

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ReB_2 EN CO-
DEPOSICIÓN CON Ti MEDIANTE LA TÉCNICA MAGNETRÓN SPUTTERING.**



Vigilada Mineducación

CAROLINA ROCÍO RUIZ DAZA

Tesis presentada como requisito para optar al título de

MAGISTER EN FÍSICA APLICADA

Director:

PhD. Mauricio Arroyave Franco

Co-directora:

PhD. Claudia Constanza Palacio Espinosa

Línea de investigación:

Procesamiento de materiales por plasma

Grupo de investigación de Electromagnetismo Aplicado

Universidad EAFIT

Escuela de Ciencias Aplicadas e Ingeniería

Medellín Colombia

2023

"La ciencia es una aventura emocionante, pero también una tarea ardua que requiere perseverancia, paciencia y una gran dosis de humildad".

- Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad EAFIT por permitirme la posibilidad de adelantar mis estudios de maestría en investigación mediante la financiación del proyecto y el otorgamiento de la beca.

Al profesor Mauricio Arroyave Franco que bajo su tutoría contribuyó de una manera muy significativa al proyecto y a mi formación en el campo de la investigación, compartió su conocimiento y me brindo su sincera amistad abriéndome las puertas del laboratorio de Física Aplicada, haciéndome sentir bienvenida. Su compañía fue supremamente valiosa en las largas y extenuantes horas de laboratorio, las horas de almuerzo y las horas del café junto con torta de zanahoria. A la profesora Claudia Palacio por siempre estar dispuesta a aportar ideas, brindar ayuda para la ejecución del proyecto y compartir el conocimiento. Ella siempre tuvo una solución para cada problema. Sin su ayuda mi llegada a Francia no hubiera sido posible.

A mis padres Nelly y Deyro, y a mi hermano Ernesto, quienes, con su amor, su apoyo y su formación me fue posible salir de casa para llevar a cabo este proyecto personal y académico.

A la Universidad de Limoges en Francia, por permitirme hacer la estancia de investigación para poder culminar con éxito el proyecto y brindarme una experiencia única.

A Juliana y Luis, por su disposición a ayudarme, enseñarme y por su amistad.

A Cristian Camilo, Andrea Ortiz, María Josef, Yordani y todos mis amigos de Medellín, quienes se convirtieron en mi hogar lejos de casa.

A David Gómez, por creer en mí.

ABSTRACT

Using the reactive magnetron sputtering technique, Rhenium Boride films in co-deposition with Titanium were grown on steel substrates at 100°C. To improve the adhesion of the coating a stack of twelve Ti/TiN bilayers was grown using a reactive atmosphere of argon and nitrogen with a ratio Ar/N₂=40/1.4 sccm meanwhile, radio frequency power, negative bias voltage, working pressure, and temperature of 100°C were fixed in the experiments to produce the (ReB₂):Ti. A design of experiments with a fraction-factorial style was made with four inputs and two outputs with 3 different levels. A matrix of procedures was defined for a total of 9 experiments. The titanium target was powered with 30 and 60 watts during the co-deposition with ReB₂ to evaluate the content of titanium at different ratios. Structural and compositional measurements were carried out using SEM, XRD, and XPS to confirm the formation of (ReB₂):Ti and AFM analysis to measure the thickness and observe the morphology of samples. Furthermore, mechanical properties were measured with nano hardness equipment, showing that the addition of titanium to ReB₂ coating has a significant improvement on the chemical stability of ReB₂ on steel and preserving mechanical properties of hardness and high Young's module, which makes the material suitable for applications in the mechanical industry reaching hardness around 20 GPa.

Keywords: Reactive magnetron sputtering, Rhenium boride films, Titanium, Adhesion, Hardness.

RESUMEN

En este informe se presentan los detalles del crecimiento de películas de Diboruro de renio en co-deposición con titanio sobre sustratos de acero a una temperatura de 100°C, mediante la técnica magnetrón sputtering. Para mejorar la adherencia de los recubrimientos, un conjunto de películas de Ti/TiN (12 bicapas) fue depositado bajo una atmosfera reactiva de argón y nitrógeno con proporciones Ar/N₂=40/1.4 sccm. Otros parámetros del proceso de crecimiento, como la potencia RF del blanco, el voltaje Bias, la presión y temperatura se mantuvieron constantes durante la experimentación. Como estrategia de soporte para la fase experimental, se elaboró un diseño de experimentos tipo factorial fraccionado de 4 entradas y dos salidas a 3 niveles diferentes. Como resultado de este diseño, se obtuvo una matriz de 9 corridas de experimentos. Adicionalmente, se usaron potencias de 30 y 60 watts para el blanco de titanio durante la co-deposición con ReB₂ para evaluar el efecto de la adición de titanio en el comportamiento de las películas crecidas. Se desarrollaron caracterizaciones estructurales y composicionales de las películas, con SEM, DRX y XPS para confirmar la microestructura, la estructura cristalina y la formación de (ReB₂)Ti. Se usó análisis por AFM para mediciones de espesor y la observación de la morfología de las muestras. Además, las mediciones de dureza en nano durómetro demostraron que la adición de titanio en el recubrimiento de ReB₂, tienen un impacto significativo en la estabilización química del revestimiento del ReB₂ sobre acero, conservando sus propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young, haciéndolo un candidato deseable para aplicaciones en la industria metalmecánica.

Palabras clave: Magnetrón sputtering, Diboruro de renio, Titanio, Adherencia, Dureza.

Contenido

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS.....	10
LISTA DE ACRÓNIMOS Y DEFINICIÓN DE UNIDADES.....	11
CAPÍTULO I.INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 Justificación.....	12
1.3 Objetivos.....	14
1.3.1 Objetivo general.....	14
1.3.2 Objetivos específicos.....	14
CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	16
2.1 Materiales duros y super duros.....	16
2.3 Diseño de experimentos factorial fraccionado.....	21
2.4 Estado del arte.....	23
CAPÍTULO III. Detalles experimentales.....	26
3.1 Propuesta de diseño de experimentos.....	26
3.2 Sistema Magnetron Sputtering del Laboratorio de Física Aplicada.....	30
3.3 Procedimiento para la fabricación de los recubrimientos.....	32
3.3.1 Preparación de sustratos y blancos.....	32
3.3.2 Bicapas de acople Ti/TiN.....	34
3.3.3 Almacenamiento de muestras.....	36
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	37
4.1 Análisis Cualitativo.....	37
4.2 Análisis de morfología.....	40
4.2.1 Mediciones mediante AFM.....	40
4.2.1.1 Espesor.....	40
4.2.2 Análisis mediante FIB-SEM y TEM.....	47
4.2.2 Análisis mediante SEM.....	51
4.3 Análisis estructural y composicional.....	53
4.3.1 Mediciones mediante DRX.....	53
4.3.2 Mediciones mediante XPS.....	60

4.3.3 Mediciones mediante EDS.....	61
4.3 Análisis de las propiedades mecánicas.....	70
4.4.1 Medición de Nanodureza.....	70
CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFÍA.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de ReB_2	18
Figura 2. Esquema de Magnetron Sputtering [16].....	20
Figura 3. Magnetron Sputtering del Laboratorio de Física Aplicada-Universidad EAFIT ..	31
Figura 4. Esquema de vista frontal interna de la cámara de vacío.	32
Figura 5. Montaje de sustratos en plataforma porta-sustratos.....	33
Figura 6. Esquema del sistema de películas crecidas sobre el sustrato.....	35
Figura 7. Almacenamiento de muestras en vacío dentro de secador con gel de sílice.....	36
Figura 8. Fotografías de muestras obtenidas de acuerdo con los 9 experimentos propuestos. Fotografía tomada inmediatamente después de sacar muestras de la cámara de vacío.	38
Figura 9. Fotografías ópticas de muestras después de 60 días fuera de la cámara de vacío.	39
Figura 10. Medición de espesor mediante AFM de muestra 5N19 sobre sustrato de silicio con máscara. (a) Perfil del escalón. (b) Imagen en área de $50 \times 50 \mu\text{m}$ (c) Reconstrucción 3D del perfil.	40
Figura 11. Gráfico de barras del espesor de las muestras.	42
Figura 12. Micrografía AFM de las muestras obtenidas sobre sustratos de silicio en área de $5 \times 5 \mu\text{m}$	43
Figura 13. Histogramas de distribución de las mediciones de tamaño de grano de muestras 5N19, 7N19 Y 9N19.....	44
Figura 14. Rugosidad promedio de las muestras.	45
Figura 15. Reconstrucción 3D de las micrografías AFM.	46
Figura 16. Micrografía SEM en área transversal de muestra 8N19.	47
Figura 17. Micrografía TEM de área transversal de muestra 8N19. (a) A escala de 100nm, (b) Acercamiento a escala de 50nm.....	49
Figura 18. Micrografía TEM transversal de muestras 8N19. (a) Acercamiento a 60.000 aumentos. (b) Acercamiento a 200.000 aumentos.....	50
Figura 19. Micrografías SEM de experimentos desde 1N19 hasta 9N19.	52
Figura 20. Difractograma para muestra 1N19.	54
Figura 21. Difractograma para muestra 2N19.	54
Figura 22. Difractograma para muestra 3N19.	55

Figura 23. Difractograma para muestra 4N19.	55
Figura 24. Difractograma para muestra 5N19.	56
Figura 25. Difractograma para muestra 6N19.	56
Figura 26. Difractograma para muestra 7N19.	57
Figura 27. Difractograma para muestra 8N19.	57
Figura 28. Difractograma para muestra 9N19.	58
Figura 29. Concentración en porcentajes de Re, B, N, Ti y O de acuerdo con ensayos mediante XPS.	61
Figura 30. Espectro EDS para la muestra 1N19.	62
Figura 31. Espectro EDS para la muestra 2N19.	62
Figura 32. Espectro EDS para la muestra 3N19.	63
Figura 33. Espectro EDS para la muestra 4N19.	63
Figura 34. Espectro EDS para muestra 5N19.	64
Figura 35. Espectro EDS para la muestra 6N19.	64
Figura 36. Espectro EDS para la muestra 7N19.	64
Figura 37. Espectro EDS para muestra 8N19.	65
Figura 38. Espectros EDS para la muestra 9N19.	65
Figura 39. Espectros EDS puntuales de la muestra 1N19.	66
Figura 40. Espectro EDS puntual de la muestra 5N19.	67
Figura 41. Espectro EDS puntual de la muestra 7N19.	67
Figura 42. Mapeo de color mediante EDS de elementos presentes en el área transversal de la muestra 8N19.	68
Figura 43. Estimación de la nanodureza promedio de los revestimientos de ReB ₂ :Ti en las 9 muestras obtenidas.	71
Figura 44. Gráficas de carga aplicada vs desplazamiento para los 9 experimentos analizados con nanoindentador.	73
Figura 45. Gráfica de Pareto para análisis de la influencia de los parámetros (potencia de blanco de ReB ₂ , voltaje Bias, tiempo de deposición y potencia de blanco de Ti), en la dureza.	76
Figura 46. Gráfica de Pareto para análisis de la influencia de los parámetros (potencia de blanco de ReB ₂ , voltaje Bias, tiempo de deposición y potencia de blanco de Ti), en el porcentaje de oxígeno.	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros para la fabricación de recubrimientos usando la técnica magnetrón sputtering.....	27
Tabla 2. Parámetros variables del diseño de experimentos	29
Tabla 3. Matriz experimental-Diseño de experimentos factorial fraccionado 2^{k-1}	29
Tabla 4. Matriz de experimentos definitiva.	30
Tabla 5. Sustratos y dimensiones.	32
Tabla 6. Matriz experimental definitiva. A,B,C y D son los parámetros para variar durante cada corrida experimental.....	35
Tabla 7. Espesor total de cada muestra con visualización de parámetros de fabricación de los recubrimientos sobre sustratos de acero H13, silicio y acero inoxidable.	41
Tabla 8. Concentración de elementos químicos identificados en los ensayos EDS.	66
Tabla 9. Propiedades mecánicas cuantificadas en ensayos de nanoindentación	71
Tabla 10. Matriz experimental de entradas y salidas.	75

LISTA DE ACRÓNIMOS Y DEFINICIÓN DE UNIDADES

Scm: Standard cubic centimeters per minute (centímetros cúbicos estándar por minuto).

GPa: Gigapascal.

Torr: Torricelli.

mTorr: miliTorr.

V: Voltios.

nm: Nanómetros.

mN: Milinewton.

W: Vatios.

°C: Grados Celsius.

Rpm: Revolution per minute (Revoluciones por minuto)

eV: Electronvoltios.

Cm²: Centímetro cuadrado.

AFM: Atomic Force Microscope (Microscopio de fuerza atómica).

DRX: X-ray diffraction (Difracción de rayos X).

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X).

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de energía dispersiva).

FIB-SEM: Focused Ion Beam- Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de haz de iones enfocado).

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido).

TEM: Transmission Electron Microscope (Microscopía de transmisión electrónica).

Nota: En el texto se usarán los nombres de las técnicas de medición basadas en sus siglas en inglés.

CAPÍTULO I.INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

La industria metalmecánica es una de las más importantes de Colombia, debido a su gran contribución al crecimiento económico y al desarrollo industrial del país. Esta industria es la responsable de la fabricación de productos metálicos y maquinaria y equipos mecánicos así como también la prestación de servicios y mantenimiento, contribuyendo a la generación de empleo, a la innovación y la tecnología del país, las exportaciones y el apoyo a otros sectores económicos. Este sector constituye el 14% de la producción industrial nacional y el 13% de empleo dentro del PIB industrial [1].

Por otro lado, existen fenómenos que representan una amenaza para la industria metalmecánica: se trata de las pérdidas debidas a desgaste y corrosión que afecta la vida útil de los materiales y equipos. Este fenómeno puede ser causado por la fricción continua de la superficie de los materiales, el impacto, la abrasión, entre otros factores y puede provocar deformaciones, grietas y rotura de los materiales lo que afecta su rendimiento, seguridad y eficiencia. Se estima que, para el año 2012, las pérdidas por desgaste y corrosión en la industria mundial ascendieron a más de 2,5 trillones de dólares anuales [2].

Para reducir las pérdidas ocasionadas por las deficiencias en las propiedades mecánicas de la superficie de los materiales utilizados en la industria metalmecánica, es posible aplicar técnicas de recubrimiento y protección para mejorar las propiedades anti-desgaste de los materiales. Esto tiene un gran impacto en los sistemas productivos, haciéndolos más eficientes desde un punto de vista energético y sostenible en términos del uso de materias primas. El desarrollo de la presente investigación está en línea con el enfoque de la misión de Sabios en tecnologías convergentes (nano, info y cogno industrias) y también con el área de Ciencias Naturales en ingeniería de materiales, específicamente en la disciplina de Recubrimientos y Películas de acuerdo con la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos)[3]. Además, dentro del contexto de la Universidad EAFIT, la pregunta de investigación en la que se enmarcó esta propuesta ha contribuido significativamente a la línea de investigación de procesamiento de materiales por plasma, la cual forma parte de las líneas de investigación del grupo GEMA y de la maestría en Física Aplicada.

Por todo lo anterior, este proyecto se enfoca en el desarrollo de un material nanoestructurado de Dboruro de Renio en co-deposición con Titanio, sintetizado en forma de película delgada mediante la técnica de pulverización catódica por plasma, que presenta elevada dureza y que permitiría incrementar la vida útil de herramientas, y piezas fabricadas en acero. Además, esta investigación aporta al campo experimental en cuanto al estudio de la fabricación de recubrimientos de Dboruro de Renio por medio de técnicas de crecimiento de materiales asistidos por plasma.

1.2 Planteamiento del problema

El desarrollo de nuevos materiales es un área de investigación muy activa y dinámica debido a la necesidad de superar las limitaciones de los materiales convencionales y, además, satisfacer las necesidades de la sociedad y la industria. Esto genera una gran dinámica de trabajo tanto a nivel científico como tecnológico. Un campo de investigación que está en constante evolución por su importancia en diversas aplicaciones industriales como herramientas de corte y maquinado hasta componentes de motores de aviones y satélites, es el estudio de materiales duros y super duros. Se trata de aquellos materiales que tienen alta resistencia a la deformación y al desgaste como el Diamante (Dureza ~ 85GPa) y el Nitruro de Boro Cúbico (BN-c) (Dureza ~ 50GPa) [4], sin embargo, cuando se usan como recubrimientos protectores anti-desgaste, presentan restricciones críticas como la poca adhesión a sustratos de aleaciones ferrosas como el acero, inestabilidad térmica a alta temperatura o procesos de síntesis complejos. Estas limitaciones argumentan la búsqueda de un nuevo material que pueda resolver o minimizar estas complicaciones. Un candidato para lo anterior es el Dboruro de Renio depositado en película delgada cuyas propiedades mecánicas han sido estudiadas de manera teórica y experimental, demostrando dureza cercana a los 40 GPa, lo que hace un material bastante prometedor para la industria metalmeccánica [5] [4].

En este informe de investigación se presenta el desarrollo de un material en forma de recubrimiento de Dboruro de Renio, que presenta durezas superiores a los 20 GPa de manera que permite incrementar la vida útil de los aceros y otras aleaciones metálicas,

utilizadas en diversas áreas industriales, como la automotriz, aeroespacial, entre otras. En este orden de ideas la pregunta de investigación que orientó esta investigación fue:

¿Es posible producir películas delgadas de diboruro de renio sobre aceros, por medio de pulverización catódica por plasma, que sean estables con la adición de titanio y presenten alta dureza superficial?

Adicionalmente, las propiedades requeridas y alcanzables en un recubrimiento dependen, entre otros, de los parámetros de deposición como la potencia aplicada a los blancos de ReB_2 y Ti, el voltaje bias suministrado a las muestras a recubrir, la relación de los flujos de los gases introducidos a la cámara, la presión y temperatura utilizados, los cuales influyen notoriamente sobre la composición química, microestructura, adherencia y propiedades mecánicas del material depositado; de manera que es indispensable seleccionar cuidadosamente los parámetros del proceso y tener un buen control sobre los mismos, lo cual hace necesario un adecuado planeamiento de los experimentos para minimizar el error, optimizar los tiempos de ensayo y los recursos disponibles.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar del efecto de la co-deposición de Titanio en el crecimiento de películas de ReB_2 fabricadas mediante la técnica magnetron sputtering, sobre la estabilidad química de las películas a condiciones ambientales.

1.3.2 Objetivos específicos

- Formular un diseño de experimentos para la fabricación de películas delgadas de ReB_2 en co-deposición con titanio.
- Sintetizar películas delgadas de ReB_2 en co-deposición con titanio de acuerdo con el diseño de experimentos mediante la técnica Magnetron Sputtering.

- Cuantificar las propiedades composicionales, morfológicas y mecánicas de los recubrimientos fabricados de $(\text{ReB}_2)\text{:Ti}$ a partir de caracterizaciones.
- Evaluar el efecto de co-deposición con titanio en diferentes proporciones en la estabilidad química a condiciones ambientales de las películas de ReB_2 obtenidas.

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiales duros y super duros

La dureza es una propiedad tecnológicamente importante que ha sido objeto de extensos estudios experimentales y teóricos durante las últimas décadas [6], es por eso por lo que los materiales duros son de gran interés, debido a sus numerosas aplicaciones en la industria: desde herramientas de corte y recubrimientos resistentes al desgaste, hasta tecnología nuclear y aeroespacial. En estos casos se necesitan materiales duros con el fin extender su durabilidad y permitir nuevas formas de mecanizado. Entre los materiales más duros conocidos, se encuentran el diamante, con dureza > 85 GPa (Dureza Knopp, carga 4.9 N) y el nitruro de boro cúbico, con dureza de 50 GPa (Dureza Vickers, carga 39 N), considerados materiales super duros; no obstante, son costosos porque se encuentran en cantidades limitadas en la naturaleza o deben ser fabricados sintéticamente bajo alta temperatura y presión; por otra parte, el diamante no se puede utilizar para aleaciones ferrosas debido a la tendencia del carbono de disolverse en hierro formando carburo de hierro y disminuyendo su dureza, además no se puede trabajar a temperaturas > 800 °C porque se transforma en grafito y en el caso del nitruro de boro cúbico, también se presentan problemas de reactividad con el hierro. Por lo tanto, el desarrollo de materiales duros es de gran interés científico y tecnológico en la investigación y desarrollo de materiales con propiedades superiores [7][8][4].

Actualmente, el interés se ha centrado en la serie de boruros de metales de transición (TMB), esto se debe a que el tipo de enlace en un material es determinante de su dureza, los que presentan enlaces covalentes son los mejores candidatos para ser altamente duros. En consecuencia se ha encontrado que los metales de transición con alto módulo volumétrico y densidad de electrones de valencia, pero baja dureza, pueden combinarse con pequeños átomos que forman enlaces covalentes, como B, C, O y N, para producir materiales duros [7].

Para satisfacer las nuevas necesidades de materiales duros, se están aplicando recubrimientos resistentes o se están utilizando procesos de endurecimiento superficial. La elección de si utilizar un material duro o como recubrimiento depende de la aplicación en

cuestión. Los materiales duros a menudo tienen baja ductilidad y son propensos a la fractura frágil, lo que los hace inadecuados para aplicaciones de desgaste donde la carga es alta. En tales casos, se pueden usar alternativas como un material más dúctil con un recubrimiento resistente al desgaste, o desarrollar un material sólido que sea duro, pero más dúctil. La investigación actual se centra en ambas direcciones, incluyendo procedimientos de endurecimiento superficial [9].

En las últimas décadas, se ha registrado un amplio estudio de los diboruros de metales de transición (TMDB) debido a su destacado desempeño en propiedades mecánicas, anticorrosivas, catalíticas y físicas. Esto ha llevado a diversas aplicaciones que se benefician de estas propiedades. En especial, el renio es un metal precioso y raro con punto de fusión de 3186 °C, lo que lo convierte en el tercer elemento con más alto punto de fusión entre todos los elementos de la tabla periódica. Sus propiedades únicas, como su alta densidad (21.03 g/cm³), dureza, resistencia a la corrosión y resistencia a la deformación lo convierten en un material valioso.

El diboruro de renio, es un material cerámico rico en boro y presenta propiedades inusuales: puede alcanzar una dureza de 48 GPa con una carga de 0.5 N [10], de hecho, se ha informado marcas de rayones de ReB₂ en la superficie de un diamante; por otra parte, no presenta problemas de reactividad química hacia las aleaciones ferrosas [11]. La adición de boro en los sitios intersticiales del renio resulta en una expansión del 5% de su red cristalina. Esto hace que los enlaces metálicos Re-Re sean de los más cortos entre los boruros. La alta resistencia a la deformación elástica y plástica del ReB₂ se debe a los enlaces altamente covalentes entre B-B y Re-B. El diboruro de renio tiene una estructura hexagonal (ver figura 1) con un grupo espacial P6₃/mmc (número 194) y capas alternas de renio y boro. El ReB₂ también es reconocido por ser un buen conductor eléctrico, de hecho, se conoce como el material conductor más duro [12].

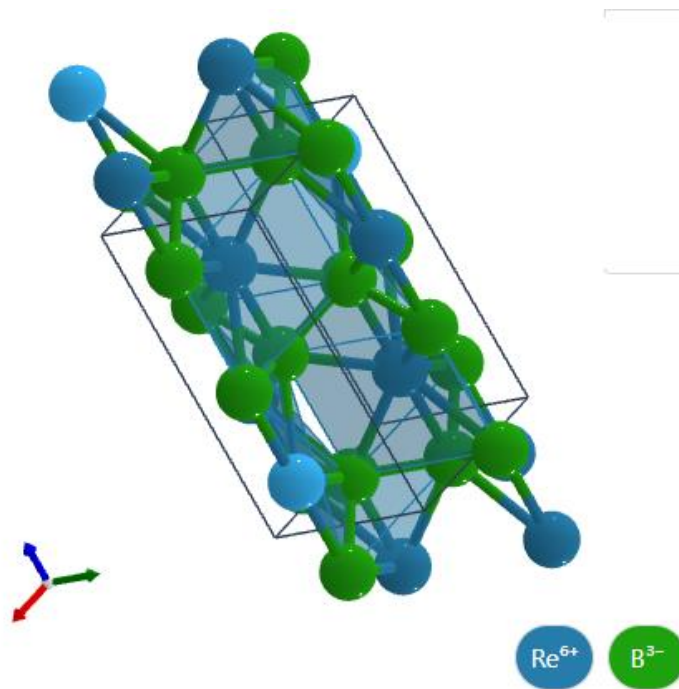


Figura 1. Estructura de ReB_2

La alta dureza del ReB_2 , el alto módulo de Young y cizallamiento se debe a la alta densidad de electrones de valencia (El Re tiene la segunda densidad de electrones de valencia más alta de todos los metales de transición) y como se mencionó anteriormente, a la covalencia con enlace B. En consecuencia, el ReB_2 es una gran perspectiva para la fabricación de recubrimientos resistentes al desgaste capaces de aumentar la vida útil de las herramientas [4][13].

2.2 Método magnetron sputtering para deposición de recubrimientos

En la última década, la técnica de pulverización catódica con magnetron ha tenido un rápido crecimiento y se ha convertido en uno de los procesos más utilizados en la aplicación de diversos tipos de recubrimientos industriales. La creciente demanda de películas funcionales de alta calidad en varios sectores del mercado ha impulsado este avance. En muchos casos, las películas producidas por la técnica de pulverización catódica con magnetron superan a las producidas por otros procesos, y son capaces de ofrecer la misma funcionalidad que películas mucho más gruesas. Como resultado, esta técnica tiene un

impacto significativo en áreas como los recubrimientos resistentes al desgaste, de baja fricción, a la corrosión, decorativos y con propiedades ópticas o eléctricas específicas [14].

