

## RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CrN DEPOSITADOS POR PVD CON UBM: TECNOLOGÍA EFICIENTE Y AMBIENTALMENTE LIMPIA

John Jairo Olaya<sup>1\*</sup>, Ulises Piratoba<sup>2</sup>, Sandra Elizabeth Rodil<sup>3</sup>

1: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia  
2: Facultad de Ciencias, Universidades: Nacional de Colombia y Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
3: Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

\* E-mail: [jjolaya@unal.edu.co](mailto:jjolaya@unal.edu.co)

Recibido: 03-Mar-2009; Revisado: 01-Jun-2010; Aceptado: 06-Jul-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

---

### Resumen

En este trabajo, se estudia la influencia de la configuración del campo magnético sobre la resistencia a la corrosión de recubrimientos de CrN, obtenidos en un sistema de sputtering con magnetron desbalanceado (MDB). Las diferentes configuraciones del campo magnético se cuantificaron a través del coeficiente geométrico de desbalance  $K_G$ . La morfología transversal se determinó con microscopía electrónica de barrido (MEB) y las fases cristalinas y orientación preferencial con difracción de rayos X (DRX). La resistencia a la corrosión fue evaluada con ensayos de polarización Tafel en una solución de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,05M KSCN y con ensayos de impedancia electroquímica usando una solución de NaCl al 3%. En general, la configuración del campo magnético influyó en la orientación preferencial de los recubrimientos: Con valores de  $K_G = 1,3$  las películas CrN presentaron una orientación (200) y con  $K_G = 0,85$  una orientación mixta (200)(111). Menores velocidades de corrosión se observaron en las películas de CrN depositadas sobre acero 304 usando la configuración de menor grado de desbalanceo ( $K_G = 1,3$ ).

**Palabras Claves:** CrN, resistencia a la corrosión, MDB, magnetron desbalanceado

### Abstract

In this work, we studied the influence of the magnetic field configuration on the resistance to the corrosion of CrN coatings, obtained in a system of Unbalanced Magnetron Sputtering (UBM). The different configurations from the magnetic field were quantified through geometric unbalanced coefficient  $K_G$ . The microstructure was analyzed by means of scanning electronic microscopy (SEM), and phases and preferential orientations with X ray diffraction (XRD). The corrosion resistance was studied by Tafel polarization in a 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,05M KSCN solution and spectroscopy electrochemical Impedance using a NaCl 3% solution. In general, the configuration of the magnetic field influenced in the preferential orientation of the coatings: With  $K_G = 1.3$  the CrN films had a (200) preferential orientation and with  $K_G = 0.85$  had a (200) (111) mixed orientation. Smaller corrosion rates were observed in the coatings deposited on AISI 304 steel substrates with  $K_G = 1.3$ .

**Keywords:** CrN, corrosion resistance, UBM, unbalanced magnetron.

---

### 1. INTRODUCCIÓN

En algunos campos de la industria, las demandas actuales están enfocadas hacia materiales con recubrimientos duros de alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. Estos pueden contener por ejemplo, iones de cloro, que suelen atacar fuertemente incluso a los mejores aceros inoxidable. Los nitruros metálicos de transición (NMT), son recubrimientos que han mostrado un excelente desempeño para aplicaciones en condiciones extremas de alta temperatura y ambientes corrosivos;

son químicamente inertes a estos últimos y en general son químicamente más nobles que los aceros [1]. Por tanto, se espera que un material con recubrimiento tipo NMT debe proveer a los aceros una alta resistencia a la corrosión; sin embargo son muy pocos los estudios sobre este aspecto.

El CrN es un recubrimiento que ha venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares. Frente a éste ofrece ventajas significativas como: se obtiene con velocidades de depósito hasta 3 veces

mayores que la del TiN [2,3], lo que permite una mayor eficiencia en su producción masiva; tiene menores esfuerzos residuales [4], y ofrece un mejor desempeño a altas temperaturas, al presentar una mayor resistencia a la oxidación y corrosión [5].

