

Resistencia a la corrosión de recubrimientos a base de titanio y circonio producidos por magnetrón *Sputtering DC*

Titanium and zirconium thin films corrosion resistance produced by DC Magnetron Sputtering

Recibido: 02-08-10. Aceptado: 10-11-10

DIANA ALEXANDRA GÓMEZ HERNÁNDEZ,¹
PAOLA ALEJANDRA JURADO ORTIZ,¹
JHONATTAN DE LA ROCHE YEPES,¹
ALEXANDER RUDEN MUÑOZ,²
JUAN MANUEL GONZÁLEZ,³
FEDERICO SEQUEDA OSORIO⁴

Resumen

Se depositaron recubrimientos de nitruro de titanio (TiN y TiN/Ti) y nitruro de titanio circonio (TiZrN) sobre aceros AISI 304 y 316L por medio de la técnica magnetrón *Sputtering DC* para evaluar sus propiedades superficiales y mecánicas, así como la resistencia a la corrosión. El análisis estructural realizado por medio de difracción de rayos X (XRD) mostró que todos los materiales estudiados cristalizaron en una estructura f.c.c, con orientación preferencial en plano de Bragg (111); el recubrimiento de TiZrN, muestra estrés a la compresión por la inclusión de átomos de Zr en la estructura del TiN y se observa ensanchamiento en los picos de difracción debido a la presencia de TiN en la película. Las características superficiales medidas por perfilometría (rugosidad R_a) y espesor) muestran valores de R_a inferiores a 100 nm, típicos de capas delgadas sintetizadas por este método. Los espesores obtenidos varían desde 364,50 nm hasta 580,25 nm. Usando nanoindentación se obtuvieron valores de dureza de capa de TiN, TiN/Ti y TiZrN de 16,173, 18,524 y 17,307 Gpa respectivamente; la evaluación de la resistencia a la corrosión (polarización tafel) muestra que la velocidad de corrosión del acero disminuye cuando la superficie es protegida con un recubrimiento, hecho que se determinó por la reducción de la tasa de corrosión.

Palabras clave: Magnetron Sputtering DC; TiZrN; TiN/Ti; corrosión.

Abstract

Titanium nitride (TiN and TiN/Ti) and titanium zirconium nitride (TiZrN) thin films were deposited on AISI 304 and 316L stainless steels, using DC Magnetron Sputtering, to evaluate the superficial, mechanical and corrosion resistance properties. X Ray Diffraction (XRD) structural analysis performed showed that in all studied systems had f.c.c crystalline structure, with (111) bragg plane preferential orientation. The TiZrN coating shows compressive stress by the inclusion of Zr atoms in the structure of TiN and peak widening is observed due to the presence on the film of TiN. Superficial characteristics obtained by profilometry (roughness (R_a) and thickness) shows R_a values below 100 nm, typical of thin films obtained by this technique. The thickness obtained ranges from 364,50 to 580,25 nm.

Using nanoindentation, hardness values TiN, TiN/Ti and TiZrN of 16,173, 18,524 and 17,307 Gpa were obtained for thin films respectively. Corrosion re-

1. Universidad del Valle, laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI).
2. PhD, Ingeniería de materiales Universidad del Valle, Cali-Colombia
3. PhD, Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
4. PhD, Director grupo de Investigaciones Recubrimientos Duros, Aplicaciones Industriales, Escuela de Ingeniería del Valle. fsequeda@univalle.edu.co

sistance evaluation (Tafel Polarization), shows a decrease in corrosion speed of steel when the surface is protected by a coating, fact which was determined by the reduction of the corrosion rate.

Key words: DC Magnetron Sputtering; Ti-Zr-N; Ti/TiN; corrosion.

