

40  
20.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
CAMPUS ARAGON**

*Blanca Estela Herrera Zarate*

**PROPIEDADES MECANICAS, DUREZA Y  
MORFOLOGIA EN PELICULAS DELGADAS  
DE NITRURO DE HIERRO.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA**

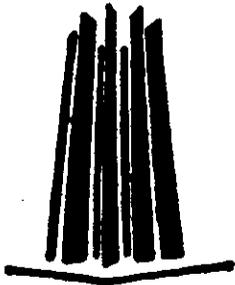
**P R E S E N T A :**

**BLANCA ESTELA HERRERA ZARATE**

ASESOR: DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR.

IIM - UNAM

*259815*



**MEXICO,**

**FEBRERO, 1998**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## *Agradecimientos*

**Mamá**

Cada día levanto mis ojos, veo al cielo y doy gracias por ser una persona de nacimiento elegida por los dioses ¿por qué? Tan sólo por ser tú, una mujer excepcional mi madre. Por eso y muchas cosas más solamente ansio que me alcance la vida para compensarte todo lo que me has dado. Y deseo empezar dándote las gracias por ser fuerte y haber luchado por mi vida. Porque antes de tenerme entre tus brazos yo sé que ya me querías y porque después me formaste a partir de responsabilidad y cariño. Y no sólo agradecerte sino que además quiero dedicarte esta conquista y todas las que vengan para que estés orgullosa de mí y sientas que en verdad valió la pena dejarme vivir.

Gracias Mamichurri! por se como eres, firme, grandiosa, bonita, comprensiva, maravillosa, una amiga, en pocas palabras gracias por ser toda una dama y señora. Gracias simplemente por ser mi mamá, por dejarme ser parte de ti. Gracias por darme la vida y hacer este sueño realidad, por tu apoyo, confianza e incomparable amor.

**Papá**

Recuerdas a la bebe que arrullabas, a tu chatita que en tus brazos se dormía, recuerdas que juntos anhelábamos este momento, bueno pues el día ha llegado y esa personita un poco mayor quiere que sepas lo mucho que te agradece tu amor, tu apoyo y tu confianza. Esa ternura con la que me criaste no hubiera podido ser, sino tuvieras ese gran corazón y una nobleza sin igual.

A ti al parejo que a mamá te dedico mi trabajo y mi esfuerzo. Gracias gordito por todo lo que he recibido de ti, por tus cuidados, por ser antes que nada mi amigo y tolerar mis locuras y desplantes. Gracias por que guardo de alguien como tú lo más bello del mundo: tu ser, tus besos, tus caricias y la esencia de ese gran amor que siempre me has demostrado.

A los dos por igual les agradezco todo el inmenso amor, todos sus esfuerzos, cuidados, el voto de confianza que juntos depositaron en mí, porque sin ustedes yo sería una simple y humilde mortal, pero al tenerlos de inspiración, además de una de mis razones más importantes para vivir ya tengo el cielo ganado. Créanme que es un gran honor ser su hija. Y gracias especialmente por la hermosa herencia que tengo de ustedes: mi formación como persona y profesional.

Con todos mis respetos, los **ANO y ADURO**.

## ~~Al amor de mi vida~~

Todo el tiempo anhele un amor en el cual confiar, una persona a quien amar y fundamentalmente que me amara, me cuidara, mimara y consintiera. Una persona que me valorara como ser humano y que creyera en mí, que supiera despertar en mí, ese sentimiento que llaman amor y me hiciera la mujer más feliz. Lo que jamás imagine es que todo esto se encontrara en un solo ser y menos aún que la vida me honrara de tal forma que ese ser único apareciera en mi senda y juntos camináramos de la mano.

Ese ser fascinante eres tú, mi gran amor, tú, mi razón de ser, de ver las estrellas, de despertar y sonreír todos los días. Gracias amor por darle esa sonrisa que faltaba a mi voz, gracias por darle a mi vida una nueva ilusión, gracias por compartir alegrías, disgustos, penas, risas, lágrimas, salud y enfermedad. Gracias porque tú sabes que formas parte de mí y este trabajo es tanto tuyo como mío. Gracias por inyectarme ese entusiasmo, esa alegría y vitalidad que a pesar de los tropiezos nunca pierdes.

Gracias porque sin tu apoyo, ayuda incondicional, tus porras, yo no hubiera llegado tan lejos, gracias por ser una de las pocas personas que desde el principio creyó en mí y primordialmente gracias por tu amor y compañía que son el tesoro más hermoso y preciado de mi vida. A ti, mi amado Hugo, quiero reconocerte que vives en mí, que hayas llenado todos mis espacios y seas hoy un gran amigo y un inmejorable amor. A ti, te dedico mi vida, mi ser, mis sonrisas, todo mi amor, mis victorias y ¿porque no? mis tropiezos que forman parte de una vida, una vida en común que ambiciono junto a ti.

## TE AMO

## Carlos y Chelli

Yo, que debería tener unos hermanos normales y a mi altura, me tengo que conformar con el babas y la fat (gargamela). Pero créanme que ni por todo el oro, ni las estrellas del universo, cambiaría a este par güeros (ni siquiera si fuera racista). Lo que sí, es que quiero aprovechar esta ocasión para agradecerles casi toda una vida de bromas y cariño. Por que a pesar de todos mis problemas, defectos y virtudes siempre han estado en mi existencia apoyándose y haciéndome reír bastante.

A ti mi apreciado güerito ¡babas! Te doy gracias por tus babosadas, por esas noches de café y pan ¿recuerdas? y porque desde que me quieres has sido mi amigo, confidente aveces, consejero y un hermano en toda la inmensidad de la palabra. Te quiero mucho en verdad.

A ti regordeta después que dejaste atrás ese genio, eres una tipa a todo dar. Gracias por tus rarezas, tu humor y porque a pesar del tiempo y contrariedades seguimos juntas y sabemos que podemos contar una con la otra. Y pese a todo también a ti te quiero mucho.

Con mi mamichurri, el bollito, ustedes dos y yo como eje central (¡fue broma!) formamos una bonita familia basada en el respeto, armonía, amor y sobre todo el buen humor.

## Vida

Tengo que agradecer a un factor espléndido que tengo y que mi madre con tantos sacrificios en alianza con mi padre hizo el favor de darme, el respirar, amar, querer, tocar, oler, sentir, llorar, oír, ver, caminar y pensar en todas las cosas maravillosas que hay en este universo no sería posible sino tuviera algo tan majestuoso como es la vida, que me ha permitido tener unos padres únicos, hermanos sanos, amigos encantadores, conocer gente excepcional y amar a un sujeto fabuloso. Gracias a la vida porque a pesar de todos los resbalones sigo en pie, tengo salud y puedo hoy consumir una de mis metas.

## Alets

Dicen las malas lenguas que el amor verdadero es raro, pero más raro aún es hallar una amistad verdadera y eso tan extraño (como tú) lo encontré en ti. Gracias Alejandro por acompañarme en los momentos difíciles y aceptarme con mis errores y aciertos que aunque sean pocos, el número 1001 es tener un amigo como tú. De verdad te aprecio y te estoy muy agradecida por ser un cuatacho sincero, genial y sin igual.

## Irma

De todas las cosas extrañas que me pude haber encontrado tenías que ser tú la que se cruzara en mi camino, y que bueno porque eres una amiga como ninguna, a la que estimo y doy gracias por su compañerismo y comprensión en todas mis decisiones estés de acuerdo o no. Gracias en serio por ser una amiga en todos los sentidos.

## Mabel

A ti guerrera incansable, quiero agradecerte lo linda que siempre has sido. Por enseñarme que mientras más pruebas y golpes te de la vida, más valor y fortaleza debe uno tener. Gracias Isa, gracias por ser una amiga incondicional, sin importar defectos, errores y demás, porque siempre estas en mi pensamiento. Sábete que te admiro, respeto y quiero mucho. Gracias por ser una de las pocas personas a las que con exactitud acierto en llamarla AMIGA.

Gracias a todos mis amigos, al número 1, si tú, no voltees para otro lado *manis*, a *Alets*, *Irma*, *Danis*, *Bogarin*, *Magali*, *Violeta*, *Salvador*, *Mauricio*, *Maria Luisa*, *Alfredo*, *Carlos* a todos y cada uno de ellos sin importar el orden gracias por estar junto a mí en las buenisimas, las malas y las peores situaciones, gracias en atención a escogerme como amiga. Todos son extraordinariamente buenos y a todo dar. Los quiero y tengo la esperanza de ser siempre su amiga.

## **U.N.A.M.**

Gracias por aceptarme, por ser la causante de mi formación como estudiante. Desde que ingrese al C.C.H. comprendí la grandeza de las instituciones, lo bello de ser universitario y los menos que puedo hacer es agradecer y reconocer la oportunidad de dejarme tener el orgullo de pertenecer a la máxima casa de estudios. Gracias por que hoy es el principio de una vida diferente y todo lo que a estudio profesional se refiere se lo debo a la UNAM.

## **ENEP Aragón**

Encargada de mis estudios profesionales le agradezco por tener sus puertas abiertas para mí. Agradezco a todos sus salones y bancas por darme la suerte de entrar por 5 largos años. Gracias a los laboratorios y a las personas que en ellos me enseñaron la habilidad y el gusto por los materiales y las máquinas.

Gracias ENEP Aragón por todas las clases, porque me viste reír, llorar, me viste hacer corajes y bromas, porque en ti, en tu explanada, en tus laboratorios deje una parte de mí y tú entre silencios y gritos observabas y guardabas todos mis secretos. Gracias, además porque en tu construcción encontré al amor de vida y a los mejores amigos.

## **Profesores**

Agradezco y reconozco toda la enseñanza y paciencia de todos y cada uno de los profesores que durante este tiempo me vieron entrar y salir de sus clases, entre ellos y muy especialmente al M. en I. Daniel Aldama un maestro en toda la extensión de la palabra, al Ing. Cosgalla que sabe aún más de todo lo que nos enseña, al Ing. Cassiodoro, un ejemplo a seguir sin duda, al Ing. Barrales un buen profesor y todo un caballero, a Antonio Montaña y Alberto Aguilera por soportarme y guiarme en todos los procesos de manufactura, por tratarme no como una alumna sino como alguien especial y porque en cada clase más que una instrucción me daban consejos y sugerencias. Gracias por todo.

## **IIM**

No hubiera podido ser una experiencia mejor que el estar en este Instituto, gracias IIM por brindarme tantas cosas, la primordial dejarme realizar mi proyecto de tesis y después las oportunidades de presentar y exponer mi trabajo de varias formas en el Congreso de estudiantes, en Monterrey y la reunión de invierno. Aparte del apoyo económico que tan generosamente recibí, lo mejor fue el ambiente tan cordial de trabajo y amistades que me llevo de aquí.

## **Fundación UAM**

Gracias por creer en mí y otorgarme el soporte económico que tanto me ayudo para poder concluir este proyecto.

### **Doc. Chávez**

Hace más o menos año y medio, ingenuamente acudí al IIM en busca de un asesor serio y trabajador y a cambio te encontré a ti queridísimo Doc., un asesor de primer nivel y mejor como persona. No tengo palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí y gracias es muy poco. Pero si quiero que sepas que es una suerte y un privilegio haberte encontrado en mi vida y que más que un asesor haya encontrado en ti un amigo y compañero de despap.. perdón, de bromas, pláticas, confidencias y ante todo de "trabajo". Gracias por ser como eres, por aceptarme con mis locuras, por tu apoyo, sugerencias, correcciones, destrozos. Para mí esta experiencia no sería tan bonita si tú no formarás parte de ella.

Gracias por esa chispa de diversión y buenisima onda que hizo de todo este tiempo un período extraordinario en mi "corta" vida.

