

Artículo original

## Desarrollo y propiedades de heteroestructuras de baja dimensionalidad: un estudio de materiales basados en carburos, nitruros, carbonitruros y óxidos

### Development and properties of low dimensionality heterostructures: A study of materials based on carbides, nitrides, carbonitrides, and oxides

 Julio César Caicedo<sup>1,\*</sup>,  Christian Ortiz<sup>1</sup>,  César Amaya<sup>2</sup>,  Leonid Ipaz<sup>2</sup>,  
 William Aperador<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tribology, Polymers, Powder Metallurgy and Solid Waste Transformations Research Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia

<sup>2</sup>Laboratorio de Recubrimientos Duros CDT ASTIN SENA, Cali, Colombia

<sup>3</sup>Escuela de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia

Artículo de posesión de Julio Cesar Caicedo como miembro correspondiente de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

## Resumen

El desarrollo de materiales autoacoplados en forma de multicapas o heteroestructuras ha brindado un universo de propiedades físicas y químicas que han despertado un interés especial en la ciencia en general y en la ingeniería en particular. Se presentan aquí los resultados fisicoquímicos de las heteroestructuras y se discute cómo la síntesis de materiales de baja dimensionalidad basados en carburos, nitruros, carbonitruros y óxidos, dispuestos en forma de capas bajo diversas configuraciones como TiCN/TiNbCN,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ , y  $[\beta\text{-fosfato tricalcico/hidroxiapatita}]_n$ , y en función de la periodicidad espacial ( $\Lambda$ ) o el número de capas ( $n$ ), ofrecen variaciones de tipo estructural, estequiométrico, electroquímico, mecánico y tribológico, con valores de dureza superiores a 40 GPa, coeficientes de fricción inferiores a 0,2, carga crítica de desgaste superior a 75 N y velocidades de corrosión inferiores a 0,1 mmy. Al transferirse este conocimiento de la naturaleza física y electroquímica de las heteroestructuras al sector industrial mediante una implementación ingenieril eficiente, se ha impactado de manera positiva el sector empresarial, protegiendo los dispositivos mecánicos empleados en la industria, cuya operación y servicio se dan en condiciones extremas, elevadas temperaturas, y altos niveles de desgaste y corrosión. Bajo dichas condiciones extremas, las heteroestructuras se implementan para brindar protección física y química, lo que se ve reflejado en un mejor desempeño industrial y en avances del sector empresarial.

**Palabras claves:** Baja dimensionalidad; Heteroestructuras; Resistencia a la corrosión; Recubrimientos antidesgaste.

## Abstract

The development of self-coupled materials in multilayers or heterostructures has provided a universe of physical and chemical properties of special interest for science in general and engineering in particular. Here, we present the physicochemical results of the heterostructures and discuss how the synthesis of low-dimensionality materials based on carbides, nitrides, carbonitrides, and oxides, arranged in the form of layers under various configurations of TiCN/TiNbCN,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ , and  $[\beta\text{-tricalcium phosphate/hydroxyapatite}]_n$ , as a function of the spatial periodicity ( $\Lambda$ ) or the number of layers ( $n$ ), offers structural, stoichiometric, electrochemical, mechanical, and tribological variations reporting hardness values above 40 GPa, friction coefficients below 0.2, critical wear load higher than 75 N, and corrosion rates lower than 0.1 mmy. The transferring of the knowledge of the physical and electrochemical nature of the heterostructures to the industrial

**Citación:** Caicedo JC, *et al.* Desarrollo y propiedades de heteroestructuras de baja dimensionalidad: un estudio de materiales basados en carburos, nitruros, carbonitruros y óxidos. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 49(190):16-29, enero-marzo de 2025. doi: <https://doi.org/10.18257/racefyn.3092>

**Editor:** María Elena Gómez de Prieto

**\*Correspondencia:**

Julio Cesar Caicedo;  
[julio.cesar.caicedo@correounivalle.edu.co](mailto:julio.cesar.caicedo@correounivalle.edu.co)

**Recibido:** 11 de octubre de 2024

**Aceptado:** 24 de enero de 2025

**Publicado en línea:** 14 de febrero de 2025



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

sector through an efficient engineering implementation has impacted business sectors positively by protecting industrial mechanical devices whose operation and service occur in extreme conditions, under high temperatures, wear levels, and corrosion. Under such extreme conditions, heterostructures offer physical and chemical protection, which is reflected in better industrial performance and advancements for business sectors.

**Keywords:** Low dimensionality; Heterostructures; Corrosion resistance; Anti-wear coatings.

## Introducción

El desarrollo de materiales autoacoplados en forma de multicapas o heteroestructuras ofrece un universo de propiedades físicas y químicas con gran potencial de aplicación. En ese sentido, los avances tecnológicos actuales, impulsados por la nanociencia y la nanotecnología, han permitido la elaboración de nuevos dispositivos en la nanoescala, con diversas aplicaciones en áreas como la industria, la biomedicina, la tecnología de la información, y el medioambiente, entre otras. Como resultado del intercambio y cooperación entre docentes de las facultades de ciencias e investigadores de varias áreas de la ingeniería se han podido desarrollar procedimientos exitosos de base científica constituidos en sistemas de protección de materiales de uso industrial mediante la tecnología de tratamiento de superficies. Actualmente se trabaja en el estudio de sistemas artificiales de baja dimensionalidad, con nuevas e interesantes propiedades, a partir de los ámbitos científico y tecnológico. Dichas propiedades tienen aplicación en diversos campos de la física de la materia condensada teórica y experimental, y en la creación de nuevos materiales con películas delgadas multicapas en forma de heteroestructuras y estructuras artificiales. Estos avances científicos se aplican en el campo industrial mediante procedimientos de ingeniería para el diseño de multicapas magnéticas, válvulas de spin, sistemas con sesgo de intercambio, spintrónica y nanomagnetismo, sensores magnetorresistivos, recubrimientos duros antidesgaste resistentes a la corrosión y recubrimientos biocompatibles (Appleget, 2019; Tien, 2006; Caicedo, 2007; Zimowski, 2017). En la literatura científica se encuentran reportes de diversos sistemas de multicapas que han demostrado sus excepcionales propiedades de protección superficial, especialmente interesantes desde el punto de vista de su desempeño tribológico. Entre ellos cabe destacar los recubrimientos de multicapas basadas en carbonitruros con metales de transición, campo en el que se han reportado resultados recientes referidos a la deposición, caracterización, ensayo y aplicación de recubrimientos multicomponentes nanoestructurados, con un rendimiento óptimo en procesos mecánicos y tribológicos. Estas características excepcionales también se han encontrado en películas metal-cerámicas a las que se les atribuyen la formación de soluciones sólidas complejas durante los procesos de deposición. En este sentido, la dureza extraordinariamente alta de los recubrimientos multicapa a nanoescala de nitruros de metales de transición, entre 30 y 50 GPa en el caso de TiCN/TiNbCN, se atribuye a varios mecanismos de endurecimiento asociados con los diferentes módulos de cizallamiento entre las fases de la multicapa, la deformación coherente y la alta densidad de límites de grano. Se ha evaluado exitosamente la influencia del número de bicapas o el periodo de bicapa en los recubrimientos de TiCN/TiNbCN depositados sobre sustratos de acero industrial AISI 4140 en estudios sobre sus propiedades estructurales, morfológicas y mecánicas, que muestran posibles aplicaciones industriales en procesos que requieran altas prestaciones mecánicas (Caicedo, 2010; Aperador, 2013; Aperador, 2014).