Introducción

El uso de recubrimientos depositados por la técnica PVD – Sputtering es una opción para mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas, anticorrosivas y de biocompatibilidad de sustratos usados para aplicaciones en herramientas de corte y maquinado, piezas decorativas, componentes de máquinas, barreras de difusión e implantes biomédicos (Zhao *et al.*, 2007; Hollstein *et al.*, 2001; Bobzin *et al.*, 2009; Bouzakis *et al.*, 2008; Szutkowska, 1999). Uno de los problemas que más se presenta en este tipo de aplicaciones es el deterioro por corrosión que experimentan estos sustratos, los cuales fallan antes de cumplir su ciclo completo incrementando así los costos para los usuarios por cambio de piezas, interrupciones en líneas de producción o reparación de maquinaria. En los casos de aplicaciones médicas (implantes) conlleva a que el paciente sufra procesos de intoxicación por metalosis o bien desprendimiento de implante lo que obliga a nuevas cirugías (Geetha *et al.*, 2009). Los recubrimientos duros basados en nitruros de metales de transición, como el Ti y el Zr fabricados por diferentes técnicas de evaporación, han sido ampliamente usados y estudiados en los últimos años gracias a sus excelentes propiedades, baja resistividad, poco desgaste y baja fricción, alta dureza y módulo de elasticidad, además de su buena resistencia a la corrosión (Auger *et al.*, 2007; Larijani *et al.*, 2009; Pineda *et al.*, 2002; Tung-Sheng Yeh *et al.*, 2008).

El nitruro de titanio (TiN) fue el primer recubrimiento duro de este tipo estudiado y usado comercialmente. Se encontró que este recubrimiento presenta un comportamiento más noble que el metal base (Chun-Sheng Ren *et al.*, 2004; Wang y Stack, 1998). Por otro lado el nitruro de circonio (ZrN) ha generado gran interés merced a sus propiedades (semejantes a las del TiN) y muestra mejor resistencia a la corrosión (Deng Jianxin *et al.*, 2008; Kelesoglu *et al.*, 2002; Yunchang Xin *et al.*, 2009). Uno de los inconvenientes de estos recubrimientos depositados en monocapas a bajas temperaturas, es la

presencia de defectos superficiales (porosidad, por ejemplo) los cuales ocasionan deterioro del recubrimiento a causa de efectos electroquímicos (Kelesoglu *et al.*, 2002). Esta porosidad puede ser inherente a defectos propios del recubrimiento, como microgrietas y defectos en bordes de grano (Ferreira *et al.*, 2003). Se han evaluado diferentes métodos para disminuir estos desperfectos que incluyen variación de los parámetros de deposición para modificar la microestructura y la morfología, aumento del espesor de la capa delgada para ampliar la trayectoria de difusión del medio corrosivo hacia el sustrato, llevar a cabo nuevas aleaciones binarias, ternarias o cuaternarias e introducir recubrimientos multicapa (Cotrut *et al.*, 2007; Cheng-Hsun Hsu *et al.*, 2006; Choi y Park, 2000; Jia-Yang Chen *et al.*, 2000; Liu Chenglong *et al.*, 2005; Viswanathan S. Saji y Han Cheol Choe, 2009). En este trabajo se estudió la resistencia a la corrosión de recubrimientos a base de Ti y Zr depositados por magnetron Sputtering DC, en forma de monocapa (TiN y TiZrN) y bicapa (TiN/Ti), con el fin de mejorar las propiedades anticorrosivas de aceros inoxidables comerciales AISI 316L y 304.