### **Pepe Guzmán**

Yo recuerdo a un técnico académico muy serio, muy trabajador, dedicado a sus actividades, sin embargo después de Morelia supe la cruel verdad. ¡Alto ahí! Me dije soy Blanca Hood ese tipo es un super cuate a quien agradezco que me dé su amistad. Una de las mejores cosas de mi vida es contar con un amigo como tú. Gracias también por tus comentarios milagrosamente acertados aveces (esto es cuento o.k). El Instituto y mi permanencia en él no sería igual si no estuvieras tú.

A los dos Pepes gracias por ser tan cuates y simpáticos los aprecio en verdad y otra vez gracias por todas las bellas cosas que juntos hemos pasado, jamás olvidaré tantas experiencias tan educativas.

### **Isela**

En la vida me había encontrado con una persona tan linda por dentro y por fuera. Gracias por tantas sonrisas y tanta gentileza, además que de somos comadres, por el bebe y los biberones. Al fin ya lo siento y quiero como si fuera mío.

### **Enrique Campa**

Sin tu ayuda y trabajo esta tesis no estaría completa. Agradezco de todo corazón que me hayas brindado tu tiempo y esfuerzo en la elaboración de las muestras, también por recibirme en el ININ y alternar conmigo como una persona más y no como estudiante. Mi colaboración contigo fue muy buena y educativa. Gracias por todos los comentarios y observaciones.

### **Octavio Alvarés**

Agradezco todas las opiniones y sugerencias tan acertadas que me dio. Y más que nada porque desde que nos conocimos fui aceptada como una colaboradora en el proyecto que ahora es el más importante de mi vida profesional que empieza. Gracias por apoyarme, enseñarme, por ser tan

gentil y buena onda. Digo yo que con estos dos asesores pase de ser una llana persona a ser una bella, simpática, sencillita y carismática chavala.

A todos los que me ayudaron durante este periodo muchas gracias, al Sr. Caballero por su apoyo en el proceso fotográfico, al buenisima onda de Alfredo Maciel por su apoyo en la realización de las pruebas mecánicas, a Lety Baños por prestarme a uno de sus bebes y asesoría en rayos-X, a José Guzmán por su compañía y opinión en el uso del SEM, a Octavio A. por su tiempo en el AFM, y a Pepe Chávez por dirigirme tan excelentemente mi tesis. A todos y cada uno de ellos *INMENSAMENTE GRACIAS.*

conseguir que este magnifico  
permiso dejar a su consideración  
a los siguientes eventos:  
estudiantes del IIM en calidad  
del IIM.  
el Congreso de Física en México  
Reunión de Invierno del

## INDICE

<i>Introducción</i>		<i>1</i>
<i>CAPÍTULO 1</i>	<i>Fundamentos teóricos</i>	<i>4</i>
<i>CAPÍTULO 2</i>	<i>Desarrollo experimental</i>	<i>52</i>
<i>CAPÍTULO 3</i>	<i>Resultados</i>	<i>58</i>
<i>CAPÍTULO 4</i>	<i>Conclusiones</i>	<i>66</i>
<i>Bibliografía</i>		

## INTRODUCCIÓN

Dentro de los metales, el hierro es tal vez el elemento natural más importante en los procesos de manufactura. Aún cuando el hierro en estado puro tiene poco uso comercial, cuando se combina con otros elementos que dan lugar a varias aleaciones, se convierte en el metal por excelencia de la ingeniería; su resistencia, durabilidad y bajo costo hacen de él un material indispensable y el representante de los materiales de mayor aplicación en la industria moderna. Comprende el 95% de todo el tonelaje de extracción de metal en el mundo<sup>1-3</sup>.

El interés de la mayoría de los ingenieros se enfoca a la búsqueda de nuevas aleaciones que puedan ser empleadas en herramientas de corte, estructuras de hierro que soporten cargas extremadamente grandes o bien que puedan ser utilizadas como recubrimientos metálicos. En las últimas décadas la nueva generación de trabajos científicos trae consigo el desarrollo de nuevos materiales, los avances en conocimientos han contribuido con ideas en cuanto a las teorías de dislocaciones, relación propiedades/estructura y cambio de fases<sup>4</sup>.

Estos factores han unido a especialistas en el conocimiento científico y tecnológico incluyendo transportación, biomateriales, avances técnicos de automatización y construcción de materiales en una actividad multidisciplinaria que apareció con un solo fin: la generación y aplicación del conocimiento relativo a la composición, estructura y procesamiento de los usos y las propiedades de los materiales<sup>5-6</sup>.

Dentro de los métodos para acrecentar las propiedades físicas y químicas de materiales se encuentra el depósito de nitrógeno que en algunos casos se ha realizado por medio de técnicas como son la implantación de iones y espurreo por magnetron<sup>7</sup>.

En nuestro caso especial la nitruración del hierro se ha estudiado por las grandes características mecánicas y magnéticas potenciales que presenta. Uno de los principales intereses de estudio radica en su poder antiabrasivo; la dureza superficial, que se asocia a la introducción del nitrógeno en el hierro, permite elaborar películas delgadas para ser utilizadas como recubrimientos ultraduros, herramientas de corte, materiales

abrasivos y de lubricación. Asimismo, debido a sus importantes características magnéticas, estos materiales se pueden aplicar en cintas magnéticas de grabación, partes electrónicas, conductores eléctricos o en microcircuitos integrados<sup>8,9</sup>.

En esta tesis, se prepararon, analizaron y caracterizaron películas delgadas de nitruro de hierro. Mediante pruebas mecánicas de tensión, pruebas de microdureza, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se estudió el efecto en las propiedades físicas de estas películas en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de depósito, con el fin de darle nuevas perspectivas a estos materiales, básicamente de manufactura y aplicaciones tecnológicas.

Para cumplir este objetivo, en el depósito de nitrógeno por medio de plasma, se utilizó una nueva técnica asistida por plasma llamada resonancia ciclotrónica de los electrones (ECR) que promete dar buenos resultados en el cambio de las propiedades del hierro puro. Asimismo se presentan las características y propiedades de películas delgadas de nitruro de hierro que poseen un tamaño de grano con dimensiones del orden de 1 a 100 nm por lo que se denominan materiales nanoestructurados. Estos materiales destacan por su gran resistencia a la abrasión, dureza, estabilidad química y por tener extraordinarias propiedades magnéticas como una alta fuerza coercitiva y una amplia saturación magnética<sup>8</sup>. Sus principales aplicaciones se observan en cintas magnéticas de grabación, recubrimientos abrasivos, recubrimientos ultraduros para herramientas de corte, partes electrónicas, conductores eléctricos y microcircuitos integrados<sup>9</sup>.

Las películas delgadas de nitruro de hierro fueron elaboradas en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares; los estudios de microscopía de fuerza atómica se realizaron en el CINVESTAV y los demás estudios sobre la caracterización de las muestras se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

El trabajo se divide cuatro partes. En el capítulo 1 se describen los fundamentos teóricos referentes a la preparación y caracterización de las nanoestructuras, como son las películas delgadas, el plasma y las formas de depósito, propiedades mecánicas, dureza, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

El capítulo 2 comprende el desarrollo experimental de la preparación de las muestras, la descripción del equipo utilizado: de plasma por microondas, rayos X, microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica, microdurómetro y máquina Instron. Se indican las características principales y las condiciones de operación de este equipo.

En el capítulo 3 se realiza la presentación e interpretación de resultados: las fases y estructuras observadas en las muestras, la microestructura, morfología y las propiedades mecánicas generales. Se incluyen patrones de difracción, diagramas de esfuerzo-deformación, tablas y gráficas de dureza, imágenes de microscopía electrónica de barrido y fuerza atómica, todos estos resultados en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de trabajo.

Finalmente en el capítulo 4 se encuentran las conclusiones del presente trabajo.

*Fundamentos*

*1*

*teóricos*

# *CAPÍTULO UNO*

## *FUNDAMENTOS TEÓRICOS*

<i>1.1 Películas delgadas</i>	4
1.1.1 Formación de películas delgadas	4
<i>1.2 Plasma</i>	6
1.2.1 Producción del plasma	6
1.2.2 Aplicaciones de la ciencia del plasma	7
1.2.3 Métodos de depósito	7
1.2.3.1 Espurreo reactivo	7
1.2.3.2 Implantación de iones	8
1.2.3.3 Depósito por microondas (ECR)	8
<i>1.3 Caracterización de estructuras cristalinas por difracción de rayos-X</i>	
1.3.1 Estructura cristalina	9
1.3.2 Redes	10
1.3.2.1 Planos e índices de Miller	10
1.3.3 Defectos	11
1.3.4 Métodos de caracterización estructural	13
1.3.5 Difracción de rayos-X	13
1.3.5.1 Difracción de rayos-X por un cristal	15
1.3.5.2 Ley de Bragg	15
1.3.6 Cámara Guinier	17
1.3.7 Difractómetro de polvos	18

<b>1.4</b>	<b><i>Microscopía electrónica</i></b>	<b>18</b>
1.4.1	Geometría de la difracción de electrones	21
1.4.2	Interacción de la materia con los electrones	22
1.4.3	Imagen y difracción	24
1.4.4	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	24
1.4.4.1	Cañón de electrones	25
1.4.4.2	Sistema condensador	26
1.4.4.3	Formación de imágenes	26
<b>1.5</b>	<b><i>Microscopía de fuerza atómica</i></b>	<b>27</b>
<b>1.6</b>	<b><i>Propiedades mecánicas</i></b>	<b>30</b>
1.6.1	Propiedades elásticas	31
1.6.1.1	Fuerzas interatómicas	32
1.6.1.2	Macroestructura	33
1.6.1.3	Contacto entre cristales	33
1.6.1.4	Factores de temperatura	33
1.6.1.5	Factores de tiempo	33
1.6.2	Propiedades plásticas	34
1.6.2.1	Factores de temperatura	35
1.6.2.2	Envejecimiento por deformación	35
1.6.2.3	Fluencia	35
1.6.2.4	Ductilidad	37
1.6.3	Tenacidad	38
1.6.4	Pruebas mecánicas	38
1.6.6.1	Tensión y compresión	38
1.6.6.2	Pruebas de Impacto	45
1.6.6.3	Pruebas de fatiga	45
1.6.6.4	Prueba de termofluencia	45
1.6.5	Máquinas de ensayo	45
1.6.5.1	Máquina Instron	46

<b>1.7 Dureza</b>	46
1.7.1 Sistemas de ensayo de dureza	47
1.7.2 Correlación de dureza y resistencia a la tensión	49
1.7.3 Ensayos de dureza	49
1.7.4 Conversión de la dureza	50

# CAPÍTULO UNO

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 Películas delgadas

Una película delgada se define como una capa de material, usualmente menor a  $1\mu\text{m}$  de espesor y algunas veces tan delgada como  $1\text{nm}$ , que se puede formar molécula por molécula, por ejemplo por deposición en un tanque electrolítico. En general, es posible utilizar varios materiales para realizar el depósito de estas capas. Ya que los rangos de aplicación que ofrecen son muy amplios, estas películas se utilizan para modificar las propiedades de un material. Algunas de sus principales aplicaciones se encuentran en componentes eléctricos como resistencias o capacitores<sup>9</sup>.

Debido a que estas películas son muy frágiles deben ser depositadas en un soporte o sustancia base llamada *substrato*<sup>9</sup>. Las técnicas más usadas en el depósito de películas delgadas son: el espurreo reactivo, la implantación de iones y el sistema ECR; estos métodos, que son asistidos por plasma, se detallan más adelante.

#### 1.1.1 Formación de las películas delgadas

El depósito se realiza de forma atómica o molecular de manera que la superficie del substrato es cubierta por átomos de material del cual se desea elaborar la película delgada. El grado de atracción entre el átomo absorbido y el substrato, Fig. 1.1, puede ser descrito en términos de la fuerza requerida para mover un átomo sin embargo, también puede determinarse por la absorción de energía al momento de la infiltración de los átomos que se depositan en el substrato. Los átomos saltan en poco tiempo una distancia de decenas de nm, lo cual depende de la temperatura del substrato<sup>9</sup>.

