thin-Film Technol.* (2019) doi:10.5772/intechopen.79747.
20. Calamba, K. M. *Phase stability and defect structures in (Ti , Al) N hard coatings.* (1996).
21. Wuhrer, R., Yeung, W. Y., Phillips, M. R. & McCredie, G. Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminium nitride thin films: Effect of aluminium content on coating. *Thin Solid Films* **290–291**, 339–342 (1996).
22. Ait-Djafer, A. Z., Saoula, N., Aknouche, H., Guedouar, B. & Madaoui, N. Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **350**, 6–9 (2015).
23. Wuhrer, R. & Yeung, W. Y. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings. *Scr. Mater.* **50**, 1461–1466 (2004).
24. Kaindl, R. *et al.* Structural investigations of aluminum-chromium-nitride hard coatings by Raman micro-spectroscopy. *Thin Solid Films* **515**, 2197–2202 (2006).
25. Wang, X., Guo, W. & Fu, Y. High-entropy alloys: emerging materials for advanced functional applications. *J. Mater. Chem. A* **9**, 663–701 (2021).
26. Yang, X. & Zhang, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.* **132**, 233–238 (2012).
27. Zhang, L. S., Ma, G. L., Fu, L. C. & Tian, J. Y. Recent progress in high-entropy alloys. *Adv. Mater. Res.* **631–632**, 227–232 (2013).
28. Zhang, Y. *et al.* Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Commun.* **4**, 57–62 (2014).
29. Pickering, E. J. & Jones, N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *Int. Mater. Rev.* **61**, 183–202 (2016).
30. Liu, H., Liu, L. & Xin, C. Effect of alloying elements on the structure and mechanical properties of NbMoTaWX (X = Cr, V, Ti, Zr, and Hf) refractory high-entropy alloys. *AIP Adv.* **11**, 025044 1–9 (2021).
31. Zhang, Z. *et al.* Multiple deformation mechanisms induced by pre-twinning in CoCrFeNi high entropy alloy. *Scr. Mater.* **207**, 114266 1–6 (2022).

32. Li, Z., Zhao, S., Ritchie, R. O. & Meyers, M. A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Prog. Mater. Sci.* **102**, 296–345 (2019).
33. Luan, H. W. *et al.* Phase stabilities of high entropy alloys. *Scr. Mater.* **179**, 40–44 (2020).
34. Zhang, Y. *et al.* Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* vol. 61 1–93 (2014).
35. Krishna, Y. V., Jaiswal, U. K. & R, R. M. Machine learning approach to predict new multiphase high entropy alloys. *Scr. Mater.* **197**, 113804 1–7 (2021).
36. Rogal. Semi-solid processing of the CoCrCuFeNi high entropy alloy. *Mater. Des.* **119**, 406–416 (2017).
37. Guo, S., Ng, C., Lu, J. & Liu, C. T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J. Appl. Phys.* **109**, (2011).
38. Liang, H. L., Tsai, C. W. & Guo, S. Design of corrosion-resistant high-entropy alloys through valence electron concentration and new PHACOMP. *J. Alloys Compd.* **883**, 160787 (2021).
39. Lewin, E. Multi-component and high-entropy nitride coatings - A promising field in need of a novel approach. *J. Appl. Phys.* **127**, (2020).
40. Pogrebnyak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Yakushchenko, I. V. & Beresnev, V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russ. Chem. Rev.* **83**, 1027–1061 (2014).
41. Bachani, S. K., Wang, C.-J., Lou, B.-S., Chang, L.-C. & Lee, J.-W. Microstructural characterization, mechanical property and corrosion behavior of VNbMoTaWAl refractory high entropy alloy coatings: Effect of Al content. *Surf. Coatings Technol.* **403**, 126351 1–14 (2020).
42. Chen, L. *et al.* Microstructure and mechanical properties of (AlCrTiZrV)_{N_x} high-entropy alloy nitride films by reactive magnetron sputtering. *Vacuum* **181**, 109706 1–7 (2020).
43. Cheng, K. H., Lai, C. H., Lin, S. J. & Yeh, J. W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)_{N_x} coatings by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **519**, 3185–3190 (2011).
44. Kumar, A. & Li, D. Y. Can the H/E ratio be generalized as an index for the wear resistance of materials? *Mater. Chem. Phys.* **275**, 3–7 (2022).
45. Sha, C., Zhou, Z., Xie, Z. & Munroe, P. FeMnNiCoCr-based high entropy alloy coatings: Effect of nitrogen additions on microstructural development, mechanical properties and tribological performance. *Appl. Surf. Sci.* **507**, 145101 1–12 (2020).
46. Sergevnin, V. S. *et al.* Wear and erosion of arc-PVD multilayer Ti-Al-Mo-N coatings under various conditions of friction and loading. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **98**, 593–601 (2018).
47. Glatz, S. A. *et al.* Influence of Mo on the structure and the tribomechanical properties of arc evaporated Ti-Al-N. *Surf. Coatings Technol.* **311**, 330–336 (2017).