Detalles experimentales

Se sintetizaron recubrimientos de TiN, TiN/Ti sobre sustratos de aceros inoxidables AISI 316L y capas protectoras de TiZrN sobre acero inoxidable AISI 304. Dichos sustratos se utilizan ampliamente en la fabricación de equipos para pulpa y papel, intercambiadores de calor, equipos de desarrollo fotográfico, flechas para propelas, en la industria alimentaria y en tornillos para cadera y juntas auriculares entre otros implantes médicos (De La Roche, 2010). Los sustratos fueron preparados metalográficamente hasta obtener una superficie tipo espejo. Posteriormente se limpiaron en ultrasonido y se sumergieron en acetona durante quince minutos con el fin de eliminar las impurezas remanentes. Las capas delgadas se depositaron por la técnica de magnetron Sputtering DC reactivo y no reactivo (según el recubrimiento) en un sistema AJA ATC 1500 (Devia *et al.*, 2006; Murcia *et al.*, 2009); se usaron blancos de dos pulgadas de diámetro de alta pureza de Ti (99,99%) y TiZr (40% Ti y 60% Zr). La presión base del reactor es del orden 10^{-7} torr en todos los experimentos. Se realizó limpieza por plasma durante veinte minutos en atmósfera de argón. Las variables de deposición se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de deposición de los recubrimientos

Nro	Película	Espesor de Ti (nm)	Voltaje bias (V)	Densidad de potencia (W/cm ²)	Presión de trabajo (mtorr)	Flujo (s.c.c.m)	
						N ₂	Ar
1	TiN	--	-100	5	3	0,15	10
2	TiN/Ti	200					
3	TiZrN	--				1	

La caracterización estructural se realizó por medio de difracción de rayos X (XRD) utilizando geometría Bragg-Brentano en un sistema Bruker AXS, modelo D8 advance, equipado con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.540562 \text{ \AA}$). Las propiedades mecánicas se obtuvieron por medio de nanoindentación en un equipo nanoindentador *NANOVEA IBIS-Technology* usando el método de Oliver y Pharr, indentador *Berkovich* punta de diamante, con penetración no superior al 10% del espesor de los recubrimientos (De La Roche, 2010; Jurado, 2010). El espesor y la rugosidad de los recubrimientos fueron determinados con un perfilómetro *Ambios Technology XP-2*. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante curvas de polarización tafel utilizando un potencióstato galvanostato *PG-TEKCORR 4.1*, en un electrolito de NaCl al 3,5% peso, con tres electrodos (referencia: Ag/AgCl, contraelectrodo: grafito y el recubrimiento como electrodo de trabajo) en dirección catódica; la velocidad del barrido fue de 1mV/s y potencial de barrido de $\pm 250 \text{ mV}$ sobre el potencial de corrosión.

Resultados y análisis

Caracterización estructural (XRD)

La Figura 1 muestra el patrón de difracción para el TiN. Los picos de difracción se encuentran ubicados en los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) en ángulos de 34.2° , 39.8° , 59.1° y 86.1° respectivamente, característicos de la estructura f.c.c del TiN (Devia *et al.*, 2009).

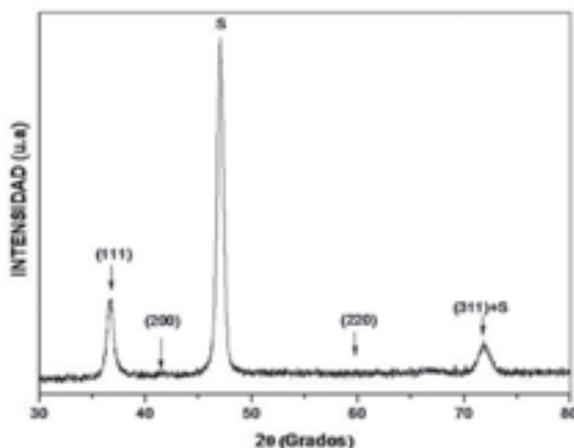


Figura 1. Patrón de difracción para la película de TiN

La Figura 2 muestra el patrón de difracción del recubrimiento TiZrN. La estructura cristalina es de tipo f.c.c con orientación preferencial en el plano (111) a $2\theta \approx 35^\circ$; también se encuentran picos secundarios a $2\theta \approx 40^\circ$, $2\theta \approx 58^\circ$ y $2\theta \approx 69^\circ$, los cuales corresponden a las orientaciones (200), (220) y (311) respectivamente. El pico ubicado en la posición $2\theta \approx 35^\circ$

muestra una superposición generada por las estructuras del TiN y TiZrN en la orientación (111) que indica la sustitución del Ti por el Zr en la estructura cristalina del TiN. Este hecho hace que se observen ensanchamientos en los picos de difracción (Devia *et al.*, 2006; Jurado, 2010).