Aparte de los saltos indicados ocurren otros procesos llamados *colisiones* y *combinaciones*; en estos procesos se provoca la formación de pares y después triadas de átomos incrementando así el vínculo entre ellos. A cada uno de estos grupos de átomos se le conoce como isletas, Fig. 1.2. Este proceso es semejante a la formación por nucleación en un cristal. Así, las isletas individuales crecen por la adición de átomos que fluyen en forma de líquido para formar una sola isla, a este proceso se le denomina estado de

*coalescencia o aglomeración*, en el cual se forma una red entrelazada de isletas, separada por "valles" del sustrato los cuales desaparecen cuando se forma la película<sup>9</sup>.

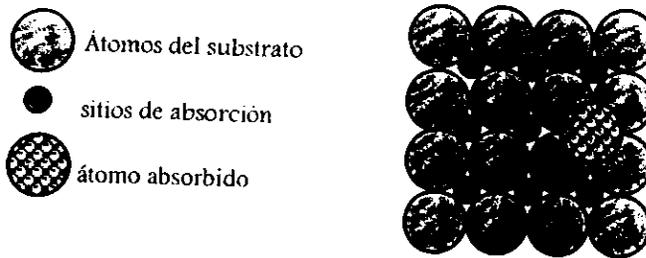


Figura 1.1. Sitios de absorción del sustrato.

Debido a que el depósito de nitrógeno ha demostrado mejorar las propiedades físicas del hierro, como por ejemplo su resistencia a la abrasión, alta dureza mecánica, alto grado de saturación magnética, gran fuerza coercitiva, estabilidad química y fácil producción, las películas delgadas de nitruro de hierro han sido estudiadas desde hace varias décadas<sup>8-10</sup>. En este tipo de películas, en el que se facilita la implantación de nitrógeno y la formación de precipitados, la captura del nitrógeno se hace en las dislocaciones, vacancias y demás defectos del sustrato<sup>8</sup>.

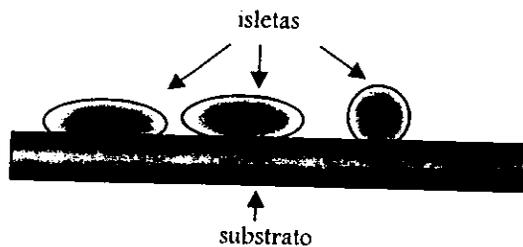


Figura 1.2. Formación de isletas en el sustrato.

## 1.2 Plasma

Existen tres estados bien conocidos de la materia: sólido, líquido y gaseoso; en adición a éstos se encuentra *el plasma* –denominado el cuarto estado de la materia– que se presenta como un gas cuasineutral formado por partículas cargadas positiva y negativamente las cuales exhiben un comportamiento colectivo y que se encuentran en una proporción que hace que la carga total sea igual a cero<sup>11</sup>.

El plasma lo podemos encontrar en el sol, las estrellas, el espacio, un arco eléctrico, etc. Los electrones que se separan de los átomos pueden moverse libremente y portar energía eléctrica. En el plasma las partículas están gobernadas por fuerzas electromagnéticas y el desprendimiento de los electrones se debe a los movimientos rápidos de las partículas a muy alta temperatura, a la acción de la luz o a una descarga eléctrica.

El movimiento de las partículas puede ser ordenado por medio de un campo magnético. En el átomo los electrones y el núcleo se mueven ordenadamente formando grupos pequeños. En presencia de un campo magnético las partículas del plasma giran alrededor de las líneas de fuerza magnéticas. Pero a lo largo del campo se mueven libremente. La unidad de temperatura del plasma es el electrón-voltio, que es igual a 11600°C<sup>11</sup>.

### 1.2.1 Producción del plasma

Para que un gas llegue al estado de plasma hay que quitarle los electrones i.e. transformar sus átomos en iones; a éste proceso se le llama *ionización*. La ionización puede ser por varios métodos: a) por calor, b) por irradiación y c) por descarga eléctrica<sup>11</sup>.

En ausencia de campo magnético la concentración (densidad) electrónica y la temperatura del plasma pueden determinarse por medio de las *sondas eléctricas o de Langmuir* que se basan en la polarización del plasma<sup>12</sup>.

## 1.2.2 *Aplicaciones de la ciencia del plasma*

La ciencia del plasma es altamente interdisciplinaria porque incluye el campo de la óptica, ciencia de materiales, poder eléctrico, electrónica, teoría mecánica y cinética, alto vacío, aplicaciones en computadoras, espectroscopia, física atómica, generación de microondas, partículas y campos de detección y láseres.

Otras áreas de aplicación del plasma incluyen avances en los dispositivos de microondas, vacío microelectrónico, depósitos de películas delgadas, producción de cerámicas, producción de superconductores a altas temperaturas, extracción de metales y procesamiento.

Las técnicas de plasma se aplican en la industria manufacturera de semiconductores; esta área presenta un importante avance en la tecnología microelectrónica, donde los haces de partículas cargadas pueden producir chip's caracterizados por poseer una escala nanométrica.

El depósito por plasma ofrece una alternativa en tratamientos de metales por ser uno de los mejores métodos para aumentar la dureza, incrementar la resistencia al desgaste o abrasión en un 200% a 800% y mejorar la resistencia a la fatiga de un 40 a un 100%, dependiendo de los materiales.

Las películas delgadas (capa de un material con un espesor de aproximadamente de 1µm) creadas por el plasma se pueden elaborar mediante varias técnicas entre las que podemos mencionar como más importantes: *el espurreo reactivo, la implantación de iones y la resonancia ciclónica de los electrones (ECR)*<sup>7</sup>.

## 1.2.3 *Métodos de depósito*

### 1.2.3.1 *Espurreo reactivo*

Consiste en bombardear la superficie de un material con partículas rápidas y pesadas dispersando sus átomos en todas direcciones, los cuales son condensados en el sustrato formando una capa delgada en su superficie. Las partículas que están en un gas inerte

son aceleradas por varios kilovoltios provocando una ionización. Una de las ventajas que tiene este método es su versatilidad ya que, en principio, cualquier material puede ser depositado además de que se pueden cubrir largas áreas en forma uniforme <sup>9, 13</sup>.

### *1.2.3.2 Implantación de iones*

Es un depósito por plasma activado por procesos de difusión termoquímicos. Durante este proceso, se genera un flujo energético de neutrones y iones suministrando una energía de activación suficiente para crear el compuesto e incrementar el proceso de difusión en la superficie. Se utiliza una alta energía en el haz iónico (aproximadamente 100 keV) y baja densidad, dependiendo de la penetración de nitrógeno requerida <sup>14, 15</sup>.

### *1.2.3.3 Depósito por microondas (ECR)*

Históricamente, el depósito por microondas se ha empleado para la producción de superconductores. En una fuente ECR las microondas enganchan a los electrones por medio de un campo magnético externo. La absorción depende de la fuerza de este campo que tiene que cumplir la condición de resonancia, la cual ocurre aproximadamente a 875 Gauss y 2.45 GHz.

El método ECR es la técnica que se utiliza en esta tesis para la elaboración de las películas delgadas de nitruro de hierro y entre las ventajas que ofrece se encuentran una alta densidad del plasma ( $>10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), una baja presión de operación ( $\sim 10^{-4}$  Torr), un alto grado de ionización y una eficiente utilización del gas. El incremento en la densidad del plasma influye en la morfología de los materiales depositados debido al incremento en el bombardeo de iones<sup>12</sup>.

El rompimiento de microondas del sistema ECR ocurre cuando la potencia está a menos de 10W, con un campo magnético en la región de cavidad resonante alrededor de 875G. La energía de microondas se empareja a la frecuencia resonante natural del gas electrónico, así, cuando la frecuencia ciclotrónica de los electrones  $\omega_c$  es igual a la frecuencia de microondas  $\omega$  se cumple la condición ECR.

En una descarga esta condición puede ser satisfecha en un volumen o superficie dentro de la cavidad donde el campo magnético estático es ajustado a la resonancia y,

obviamente, la superficie juega un papel importante en la descarga. El material debe tener pocos centímetros de espesor lo cual permite una ignición fácil en la descarga. Para tener la condición de ECR se necesitan valores altos de potencia ( $P$ ). Ya que el poder de absorción de microondas ocurre principalmente en la capa ECR, los electrones del plasma adquieren energía en forma de ondas electromagnéticas dentro de esta área y, debido a las colisiones con partículas neutras, se crea una ionización y el plasma es encendido<sup>12, 16</sup>.

### 1.3 *Caracterización de estructuras cristalinas por difracción de rayos-X*

#### 1.3.1 *Estructura cristalina*

Las sustancias sólidas presentan un orden interno definido por la posición de sus átomos constituyentes; este orden determina si los materiales son cristalinos o amorfos. Los sólidos cristalinos muestran una distribución definida y ordenada de átomos, suelen ser lo contrario a las sustancias amorfas en las que predomina un desorden atómico.

La estructura cristalina de un material denota las posiciones relativas de los átomos en un cristal ideal, las cuales se describen tomando como base la forma en que se ordenan los poliedros de coordinación (el cual resulta de unir los centros de todos los átomos que están en contacto con un átomo central) para minimizar la energía del sólido. Idealmente, la ordenación más estable en un cristal es aquella que cumple con las siguientes condiciones<sup>17</sup>:

- Preservar la neutralidad eléctrica,
- satisfacer la direccionalidad,
- minimizar la repulsión ion-ion y
- compactar lo más posible los átomos.

Las propiedades que pueden tener las sustancias cristalinas varían con la dirección, mientras que en los materiales amorfos son iguales en todas direcciones.

### 1.3.2 Redes

Un cristal es un cuerpo de naturaleza química definida con una ordenación tridimensional interna que posee varios planos paralelos y equidistantes y son una herramienta que sirve para encontrar o describir la forma y dimensiones de una celda unitaria<sup>17</sup>. En general las estructuras cristalinas pueden ser descritas por uno de los 14 modelos llamados *redes de Bravais*<sup>18</sup>.

Una red comprende una ordenación tridimensional de puntos que se repiten a intervalos iguales, en una dirección dada. Las direcciones paralelas son iguales y el entorno de cualquier punto (*puntos de red*) es el mismo alrededor de los demás. Por los nudos de las redes pueden pasar *planos* que dividen el espacio. Los ordenamientos atómicos se describen especificando sus posiciones atómicas de alguna unidad repetitiva de la red espacial llamada *celda unitaria* y si se especifican las posiciones atómicas dentro de la misma se llamará *celda unitaria de la estructura cristalina*.

Cuando los vectores de la celda unitaria se escogen de tal forma que los únicos puntos reticulares en la celda ocupen sus vértices y en su defecto que haya un solo punto reticular por celda se da lugar a una *celda primitiva*<sup>17</sup>.

#### 1.3.2.1 Planos e índices de Miller

Aunque los planos mencionados son imaginarios, son de gran ayuda para encontrar los átomos en la red de la estructura cristalina. Al estudiar un arreglo bidimensional es posible dividirlo en varios grupos o hileras separadas a una distancia perpendicular  $d$  entre ellas, en el caso de un arreglo en tres dimensiones un *espacio interplanar- $d$*  se define como la distancia perpendicular entre un grupo de planos. Los planos deben satisfacer la siguiente ecuación:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} \equiv 1, \quad (1.1)$$

donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las intersecciones de los planos con los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivamente. Ya que las intersecciones  $a$ ,  $b$  y  $c$ , pueden ser menores que la unidad y aun tener un valor infinito, es más conveniente utilizar los valores recíprocos de dichas intersecciones para designar un plano cristalográfico de tal forma que:

$$\begin{aligned} h &\equiv \frac{1}{a} \\ k &\equiv \frac{1}{b} \\ l &\equiv \frac{1}{c} \end{aligned} \quad \text{asi,} \quad hx+ky+lz \equiv 1. \quad (1.2)$$

Estos tres números, que sirven para describir los planos en una estructura cristalina, son conocidos como *índices de Miller (hkl)* y se definen como los valores recíprocos de las intersecciones de los planos con los ejes del cristal<sup>17</sup>.