El método de magnetron sputtering comprende una técnica de deposición de películas, mediante la cual se crea plasma dentro de una cámara con densidad de gas apropiada en su interior, y a partir de dos electrodos conectados a corriente directa generan un campo eléctrico que ioniza la atmósfera. El plasma actúa como un conductor eléctrico y por esta razón su potencial permanece constante entre los dos electrodos.

La técnica denominada "pulverización catódica por magnetron" ha sido utilizada como método de recubrimiento desde alrededor de la década de 1970. Mucho antes de que se conociera realmente la física del proceso de pulverización, se le llamaba "pulverización catódica", "Kathodenzerstäubung" en alemán o "pulvérisation de cathodique" en francés. Se ha utilizado principalmente para estudios de superficie, como daño por radiación inducida por iones, análisis de superficie, limpieza de superficies, grabado por haz de iones, comportamiento de tubos de descarga de gas, tecnología de aceleradores de iones, desarrollo de instalaciones de vacío, problemas de primera pared en dispositivos de energía de fusión, investigación espacial, etc. Una de las primeras observaciones fue realizada por W. R. Grove (1852), quien utilizó un tubo de descarga de brillo que proporcionó una imagen cualitativa del proceso de pulverización.

No fue hasta que el proceso de pulverización en sí se combinó con campos magnéticos (de ahí la expresión "magnetron") para mejorar el "rendimiento de pulverización", que la técnica comenzó a ser utilizada en todo el mundo en un campo más amplio de aplicaciones industriales, como la deposición de películas delgadas sobre diversos materiales. Esto permite a los ingenieros de superficies de hoy en día ajustar las propiedades de la superficie deseada manteniendo las propiedades del material original en cuestión, una situación que durante mucho tiempo había sido el sueño de muchos ingenieros y científicos de superficies [15].

Los iones que provienen del plasma se mueven a través del cátodo y se aceleran dentro del halo de plasma bajo la diferencia de potencial de los electrodos, lo que causa pulverización y emisión de átomos neutros desde la superficie del cátodo. Los electrones del plasma se mueven hacia el ánodo y únicamente aquellos electrones que tienen la

energía suficiente para superar el gradiente de potencial ligeramente negativo del cátodo son recolectados.

También se puede describir la técnica de sputtering como la eyección física de átomos desde la superficie por el bombardeo de partículas de alta energía. Estas partículas pueden ser iones positivos, átomos neutros, neutrones, electrones y fotones. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones involucran el bombardeo del blanco (target) con iones.

Una vez los iones son generados y acelerados hacia el blanco de deposición, estos extraen átomos del blanco los cuales se dirigen hacia el sustrato formando una película delgada. En la figura 2 se muestra un esquema del método Sputtering y los elementos necesarios para la llevar a cabo la deposición de películas.

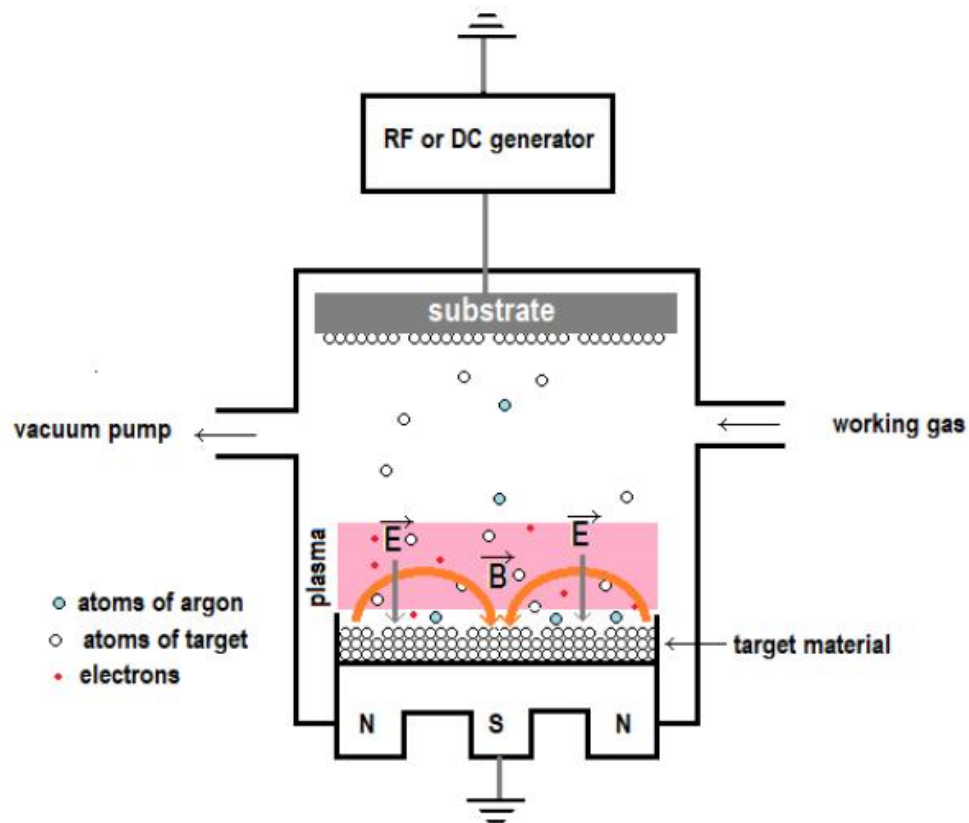


Figura 2. Esquema de Magnetrón Sputtering [16]

Las principales ventajas del proceso de pulverización catódica son: altas tasas de deposición, facilidad para pulverizar cualquier metal, aleación o compuesto, películas de

alta pureza, buena adhesión de las películas al sustrato, excelente cobertura, capacidad para recubrir sustratos sensibles al calor, facilidad de automatización y excelente uniformidad en sustratos de gran superficie.

Hasta la fecha, la aplicación más importante de la técnica de pulverización por magnetrón ha sido el recubrimiento de diferentes tipos de herramientas. Las propiedades beneficiosas que se buscan aquí son esencialmente la dureza, baja abrasión y fricción (es decir, el rendimiento tribológico) y una mayor resistencia a la corrosión y oxidación. La mayor aplicación en este campo es sin duda las herramientas de corte como taladros, molinos, cuchillos y otras herramientas con bordes afilados . El objetivo del recubrimiento es prolongar la vida útil de una herramienta de corte antes de que el borde se desgaste o se emboten. En este contexto, la técnica de pulverización por magnetrón es particularmente adecuada para bordes muy afilados, como los cuchillos quirúrgicos y tijeras de peluquería, porque en estos tipos de aplicaciones, la deposición debe llevarse a cabo de manera muy controlada para no destruir los bordes afilados por calor, re-sputtering o capas de deposición rugosas. Para tales aplicaciones, se ha demostrado que la pulverización por magnetrón es, con mucho, la mejor técnica de deposición de todos los métodos PVD disponibles.

Otros ejemplos en los que se pueden obtener topografías de superficie extremadamente suaves y sobresalientes mediante pulverización por magnetrón son las herramientas de moldeo por inyección y matrices donde se necesitan factores de rugosidad de superficie extremadamente bajos y sin defectos.

Otras áreas en las que se aplica el recubrimiento por pulverización por magnetrón a una escala industrial más grande son la perforación, formación, accionamientos mecánicos en todo tipo de motores, incluyendo especialmente la sección automotriz, máquinas de procesamiento textil y de alimentos.

2.3 Diseño de experimentos factorial fraccionado

La herramienta estadística o metodología matemática conocida como Diseño de Experimentos (DOE) tiene diversos usos en el diseño y desarrollo de procesos y productos. Esta herramienta se puede utilizar para una variedad de propósitos, tales como:

comparaciones de diseño, detección de variables y optimización, además para planificar y realizar experimentos, así como para analizar e interpretar los datos obtenidos de los estos. También se denomina una rama de la estadística aplicada que se utiliza para realizar estudios científicos de un proceso en el que se manipulan variables de entrada (X) para investigar sus efectos en la variable de respuesta o salida (Y) [17].

El diseño de experimentos factorial fraccionado es una técnica utilizada para estudiar el efecto de múltiples variables independientes en una respuesta o variable dependiente. Se utiliza cuando el número de combinaciones posibles de las variables independientes es demasiado grande para realizar todas las pruebas necesarias en un experimento completo de factorial completo. En un diseño factorial fraccionado, se selecciona un subconjunto de las combinaciones posibles de las variables independientes para incluir en el experimento. Esto se hace de manera sistemática utilizando técnicas como el diseño de Plackett-Burman, el diseño de Taguchi o el diseño de Fracción de 2^k . Estas técnicas permiten reducir el número de combinaciones sin perder información importante sobre los efectos principales y las interacciones de las variables.

La fracción del diseño se expresa generalmente como 2^{k-p} , donde k es el número de variables independientes y p es un valor entero que determina la fracción del diseño. Por ejemplo, un diseño de Fracción de 2^{4-1} significa que se selecciona una octava parte de las combinaciones posibles. El diseño factorial fraccionado permite ahorrar tiempo, recursos y costos al realizar experimentos, ya que solo se realizan una parte de las pruebas posibles. Sin embargo, también implica algunas limitaciones. Al reducir el número de combinaciones, se pierde la capacidad de estimar los efectos de algunas interacciones o variables de menor importancia. Además, el diseño asume que las interacciones de mayor orden son despreciables [18][19].

En general, se utiliza el diseño factoriales fraccionados porque solo un pequeño número de efectos principales e interacciones de menor orden son importantes para la variable de respuesta, mientras que las interacciones de orden superior no tienen un impacto significativo. De esta manera, los diseños factoriales fraccionados solo consideran los efectos principales e interacciones relevantes y se ignoran las interacciones menos importantes [17].

Por otro lado, El análisis de gráficas de Pareto es una técnica comúnmente utilizada en el diseño de experimentos factorial fraccionado para identificar los efectos más significativos de las variables independientes en la respuesta o variable dependiente. Estas gráficas proporcionan una visualización efectiva de la magnitud relativa de cada efecto y ayudan a priorizar las variables más importantes.

Para crear una gráfica de Pareto en el contexto del diseño factorial fraccionado, se siguen los siguientes pasos:

1. Calcular los efectos principales: Primero, se determinan los efectos principales para cada variable independiente. Estos efectos se obtienen utilizando técnicas estadísticas como el análisis de varianza (ANOVA) o el método de los mínimos cuadrados.
2. Ordenar los efectos en orden descendente: Una vez calculados los efectos principales, se ordenan en orden descendente según su magnitud. Esto permite identificar los efectos más significativos en primer lugar.
3. Crear un gráfico de barras: En el eje vertical del gráfico se representa la magnitud del efecto y en el eje horizontal se enumeran los efectos principales. Se traza una barra para cada efecto, cuya altura representa su magnitud relativa.

La gráfica de Pareto resultante proporciona una representación visual de los efectos más significativos y ayuda a identificar las variables independientes más influyentes en la variable dependiente. Esto permite centrar los esfuerzos en aquellas variables que tienen un impacto mayor en el resultado del experimento.

Este diseño de experimentos fue seleccionado de acuerdo a una revisión bibliográfica previa que demostraba una optimización importante de resultados con el método magnetron sputtering [18][20].

2.4 Estado del arte

En los últimos años se han venido depurando diferentes metodologías tendientes al diseño de materiales duros ultra-incompresibles de alto interés en aplicaciones industriales. Una metodología común de diseño es a partir de la combinación de metales de transición, como

Titano (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Zirconio (Zr), Tungsteno (W), Osmio (Os), Molibdeno (Mo), Renio (Re), entre otros; con elementos livianos y de pequeño radio atómico, como por ejemplo Nitrógeno (N), Boro (B), Carbón (C) y Oxígeno (O) [21]. Las combinaciones binarias y ternarias de los elementos mencionados han posibilitado el desarrollo de materiales con durezas superiores a los 40 GPa, como por ejemplo el ReB_2 (Diboruro de Renio), un boruro metálico refractario que no presenta reactividad química con aleaciones ferrosas como si lo presenta el Diamante o el BN [22]. Existen diversos reportes en la literatura sobre la síntesis de ReB_2 por medio de técnicas metalúrgicas a altas presiones y temperaturas (High-Pressure High-Temperature-HPHT)[23] [24] [25] no obstante, existen pocos reportes sobre la síntesis de ReB_2 por medio de técnicas de plasma a baja temperatura. Guang L. y otros, en 2011 [26] reportaron el crecimiento de multicapas de ReB_2/TaN utilizando Magnetron Sputtering no reactivo, los resultados de análisis por XRD mostraron la presencia de ReB_2 y TaN cristalino, de estructura hexagonal, la máxima dureza alcanzada con este sistema fue de 38.71 GPa y el máximo módulo elástico se reportó en 474.07 GPa. Chrzanowska J. y otros, en 2015 [13], reportaron el crecimiento de películas de ReB_2 por la técnica PLD (Pulsed Laser Deposition) y el efecto de los parámetros del proceso en dicho crecimiento. Latini y otros reportaron en 2008 [4] la preparación y caracterización de recubrimientos superduros de Diboruro de renio por la técnica PLD, los resultados muestran el crecimiento de una película delgada (~300nm) con una única fase cristalina presente de ReB_2 y con una alta dureza (~52GPa).

Los reportes sobre investigaciones teóricas del diboruro de renio, también son escasos. Zhou W. y otros [27] en 2007, reportaron un estudio sobre las propiedades electrónicas, dinámicas y termodinámicas de ReB_2 combinando técnicas teóricas de primeros principios con técnicas experimentales con dispersión de neutrones. Los resultados muestran una buena correlación con relación a los reportes experimentales de constantes elásticas de los cristales, módulos y dureza; los análisis de propiedades electrónicas y fonónicas indican que los fuertes enlaces covalentes de B-B y Re-B son la principal razón por la que el ReB_2 es súper incompresible y súper duro. Zhong M. [28] y otros en 2013, reportaron cálculos de primeros principios para investigar la estabilidad estructural, el esfuerzo elástico, las entalpías de formación y la dureza de diferentes diboruros metálicos (MB_2 , M=Tc, W, Re, Os). Se encontró que la entalpía de formación para todos los sistemas estudiados es negativa, denotando que son termodinámicamente estables y que pueden ser sintetizados

experimentalmente. Se encontró que la dureza teórica más alta predicha para estos sistemas la tiene el ReB_2 , lo cual está de acuerdo con los reportes experimentales, también el módulo de Young y la relación de Poisson calculados muestran que es potencialmente un material superduro. Maździarz M. y Mościcki T. [11], reportaron en 2016 un estudio de propiedades estructurales, mecánicas, ópticas y termodinámicas de 3 distintos polimorfos de ReB_2 diferentes a la fase hexagonal más conocida de este material, se encontró que la dureza de estos sistemas está por encima de 40GPa. Marin M. y otros [29], también en 2016, reportaron 3 nuevas fases hipotéticas de ReB_2 utilizando técnicas de DFT, calcularon las constantes elásticas para estas fases y la anisotropía elástica, además utilizaron modelos semi-empíricos para hacer estimaciones de dureza de las fases reportadas, encontrando que dos de las 3 fases, son de alta dureza.

Teniendo en cuenta lo anterior, durante el desarrollo de esta propuesta se pretende estudiar la influencia de la co-deposición del Ti con ReB_2 con la idea de pasivar fenómenos de desestabilización química que llevan a la delaminación, corrosión u oxidación del material que se han venido reportando en los intentos de obtener el material en película delgada. No se encontraron reportes hasta el momento de que esto haya sido probado, solo la referencia de Pascal Bliem en el 2018 [30], en donde la co-deposición del ReB_2 con Al tuvo un efecto minimizador de los inconvenientes anteriormente mencionados.

CAPÍTULO III. Detalles experimentales

En este capítulo, una primera parte será dedicada a la ejecución del diseño experimental elegido para llevar a cabo un número de experimentos convenientes que permitiera evaluar la influencia de los cambios en los parámetros más significativos involucrados en el proceso de deposición de películas de ReB_2 .

Una segunda parte se referirá al protocolo seguido de acuerdo con la definición de una matriz experimental y a la técnica de deposición de películas delgadas usada para esta investigación.

Por último, se hablará de los detalles de la fabricación de los recubrimientos como la preparación de sustratos, configuración de parámetros en el equipo, deposición de capas de acople para la obtención final del recubrimiento de ReB_2 y del almacenamiento de las muestras obtenidas. Todos los procedimientos experimentales aquí descritos fueron hechos en la Universidad EAFIT sede Medellín, Colombia.

3.1 Propuesta de diseño de experimentos

Para la ejecución de los objetivos se propuso un diseño de experimentos que tuviera en cuenta los parámetros de fabricación que, de acuerdo con la revisión de la literatura, influyen en las propiedades mecánicas que se buscan estudiar en los recubrimientos de ReB_2 :Ti. En el diseño de experimentos, estos parámetros pueden ser tomados como entradas (también llamados factores) a diferentes niveles, mientras que, las propiedades físicas a evaluar serán las salidas. El diseño de experimentos que se consideró para la ejecución de esta investigación es de tipo factorial fraccionado 2^{k-1} . Como ya se ha visto en el Capítulo I: Fundamentos teóricos, este tipo de diseño es óptimo para experimentos que involucran varios factores o entradas y se requiere una estrategia que permita reducir de manera significativa el número de corridas experimentales sin perder información valiosa, esto se hace mediante la jerarquización de los efectos, es decir, la definición de qué efectos son más importantes que otros de manera que puedan analizarse cuantitativamente.

En cuanto a las salidas, estas se consideran como las propiedades del material que se verán afectadas por la variación de parámetros de manera simultánea o en combinación estratégica. Evaluar el efecto de las entradas de manera individual incrementa de manera

considerable el número de experimentos a desarrollar, lo cual se vuelve impráctico. De ahí la importancia de la elección de un adecuado diseño de experimentos.

En este orden de ideas, las salidas del diseño experimental representan los dos parámetros físicos más importantes cuantificables, que constituyen la formulación de la pregunta de investigación, es decir, la dureza del recubrimiento y la estabilidad química representada en proporción de óxidos de renio.

Para la fabricación de películas delgadas de ReB_2 en co-deposición con titanio, y en general, para la fabricación de películas mediante la técnica magnetrón sputtering, se deben tener en cuenta varios parámetros físicos. La siguiente tabla menciona todas las variables necesarias para la obtención de recubrimientos mediante la técnica mencionada.

Tabla 1. Parámetros para la fabricación de recubrimientos usando la técnica magnetrón sputtering.

Variables físicas del experimento		
Condiciones generales del experimento	Sustratos	Disco de acero H13, Lamina de acero inoxidable 304, Sustratos de oblea de silicio pulido
	Presión de vacío base	8.6 e-6 torr
	Velocidad de rotación de sustratos	80 rpm
	Voltaje Bias	-100 V
	Distancia Blanco-Sustrato	160 mm
Intercapas de Ti/TiN (DC)	Número de Intercapas	12
	Espesor de Monocapa	25 nm
	Potencia de Target de Titanio	200 W
	Flujo de Ar/N para crecimiento de TiN	50/1.4 sccm
	Temperatura de sustrato	100 °C
	Presión de Ar	5 e-6 torr
	Tiempo de deposición por monocapa	4 min
Recubrimientos de ReB_2:Ti (RF)	Presión de Ar	3 e -6 torr
	Potencia de blanco de Titanio	Parámetro variable
	Potencia de blanco de ReB_2	Parámetro variable
	Temperatura de sustrato	100 °C
	Flujo de Ar	40 sccm
	Voltaje Bias	Parámetro variable
	Tiempo de deposición y co-deposición ReB_2 y Ti	Parámetro variable

Los parámetros anteriores fueron definidos de acuerdo con información adquirida durante la revisión de literatura y revisión de trabajos previos ejecutados en el laboratorio. Los parámetros se mantienen constantes durante todos los ensayos a excepción de los que están etiquetados como "Parámetro variable".

En este caso, de todo el conjunto de parámetros expuestos, se identificaron las cuatro variables o entradas para fabricación de recubrimientos que más influyen sobre la dureza del recubrimiento y su estabilidad química sobre sustratos de acero, éstas son las variables que están por determinar y representan una incógnita a resolver dentro del proceso experimental. A continuación, se hace una breve descripción de cada una:

Potencia aplicada a blanco de ReB₂: Etiquetada durante la propuesta de diseño de experimento como **entrada A**. Este parámetro indica la proporción de moléculas de ReB₂ para cada una de las muestras.

Potencia aplicada a blanco de Ti: Etiquetada durante la propuesta de diseño de experimento como **entrada B**. La variación de este parámetro indica la proporción de titanio añadido al recubrimiento y su influencia en las propiedades mecánicas y de adherencia de las películas de ReB₂ sobre los sustratos de acero.

Tiempo de deposición: Etiquetado durante la propuesta de diseño de experimento como **entrada C**. Este parámetro influye en el espesor del recubrimiento a obtener. La proporción es directa, entre más tiempo se deje el sustrato en exposición del halo de plasma de ReB₂ y Ti, se espera que mayor densidad de partículas sean depositadas sobre la superficie de la muestra y, por ende, mayor espesor de recubrimiento.

Voltaje Bias: Etiquetada durante la propuesta de diseño de experimento como **entrada D**. También conocido como voltaje de polarización, su uso en procesos de deposición de materiales asistidos por plasma puede influir en propiedades como la adherencia, dureza y resistividad eléctrica de las muestras [24].

Una vez definidas las entradas del diseño de experimentos, se definen los valores o niveles de cada una de ellas: un valor máximo y un mínimo. La etiqueta para estos niveles será (1) y (-1) respectivamente, como lo muestra la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros variables del diseño de experimentos

Etiqueta	Parámetros variables	Nivel	
		Máximo(1)	Mínimo(-1)
A	Potencia ReB ₂ [W]	100	50
B	Potencia Ti [W]	60	30
C	Voltaje Bias [V]	-100	-200
D	Tiempo [min]	120	60

La elección de los valores máximos y mínimos no fue de manera arbitraria, se eligió un rango de acuerdo con la revisión de literatura previa y las características de los equipos a disposición en el laboratorio de Física Aplicada. Una vez hecho esto, se procede a construir la matriz de experimentación definitiva.

Tabla 3. Matriz experimental-Diseño de experimentos factorial fraccionado 2^{k-1}

Número de experimentos	A	C	D	B
1	-1	-1	-1	1
2	-1	-1	1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	-1	1	1	1
5	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	-1
8	1	1	1	1
9	0	0	0	0

Nótese que el diseño de experimentos 2^{k-1} arroja 8 repeticiones puesto que el número de factores para tener en cuenta es 4. Sin embargo, se propone un noveno experimento para considerar el caso en el que todos los factores toman un valor medio entre el nivel mínimo y máximo, es decir, se le asigna a la **entrada A** un valor de 75 W, a la **entrada B** un valor de 45 W, a la **entrada C** un valor de -150 V y a la **entrada D** un valor de 90 min. La siguiente tabla muestra la matriz de experimentación definitiva y la etiqueta de identificación para cada corrida experimental.

Tabla 4. Matriz de experimentos definitiva.

ETIQUETA	Potencia ReB₂ [W] - A	Voltaje Bias [V] - C	Tiempo [min] - D	Potencia Ti [W] - B
1N19	50	-200	60	60
2N19	50	-200	120	30
3N19	50	-100	60	30
4N19	50	-100	120	60
5N19	100	-200	60	60
6N19	100	-200	120	30
7N19	100	-100	60	30
8N19	100	-100	120	60
9N19	75	-150	90	45

Una vez establecidos los parámetros variables y constantes para la fabricación de los recubrimientos en 9 experimentos diferentes, se eligió el orden de ejecución de experimentos usando una función de distribución al azar de los componentes de un vector en Python que representaban la lista de los 9 experimentos a realizar. Así, el orden de ejecución de los experimentos fue el siguiente: 4N19,1N19,8N19,2N19,3N19,6N19,5N19,7N19,9N19.

Cabe aclarar que para cada experimento se depositaron los recubrimientos en 3 sustratos: Sobre acero H13, sobre laminilla de acero inoxidable y sobre sustrato de silicio. Es decir, por cada corrida experimentales se obtenían 3 recubrimientos exactamente iguales pero depositados en diferente sustrato.

3.2 Sistema Magnetron Sputtering del Laboratorio de Física Aplicada

El laboratorio de Física Aplicada de la Universidad EAFIT tiene a su disposición el equipo para la fabricación de recubrimientos mediante la técnica magnetron sputtering INTERCOVAMEX H2 con posibilidad de ensamble para tres blancos de 2 pulgadas de diámetro cada uno: dos están conectados a fuentes RF y uno conectado a fuente DC. Las fuentes RF tienen control manual y automático de carga reactiva. La plataforma porta-

sustratos es giratoria con velocidad máxima de 88 rpm y tiene opción de calentamiento mediante horno de resistencias de tungsteno con controlador de temperatura hasta 400°C. La cámara de vacío está adecuada para la introducción de gases de argón, nitrógeno y oxígeno de manera controlada mediante un flujómetro y medidores de presión Pirani y de cátodo frío. El sistema para vacío del equipo se compone de una bomba mecánica conectada en serie con una bomba turbo molecular. Después de dos horas de funcionamiento, es posible lograr un vacío del orden de 10^{-6} Torr. Un sistema de refrigeración tipo *chiller* se encarga del enfriamiento de los magnetrones.

Además, se cuenta con dos fuentes DC, la primera, con un voltaje máximo de 7kV, usada para limpieza iónica de sustratos antes de cada deposición y la segunda con voltaje máximo de 300 V usada para suministro de voltaje Bias.

La figura 3 muestra el equipo magnetron sputtering y sus equipos complementarios.