48. Glatz, S. A. *et al.* Effect of Mo on the thermal stability, oxidation resistance, and tribo-mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-N coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **35**, 061515 (2017).
49. Erdemir, A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 1792–1796 (2005).
50. Cura, M. E., Trebala, M., Ge, Y., Klimczyk, P. & Hannula, S. P. Mechanical and tribological properties of WO_{2.9} and ZrO₂ + WO_{2.9} composites studied by nanoindentation and reciprocating wear tests. *Wear* **478–479**, 203920 (2021).
51. Pham, D. Van *et al.* Impact of the crystal phase and 3d-valence conversion on the capacitive performance of one-dimensional MoO₂, MoO₃, and Magnéli-phase Mo₄O₁₁ nanorod-based pseudocapacitors. *Nano Energy* **47**, 105–114 (2018).
52. Voskanyan, A. A. & Navrotsky, A. Shear Pleasure: The Structure, Formation, and Thermodynamics of Crystallographic Shear Phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* **51**, 521–540 (2021).
53. Wang, D., Su, D. & Schlögl, R. Crystallographic shear defect in molybdenum oxides: Structure and TEM of molybdenum sub-oxides Mo₁₈O₅₂ and Mo₈O₂₃. *Cryst. Res. Technol.* **38**, 153–159 (2003).
54. Osei-Agyemang, E. & Balasubramanian, G. Surface oxidation mechanism of a refractory high-entropy alloy. *npj Mater. Degrad.* **3**, 1–20 (2019).
55. Roman, D. *et al.* Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Mater. Chem. Phys.* **130**, 147–153 (2011).
56. Tsai, D. C. *et al.* Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings. *Thin Solid Films* **544**, 580–587 (2013).
57. Moser, M., Kiener, D., Scheu, C. & Mayrhofer, P. H. Influence of yttrium on the thermal stability of Ti-Al-N thin films. *Materials (Basel)*. **3**, 1573–1592 (2010).
58. Rachbauer, R., Holec, D. & Mayrhofer, P. H. Phase stability and decomposition products of Ti-Al-Ta-N thin films. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 2008–2011 (2010).
59. Mattox, D. M. M. *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control. Measurement* (1998).
60. Kelly, P. J. & Arnell, R. D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum* **56**, 159–172 (2000).
61. Gould, R. D., Kasap, S. & Ray, A. K. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (2017). doi:10.1007/978-3-319-48933-9.
62. Mondal, S. & Bhattacharyya, S. R. Performance of a size-selected nanocluster deposition facility and in situ characterization of grown films by x-ray photoelectron spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **85**, (2014).
63. MicroChemicals. Basics of Microstructuring: Substrate Preparation. *Merck*

- (2021).
64. Gischkat, T. *et al.* Substrate cleaning processes and their influence on the laser resistance of anti-reflective coatings. *Appl. Sci.* **10**, 1–10 (2020).
 65. Yang, B. *et al.* Effect of Zr on structure and properties of Ti-Al-N coatings with varied bias. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **38**, 81–86 (2013).
 66. Hung, S. B., Wang, C. J., Chen, Y. Y., Lee, J. W. & Li, C. L. Thermal and corrosion properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B high entropy alloy coatings. *Surf. Coatings Technol.* **375**, 802–809 (2019).
 67. Johansson, K. & Lewin, E. Influence of oxygen content on structure and material properties of reactively sputtered Al-Ge-O-N thin films. *J. Alloys Compd.* **738**, 515–527 (2018).
 68. Chen, R. *et al.* Effects of nitriding on the microstructure and properties of VAlTiCrMo high-entropy alloy coatings by sputtering technique. *J. Alloys Compd.* **827**, 153836 1–18 (2020).
 69. Jirón-Lazos, U. *et al.* Microstructural behavior of the Ti–Al–Mo–N system controlled by Mo content: impact on the performance as hard coatings. *J. Mater. Sci.* **58**, 11771–11787 (2023).
 70. Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films* **518**, 4087–4090 (2010).
 71. Sudharshan Phani, P. & Oliver, W. C. A critical assessment of the effect of indentation spacing on the measurement of hardness and modulus using instrumented indentation testing. *Mater. Des.* **164**, 107563 (2019).
 72. José Raúl Pérez-Higareda. Metodología experimental y simulación FEM de la mecánica de contacto a nivel micro-nanométrico para determinar propiedades elasto-plásticas y mecanismos de falla. Tesis de Doctorado. Grupo Análisis de integridad de desempeño mecánico de dispositivos y mater. (CIMAV Monterrey, México., 2022).
 73. C1624-05 (2015), A. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. *ASTM Int.* **C1624-05**, 1–29 (2012).
 74. Martínez-Alonso, C., Guevara-Vela, J. M. & Llorca, J. The effect of elastic strains on the adsorption energy of H, O, and OH in transition metals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 21295–21306 (2021).
 75. Berry, J., Grant, M. & Elder, K. R. Diffusive atomistic dynamics of edge dislocations in two dimensions. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **73**, (2006).
 76. Kong, L. Y., Gao, Y. J., Deng, Q. Q., Luo, Z. R. & Lu, Y. J. A study of strain-driven nucleation and extension of deformed grain: Phase field crystal and continuum modeling. *Materials (Basel)*. **11**, (2018).
 77. Gudmundsson, J. T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 1–53 (2020).
 78. Gnoth, C. *et al.* Surface chemistry of TiAlN and TiAlNO coatings deposited by means of high power pulsed magnetron sputtering. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 084003 (2013).

