



EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE PELICULAS DE Ti-Zr-Si-N PRODUCIDAS POR COSPUTTERING

EVALUATION OF THE RESISTANCE TO THE OXIDATION OF FILMS OF Ti-Zr-Si-N PRODUCED BY COSPUTTERING

Leydi Julieta Cardenas Flechas¹.; Edgar Torres Barahona².; María Luisa Pinto Salamanca³.; Jersson Xavier León Medina⁴.; Jhon Jairo Olaya Florez⁵

¹ Ingeniera Electromecánica, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Joven investigadora Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, email: julicf-08@hotmail.com

² Ingeniero Electromecánico, Magister en Ingeniería Mecánica, Docente asistente, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, email:edgar.torres@uptc.edu.co.

³ Ingeniera Electrónica, Magister en automatización Industrial, docente asistente, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, email: marialuisa.pinto@uptc.edu.co.

⁴ Ingeniero Electromecánico, Magister en Ingeniería Mecánica, estudiante de doctorado en Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional de Colombia. email: jxleonm@unal.edu.co

⁵ Ingeniero Metalúrgico, Doctor en Ingeniería, docente titular, Universidad Nacional de Colombia. email: jjolaya@unal.edu.co

Resumen

Películas delgadas de Ti-Zr-Si-N se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable 316 L usando la técnica de co-sputtering reactivo. El análisis de la estructura se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), el análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía óptica 3D. Los estudios de oxidación cíclica se realizaron en un horno en ambiente seco con un total de 300 ciclos, cada uno con una tasa de calentamiento de 46 °C/min hasta lograr una temperatura de 600 °C, la cual fue sostenida durante 30 min y finalmente enfriado a 20 °C/min. Los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión del acero inoxidable a altas temperaturas en un 30% debido a la formación de óxidos protectores. En este trabajo se discute el mecanismo de corrosión por oxidación cíclica para los recubrimientos realizados.

Palabras clave: recubrimientos nanoestructurados, oxidación cíclica, acero 316L, barreras térmicas.

Abstract

Thin Ti-Zr-Si-N films were deposited on 316 L stainless steel substrates using the co-sputtering reagent technique. The analysis of the structure was performed by X-ray diffraction (XRD), the morphological

analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM) and 3D optical microscopy. The cyclic oxidation studies were carried out in an oven in a dry environment with a total of 300 cycles, each with a heating rate of 46 ° C / min until reaching a temperature of 600 ° C, which was sustained for 30 min and finally cooled to 20 ° C / min.

The coatings improved the corrosion resistance of stainless steel at high temperatures by 30% due to the formation of protective oxides. In this work the mechanism of corrosion by cyclic oxidation for the coatings made is discussed.

Keywords: nanostructured coatings, cyclic oxidation, 316L steel, thermal barriers.

Introducción

Los recubrimientos de protección contra la corrosión deben tener una barrera física efectiva que impida que sustancias agresivas accedan a la interfase metálica, en especial cuando las estructuras se encuentran en ambientes hostiles y agresivos (LI et al., 2005). La oxidación a elevadas temperaturas es uno de los tipos más importantes de corrosión o degradación de materiales e implica la reacción directa del metal o aleación con el oxígeno u otros medios agresivos. Este tipo de oxidación se encuentra en industrias como: la aeroespacial, petroquímica, la industria del papel y las plantas de generación de energía, entre otras (BAUTISTA et al., 2017). Por tanto, se requiere la utilización de materiales con una alta resistencia a la fluencia en caliente a elevadas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación (TSAI, et al, 2004). Una alternativa eficiente y económica para resolver este problema es la fabricación de recubrimientos duros y superduros nanoestructurados sobre superficies metálicas.

Los recubrimientos duros nanocompuestos muestran propiedades físicas y funcionales únicas que los hacen ideales en ambientes con alto flujo de calor y materia corrosiva. generalmente los recubrimientos a base de circonia, son utilizados para proteger sustratos metálicos de los efectos nocivos causados por su exposición a alta temperatura y son conocidos como “barreras térmicas”, los cuales se caracterizan principalmente por tener una capa cerámica con una baja conductividad térmica, estabilidad química y una elevada resistencia al choque térmico y el coeficiente de dilatación térmica del sustrato y recubrimiento es similar (BOLIVAR, 2009; TSAI et al, 2004).

Existe un interés creciente en potenciar fuentes de energía alternativas, a través de políticas que buscan incorporar nuevas tecnologías, con materiales y procesos cada vez más eficientes en cuanto al consumo energético se refiere (REYES et al., 2016; MARTÍNEZ et al., 2013). Esta situación ha impulsado el avance tecnológico con la aparición de diversos compuestos y películas delgadas, útiles en la fabricación de dispositivos electrónicos más eficientes (ESTRADA et al., 2017).