Estructuralmente han sido identificadas varias fases en función del contenido de nitrógeno en cromo, que dependen del método y las condiciones de deposición [6,7,8]: solución sólida de N en Cr; Cr<sub>2</sub>N (hcp) y CrN<sub>x</sub> (fcc) con  $x \approx 1$ . El CrN es un recubrimiento que, en comparación con otros recubrimientos duros, presenta bajos esfuerzos residuales lo que permite obtener depósitos con espesores hasta de unas 10 micras, cuando para otros NMT generalmente están limitados a unas 6 micras [9,10]. El CrN posee una buena resistencia a la oxidación y su alta estabilidad en ambientes a altas temperaturas, lo hacen apropiado para proteger del desgaste moldes de extrusión o inyección, herramientas de corte y componentes de soporte [11,12,13].

Se ha encontrado que el CrN puede reemplazar en algunas aplicaciones al cromo duro electroquímico, presentando una mayor dureza, una resistencia a la corrosión competitiva y teniendo además la ventaja de no necesitar intercapas de cobre o níquel, necesarias en depósitos de cromo duro. Además el CrN tiene mayor densidad, lo cual significa una mejor resistencia a la corrosión comparada con las capas galvánicas y mayor duración, al poder aportarse mas material susceptible de desgaste [14,15,16]. La producción del Cr duro por procesos electrometalúrgicos tiene asociados problemas de contaminación ambiental, debido a la presencia de cromo hexavalente conocido por sus efectos cancerígenos [17,18,19].

Es posible depositar el CrN por una gran variedad de técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD, por sus siglas en inglés). Uno de los mayores avances en estos procesos se logró con la introducción del sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (MDB), que ha permitido obtener recubrimientos con microestructuras más densas y equiaxiales [20]. Este sistema se fundamenta en el incremento del campo magnético en los magnetos externos de un magnetrón balanceado; de esta forma algunas de sus líneas de campo magnético se dirigen hacia el sustrato y propician que, durante la descarga, algunos

electrones sigan trayectorias elípticas alrededor de ellas. Estos electrones a su vez arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción electrostática, logrando así una mayor densidad de corriente iónica y atómica sobre el sustrato [21]. No solo se logra una mayor velocidad de crecimiento del depósito sino que además se modifican las condiciones y energía que portan los iones y átomos que llegan al sustrato, mejorando la microestructura de las películas y en particular, formando depósitos con mayor densidad y menor rugosidad. Sin embargo, varios investigadores [22,23,24], han señalado que el excesivo bombardeo iónico puede generar esfuerzos residuales compresivos y defectos en la película que deterioran su calidad.

En un sistema MDB se puede estimar cuantitativamente el grado de desbalance de las líneas del campo magnético mediante el coeficiente de desbalance geométrico  $K_G$  [17].  $K_G$  se define como

$$K_G = \frac{Z_0}{2R} \quad (1)$$

$\bar{R}$  es el radio promedio de la zona erosionada y  $Z_0$  el punto de campo axial cero: esto es, la distancia medida desde la superficie del blanco al punto donde la componente del campo magnético normal a dicha superficie toma el valor de cero. Como se mencionó, los valores de  $K_G$  permiten cuantificar el grado de desbalance del magnetrón: valores pequeños de  $K_G$  corresponden a campos fuertemente desbalanceados y valores altos a campos con poco desbalance.

En esta investigación se presenta el estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos CrN producidos por magnetrón desbalanceado, con dos configuraciones de magnetrón desbalanceado. Para ello se hicieron ensayos acelerados de polarización potenciodinámica, que permitieron obtener los potenciales y las corrientes de corrosión, y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), para determinar la degradación del recubrimiento con un tiempo en inmersión de 7 días en una solución de NaCl al 3%. Los resultados de estos ensayos se correlacionaron con la microestructura de los recubrimientos obtenida con DRX y MEB.

**Tabla 1.** Condiciones y parámetros de depósito para los recubrimientos de CrN depositados con el sistema 1 MDB, donde  $W$  2 potencia,  $P$  presión,  $N_2$  y  $Ar$  flujos de nitrógeno y argón respectivamente,  $T$  temperatura del sustrato,  $T_H$  temperatura 3 homologa (temperatura de fusión / temperatura de depósito) y  $R$  velocidad de crecimiento del recubrimiento.