### 1.3.3 Defectos

Un material cristalino es perfecto cuando sus átomos están acomodados correctamente en sus redes espaciales, sin embargo la mayoría contiene alteraciones llamadas *imperfecciones o defectos*, que son determinantes en las características o propiedades de los materiales<sup>17</sup>.

Basándose en la composición, las imperfecciones pueden ser divididas en dos grupos: defectos *estequiométricos* en donde la composición del cristal es inalterable y *no-estequiométricos* en los cuales hay un cambio en la composición del cristal. Alternativamente por la forma o tamaño del defecto éste se clasifica como defecto adimensional (*puntual*), unidimensional (*lineal*) y bidimensional (*superficial*)<sup>17</sup>.

Los defectos puntuales aparecen como una interrupción en la regularidad de la red; pueden surgir debido a la ausencia de un átomo de la matriz, a la presencia de un átomo de impureza o a un átomo que está colocado en una posición incorrecta. Si el sitio que

debería ocupar un átomo se encuentra vacío el defecto se llama *vacancia*, si un átomo ocupa un lugar que no le corresponde se llama *átomo de impureza sustitucional*, y cualquier otro átomo que esté ocupando un lugar intersticial se llama *átomo de impureza intersticial*<sup>17</sup>.

Un átomo puede abandonar su lugar provocando una vacancia y disolverse en un lugar intersticial dando origen al llamado *defecto Frenkel*. Cuando existe una vacancia aniónica que se asocia con una vacancia catiónica, en vez de un catión intersticial, se tiene un *defecto Schottky*<sup>17</sup>.

Los defectos lineales en un cristal son imperfecciones centradas a lo largo de una línea que separa dos regiones perfectas; en su región central existe un deslizamiento mientras que en la región exterior no lo hay. Por lo tanto, las imperfecciones lineales se determinan por los límites de las regiones deslizadas y no deslizadas que yacen sobre un plano de deslizamiento y son llamadas *dislocaciones*. Las dislocaciones, que son el defecto más importante de un cristal, implican una interrupción en la periodicidad de una red y pueden ser de dos tipos: *dislocaciones de borde* que consisten en la introducción o eliminación de una hilera (plano) de átomos adicionales en la red del cristal y *dislocaciones de tornillo* donde el desplazamiento es paralelo a la línea de dislocación<sup>17</sup>.

Las imperfecciones superficiales se deben a alteraciones en el apilamiento de los planos atómicos a través de una *frontera de grano*, la cual separa los cristales que tienen diferente orientación dentro de un arreglo policristalino.

Existen defectos superficiales llamados *límites de macla* que dividen en dos porciones a un cristal, cuyas orientaciones son imágenes especulares una de la otra, provocadas por una deformación cristalina, mientras que los *errores de apilamiento* son provocados, como su nombre lo indica por un apilamiento atómico fuera de la secuencia característica<sup>17, 19</sup>.

### 1.3.4 Métodos de caracterización estructural

Toda materia cristalina, al igual que una persona mediante sus huellas digitales, posee cualidades propias que sirven para su identificación. Para caracterizar un sólido es necesario conocer, entre otras propiedades, su forma –si es policristalino o un monocristal– así como la distribución de sus cristales, su estructura, los defectos que están presentes y la superficie de la estructura. Tres de las principales técnicas que se ocupan para caracterizar estructuralmente a los sólidos son: *difracción de rayos-X*, *microscopía* y *espectroscopía*<sup>20</sup>.

La microscopía, que permite determinar la morfología y propiedades ópticas del material, se puede dividir en dos grupos: *óptica* y *electrónica*. Con un microscopio óptico es posible analizar partículas de aproximadamente  $1\mu\text{m} = 10^4\text{Å} = 10^{-3}\text{mm}$  de diámetro. El microscopio de barrido electrónico (*SEM*), que es un complemento al microscopio óptico, permite estudiar textura, topografía y características de superficie de piezas sólidas o polvos hasta de 100 nanómetros de tamaño<sup>20</sup>.

Por otro lado, la *espectroscopía* se puede usar para determinar coordenadas y sitios de simetría, variaciones en el orden local, impurezas e imperfecciones, identificar materiales amorfos y, con mayor facilidad, los materiales cristalinos<sup>21</sup>.

Ya que la técnica más importante para caracterizar los cristales es la *difracción de rayos-X*, en la siguiente sección se describen los principios básicos de esta técnica<sup>20</sup>.

### 1.3.5 Difracción de rayos-X

En 1895 W. Röntgen, quien trabajaba con rayos catódicos, descubrió los rayos-X explicando que electrones que antes ocupaban un lugar en una capa interna de un átomo eran desplazados por otros electrones hacia una capa más externa o niveles de mayor energía produciendo energía electromagnética al regresar a su nivel inicial. Fue en esta 1912 cuando el físico M. Laue no sólo determinó la naturaleza y la longitud de onda de

los rayos-X, sino que los utilizó para medir la distancia entre los átomos de los materiales<sup>21, 22</sup>.

Los rayos-X son radiación electromagnética con una longitud de onda de  $\approx 1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) que se producen en tubos al vacío cuando electrones a alta velocidad colisionan contra una capa de metal (ánodo); los electrones, que son acelerados por una diferencia de potencial de 30 KV, chocan y desplazan a otros a un nivel más alto de energía permitiendo que el átomo se ionice, de esta forma, los electrones al regresar a un lugar vacante en un nivel de energía menor dan como resultado la emisión de rayos-X<sup>20</sup>.

Dependiendo del material que se utilice para el ánodo y cátodo se produce radiación con diferentes longitudes de onda; con ondas cortas la radiación es *dura* y con ondas largas es *blanda*. Si la radiación deseada posee una longitud de onda determinada se denomina *monocromática* y si la radiación tiene diferentes longitudes de onda se le denomina *policromática*<sup>20</sup>.

La radiación monocromática –que se utiliza en un difractómetro de rayos-X para determinar la estructura cristalina de un material– se obtiene a través de un filtro que sólo deja pasar la radiación con una longitud de onda deseada. La Tabla 1.1 indica los materiales y filtros comúnmente usados para obtener las longitudes de onda apropiadas<sup>20</sup>.

Tabla 1.1. Metales y filtros para producir radiación monocromática de rayos-X.

Cr	2.2896	2.2935	2.2909	V
Fe	1.9360	1.9399	1.9373	Mn
Cu	1.5405	1.5443	1.5418	Ni
Mo	0.7093	0.7135	0.7170	Nb

### 1.3.5.1 *Difracción de rayos-X por un cristal*

Cuando Laue anunció que los rayos-X podían ser difractados por cristales, se hicieron estudios sobre la reflexión de un haz monocromático de rayos-X que incidía sobre una cara de un cristal, obteniendo una difracción de longitud de onda similar a la separación interatómica del cristal,  $\sim 1\text{Å}$ .

Si los rayos-X inciden sobre un cristal, éstos son dispersados por los átomos del material. Los rayos-X dispersados tienen la misma longitud de onda que los incidentes, porque la radiación dispersada es debida a la aceleración y desaceleración de electrones puestos en movimiento por los rayos-X incidentes, entonces la difracción es la relación existente entre una o más ondas, tomando en cuenta su fase, cuando interactúan los rayos-X con los átomos, produciendo un haz compuesto de un número grande de rayos dispersados reforzándose unos a otros.

En ciertas direcciones, los rayos están en fase originando una difracción, o *interferencia constructiva*. Cuando los rayos no están en fase, ocurre una *interferencia destructiva* y no existe difracción. La *interferencia constructiva* está regida por la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación, la separación interplanar  $d$  y un ángulo  $\theta$  (dirección del rayo incidente)<sup>20</sup>.

### 1.3.5.2 *Ley de Bragg*

William Bragg realizó propuestas sobre la difracción de rayos-X por un cristal y estableció una teoría sobre las capas o planos que actuaban como un espejo semi-transparente. Observó que algunos rayos-X incidentes a estos planos se reflejaban con un ángulo de reflexión igual al de incidencia, pero el resto eran transmitidos a planos subsecuentes; de estos estudios se derivó la *Ley de Bragg*<sup>20</sup>.

Bragg tomó dos hechos geométricos para su trabajo:

- El haz incidente, es normal al plano de reflexión, y el haz difractado es siempre coplanar.

- El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre  $2\theta$ . Esto se conoce como el *ángulo de difracción*.

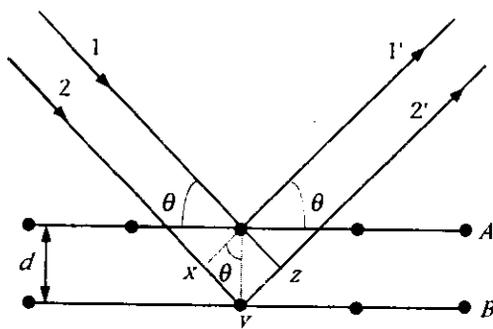


Fig. 1.3 Derivación de la Ley de Bragg.

La *Ley de Bragg* se puede ilustrar con la ayuda de la Fig. 1.3, donde se observa que los rayos-X,  $1$  y  $2$  se reflejan en planos adyacentes  $A$  y  $B$  del cristal y son reflejados como los rayos  $1'$  y  $2'$ , respectivamente. El haz  $22'$  tiene una distancia mayor  $xyz$  en comparación con el haz  $11'$ , y para  $1'$  y  $2'$ , la distancia es igual a la separación interplanar en la estructura cristalina.

La distancia perpendicular entre los planos,  $d$ , y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg  $\theta$ , describen las distancias  $xy$  de la siguiente manera:

$$xy = yz = d \sin \theta.$$

Así se tiene:

$$xyz = 2d \sin \theta.$$

Cuando se cumple la condición para que los rayos se encuentren en fase,

$$xyz = n\lambda$$

Resulta:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (1.3)$$

A la ecuación 1.3 se le denomina *Ley de Bragg*<sup>20</sup>, donde  $d$  es el espacio interplanar,  $\theta$  el ángulo de Bragg,  $\lambda$  la longitud de onda y  $n$  el orden de reflexión que siempre es un número entero.

La Ley de Bragg se cumple cuando, los rayos reflejados están en fase y ocurre una interferencia constructiva. La intensidad de los haces difractados depende de los ángulos a los cuales la reflexión ocurre, del tiempo de exposición y éste a su vez depende de factores tales como la cristalinidad de la muestra y de la presencia o ausencia de elementos que absorban los rayos-X. El tamaño preferible de un polvo para estudio es de 1 a  $10\mu\text{m}$ <sup>20</sup>.

Entre los equipos de difracción utilizados para estudiar la estructura cristalina están la cámara Guinier, método Debye-Scherrer y difractómetros.

### 1.3.6 Cámara Guinier

En la cámara de Guinier un cristal curvo monocromador es utilizado para que los rayos-X converjan a la pieza que será analizada; con una cámara que contiene una película fotográfica se obtienen reflexiones de bajo orden. La cámara de Guinier, para polvos de 1 a  $10\mu\text{m}$ , es el método más utilizado para el estudio de estructuras cristalinas pues en poco tiempo (de 10 min a 1 hora) proporciona una excelente resolución en las líneas; esta cámara es capaz de proporcionar espaciamientos  $d$  exactos tanto que los resultados pueden ser comparados con aquellos obtenidos mediante un difractómetro de barrido lento o rápido.