En los últimos años se han desarrollado nuevos recubrimientos que son considerados duros, como $Ti_{1-x}Al_xN$, que tienen gran resistencia a la oxidación y a la abrasión que los hacen ideales en aplicaciones con condiciones extremas (KUTSCHEJ, et al, 2004). También se han obtenido recubrimientos superduros como el Si_3N_4 , $TiAlZrN$, $TiAlCrYN$, $SiAlN$, ZrO , $ZrSiN$, $WSiN$, $MoSiN$, $TaSiN$, $SiBCN$, que han permitido una mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas generando mayores

posibilidades para aumentar la durabilidad de los componentes utilizados en procesos industriales (MUSIL, 2016; CHOI, et al, 2014). Además, han aparecido otros materiales como SrTiO₃, que tienen potencial para el desarrollo de aplicaciones como construcción de diodos láser, sensores UV, sensores ópticos (RUEDA, et al,2015). Estos materiales, basados en sistemas de nitruro ternario y cuaternario, también se caracterizan por tener alta resistencia al desgaste a temperaturas elevadas y durezas entre 70 y 80 GPa (SALADUKHIN, et al, 2015).

Se ha encontrado que los recubrimientos a base de Zr-Ti-Si-N tienen un gran potencial para ser aplicados como barrera anticorrosiva y alta estabilidad térmica. La adición de Si en estas películas es importante para aumentar la dureza y la estabilidad a la radiación (MAE, et al, 2001).

De acuerdo con SALADUKHIN, et al, 2015 y con SOBOL',et al, 2011, las fases de las películas de TiZrSiN muestran picos en el rango angular $2\theta = 35.2^\circ$ (Zr,Ti)N (111) y 40.4° (Zr,Ti)N (200); otros picos se encuentran en el rango $2\theta = 59.8^\circ$ (Zr,Ti)N (220), y $75,2^\circ$ (Zr,Ti)N (222).

El presente trabajo se ha centrado en la correlación de la microestructura y composición química con la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y oxidación cíclica en recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr-Si-N producidos con el proceso de co-sputtering. Los recubrimientos obtenidos se analizaron por medio de técnicas como difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido; también se efectuó un análisis cualitativo por medio de microsonda de dispersión de energía EDS y microscopía de láser confocal. Estas técnicas son frecuentemente utilizadas en la caracterización de las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas de diversos materiales (RAMÍREZ et al., 2016; GÓMEZ et al., 2016).

En la actualidad no se han encontrado investigaciones donde se haga oxidación cíclica a elevadas temperaturas en recubrimientos de Ti-Zr-Si-N; por tanto, se realizan ensayos de oxidación que se describen en las siguientes secciones.

Materiales y métodos

Se realizó el recubrimiento de Ti-Zr-Si-N depositado sobre sustratos de acero 316L a través de la técnica de co-sputtering. La descarga se realizó usando atmósferas gaseosas con una relación de flujos de Ar y N₂ de 14/2.3 respectivamente, la presión de trabajo fue de 8.40×10^{-3} mbar con una potencia de descarga de 280W y dos blancos de aporte de 4", uno de zirconio y el otro blanco de Ti₅Si₂ los sustratos giraron sobre un portasustratos a 14 rev/min, el tiempo de depósito fue de 1h.

Se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos, a través del ensayo de oxidación cíclica, la temperatura utilizada en el horno para el ensayo fue 600°C tomando un total de 300 ciclos, cada ciclo con media hora de calentamiento y media hora de enfriamiento y doce minutos de estabilización en el proceso. La figura 1 presenta un resumen del ensayo de corrosión cíclica utilizado, con el tiempo y temperatura descrita.

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Seizz EVO MA10 para analizar la superficie de las películas de Ti-Zr-Si-N después de realizado el ensayo, el cual utiliza un filamento en Tungsteno y un voltaje de 20kV con la función de electrones retro-dispersados y secundarios para la

magnificación. Se realizó el análisis de composición química cualitativa por medio microsonda de dispersión de energía EDS.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en el equipo X'pert Pro Panalytical con datos tomados en ángulo 2θ entre 10° y 90° para seis muestras, que utiliza un detector RTMS (Real Time Multiple Strip) con radiación $\text{CuK}\alpha$ una longitud de onda de 1.542\AA y un tamaño de paso de $0,0263^\circ$.

Para el análisis de topografía se utilizó el microscopio de láser confocal Zeiss LSM700 Zen 2009 que utiliza un láser de $405\mu\text{m}$, high path pasaaltos y un cutt off $\lambda_C = 250$.

Resultados y discusión

La figura 2 presenta las variaciones de masa por ganancia de peso resultado de los productos de corrosión. Se puede observar que el peso aumenta de 0 a 0,32gr en función de los 300 ciclos a los que fue sometido el recubrimiento. El aumento de masa se debe principalmente por la formación de óxidos, los cuales fueron caracterizados mediante MEBy DRX. De acuerdo con CORREA, et al, 2017 en los ensayos de oxidación cíclica se estudia la ganancia de peso que aumenta con la temperatura y el aumento del tiempo de exposición, con el fin determinar la cinética de oxidación y por ende la velocidad de la misma en las muestras.