<i>Muestra</i>	$K_G$	$W$ (Watts)	$P$ (mtorr)	$N_2$ (sccm)	$Ar$ (sccm)	$T$ °C	$T_H$	$R$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
CrN-0V	1,3	170	4	4,5	4,5	380	0,36	0,0515
CrN-4V	0,85	170	4	4,5	4,5	380	0,36	0,0517

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de CrN fueron depositados bajo dos configuraciones magnéticas:  $K_G=1,3$  y  $0,85$ . Se tomaron estos valores, por cuanto con ellos se obtuvo recubrimientos de CrN con cambios microestructurales. Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre acero inoxidable AISI 304, aceros rápidos AISI M2 y silicio (111). En todos los casos se depositó una película de Cr de aproximadamente 100 nm entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. Las condiciones para cada depósito se detallan en la Tabla 1.

La morfología transversal del recubrimiento se determinó en las probetas de silicio mediante microscopía electrónica de barrido, en un microscopio electrónico marca Jeol JSM-5900LV. Las probetas de acero inoxidable se utilizaron para pruebas de polarización y los dos aceros para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica. La identificación de las fases cristalinas y la orientación preferencial de planos cristalográficos fue determinada por difracción de rayos X, usando un sistema Siemens D500 en el modo Bragg-Brentano con radiación de un monocromador  $\text{CuK}\alpha$ . El espesor de los recubrimientos se determinó mediante un perfilómetro DEKTAK IIA con una resolución de 5 Å. Estas mediciones se realizaron en los recubrimientos depositados sobre obleas de silicio (111) haciendo un barrido en una longitud de 500  $\mu\text{m}$ .

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y grafito como contraelectrodo. El área de exposición de la muestra fue de 0,15  $\text{cm}^2$  y los barridos se llevaron a cabo a una velocidad de 20 mV/min, después de 1 hora de inmersión en un electrolito de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,05M KSCN. Se obtuvieron las densidades de corriente y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potenciostato-galvanostato de GAMRY Instruments; el análisis de

resultados se llevó a cabo mediante el programa Echem Analyst.

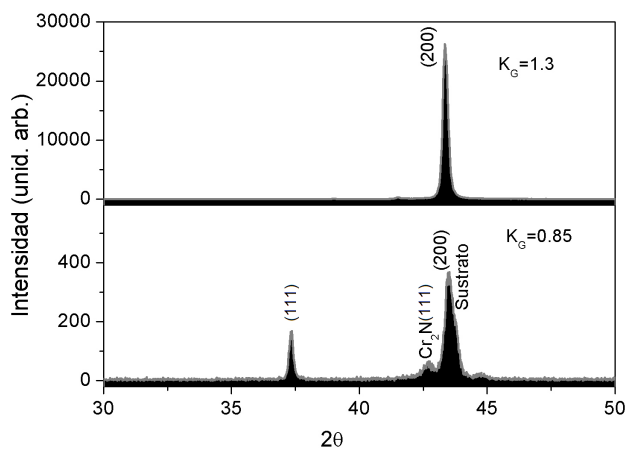
La solución 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,05M KSCN permite evaluar la densidad de corriente de pasivación crítica  $I_{crit}$  de los recubrimientos duros [16]. Este método se basa en que la densidad de corriente de pasivación de los aceros, exhibe una transición activo-pasiva, que es proporcional al área superficial del metal expuesto a la solución corrosiva, debido a la existencia de poros o porosidades inherentes (pinholes) en el recubrimiento. Para los recubrimientos depositados en este tipo de sustrato, únicamente el área del metal que se expone a la solución está sujeta a la disolución en la región del potencial activo. El valor de  $I_{crit}$  es proporcional al área del sustrato expuesta a través de los poros y pinholes. El porcentaje de área total de defectos  $Ri$ , puede ser calculada usando la relación dada por Uchida y colaboradores [16] como:

$$Ri = \frac{I_{crit}(\text{recubrimiento})}{I_{crit}(\text{sustrato})} * 100\% \quad (2)$$

Las mediciones de EIE se realizaron con la misma construcción de celda, electrolito, área y equipo potenciostato-galvanostato que en los ensayos de polarización. Se aplicó una perturbación sinusoidal entre los electrodos de trabajo (ET) y de referencia (ER), de 10 mV (rms) de amplitud con respecto al potencial de circuito abierto, en un rango de frecuencias desde  $10^{-2}$  a  $10^3$  Hz; los espectros de impedancia fueron obtenidos después de un tiempo de inmersión de una semana, en una solución al 3% de NaCl. La adquisición de los datos se realizó con el software EIS300 del equipo de medición, y el estudio de circuitos equivalentes se llevo a cabo con el software ECHAM ANALYST de GAMRY Instruments, las gráficas se obtuvieron con el software ORIGIN 6.0.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