En otra investigación se demostró que la heteroestructura de  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ , conformada por recubrimientos individuales de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), presentaba propiedades mecánicas y tribológicas basadas en el comportamiento de la superficie y relacionadas con el desempeño tribomecánico de la heteroestructura de  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ . Asimismo, se logró determinar que el incremento en el número de interfaces provocaba mayores obstáculos al movimiento de dislocaciones a través del recubrimiento, lo que condujo a que la heteroestructura conformada por 70 bicapas presentara las mejores propiedades y fuera una candidata adecuada para implementarla en dispositivos expuestos

a condiciones de alta fricción. Por otra parte, se han estudiado los mecanismos de desgaste en herramientas de corte recubiertas con el sistema multicapa  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]$  en aplicaciones de fresado de alta velocidad, con el fin de determinar su comportamiento tribológico en este tipo de procesos. Además, el sistema de multicapa conformado por la heteroestructura de  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$  exhibió su comportamiento electroquímico al ser expuesto a condiciones altamente corrosivas, por lo que el objetivo principal de la investigación se centró en el estudio del incremento del número de bicapas y su efecto en las propiedades electroquímicas de la heteroestructura  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$  que dependen del número de bicapas ( $n = 1, 10, 30$  y  $70$ ). Se determinó así que los recubrimientos con los mayores números de bicapas tuvieron las mejores propiedades electroquímicas y, por lo tanto, serían los mejores candidatos para aplicarse como recubrimientos protectores en elementos de ingeniería expuestos a ambientes corrosivos altamente agresivos (Hanabusa, 1999; Lee, 2010; Ortiz, 2023; Kuptsov, 2013).

Entre las muchas ventajas que ofrecen los recubrimientos en el área de la protección superficial, se encuentran los recubrimientos de barrera térmica (*thermal barrier coating*, TBC) con sistemas multicapa, cuyo objetivo principal es proporcionar protección térmica en equipos de alta temperatura, como las turbinas, los motores y otros, para reducir el impacto del choque térmico en los dispositivos recubiertos. Los sistemas TBC convencionales se componen de tres recubrimientos, el de unión metálica (*bond coating*, BC), el de óxido intermedio (*Thermally Grown Oxide*, TGO) y el cerámico superior (*top ceramic*, TC). Las investigaciones en este campo se han enfocado en estudiar detallada y sistemáticamente el efecto del número de bicapas ( $n$ ) en las propiedades electroquímicas de los recubrimientos multicapa  $[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ , así como el comportamiento de la degradación superficial generada en estos recubrimientos al ser sometidos a ambientes corro-erosivos, con el fin de predecir su comportamiento en aplicaciones como los recubrimientos protectores en ambientes altamente agresivos. En dichos estudios se evaluó la influencia del número de bicapas en las propiedades electroquímicas de los recubrimientos  $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$  (Mirzayev, 2023; Ortiz, 2024; Ramesh, 2022; Ortiz, 2022; Amaya, 2009; Venkadesan, 2019).

Por último, en el campo de los biomateriales basados en recubrimientos, el objetivo de los estudios ha sido mejorar el comportamiento electroquímico del sustrato de acero inoxidable 316L utilizando el sistema de multicapas  $[\beta\text{-fosfato tricálcico (B-TCP)/hidroxiapatita (HA)}]_n$  como recubrimiento protector. En dichos procedimientos las multicapas de  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$  se han depositado mediante la técnica de pulverización reactiva por magnetrón de radiofrecuencia (RF) con variación sistemática del periodo de la bicapa ( $\Lambda$ ) y el número de bicapas ( $n$ ), manteniendo constante el espesor total ( $\sim 2,5 \mu\text{m}$ ). Así, la resistencia a la corrosión del sistema de multicapas  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$  se ha podido atribuir a la presencia de varias interfaces que actúan como obstáculos para las difusiones hacia dentro y hacia fuera de las especies de iones  $\text{Cl}^-$ , generando un incremento en la energía o en el potencial requerido para trasladar los iones corrosivos a través de la interfaz recubrimiento/sustrato. Además, los sistemas de interfaz afectan el camino libre medio de los iones hacia el sustrato metálico (Ho Wei-Yu, 2016; Ortiz, 2023; Junhua, 2013; Hahn, 2009; Harun, 2018; Ortiz, 2022; Farzadi, 2011). Tomando en cuenta lo anterior, se presentan aquí los resultados relativos a las propiedades físicas y electroquímicas de diversos sistemas de multicapas basados en heteroestructuras de materiales de baja dimensionalidad asociados a los carburos, nitruros, carbonitruros y óxidos, dispuestos en forma de multicapas bajo diversas configuraciones de las capas de un material sobre otro: el  $\text{TiCN}/\text{TiNbCN}$ , el  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la  $[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ , el  $\text{TiCN}/\text{TiVCN}$  y el  $[\beta\text{-fosfato tricálcico/hidroxiapatita}]_n$ , que se aplican en ingeniería. En ese sentido, se presenta la influencia del número de interfaces ( $n$ ) o de la periodicidad espacial ( $\Lambda$ ) sobre las propiedades mecánicas y electroquímicas, enfatizando que dichas propiedades excepcionales son una característica positiva para la protección superficial y el desempeño óptimo en dispositivos industriales con aplicaciones en ingeniería.

## Detalles experimentales

Se utilizaron sustratos de silicio (100) y aceros industriales de forma cilíndrica, con una altura de 6 mm y un diámetro de 12,5 mm. Estos sustratos metálicos se prepararon debidamente en la superficie con papel de lija (SiC) para que la rugosidad de los aceros no interfiriera en el comportamiento físico de los recubrimientos. Por último, se limpiaron los dos sustratos (silicio y todos los tipos de acero) utilizando un ultrasonido (Rio Grande UD50SH-2L) durante 15 min, con el fin de eliminar los residuos superficiales que actúan como contaminantes. Los parámetros de deposición de las heteroestructuras se presentan en la **tabla 1**. Todos los recubrimientos presentaban un espesor total de cerca de 2,5  $\mu\text{m}$  medidos con un perfilómetro y microscopía electrónica de barrido (SEM). La caracterización estructural de los recubrimientos se hizo utilizando un difractor de rayos X (PANalytical X'Pert PRO) con una radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) en una configuración de haz rasante ( $\theta/2\theta$ ). Aquí utilizamos un recuento de 1 s para cada tiempo con un paso de 0,003; con el fin de identificar las fases presentes, se utilizó una base de datos ICCD utilizando el *software* X'pert High Score. La morfología de la superficie de los recubrimientos se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL-JSM-6490 L, con una energía de 20,0 keV y microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio Philips CM30 a 300 kV. El espesor de los recubrimientos se midió utilizando un perfilómetro (Dektak 3030) y la respuesta mecánica (como la dureza y el módulo elástico) se obtuvieron mediante un nanoindentador Nanovea® con un indentador Berkovich de una conformidad de 0,00035  $\mu\text{m}/\text{mN}$ . Los resultados se analizaron con el método de Oliver, W.C y Pharr. G.M. (1992). La caracterización tribológica se hizo con un tribómetro Microtest MT 400-98 utilizando una contraparte de acero 100 Cr6 con un diámetro de 6 mm. Por último, las propiedades de adherencia (carga crítica) se estudiaron mediante un sistema de prueba de rayado Microtest MTR2 aplicando una carga creciente de 0-90 N y una longitud de rayado de 6 mm. El