En la figura 3 se observa el patrón de difracción de rayos X obtenido por haz rasante del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N, el patrón para acero 316L y los planos cristalinos para las fases presentes en la muestras. Según SALADUKHIN, et al, 2015 y POGREBNJAK, et al, 2013 el recubrimiento presenta picos de difracción en $2\theta = 35.5^\circ$ para (Zr, Ti)N orientación (111), en 45.5° para Si_3N_4 (210), los cuales son consecuentes con los resultados obtenidos por DRX en este trabajo. Los picos en el ángulo $2\theta = 65.5^\circ$ y 75.5° se analizaron con la base de datos del programa Xpert pro panalytical que se relacionan con el Ti_2N (311), (212) respectivamente.

Según VAN LANDEGHEM, et al, 2015, el nitruro de silicio puede precipitar en dos fases cristalinas de estequiometría idéntica conocidas como $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ambas conocidas como nitruro de silicio en bloque que se dan en condiciones experimentales específicas. La precipitación amorfa inicial conduce a una evolución de la morfología y la estabilización de la estructura que permite una cinética de cristalización lenta. Esto puede explicar el patrón obtenido en el ángulo 45.5° descrito en el párrafo anterior. En la mayoría de los casos, se podría obtener una mejora significativa de la dureza por encima de 10 GPa controlando el grosor de la capa de Si_3N_4 en comparación con la película de capa única individual. (WANG, et al, 2015).

Se obtuvieron recubrimientos de color dorado, que es una característica de los nitruros del grupo IV en las películas delgadas de TiZrN (PILLOUD, et al, 2006). De acuerdo con FERNANDES, et al, 2012, el sustrato de acero 316L presenta picos de difracción en 43.7° , 50.8° , 74.4° , 90.7° , los primeros son consistentes con los picos obtenidos de acuerdo con el ángulo barrido en las muestras analizadas.

De acuerdo con LIN, et al, 2015, el patrón de difracción de rayos X para el Ti-Zr-N muestra una orientación fuerte (111) puesto que para producir nitruros del IV grupo de metales de transiciones esta

es la tendencia. En el análisis de las muestras por DRX que se muestran en la figura 3 los difractogramas tienen picos de difracción ZrN (111) y TiN (111) indicando una orientación (111) esto debido a las condiciones de deposición en las que la energía de deformación es dominante en comparación con la energía superficial (MARTIN, et al, 2005)

Adicionalmente, el desarrollo de la textura (111) en las películas finas depende de la relación entre el átomo energético y el flujo metálico (Rizzo et al., 2006), y como consecuencia sobre la presión parcial del gas reactivo, así como en la potencia de descarga aplicada. Por otro lado, la incorporación de silicio en los recubrimientos basados en ZrN aumenta la dureza de las películas, mejora la resistencia a la oxidación y reduce el coeficiente de fricción de las películas (YALAMANCHILI, et al, 2014).

En la figura 4 se observa los patrones de difracción de rayos x para recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados sobre sustratos de acero 316L después de realizarse el ensayo de oxidación a altas temperaturas para los ciclos definidos previamente. Se puede identificar la presencia de óxidos del recubrimiento realizado. Inicialmente se encuentra el análisis a 50 ciclos con picos de difracción correspondientes al recubrimiento y la formación de óxidos como productos de corrosión tales como TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 debido al ensayo de oxidación realizado. A los 100 y 200 ciclos la presencia de óxidos se hace más fuerte debido al tiempo que los sustratos permanecieron en el horno.

A 300 ciclos debido a la corrosión, se encuentra gran parte de ZrO_2 , TiO , SiO_2 puesto que la presencia de óxidos aumenta a medida que aumenta el tiempo de oxidación cíclica, donde el crecimiento de la capa de dichos óxidos corresponde a un comportamiento controlado por la difusión en estado sólido (CORREA, et al, 2017).

La figura 5 muestra la caracterización del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido (MEB), dónde es evidente la aparición de grietas en el recubrimiento, después de estar sometido a oxidación cíclica. De acuerdo con los análisis realizados se puede inferir que los recubrimientos Ti-Zr-Si-N protegen el sustrato de manera consistente hasta aproximadamente 150 ciclos y disminuyen la difusión de especies hacia el interior de complejo sustrato/recubrimiento como se indica en la parte (a) y (b).

Se cree que la delaminación del componente cerámico es resultado de los esfuerzos generados durante el ensayo de fatiga térmica. El comportamiento de un recubrimiento como barrera térmica es afectado también por la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica en el metal y el sustrato, los esfuerzos térmicos generados por los gradientes de temperatura en la barrera térmica su sinterización, transformaciones de fase, ataques corrosivos y tensiones residuales del proceso de elaboración. (GONZÁLEZ, et al, 2013).

En la parte (c) aparecen ciertas laminillas así como una degradación del recubrimiento; esto debido a que las muestras se analizaron a los 150 ciclos del ensayo de oxidación cíclica. Se observa el efecto de la temperatura en la película delgada, la cual actúa como una barrera de protección que resulta después de estar sometido a calentamiento y enfriamiento hasta su máximo punto. En las figuras (d) (e) hay una descamación total del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N, dónde el agrietamiento es mayor de acuerdo al aumento de los ciclos, esto debido a las diferencias del coeficiente de dilatación térmico entre el sustrato

y el recubrimiento. En (f) se hace un acercamiento dónde se puede observar que el estado de las capas generadas se fracturan de manera consecutiva debido a las fluctuaciones térmicas inducidas durante el proceso, éste hecho produce rutas de fácil acceso para el oxígeno y favorecen el proceso de degradación del material (PROY, et al, 2014). Algunos productos de corrosión del acero 316L se generan en los límites de grano posiblemente por fenómenos de sensibilización que se presentan en los aceros inoxidable a altas temperaturas (PARRA, et al, 2015).