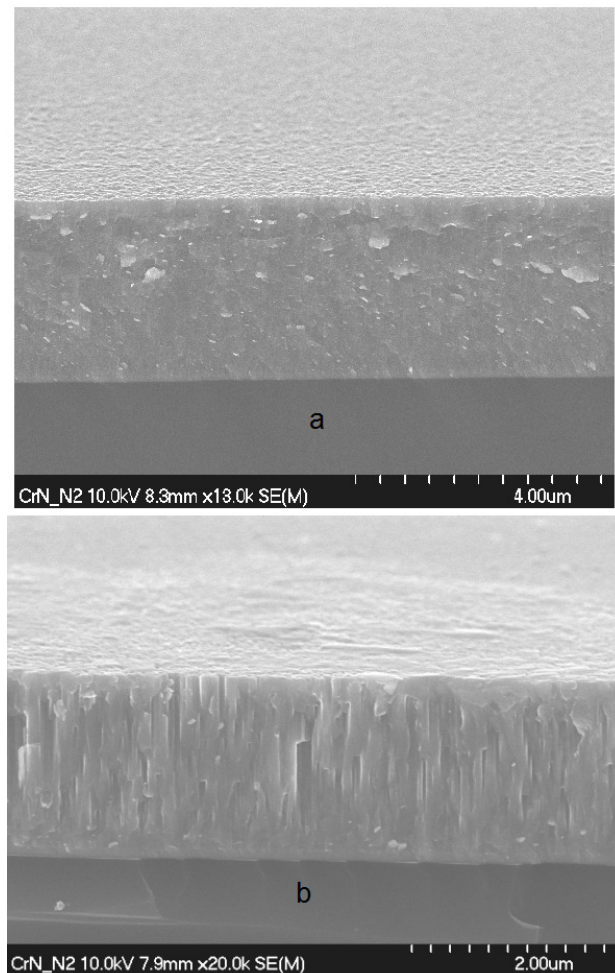
En la Figura 1 se presentan los resultados de difracción de rayos X sobre el sustrato AISI 304, interpretados con la base de datos JCPDS 11-0065 del Centro Internacional de Datos de Difracción [25]. Los recubrimientos de CrN obtenidos en la configuración de menor desbalanceo,  $K_G = 1,3$  presentaron una pronunciada orientación preferencial (200) de la fase fcc, típica del NaCl. En la configuración de mayor desbalanceo, se obtuvo esta fase cristalina con una orientación preferencial mixta de los planos (200) y (111), y además una pequeña señal de la fase y plano  $\text{Cr}_2\text{N}$  (111).



**Figura 1.** Espectros de difracción de rayos X para las películas de CrN depositadas sobre sustratos de AISI 304 con  $K_G = 1,3$  y  $0,85$

La microestructura transversal de los recubrimientos se muestra en las figuras 2a y b. La Figura 2a presenta la película crecida con un  $K_G = 1,3$ , que corresponde a una película densa y compacta homogénea y con una morfología globular. Esta estructura se caracteriza por tener baja rugosidad y no se logran apreciar los límites de grano. Este tipo de crecimiento se caracteriza por ser muy denso debido a que los planos (200) están más compactos en una estructura fcc del NaCl [26,27]. Algunas microestructuras muy similares se han observado para películas de  $\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{N}$  depositadas con magnetrón balanceado [28] y NbN con magnetrón desbalanceado [20,27]. En la Figura 2b, que corresponde a la película depositada con  $K_G = 0,85$ , se observa un crecimiento columnar de granos no equiaxiales crecidos desde la interfase y un aumento de la rugosidad. Obsérvese que cerca a la interfase hay una nucleación densa seguida luego por un crecimiento columnar compacto terminando con una

superficie rugosa. Este cambio de microestructura esta influenciado por el grado de desbalanceo, es decir, al aumentar el bombardeo iónico hay un aumento en la densidad de defectos, los que a su vez interrumpen el crecimiento de las columnas y constituyen sitios de re-nucleación, dando lugar a una estructura heterogénea [20]. Finalmente se observa que dentro del rango de bombardeo utilizado en este trabajo, los recubrimientos estaban bien adheridos, es decir no se observaron grietas en la interfase, que se generan en recubrimientos de baja adherencia cuando son fracturados.