79. Nakano, T., Hoshi, K. & Baba, S. Effect of background gas environment on oxygen incorporation in TiN films deposited using UHV reactive magnetron sputtering. *Vacuum* **83**, 467–469 (2008).
80. Greene, J. E., Sundgren, J. E., Hultman, L., Petrov, I. & Bergstrom, D. B. Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2928 (1995).
81. Quesada, F., Mariño, A. & Restrepo, E. TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 2925–2929 (2006).
82. Hsu, T. W. *et al.* Influence of Si content on phase stability and mechanical properties of TiAlSiN films grown by AlSi-HiPIMS/Ti-DCMS co-sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **427**, (2021).
83. Holec, D. *et al.* Phase stability and alloy-related trends in Ti-Al-N, Zr-Al-N and Hf-Al-N systems from first principles. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 1698–1704 (2011).
84. Qiu, R. *et al.* CVD TiAlN coatings with tunable nanolamella architectures. *Surf. Coatings Technol.* **413**, (2021).
85. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* **19**, 3–20 (2004).
86. ISO. 14577-1:2015 - Metallic Materials - Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters - Part 1: Test Method. 1–27 (2015).
87. Basu, S., Moseson, A. & Barsoum, M. W. On the determination of spherical nanoindentation stress-strain curves. *J. Mater. Res.* **21**, 2628–2637 (2006).
88. Fisher-Cripps, A. C. Nanoindentation. in *Mechanical Engineering Series* (Springer Berlin, 2005). doi:10.1016/s0065-2881(05)49009-4.
89. Herbert, E. G. *et al.* On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation. *Thin Solid Films* **398**, 331–335 (2001).
90. Bahr, A. *et al.* Non-reactive HiPIMS deposition of NbC_x thin films: Effect of the target power density on structure-mechanical properties. *Surf. Coatings Technol.* **444**, 128674 1–10 (2022).
91. Glechner, T., Tomastik, C., Badisch, E., Polcik, P. & Riedl, H. Influence of WC/C target composition and bias potential on the structure-mechanical properties of non-reactively sputtered WC coatings. *Surf. Coatings Technol.* **432**, 128036 (2022).
92. Strawbridge, A. & Evans, H. E. Mechanical failure of thin brittle coatings. *Eng. Fail. Anal.* **2**, 85–103 (1995).
93. Zhou, B. & Prorok, B. C. A discontinuous elastic interface transfer model of thin film nanoindentation. *Exp. Mech.* **50**, 793–801 (2010).
94. Wang, X. *et al.* Investigation on the structure and properties of TiAlN coatings deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Adv. Mater. Res.* **154–155**, 1639–1642 (2011).

95. Kwon, J.-S. *et al.* Preparation and Characterization of the Sputtered TiAlN Coatings Using a Ti–Al Alloy Metal Target. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 6493–6498 (2019).
96. Bardini, L. EIS 101, an introduction to electrochemical spectroscopy. What was a website is now available as a self-contained PDF. (2018) doi:10.13140/RG.2.1.2248.5600.
97. Wagner, N. Electrochemical impedance spectroscopy. *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools* 37–70 (2011) doi:10.1201/b11100-5.
98. Er, D., Taghavi Pourian Azar, G., Kazmanlı, K. & Ürgen, M. The corrosion protection ability of TiAlN coatings produced with CA-PVD under superimposed pulse bias. *Surf. Coatings Technol.* **346**, 1–8 (2018).
99. Elmkhah, H., Fattah-alhosseini, A., Babaei, K., Abdollah-Zadeh, A. & Mahboubi, F. Correlation between the Al content and corrosion resistance of TiAlN coatings applied using a PACVD technique. *J. Asian Ceram. Soc.* **8**, 72–80 (2020).
100. Adesina, A. Y., Gasem, Z. M. & Kumar, A. M. Electrochemical evaluation of the corrosion protectiveness and porosity of vacuum annealed CrAlN and TiAlN cathodic arc physical vapor deposited coatings. *Mater. Corros.* **70**, 1601–1616 (2019).
101. Li, G. *et al.* Characterization and corrosion behaviors of TiN/TiAlN multilayer coatings by ion source enhanced hybrid arc ion plating. *Surf. Coatings Technol.* **366**, 355–365 (2019).
102. Yoo, Y. H., Le, D. P., Kim, J. G., Kim, S. K. & Vinh, P. Van. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution. *Thin Solid Films* **516**, 3544–3548 (2008).
103. Monrrabal, G. *et al.* Corrosion behaviour of resistance-spot-welded high-Mn austenitic TWIP steel. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **56**, 50–59 (2021).
104. Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295 (1984).
105. Klimashin, F. F., Euchner, H. & Mayrhofer, P. H. Computational and experimental studies on structure and mechanical properties of Mo-Al-N. *Acta Mater.* **107**, 273–278 (2016).
106. Ohring, M. *Materials Science of Thin Films. Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952. (Elsevier, 2002). doi:10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9.
107. Aissani, L., Alhussein, A., Zia, A. W., Mamba, G. & Rtimi, S. Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films for Environmental Remediation. *Coatings* **12**, 1–29 (2022).
108. Oliva-Leyva, M. & Naumis, G. G. Generalizing the Fermi velocity of strained graphene from uniform to nonuniform strain. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **379**, 2645–2651 (2015).
109. Saad Akl, A. A. & Elhadi, M. Estimation of crystallite size, lattice parameter, internal strain and crystal impurification of nanocrystalline al3ni20bx alloy by