**Tabla 1.** Parámetros de deposición de las heteroestructuras

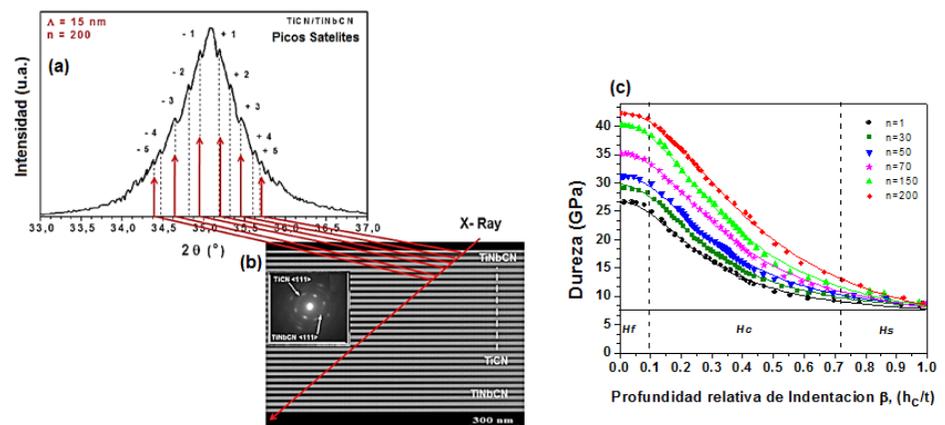
Recubrimientos	TiCN/TiNbCN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8YSZ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -TCP/HA
Blancos	TiC, Nb	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YSZ, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TCP, HA
Diámetro de los blancos (cm)	10	10	10	10
Potencia aplicada (W)	500W, 450W	500W, 550W	500W, 550W	550W, 550W
Relación N <sub>2</sub> /Ar (%)	Ar (50 sccm) / N <sub>2</sub> (3,7 sccm)	Ar (50 sccm) / N <sub>2</sub> (0 sccm)	Ar (50 sccm) / N <sub>2</sub> (0 sccm)	Ar (50 sccm) / N <sub>2</sub> (0 sccm)
Presión de trabajo (Pa)	210	210	210	210
Distancia blanco-sustrato (cm)	7	7	7	7
Temperatura (°C)	250	300	300	250
Variable	n = 1, n = 10, n = 30, n = 50, n = 70, n = 150, n = 200	n = 1, n = 10, n = 30, n = 70	n = 1, n = 10, n = 30, n = 50, n = 70	n = 1, n = 10, n = 30, n = 70
Método de deposición	PVD r.f reactivo	PVD r.f No reactivo	PVD r.f No reactivo	PVD r.f No reactivo
Diámetro blanco (pulgada)	4	4	4	4
Sustratos	Acero (4140) y Si (100)	Acero (H13) y Si (100)	Acero (304) y Si (100)	Acero (316L) y Si (100)

análisis electroquímico se hizo en una unidad Gamry™, modelo PCI 4™, para mediciones de corriente continua y alterna, utilizando un electrodo de trabajo en un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>, un electrodo de referencia de cloruro de plata (Ag/AgCl) y un contraelectrodo de alambre de platino en una solución de NaCl al 3,5 % en agua destilada. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y las curvas de polarización de Tafel se realizaron a temperatura ambiente. Además, se hizo un barrido de voltaje desde -0,25 V a 1,0 V a una velocidad de 0,5 mV/s para obtener las curvas de polarización de Tafel, y un barrido de frecuencia de  $100 \times 10^3$  Hz a 0,001 Hz utilizando una amplitud de tensión sinusoidal de 10 mV aplicada al electrodo de trabajo (muestra) y al electrodo de referencia para hacer los diagramas de Nyquist.

## Resultados de las multicapas del tipo de heteroestructuras

### Heteroestructura de TiCN/TiNbCN

Los resultados del sistema multicapas de TiCN/TiNbCN que se presentan en la **figura 1 (a)** incluyen los obtenidos del patrón de difracción de rayos (XRD) para capas conformadas por materiales ternarios del tipo  $\text{Ti}_{0,64}\text{C}_{0,24}\text{N}_{0,12}$  y  $\text{Ti}_{0,48}\text{Nb}_{0,22}\text{C}_{0,18}\text{N}_{0,12}$  con estructuras FCC en la dirección del plano de Bragg (111); además, se observan las reflexiones Laue que exhiben un ensamblaje coherente de ambas estructuras cristalinas asociadas a la estructura FCC con orientación preferencial en el plano de Bragg (111) para la multicapa de  $[\text{TiCN}/\text{TiNbCN}]_{200}$ , así como los resultados de la TEM (**Figura 1 (b)**). Se observan las múltiples reflexiones de una onda a un ángulo de incidencia igual a la condición de Bragg para una interferencia constructiva de un conjunto de planos de red. Por otra parte, también en la **figura 1** se observa que la densidad electrónica está relacionada con los cambios de contraste en las imágenes TEM, los cuales dependen de la densidad electrónica y de los elementos atómicos dentro de las diferentes zonas (capas) observadas, donde el menor brillo viene determinado por la menor dificultad que encuentran los electrones para atravesar la capa. En ese sentido, se obtuvo un contraste menos oscuro tras la incorporación del Nb en el TiCN. A partir de la difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se puede extraer información estructural completa. Estos patrones SAED son representativos de los patrones de difracción obtenidos de regiones seleccionadas en las heteroestructuras TiCN/TiNbCN (Caicedo, 2010). Así, los patrones demuestran la estructura cristalina con crecimiento preferencial en la dirección de cristalografía (111) donde ambos materiales formaban heteroestructuras para  $n = 200$  y  $\Lambda = 15$  nm (Caicedo, 2010). Por otro lado, en la **figura 1 (c)** se muestran los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas mediante la técnica de nanoindentación;