De acuerdo con PROY, et al. 2014, en la oxidación cíclica, se puede contemplar la distribución estratificada de las películas de óxido debido a las tensiones cíclicas laterales, producidas durante el calentamiento y enfriamiento forzadas.

Se obtuvo información sobre la composición química del recubrimiento a partir de los rayos X emitidos, por medio de EDS, donde se encontraron porcentajes de Ti, Zr, Si, N, y Fe que corresponden a la película delgada y el sustrato, tal como se esperaba en relación con los blancos utilizados Ti_5Si_2 - Zr y la atmósfera gaseosa de N. Ahora bien, a medida que se analizaron las muestras sometidas a oxidación cíclica aparecieron óxidos en los resultados, pero con presencia de los elementos de las películas delgadas, a pesar del tiempo de exposición del sustrato a altas temperaturas.

En la figura 6 se puede observar la topografía de la superficie del sustrato con productos de corrosión en función del aumento de tiempo sobre los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N y un aumento en la rugosidad superficial. Entre la capa superficial y el recubrimiento se han generado tensiones posiblemente a causa de choques térmicos a las que fueron expuestas las muestras, por tanto se aprecia la formación de grietas generadas en el proceso de oxidación. En el proceso de oxidación cíclica, la ganancia de peso incrementa con el aumento del tiempo de exposición del material, frente a una temperatura elevada. (MONTROYA, et al, 2017).

En la figura 6(a) la superficie es homogénea puesto que inicialmente han pasado 50 ciclos de corrosión a altas temperaturas y la superficie tiende a estar uniforme, en la figura (b) a 100 ciclos la rugosidad es baja pero las apariciones de productos de corrosión nacientes están representados por pequeños picos en color naranja; en las figuras (c) y (d) aumentan los productos puesto que los ciclos de corrosión también han aumentado, finalmente en la parte (e) y (f) la superficie está cubierta totalmente por la capa de oxidación que se generó en el ensayo.

Las medidas de rugosidad se realizaron en función a los ciclos de oxidación obtenidos dando como resultado los valores obtenidos que van entre $0.074 - 0.914 \mu m$.



Conclusiones y recomendaciones

La deposición de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N tienen un efecto favorable en la protección de acero 316L frente a la oxidación cíclica a una temperatura de 600° de acuerdo con los resultados obtenidos.

En los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N se observó la formación de grietas en las imágenes MEB debido posiblemente a choques térmicos y esfuerzos de compresión durante el ensayo de oxidación cíclica que indican que después de un aumento brusco de temperatura se va degradando la película.

El recubrimiento muestra un buen comportamiento hasta los 150 ciclos es decir funciona como barrera térmica, el cual tiene gran efectividad; desde los 200 hasta 300 ciclos se presenta una delaminación de la película delgada debido a la constante exposición al ensayo de oxidación.

Agradecimientos

El resultado de este trabajo corresponde con el proyecto de investigación Resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr-Si-N por la técnica de co sputtering código SGI 2054 convocatoria interna Jóvenes investigadores Uptc. El proyecto fue realizado en la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá en el laboratorio de Tratamientos térmicos como parte del trabajo de grado para optar al título de magister en Ingeniería Mecánica.

Referencias Bibliográficas

- [1] Li J, Sun Y, Sun X, Qiao, J. (2005). Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania - Nickel nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 192: 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.082>
- [2] Tsai PC, Hsu CS. (2004). High temperature corrosion resistance and microstructural evaluation of laser-glazed plasma-sprayed zirconia/MCrAlY thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 183: 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.090>
- [3] Bautista WA, Díaz M, Martínez SA. (2017). Caracterización de las cenizas volantes de una planta termoeléctrica para su posible uso como aditivo en la fabricación de cemento. *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, 8(1): 135-146. doi: 10.19053/20278306.v8.n1.2017.7374
- [4] Bolívar F. (2009). Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de Al modificado con Si Y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12 %Cr). Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid Universidad Complutense de Madrid. <https://doi.org/ISBN:978-84-693-1123-3>
- [5] Reyes F, Fernández FH, Duarte J. (2016). Panorama energético. *REVISTA DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO E INNOVACIÓN*, 7 (1): 151-163. <http://dx.doi.org/10.19053/20278306.v7.n1.2016.5605>
- [6] Martínez S, Reyes F, González LX. (2013). Protección radiológica a trabajadores y público en instalaciones que operan radioisótopos industriales. *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, 3 (2): 120-124. doi: 10.19053/20278306.2166
- [7] Estrada CA, Parra CA, Pimentel JL. (2017). Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas en el sistema $\text{Na}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{CoO}_3$. *BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 15 (1). doi: <https://doi.org/10.24054/01204211.v1.n1.2017.2557>
- [8] Kutschej K, Mayrhofer PH, Kathrein M, Polcik P, Mitterer C. (2004). A new low friction concept for $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ based coatings in high-temperature applications. *Surface and Coatings Technology*, 188–189(1–3 SPEC.ISS.), 358–363. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.022>
- [9] Musil J. (2016). Advanced hard nanocomposite coatings: unique properties and role of energy. *International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings*, Singapore.
- [10] Choi H, Jang J, Zhang T, Kim JH, Park IW, Kim KH. (2014). Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr-Si-N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system. *Surface and Coatings Technology* 259: 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.008>