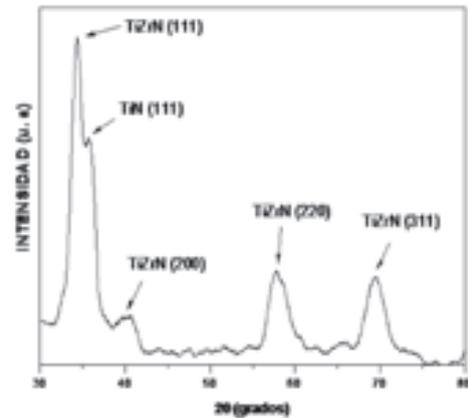


Figura 2. Patrón de difracción de la película de TiZrN

Perfilometría

Los espesores y rugosidades de los recubrimientos se muestran en la Tabla 2. Las rugosidades medias (R_a) de los sustratos de acero AISI 316L y 304 después del proceso metalográfico fueron de 60.14 nm y 50.34 nm respectivamente.

Tabla 2. Espesores y rugosidades obtenidos en todas las muestras

Capa	Espesor (nm)	Rugosidad R_a (nm)
TiN	364,50	$54 \pm 8,62$
TiN/Ti	580,25	$34,5 \pm 2,31$
TiZrN	412	$99 \pm 13,87$

Para las capas delgadas de TiN y TiN/Ti se observa una disminución en la rugosidad con respecto al sustrato (AISI316L). La acción de la intercara de Ti para la síntesis del TiN, favorece la difusión electrónica de átomos de Ti al sustrato y viceversa, y muestra estabilidad termodinámica semiergódica sustrato/Ti, lo cual favorece estructuralmente la producción de la fase f.c.c del TiN sobre la capa de Ti y disminuye su rugosidad. Los recubrimientos de TiZrN muestran una elevada rugosidad respecto al sustrato (AISI304) debido a que el alto flujo de nitrógeno hace que la energía de Gibbs sea selectiva en la formación de la aleación Ti-Zr-N, disminuyendo así la nucleación de islas que interaccionan en la densificación del recubrimiento, hecho que aumenta el valor de la rugosidad (Riascos *et al.*, 2007; Jia-Hong Huang *et al.*, 2007).

Nanoindentación

La Tabla 3 muestra la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos sintetizados.

Tabla 3. Dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos

Material	Módulo de elasticidad (GPa)	Dureza (GPa)
TiN	278	16,173 ± 2,759
TiN/Ti	260	18,524 ± 2,861
TiZrN	200	17,307 ± 1,555

Debido a la naturaleza cerámica f.c.c de los recubrimientos de TiN y TiZrN se obtienen altos valores de dureza, ya que el sistema de dislocaciones se ancla bajo la orientación cristalográfica más densa que se encuentra localizado en el plano de deslizamiento (111) para ambos recubrimientos.

Resistencia a la corrosión

La Figura 4 muestra las curvas de polarización tafel correspondientes a los sustratos y a los recubrimientos. Se puede observar que al incluir un recubrimiento como barrera de protección al medio electrolítico, los materiales tienden hacia densidades de corriente menores, lo que se ve representado en una disminución de la velocidad de corrosión del material base. La curva correspondiente al recubrimiento de TiZrN sobre el acero AISI 304 muestra que este tipo de recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión del sustrato y presenta potenciales de corrosión (E_{corr}) y densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) menores que los del acero sin recubrir (Tabla 4).