**Figura 2.** Morfología en detalle de las películas de CrN depositadas sobre Si (111) (a)  $K_G = 1,3$  y (b)  $K_G = 0,85$

La Figura 3 presenta los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica en una solución acuosa  $0,5\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0,05\text{M}$ , de KSCN y en la Tabla 2, se presentan los valores de los parámetros significativos que se deducen de este ensayo: los potenciales de corrosión y las densidades de las corrientes de corrosión y crítica. Los tres casos

muestran un proceso de pasivación en la región de polarización anódica, y se observa que, con la aplicación de los recubrimientos, se mejoran: tanto el comportamiento termodinámico (el potencial de corrosión se hace más positivo), como su comportamiento cinético, mediante la disminución las corrientes de corrosión, las corrientes críticas y las corrientes en la zona pasiva.

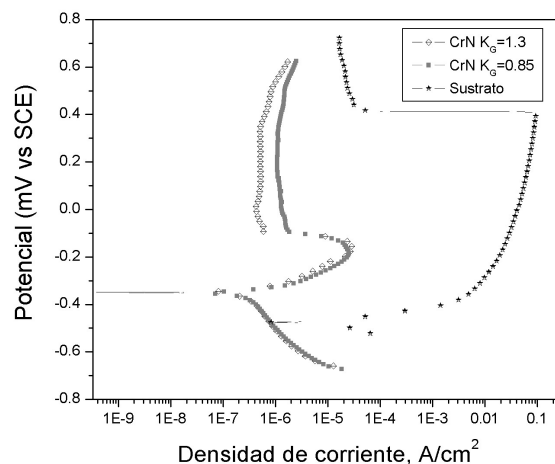
Los menores valores de corriente y el potencial menos noble corresponden al recubrimiento obtenido con el menor grado de desbalanceo en el campo magnético. Esto seguramente puede ser respuesta a su microestructura densa e isotrópica como ya se mencionó; para estos recubrimientos, es particularmente notoria la disminución de la corriente en la zona pasiva. En los recubrimientos producidos con el mayor grado de desbalanceo se presenta un ligero aumento en la densidad de corriente de corrosión, que seguramente se debió por la presencia de los límites de los granos columnares que pueden alojar porosidades, pinholes y vacancias, a través de los cuales el electrolito podría penetrar hasta la superficie del sustrato permitiendo su disolución y degradación.

Por otro lado, en la Figura 4 se presentan los diagramas de Bode de los resultados de EIE para los recubrimientos de CrN sobre los aceros AISI-M2 y AISI-304, después de 7 días en una solución de NaCl al 3%. Los espectros muestran 2 bucles relacionadas con dos constantes de tiempo de relajación, los cuales están relacionados con el comportamiento típico de un electrodo metálico con un recubrimiento aislante y se ajustan bien a la función de transferencia del circuito que se muestra en la Figura 5. Los diagramas de impedancia varían en función del campo magnético y el sustrato utilizado, es decir, tienen influencia en la calidad del recubrimiento y en su comportamiento electroquímico. La Figura 5 también facilita la interpretación de estos resultados: si el recubrimiento es continuo y sin defectos, mantendrá separados los iones cargados del electrolito de los electrones libres del sustrato metálico, y la interfase se comportará como una capacitancia. Sin embargo, en los procesos electroquímicos generalmente no se tienen comportamientos capacitivos perfectos, sino pseudocapacitivos, por lo que los condensadores, son sustituidos por elementos de fase constante: las capacitancias C se sustituyen por *seudo capacitancias*

Y, y las impedancias de los condensadores  $\frac{1}{j\omega C}$  se cambian por las impedancias de los elementos de fase constante  $\frac{1}{w(jY)^N}$ , donde  $w$  es la frecuencia angular,  $j = \sqrt{-1}$  y  $N$  es un número cuyo valor generalmente se halla entre 0,5 y 1.