- [11] Rueda J, Hernández A. (2015). Growth of single-crystalline strontium titanate fibers using LHPG. BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas 13: 24-28. <https://doi.org/10.24054/01204211.v2.n2.2015.1796>
- [12] Saladukhin IA, Abadias G, Michel A, Uglov VV, Zlotski SV, Dub SN, Tolmachova GN. (2015). Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering. Thin Solid Films 581: 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.020>
- [13] Mae T, Nose M, Zhou M, Nagae T, Shimamura K. (2001). The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method. Surface and Coatings Technology 142: 954–958. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01187](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01187)
- [14] Sobol' OV, Pogrebnyak AD, Beresnev VM. (2011). Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings. The Physics of Metals and Metallography, 112: 188–195. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11020268>
- [15] Ramírez AL, Gil J, Medina MH, Cruz B. (2016). Implementación en entorno Labview de un sistema multifuncional de medidas magnetoópticas y magnetoeléctricas para caracterización de materiales. BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 14 (2): 116-125. doi: <https://doi.org/10.24054/01204211.v2.n2.2016.2188>
- [16] Gómez O, Díaz M, Blandón A, Martínez S. (2016). Presencia de elementos contaminantes como Cd, As, Pb, Se y Hg en carbones de la zona Cundiboyacense, Colombia. REVISTA DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO E INNOVACIÓN, 7(1): 141-150. Doi: <http://dx.doi.org/10.19053/20278306.v7.n1.2016.5604>
- [17] Correa CA, Ramírez CA. (2017). Oxidación cíclica en tres aceros utilizados en la construcción de calderas a una temperatura de 600 y 700 grados Celsius a condiciones variables (Bachelor's thesis, Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira).
- [18] Pogrebnyak A, Baidak V, Beresnev V, Turbin P, Makhmudov N, Yashenko MIL, Tashmetov M. (2013). Physical-Mechanical Properties of Superhard Nanocomposite Coatings on Base Zr-Ti-Si-N, 19: 3–6.
- [19] Van Landeghem HP, Gouné M, Bordère S, Danoix F, Redjaïmia A. (2015). Competitive precipitation of amorphous and crystalline silicon nitride in ferrite: Interaction between structure, morphology, and stress relaxation. Acta Materialia, 93: 218–234. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.032>
- [20] Wang T, Zhang G, Jiang B. (2015). Microstructure, mechanical and tribological properties of TiMoN/Si₃N₄ nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering. Applied Surface Science, 326: 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.125>



- [21] Pilloud D, Pierson JF, Pichon L. (2006). Influence of the silicon concentration on the optical and electrical properties of reactively sputtered Zr-Si-N nanocomposite coatings. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 131: 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.017>
- [22] Fernandes FAP, Casteletti LC, Totten GE, Gallego J. (2012). Decomposition of expanded austenite in AISI 316L stainless steel nitrided at 723K. *International Heat Treatment & Surface Engineering* 6: 103–106. <https://doi.org/10.1179/1749514812Z.00000000025>
- [23] Martin PJ, Bendavid A, Cairney JM, Hoffman M. (2005). Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology* 200: 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.012>
- [24] Rizzo A, Signore MA, Penza M, Tagliente MA, De Riccardis F, Serra E. (2006). RF sputtering deposition of alternate TiN/ZrN multilayer hard coatings. *Thin Solid Films*, 515: 500–504. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.279>
- [25] Yalamanchili K, Forsén R, Jiménez E, Johansson MP, Roa JJ, Ghafoor N, Odén M. (2014). Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr-Si-N hard films. *Surface and Coatings Technology* 258: 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.024>
- [26] González A, Ageorges H, Rojas O, Lopez E, Bolivar F, Vargas F. (2013). Estudio de la resistencia a la corrosión y al choque térmico de recubrimientos a base de circona elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico. Congreso Internacional de Materiales. Colombia.
- [27] Proy M, Utrilla MV, Otero E. (2014). “Estudio del comportamiento del acero 2.25Cr-1Mo frente a los fenómenos de oxidación cíclica e isoterma”. *Rev. Metal.* 50: 150-161. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.003>
- [28] Montoya B, Harvey J. (2017). Oxidación cíclica de acero ASTM A53 grado B con rociado térmico por arco de CR-NI a temperaturas de 500 a 600 grados Celsius (Bachelor's thesis, Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira).
- [29] Parra JP, Piamba OE, Olaya JJ. (2015). Resistencia a la corrosión a alta temperatura en películas delgadas de Bix Tiy Oz producidas por sputtering R. F. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.* 36: 2–8.
- [30] Cubillos JA., Albarracín A, Ortiz C, Muñoz E. (2016). Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio en fase rutilo para el desarrollo de un material compuesto de espuma de poliuretano. *BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 14: 169-181. doi: <https://doi.org/10.24054/01204211.v2.n2.2016.2191>