El arreglo de una cámara Guinier se muestra en la figura 1.4. El haz convergente de radiación monocromática pasa a través de la muestra  $H$ . La radiación que no es

difractada incide sobre el foco  $A$ , donde un haz choca de frente con la película, varios rayos difractados  $B, C$ , forman un círculo. Los patrones de difracción pueden ser analizados midiendo las distancias de las líneas difractadas que han sido registradas en la película colocada sobre el círculo  $ABC$ <sup>20</sup>.

### 1.3.7 *Difractómetro de polvos*

Desde 1960 se han diseñado diversos difractómetros cuyas ventajas principales son: a) alta intensidad sin sacrificar la resolución, b) simplificación del diseño mecánico al permitir usar un objeto estacionario, y c) factibilidad de emplear detectores simultáneos para investigar los cambios de fase en piezas sujetas a varios tratamientos<sup>25</sup>. Un difractómetro, Fig. 1.5, sigue el mismo principio de la cámara Guinier en donde se mantiene una geometría circular; este equipo, que se caracteriza por el uso de un goniómetro, puede almacenar los datos de los patrones de difracción en una computadora<sup>24</sup>, simplificando el manejo de datos.

Durante su funcionamiento, una pieza lisa es tangente al círculo de difracción con radio  $r$ . La distancia de la pieza a la fuente de rayos-X es  $FS$  y de la pieza al detector es  $SG$  que es igual a  $R$ , el radio del círculo de enfoque o goniométrico. El triángulo  $SGG'$  es una sección axial que atraviesa el cono de difracción y forma el ángulo  $2\theta$  para  $S$ , obviamente este triángulo representa la intersección del plano del círculo con el cono<sup>24</sup>.

## 1.4 *Microscopía electrónica*

Las propiedades de los materiales dependen de su estructura, la cual está determinada no sólo por su composición, sino además por tratamientos térmicos y procesamientos del material; así, es necesario caracterizar la microestructura con los niveles más altos posibles de resolución. Para llevar a cabo tal caracterización se requiere de métodos sofisticados de análisis como difracción de rayos-X, difracción de electrones ó microscopía electrónica y técnicas espectrográficas. En este caso, la microscopía electrónica fue una técnica de estudio importante en el presente trabajo porque nos permitió realizar un análisis químico y físico en forma cualitativa<sup>20, 27</sup>.

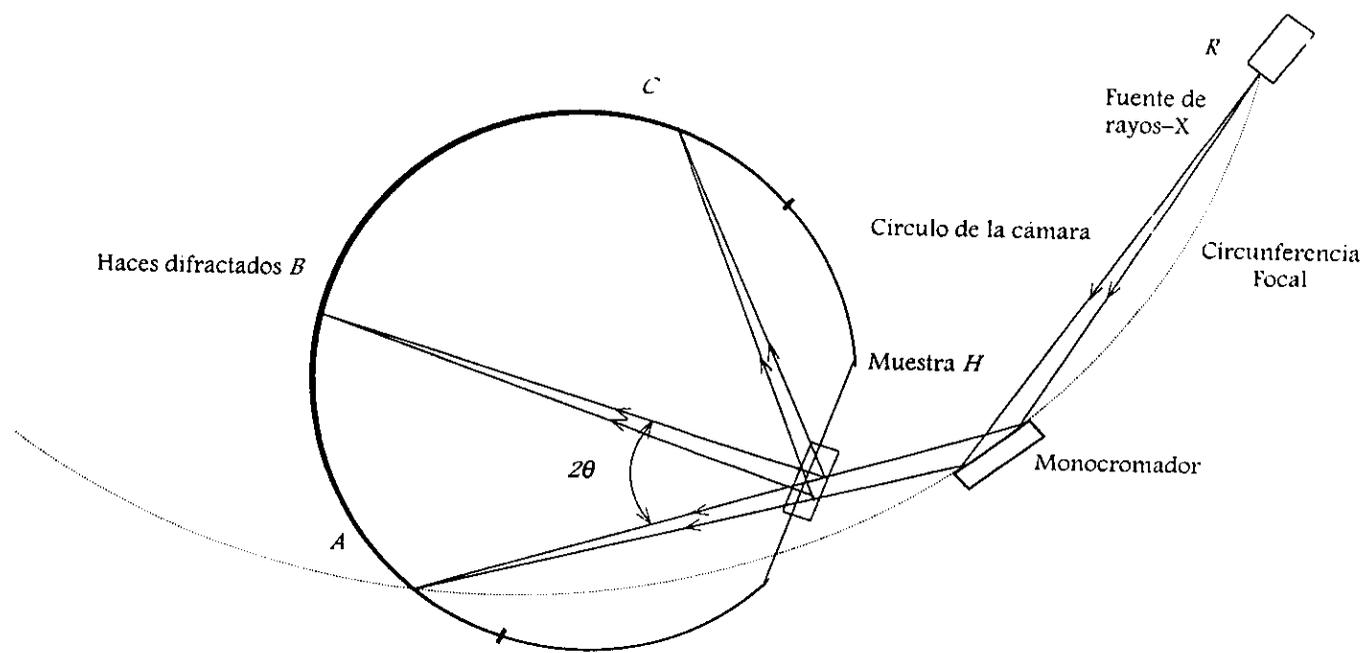


Figura 1.4. Diagrama esquemático de la cámara Guinier.

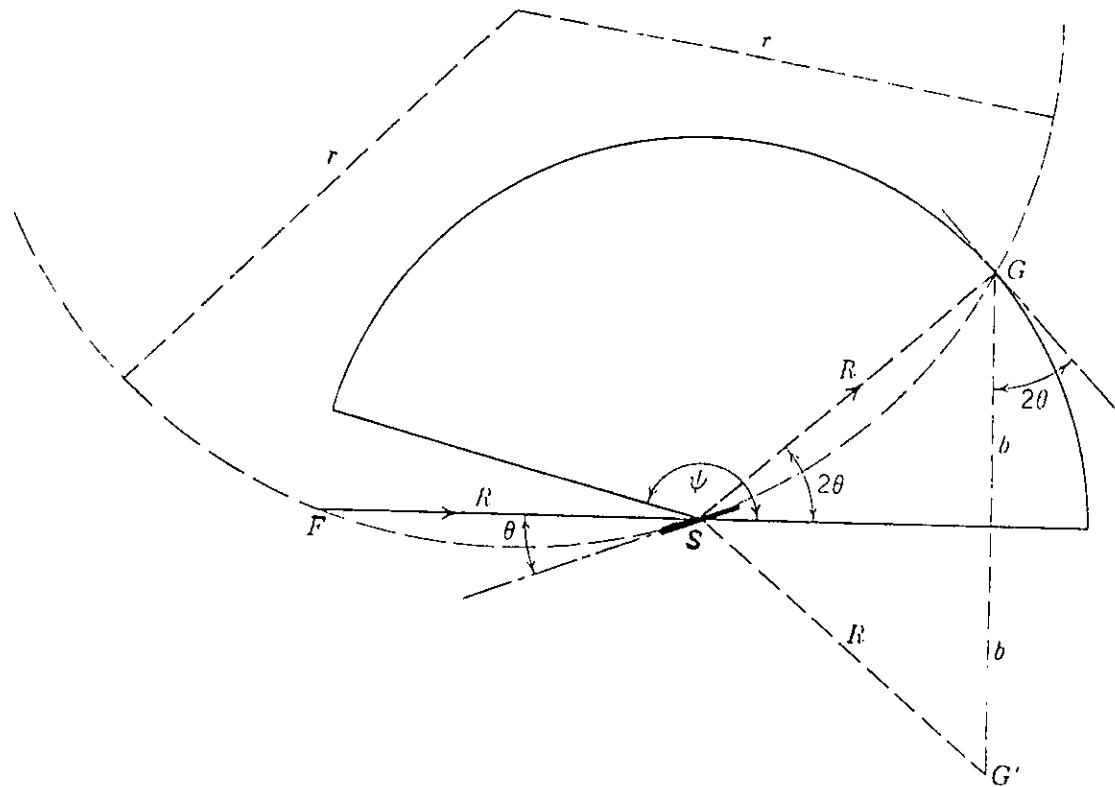


Figura 1.5. Diagrama esquemático del difractor de polvos.

El microscopio es un sistema que transforma un objeto en una imagen, siendo ésta mucho más grande que el objeto original. Si bien los primeros microscopios ópticos datan del siglo XVII, el equipo más efectivo fue el construido por Leeuwenhoek que consistía de una pequeña cuenta de vidrio montada en un plato de metal capaz de mostrar detalles del objeto de aproximadamente 1mm<sup>27</sup>. Posteriormente se estableció que un haz de electrones sería adecuado para el estudio de la estructura y composición de la materia<sup>28, 29</sup> ya que posee una naturaleza similar a la de la luz pero con una longitud de onda menor que el visible. Como consecuencia surge la microscopía electrónica que nos permite obtener una mejor resolución en la observación de propiedades de materiales para un mejor desarrollo tecnológico. Fue en 1932 cuando se construyó el primer microscopio electrónico utilizando como fuente luminosa y de energía los electrones de corta longitud de onda.

### *1.4.1 Geometría de la difracción de electrones*

La geometría de la difracción por electrones puede ser explicada mediante la construcción de la esfera de Ewald, Fig. 1.6, que se utiliza para hallar las direcciones de difracción<sup>30, 31</sup>. Como se muestra en esta figura, la esfera de Ewald maneja un espacio recíproco, a una distancia  $1/d$  del origen. La difracción ocurre cuando la esfera de Ewald toca un punto en la red recíproca, y en caso de que ningún punto de la red recíproca se encuentre sobre la superficie de ésta, significará que no hay difracción y el haz atravesará el cristal sin dispersarse. Esto es una solución gráfica de la ley de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) que se utiliza en la difracción de rayos-X<sup>30</sup>.

Si bien los principios de la difracción de electrones son similares a los de rayos-X existen importantes diferencias entre ellos, como por ejemplo: 1) la ley de Bragg no es estrictamente aplicable en la difracción de electrones, 2) la longitud de onda del haz de electrones es mucho más corta que en los rayos-X (0.037 Å para 100 kV, comparada con 1.54056 Å para CuK $\alpha$ ), 3) los electrones son mucho más fuertemente difractados que los rayos-X y pueden exponer la imagen de un cristal sencillo de 0.1mm de diámetro<sup>32</sup>.

Dos tipos de instrumentos son utilizados para la difracción de electrones: a) una cámara de difracción compuesta por dos lentes que enfocan el haz a la muestra en una

placa fotográfica y b) un microscopio electrónico que puede ajustarse rápidamente a una pantalla que presenta la imagen ampliada de la muestra.

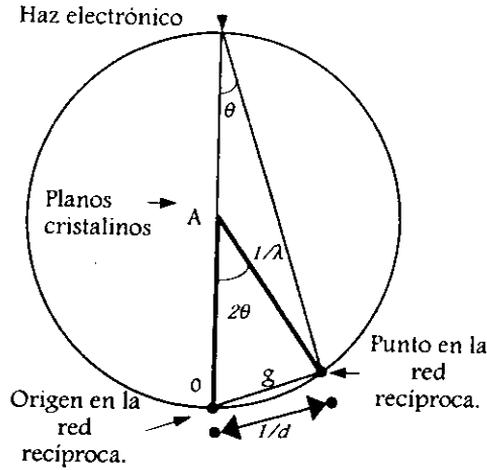


Figura 1.6. Construcción de la esfera de Ewald.