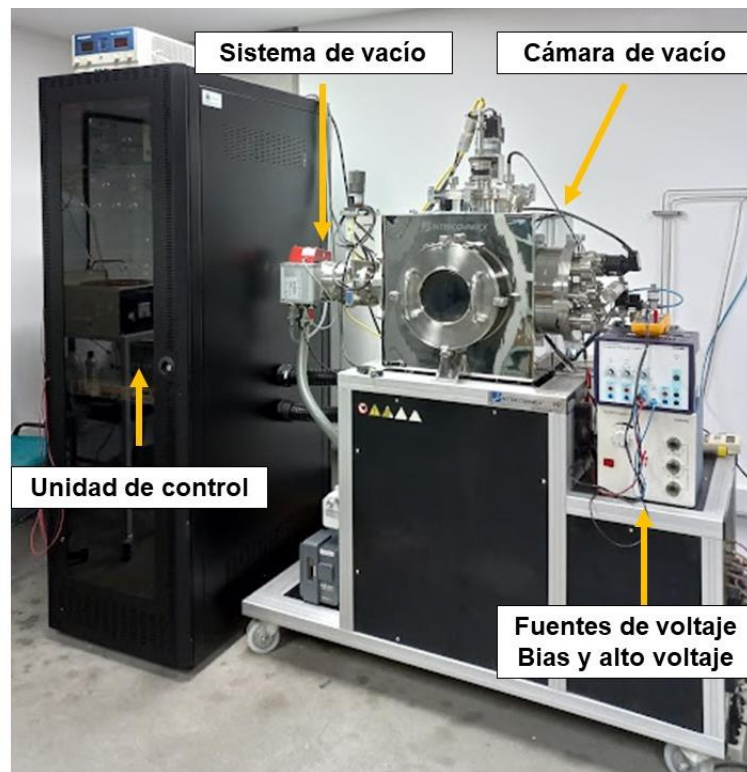


Figura 3. Magnetron Sputtering del Laboratorio de Física Aplicada-Universidad EAFIT
La parte interna de la cámara de vacío y la disposición de sus componentes se muestran en el siguiente esquema:

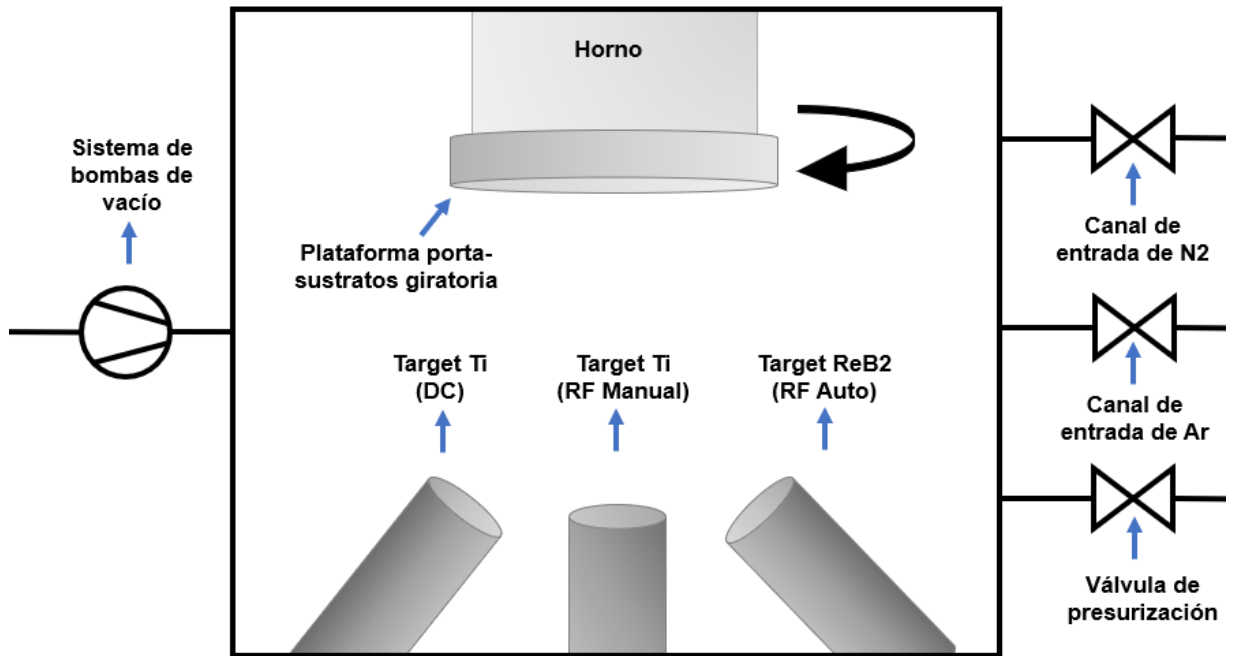


Figura 4. Esquema de vista frontal interna de la cámara de vacío.

3.3 Procedimiento para la fabricación de los recubrimientos

3.3.1 Preparación de sustratos y blancos

Los sustratos elegidos para las deposiciones y sus dimensiones se presentan a continuación:

Tabla 5. Sustratos y dimensiones.

SUSTRATO	DIMENSIONES
DISCO DE ACERO H13	Diámetro: 1.5 cm Espesor: 2 mm
OBLEA DE SILICIO	Área: ~2 cm ²
LÁMINA DE ACERO INOXIDABLE	Largo: 2cm Ancho: 1cm Espesor: 0.1mm

Los discos de acero fueron previamente pulidos con papel abrasivo de diferente tamaño de grano desde #100 hasta #2000, posteriormente fueron pulidos con paño y polvo de alúmina de tamaño de grano de 1 μm , para lograr un acabado tipo espejo. Ambos procedimientos fueron hechos con lubricación con agua desionizada en máquina pulidora. Además, todos los sustratos fueron sometidos a baño en ultrasonido por 15 minutos en alcohol isopropílico y fueron posteriormente secados con nitrógeno gaseoso.

Una vez limpios todos los sustratos, se procede a montarlos sobre el porta muestras sujetado con pinzas. Sobre los sustratos de silicio se hace una marca con marcador de tinta indeleble con el fin de facilitar caracterizaciones de espesor de las películas obtenidas, pues esta marca actúa como una máscara sobre el recubrimiento. La disposición de los sustratos en la plataforma porta-sustratos para ingresar a la cámara de vacío se muestra en la figura:

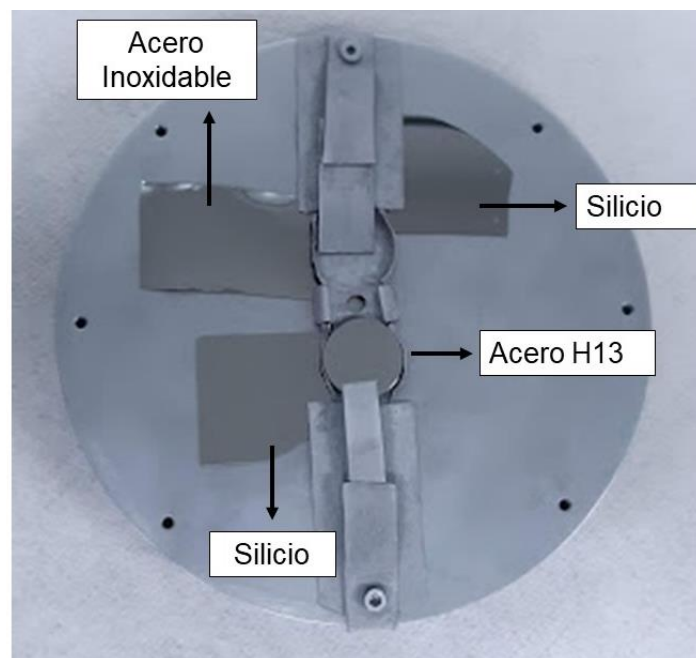


Figura 5. Montaje de sustratos en plataforma porta-sustratos.

Cabe aclarar que la razón por la cual se tomó el acero H13 como sustrato para los experimentos, es porque esta aleación es ampliamente usada en la industria de trabajo en caliente, para la fabricación y mecanizado de herramientas y la extrusión de aluminio.

El sustrato de silicio fue usado en los experimentos para facilitar algunas caracterizaciones posteriores a la fabricación de las muestras. La barra de acero de la cual se tomaron los sustratos fue previamente sometida a un tratamiento térmico. Las especificaciones técnicas de este material se encuentra en detalle en su ficha técnica [31].

La laminilla de acero inoxidable, resultaba útil para evaluar también el comportamiento del recubrimiento sobre un sustrato de acero con composición diferente al acero H13.

3.3.2 Bicapas de acople Ti/TiN

Con el fin de aliviar el estrés residual que producen las capas de ReB_2 en los sustratos de acero, situación que fue evidenciada en un trabajo previo y corroborado según la revisión de literatura [32][33], lo cual afecta la calidad de adhesión de los recubrimientos; se depositaron 12 bicapas de titanio y nitruro de titanio Ti/TiN con un espesor aproximado de 59 nm por bicapa mediante la misma técnica de magnetrón sputtering no reactivo con atmósfera de argón para el crecimiento de monocapa de Ti y mezcla de argón y nitrógeno para tener una atmósfera reactiva en el crecimiento de monocapa de TiN.

El recubrimiento de ReB_2 :Ti constituye la capa final de todo el sistema y es en sí el objeto de estudio de esta investigación. Los parámetros de crecimiento más significativos como la potencia de blancos, tiempo de deposición y voltaje bias se incluyeron en el diseño de experimentos como los parámetros a variar en 2 niveles, cómo se explicó en la sección 2.1.

La siguiente figura representa el esquema del sistema completo de capas y recubrimientos que se fabricaron.

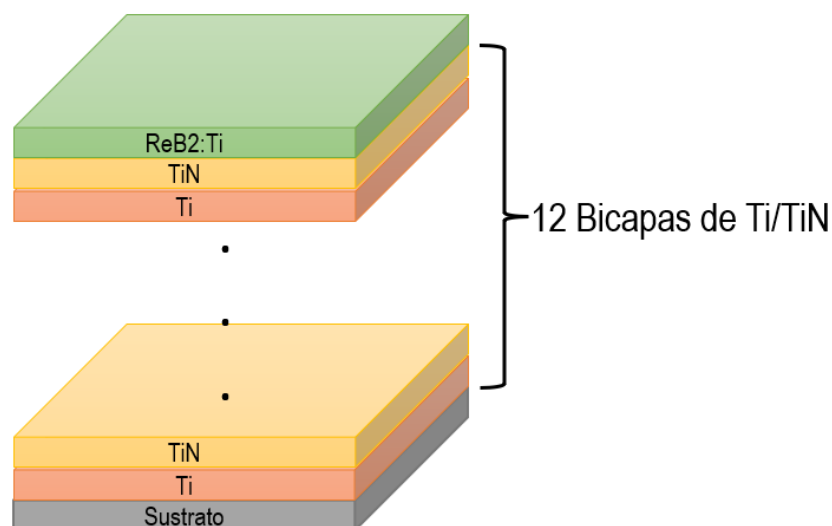


Figura 6. Esquema del sistema de películas crecidas sobre el sustrato.

Posterior a la fabricación de las 12 bicapas de acople de Ti/TiN, se depositó el recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ *in situ* usando la técnica de magnetrón sputtering. Los parámetros de fabricación de estos revestimientos se muestran en la tabla 6. Los valores usados para los parámetros A, B, C y D, en el desarrollo de esta fase experimental, se presentaron en la sección 3.1 Propuesta de diseño de experimentos.

Tabla 6. Matriz experimental definitiva. A,B,C y D son los parámetros para variar durante cada corrida experimental.

Parámetro	Ti	TiN	ReB2 (Auto)	Ti (Manual)
Vacío (Torr)	7.8×10^{-6}			
Presión (Torr)	6×10^{-3}			
Potencia RF (W)	200		A	B
Flujo de gas Ar (sccm)	50	50	40	40
Flujo de gas N_2 (sccm)	0	1.4	0	0
Tiempo (min)	4 (~25nm)	4 (~25nm)	D	
Voltaje Bias DC (V)	-100V		C	
Temperatura del sustrato (°C)	100			
Rotación (rpm)	80			
Distancia sustrato-blanco (mm)	160mm			

Recuérdese que, de acuerdo con el diseño de experimentos presentado en la sección anterior, A puede tomar valores de 50 V, 100 V y 75 V; B puede tomar valores de 30 V, 60 V y 45 V; C puede tomar valores de -100V, -200V, -150V y, por último, D puede tomar valores de 60 min, 120 min y 90 min.

3.3.3 Almacenamiento de muestras

Después de cada fabricación de recubrimiento, todas las muestras fueron almacenadas de manera individual en bolsas resellables y puestas en un desecador con gel de sílice. Cuando se transportaron las muestras hasta las instalaciones de la Universidad de Limoges, en Francia, para caracterizaciones, se guardaron en vacío en bolsas plásticas resellables. Al llegar al laboratorio de la universidad, se pusieron todas las muestras en desecador al vacío mediante bomba mecánica para evitar el deterioro prematuro de las películas obtenidas.

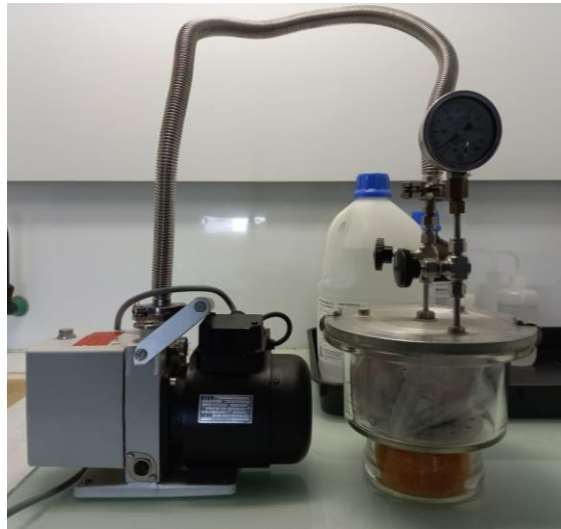


Figura 7. Almacenamiento de muestras en vacío dentro desecador con gel de sílice.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se abordarán los resultados de todas las técnicas de caracterización usadas para analizar las propiedades morfológicas, composicionales, estructurales y mecánicas que son de interés en esta investigación. Primero se presentan los resultados de la evaluación de la apariencia superficial de las muestras inmediatamente después de ser retiradas de la cámara de vacío y posteriormente se muestran los resultados del seguimiento que se les hizo a las mismas durante 60 días. Cabe aclarar, que, para cada caracterización, las muestras fueron sacadas del desecador al vacío y una vez finalizado el ensayo, se ingresaban de nuevo al desecador para minimizar el deterioro por la exposición al medio ambiente.

Luego, se reportan los resultados de las caracterizaciones realizadas mediante AFM que permitirán evaluar propiedades de las muestras obtenidas como el espesor, rugosidad, tamaño de grano y visualización de morfología superficial.

Más adelante, se presentan las caracterizaciones mediante DRX, en las que se evidencia la existencia de fases cristalinas en el material, mientras que las caracterizaciones mediante XPS y EDS muestran información sobre la composición química de las muestras.

Además, se analizan las micrografías obtenidas por las técnicas SEM y TEM con las cuales se estudia la morfología superficial de las películas y, de manera más detallada, el área transversal de una de ellas.

Finalmente se dedicará una sección para analizar las propiedades mecánicas de interés en esta investigación, es decir, nano dureza mediante ensayos de Nanoindentación.

4.1 Análisis Cualitativo

Tal como se indicó en la propuesta de diseño experimental, se obtuvieron 9 recubrimientos de ReB_2 en co-deposición con titanio y con intercapas de acople de Ti/TiN. En términos generales, los recubrimientos tenían aspecto de deposición homogénea pues todas presentaban acabo metálico y adherencia al sustrato inmediatamente después de sacarlas de la cámara de vacío, como se puede ver en la figura siguiente.

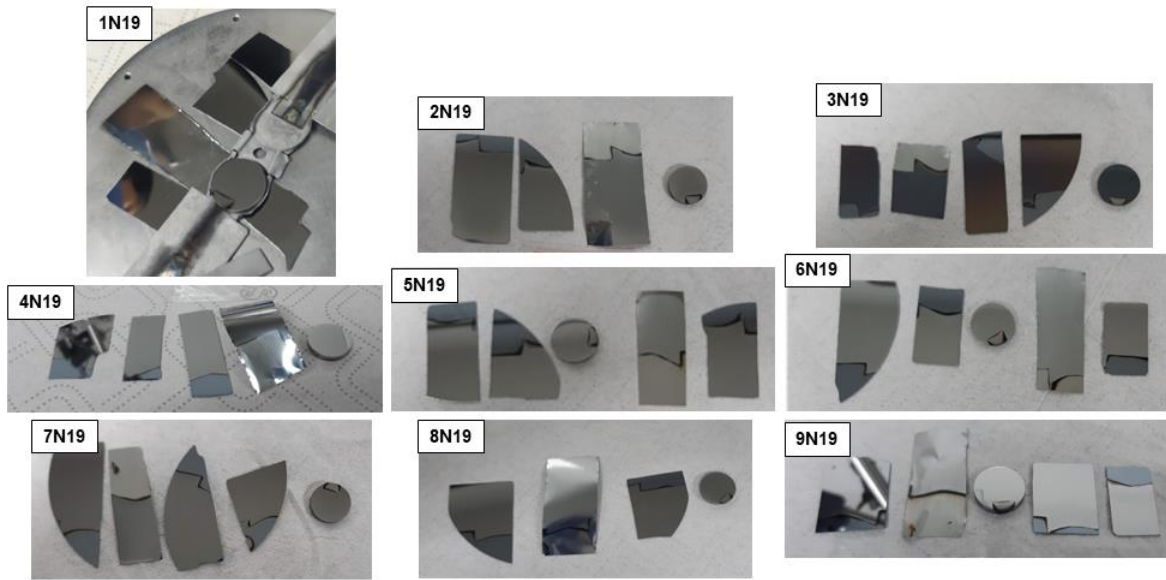


Figura 8. Fotografías de muestras obtenidas de acuerdo con los 9 experimentos propuestos. Fotografía tomada inmediatamente después de sacar muestras de la cámara de vacío.

Al cabo de 60 días, algunas de las muestras mostraron coloraciones oscuras, manchas, opacidad, zonas de desprendimiento y puntos de corrosión. Esto puede deberse a la paulatina degradación del material sobre el sustrato o la formación de óxidos en la superficie de los recubrimientos. En las imágenes siguientes se puede apreciar lo anteriormente descrito:

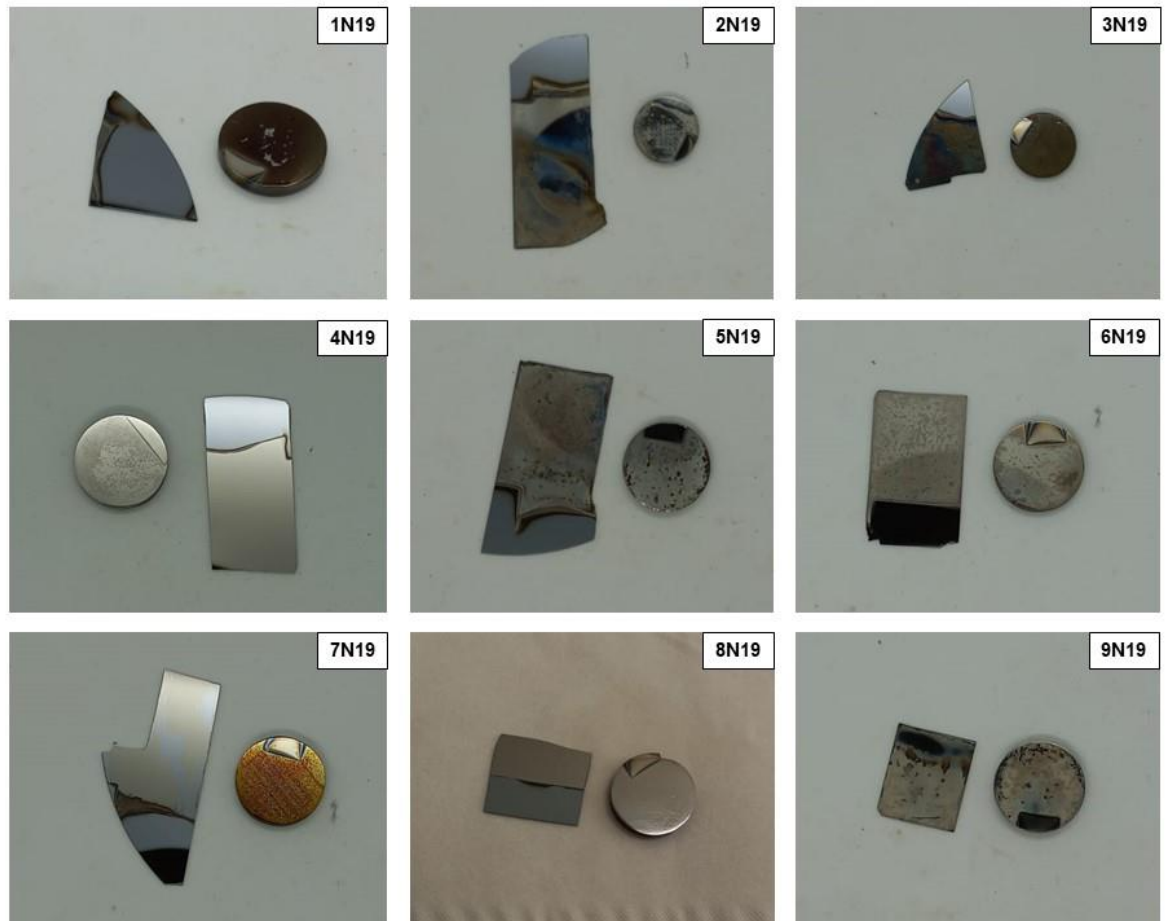


Figura 9. Fotografías ópticas de muestras después de 60 días fuera de la cámara de vacío.

Obsérvese que, por ejemplo, para la muestra 7N19 fabricada en sustrato de acero H13, ésta presenta una coloración amarilla, típica de películas de TiN, y manchas de óxido. Esto quiere decir que el recubrimiento de ReB₂ ha desaparecido por completo dejando al descubierto la última capa de TiN del sistema de acople.

A continuación, se presenta el análisis cuantitativo de las propiedades físicas, estructurales, composicionales y mecánicas, de acuerdo con lo planteado en los objetivos de esta investigación.

4.2 Análisis de morfología

4.2.1 Mediciones mediante AFM

4.2.1.1 Espesor

El espesor total de los recubrimientos obtenidos se evaluó mediante el uso de microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Para este fin, fue necesario fabricar una máscara de tinta indeleble sobre uno de los sustratos de silicio a depositar. Posterior a la deposición de los recubrimientos se retiró la máscara con isopropanol en ultrasonido durante 5 minutos y se secó con nitrógeno. La figura 10 muestra el perfil obtenido mediante AFM en la medición del grosor del escalón entre sustrato- recubrimiento mediante la máscara.

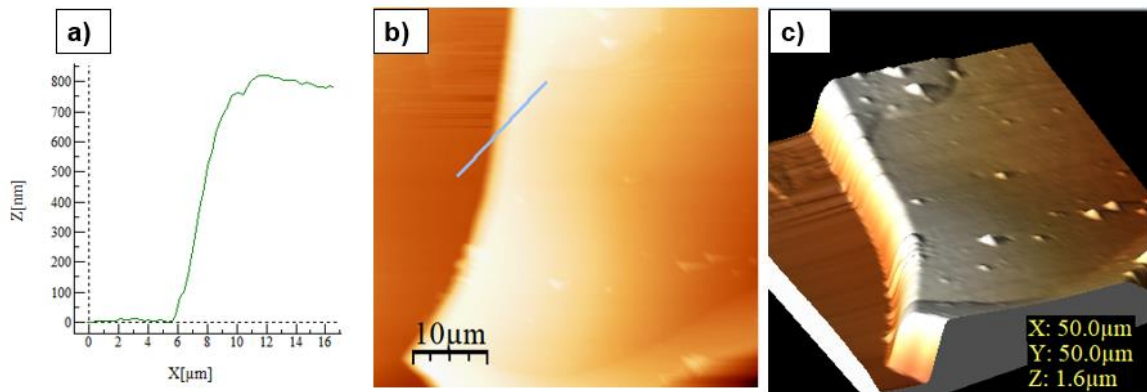


Figura 10. Medición de espesor mediante AFM de muestra 5N19 sobre sustrato de silicio con máscara. (a) Perfil del escalón. (b) Imagen en área de $50 \times 50 \mu\text{m}$ (c) Reconstrucción 3D del perfil.

La tabla a continuación muestra la estimación de espesor de todo el sistema de recubrimientos $(\text{Ti}/\text{TiN})_{12}/\text{ReB}_2:\text{Ti}$, la tabla incluye, nuevamente, los parámetros con los que fueron crecidos cada una de las 9 muestras obtenidas.

Tabla 7. Espesor total de cada muestra con visualización de parámetros de fabricación de los recubrimientos sobre sustratos de acero H13, silicio y acero inoxidable.