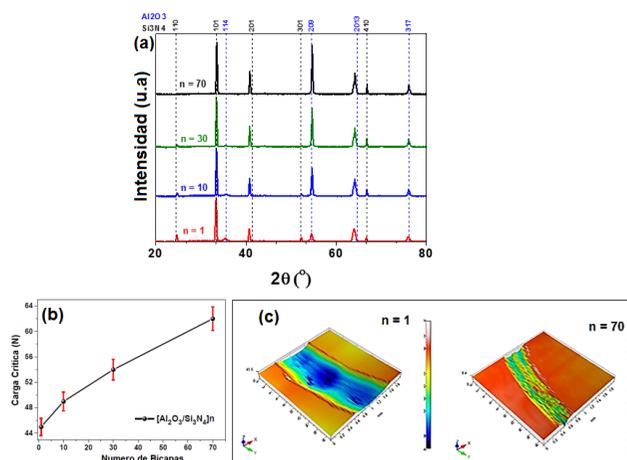
**Figura 1.** Análisis estructural y mecánico de: (a) patrones de difracción HA-XRD con las reflexiones de Laue; (b) imágenes de TEM, y (c) profundidad de relativa indentación frente a la dureza medida ajustada mediante el modelo de Korsunsky para las heteroestructuras de  $[\text{TiCN}/\text{TiNbCN}]_{200}$  (Korsunsky, 1998).

se puede observar que la dureza medida en los sistemas multicapas de TiCN/TiNbCN con  $n = 200$  ( $\Lambda = 15$  nm) fue superior a la obtenida en todos los sistemas con un número de bicapas ( $n$ ) comprendido entre  $n = 1$  y 150. Así, la mayor dureza del conjunto multicapa fue de  $42,5 \pm 1$  GPa, obtenida para el mayor número de bicapas ( $n = 200$ ) y el período de bicapa más bajo ( $\Lambda = 15$  nm), siendo este valor de dureza un 46 % y un 39 % superior a los valores de dureza obtenidos de la dureza máxima ( $H_c$ ). Estos resultados pueden esperarse cuando los componentes individuales que conforman las dos heteroestructuras cuentan con estructuras cristalinas FCC y ambas capas individuales cuentan con un espesor total similar. Por lo tanto, en el actual manuscrito ha sido posible sintetizar multicapas nanométricas con efecto de superred (Caicedo, 2010). Por lo tanto, la dureza en estos recubrimientos multicapas dependerá en gran medida de los espesores individuales ( $\Lambda$ ) o la suma de ellos, de modo que en este caso la dureza varía entre  $26 \pm 1$  GPa y  $42 \pm 1$  GPa en función del número de bicapas ( $n$ ) (Kameneva, 2022; Caballero, 2014).

### Heteroestructura de $Si_3N_4/Al_2O_3$

Los patrones de difracción correspondientes a las multicapas compuestas por capas individuales de  $Si_3N_4$  y  $Al_2O_3$  presentan un espesor total de aproximadamente  $2 \mu m$  y un periodo individual de las bicapas ( $\Lambda$ ) que varían según el número de bicapas ( $n$ ). Se observa que a medida que este aumentó, también lo hicieron las intensidades de las orientaciones preferentes (101), lo que indica que los recubrimientos presentaban una estructura cristalina hexagonal con grupo espacial P63/m. En la **figura 2 (a)** se observa el patrón XRD, el cual evidencia que el incremento de intensidad se debió probablemente a un mayor número de cristalitos orientados en dicha dirección preferencial, concretamente, una texturización preferencial en el (101).

En la **figura 2 (b)** se pueden analizar las pistas de desgaste de los recubrimientos a partir de los resultados de perfilometría para las multicapas de  $[Si_3N_4/Al_2O_3]_n$ . La multicapa depositada con el menor número de bicapas ( $n = 1$ ), que presentó propiedades mecánicas bajas comparada con las multicapas de un número elevado de bicapas, mostró una huella de desgaste más profunda y ancha que las demás, así como un comportamiento que refleja una ruptura brusca del material. Este tipo de huellas se asocian generalmente a los mecanismos de adhesión y abrasión propios de los procesos de desgaste. Por el otro lado, las multicapas con gran número de bicapas ( $n$ ) o baja periodicidad espacial ( $\Lambda$ ) mostraron un comportamiento completamente diferente; se observó una disminución del desgaste y del tamaño de la huella al aumentar el número de bicapas, confirmando el efecto que ejerce

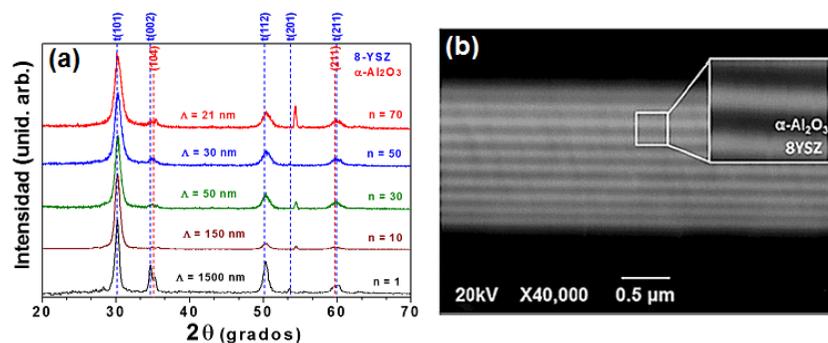


**Figura 2.** Resultados estructurales y tribológicos para multicapas de  $[Si_3N_4/Al_2O_3]_n$  en función del número de bicapas y la periodicidad espacial ( $\Lambda$ ): **(a)** patrón de difracción XRD; **(b)** carga crítica en función del número de bicapas, y **(c)** perfiles 3D de las pistas de desgaste.

el número de capas de la heteroestructura sobre la resistencia al desgaste. En ese sentido, el mejor comportamiento frente al desgaste en modo dinámico de bolas de acero 100Cr6 (contrapar) lo presentó la multicapa con  $n = 70$  ( $\Lambda = 29$  nm), debido a la combinación de un bajo coeficiente de fricción, una baja rugosidad y una elevada dureza obtenida gracias a la estructura multicapa de un elevado número de interfaces. La **figura 2 (c)** también muestra cómo la carga crítica superior ( $L_{c2}$ ) varía a medida que cambia el número de bicapas. Como se observa, se necesitó una mayor carga crítica para que se produjera el fallo adhesivo a medida que aumentaba el número de capas, lo que significa que la multicapa con  $n = 70$  ( $\Lambda = 29$  nm) presentó la mejor adhesión multicapa en comparación con las demás multicapas de  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ . En ese sentido, la multicapa con  $n = 70$  ( $\Lambda = 29$  nm) exhibió una carga crítica de 62 N, obteniéndose un aumento del 47,6 % comparada con la de  $n = 1$  ( $\Lambda = 1000$  nm). Este comportamiento se debió probablemente a los menores valores del esfuerzo residual en las multicapas con un mayor número de bicapas (Fenker, 2002; Mohammadi, 2016; Ding, 2018).