- williamson-hall method. *J. Ovonic Res.* **16**, 323–335 (2020).
110. Suminta, S., Kartini, E., Mardiyanto, M. & Adi, W. A. Pressure Dependence of Crystal Structure and Ionic Conductivity on Composite Glass (AgI)_{0.7}(AgPO₃)_{0.3}. *Atom Indones.* **31**, (2011).
 111. Liang, S. C. *et al.* Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7709–7713 (2011).
 112. Jauberteau, I. *et al.* A reduction-nitridation process of molybdenum films in expanding microwave plasma: Crystal structure of molybdenum nitrides. *Surf. Coatings Technol.* **270**, 77–85 (2015).
 113. Wang, S. *et al.* The Hardest Superconducting Metal Nitride. *Sci. Rep.* **5**, 1–8 (2015).
 114. Klimashin, F. F., Koutná, N., Euchner, H., Holec, D. & Mayrhofer, P. H. The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films. *J. Appl. Phys.* **120**, 185301 2–10 (2016).
 115. Abdelkader, H. S., Rabahi, A., Benaissa, M. & Benabadji, M. K. Theoretical investigation of structural and mechanical stability of Mo₂N. *Solid State Commun.* **314–315**, 113919 1–5 (2020).
 116. Khojier, K., Mehr, M. R. K. & Savaloni, H. Annealing temperature effect on the mechanical and tribological properties of molybdenum nitride thin films. *J. Nanostructure Chem.* **3**, 2–8 (2013).
 117. Hones, P., Martin, N., Regula, M. & Lévy, F. Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36**, 1023–1029 (2003).
 118. Moreno, M. *et al.* Wear of Mo- and W-alloyed TiAlN coatings during high-speed turning of stainless steel. *Surf. Coatings Technol.* **446**, 128786 1–10 (2022).
 119. Gao, T., Yu, L., Lu, G., Ju, H. & Xu, J. Influence of Mo content on properties of Ti–Al–Mo–N films. *Surf. Eng.* **0**, 1–8 (2020).
 120. Bull, S. J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribol. Int.* **30**, 491–498 (1997).
 121. Mei, H., Huang, R., Chung, J. Y., Stafford, C. M. & Yu, H. H. Buckling modes of elastic thin films on elastic substrates. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 1–4 (2007).
 122. Rodriguez, A. A. *et al.* Effect of Molybdenum on the Corrosion Behavior of High-Entropy Alloys CoCrFeNi₂ and CoCrFeNi₂Mo_{0.25} Under Sodium Chloride Aqueous Conditions. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 1–11 (2018).
 123. Wang, D. *et al.* The improved corrosion resistance of sputtered CrN thin films with Cr-ion bombardment layer by layer. *Vacuum* **143**, 329–335 (2017).
 124. Shin, S. Bin *et al.* Effect of molybdenum on the corrosion of low alloy steels in synthetic seawater. *Mater. Trans.* **57**, 2116–2121 (2016).
 125. Wang, Z. *et al.* Mechanisms of Cr and Mo Enrichments in the Passive Oxide Film on 316L Austenitic Stainless Steel. *Front. Mater.* **6**, 1–12 (2019).

126. Hayes, J. R., Gray, J. J., Szmodis, A. W. & Orme, C. A. Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel-based alloys. *Corrosion* **62**, 491–500 (2006).
127. Jin, J. *et al.* Study on Corrosion Resistance and Conductivity of TiMoN Coatings with Different Mo Contents under Simulated PEMFC Cathode Environment. *Materials (Basel)*. **15**, 3766 1–17 (2022).
128. Mundhra, G., Hariharan, V. S. & Murty, B. S. Design of a novel Al–Ti–Zr light-weight alloy: CALPHAD and experiments. *J. Alloys Compd.* **835**, 155304 (2020).
129. Qi, Z. B. *et al.* The inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings. *Surf. Coatings Technol.* **205**, 3692–3697 (2011).
130. Dang, C., Surjadi, J. U., Gao, L. & Lu, Y. Mechanical Properties of Nanostructured CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy (HEA) Coating. *Front. Mater.* **5**, 1–6 (2018).
131. Kim, Y. S. *et al.* Investigation of structure and mechanical properties of TiZrHfNiCuCo high entropy alloy thin films synthesized by magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.* **797**, 834–841 (2019).
132. Braic, V., Vladescu, A., Balaceanu, M., Luculescu, C. R. & Braic, M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surf. Coatings Technol.* **211**, 117–121 (2012).
133. Burnett, P. J. & Rickerby, D. S. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films* **154**, 403–416 (1987).
134. Bull, S. J. Failure modes in scratch adhesion testing. *Surf. Coatings Technol.* **50**, 25–32 (1991).
135. Bull, S. J. Spallation failure maps from scratch testing. *Mater. High Temp.* **13**, 169–174 (1995).
136. Huang, T. C., Hsu, S. Y., Lai, Y. T., Tsai, S. Y. & Duh, J. G. Effect of NiTi metallic layer thickness on scratch resistance and wear behavior of high entropy alloy (CrAlNbSiV) nitride coating. *Surf. Coatings Technol.* **425**, 127713 (2021).
137. Ha, H. Y., Lee, T. H., Bae, J. H. & Chun, D. W. Molybdenum effects on pitting corrosion resistance of FeCrMnMoNC austenitic stainless steels. *Metals (Basel)*. **8**, 1–13 (2018).
138. Qiu, Y., Thomas, S., Gibson, M. A., Fraser, H. L. & Birbilis, N. Corrosion of high entropy alloys. *npj Mater. Degrad.* **1**, 1–18 (2017).
139. Hasannaemi, V. & Mukherjee, S. Galvanic corrosion in a eutectic high entropy alloy. *J. Electroanal. Chem.* **848**, 113331 1–6 (2019).
140. Fajardo, S., Bastidas, D. M., Criado, M. & Bastidas, J. M. Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides. *Electrochim. Acta* **129**, 160–170 (2014).
141. Xu, J. *et al.* The influence of semiconducting properties of passive films on the cavitation erosion resistance of a NbN nanoceramic coating. *Ultrason.*

- Sonochem.* **71**, 105406 (2021).
142. Mutyala, K. C., Ghanbari, E. & Doll, G. L. Effect of deposition method on tribological performance and corrosion resistance characteristics of CrxN coatings deposited by physical vapor deposition. *Thin Solid Films* **636**, 232–239 (2017).