Muestra	PotenciaReB2 [W] - A	Bias voltage[V] - C	Tiempo [min] - D	PotenciaTi [W] - B	Espesor total [nm]
1N19	50	-200	60	60	771,8±36
2N19	50	-200	120	30	1209,0±100
3N19	50	-100	60	30	1250,0±70
4N19	50	-100	120	60	720,7±30
5N19	100	-200	60	60	775,8±50
6N19	100	-200	120	30	936,0±50
7N19	100	-100	60	30	956,2±20
8N19	100	-100	120	60	1024,0±60
9N19	75	-150	90	45	884,3±30

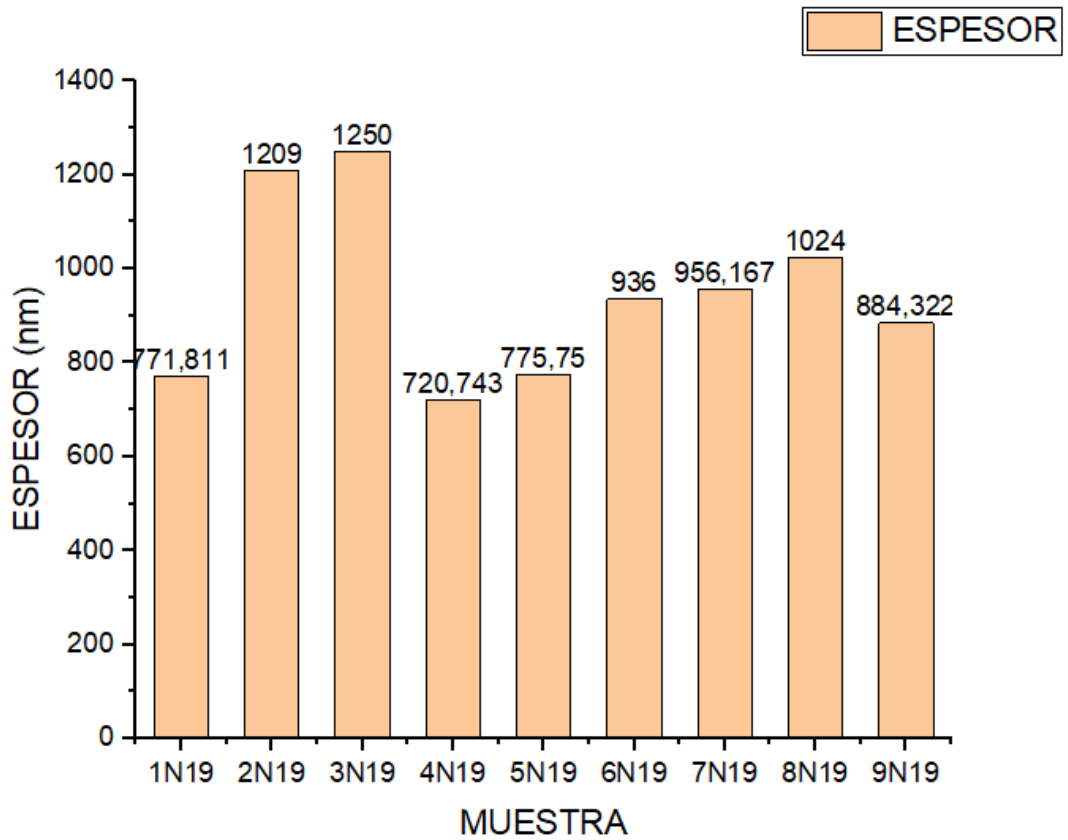


Figura 11. Gráfico de barras del espesor de las muestras.

Se sabe que el espesor de un recubrimiento está directamente relacionado con el tiempo de deposición, pues a mayor tiempo de exposición del sustrato al halo de plasma, más partículas se depositaran sobre él, aumentando el espesor de la película en formación. Sin embargo, esto no fue concluyente para estos experimentos, pues se esperaba que para las películas con tiempos de deposición de 120 minutos fueran significativamente más gruesas que aquellas depositadas durante 60 minutos, esto se explica con el hecho de que los demás parámetros considerados en el diseño de experimentos (Potencia de target de ReB_2 , potencia de target de Ti y Voltaje bias) influyen también de manera significativa y tal vez no lineal en el espesor de la muestra.

Para la estimación del espesor del recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ se hizo un estudio mediante la técnica FIB-SEM en corte transversal de la muestra, el cual se presenta más adelante.

4.2.1.2 Morfología de grano

Se estudió la morfología de grano superficial usando la técnica AFM de las 9 muestras obtenidas. La figura 12 muestra la vista superior con barrido de área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ de los recubrimientos depositados en sustratos de silicio.

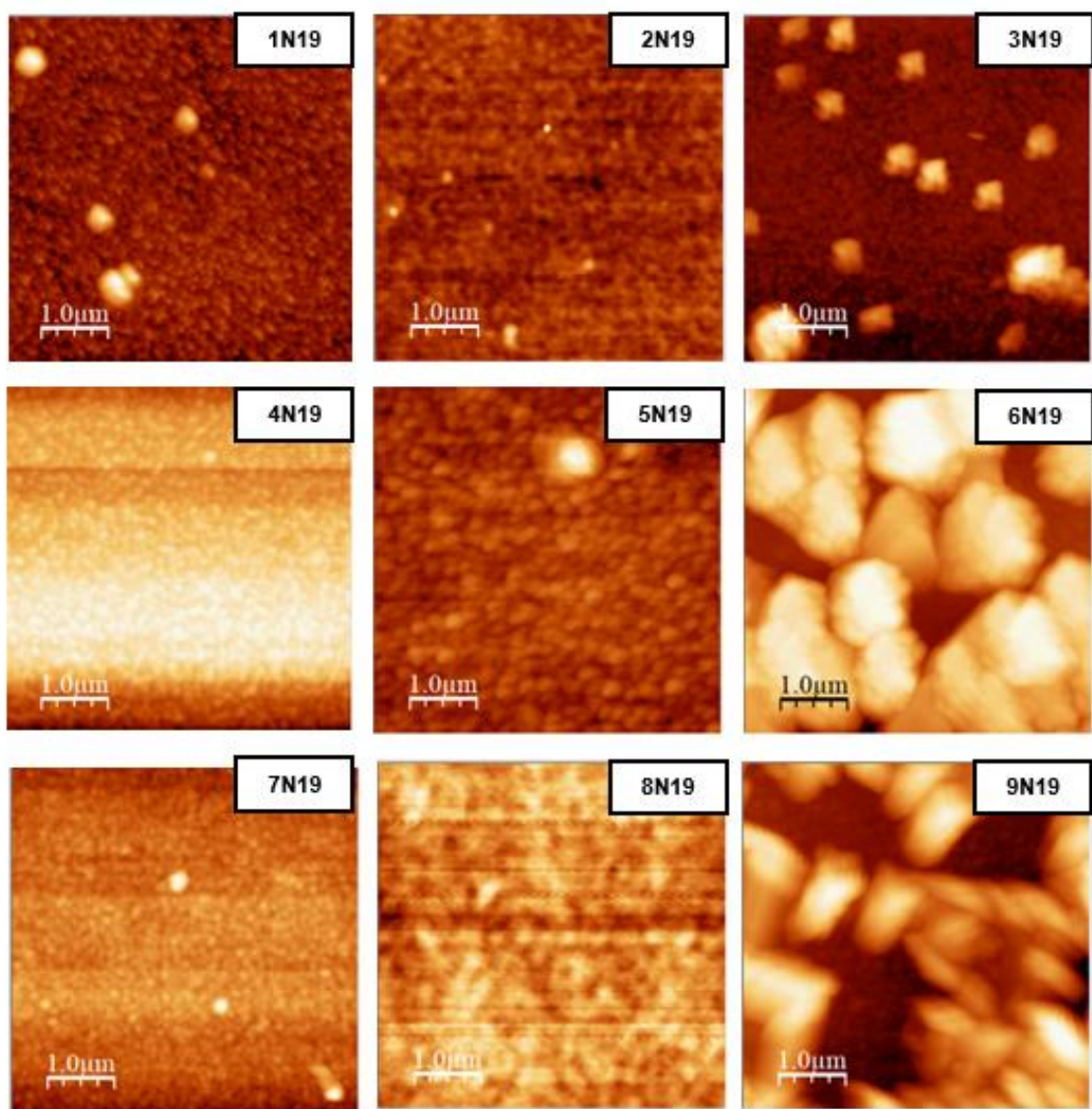


Figura 12. Micrografía AFM de las muestras obtenidas sobre sustratos de silicio en área de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Obsérvese que la morfología de grano permanece homogénea en la superficie de todas las muestras, sin embargo, el tamaño de grano sí presenta variaciones ya que en muestras

como la 3N19, 6N19 y 9N19 algunos granos se aglomeraron para formar partículas más grandes. En contraste, en las muestras como la 2N19 y la 8N19 pareciera no haber una definición clara de límite de grano, pero si una alta densificación de partículas con pocas porosidades. En las muestras 1N19, 4N19, 5N19 y 7N19, se evidencia una microestructura de grano fino, típico de los recubrimientos fabricados por magnetron sputtering por las altas energías de expulsión de los átomos y/o iones que genera la técnica, a comparación de otras técnicas como la evaporación. Esto permite que la energía de bombardeo conduzca a una mayor adherencia y empaquetamiento más denso de las películas depositadas [15].

Para tener una idea aproximada del tamaño de grano de las películas, si hicieron mediciones usando el software Image J [34] de los diámetros de los granos y se procedió a elaborar los histogramas mostrados en la figura 13. De acuerdo con esto, se estima que los granos formados tienen tamaños entre 80 y 100 nm. Solo fue posible medir tamaño de grano en las películas 5N19, 7N19 y 9N19 mediante este software por la limitación en la identificación de borde de grano en el resto de las micrografías.

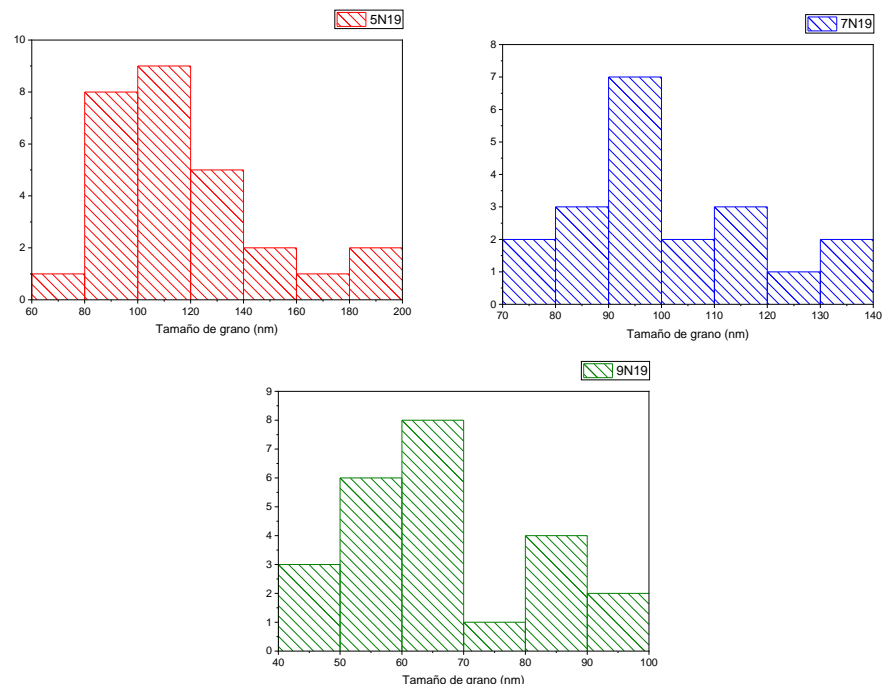


Figura 13. Histogramas de distribución de las mediciones de tamaño de grano de muestras 5N19, 7N19 Y 9N19.

4.2.1.2 Rugosidad

La técnica de microscopía AFM permite, además, hacer cálculos de la rugosidad superficial de las películas delgadas obtenidas cuando se hace un tratamiento de datos de la altura de las crestas y valles de la superficie que fueron detectados por la sonda.

Con la herramienta WSxM [35], software especializado para análisis de imágenes de AFM, se obtuvieron las siguientes estimaciones de rugosidad promedio:

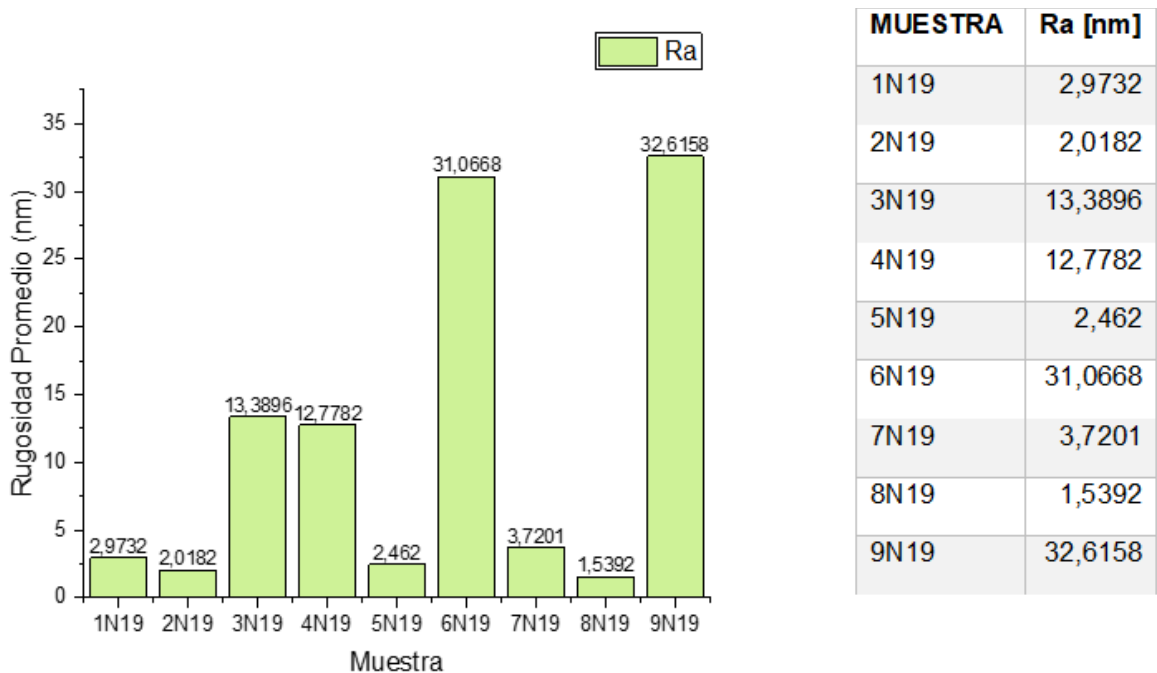


Figura 14. Rugosidad promedio de las muestras.

Este análisis se evaluó en las imágenes AFM de dimensiones 5µm x 5µm, mostradas en la sección anterior.

Para tener una mejor idea sobre el contraste entre las morfologías de las muestras entre sí, se hizo una reconstrucción 3D usando también el software WSxM (ver figura 15), mencionado anteriormente. Nótese que las rugosidades más altas fueron las de las muestras 6N19 y 9N19, lo cual es de esperarse, pues de acuerdo con la figura 12, son las películas en las que se aprecia una densidad de tamaño de grano menos uniforme al haber

presencia de grandes aglomeraciones de partículas en comparación con las otras 7 muestras, en donde la morfología de superficie es más uniforme.

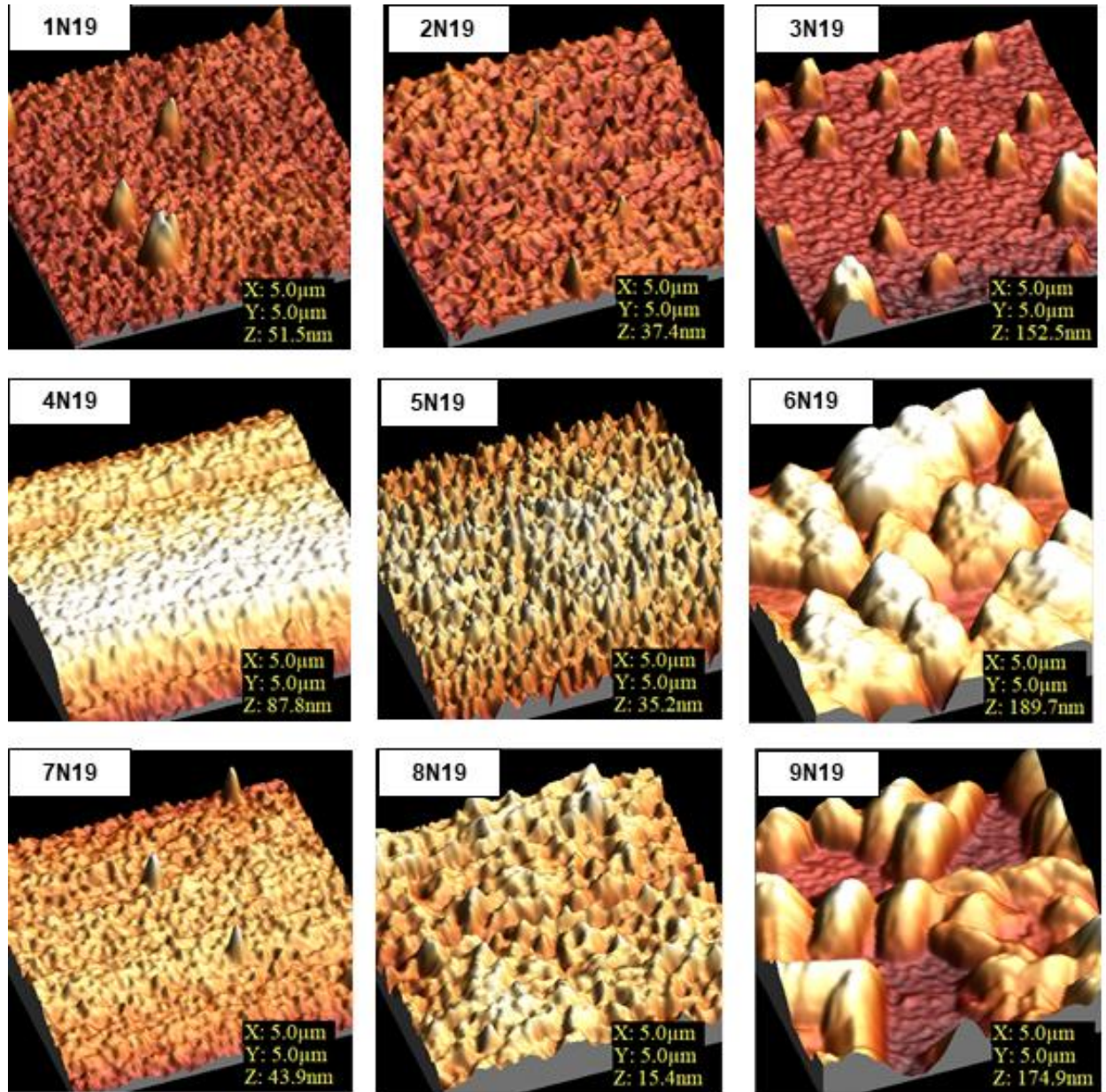


Figura 15.Reconstrucción 3D de las micrografías AFM.

Es importante señalar que ninguna de las propiedades analizadas en esta sección mostró tener correlación con la variación de parámetros escogidos en el diseño de experimentos.

4.2.2 Análisis mediante FIB-SEM y TEM

Para entender la formación de cada una de las capas que compone el sistema completo de los recubrimientos sobre los sustratos, se hicieron micrografías FIB-SEM y TEM de alta resolución en la sección transversal de la muestra 8N19, ya que fue el recubrimiento que presentó menor deterioro después de 90 días fuera de la cámara de vacío, momento en el que se hizo la caracterización. Mediante la combinación de las capacidades de imagen de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la modificación de materiales por haz de iones enfocados (FIB) se fabricó una lamela del material de estudio mediante fresado sobre sustrato de cobre.

A continuación, se muestran las micrografías SEM y TEM, obtenidas a diferentes aumentos, en dónde se aprecia cada una de las interfaces del sistema sustrato/ $(\text{Ti/TiN})_{12}/\text{ReB}_2\text{:Ti}$.

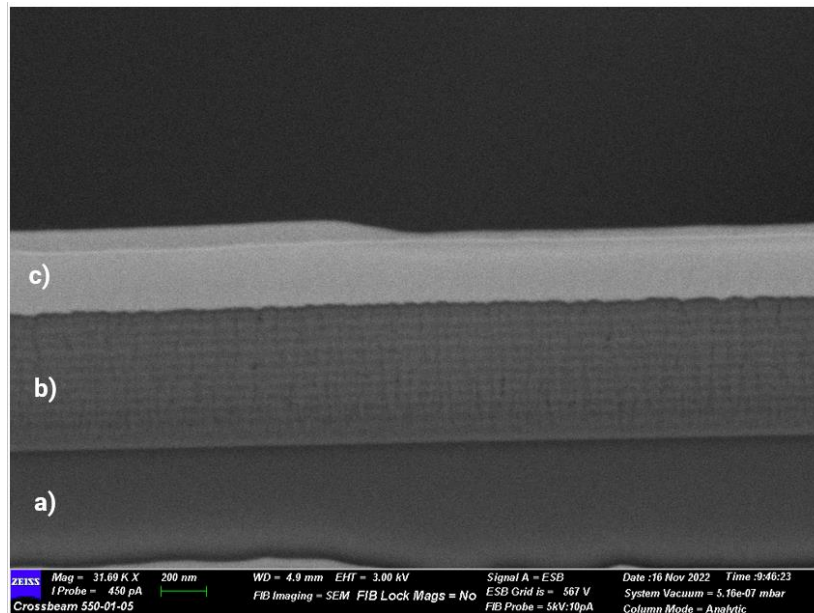


Figura 16. Micrografía SEM en área transversal de muestra 8N19.

Teniendo en cuenta que la micrografía SEM de la figura 16 es generada a partir de la señal de electrones retrodispersados, es posible observar diferencias de fase composicional, que

podrían corresponder con las fases esperadas: a) sustrato de silicio, b) Monocapas de Ti (gris claro y TiN (gris más oscuro) y c) capa de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$. Lo que se observa como capa más superficial, corresponde a la fina película de platino que se deposita de manera *in situ* sobre la muestra al momento de la medida para mejorar su conductividad y para la protección misma del recubrimiento durante el bombardeo con los iones de Galio con los que se produce el esculpido para generar el análisis transversal del recubrimiento.

En la siguiente micrografía TEM, tomada sobre la lamela preparada por FIB-SEM, se logró obtener imágenes con mayores aumentos haciendo un mayor énfasis en el recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ con el fin de observar la microestructura. De acuerdo con la figura 17(b) se puede observar una microestructura de grano alargada con alta densificación y sin porosidad aparente. La aparición de lo que pareciera ser una fase entre el recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ y las bicapas de acople de Ti/TiN (franja muy delgada de coloración más oscura en la figura 17a) es en realidad una diferencia de nivel como consecuencia del fresado iónico para la fabricación de la lamela.

En la parte superior del recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ se puede distinguir una franja de coloración grisácea clara que marca una diferencia con el resto del recubrimiento. Esto puede deberse a la exposición de la muestra al ambiente, iniciando proceso de oxidación o deterioro en los primeros nanómetros de espesor de la película.

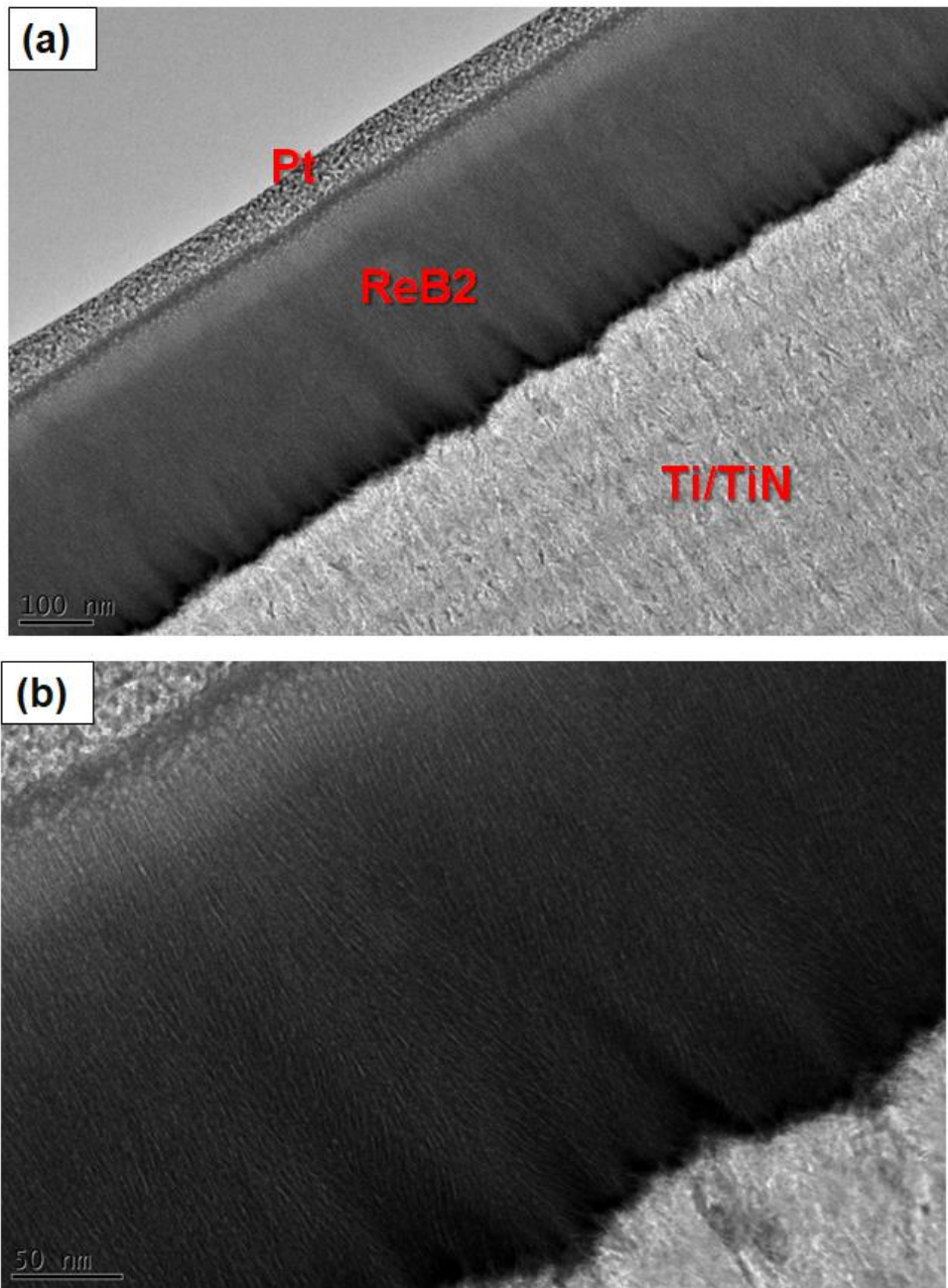


Figura 17. Micrografía TEM de área transversal de muestra 8N19.(a) A escala de 100nm, (b) Acercamiento a escala de 50nm.