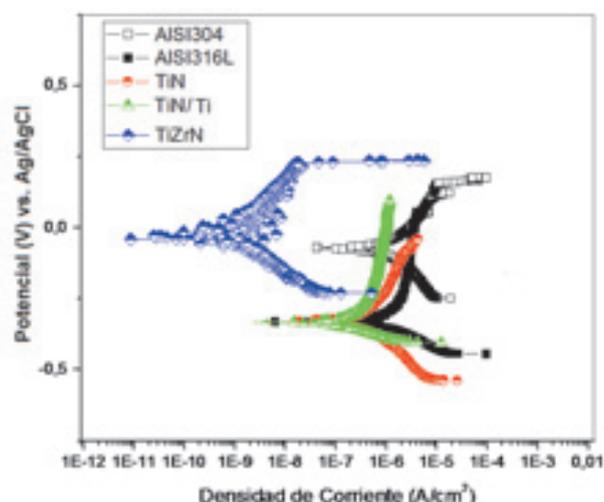


Figura 4. Curva de polarización Tafel para el acero 316L, acero 304, TiN, TiN/Ti, TiZrN

Tabla 4. Resultados calculados a partir de las curvas de polarización Tafel

Muestra	E_{corr} (mv)	I_{corr} (nA/cm ²)	V_{corr} (mMPY)
AISI 304	-70,48	618,02	219,77
AISI 316L	-334,10	467,77	211,25
TiN	-326,98	336,52	151,98
TiN/Ti	-336,13	98,21	44,35
TiZrN	-33	0,911	0,324

El acero inoxidable 316L con un recubrimiento de TiN presenta un comportamiento similar al TiZrN en términos de disminución de la velocidad de corrosión del sustrato. Además al incluir una intercapa de Ti en el sistema (TiN/Ti), la velocidad de corrosión disminuye aún más, ya que la intercapa promueve una menor rugosidad, una mayor homogeneidad en el recubrimiento y dificulta el ataque directo del sustrato debido a los defectos del recubrimiento gracias al aumento de interfaces (Ahn *et al.*, 2004). Estudios anteriores demostraron que una disminución significativa en la velocidad de corrosión se obtiene con recubrimientos que superen los 700 nm de espesor, para la solución de NaCl al 3.5% peso (Jia-Hong Huang *et al.*, 2007). Los resultados obtenidos demuestran que al proteger los aceros 304 y 316L con recubrimientos cerámicos se mejora la resistencia a la corrosión gracias a los bajos defectos superficiales.

Conclusiones

- Se observó la formación de la estructura f.c.c tanto para el nitruro de titanio como para el nitruro de titanio zirconio y la coexistencia de fases en el material ternario.
- La alta dureza y buenas propiedades superficiales observadas en algunos de estos recubrimientos, permiten que se utilicen en ambientes donde los materiales deban soportar carga o estén expuestos a un medio corrosivo.
- Con el uso de recubrimientos a base de Ti, Zr y nitruros de los mismos elementos, se mejora la resistencia al ataque electroquímico de los dos aceros inoxidables usados en medio salino. Para el acero 316L se obtuvo mejoras en la resistencia a la corrosión de hasta ~400%, y para el acero 304 se obtuvo un aumento de ~600%.

Referencias

AHN, S. H.; LEE, J. H.; KIM, J. G. and HAN, J. G. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. *En: Surface and Coatings Technology*. Vol. 177-178 (Ene., 2004); p. 638-644

AUGER, M. A.; ARAIZA, J. J.; FALCONY, C.; SÁNCHEZ, O. and ALBELLA, J. M. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique. *En: Vacuum*. Vol 8, No. 11-12 (Agos., 2007); p. 1462-1465.