Material suplementario

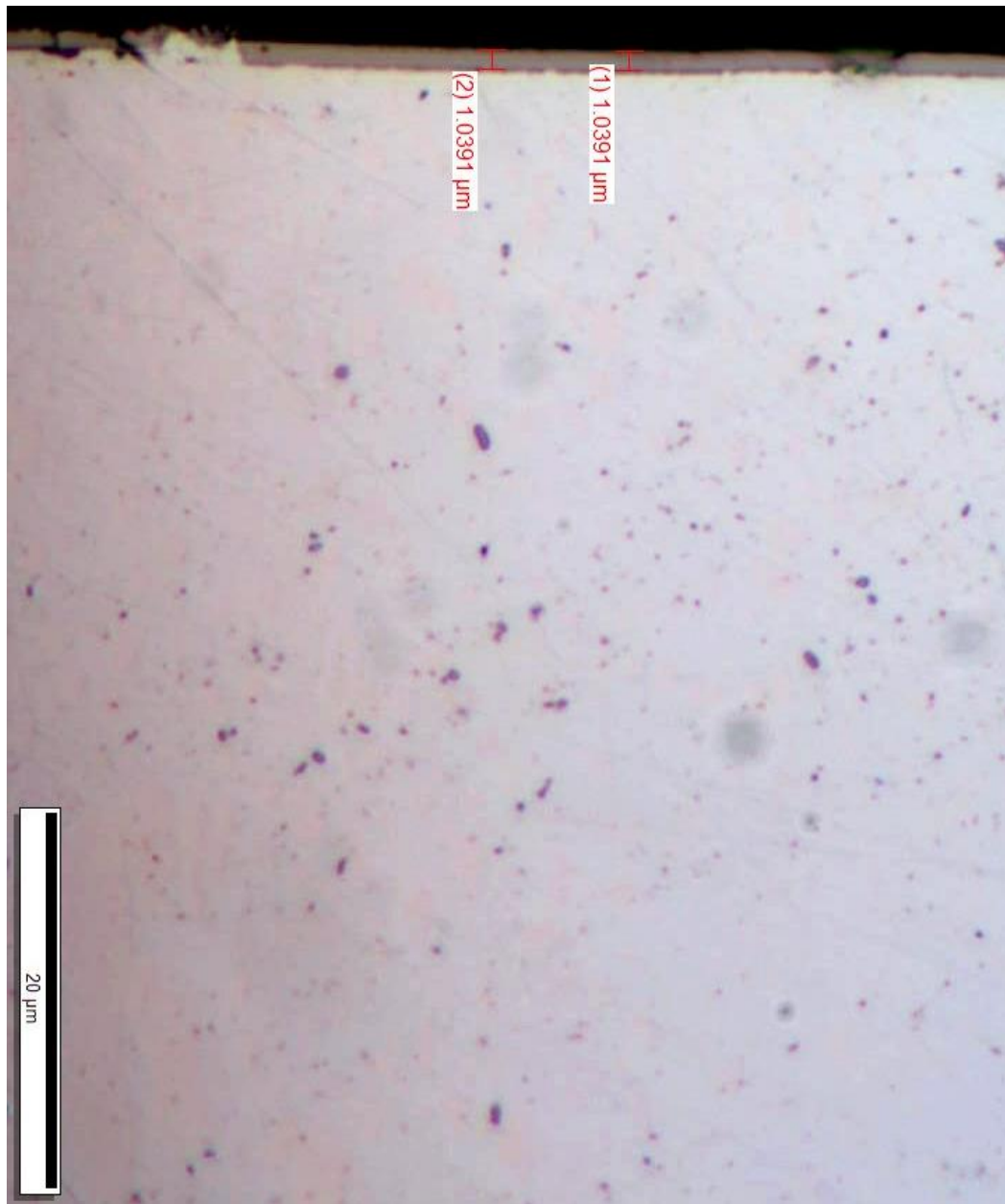


Figura S1. Imagen representativa de TiAlMoN 50W mostrando el espesor del recubrimiento de poco más de μm de espesor sobre acero D2. Valores similares fueron observados en los demás sistemas Ti-Al-Mo-N y Ti-Al-Zr-Mo-N.

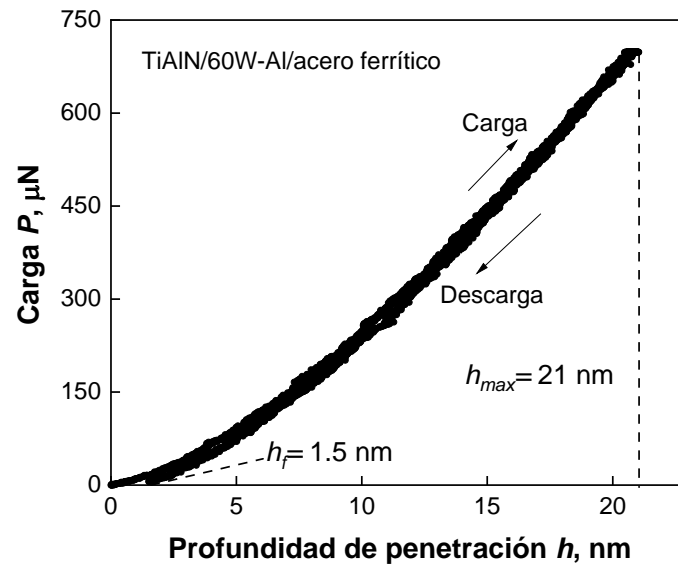


Figura S2. Curva elástica P - h del sistema TiAlN/60W-Al con $h_{max} = 21 \text{ nm}$.