Mediante el uso de software especializado para tratamiento de imágenes de microscopia *ImageJ*, se hizo la medición de las monocapa de Ti y TiN, y el recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$.

Esta micrografía permitió la validación del espesor total del recubrimiento y de los espesores individuales de las monocapas de Ti y TiN, determinados también por AFM.

En general, se observa que ésta muestra está correctamente depositada pues se aprecian cada una de las capas que la componen.

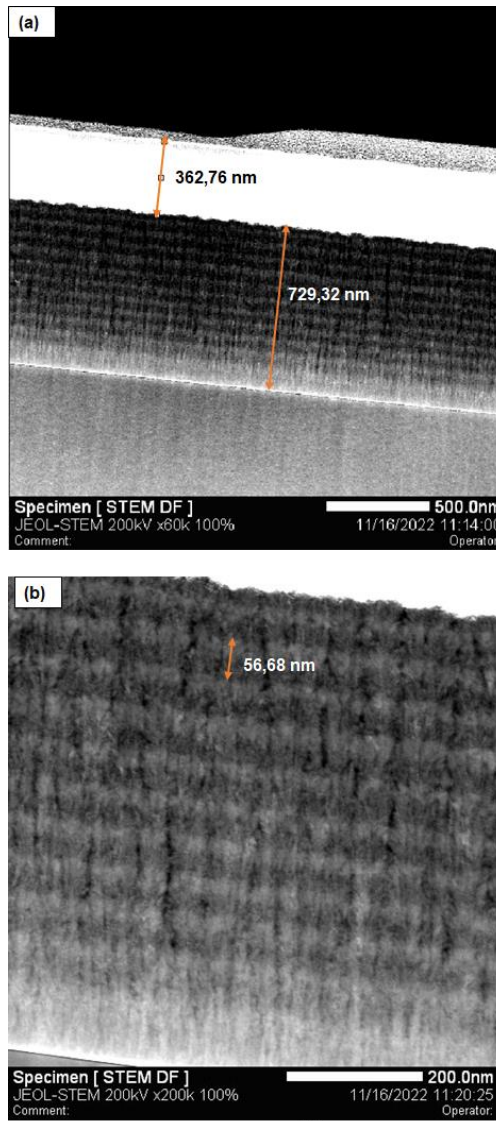


Figura 18. Micrografía TEM transversal de muestras 8N19.(a)Acercamiento a 60.000 aumentos. (b) Acercamiento a 200.000 aumentos.

De acuerdo con la micrografía mostrada en la Figura 18(a), el recubrimiento de ReB_2Ti , de coloración blanco, tiene un espesor de 362,76 nm. El conjunto de las 12 bicapas de Ti/TiN

presenta un espesor de 729,32 nm y se estima que cada bicapa mide 56,68 nm según la figura 18 (b). Teniendo en cuenta que cada película de Ti y TiN mediría aproximadamente 28,34 nm, se puede calcular la tasa de deposición para ambas monocapas, la cual sería de 7 nm/min, pues cada bicapa fue depositada durante 4 min.

La tasa de deposición del recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$, para esta muestra específica 8N19 crecida de acuerdo con los parámetros indicados en la tabla 7, se estima que es de aproximadamente de 3 nm/min. Esta otra forma de validación del espesor total de los recubrimientos muestra que las mediciones que se realizaron con AFM son confiables, al menos para la muestra 8N19.

4.2.2 Análisis mediante SEM

Se hicieron observaciones de las superficies de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de identificar desprendimientos, puntos de corrosión u otras anomalías en los recubrimientos a magnificaciones desde los 300X hasta los 7000X. Las imágenes a continuación presentan los hallazgos más relevantes de las muestras después de 10 días aproximadamente de ser extraídas de la cámara de vacío una vez finalizadas las deposiciones. Para la obtención de estas imágenes no fue necesario recubrir las muestras con película delgada de oro-paladio, debido a la buena conductividad eléctrica del ReB_2 , al ser metales. Todas las micrografías fueron tomadas en la superficie de los experimentos crecidos en sustratos de silicio.

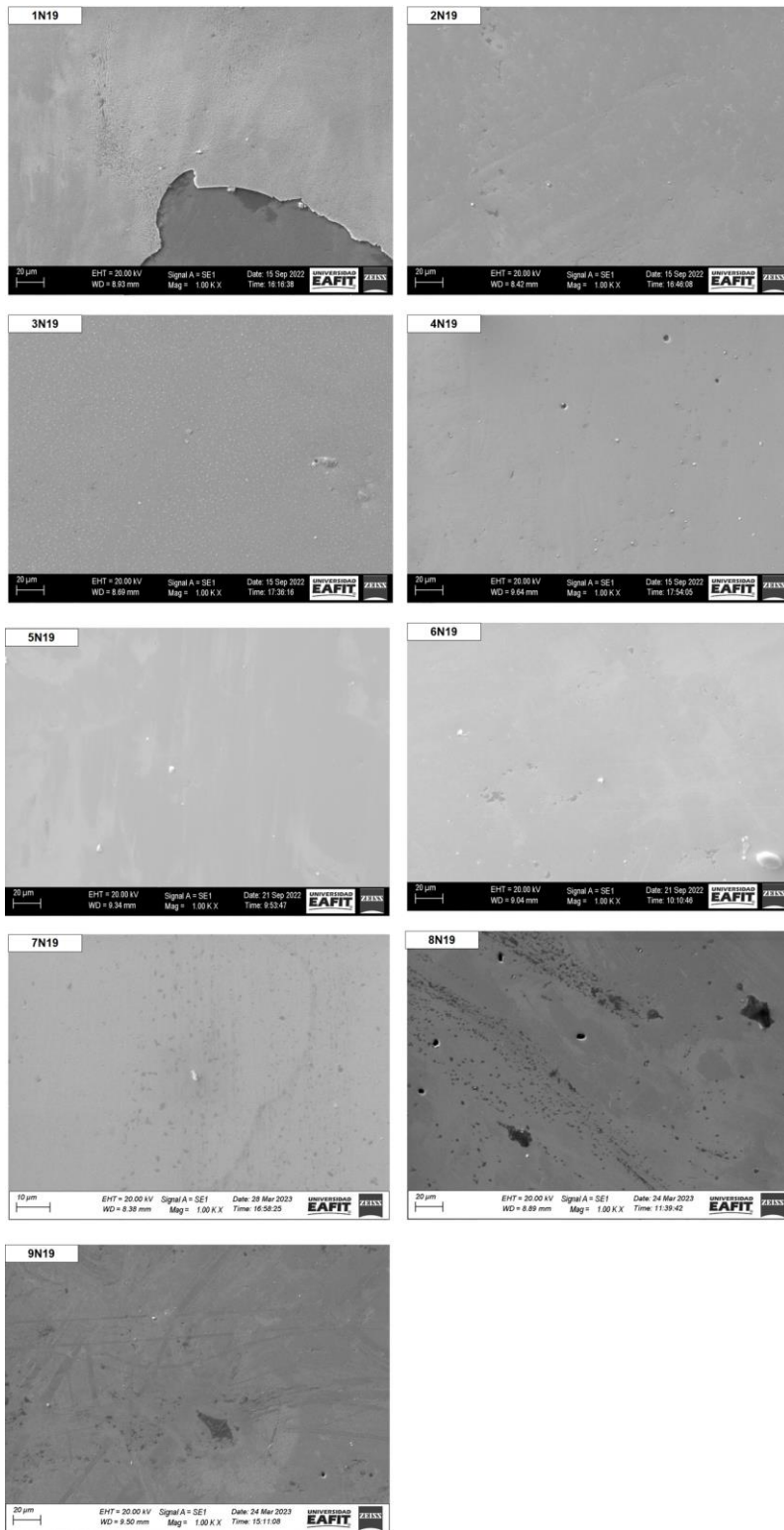


Figura 19. Micrografías SEM de experimentos desde 1N19 hasta 9N19.

De acuerdo con lo que se puede observar en las micrografías de la figura 19, en la muestra 1N19 se aprecia el desprendimiento de las primeras capas de recubrimiento $\text{ReB}_2\text{:Ti}$, dejando a la vista las bicapas de acople de Ti/TiN (esto se validó con análisis EDS en el desprendimiento), mientras que el resto de las películas lucen homogéneas y sin porosidades o anomalías.

Se observa también que en las micrografías 4N19, 8N19, 9N19 hay algunos puntos en donde pareciera que no hay deposición de recubrimiento, como si fueran porosidades, cristales o inicios de desprendimientos.

Esta técnica de microscopia permitió evidenciar el inicio de la degradación de algunas regiones de las muestras. Pueden notarse ligeras franjas irregulares que se extienden a lo largo de toda el área de observación. Esto es indicio de que, bajo ciertas condiciones de crecimiento, no es posible obtener un recubrimiento estable de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ con el tiempo. El análisis composicional elemental mediante EDS confirmará lo anteriormente dicho.

Las observaciones mediante esta técnica permiten descartar algunas de las combinaciones de variables físicas propuestas en el diseño de experimentos. Por ejemplo, puede inferirse que potencias superiores a 50 W aplicadas al blanco de ReB_2 y superiores a 30 W para el banco de Ti resultan ser más apropiadas para la fabricación del recubrimiento de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ pues al parecer, usando estas condiciones, se asegura una mejor adherencia del revestimiento al sustrato, tal vez porque se garantiza una mayor densidad de partículas depositadas, sin lugar a tantas porosidades que puedan actuar como puntos activos para delaminación u oxidación.

4.3 Análisis estructural y composicional

4.3.1 Mediciones mediante DRX

Los ensayos mediante DRX se llevaron a cabo en todas las muestras fabricadas sobre los sustratos de acero H13 para identificar fases cristalinas de interés mediante la identificación de picos de acuerdo con la herramienta propia del equipo Bruker para análisis de datos de DRX: Difrac.eva. La radiación del haz es de tipo $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154118$ nm) y se hizo un barrido desde $2\Theta= 20^\circ$ hasta 90° durante dos horas.

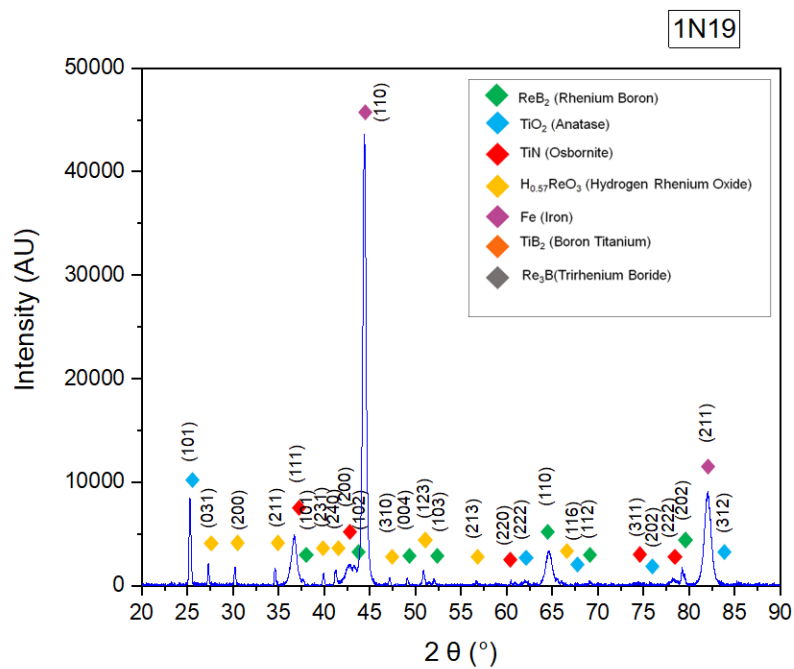


Figura 20. Difractograma para muestra 1N19.

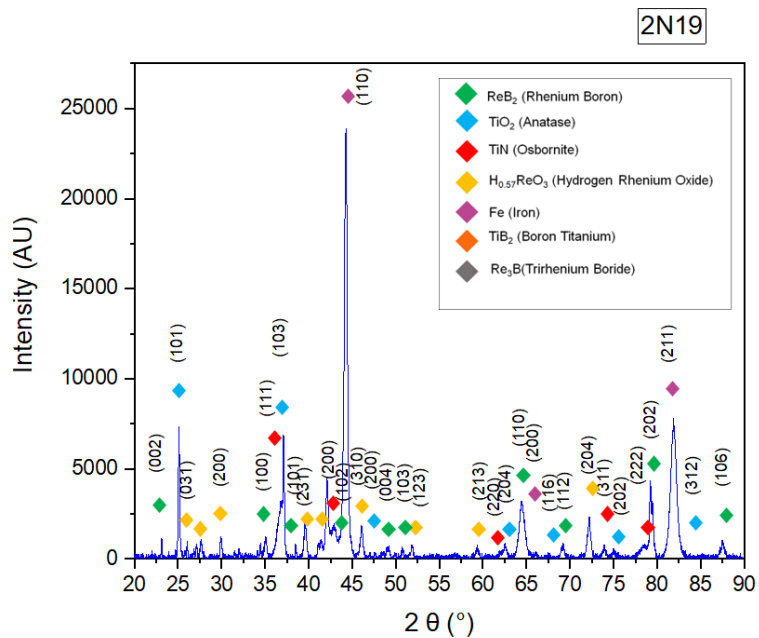


Figura 21. Difractograma para muestra 2N19.

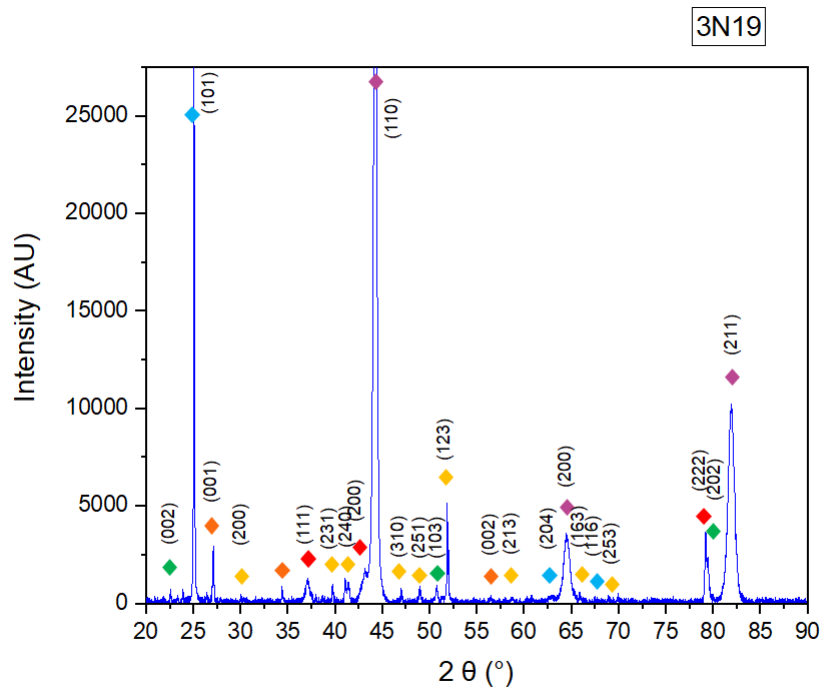


Figura 22. Difractograma para muestra 3N19.

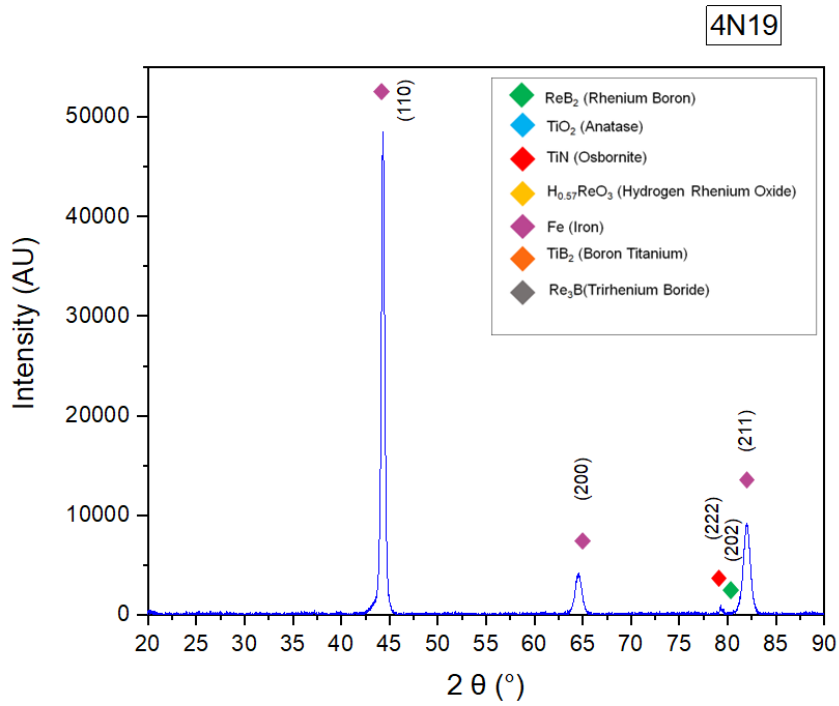


Figura 23. Difractograma para muestra 4N19.

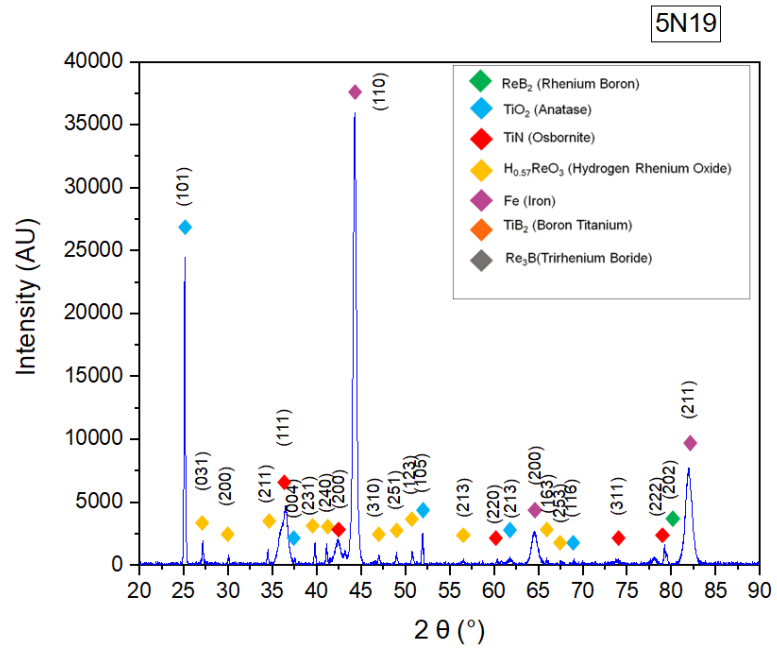


Figura 24. Difractograma para muestra 5N19.

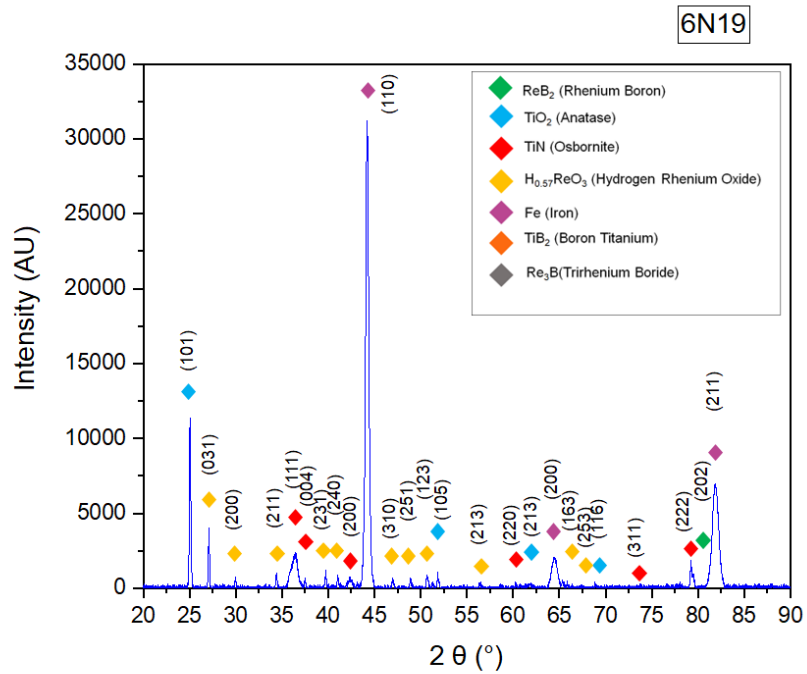


Figura 25. Difractograma para muestra 6N19.

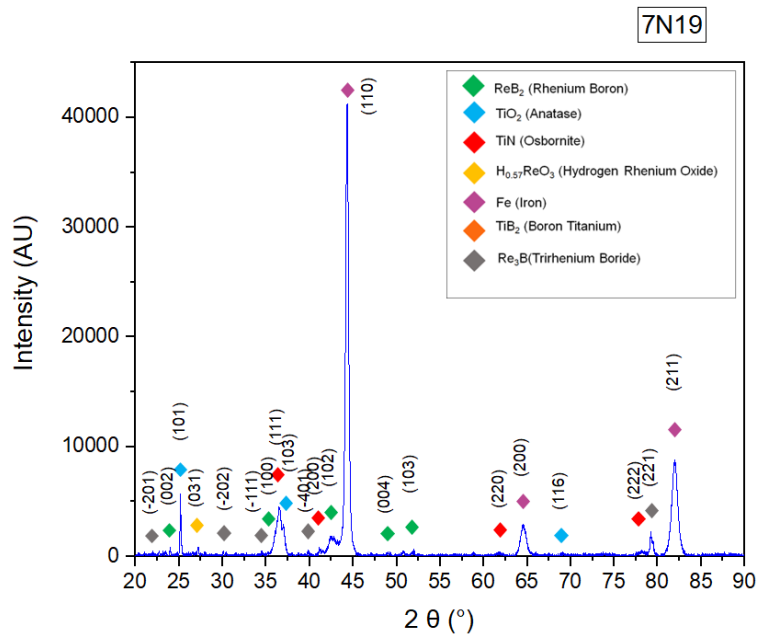


Figura 26. Difractograma para muestra 7N19.

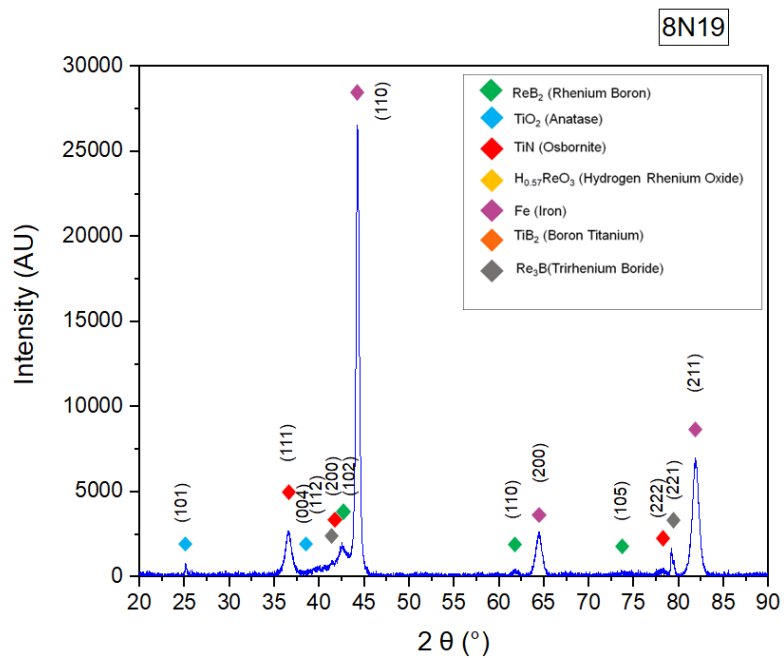


Figura 27. Difractograma para muestra 8N19.