### Herteroestructura de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$

Las capas conformadas por materiales binarios basados en zirconia estabilizada con itria (8 % molar) de tipo 8YSZ y alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con estructuras tetragonal (t-8YSZ) y romboédrica para ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), se presentan a partir de patrones de difracción de rayos X de máxima intensidad en la dirección del plano de Bragg t(101) y en la dirección del plano de Bragg (104), respectivamente. Así, en la **figura 3 (a)** se observan los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos multicapa del tipo  $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$  en función del número de bicapas con  $n = 1, 10, 30, 50$  y  $70$ , depositados sobre sustratos de silicio. A partir de estos resultados, se pudo observar la presencia de una fase tetragonal (t-8YSZ) localizada en los picos de Bragg t(101), t(002), t(112), t(201) y t(211) para los ángulos  $2\theta = 30,29, 34,79, 50,41, 53,63$  y  $60,11$ , respectivamente. También se observó la presencia de una fase de alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), evidente por los picos de reflexión (104) y (211) en los ángulos  $2\theta = 35,32^\circ$  y  $59,65^\circ$ , respectivamente. Los picos de mayor intensidad, correspondientes a las orientaciones preferentes de 8YSZ y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , correspondieron a los planos t(101) y (104), respectivamente. Estas orientaciones concuerdan con los archivos de indexación JCPDS 00-048-0224 para la estructura tetragonal (8YSZ) y el grupo espacial 137-P42/nmc, así como el archivo de indexación JCPDF 00-010-0173 que indica una estructura romboédrica para ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), con grupo espacial 167 R3c, con se ha reportado en la literatura (Yao, 2013). Por otra parte, la **figura 3 (b)** muestra las micrografías SEM de la sección transversal del recubrimiento obtenido con  $n = 10$  bicapas ( $\Lambda = 180$  nm) depositado sobre sustratos de silicio. Se observa una diferencia en el contraste de ambas capas: la capa 8YSZ presentó un contraste brillante y la capa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  uno oscuro. Esta



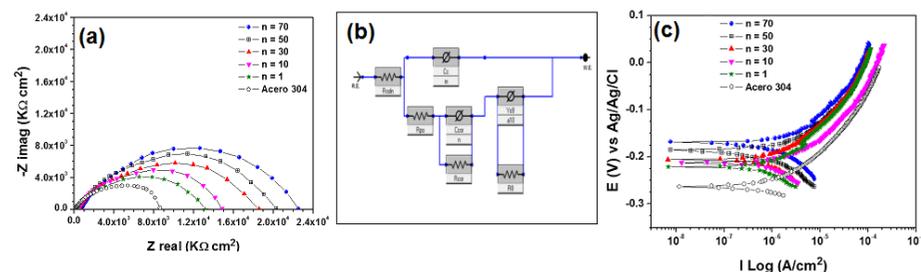
**Figura 3.** Resultados estructurales para las multicapas de la heteroestructura de  $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$  en función del número de bicapas y la periodicidad espacial ( $\Lambda$ ): (a) patrones de difracción de rayos X y (b) modulación de fases en función del número de bicapas ( $n$ ) o de la periodicidad ( $\Lambda$ ), y micrografía SEM de la sección transversal

diferencia en el contraste se atribuye a la densidad de electrones de cada capa, lo que determina que el sistema presente un diseño multicapa, con una distribución homogénea en el espesor de cada capa (Yao, 2013).

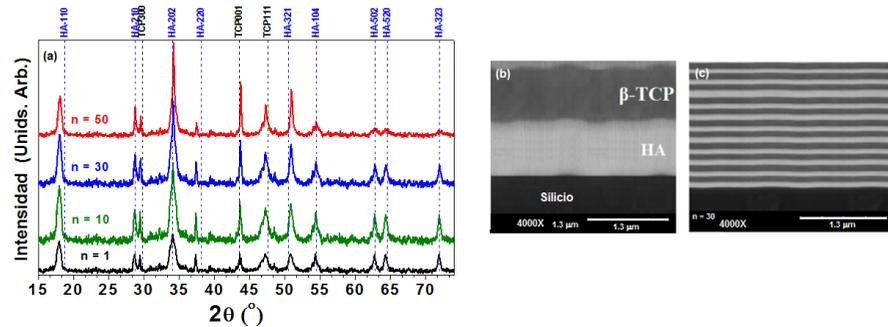
Para analizar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos multicapa  $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$  en función del número de bicapas ( $n = 1, 10, 30, 50$  y  $70$ ) depositados sobre sustratos de acero AISI 304, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En la **figura 4** se observa cómo con ayuda de esta técnica se obtuvieron los valores de polarización ( $R_p$ ) y de impedancia electroquímica. Para este estudio con EIS se utilizó un circuito equivalente que proporcionó la resistencia del electrolito, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa (**Figura 4 (a)**). Generalmente, el circuito equivalente para recubrimientos TBC obtenidos mediante técnicas de deposición, como APS y EB-PVD, consiste en elementos de un condensador ideal. Esto se debe a factores como la rugosidad superficial de la YSZ, la rugosidad interfacial de la capa de unión y la distribución de los poros, que generan dispersión de frecuencias porque la distribución de la densidad de corriente no es uniforme. Sin embargo, en un sistema  $[8YSZ/a-Al_2O_3]_n$ , los espesores de la capa superior y de la capa de unión son pequeños (de algunos nanómetros), por lo que el tamaño de los poros y la rugosidad de la superficie son nanométricos. Entonces, para realizar el ajuste del diagrama de impedancias e identificar los elementos de fase, se desarrolla el circuito equivalente asociado a los resultados electroquímicos de los recubrimientos multicapa depositados mediante la técnica de pulverización por magnetrón (RF) (**Figura 4 (b)**). Este comportamiento de aumento de los valores de  $R_p$  se atribuye principalmente a la microestructura densa y superficie homogénea de los recubrimientos  $[8YSZ/a-Al_2O_3]_n$ . Estas características, así como el espesor de los recubrimientos de baja dimensionalidad, inhiben que el electrolito se incruste en el interior del recubrimiento, tal como se observa en los resultados de las pendientes Tafel (**Figura 4 (c)**). Además, en los sistemas multicapa con el mayor número de interfaces ( $n = 70$  bicapas), estas funcionan como obstáculos del movimiento de los iones cloruro ( $Cl^-$ ) hacia el sustrato. Así, los recubrimientos  $[8YSZ/a-Al_2O_3]_{70}$  produjeron la mayor protección en relación con el recubrimiento de menor número de interfaces o número de bicapas ( $n = 1, \Lambda = 1000$  nm) (Yao, 2013; Zhu, 2012; Gao, 2010).

### Herteroestructura de $[\beta$ -fosfato tricálcico/hidroxiapatita] $n$

Los materiales cerámicos aplicados en capas que se emplean en el campo de la biomedicina usualmente están conformados por capas de  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) y capas de hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ). En la **figura 5 (a)** se observan los resultados de XRD que evidencian una estructura hexagonal y un grupo espacial 176-P63/m para el  $\beta$ -fosfato tricálcico, con una estructura tetragonal de grupo espacial 76-P41 para la hidroxiapatita, lo que, a partir de patrones de difracción de rayos X, presenta los máximos de intensidad mediante las reflexiones de los picos de Bragg en los planos en la dirección (202) para la hidroxiapatita y reflexiones de los picos de Bragg de los planos en la dirección (111) para



**Figura 4.** Análisis electroquímicos del acero sin recubrimiento (AISI 304) y de los recubrimientos de  $[8YSZ/a-Al_2O_3]_{70}$  en función del número de bicapas  $n = 1, 10, 30, 50$  y  $70$ : (a) diagrama de Nyquist; (b) circuito equivalente de los recubrimientos multicapa, y (c) curvas de polarización de Tafel