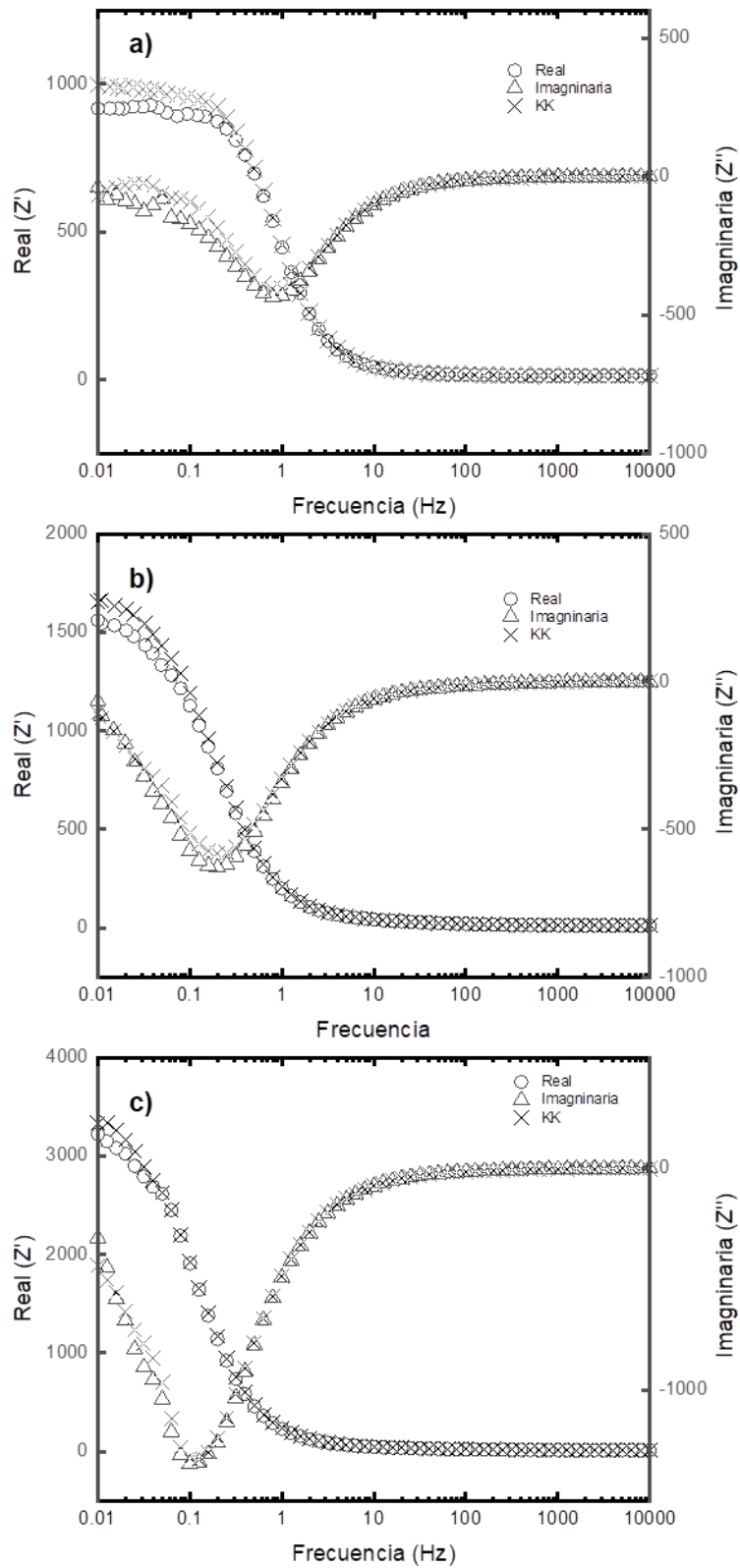


Figura S3. Imagen representativa de la comparación experimental de los datos de impedancia y los calculados usando Kramers-Kronig del a) acero ferrítico, b) TiAlN/60W-Al y c) TiAlN/80W-Al.

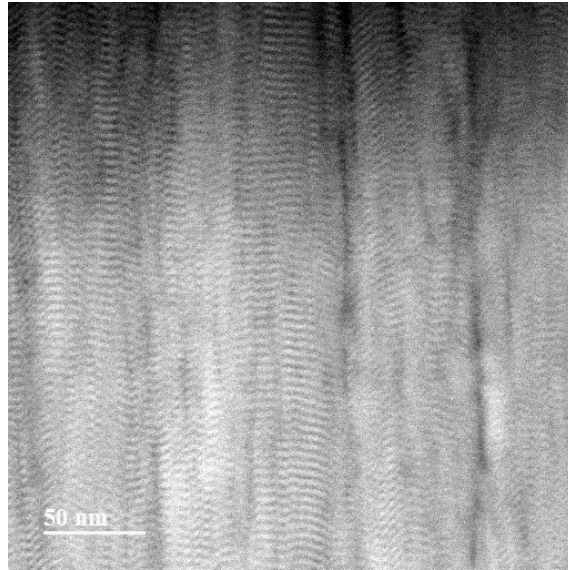


Figura S4. Imagen HRTEM de TiAlMoN 50W sobre acero D2, donde se aprecia la estructura columnar.