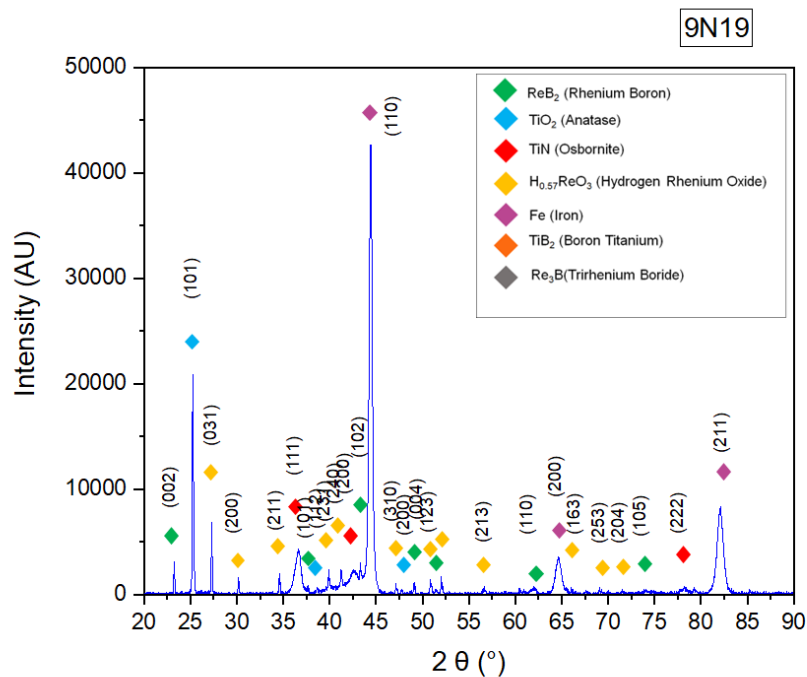


Figura 28. Difractograma para muestra 9N19.

Los Difractogramas mostrados desde la figura 20 hasta la figura 28 muestran aparentemente la formación de diboruro de renio (ReB_2), en varios de los recubrimientos depositados, sin embargo, los picos no fueron significativamente pronunciados por lo que se deduce que no se formaron cristales bien definidos que pudieran difractar el ángulo incidente con suficiente intensidad durante los ensayos. Las muestras 5N19 y 6N19 son las que poseen presencia de ReB_2 en menor cantidad y esto puede deberse a la degradación temprana del revestimiento del sistema $\text{ReB}_2:\text{Ti}$, por lo que no es posible detectar la fase deseada. Además, hay un fuerte efecto de sustrato por la alta intensidad del pico de hierro en todas las muestras, que corresponde al acero H13, pues los ensayos no fueron hechos con haz rasante.

Se evidencia también la aparición de otras fases con presencia de renio como el tri-óxido de hidrogeno renio ($\text{H}_{0.57}\text{ReO}_3$) debido a la oxidación y contacto con el ambiente de la película en dónde los átomos de renio depositados a partir del blanco de ReB_2 , se unen con hidrógeno y oxígeno para formar esta clase de ácido lo cual es indicio de un deterioro en el revestimiento. Este fenómeno ya había sido observado en otras investigaciones que

incluyen la formación de subproductos del tri-óxido de renio en la síntesis de compuestos con renio y por tanto la indexación de esta fase en los difractogramas se hizo de acuerdo con lo hallado en [36][37] [38].

Además, se revela la aparición de Boruro de tri-renio (Re_3B), indexado según lo reportado por M.G Granada-Fitch [39] . Igualmente, se manifiesta la formación de Diboruro de titanio (TiB_2) levemente en la muestra 3N19 por la presencia de átomos de titanio con átomos de boro. Estos átomos de boro se pudieron haber desenlazado de la molécula de ReB_2 proveniente del blanco durante la pulverización en la etapa de co-deposición y por lo tanto quedan disponibles para formar enlaces con el titanio, .

Se detecta la formación de nitruro de titanio u osbornita (TiN), lo cual es de esperar, ya que es una de las capas de acople necesarias para la deposición de ReB_2 . Además, se observan picos de dióxido de titanio o anatasa (TiO_2), en la mayoría de los recubrimientos (excepto en las muestras 4N19 y 8N19), lo que sugiere la oxidación de los átomos de titanio durante la co-deposición o por la oxidación de los átomos de titanio por contacto con el ambiente. Éstas dos fases están presentes en todas las muestras en proporciones similares.

El difractograma obtenido para la muestra 4N19 parece ser el más carente de picos de difracción, pues solo se identifican los 3 picos de hierro (Fe) pertenecientes al sustrato de acero H13, lo que da a entender que en el momento del ensayo no había película depositada debido al rápido deterioro de esta al entrar en contacto con el ambiente. Esto es señal de que el recubrimiento, bajo las condiciones de crecimiento para el experimento 4N19 demuestra ser altamente inestable.

Finalmente, los picos indexados como Fe corresponden al sustrato y por lo tanto son predominantemente más pronunciados que el resto de las fases en las muestras. La indexación de las fases cristalinas con sus respectivos planos fue hecha usando el software del equipo de ensayos de DRX utilizado para esta investigación, que a su vez elabora reportes con la función de distribución de pares (Powder Diffraction Pattern, PDF por sus siglas en inglés) [40].

4.3.2 Mediciones mediante XPS

Para esta investigación, los análisis XPS se realizaron sobre todas las 9 muestras obtenidas en sustrato de silicio para la identificación principalmente de renio, boro, nitrógeno, titanio y oxígeno. Fue necesario hacer proceso de *ion etching* o ataque iónico, para eliminar contaminación adventicia. La figura a continuación contiene el porcentaje de concentración de estos elementos encontrados para cada espécimen. Puede corroborarse que en todas las muestras hay presencia de renio, siendo el elemento con mayor porcentaje de concentración en todas las 9 muestras, seguido del boro.

La presencia de titanio y nitrógeno en proporciones menores al 10% para todos los 9 ejemplares se explica como la influencia de las bicapas de acople de Ti/TiN. Si bien esta técnica es específicamente para análisis superficial de los materiales, es probable que los fotoelectrones emitidos desde el material debido a la excitación mediante el haz de rayos x, se hayan escapado de las capas internas del recubrimiento al ser el revestimiento de ReB_2 no lo suficientemente grueso.

Para la muestra 4N19 se había evidenciado que el recubrimiento bajo esas condiciones específicas de fabricación presenta problema de adherencia y estabilidad química en la intemperie, de acuerdo con los ensayos mediante DRX. Sin embargo, los ensayos mediante XPS revelan presencia de renio y boro en concentraciones significativas (41% y 37% respectivamente), esto puede deberse a que el recubrimiento es inestable químicamente en los sustratos de acero H13, pero tiene mejor adherencia en sustratos de silicio orientado, sustrato sobre el cual se hicieron todos los ensayos de XPS.

La presencia de oxígeno es notable en todas las muestras, lo cual puede dar muestra de la inestabilidad química y explica el deterioro temprano debido a la oxidación de algunas de las muestras cómo se constata en las fotografías ópticas de la figura 9.

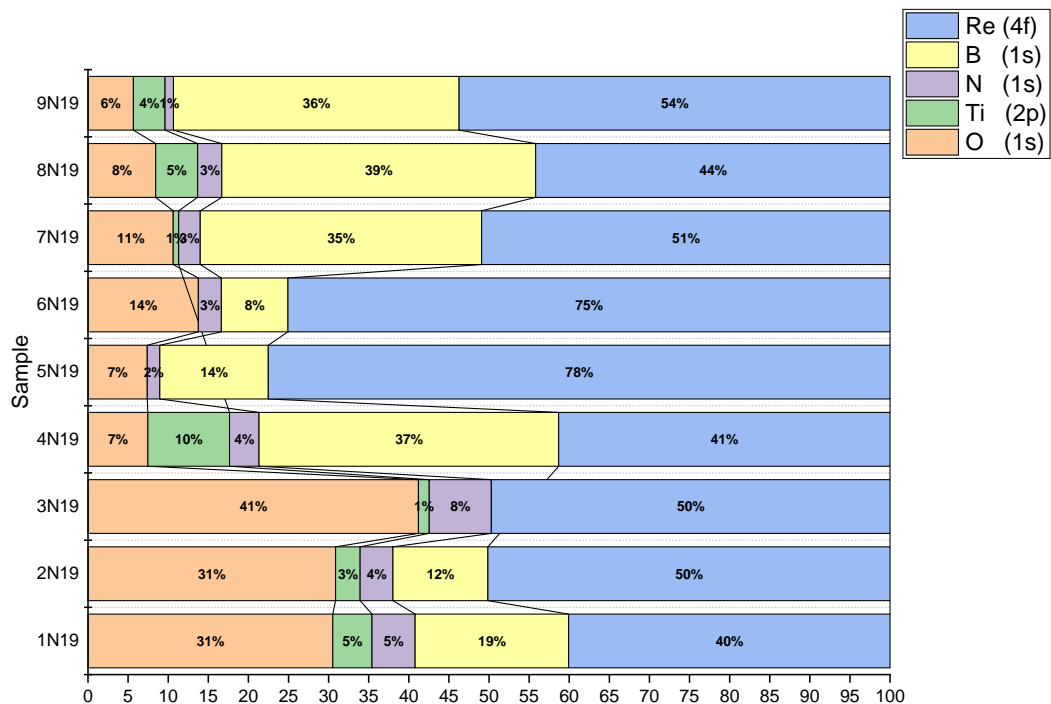


Figura 29. Concentración en porcentajes de Re, B, N, Ti y O de acuerdo con ensayos mediante XPS.

4.3.3 Mediciones mediante EDS

A continuación se muestran espectros EDS representativos de cada una de las muestras producidas. Estos espectros fueron tomados en áreas específicas de interés, las cuales se muestran a la derecha. Al final, se presenta una tabla con los elementos químicos identificados y el porcentaje de concentración de dichos elementos en el área de estudio. Los recubrimientos usados para estos ensayos fueron aquellos depositados sobre sustratos de silicio.

N19 | 1N19 | Area 1 | Full Area 1

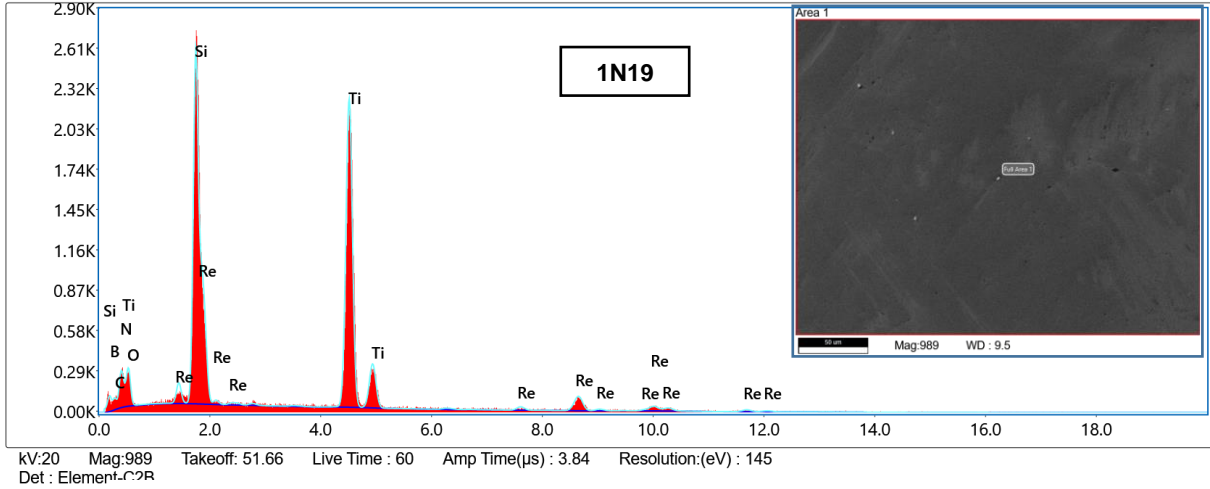


Figura 30. Espectro EDS para la muestra 1N19.

N19 | 1N19 | 2N19 | 2N19

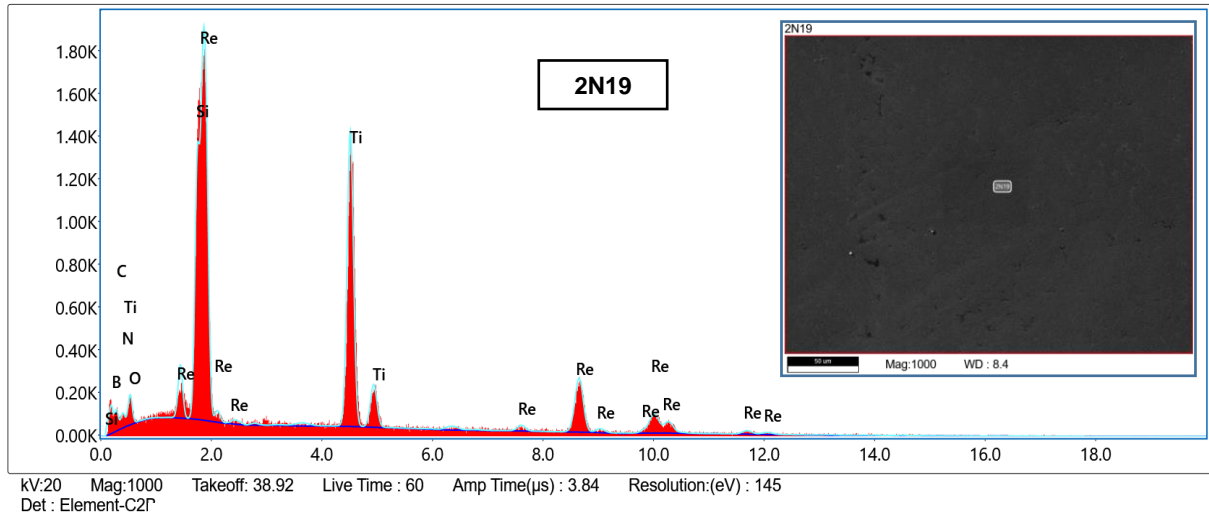


Figura 31. Espectro EDS para la muestra 2N19.

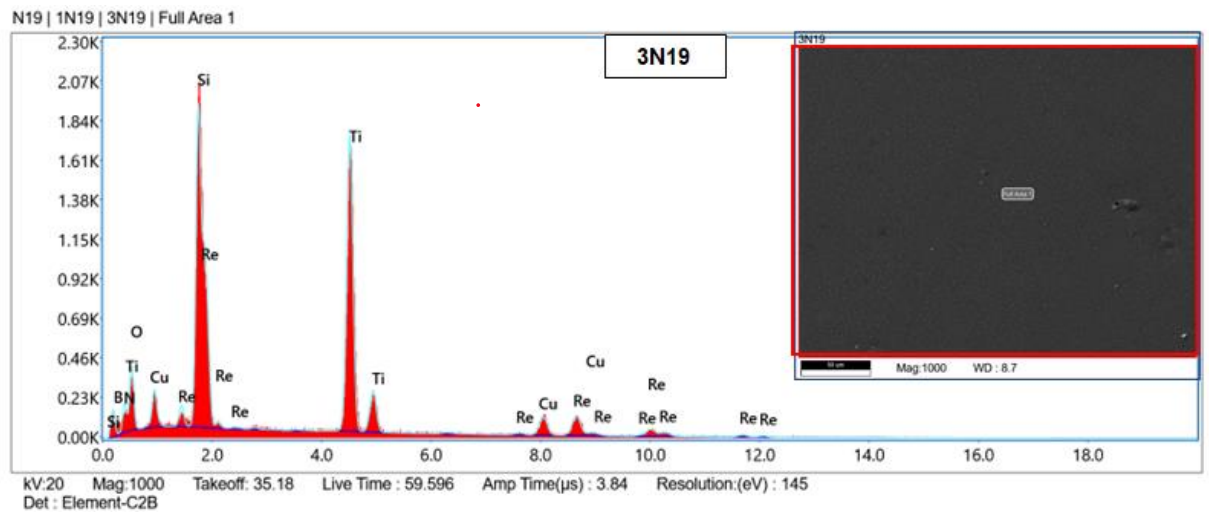


Figura 32. Espectro EDS para la muestra 3N19.

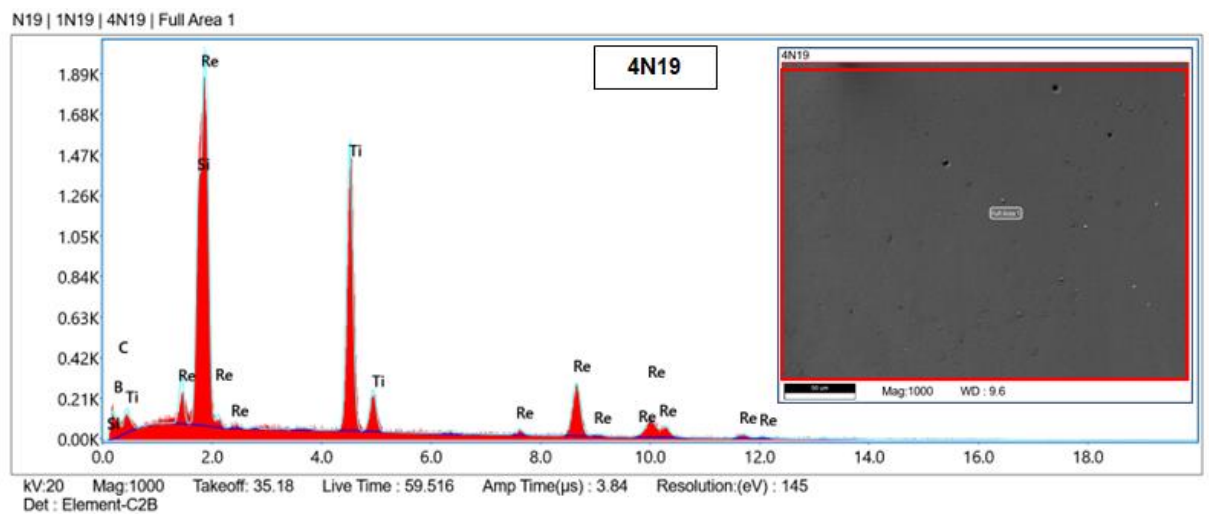


Figura 33. Espectro EDS para la muestra 4N19.

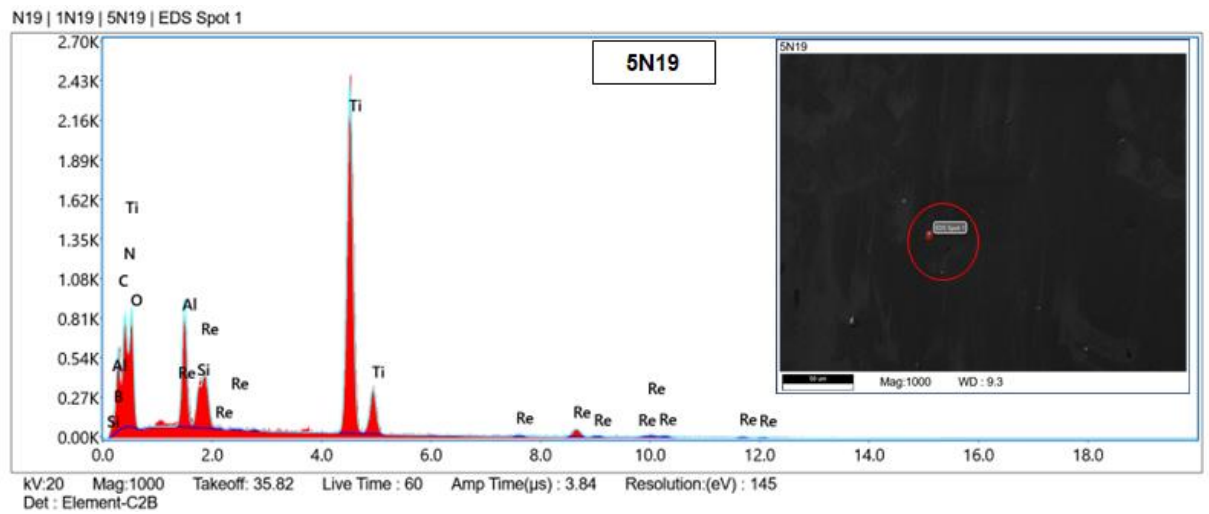


Figura 34. Espectro EDS para muestra 5N19.

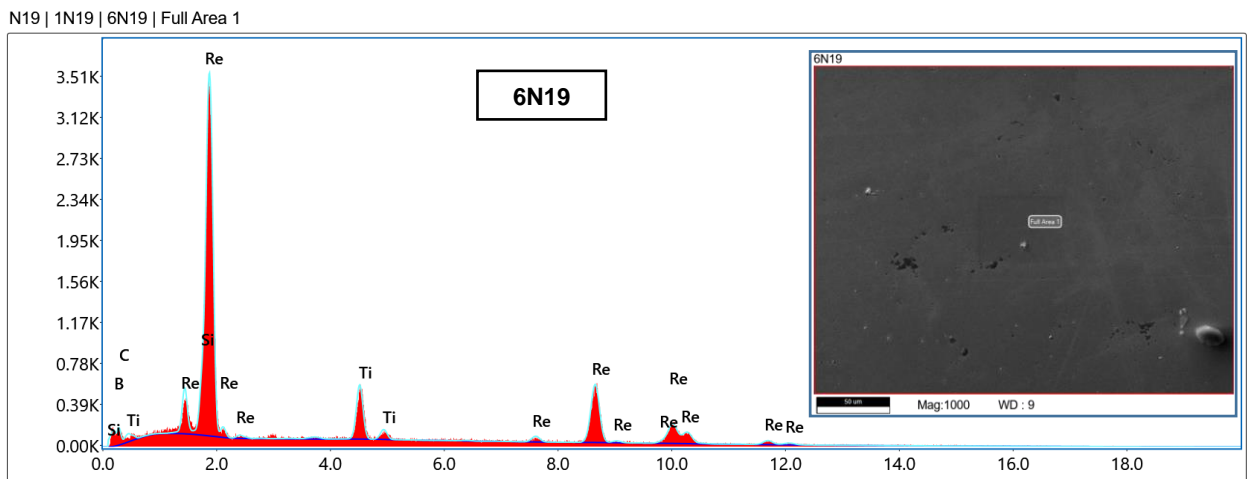


Figura 35. Espectro EDS para la muestra 6N19.

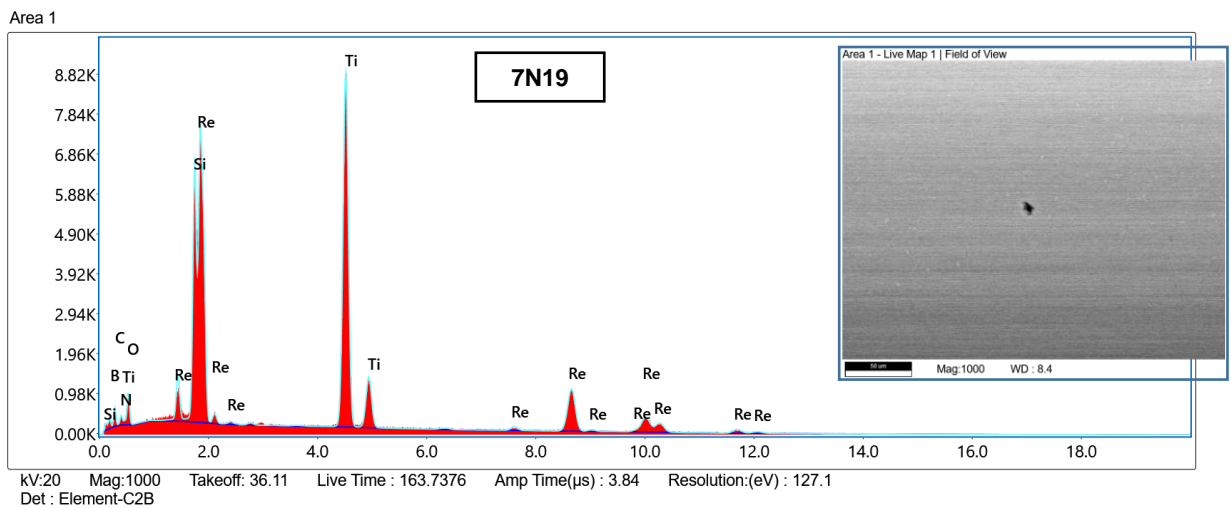


Figura 36. Espectro EDS para la muestra 7N19.

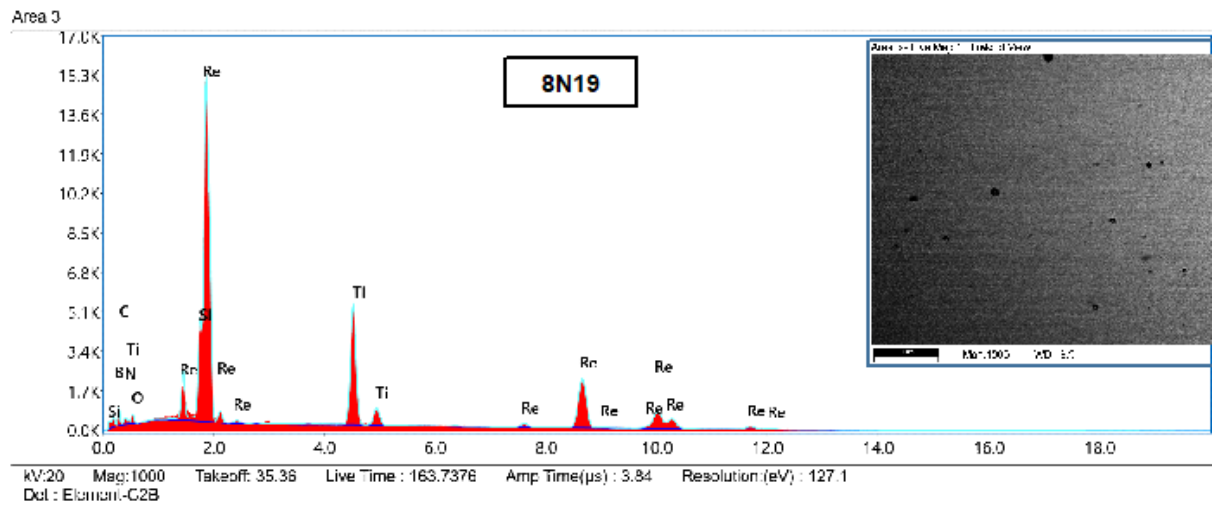


Figura 37. Espectro EDS para muestra 8N19.