**Tabla 2.** Resultados de los ensayos polarización Táfel para el sustrato AISI 304 y las películas obtenidas con 2 valores de  $K_G$ .  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  son el potencial y corriente de corrosión respectivamente, e  $I_{crit}$  corriente crítica de pasivación

Muestra	$K_G$	$I_{crit}(mA/cm^2)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(mV)$
AISI 304		90,2	31	-477
CrN	1,3	0,18	3,8	-353
CrN	0,85	0,18	4,1	-351



**Figura 3.** Curvas potencia dinámicas anódicas del sustrato y de las películas CrN sobre sustratos de AISI 304 depositadas con  $K_G = 0,85$  y  $1,3$ .

Los poros y defectos, permiten caminos de penetración del electrolito hasta la superficie del sustrato, y facilitan el transporte de oxígeno, de partículas cargadas y de productos de corrosión a través del recubrimiento [22,27]; el electrolito allí alojado tiene una resistencia denominada *resistencia de poro*  $R_{poro}$ . En la superficie del sustrato que está en contacto con el electrolito, se forma una doble capa de carga eléctrica y existe una *resistencia a la*

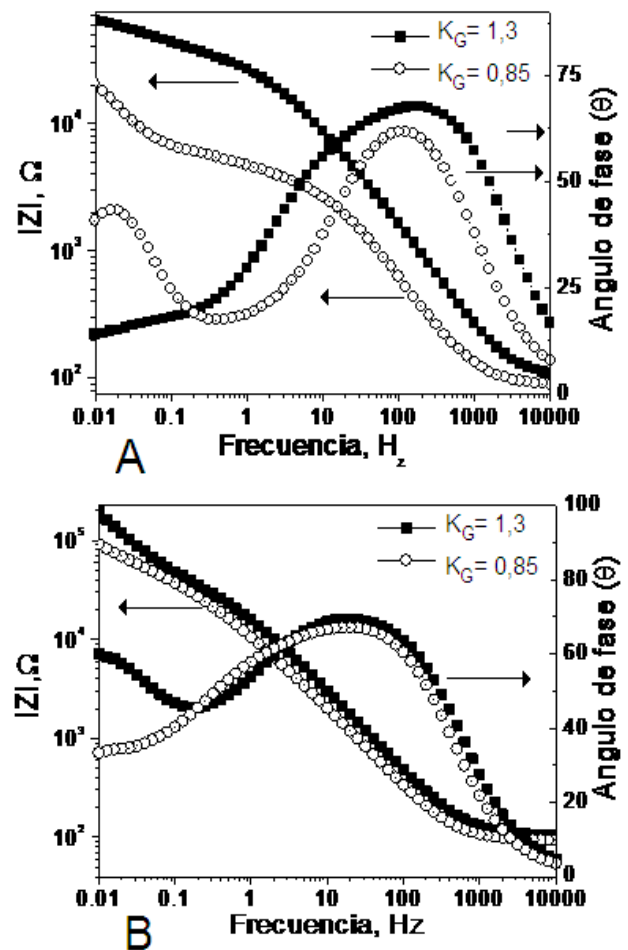
**Tabla 3.** Valores de los parámetros de ajuste de los datos de Impedancia electroquímica al circuito de la Figura 4.  $Y_C$ ,  $Y_{dl}$  seudo capacitancias del recubrimiento y de la doble capa;  $R_s$ ,  $R_{poro}$  y  $R_{ct}$  resistencias de la solución, de poro y de transferencia de carga

Muestra	Sustrato	$K_G$	$E_{corr}$ mV	$R_s$ $\Omega cm^{-2}$	$Y_C$ $\Omega s^{-n} cm^{-2}$	$N_C$	$R_{poro}$ $\Omega cm^{-2}$	$Y_{dl}$ $\Omega s^{-n} cm^{-2}$	$N_{dl}$	$R_{ct}$ $K\Omega cm^{-2}$
CrN M2	AISI M2	1,3	-515	81	$3,802 \times 10^{-6}$	0,82	26240	$39,7 \times 10^{-6}$	0,51	61
CrN M2	AISI M2	0,85	-575	81	$7,529 \times 10^{-6}$	0,82	4279	$362 \times 10^{-6}$	0,62	18
CrN 304	AISI 304	1,3	-292	80	$2,26 \times 10^{-6}$	0,84	39000	$11,2 \times 10^{-6}$	0,6	362
CrN 304	AISI 304	0,85	-280	83	$2,3 \times 10^{-6}$	0,81	28300	$14,6 \times 10^{-6}$	0,52	231