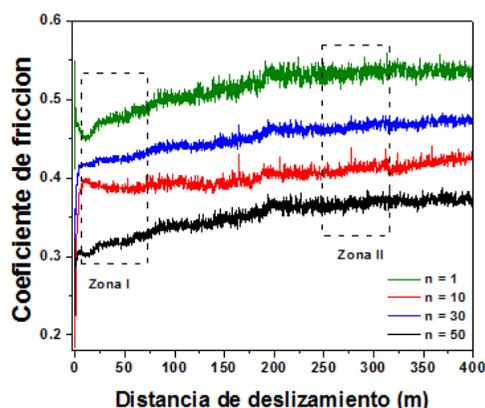


**Figura 5.** Análisis estructural y micrográfico: (a) patrones de difracción de rayos X de la multicapa de  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$ ; (b) micrografía SEM de la sección transversal de las heteroestructuras de  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$  con  $n = 1$  bicapa, y (c) micrografía SEM de las multicapas obtenidas con  $\Lambda = 1250$  nm y  $n = 10$  bicapas y  $\Lambda = 250$  nm

el  $\beta$ -fosfato tricálcico. Por lo tanto, el pico de máxima intensidad correspondiente a la orientación preferencial para la HA se encuentra en el plano (202), y para el  $\beta$ -TCP en el plano (111). La fase  $\beta$ -TCP presenta reflexiones de los picos de Bragg en los planos (300), (001) y (111) para  $n = 1$  en los ángulos  $2\theta = 29,48^\circ$ ,  $43,64^\circ$  y  $47,25^\circ$ , respectivamente. Estas orientaciones se tomaron de los archivos internacionales de indexación ya mencionados que describen una HA con estructura hexagonal y grupo espacial  $176\text{-P6}_3/m$ ; además, se describe también un  $\beta$ -TCP con una estructura tetragonal de grupo espacial  $76\text{-P4}_1$ .

La morfología de los recubrimientos de  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$  depositados sobre silicio (100) se muestran en la **figura 5 (b)** a través de imágenes de la sección transversal de los recubrimientos en función de la periodicidad espacial y el número de bicapas ( $n = 1$ ), en tanto que en la **figura 5 (c)** se presenta la sección trasversal para un  $n = 10$ . A partir de estas imágenes fue posible determinar un cambio en el contraste en la escala de gris entre las capas: la capa de (HA) muestra un contraste más brillante y la capa de ( $\beta$ -TCP) uno más oscuro. Este cambio en el contraste se atribuye a la densidad electrónica de los materiales, y así se evidencia la modulación de la densidad electrónica mediante la modulación del contraste y la presencia de multicapas compuestas por capas de ( $\beta$ -TCP) y capas de (HA) (Chen, 2008); Cordero, 2017).

La **figura 6** presenta los resultados obtenidos del estudio tribológico de la heteroestructura de  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$ ; se evidencia el comportamiento del coeficiente de fricción frente a la distancia de deslizamiento en función del número de bicapas y de la periodicidad espacial. A partir de estos resultados se pueden identificar dos etapas características: una inicial (Etapa I), conocida como periodo de arranque, en la que se produce un intercambio elevado de energía y un rápido aumento del coeficiente de fricción en todos los recubrimientos. Este rápido aumento del coeficiente de fricción está asociado a la rugosidad de los recubrimientos, ya que esta es eliminada por el paso constante de la contraparte que produce partículas de desgaste en la superficie y, principalmente, en la pista de desgaste, y a la naturaleza cerámica del material, lo que genera un mayor número de partículas. Así, se evidencia un rápido aumento en el coeficiente de fricción que puede observarse en el inicio del ensayo tribológico, por lo que el recubrimiento con mayor rugosidad ( $n = 1$  bicapa) presenta el mayor incremento del coeficiente de fricción debido a un mayor número de irregularidades superficiales comparado con el recubrimiento de menor rugosidad ( $n = 50$  bicapas). La etapa II muestra una zona de asentamiento característica del coeficiente de fricción estable presente al final de la prueba tribológica. Este comportamiento se debe a la eliminación de las irregularidades superficiales y la aparición de los defectos asociados a la competencia entre los mecanismos de fricción interferencial y adhesiva en el interior del recubrimiento, por lo que se mantiene el coeficiente de fricción dentro del periodo de



**Figura 6.** Estudio tribológico que evidencia el coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento y el número de capas ( $n$ ) de las heteroestructuras de  $[\beta\text{-TCP/HA}]_n$  con  $n = 1$  bicapa y  $\Lambda = 1250$  nm y  $n = 10$  bicapas y  $\Lambda = 250$  nm.

asentamiento determinado así con un coeficiente de fricción de 0,53 para la multicapa con  $n = 1$  y uno de 0,36 para la multicapa depositada con  $n = 70$  (Chen, 2008; Cordero, 2017; Bin, 2013).

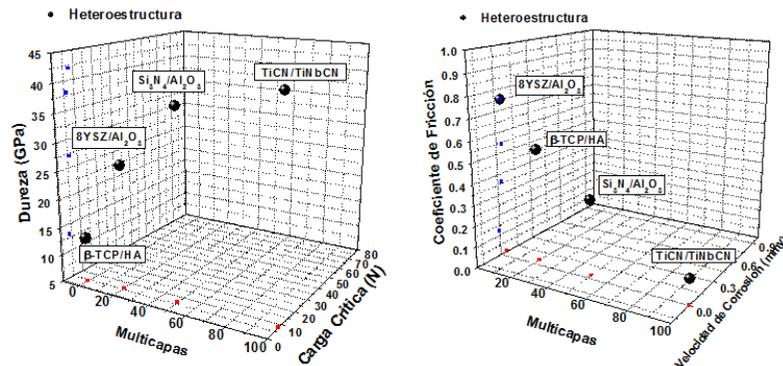
**Evaluación comparativa del desempeño físico y electroquímico de las heteroestructuras**

Los sistemas multicapas representados en los diversos tipos de heteroestructuras han evolucionado a partir de la variación significativa de sus propiedades físicas y químicas conforme se modifica el uso y el tipo de materiales y el número capas ( $n$ ) o la periodicidad espacial ( $\Lambda$ ). Dicha variación se puede observar claramente en los materiales utilizados para las multicapas que se basan en nitruros, carburos y óxidos con metales de transición. En ese sentido, todo ello se ve cabalmente reflejado en las propiedades que ofrecen estas heteroestructuras como materiales de protección en diversos dispositivos de empleo industrial. En la **tabla 2** se observa la relación de los parámetros más relevantes de las propiedades físicas y químicas, así como la combinación de los materiales y al número de capas ( $n$ ), con mayor incidencia para su uso en el sector industrial. Estos parámetros son de vital importancia en la transferencia tecnológica, ya que permiten seleccionar la mejor configuración de los sistemas de heteroestructuras, relacionándolos con las exigencias de las condiciones de operación y servicio de los dispositivos industriales de uso en ingeniería aplicada.