LISTA DE FIGURAS

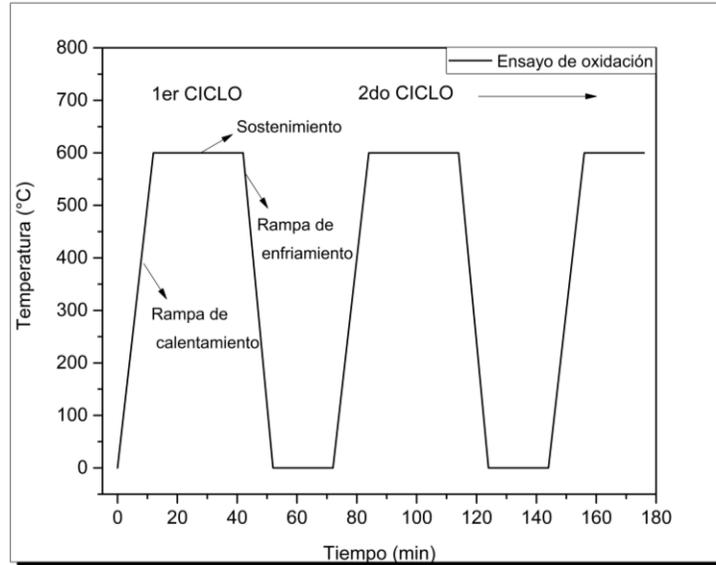


Figura 1. Ensayo de oxidación cíclica

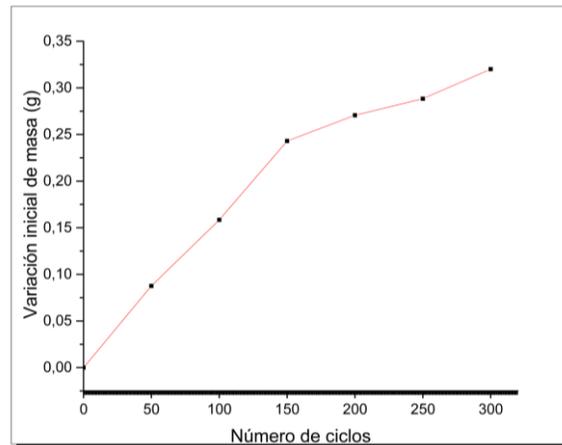


Figura 2. Variación de masa de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N resultado de oxidación cíclica a 600°. La línea continua es una ayuda visual.

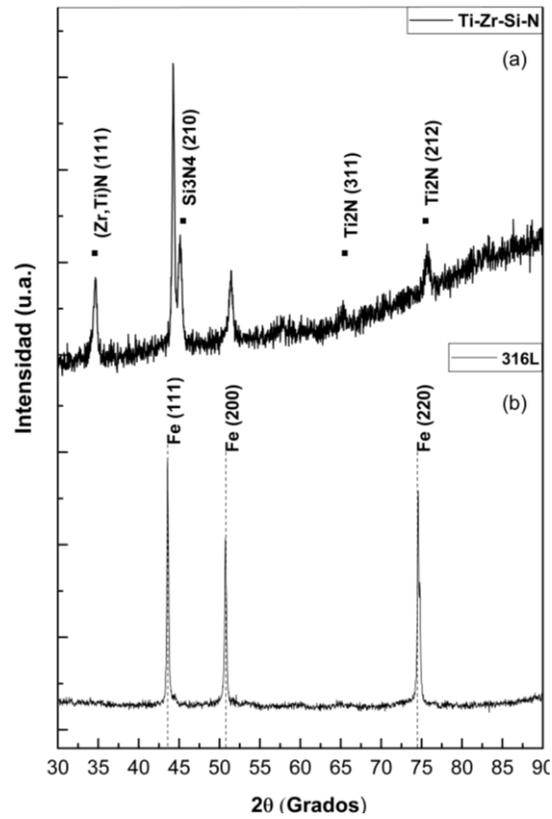


Figura 3. Resultado DRX. (a) Haz rasante de película Ti-Zr-Si-N. (b) Patrón del sustrato 316L