#### 1.4.2 Interacción de la materia con los electrones

La versatilidad de los microscopios electrónicos se debe a la variedad de interacciones que la muestra tiene con el haz de electrones. Estas interacciones revelan información acerca de la composición de la muestra así como de otras propiedades. La forma de interactuar de los electrones con la materia se deriva de procesos de dispersión (interacción del haz electrónico con los átomos y electrones de la muestra) que tienen lugar cuando un haz de electrones viaja de un lado a otro de la pieza, Fig. 1.7<sup>27</sup>. Esta interacción puede ser de dos clases:

- *Elástica.* En este caso existe una interacción de electrones con un potencial efectivo, esto es, hay un cambio en la trayectoria del haz pero no de su energía cinética. La dispersión elástica es responsable en gran medida de la obtención de imágenes en el SEM<sup>33</sup>.

- *Inelástica.* Es el resultado de un cambio de energía cinética del haz lo que da lugar a electrones secundarios dispersados. Se utiliza para obtener información sobre la forma, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, propiedades eléctricas y magnéticas, etc., de la muestra<sup>33</sup>.

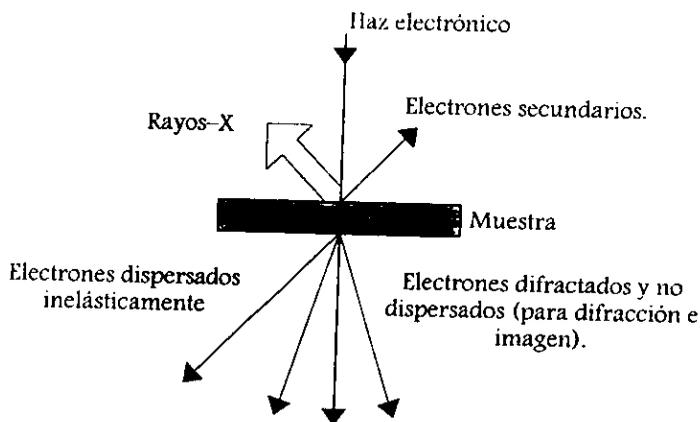


Fig. 1.7. Interacción del haz electrónico con la materia.

Las dos formas de dispersión dependen del número atómico de los elementos al igual que el volumen de interacción, el cual se define como la región sobre la cual existe interacción entre el haz electrónico y la muestra. A su vez, el volumen de interacción depende de la energía y de la inclinación del haz electrónico con respecto a la muestra.

La definición y control del haz son gobernados por tres parámetros, que son: diámetro, corriente y convergencia. Para microscopia, algunos intervalos de valores para estos parámetros son: diámetro de 1 nm a 1  $\mu\text{m}$ , una energía incidente definida entre 1 y 40 keV y su convergencia  $2 \times 10^{-2}$  a  $10^{-3}$  radianes.

Si los haces transmitidos y dispersados pueden ser recombinados preservando sus amplitudes y fases, es posible observar la imagen de los planos que son difractados o imágenes de estructuras uniformes de los átomos.

### 1.4.3 Imagen y difracción

Existen 3 tipos básicos para la formación de imágenes. El más simple es la *proyección* de la imagen; el segundo tipo está formado por un sistema de lentes convencionales llamada imagen *óptica*, mientras que el tercer tipo es la imagen de *exploración* en la cual cada punto de la figura es presentado en serie<sup>34</sup>. Las etapas esenciales en la formación de imágenes en un microscopio electrónico pueden ser descritas en términos de la teoría de Abbe referente a la formación de imágenes por lentes objetivas<sup>31</sup>.

Los haces difractados y el haz transmitido se usan en conjunto para formar la imagen del objeto que los produjo. La imagen se forma por la interacción entre un haz electrónico y la superficie de la muestra; para esto se tiene un inyector electrónico que parcialmente produce un torrente de electrones suficiente energía el cual es enfocado por un grupo de lentes condensadoras que producen iluminación en la pieza. El haz de electrones es capaz de ajustar la posición e inclinación para que la pieza pueda ser observada por un microscopio interior con un alto vacío<sup>35</sup>.

Dos de los factores importantes que determinan la geometría del sistema para la obtención de imágenes son: la longitud de onda de los electrones y las aberraciones de las lentes electrónicas pues ambas limitan el rango angular de la radiación dispersada que puede ser útil para la formación de las imágenes<sup>35</sup>.

La longitud de una onda electrónica  $\lambda$  está dada por:

$$\lambda \equiv \frac{h}{p} \equiv h(2meE)^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.5)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $p$  es el momento,  $E$  es la energía debida al voltaje acelerador,  $e$  y  $m$  la carga y la masa del electrón, respectivamente.

### 1.4.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

En 1938 se construyó el primer microscopio electrónico de barrido (SEM) con una resolución del orden de 250 Å. Un microscopio electrónico de barrido es usado para obtener imágenes de la superficie de materiales con la ayuda de señales derivadas de la interacción entre los electrones y la muestra. Sus ventajas radican en su gran poder de

resolución, la posibilidad de observación directa de la muestra, presenta una fácil operación y un espacio amplio para experimentar con la pieza<sup>39</sup>.

La descripción de la operación del microscopio electrónico fue realizada por Agar. Un microscopio electrónico utiliza como elementos principales un inyector o cañón electrónico, dos lentes condensadoras que permiten variar la iluminación de la muestra, cuatro o cinco lentes proyectoras y un sistema de vacío. Así, este tipo de microscopios utiliza una serie de lentes magnéticas para enfocar hacia una muestra, que se encuentra en vacío, un haz electrónico que ha sido acelerado por un alto potencial. Las lentes generalmente son una lente condensadora para el control del haz electrónico y, para el aumento de la imagen, una o dos lentes que actúan como *proyector y objetivo*. La distribución de intensidades electrónicas se traslada a una pantalla fluorescente con un sistema de lentes de 3 o 4 etapas. Finalmente, esta imagen se puede grabar en una cinta de video o imprimirse en papel fotográfico<sup>28</sup>.

#### 1.4.4.1 Cañón de electrones

Los microscopios más modernos utilizan cañones de electrones con filamentos de emisión Schottky. Los emisores Schottky son cristales de tungsteno recubiertos con zirconia (ZrO) con un radio de curvatura de 0.5-1mm. La función de trabajo desciende de 4.6 eV a 2.8 eV, lo cual permite emitir electrones a una temperatura de 1800 K<sup>37</sup>. Por emisión termoiónica, el cañón emite electrones usando un cátodo de tungsteno, cristales de LaB<sub>6</sub> o por medio de emisión de campo a partir de un filamento de tungsteno. En la emisión termoiónica, existe una elevación de temperatura que incrementa la energía cinética de los electrones en el sólido. Con una temperatura de hasta 2700 K, el alambre de tungsteno emite en abundancia luz y electrones; en el cañón los electrones son acelerados por medio de una diferencia de potencial en un rango de 60 a 200 kilovoltios para generar un haz de energía controlada<sup>30,33</sup>.

La generación del haz electrónico, como se muestra en la Fig. 1.8, es de la siguiente manera: el filamento de tungsteno (F) actúa como cátodo que es calentado por el paso de corriente. Los electrones emitidos por el filamento son acelerados rápidamente hacia el ánodo (A) y un haz electrónico de alta energía es emitido a través de un orificio circular localizado en la columna central del microscopio. Una capa

Wehnelt (W), la cual es de voltaje más negativo que el filamento, permite controlar el diámetro y el área para la emisión final de los electrones<sup>30</sup>.

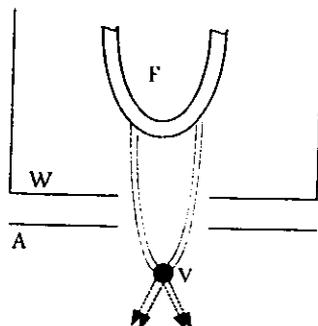


Fig. 1.8. Generación del haz electrónico.

#### 1.4.4.2 Sistema condensador

Debajo del cañón de electrones se localizan las lentes condensadoras que tienen como función:

- Enfocar el haz sobre la muestra de tal forma que se obtenga buena intensidad en la imagen aun en grandes aumentos.
- Irradiar una área selectiva de la muestra, a cualquier aumento.
- Variar la apertura de iluminación  $a_j$  para diferentes condiciones. Por ejemplo  $a_j$  es del orden de 1 mrad para aumentos intermedios y  $< 0.1$  mrad para alta resolución.
- Producir haces pequeños (2–100 nm en diámetro) para microanálisis, técnicas de microdifracción y modos de barrido<sup>38</sup>.

#### 1.4.4.3 Formación de imágenes

Este sistema se compone de una lente objetiva, una lente proyectora y una lente magnificadora; puede existir una lente adicional, la lente de difracción, con el objeto de

permitir aumentos del orden de  $10^2$  a  $10^6$ . La lente objetiva es responsable de la primera imagen de la muestra<sup>27</sup>. La magnificación producida por la lente objetiva es constante y se requiere que la imagen se encuentre en un plano predeterminado en el diseño. Por la misma razón la lente proyectora es constante ya que la localización de su imagen es única en la pantalla de observación. De esta forma toda la magnificación se obtiene por la lente de difracción e intermedia. La magnificación total es el producto de las magnificaciones de las lentes individuales.

### 1.5 *Microscopía de fuerza atómica*

La microscopía de fuerza atómica es una técnica experimental utilizada para la investigación detallada de superficies de materiales, mediante el análisis de la estructura molecular y electrónica a una escala atómica<sup>40</sup>. Se utiliza en conjunción con el microscopio electrónico de transmisión y de barrido, en cuyo caso se basa en las teorías de las fuerzas interatómicas entre átomos o moléculas las cuales se clasifican de acuerdo a su grado de atracción o repulsión<sup>41</sup>.

El microscopio de fuerza atómica fue inventado por Binnig basándose en las medidas de desplazamiento de las interacciones débiles logrando una precisión de  $10^{-4}$  Å y con una sensibilidad a la medida de fuerza individual de enlaces químicos de  $\sim 10^{-10}$  N.

El modo de operación de este tipo de microscopio puede ser de dos formas:

1. *Fuerza repulsiva*. También llamada fuerza de contacto existente entre una aguja en forma de pirámide y una muestra del material. La fuerza es detectada por la medida de la desviación de la punta, esta fuerza puede ser del orden de 1 a  $10$  eV/Å o  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  N<sup>42</sup>. Este modo de operación se realiza induciendo una resonancia mecánica o vibración en la aguja y ésta detecta un cambio en la frecuencia de resonancia debido a las fuerzas interatómicas entre ella y la pieza. Esta señal es usada después en el punto de retroalimentación para mantener un contacto punta-pieza constante<sup>40, 42</sup>.

2. *Fuerza atractiva.* No provee resolución atómica, pero se obtiene información importante acerca de la superficie de la muestra analizada<sup>42</sup>.

Los elementos que forman parte del microscopio de fuerza atómica, Fig. 1.9 a), son: un rastreador (scanner) piezoeléctrico, un posicionador tridimensional, una aguja con forma de pirámide hecha de nitruro de silicio de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de largo, un retroalimentador electrónico, un sistema de vibración aislada y una computadora de control<sup>42</sup>.

La operación del microscopio de fuerza atómica se ilustra en la figura 1.9 b), donde una muestra de algún material es montada en un tubo piezoeléctrico. A continuación es recorrida por una aguja de diamante o nitruro de silicio que se encuentra montada en un soporte. Un haz de láser es deflectado por un espejo montado en la parte trasera del soporte y este haz es registrado por un detector que es capaz de registrar desviaciones menores a 0.1 nm <sup>40</sup>.

Al manejar el microscopio de fuerza atómica se deben tomar en cuenta los siguientes hechos:

1. La aguja, que puede ser flexible, detecta un cambio de fuerza de una pequeña fracción de nanonewtons (nN).
2. La frecuencia debe ser suficiente para seguir el contorno de la superficie y puede ser de 1 Hz a 10 kHz. Asimismo, la frecuencia depende el largo y de la sección transversal del soporte.
3. Se deben tomar en cuenta las posiciones horizontal y vertical cuando se utilice el equipo en el modo de fuerza repulsiva debido a que existen fuerzas de fricción que pueden causar daños apreciables en la imagen (y aun en la muestra si ésta es muy delicada).