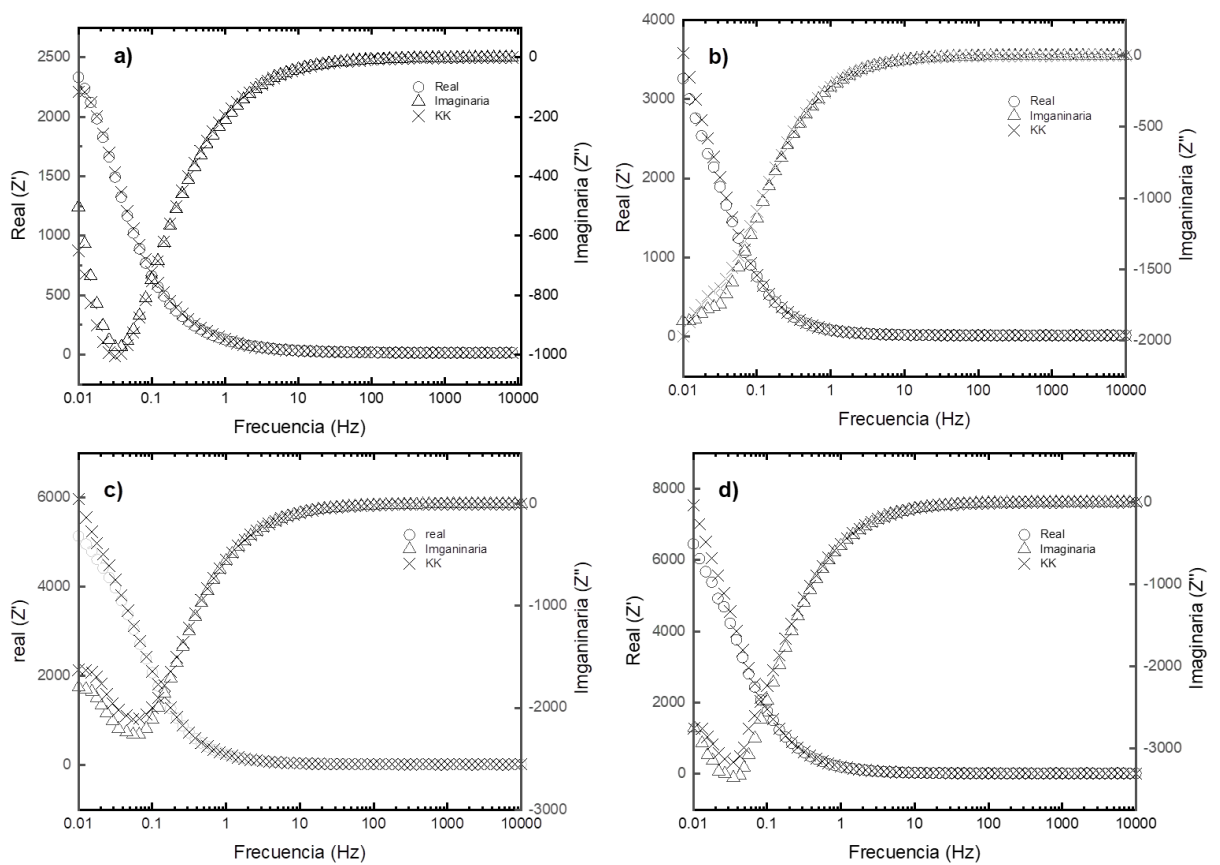


Figura S5. Imagen representativa de la comparación experimental de los datos de impedancia y los calculados usando Kramers-kronig del a) acero D2, b) TiAlMoN 30W, c) TiAlMoN 50W y d) TiAlMoN 70W.

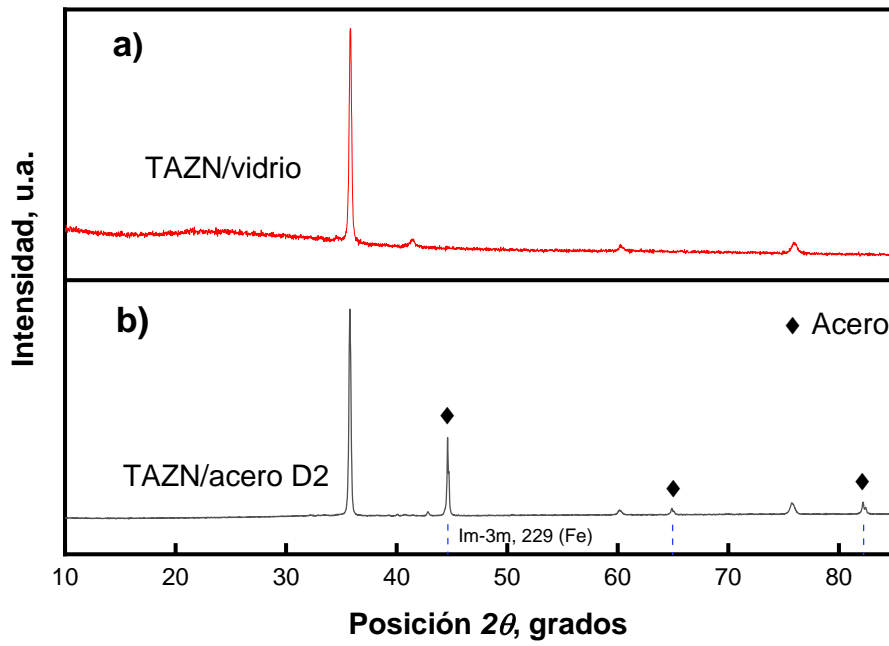
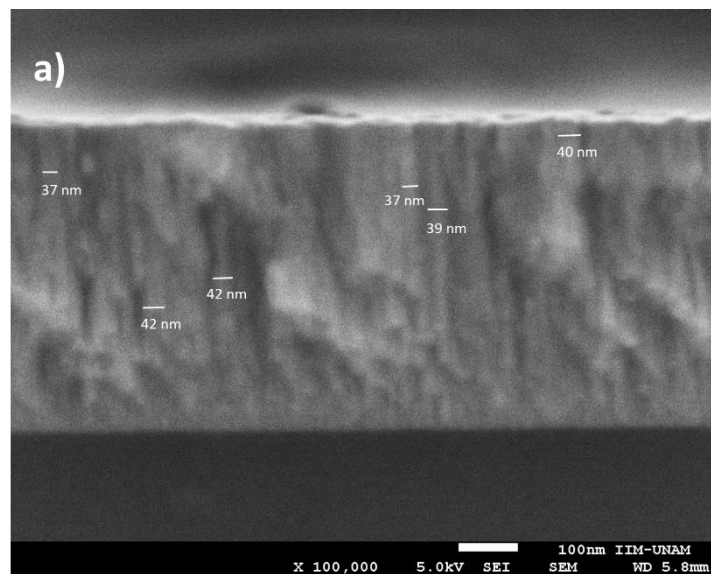


Figura S6. Imagen representativa del sistema TAZN depositado sobre a) vidrio y b) acero D2 (Im-3m, 229). Se observa la misma estructura cristalina, en este caso la estructura FCC-B1.