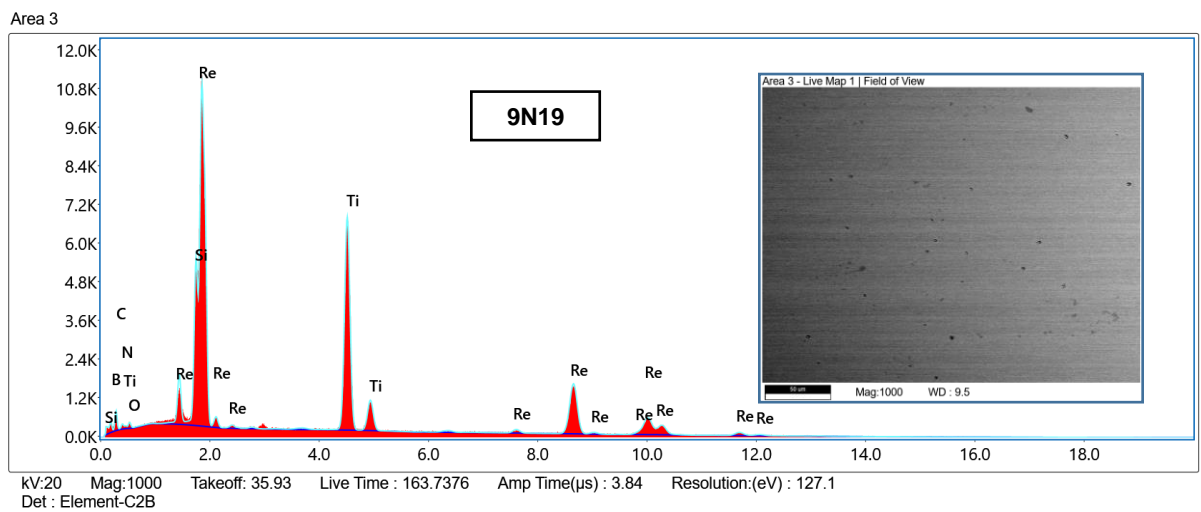


Figura 38. Espectros EDS para la muestra 9N19.

Las espectroscopias de área revelan la presencia de renio y titanio en todos los experimentos. Sin embargo, en los espectros de las muestras 1N19, 3N19, 5N19 la presencia de titanio supera la presencia de renio, lo cual puede estar asociado a que la potencia que se aplicó al blanco de titanio fue el máximo nivel (60w) según el diseño de experimentos sugerido, para estas tres muestras.

Asimismo, la presencia de oxígeno explica la oxidación y el deterioro de algunas de las muestras tanto en sustrato de silicio como en sustrato de acero H13, como se evidenció en las micrografías ópticas y en los ensayos con SEM. No obstante, en las muestras 8N19 y 9N19 es baja la concentración de oxígeno en comparación con el porcentaje de oxígeno presente en las otras 7 muestras. Esto indica que las condiciones de crecimiento de estas dos muestras prevalecen la estabilidad química del revestimiento. Ver tabla 8 para la cuantificación de los elementos químicos identificados.

Tabla 8. Concentración de elementos químicos identificados en los ensayos EDS.

Elemento	Peso %								
	1N19	2N19	3N19	4N19	5N19	6N19	7N19	8N19	9N19
B	13.20	11.01	18.79	12.99	13.81	7.55	2.79	3.55	3.07
C	3.97	4.62	-	5.61	4.28	6.63	2.87	3.87	3.60
N	5.88	2.16	5.00	-	9.32	-	0.73	0.69	0.42
O	10.78	5.30	13.61	-	12.80	-	5.62	1.87	1.02
Si	15.42	8.22	12.01	8.22	17.79	2.95	9.07	4.80	6.94
Ti	35.03	26.08	27.92	28.03	35.90	8.59	37.08	18.21	27.23
Re	15.73	42.60	17.80	45.15	6.10	74.28	41.84	67.01	57.72

También se hicieron ensayos de EDS en defectos puntuales encontrados en algunas de las muestras, durante a obtención de las imágenes SEM. Los espectros se muestran desde la figura 39,40 y 41.

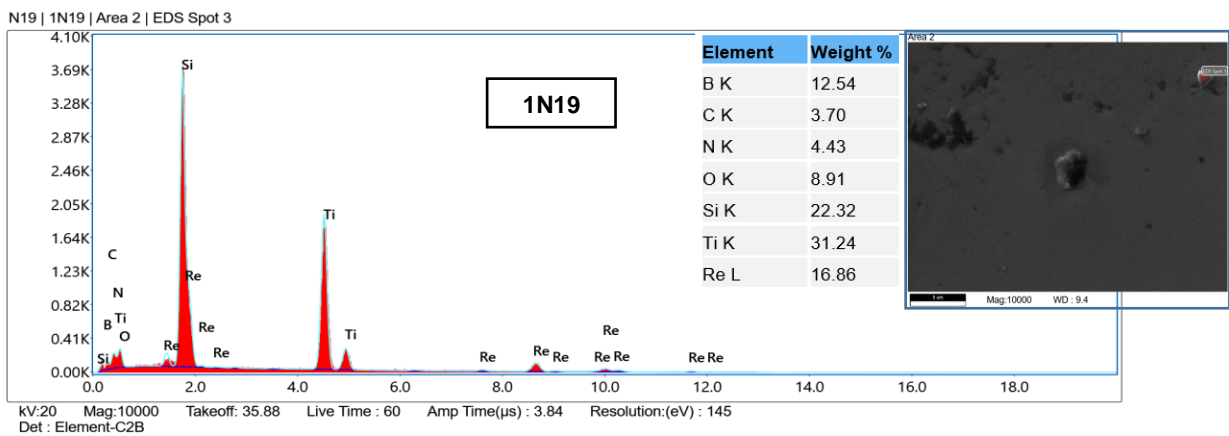


Figura 39. Espectros EDS puntuales de la muestra 1N19.

N19 | 1N19 | 5N19 | EDS Spot 1

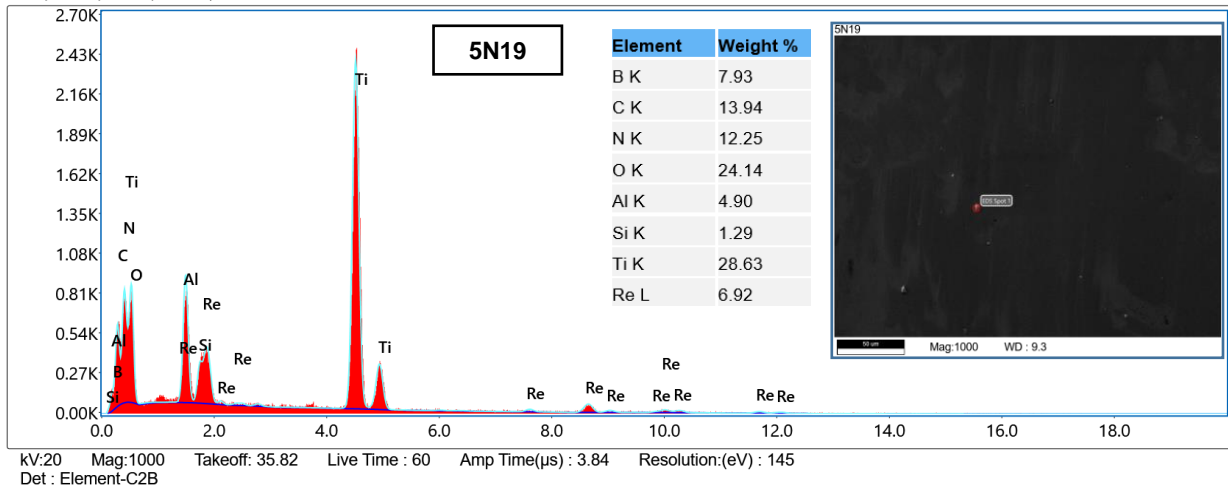


Figura 40. Espectro EDS puntual de la muestra 5N19.

Carolina Ruiz | 7N19 | Area 1 | EDS Spot 1

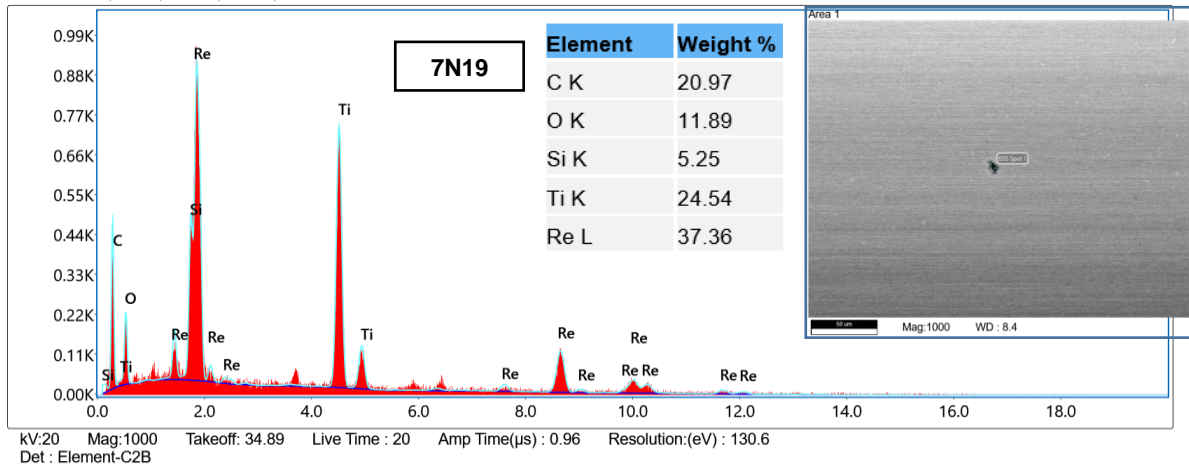


Figura 41. Espectro EDS puntual de la muestra 7N19.

Estos resultados permitieron corroborar que las protuberancias sobre la superficie de algunas muestras son, en efecto, cristales de titanio. La presencia de estos cristales puede

causar la oxidación de estos y su presencia puede dar pie a la oxidación y por consiguiente a la formación de TiO_2 y $\text{H}_{0.57}\text{RO}_3$ como se demostró en los ensayos por DRX.

Es común que, en todos los ensayos, se presentó dificultad para detectar el elemento químico Boro, pues es una limitación propia de la técnica EDS al ser su espectro de emisión muy débil por poseer baja energía y su espectro puede superponerse con el ruido de fondo.

Además, se hicieron ensayos de EDS cuando se hizo micrografía FIB-TEM en el área transversal de la muestra 8N19. Este ensayo permitió corroborar la formación de cada una de las capas que compone el recubrimiento, en dónde se identifican, por zonas, la presencia de Re, Ti, Cu, O y Si. Se hizo un mapeo de color para cada uno de los elementos mencionados sobre el área transversal de la muestra.

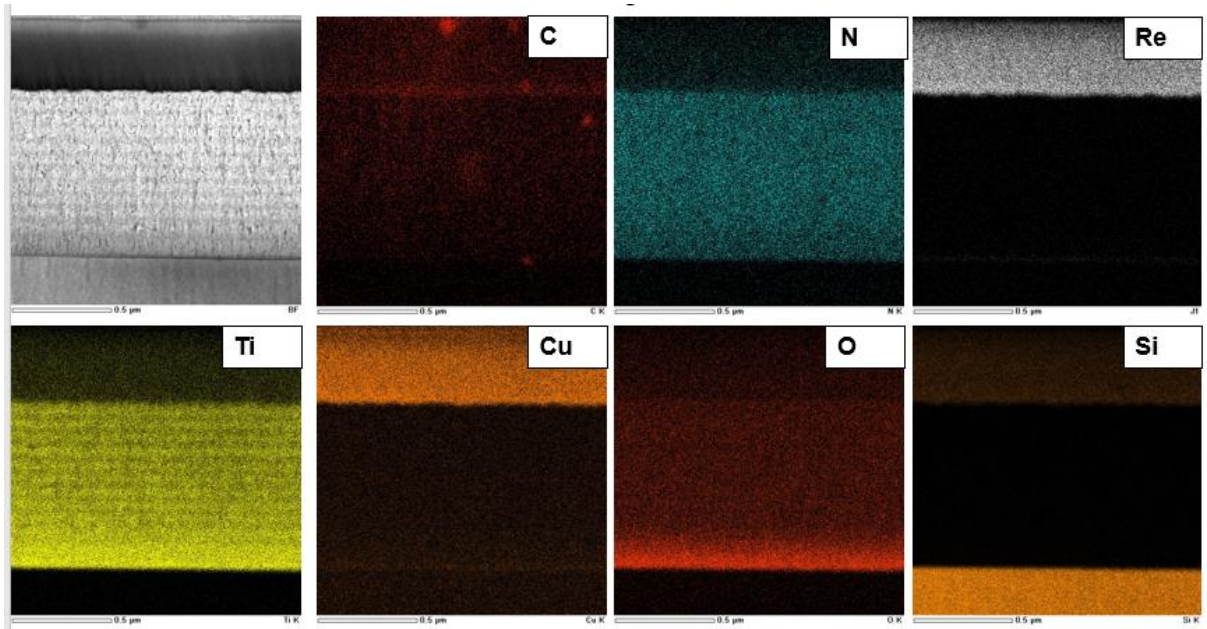


Figura 42. Mapeo de color mediante EDS de elementos presentes en el área transversal de la muestra 8N19.

La figura 42 muestra una serie de 7 imágenes. La primera imagen es de electrones secundarios y representa el área transversal a analizar, después, por colores diferentes, se muestra la predominancia del elemento químico en el área de análisis. Nótese que el carbono está presente en toda la región lo que puede deberse a contaminación adventicia. La presencia de nitrógeno es predominante en la sección en dónde están depositadas las 12 bicapas de Ti/TiN al igual que la presencia de titanio, en dónde se distingue claramente

la transición entre capa y capa por la diferencia en intensidad del color. Además, en la parte superior del mapeo se corrobora la presencia de titanio durante la co-deposición con ReB_2 .

Dado que el sustrato sobre el cual fue depositado la lamela para llevar a cabo este ensayo era de cobre, es posible que durante el *ion etching*, partículas de cobre haya contaminado el área transversal de estudio, por lo que hay presencia de este átomo en el mapeo.

El mapeo del renio resultó como se esperaba, en donde solo hay presencia de este elemento en la parte superior del corte transversal de la muestra. Lo mismo ocurre con el mapeo del silicio, dónde hay presencia de este en la franja dónde está el sustrato. Sin embargo, la presencia de oxígeno en gran proporción en toda el área de estudio indica la oxidación de la muestra que puede deberse también a contaminación adventicia, no obstante, estudios más profundos son necesarios para explicar la predominancia tan significativa de oxígeno.

4.3 Análisis de las propiedades mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas de los recubrimientos fabricados representa una de las caracterizaciones más relevantes para esta investigación, pues la dureza del ReB_2 es la propiedad más prometedora según los estudios teóricos y experimentales, como se indicó en el segundo capítulo. En este caso, se busca evaluar la nanodureza del recubrimiento de diboruro de renio cuando fue fabricado en co-deposición con titanio bajo diferentes condiciones de crecimiento como la potencia de blanco de ReB_2 , potencia de blanco de Ti, tiempo de deposición y voltaje bias. Estos parámetros fueron los seleccionados como variables en el diseño de experimentos y por tanto se espera que tengan una influencia en los resultados en los ensayos de dureza para los nueve experimentos sobre sustratos de silicio.

4.4.1 Medición de Nanodureza

Para estos ensayos se intentaron medir los primeros 500 nanómetros de recubrimiento, estimando que este sería el espesor aproximado de los revestimientos de ReB_2 :Ti y por tanto medir la dureza de solamente esta capa, discriminando las bicapas de acople.

Se utilizó un nano durómetro en los ensayos de nanodureza, y se realizaron aproximadamente 16 nano-indentaciones en áreas seleccionadas manualmente en la superficie de cada muestra. El indentador usado para esta prueba fue de tipo Berkovich y la calibración se hizo con sílice.

Las múltiples mediciones dada la carga y descarga del indentador con una carga fija de 50 mN, permitieron hacer un promedio estadístico para la obtención de las siguientes propiedades mecánicas:

Tabla 9. Propiedades mecánicas cuantificadas en ensayos de nanoindentación

Muestra	Nanodureza Promedio [GPa]	Desviación estándar [GPa]	Módulo de Young [GPa]	Desviación Estándar [GPa]
1N19	8,865	0,291	160,74	3,282
2N19	0,296	0,121	3,861	1,085
3N19	0,647	0,956	29,951	39,901
4N19	20,404	2,929	216,149	24,779
5N19	9,297	1,272	156,85	13,578
6N19	17,69	1,649	217,823	13,196
7N19	10,266	0,918	182,7	11,133
8N19	19,909	2,89	241,114	21,868
9N19	11,353	1,227	166,982	10,554

La gráfica a continuación toma los datos de la tabla 9, para visualizar de manera clara la nanodureza medida en los ensayos de dureza. Las muestras 4N19, 8N19 y 6N19 muestran los valores más altos de nanodureza promedio (20,40 GPa, 19,91 GPa y 17,69 GPa, respectivamente), lo que indicaría que las condiciones de crecimiento del revestimiento en cuanto a la combinación de los cuatro parámetros variables (potencia de target de ReB₂, potencia de target de Ti, tiempo de deposición y voltaje Bias) funcionan para demostrar que es posible obtener el material que posea durezas cercanas a los 20GPa, teniendo en cuenta que lo reportado en la literatura está entre 20 GPa y 60 GPa [13][23][30].

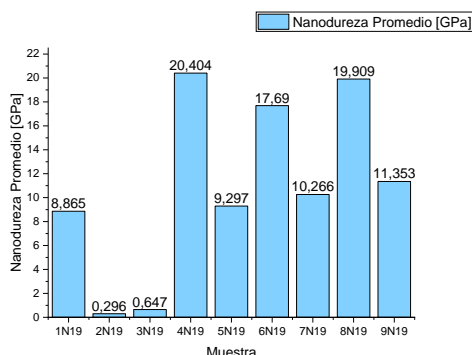


Figura 43. Estimación de la nanodureza promedio de los revestimientos de ReB₂:Ti en las 9 muestras obtenidas.

Las muestras 2N19 y 3N19 presentaron durezas y módulo de Young muy bajos debido al nivel de deterioro del revestimiento en el momento del ensayo a pesar de que se seleccionaron manualmente antes de cada prueba, las 16 regiones de indentación y se trató de descartar las áreas en donde la muestra ya se veía con signos de des-adherencia y oxidación.

Es necesario mencionar que las medidas no son del todo precisas puesto que la profundidad de indentación es hasta los 500 nm del revestimiento (ver figura 44) , profundidad que supera el espesor de las películas de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ y es posible que se tenga una medida de dureza influenciada por la dureza de las bicapas de acople de Ti/TiN . También es posible que la carga aplicada de 50mN haya sido excesiva y se necesitaba cargas del orden de nano newtons para obtener medidas de las capas individuales de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ teniendo en cuenta que estas no sobrepasan los 400 nm de espesor, como se comprobó en la medición TEM para la muestra 8N19. Para minimizar los efectos de sustrato y la influencia de las bicapas de acople en la medición de las propiedades mecánicas, hubiera sido necesario tener revestimientos de $\text{ReB}_2\text{:Ti}$ más gruesos, lo cual implica un cambio en el diseño de experimentos propuesto. Otra opción es utilizar métodos de mayor sensibilidad superficial, como por ejemplo nanoindentación por AFM.

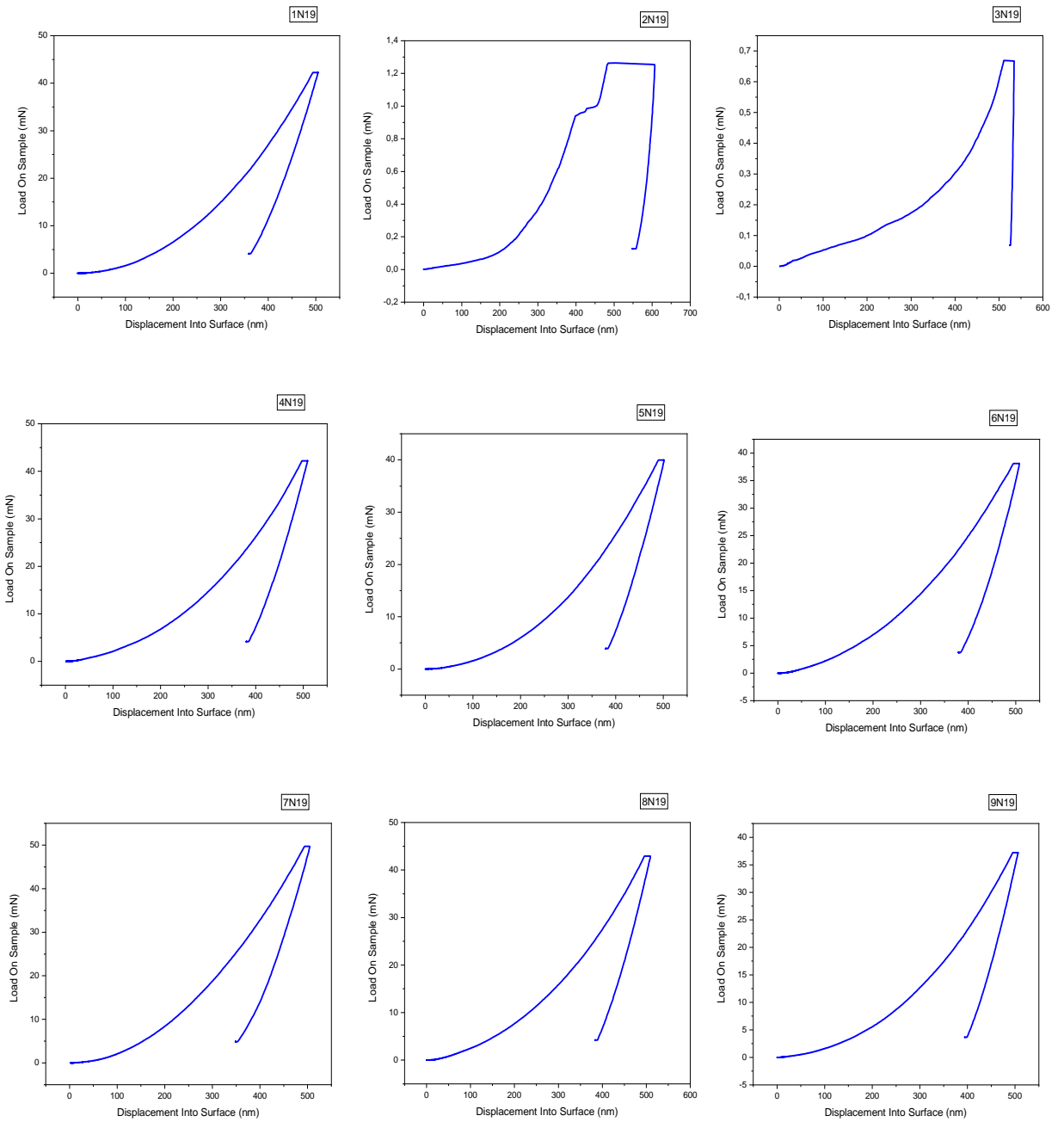


Figura 44. Gráficas de carga aplicada vs desplazamiento para los 9 experimentos analizados con nanoindentador.

En la figura 44 se muestran las gráficas obtenidas de carga aplicada vs desplazamiento. En general, la muestra se deforma no linealmente en respuesta a la carga aplicada, Las curvas

de las muestras 2N19 y 3N19 indican que el desplazamiento del indentador fue abrupto y no alcanzó a aplicar la carga completo de 50 mN, lo que explica los valores bajos de dureza para estos dos experimentos. La deformación que sufre el sistema es de naturaleza plástica en todas las muestras porque en el ciclo de descarga la curva no llega a su posición inicial, por la huella que ha dejado el indentador.

En cuanto al módulo de Young, esta propiedad es de especial interés porque representa la medición de la rigidez del material o su resistencia a la deformación elástica, por lo cual es conveniente que tenga un alto valor. En este caso, para las muestras 4N19, 6N19 y 8N19, el módulo de Young medido supera los 200 GPa valor cercano a lo reportado en literatura para aleaciones de acero y compuestos de titanio [41][42].

La formación del subproducto Anatasa (TiO_2) sobre la superficie de las muestras, cómo se demostró en el análisis de los ensayos por DRX, minimizó los efectos de oxidación, deterioro y des-adherencia de algunos de los recubrimientos de ReB_2 , mismo efecto que la presencia de Al tenía en estos recubrimientos, al haberse formado como subproducto Alúmina (AlO_2) que ayudó a preservar la película en condiciones ambientales. Esto fue reportado por Bliem et al [30] y se comprobó también en experimentos anteriores hechos por la ingeniera Laura Rojas dentro del grupo de investigación GEMA de la Universidad EAFIT.

Lo anterior puede ejemplificarse con la muestra 8N19, la cual se mantuvo con buen aspecto, aparentemente sin des-adherencias o puntos de corrosión y además, se corroboró la formación de ReB_2 pero también de TiO_2 mediante los ensayos mediante DRX. Asimismo, ésta muestra presentó una alta dureza y módulo de Young (19,09 GPa y 241 GPa, respectivamente), lo que representa un resultado significativo porque confirma que la co-deposición de Ti en los revestimientos de ReB_2 bajo los parámetros de crecimiento exclusivos del experimento 8N19, tienen un efecto de pasivación del deterioro de la película conservando las propiedades mecánicas de la misma.