BOBZIN, K.; BAGCIVAN, N.; GOEBBELS, N.; YILMAZ, K.; HOEHN, R.; MICHAELIS, K. and HOCHMANN, M. Lubricated PVD CrAlN and WC/C coatings for automotive

- applications. *En: Surface & Coatings Technology*. Vol. 204, No. 6-7 (Dic., 2009); p. 1097–1101.
- BOUZAKIS, K.-D.; GERARDIS, S.; KATIRTZOGLU, G.; MAKRI-MALLAKIS, S.; MICHAELIDIS, N. y LILI, E. Increasing tool life by adjusting the milling cutting conditions according to PVD films' properties. *En: Manufacturing Technology*. Vol 57, No.1 (2008); p.105–108.
- CHENG-HSUN HSU; MING-LI CHEN and KUEI-LAING LAI. Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition. *En: Materials Science and Engineering*. Vol. 421, No. 1-2 (Apr., 2006) 182–190.
- CHOI, IN. S. and PARK, J. C. The corrosion behavior of TiAlN coatings prepared by PVD in a hydrofluoric gas atmosphere. *En: Surface and Coatings Technology*. Vol. 131, No. 1-3 (Sep., 2000); p. 383-385.
- CHUN-SHENG REN; ZONG-XIN MU; YOU-NIAN WANG and HUNG YU. Corrosion behavior of TiN films prepared by vacuum arc deposition and nitrogen ion beam dynamic mixing implantation. *En: Surface & Coatings Technology*. Vol 185, No 2-3 (Jul., 2004); p. 210– 214
- COTRUT, C. M.; VLADDESCU, A.; ANTONIAC, I.; KISS, A.; ZAM-FIR, R.; ZOITA, C. N.; BRAIC, M. and BRAIC, V. Corrosion resistance of the biocompatible nitride and carbide thin films. *En: European Cells and Materials*. Vol. 13, No. 3 (2007); p. 34.
- DE LA ROCHE, J. Influencia del Espesor de la Intercapa en las Propiedades del TiN Producido por Magnetron Sputtering Reactivo. 2010. Trabajo de grado (Ingeniería de Materiales). Universidad del Valle.
- DENG JIANXIN; LIU JIANHUA; ZHAO JINLONG; SONG WEN-LONG and NIU MING. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes. *En: Wear*. Vol. 264, No. 3-4 (Feb., 2008); p. 298–307.
- DEVIA, D. M.; RESTREPO, J.; RUDEN, A.; GONZÁLEZ, J. M.; SEQUEDA, F. and ARANGO, P. J. The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique. *En: Society of Vacuum Coaters* Vol. 505 (2009); p. 856-7188.
- DEVIA; BENAVIDES, V.; RESTREPO, E.; ARIAS, D. F. and OSPINA, R. Influence substrate temperature on structural properties of TiN/TiC bilayers produced by pulsed arc techniques. *En: Vacuum*. Vol. 81 (2006); p. 378–384.
- FERREIRA, E. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. and BOCCHI, N. Corrosion resistance of the Ti-50Zr at.% alloy after anodization in different acidic electrolytes . *En: Corrosion Science*, article in press. (2003).
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R. and GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *En: Progress in Materials Science*. Vol. 54, No. 3 (May., 2009); p. 397–425.
- HOLLSTEIN, F.; KITTA, D.; LOUDA, P.; PACAL, F. and MEINHARDT, J. Investigation of low-reflective ZrCN-PVD-arc coatings for application on medical tools for minimally invasive surgery. *En: Surface and Coatings Technology*. Vol 142-144 (Jul., 2001); p. 1063-1068.
- JIA-HONG HUANG; CHI-HSIN HO and GE-PING YU. Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si(1 0 0) and stainless steel substrates. *En: Materials Chemistry and Physics*. Vol. 102, No. 1 (Mar., 2007); p. 31-38.