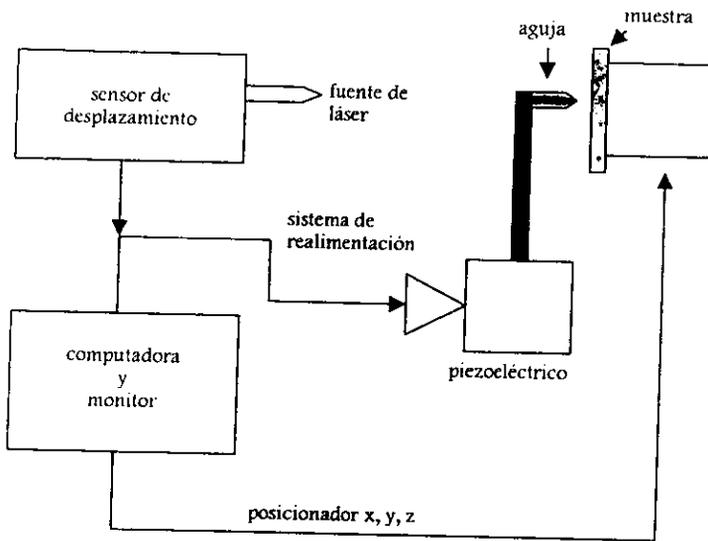


Figura 1.9 a) Esquema de un microscopio de fuerza atómica, b) detalle de la aguja sensora durante el registro de la superficie de la muestra.

## 1.6 Propiedades mecánicas

Cualquier persona dedicada a las aplicaciones prácticas de los materiales debe tener en cuenta no sólo las propiedades de éstos, sino su comportamiento durante el proceso, el costo y la disponibilidad de los componentes.

Entre las propiedades de los materiales, las propiedades mecánicas son de gran importancia en la industria pues de ellas dependen sus aplicaciones potenciales. Las propiedades mecánicas de un material se pueden definir como aquellas asociadas con su reacción elástica ó inelástica cuando se aplica una fuerza. Estas propiedades determinan la capacidad que tiene un material de transmitir, sostener o soportar cargas aplicadas mecánicamente, sin que se tenga deformación incontrolada o ruptura no deseada<sup>19</sup>.

Las propiedades mecánicas que caracterizan a los materiales son las siguientes<sup>43</sup>:

- *Ductilidad.* Es la propiedad de los materiales a dejarse estirar.
- *Dureza.* Es la resistencia al desgaste.
- *Elasticidad.* Es la capacidad de recuperación del estado original cuando se suprime una carga que lo deformaba.
- *Fragilidad.* Propiedad de romperse más o menos fácilmente bajo la acción de un choque.
- *Maleabilidad.* Propiedad de los materiales para dejarse reducir a hojas delgadas, (la pieza se reduce axialmente con una fuerza que la expande lateralmente).
- *Plasticidad.* Es la propiedad que tienen los materiales de no tener recuperación, es decir, cuando existe un cambio dimensional a causa de una carga, la deformación plástica no desaparece cuando la carga se suprime.
- *Tenacidad.* Es la resistencia de un material a la ruptura bajo cargas uniformes a velocidades elevadas.
- *Estíuerzo  $\sigma$ .* Es la fuerza que puede soportar un material por unidad de área (F/A).

- *Resistencia.* Es el esfuerzo a la ruptura.
- *Cedencia.* Resistencia a la deformación plástica.

Así, las propiedades mecánicas pueden determinarse por medio de pruebas como la de tensión en donde dos partes del material tienden a separarse; compresión donde las partes adyacentes del material tienden a presionar una contra la otra; impacto, flexión o fatiga. De las pruebas de tensión y compresión es posible determinar la capacidad de un material de soportar una carga estática por un tiempo corto; de las pruebas de dureza su resistencia a la deformación permanente; de las pruebas de impacto su tenacidad; las pruebas de fatiga miden la vida útil de un material sometido a cargas cíclicas mientras que con las de fluencia y fractura se observa su comportamiento con variaciones de temperatura y con cargas cíclicas durante un tiempo largo<sup>19</sup>.

Toda determinación de una propiedad mecánica requiere de tres suposiciones:

- 1) El material debe responder de la misma forma a toda carga aplicada,
- 2) el material es homogéneo en su respuesta a la carga mecánica y
- 3) la carga se distribuye en el material en base a su geometría y al tipo de carga externa. La carga puede ser de 5 tipos: *fija, fluctuante, cíclica, de choque y de impacto*, dependiendo de la prueba que se realice es la carga que se utiliza<sup>44</sup>.

### 1.6.1 Propiedades elásticas

El comportamiento elástico de un material es limitado; bajo estos términos la deformación que experimenta el material desaparece cuando la carga o esfuerzo es retirado totalmente; así, la deformación elástica es recuperable e indica la elasticidad relativa de un material. Dentro de la región elástica, la deformación es el resultado de una elongación de la celda unitaria en la dirección de la tensión o una ligera contracción en la dirección de la compresión, Fig. 1.10. La deformación elástica precede a la deformación plástica<sup>45</sup>.

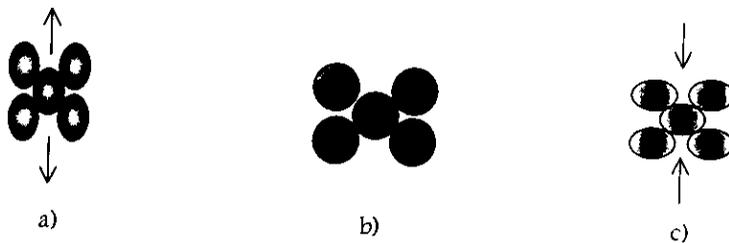


Figura 1.10. Deformación elástica, los átomos no se desplazan permanentemente de su posición inicial: a) tensión, b) sin deformación, c) compresión<sup>46</sup>.

Cualquier elongación o compresión de la estructura cristalina a lo largo de una dirección, produce un cambio dimensional perpendicular a la fuerza. La razón negativa entre la deformación lateral  $\epsilon_x$  y la deformación paralela al esfuerzo de tensión  $\epsilon_y$  se llama *razón de Poisson*  $\nu$ <sup>46</sup>.

$$\nu \cong \frac{\epsilon_x}{\epsilon_y}; \quad (1.6)$$

para casi todos los materiales, la relación de Poisson oscila entre 0.25 y 0.5.

La relación entre el esfuerzo y la deformación está originada por tres características de los materiales<sup>44</sup>: a) disposición atómica y relaciones interatómicas, b) macroestructura y c) facilidad de deformación plástica.

### 1.6.1.1 Fuerzas interatómicas

Las propiedades físicas y mecánicas de los materiales con posibles aplicaciones tecnológicas, dependen de sus fuerzas interatómicas. Las fuerzas interatómicas provocan un ordenamiento de átomos formando una red que tiene un modelo geométrico característico de cada material. El orden, que se representa por un apilamiento de átomos sencillo hexagonal o rectangular por ejemplo, determina el comportamiento a la deformación y al desgaste de un material; esto se explica porque los átomos se colocan en posiciones estables, siendo la distancia que los separa la que da la fuerza resultante entre ellos, es decir, la fuerza interatómica está en función de la separación entre átomos y cualquier intento de acercarlos hace que se incrementen las

fuerzas de repulsión que buscan restaurar el equilibrio. Por lo tanto, las deformaciones ocurren por un cambio en el espacio interatómico<sup>44</sup>.

### ***1.6.1.2 Macroestructura***

Tomando en cuenta la macroestructura del material y conociendo que existen granos pequeños orientados al azar se tiene que: a) la distribución al azar provoca un comportamiento isotrópico, y b) cuando el grano es pequeño, existen muchos bordes que impiden la deformación. Así el tamaño de grano por debajo de cierto límite provoca una diferencia en el grado de elasticidad. Por otro lado, si la macroestructura presenta un alineamiento preferente en una dirección se tendrán también diferencias en su elasticidad<sup>44</sup>.

### ***1.6.1.3 Contacto entre cristales***

El contacto entre cristales no adyacentes repercute en el grado de deformación del material, así las cantidades de planos y su distribución geométrica de los tipos de cristales influyen en el comportamiento elástico<sup>44</sup>.

### ***1.6.1.4 Factores de temperatura***

La temperatura está ligada con las fuerzas interatómicas de los cristales y por esta razón existe una variación en las propiedades elásticas con este factor. A altas temperaturas se observa una separación entre los átomos del material, dando como resultado una reducción en las fuerzas interatómicas donde el límite elástico tiende a bajar, aunque cabe señalar que un aumento de temperatura a veces produce un aumento del límite elástico<sup>44</sup>.

### ***1.6.1.5 Factores de tiempo***

La deformación elástica depende del tiempo, ya que existe un movimiento mecánico en la estructura del material al estar expuesto a una carga. Ya que el movimiento migratorio de átomos, defectos y energía térmica están en función del tiempo, por lo tanto la deformación elástica está en función del tiempo, a esto se le conoce como *efecto anelástico*.

Así, la anelasticidad se refiere a la dependencia de la deformación con el esfuerzo y el tiempo. La anelasticidad se produce por el movimiento de átomos sustitucionales, por efectos de límite de grano, por movimiento de dislocaciones y por corrientes térmicas intercrystalinas y transcrystalinas. En materiales sujetos a cargas continuas el retardamiento para su deformación con respecto al esfuerzo se llama amortiguamiento<sup>44</sup>.

### 1.6.2 Propiedades plásticas

Cuando a un material se le retira la carga a la que estaba sometido y éste se deforma permanentemente, se dice que experimenta una *deformación plástica*. Esta deformación significa simplemente que los átomos se desplazan en forma permanente de sus posiciones de equilibrio en la red, ya sea por corte plástico o por deslizamiento<sup>45</sup>.

El comportamiento plástico se debe a impurezas o defectos llamados dislocaciones que los materiales suelen tener. Una dislocación es una falta de continuidad del modelo de la red a lo largo de una fila de átomos en un plano<sup>19</sup>. El mecanismo principal de deformación plástica es producido por un deslizamiento de planos en ciertas direcciones llamado *maclado*, el cual consiste en una sección de un cristal reflejada de la red original por medio de una línea que divide los planos cristalinos.

La deformación plástica se caracteriza por un ligero aumento alrededor de la región deformada, esto es debido a que provoca un desorden estructural y un aumento en la absorción de energía mecánica en forma de energía de fricción interna y de energía de deformación. La absorción de energía indica, por un lado, que la estructura está cambiando de orden interno y de regularidad es decir de comportamiento mecánico y, por el otro, que existe la probabilidad de que el cambio sea reversible, excepto en una extensión muy limitada.

Cuando una red se deforma plásticamente se distorsiona, las dislocaciones que provocan la deformación plástica no pueden moverse a través de esa red por lo que se requiere de más esfuerzo y es más difícil encontrar un flujo plástico. En este caso el material está *endurecido por deformación*<sup>44</sup>.

### 1.6.2.1 Factores de temperatura

La temperatura hace el flujo plástico más fácil, lo que provoca un descenso en el límite elástico del material. En las primeras etapas, el calentamiento puede hacer que la resistencia y las propiedades mecánicas aumenten pero, después de la recristalización, las propiedades tienden a volver a ser las del material libre de deformación<sup>44</sup>.

Por otro lado, la *restauración* es el término que se refiere a la tendencia de los materiales deformados plásticamente a recuperar, con el tiempo, alguna parte de sus propiedades iniciales, luego de suprimir la carga que los deformó<sup>44</sup>.