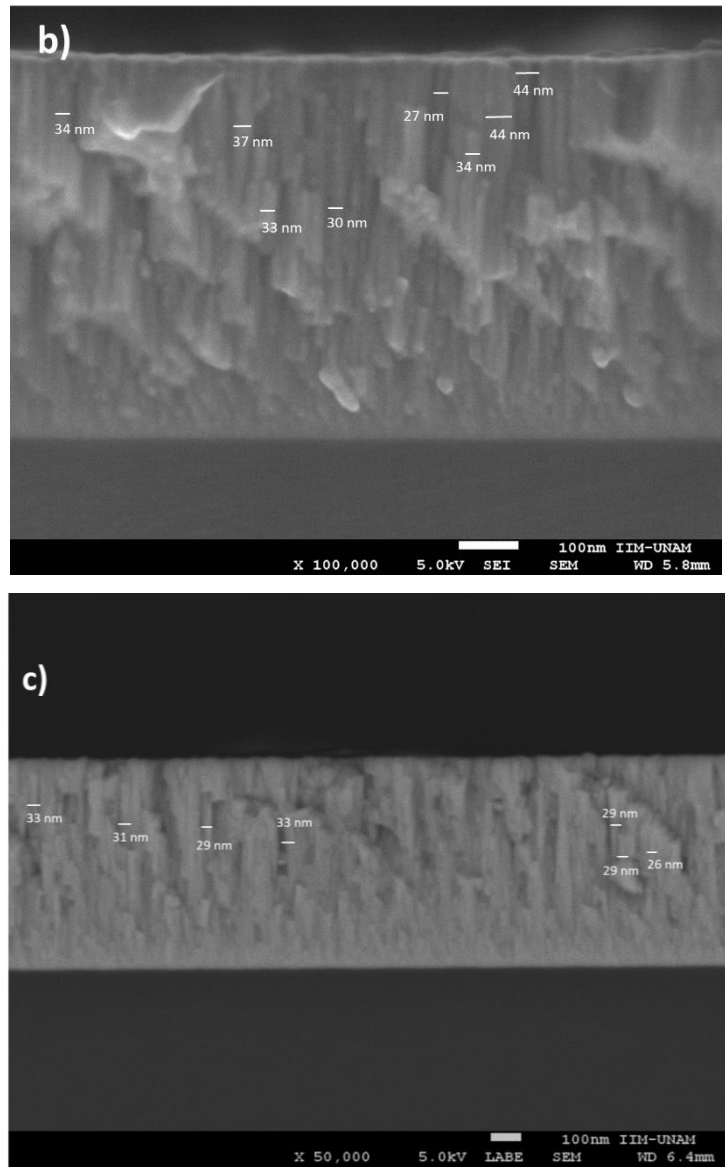


Figura S7. Mediciones representativas de la dimensión de grano columnar de a) TAZN, b) TAZMoN30 y c) TAZMoN50

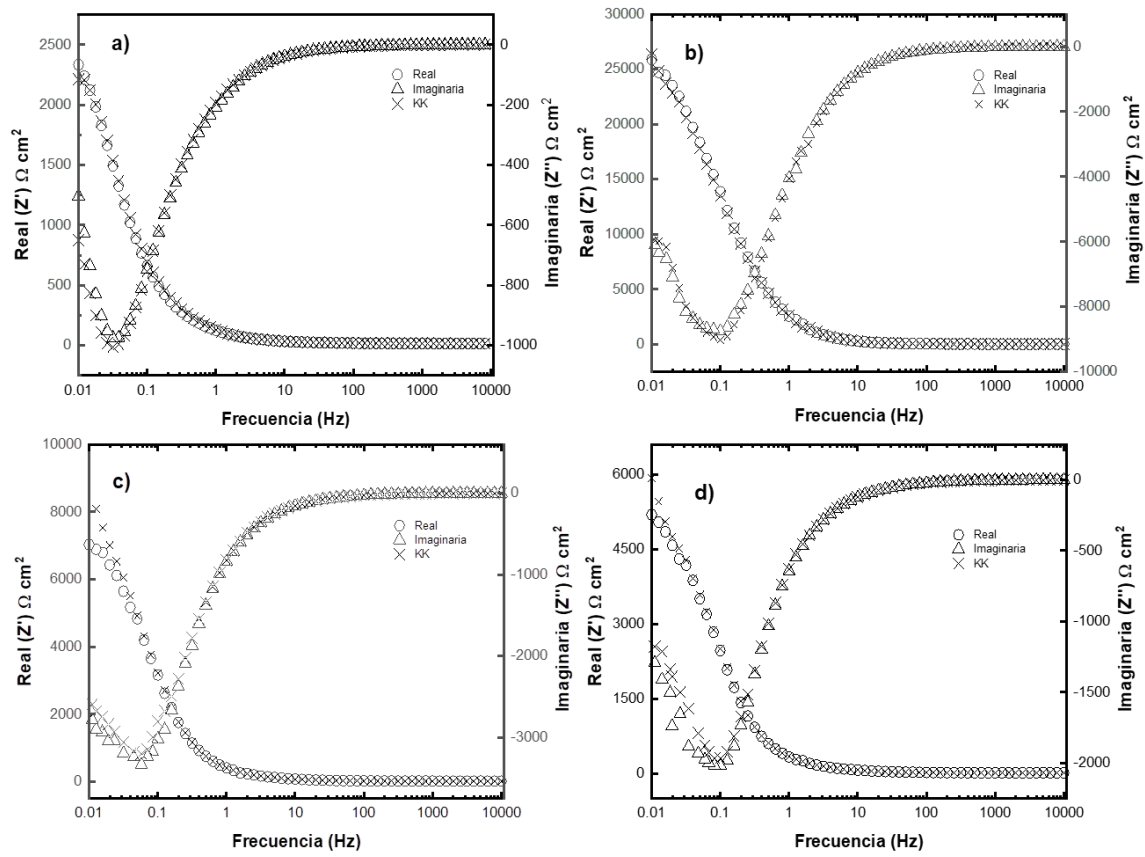


Figura S8. Comparación experimental de los datos de impedancia y los calculados usando Kramers-Kronig del a) acero, b) TAZN, c) TAZMoN30 y d) TAZMoN50.