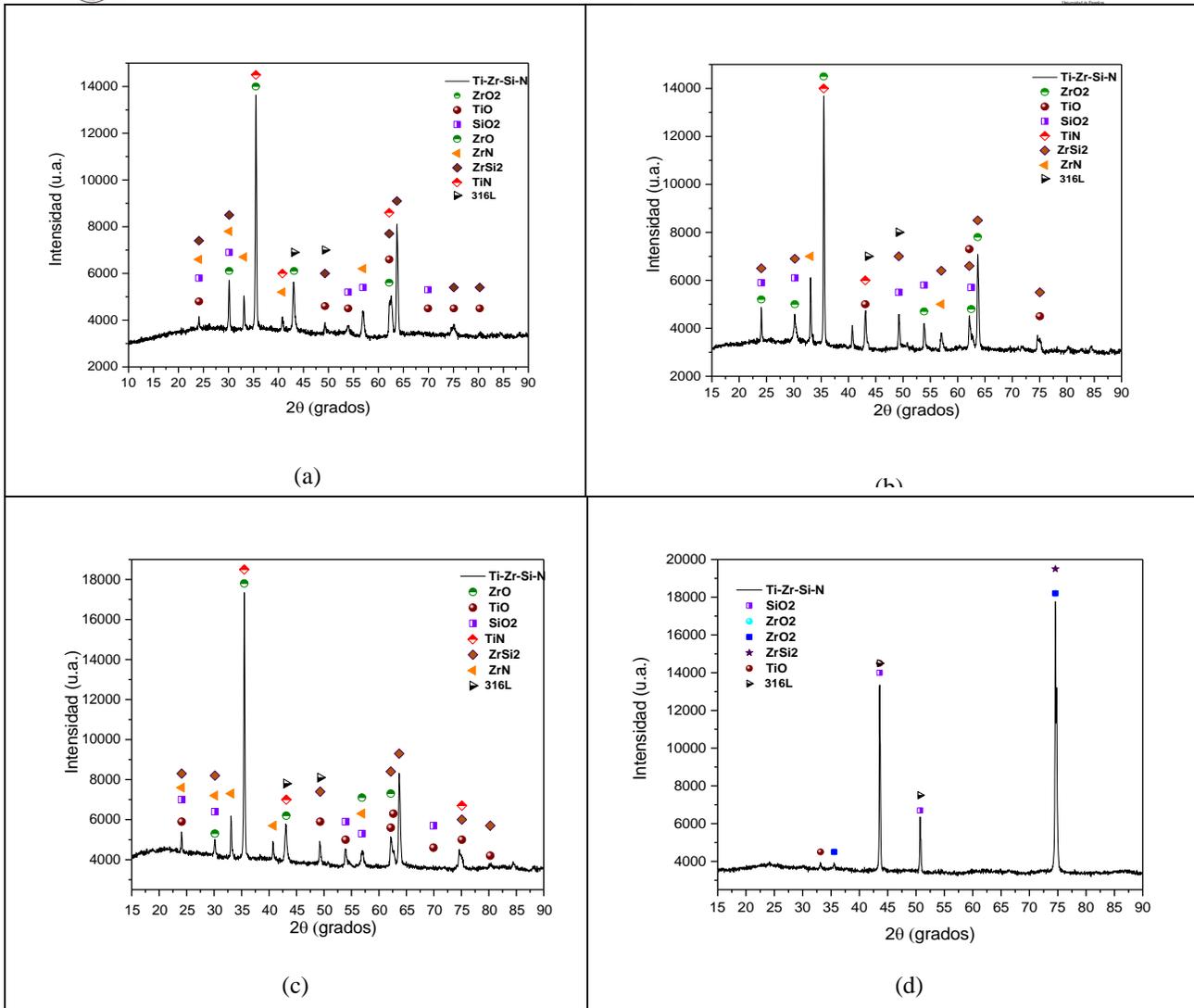


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de recubrimientos de Ti Zr-Si-N sometidos a oxidación cíclica (a) 50 (b) 100 (c) 200 (d) 300 ciclos a una temperatura de 600°C.