En la convergencia entre las ciencias exactas y la ingeniería, el desarrollo de los índices de mérito permite observar la evolución de las propiedades físicas de las multicapas como función del número de capas ( $n$ ) o la periodicidad espacial ( $\Lambda$ ). Sin embargo, al incrementar el número de bicapas conservando siempre el mismo espesor, se tiende a reducir el espesor de las capas a espesores cercanos al espesor de la rugosidad de la interface. Bajo esa

**Tabla 2.** Parámetros más relevantes de las propiedades físicas y químicas con mayor incidencia para el uso en la industria

Heteroestructura	Dureza (GPa)	Coeficiente de fricción	Carga crítica de desgaste (N)	Velocidad de corrosión (mmy)
$[\text{TiCN/TiNbCN}]_{200}$	42	0,12	80	$7,59 \times 10^{-4}$
$[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_{70}$	38	0,36	62	0,542
$[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_{70}$	13	0,75	41	0,340
$[\beta\text{-TCP/HA}]_{50}$	27	0,54	59	0,512



**Figura 7.** Índices de mérito para las heteroestructuras de  $[\text{TiCN}/\text{TiNbCN}]_{200}$ ,  $[\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3]_{70}$ ,  $[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_{70}$  y  $[\beta\text{-TCP}/\text{HA}]_{50}$  depositadas sobre aceros industriales en función de los materiales y el número de capas. (a) Índice que relaciona dureza, carga crítica de desgaste y número de capas (n), y (b) coeficiente de fricción, velocidad de corrosión y número de capas (n) de las multicapas

condición se ven comprometidas las propiedades físicas funcionales debido a que el efecto de multicapas puede ser modificado por un efecto de gradiente de composición, lo cual se evidencia como una reducción de dichas propiedades físicas. En nuestro estudio se fijaron los valores máximos del número de capas, los cuales garantizaron las condiciones óptimas para encontrar las mejores características físicas y químicas. En ese sentido, es posible identificar el incremento de las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas en función del número de capas.

En la **figura 7** se observan los índices de mérito para las heteroestructuras presentadas en este estudio. En la **figura 7 (a)** se evidencian las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de la dureza, el coeficiente de fricción, la carga crítica de desgaste y la velocidad de corrosión de las multicapas en función de los materiales y el número de capas. Las características exhibidas en el presente estudio son fundamentales como criterio de selección para heteroestructuras protectoras en dispositivos de uso industrial. En ese sentido, en la **figura 7 (b)** se exhiben las multicapas basadas en carbo-nitruros conjugados con metales de transición, las cuales presentan la mayor dureza, el menor coeficiente de fricción, la mayor carga crítica de desgaste y la menor velocidad de corrosión. Todas las heteroestructuras que presentamos exhiben bondades en una gran variedad de condiciones de operación y servicio en el sector metalmecánico, la industria alimenticia, el sector de dispositivos farmacéuticos y la industria biomédica.

## Conclusiones

Se pudo determinar aquí que los materiales autoacoplados en forma de multicapas o heteroestructuras brindan un universo de propiedades físicas y químicas que permiten la aplicación de los avances tecnológicos actuales en el campo de la nanociencia y la nanotecnología en el desarrollo de nuevos arreglos de multicapas en la nanoescala valiosos para diversos usos en el sector industrial. Se diseñaron de manera exitosa multicapas de TiCN/TiNbCN,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3]_n$  y  $[\beta\text{-fosfato tricálcico}/\text{hidroxiapatita}]_n$ , las cuales presentaron fases cristalinas claramente definidas y estequiometrias acordes con la literatura, siendo estas características las responsables del desempeño mecánico tribológico y electroquímico.

Se pudo determinar que las multicapas basadas en carbo-nitruros conjugados con dispositivos de metales de transición presentan una mayor dureza, superior a 40 GPa, un menor coeficiente de fricción, inferior a 0,2, una mayor carga crítica de desgaste, superior a 75 N, y una menor velocidad de corrosión, inferior a 0,1 mmy. Todas las heteroestructuras presentadas exhibieron bondades al ser aplicadas en una gran variedad de condiciones

de operación y servicio a nivel industrial, entre ellas las del sector metalmecánico, la industria alimenticia, el sector de dispositivos farmacéuticos y la industria biomédica, contribuyendo desde la ciencia al desarrollo industrial y social mediante aplicaciones de uso en ingeniería.

## Agradecimientos

A las instituciones científicas y académicas que colaboraron con el desarrollo de esta investigación: Centro de Excelencia de Nuevos Materiales, Centro de Desarrollo Tecnológico CDT-ASTIN SENA, sede Cali, CINVESTAV-Querétaro, México y Universidad de Barcelona, España.

## Contribución de los autores

JCC: planteamiento de la Idea principal, recopilación de los datos, análisis general de los resultados, escritura del documento y revisión general; CO: caracterización y análisis estructural de las heteroestructuras; CA: caracterización y análisis químico de las heteroestructuras; LP: caracterización y análisis mecánico y tribológico de las heteroestructuras; WA: caracterización y análisis electroquímico de las heteroestructuras.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses para la publicación de estos resultados.

## Referencias

- Amaya, C., Aperador, W., Caicedo, J.C., Espinoza-Beltrán, F. J. Muñoz-Saldaña, J., Zambrano, G., Prieto, P. (2009). Corrosion study of Alumina/Yttria-Stabilized Zirconia ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ ) nanostructured Thermal Barrier Coatings (TBC) exposed to high temperature treatment. *Corrosion Science*, 51, 2994-2999
- Appleget, C. y Hodge, A.M. (2019). Optical and Mechanical Characterization of Sputtered AlN/Ag Multilayer Films. *Advanced Engineering Materials*, 21 (5), 18012.
- Aperador, W., Ramírez, C., Vera, E. (2013) Synergy Between Erosion-Corrosion Of Steel Aisi 4140 Covered By A Multilayer TiCN/TiNbCN, At An Impact Angle Of 90°. *DYNA*, 80, 101-108.
- Aperador, W., Duque, J., Ruiz, E. (2014). [TiCN/TiNbCN] n, Corrosion, Multilayer, Tribo-Corrosion, Wear. *Advanced Materials Research*, 1016, 320-324
- Sulaiman, S.B., Keong, T.K., Cheng, C.H., Saim, A.B., Idrus R.B. (2013). Tricalcium phosphate/hydroxyapatite (TCP-HA) bone scaffold as potential candidate for the formation of tissue engineered bone. *Indian Journal of Medical Research*, 137(6), 1093-1101
- Caballero J. L., Aperador W. A., Duque. J. (2014). Characterization of Tinbcn Coatings Subject to Micro-Abrasion Wear and Corrosion Phenomena in a Simulated Biological. *ECS Meeting Abstracts. The Electrochemical Society*, 02, 1595.
- Caicedo, J.C., Bejarano, G., Gómez, M.E., Prieto P., Cortéz-Muñoz, C. J. (2007). Nanostructured multilayers of TiN/ZrN obtained by magnetron sputtering, *physica status solidi* ©, 4(11), 4127-4133.
- Caicedo, J.C., Amaya, C., Yate, L., Gómez, M.E., Zambrano, G., Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J., Prieto, P. (2010) TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties. *Applied Surface Science*, 256, 5898-5904.
- Cordero, Z., Meyer III, H., Nandwana, P., Dehoff, R. (2017) Powder bed charging during electron-beam additive manufacturing” *Acta Materialia*, 124, 437-445
- Chen, B., Zhaoquan, Z., Jingxian, Z., Qingling, L., Dongliang, J. (2008) Fabrication and mechanical properties of  $\alpha$ -TCP pieces by gel – casting method. *Materials Science and Engineering C*, 28, 1052-1056.
- Ding, P., Chen, C., Asif, M.D, Wang, Xi, Niu, J., Feng, Y., Ding, W. Y., Su, W. D., Jin, Z. (2018).  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  Stack Layer Passivation for InAlAs/InGaAs InP-Based HEMTs With Good DC and RF Performances. *Journal of the Electron Devices Society*, 6, 49-54.
- Farzadi, A., Solati-Hashjin, M, Bakhshi, F, Aminian, A. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ $\beta$ -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation. *Ceramics International*, 37, 65-71.