- JIA-HONG HUANG; FAN-YI OUYANG and GE-PING YU. Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel. *En: Surface & Coatings Technology*. Vol 201, No 16-17 (May., 2007); p. 7043–7053.
- JIA-YANG CHEN; GE-PING YU and JIA-HONG HUANG. Corrosion behavior and adhesion of ion-plated TiN films on AISI 304 steel. *En: Materials Chemistry and Physics*. Vol. 65, No. 3 (Ago., 2000); p. 310–315
- JURADO, P. A. Deposición y caracterización en películas delgadas de nitruros a base de titanio y circonio mediante técnicas PVD. 2010. Trabajo de grado (Ingeniería de Materiales). Universidad del Valle.
- KELESOGLU, E.; MITTERER, C. and URGEN, M. Corrosion characteristics of plain carbon steel coated with TiN and ZrN under high-flux ion bombardment. *En: Surface and Coatings Technology*. Vol. 160, No. 1 (Oct., 2002); p. 82–86.
- LARIJANI, M. M.; NOROUZIAN, SH.; AFZALZADEH, R.; BALAS-HABADI, P. and DIBAJI, H. Effects of post annealing on micro and nanostructural properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering technique on SS304. *En: Surface & Coatings Technology*. Vol 203, No. 17-18 (Jun., 2009); p. 2486–2489.
- LIU CHENGLONG; YANG DAZHI; LIN GUOQIANG and QI MIN. Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel. *En: Materials Letters*. Vol. 59, No. 20-30 (Dic., 2005); p. 3813 – 3819.
- MURCIA, A.; RUDEN, A.; NEIRA, A.; GONZÁLEZ, J. M.; CASTRO, I.; BRULH, S. and SEQUEDA, F. Tribological Properties of Duplex Coating Applied in Chrome Based Steel. *En: Society of Vacuum Coaters*. Vol. 505 (2009); p.856-7188.
- PINEDA, P.; ARIAS, D. F., PULZARA, A.; DEVIA, A.; ARANGO, Y. and ARROYAVE, M. Crecimiento y caracterización de recubrimientos con bicapa Zr/ZrN. *En: Revista Colombiana de Física*. Vol. 34, No. 1 (2002); p. 119-121.
- RIASCOS, H.; FRANCO, L. M. and PEREZ, J. A. Crecimiento de películas delgadas de nitruro de carbon por deposición con arco pulsado *En: Scientia Et Technica* año XIII. No 36 (Sep. 2007); p 125-128.
- SZUTKOWSKA, M. Strengthening of hardmetal inserts for cutting tools through heat treatment and surface modifications (PVD, CVD coatings). *En: Journal of Materials Processing Technology*. Vol 92-93 (Ago., 1999); p 355-359.
- TUNG-SHENG YEH; JENN-MING WU; LONG-JANG HU; TUNG-SHENG YEH; JENN-MING WU and LONG-JANG HU. The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. *En: Thin Solid Films*. Vol. 516, No. 21 (Sep., 2008); p. 7294–7298.
- VISWANATHAN S. SAJI and HAN CHEOL CHOE. Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti-13Nb-13Zr alloy in Ringer's solution. *En: Corrosion Science*. Vol 51, No. 8 (Ago. 2009); p. 1658–1663.
- WANG, H. W. and STACK, M. M. Erosion of PVD TiN coatings under simultaneous corrosion in sodium carbonate/bicarbonate buffer slurries containing alumina particles. *En: Surface and Coatings Technology*. Vol. 106, No 1 (Jul., 1998); p. 1–7.
- YUNCHANG XIN, CHENGLONG LIU, KAIFU HUO, GUOYI TANG, XIUBO TIAN and PAUL K. CHU. Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy. *En: Surface & Coatings Technology*. Vol. 203, No. 17-18 (Jun., 2009); p. 2554–2557
- ZHAO, ZS.; TOKEL, A.; HAIDER, S. and DEMUYNCK. Failure mechanisms of PVD Ta and ALD TaN barrier layers for Cu contact applications. *En: Microelectronic Engineering*. Vol. 84, No. 11 (Nov., 2007); p. 2669–2674.