transferencia o intercambio de cargas  $R_{ct}$  entre el sustrato y el electrolito; esta interface se representa entonces mediante una seudocapacitancia de la doble capa  $Y_{dl}$  en paralelo con  $R_{ct}$ . Los valores de los parámetros del circuito de ajuste se muestran en la Tabla 3. En estos resultados se puede apreciar que el mejor comportamiento electroquímico lo presentaron los recubrimientos obtenidos con el menor grado de desbalanceo: sus resistencias de poro y de transferencia de carga y las seudo capacitancias del recubrimiento son mayores. Los recubrimientos con granos columnares, que tienen gran densidad de defectos, presentan una resistencia de poro menor, es decir, dichos defectos tienen una mayor sección transversal. Igualmente si se aumentan los defectos se reduce la sección transversal del recubrimiento y con esto su seudo capacitancia  $Y_C$ ; es esto lo que se observa con una disminución en  $K_G$  para ambos sustratos.

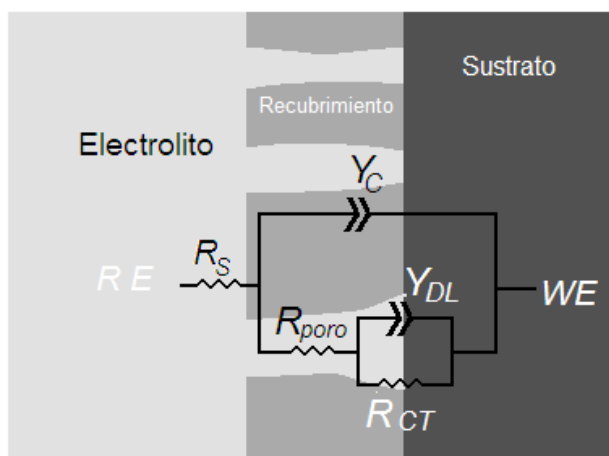
También se puede apreciar la influencia del sustrato: el potencial de corrosión es más noble o positivo para los recubrimientos producidos sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 304; en general todos los demás parámetros de impedancia, muestran que los recubrimientos depositados sobre este sustrato tienen un mejor comportamiento electroquímico.

De los parámetros de la interfase sustrato- electrolito, se puede interpretar el estado y evolución del fondo de grietas y defectos; la seudocapacitancia de la doble capa  $Y_{dl}$  y el inverso de la resistencia de transferencia de carga  $R_{CT}$ , son proporcionales al área de contacto.



**Figura 4.** Diagramas de Bode de las películas de CrN depositadas con  $K_G = 0,85$  y  $1,3$  sobre aceros a) AISI M2 y b) AISI 304

En la Tabla 3 se puede observar que, para las películas depositadas sobre el acero AISI M2, que la menor área de contacto y por tanto una menor densidad de defectos se presenta para  $K_G = 1,3$ . Para los recubrimientos depositados sobre sustratos AISI 304, se nota que los parámetros no son consistentes por cuanto, están muy influidos por las propiedades anticorrosivas de la capa pasiva que forma el óxido de cromo en la superficie de los aceros inoxidables. Esta capa reduce la conductividad y produce una superficie con un comportamiento dieléctrico que mejora la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento/sustrato [27].



**Figura 5.** Modelo general y circuito equivalente para el recubrimiento de CrN depositado sobre los aceros AISI M2 y 304

#### 4. CONCLUSIONES

Se lograron producir con éxito los recubrimientos duros de CrN utilizando el sistema UBMS. La configuración del campo magnético en un sistema MDB influyó en la orientación preferencial del recubrimiento, en su microestructura y a través de ésta, en su comportamiento electroquímico o de protección a la corrosión.

Las películas de CrN, obtenidas en configuración de campo magnético con el mayor grado de desbalanceo, presentaron crecimiento columnar con mayor cantidad de defectos y porosidades, que disminuyeron sus propiedades de protección a la corrosión, frente a las depositadas con el menor desbalanceo.