- Fenker, M., Balzer, M., Jehn, H., Kappl, H., Lee, J.-J., Lee, K.-H., Park, H.-S. (2002). Improvement of the corrosion resistance of hard-wear resistant coatings by intermediate plasma etching or multilayered structure". *Surface and Coatings Technology*, 150(1), 101-106.
- Gao, J., He, Y., Wang, D. (2010). Fabrication and high temperature oxidation resistance of  $ZrO_2/Al_2O_3$  micro-laminated coatings on stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 123, 731-736.
- Hanabusa, T., Uemiya, S.H., Kojima, T. (1999). Production of  $Si_3N_4/Si_3N_4$  and  $Si_3N_4/Al_2O_3$  composites by CVD coating of fine particles with ultrafine powder. *Chemical Engineering Science*, 54(15-16), 3335-3340.
- Hahn, B.D., Park, D.S., Choi, J.J., Ryu, J., Yoon, W.H., Lee, B.K., Kim H.E. (2009) Effect of the HA/ $\beta$ -TCP ratio on the biological performance of calcium phosphate ceramic coatings fabricated by a room-temperature powder spray in vacuum, *Journal of American Ceramic Society*, 92, 793-799.
- Harun, W.S.W., Asri, R.I.M., Sulong, A.B., Ghani, S.A.C., Ghazalli, Z. (2018). *Hydroxyapatite-Based Coating on Biomedical Implant*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71063>
- Ho, W.-Y., Chen, M.-D., Lin, C.-L., Ho, W.-Y. (2016) Characteristics of TiVN and TiVCN Coatings by Cathodic Arc Deposition. 6th International Conference on Mechatronics, Materials, Biotechnology and Environment. ICMMBE. <https://doi.org/10.2991/icmmb-16.2016.111>
- Xu, J., Jun, C., Yu, L. (2013), Microstructures, Mechanical Properties and Friction Properties Of TiVCN Composite Films. *Metallurgica Sinica*, 48, 555-560.
- Kameneva, A. L., Kichigin, V., Bublik, N. (2022). Dependence of Electrochemical Behavior of Multilayer Coatings Based on Ticon and Tincon in 3% NaCl Solution on Their Phase and Elemental Composition, Structure, and Texture. *SSRN*, 15, 1-15.
- Korsunsky, A. M., McGurk, M. R., Bull, S. J., Page, T. F. (1998). On the Hardness of Coated Systems. *Surface and Coatings Technology*, 99(1), 171-183.
- Lee, C.S., Lemberg, J.A., Cho, D.G., Roh, J.Y., Ritchie R.O. (2010), Mechanical properties of  $Si_3N_4-Al_2O_3$  FGM joints with 15 layers for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1743-1749.
- Mirzayev, M.N., Parau, A.C., Slavov, L., Dinu, M., Neov, D., Slavkova, Z., Popov, E.P., Belova, M., Hasanov, K., Aliyev, F.A., Vladescu-Dragomir, A. (2023). TiSiCN as Coatings Resistant to Corrosion and Neutron Activation. *Materials*, 16(5), 1835. <https://doi.org/10.3390/ma16051835>
- Mohammadi, I., Afshar, A., Ahmadi, S. (2016).  $Al_2O_3/Si_3N_4$  nanocomposite coating on aluminum alloy by the anodizing route: Fabrication, characterization, mechanical properties and electrochemical behavior. *Ceramic international*, 42(10), 12105-12114.
- Ortiz, C. H., Caicedo, J. C., Aperador, W. (2022). Corrosion Properties of Heterostructured  $[8YSZ/Al_2O_3]_n$  Coatings as a Function of the Bilayer Number. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(2), 1679-1692.
- Ortiz, C.H., Aperador, W., Caicedo, J.C. (2022). Physical properties evolution of  $\beta$ -tricalcium phosphate/hydroxyapatite heterostructures in relation to the bilayer number. *Thin Solid Films*, 752, 139256.
- Ortiz, C.H., Sánchez, S.S., Caicedo, J.C., Colorado, H.D., Aperador, W. (2023). Analysis of the structural integrity of  $(Si_3N_4$  and  $Al_2O_3)$  individuals coatings and the  $[Si_3N_4/Al_2O_3]_n$  heterostructure exposed to corrosive environments. *Materials Chemistry and Physics*, 294, 127062.
- Ortiz, C.H., Colorado, H.D., Aperador, W., Amaya, C., Caicedo, J.C. (2023). Structural and corrosion evaluation for multilayer system conformed by TiCN/TiVCN. *Materials Chemistry and Physics*, 310, 128422.
- Ortiz, C.H., Hernández-Renjifo, E., Caicedo, J.C. (2024). Study of corrosion protection through the implementation of TiC/TiSiCN multilayer coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 315, 128821.
- Oliver, W.C., Pharr, G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7 1564.
- Kuptsov, K.A., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Sheveyko, A.N., Shtansky, D.V. (2013). Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 216, 273-281.
- Ramesh, M., Marimuthu, P., Karuppuswamy, L., Rajeshkumar, L. (2022). Microstructure and properties of YSZ- $Al_2O_3$  functional ceramic thermal barrier coatings for military applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61(6), 641-65.

- 
- Tien, S.-K. y Duh, J.-G.** (2006). Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of CrN/AlN multilayer coatings. *Thin Solid Films*, 494(1-2), 173-178.
- Venkadesan, G. y Muthusamy, J.** (2019). Experimental investigation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8YSZ and CeO<sub>2</sub>/8YSZ plasma sprayed thermal barrier coating on diesel engine. *Ceramics International*, 45(3), 3166-3176.
- Yao J., L. Lv, He Y., Wang D.** (2013). Size effect of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ micro-laminated coating on high-temperature oxidation resistance. *Applied Surface Science*, 279, 85-91.
- Zimowski, S., Moskalewicz, T., Wendler, B.G.** (2017). Analysis of the tribological properties of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coating in sliding contact with ceramic, steel, and polymer counterpart. *Tribologia*, 4, 125.
- Zhu, C., Javed, A., Li, P., Yang, F., Liang, G.Y., Xiao, P.** (2012). A study of the microstructure and oxidation behavior of alumina/yttria-stabilized zirconia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ) thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 212, 214-222.