4.4 Análisis del diseño de experimentos Factorial Fraccionado

En este diseño de experimentos, se usó un diseño factorial fraccionado ($2^{(4-1)}$) con cuatro factores y un experimento en la línea base. Los cuatro factores considerados en este estudio son: potencia en el blanco de ReB_2 , potencia en el blanco de Ti, potencial *Bias* y tiempo del proceso. Las dos variables respuesta son *Dureza* y *porcentaje de oxígeno*. La tabla proporcionada presenta los resultados de cada combinación de factores y las respectivas mediciones de las variables respuesta.

Tabla 10. Matriz experimental de entradas y salidas.

Potencia_ReB2 (W)	Bias (V)	Tiempo (min)	Potencia_Ti (W)	Dureza (GPa)	Porcentaje de O₂ (%)
50	-200	60	60	8,865	30,51
50	-200	120	30	0,296	30,87
50	-100	60	30	0,647	41,2
50	-100	120	60	20,404	7,46
100	-200	60	60	9,297	7,39
100	-200	120	30	17,69	13,76
100	-100	60	30	10,266	10,63
100	-100	120	60	19,909	8,44
75	-150	90	45	11,353	5,66

El diseño factorial fraccionado $2^{(4-1)}$ es un diseño que permite analizar cuatro factores utilizando sólo $2^3= 8$ experimentos en lugar de los $2^4= 16$ experimentos que serían necesarios en un diseño factorial completo. Esto se logra mediante la realización de sólo la mitad de las combinaciones posibles de factores, permitiendo así obtener información suficiente para evaluar los efectos principales y las interacciones de los factores con menos experimentos.

La novena fila de la tabla corresponde al experimento en la línea base, que es un experimento adicional realizado en el punto medio de todos los factores ($Power_ReB2 = 75$, $Bias = -150$, $Time = 90$ y $Power_Ti = 45$). Este experimento ayuda a obtener información adicional sobre las respuestas en el centro del rango de cada factor y puede ser útil para verificar si las suposiciones del diseño factorial fraccionado son válidas.

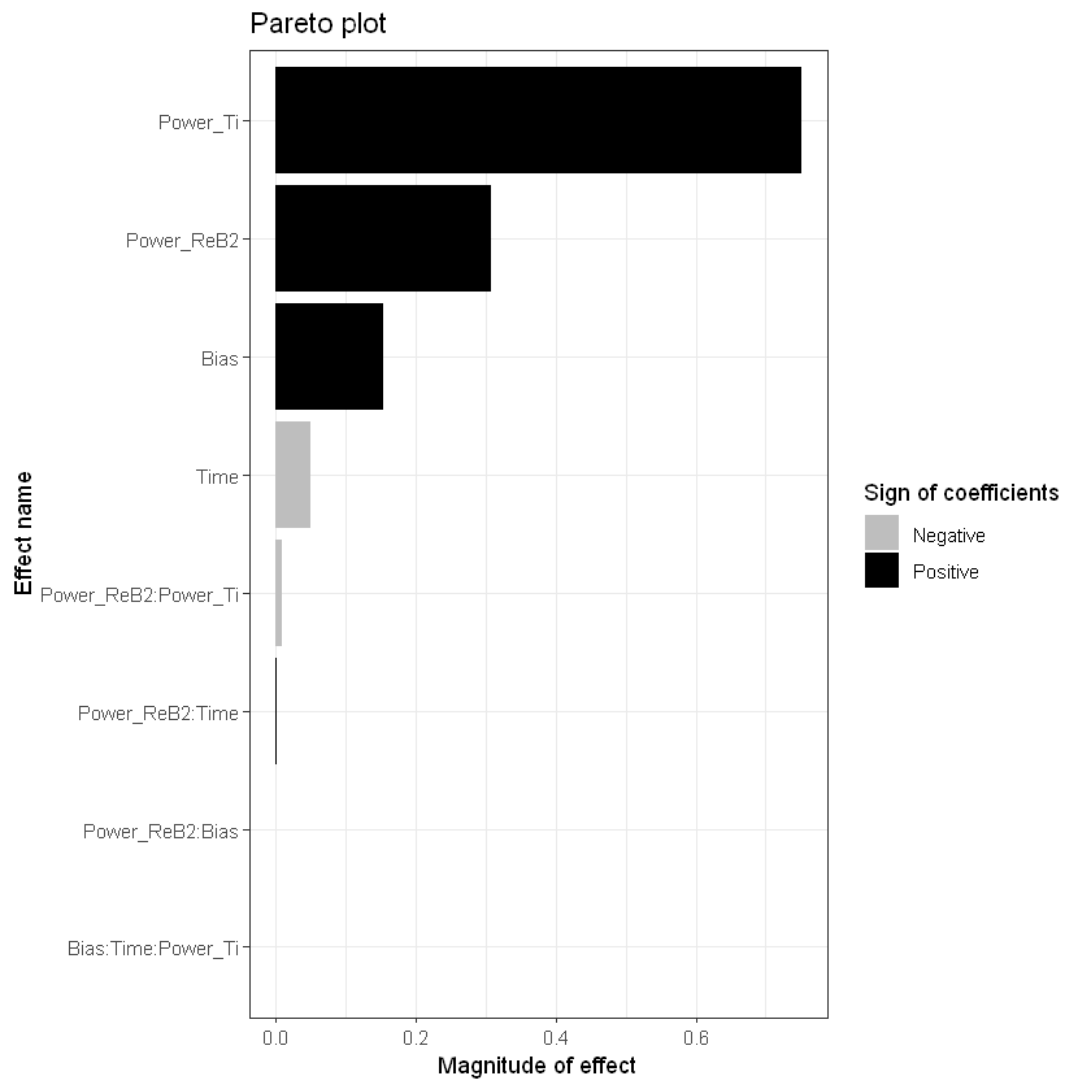


Figura 45. Gráfica de Pareto para análisis de la influencia de los parámetros (potencia de blanco de ReB2, voltaje Bias, tiempo de deposición y potencia de blanco de Ti), en la dureza.

La gráfica de Pareto revela que la dureza del recubrimiento está influenciada principalmente por la potencia en los blancos de Ti y ReB₂. A medida que aumenta la

potencia aplicada en estos blancos, la dureza del recubrimiento también aumenta. Este fenómeno puede atribuirse a la alta dureza inherente del ReB_2 , al posible efecto de inhibición de la oxidación del ReB_2 y al papel del Ti en mejorar la adhesión del recubrimiento al sustrato y con ello limitar la propagación de fracturas hacia el mismo.

Además, se observa que el voltaje de polarización Bias también afecta la dureza del recubrimiento. Un aumento en el voltaje de polarización resulta en una mayor dureza, lo cual podría estar relacionado con un incremento en los esfuerzos residuales presentes en el recubrimiento, como se ha reportado en la literatura [43].

Por otro lado, el tiempo de deposición tiene una relación ligeramente negativa con la dureza del recubrimiento. Esto sugiere que, a medida que aumenta el tiempo de deposición y, por lo tanto, el espesor del recubrimiento, la dureza disminuye levemente. Esto puede ser el resultado de cambios en las propiedades del material a medida que se acumula en capas más gruesas y hay más titanio disponible para la formación de dióxido de titanio, o por la posible relajación de los esfuerzos residuales a lo largo del tiempo.

Según el análisis de diseño de experimentos, se ha obtenido una ecuación que predice la dureza en función de las variables *Power_ReB2*, *Bias*, *Time* y *Power_Ti* (Potencia de blanco de ReB_2 , voltaje Bias, Tiempo de deposición y Potencia de blanco de Ti, respectivamente):

$$\begin{aligned} \text{Dureza} = & -16.47 + 0.3076 * \text{Power_ReB2} + 0.1547 * \text{Bias} - 0.05008 * \text{Time} + 0.7509 * \\ & \text{Power_Ti} - 0.0008702 * \text{Power_ReB2} * \text{Bias} + 0.001141 * \text{Power_ReB2} * \text{Time} - 0.009025 \\ & * \text{Power_ReB2} * \text{Power_Ti} - 0.00001917 * \text{Bias} * \text{Time} * \text{Power_Ti} \end{aligned}$$

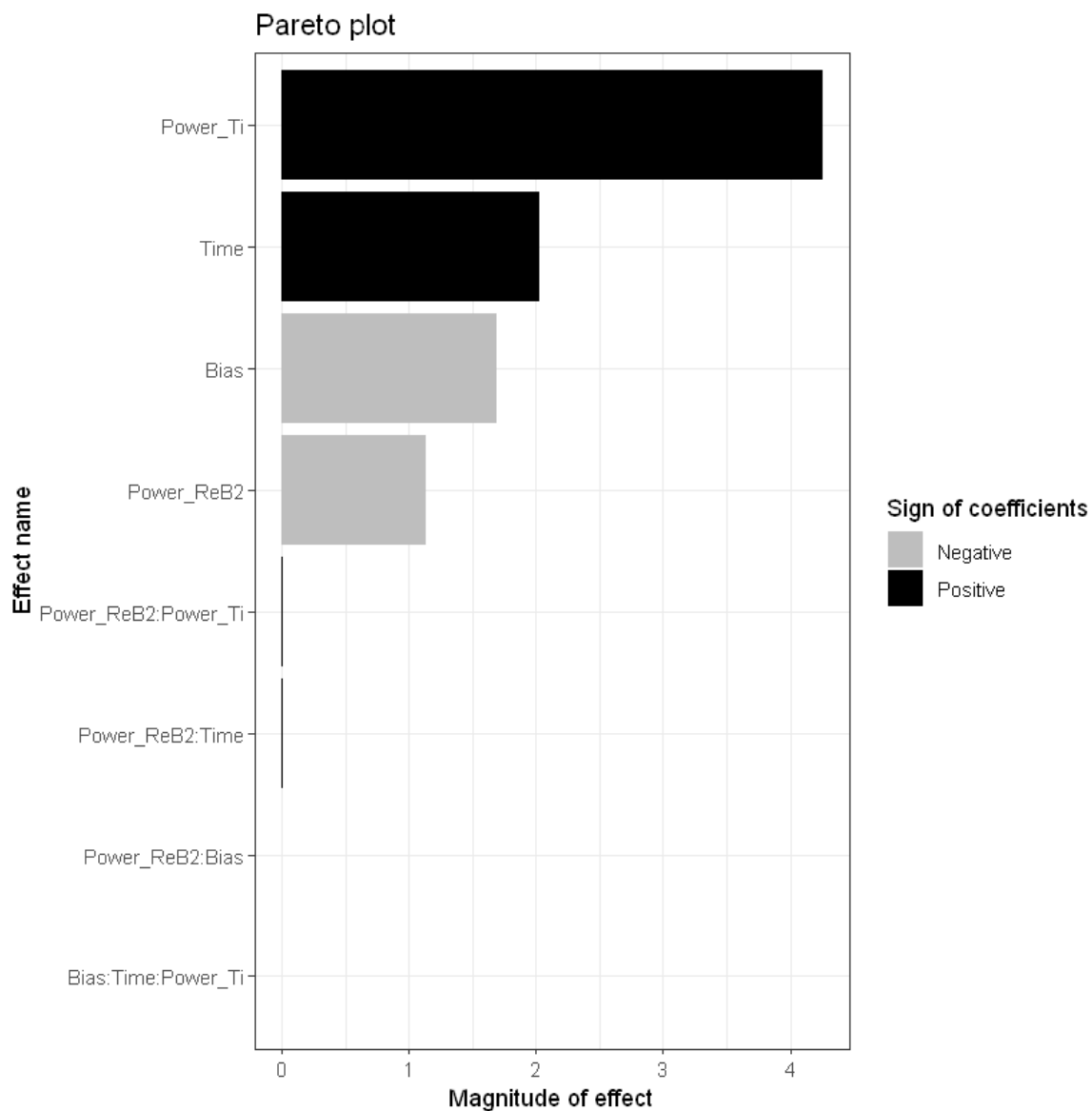


Figura 46. Gráfica de Pareto para análisis de la influencia de los parámetros (potencia de blanco de ReB_2 , voltaje Bias, tiempo de deposición y potencia de blanco de Ti), en el porcentaje de oxígeno.

La gráfica de Pareto indica que la potencia en el blanco de Ti y el tiempo de deposición tienen un efecto positivo en la concentración de oxígeno en el recubrimiento. Un mayor tiempo de deposición puede resultar en un espesor más grande del recubrimiento, lo que podría aumentar la concentración de oxígeno debido a una mayor formación de dióxido de titanio, ya que se puede promover la unión del Ti con el oxígeno. Por lo tanto, a medida que aumenta el contenido de Ti en el recubrimiento, también lo hace el porcentaje de oxígeno.

Por otro lado, el voltaje de polarización Bias y la potencia en el blanco de ReB_2 parecen tener un efecto negativo en la concentración de oxígeno, que sería lo esperado teniendo en cuenta que los iones de oxígeno en el plasma son negativos y el efecto del bias esencialmente produce un efecto de rechazo, de acuerdo con lo reportado en la literatura [44]. Estos factores podrían dificultar la formación de enlaces entre el Ti y el O_2 , lo que resulta en una disminución del porcentaje de oxígeno en el recubrimiento.

De acuerdo con el análisis del diseño de experimentos, se encontró la siguiente ecuación que predice el porcentaje de oxígeno:

$$\text{O2_porcentaje} = -242.1 - 1.136 * \text{Power_ReB2} - 1.692 * \text{Bias} + 2.033 * \text{Time} + 4.255 * \text{Power_Ti} + 0.001064 * (\text{Power_ReB2} * \text{Bias}) + 0.00626 * (\text{Power_ReB2} * \text{Time}) + 0.008513 * (\text{Power_ReB2} * \text{Power_Ti}) + 0.0005832 * (\text{Bias} * \text{Time} * \text{Power_Ti}).$$

Las ecuaciones obtenidas mediante el diseño de experimentos factorial fraccionado, se pueden validar en subsecuentes corridas del mismo experimento y a través de un proceso estadístico.

CONCLUSIONES

Se hizo un total de 9 experimentos de acuerdo con el diseño de experimentos factorial fraccionado, en el cual se consideran 4 entradas y 2 salidas. Para cada una de las entradas se consideraron dos niveles, uno máximo y uno mínimo. La variación de los parámetros elegidos como entradas permitió evidenciar la influencia de la potencia en los blancos de ReB_2 y Ti, el voltaje bias y el tiempo de deposición de la película en propiedades mecánicas del recubrimiento de ReB_2 .

De acuerdo con el análisis del diseño de experimentos, el factor más influyente en las propiedades mecánicas de las películas parece ser la potencia aplicada al target de titanio, por lo que se espera que entre más alta sea ésta, mayor dureza tendrá el revestimiento.

Después de 60 días se aprecia un deterioro notable en la mayoría de las muestras crecidas sobre sustratos de acero H13 a excepción de la muestra 8N19 que se muestra estable en ambas clases de sustrato (Silicio y acero H13), además de ser el experimento que mostró dureza y módulo de Young más favorable, por tanto, las condiciones de crecimiento etiquetado como 8N19 se consideran las más favorables dentro de la combinación de experimentos que se consideró de acuerdo con el diseño de experimentos seleccionado.

Se esperaba que el espesor de los revestimientos de ReB_2 fuera superior a los 500 nm, pero se hizo difícil estimar la tasa de deposición del recubrimiento ya que cada experimento tenía parámetros variables. Sin embargo, las mediciones mediante TEM y posterior tratamiento de datos permitieron calcular el espesor de las capas que componen el sistema, y una tasa de deposición de ReB_2 es de aproximadamente 3 nm/min para ReB_2 :Ti bajo las condiciones del experimento 8N19.

La baja intensidad en los picos de ReB_2 en los difractogramas de las muestras obtenidos en los ensayos por DRX, puede deberse a la baja cristalinidad con la que se formó la molécula y al alto ángulo de incidencia de los rayos x en relación con el espesor de los recubrimientos. Es posible que para próximos experimentos se tenga en cuenta un aumento de temperatura superior a 100°C , para mejorar la cristalización del ReB_2 , y además realizar los ensayos con geometría de incidencia rasante.

La presencia de TiO_2 en las muestras, cuya formación fue verificada en los ensayos mediante DRX, parece tener un efecto de minimización en la degradación del revestimiento

de ReB_2 cuando es expuesta a condiciones ambientales. Las muestras que presentaron alto porcentaje de titanio son las más propensas a formar anatasa por estar expuestas a oxígeno que se integra a la estructura del revestimiento por contaminación adventicia.

El alto porcentaje de oxígeno encontrado en los ensayos XPS y EDS puede deberse a contaminación adventicia, a la formación de óxidos de cobre puesto que el sustrato usado para estudiar la lamela fue de cobre, o a la formación de óxidos de titanio y de renio que ya se habían reportado como subproductos en trabajos anteriores.

Se pudo evidenciar que el efecto de adicionar titanio en co-deposición con el ReB_2 , no necesariamente empobrece la dureza del recubrimiento y/o disminuye su módulo de Young, ya que para algunas de las muestras se lograron valores de dureza y módulo de Young altos ($H \sim 20 \text{ GPa}$) y ($E \sim 240 \text{ GPa}$), que si bien no son comparables a la dureza reportada para el ReB_2 , si son durezas aceptables para aplicaciones industriales. El efecto del titanio co-depositado resulta ser el de estabilizador químico para el revestimiento de ReB_2 , y evita el deterioro temprano de la película.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Colombia.Co, “Avances Industria Metalmeccánica en Colombia | Marca País Colombia.” 2014, [Online]. Available: <https://www.colombia.co/pais-colombia/hechos/8-avances-de-la-industria-metalmeccanica-en-colombia/>.
- [2] NACE International, “International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study,” no. February, p. 3, 2012.
- [3] Minciencias, “Misión internacional de sabios para el avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación. Pacto por la Ciencia, la Tecnología y la Innovación: Un sistema para construir el conocimiento del futuro,” *Mision Sabios - Colomb. 2019*, p. 33, 2019, [Online]. Available: <https://minciencias.gov.co/mision-sabios/que-es#:~:text=La Misión Internacional de Sabios para el avance de la,Innovación%2C así como a las.>
- [4] A. Latini, J. V. Rau, D. Ferro, R. Teghil, V. R. Albertini, and S. M. Barinov, “Superhard rhenium diboride films: Preparation and characterization,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4507–4511, 2008, doi: 10.1021/cm800398s.
- [5] A. L. Ivanovskii, “Progress in Materials Science Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3 d – 5 d metals from first principles : Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 1, pp. 184–228, 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.05.004.
- [6] S. S. Akhtar, A. F. M. Arif, and B. S. Yilbas, *Gas nitriding of h13 tool steel used for extrusion dies: Numerical and experimental Investigation*, vol. 3–3. Elsevier Ltd., 2017.
- [7] J. V. Rau *et al.*, “Deposition and characterization of superhard biphasic ruthenium boride films,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 3, pp. 673–681, 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.10.009.
- [8] R. Mnatsakanyan, D. Davtyan, T. Minasyan, S. Aydinyan, and I. Hussainova, “Superhard B4C-ReB2 composite by SPS of microwave synthesized nanopowders,” *Mater. Lett.*, vol. 285, p. 129163, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.129163.

- [9] F. Peng, Q. Liu, H. Fu, and X. Yang, "Electronic and thermodynamic properties of ReB₂ under high pressure and temperature," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 1–2, pp. 56–59, 2009, doi: 10.1016/j.ssc.2008.10.010.
- [10] N. Orlovskaya, Z. Xie, H. Heinrich, D. Restrepo, and R. Blair, "Mechanochemical synthesis of ReB₂ powder," 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.249.
- [11] M. Maździarz and T. Mościcki, "Structural, Mechanical, Optical, Thermodynamical and Phonon Properties of stable ReB₂ polymorphs from Density Functional calculations," *J. Alloys Compd.*, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.133.
- [12] M. Maździarz and T. Mościcki, "Structural, mechanical, optical, thermodynamical and phonon properties of stable ReB₂ polymorphs from density functional calculations," *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 878–888, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.133.
- [13] J. Chrzanowska, J. Hoffman, P. Denis, M. Gیزیński, and T. Mościcki, "The effect of process parameters on rhenium diboride films deposited by PLD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 277, pp. 15–22, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.024.
- [14] M. Apreutesei and R. Arvinte, "MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE USED FOR COATINGS DEPOSITION ; MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE USED FOR COATINGS DEPOSITION ; TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS," no. November 2014, 2011.
- [15] M. Braun, "Magnetron Sputtering Technique," pp. 1–25, 2013, doi: 10.1007/978-1-4471-4976-7.
- [16] K. Wasa, *2 Sputtering Phenomena*, Second Edi. Elsevier Inc., 2012.
- [17] B. Durakovic, "Design of experiments application, concepts, examples: State of the art," *Period. Eng. Nat. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 421–439, 2017, doi: 10.21533/pen.v5i3.145.
- [18] M. Akiyama, C. N. Xu, K. Nonaka, K. Shobu, and T. Watanabe, "Statistical approach for optimizing sputtering conditions of highly oriented aluminum nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 315, no. 1–2, pp. 62–65, 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00697-4.

- [19] K. Hinkelmann and O. Kempthorne, "Design and Analysis of Experiments: Second Edition," *Design and Analysis of Experiments: Second Edition*, vol. 1. pp. 1–641, 2007, doi: 10.1002/9780470191750.
- [20] G. Venkata Ramana, P. Saravanan, S. V. Kamat, and Y. Aparna, "Optimization of sputtering parameters for SmCo thin films using design of experiments," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 110–117, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.109.
- [21] Z. Xie, "Rhenium, osmium and iridium diborides by mechanochemistry: synthesis, structure, thermal stability and mechanical properties," no. 2014, pp. 2004–2019, 2014.
- [22] J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 322–330, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00586-1.
- [23] H. Y. Chung *et al.*, "Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure," *Science (80-.)*, vol. 316, no. 5823, pp. 436–439, 2007, doi: 10.1126/science.1139322.
- [24] M. OHRING, *The Materials Science of Thin Films*. 1992.
- [25] Z. XIE, "Thesis: Re, Os, Al AND Mg BORON RICH CERAMIC COMPOUNDS FOR STRUCTURAL APPLICATION," no. 2012, p. 71, 2012.
- [26] G. Q. Liu, S. Zhang, M. Y. Liu, and D. J. Li, "Effect of modulation period on structure and mechanical properties of ReB₂/TaN nanoscale nanomultilayers," *Cailiao Gongcheng/Journal Mater. Eng.*, no. 10, 2011.
- [27] W. Zhou, H. Wu, and T. Yildirim, "Electronic, dynamical, and thermal properties of ultra-incompressible superhard rhenium diboride: A combined first-principles and neutron scattering study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 18, pp. 1–6, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.184113.
- [28] J. D. Lim, P. M. Lee, and Z. Chen, "PT US," *Thin Solid Films*, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.05.005.
- [29] M. Marín-Suárez, M. E. Vélez, J. David, and M. Arroyave-Franco, "Mechanical

- properties study for new hypothetical crystalline phases of ReB₂: A computational approach using density functional theory,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 122, pp. 240–248, 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.05.032.
- [30] P. Bliem, S. Mráz, S. Sen, O. Hunold, and J. M. Schneider, “Self-passivating (Re,Al)B₂ coatings synthesized by magnetron sputtering,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-34042-1.
- [31] Servicios Industriales, “Acero SISA H13.” p. 12, 2012, [Online]. Available: www.acerosisa.com.mx.
- [32] M. Arroyave, “Estudio Computacional y Experimental de los Sistemas Binarios ReB₂ y ReN_x para la Producción de Recubrimientos Multicapa ReN_x / ReB₂ Obtenidos Mediante Pulverización Catódica por Plasma Estudio Computacional y Experimental de los Sistemas Binarios ReB,” 2022.
- [33] C. Q. Guo, Z. L. Pei, D. Fan, R. D. Liu, J. Gong, and C. Sun, “Predicting multilayer film’s residual stress from its monolayers,” *Mater. Des.*, vol. 110, pp. 858–864, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.08.053.
- [34] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [35] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 1, 2007, doi: 10.1063/1.2432410.
- [36] S. Ntsimango, S. Gandidzanwa, and S. V Joseph, “Reaction of Perrhenate with Phthalocyanine Derivatives in the Presence of Reducing Agents and Rhenium Oxide Nanoparticles in Biomedical Applications,” 2022, doi: 10.1002/open.202200037.
- [37] S. R. Taylor, N. Eliaz, and E. Gileadi, “The Electrodeposition of Rhenium and Its Alloys,” in *Final Report*, 2015.
- [38] A. Duhin *et al.*, “Growth study of nanoscale Re-Ni coatings on functionalized SiO₂ using electroless plating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, no. October, pp. 159–165, 2014,

doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.178.

- [39] M. G. Granados-Fitch, J. M. Quintana-Melgoza, E. A. Juarez-Arellano, and M. Avalos-Borja, "Rhenium borides (Re₃B and ReB₂) mechanosynthesis and their use as a catalyst for H₂ production from biomass pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 137, no. February 2020, p. 111180, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111180.
- [40] "PDF Analysis with the D8 ADVANCE," pp. 4–7.
- [41] W. F. Smith, "Troud," .
- [42] E. Seker and S. Pat, "Nanomechanical and elastic properties of TiN coated dental materials determined by atomic force microscopy," vol. 9, no. 3, pp. 460–463, 2015.
- [43] J. F. Tang, C. Y. Lin, F. C. Yang, and C. L. Chang, "Influence of nitrogen content and bias voltage on residual stress and the tribological and mechanical properties of CrAlN films," *Coatings*, vol. 10, no. 6, 2020, doi: 10.3390/COATINGS10060546.
- [44] A. Rizzo, M. A. Signore, D. Valerini, D. Altamura, A. Cappello, and L. Tapfer, "A study of suppression effect of oxygen contamination by bias voltage in reactively sputtered ZrN films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 10, pp. 2711–2718, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.034.