Las películas de CrN actúan como un recubrimiento aislante que tiene poros y defectos; por esto, las propiedades electroquímicas del sustrato, también

influyen en el comportamiento electroquímico del conjunto.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico de Colciencias en el proyecto CT-206-2006 y DGAPA-UNAM a través del proyecto IN100701.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bayón, R, Igartua A, Fernández X, Martínez R, Rodríguez RJ, García JA, deFrutos A, Arenas MA, de Damborenea J, *Tribology Internacional* 2009; **42**(4): 591-599
- [2] Darbeida A, von Stebut J, Bathole M, Belliard P, Lelait L, Zacharie G, *Surface & Coatings Technology* 1994; **68-69**: 582-590
- [3] Chiu LH, Yang CF, Hsieh WC, Cheng AS, *Surface & Coatings Technology* 2002; **154**(1-2): 282-288
- [4] Lamastra FR, Leonardi F, Montanari R, Casadei F, Valente T, Gusmano G, *Surface & Coatings Technology* 2006; **200** (22-23): 6172-6175
- [5] Kaciulis S, Mezzi A, Montesperelli G, Lamastra F, Rapone M, Cassadei F, Valente T, Gusmano G, *Surface & Coatings Technology* 2006; **201**(1-2) 313-319
- [6] Mayrhofer PH, Tischler G, Mitterer C, *Surface and Coatings Technology* 2001; **142-144**: 78-84
- [7] Cunha L, Andriatschky M, Pischow K, Wang Z, Zarychta A, Miranda AS, Cunha AM, *Surface & Coatings Technology* 2000; **133-134**: 61-67.
- [8] Shah HN, Jayaganthan R, Kaur D, *Materials Chemistry and Physics* 2010; **121**: 567-571
- [9] Nouveau C, Djouadi MA, Decès-Petit C, Beer P, Lambertin M, *Surface & Coatings Technology* 2001; **142-144**: 94-101
- [10] Broszeit E, Friedrich C, Berg G, *Surface & Coatings Technology* 1999; **115**(1): 9-16.
- [11] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, L. Huerta, *Thin Solid Films* 2006; 200( 20-21): 5743-5750
- [12] Seok JW, Jadeed NM, Lin RY, *Surface & Coatings Technology* 2001; **138**(1):14-22.
- [13] Wei G, Rar A, Barnard JA, *Thin Solid Films* 2001; **398-399**: 460-464
- [14] He XM, Baker N, Kehler BA, Walter KC, Nastasi M, Nakamura Y, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2000; **18**(1): 30-36
- [15] Hurkmans T, Lewis DB, Paritong H, Brooks JS, Münz WD, *Surface & Coatings Technology* 1999; **114**(1): 52-59

- [16] Jung MJ, Nam KH, Jung YM, Han JG, *Surface & Coatings Technology* 2003; **171**(1-3): 59-64
- [17] Svadkovski IV, Golosov DA, Zavatskiy SM, *Vacuum* 2003; **68**(4): 283-290.
- [18] Uchida H, Inoue S, Koterazawa K, *Mater. Sci. Eng. A* 1997; **234-236**: 649-652
- [19] Liu CP, Yang HG, *Thin Solid Films* 2003; **444**(1-2): 111-119
- [20] Rodil SE, Olaya JJ, Muhl S, Bhushan B, Wei G, *Surface & Coatings Technology* 2007; **201**(13): 6117-6121
- [21] M. Flores, S. Muhl, E. Andrade, *Thin Solid Films* 2003; 433 (1-2) :217-223
- [22] Olaya JJ, Wei G, Rodil SE, Muhl S, Bhushan B, *Vacuum* 2007; **81**(5): 610-618
- [23] Kelly PJ, Arnell RD, *Vacuum* 2000; **56**(3):159-172
- [24] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, *Thin Solid Films* 2008; 516 (23, 1): 8319-8326
- [25] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. Card No. 11-0065
- [26] Olaya JJ, Rodil SE, Muhl S, Sánchez E, *Thin Solid Films* 2005; **474**(1-2): 119-126
- [27] Olaya JJ. *Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables*, Tesis Ph.D, Ciudad de México (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 2005
- [28] Hones P, Consiglio R, Randall N, Levy F, *Surf. Coat. Technol* 2000; **125**(1-3): 179-184.