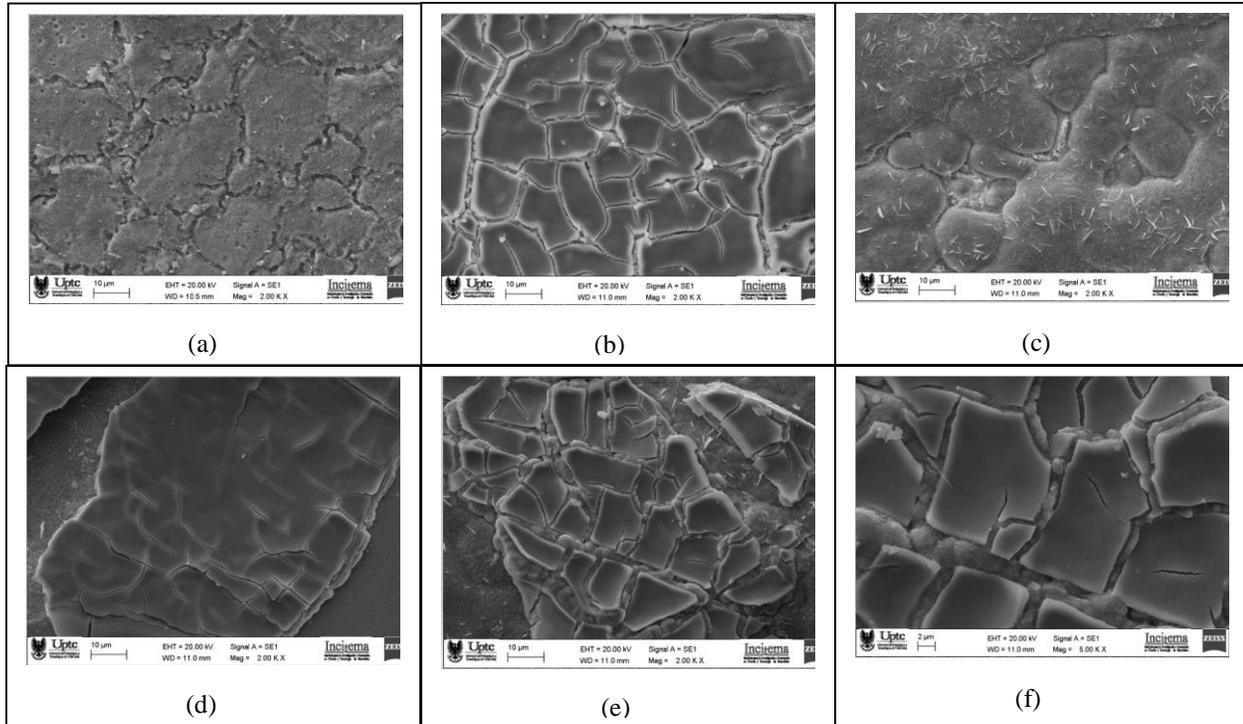


Figura 5. Imágenes SEM de productos de corrosión durante (a) 50 ciclos (b) 100 ciclos (c) 150 (d) 200 (e) 300 ciclos (f) acercamiento a 300 ciclos a una temperatura de 600°C.

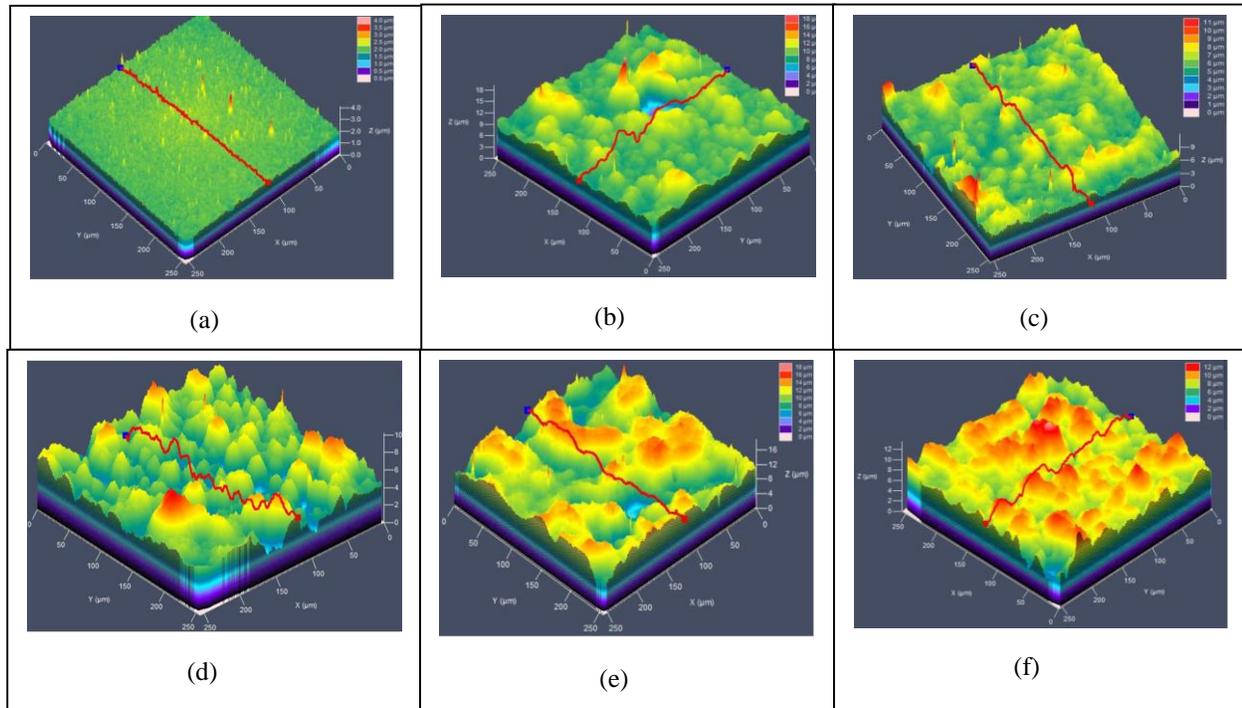


Figura 6. Cálculo de rugosidad en los recubrimientos sometidos a corrosión térmica (a) 50 (b) 100 (c)150 (d)200 (e)250 (f)300 ciclos de corrosión térmica

*Para citar este artículo: Cardenas Flechas L J.; Torres Barahona E.; Pinto Salamanca M L.; León Medina J X.; Olaya Florez J J. Evaluation of the resistance to the oxidation of films of Ti-Zr-Si-N produced by cosputtering.Revista Bistua.2017.15(2):81-95

+ Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de las separatas: Cardenas Flechas L J. Ingeniera Electromecánica, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Duitama, email: julicf-08@hotmail.com.

Recibido: Noviembre 06 de 2016

Aceptado: Febrero 08 de 2017