### 1.6.2.2 Envejecimiento por deformación

Después de la deformación plástica, la estructura del material se encuentra en desorden debido a los átomos que se encuentran desplazados entre sí. Con el tiempo se intenta una restauración por cualquier medio provocando un efecto llamado *envejecimiento por deformación* y su presencia se nota con la reaparición de fluencia. La fluencia es la cantidad de deformación que puede soportar un material bajo condiciones de esfuerzo constante<sup>44</sup>.

Cuando un material se deforma, las probetas sujetas a tensión muestran un cuello o estricción como señal de un flujo plástico que se debe a la desigual distribución tanto de la tensión dentro del material como de los deslizamientos en el material y a dislocaciones distribuidas al azar.

Los efectos anteriores tienen su importancia en el deslizamiento localizado dentro de los cristales el cual ocurre por planos reticulares individuales o bien dentro de apilamientos de planos que producen las *\*bandas de deslizamiento*<sup>43</sup>.

### 1.6.2.3 Fluencia

Como se mencionó anteriormente, la fluencia es la cantidad de deformación que sufre un material a esfuerzos constantes en función del tiempo y la temperatura. Así la cantidad y velocidad de deformación en fluencia son determinadas por el material y las condiciones a las que esté expuesto. Con la deformación plástica se produce un

endurecimiento y la *velocidad de fluencia* es el balance de los procesos de endurecimiento y recuperación.

En la figura 1.11 se muestran las curvas de fluencia, a alta y baja temperatura. En ambas se observa una deformación plástica con una velocidad que disminuye rápidamente (fluencia primaria). Cuando el material se ha endurecido la velocidad de la fluencia primaria es seguida por un periodo de extensión a velocidad de deformación constante, donde aparece la fluencia secundaria. Durante esta etapa la velocidad de endurecimiento está compensada por la de recuperación. En estas condiciones la resistencia a la fluencia tiene su máximo valor. La fluencia terciaria se produce por la formación de cuellos o acumulación de huecos<sup>19</sup>.

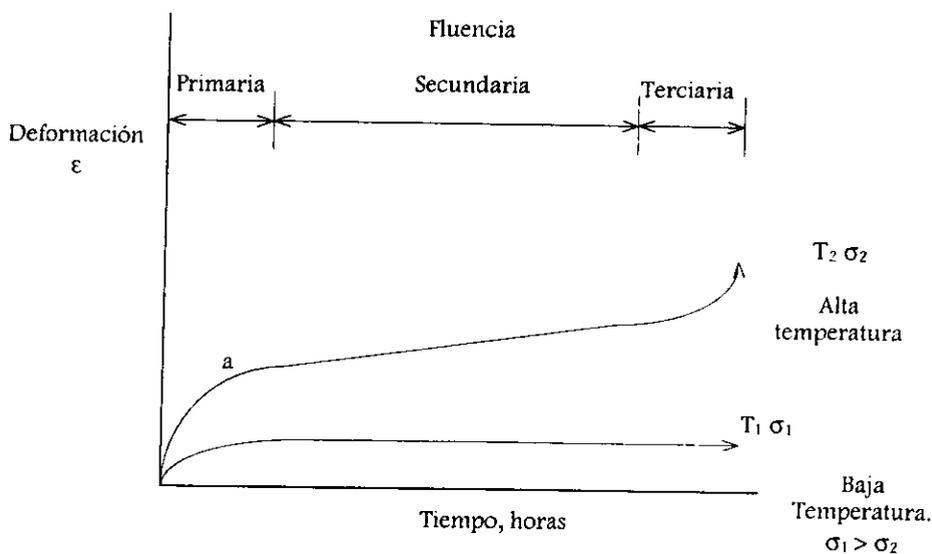


Figura 1.11. Curvas de fluencia.

La fluencia primaria se presenta por el movimiento de dislocaciones a través de bandas. En este proceso lento se produce un endurecimiento por deformación y, simultáneamente, mecanismos de estabilización que provocan que el endurecimiento vaya más despacio de manera que pueda inhibir las dislocaciones principales.

La fluencia secundaria es causada por el movimiento limitado de las dislocaciones originadas en el plano reticular, particularmente en los bordes de grano. Este movimiento empieza con la aplicación de la carga y produce una deformación que en este caso estará distribuida uniformemente a lo largo del sistema reticular. A velocidades más altas de deformación por fluencia y/o temperaturas elevadas se tiene un deslizamiento de borde de grano; esto es originado por un mecanismo parecido al de traslados de enlaces atómicos que permite un deslizamiento lento de átomos, unos con respecto a otros. En esta etapa crece la fluencia y se presenta una fractura cristalina<sup>19</sup>.

#### 1.6.2.4 Ductilidad

Es la propiedad que tienen los materiales para deformarse permanentemente antes de la ruptura. Un material que experimenta muy poca o ausencia de deformación plástica tiene una fractura llamada frágil mientras que si pasa lo contrario se llama fractura dúctil<sup>48</sup>. La ductilidad puede expresarse cuantitativamente por medio de mediciones de elongación o alargamiento y de la reducción del área<sup>46</sup>.

El porcentaje de elongación se define por medio de las expresiones 1.7a y 1.7b:

$$\% \text{ de elongación} = \frac{100(L_f - L_0)}{L_0}, \quad (1.7a)$$

donde  $L_f$  es la longitud calibrada final y  $L_0$  la longitud calibrada original.

La reducción del área se calcula a partir de:

$$\% \text{ de reducción de área} = \frac{100(A_0 - A_f)}{A_0}, \quad (1.7b)$$

en donde  $A_0$  es el área original de la sección transversal de la muestra y  $A_f$  el área final.

Las medidas de ductilidad son muy importantes pues muestran hasta qué punto puede deformarse el material sin fracturar. Esta propiedad es esencial para operaciones de moldeo para evitar la iniciación de un resquebrajamiento en el punto donde los esfuerzos son elevados<sup>46</sup>.

### 1.6.3 Tenacidad

Es la medida de la *energía* necesaria para romper un material. Esta energía, que se obtiene por el producto de la fuerza por la distancia, es el área bajo la curva esfuerzo-deformación de tensión. También puede expresarse como aproximación de la capacidad de un material metálico de absorber energía, hasta el punto de ruptura. Esta propiedad la poseen los metales que muestran un límite elástico elevado y buena ductilidad. Un material dúctil, con la misma resistencia que un material no dúctil, requerirá mayor energía para su ruptura y será más tenaz<sup>16</sup>.

### 1.6.4 Pruebas mecánicas

Una vez que conocemos las propiedades requeridas para un material, dependiendo de su aplicación, las pruebas mecánicas son de gran ayuda para la determinación de sus propiedades mecánicas.

#### 1.6.4.1 Tensión y compresión

Las pruebas de tensión y compresión son las más útiles para caracterizar a los materiales ya que miden la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza. Las pruebas de tensión se realizan aplicando una carga, que se incrementa a velocidad constante, a muestras o probetas con forma geométrica específica, estirándolas hasta romperlas durante un tiempo corto. Este estiramiento produce una deformación que, como ya se ha mencionado, puede ser de dos tipos: *deformación elástica y deformación plástica*<sup>19</sup>.

La deformación elástica es un cambio dimensional cuando se somete a una carga un material; cuando la carga se retira la deformación también. Puede ser de tres tipos: a) deformación proporcional a la tensión, b) deformación no proporcional a la tensión y c) comportamiento elástico casi cubierto por una deformación plástica.

Cuando hay una deformación plástica, aunque se suprima la carga el material permanece deformado. Como se indicó anteriormente la deformación aparece por una tensión, al estado de tensión inmediatamente anterior a aquel en que comienza la deformación plástica se conoce como *límite elástico*, que es la relación entre esfuerzo

(respuesta interna que exhibe un material expuesto a fuerzas) y deformación. Sobre la base de esta relación se construyen los diagramas de *esfuerzo-deformación*, Fig. 1.12, donde el área bajo la curva nos da la medida de la energía de deformación<sup>44, 47</sup>.

La curva de esfuerzo-deformación de un material proporciona información importante sobre el mismo y su adecuación para aplicaciones prácticas. Los parámetros del material que se pueden determinar a partir de la gráfica son<sup>46</sup>:

- *Límite de proporcionalidad*. Es el valor más alto para el cual la relación esfuerzo-deformación es lineal.
- *Límite elástico*. Es el esfuerzo máximo que se puede imponer al material sin que exista deformación plástica.
- *Resistencia última de tensión*. Es la medida de la carga máxima que soporta el material bajo condiciones de carga uniaxial.
- *Resistencia a la ruptura*. Se calcula dividiendo la carga existente en el momento de la fractura entre el área original de sección transversal. Es menor que la resistencia máxima a la tensión porque el material se debilita.
- *Módulo de elasticidad*. Puede determinarse gráficamente.
- *Esfuerzo de cedencia*. Es el esfuerzo que se produce en un material y que provoca una deformación específica, permanente y limitada. Es un valor muy útil que indica en forma definitiva que se está realizando una acción inelástica y también la resistencia a la deformación permanente, producida por cargas de tensión.
- *Punto de cedencia*. Es el esfuerzo bajo el cual se produce por primera vez un incremento notable de la deformación, sin aumento del esfuerzo.

*Unidades*. Las unidades que se utilizan para los resultados de las pruebas de tracción más comunes son: fuerza por pulgada cuadrada (*psi*) y los megapascuales (*MPa*). Las unidades para la deformación pueden ser plg/plg (pulgada/pulgada), cm/cm o m/m<sup>48</sup>.

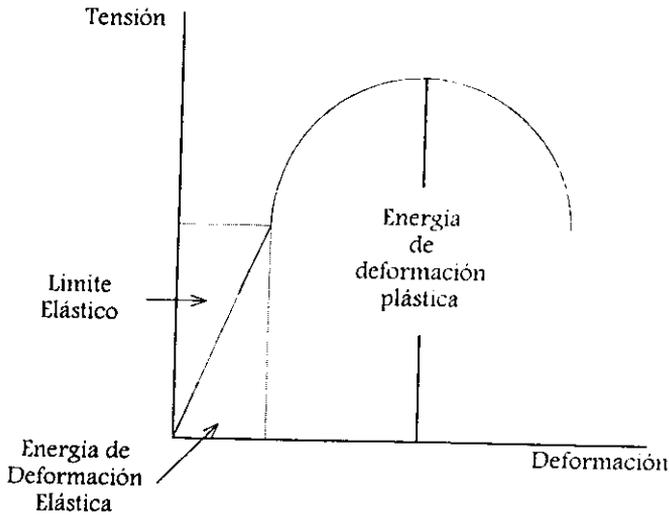


Figura 1.12. Energía de deformación y diagrama esfuerzo–deformación. <sup>44</sup>

Las curvas de tensión–deformación representan gráficamente los resultados de los ensayos de tracción y compresión. Para utilizar este diagrama es importante usar el área bajo la curva, que se puede dividir en energía de deformación elástica y plástica, como lo muestra la Fig. 1.12<sup>44</sup>. En este tipo de diagramas por lo regular se registran valores unitarios como son:

- a) El esfuerzo ingenieril  $\sigma$ , es la razón de la carga  $P$  aplicada a la muestra, a la sección transversal original,  $A_0$ <sup>19, 49</sup>:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (1.8)$$

- b) La deformación ingenieril,  $\epsilon$ , se define como la razón del cambio en longitud del material, a su longitud original<sup>19, 49</sup>.

$$\xi = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1.9)$$

Para materiales cerámicos y metales, la relación entre esfuerzo y deformación en la región elástica es lineal y se debe a que “el límite elástico de un material de ingeniería es el esfuerzo máximo que se le puede producir sin que tenga una deformación plástica”, *Ley de Hooke*<sup>19, 49</sup>:

$$\sigma = E \epsilon, \quad (1.10)$$

donde  $E$  es una constante característica de cada material conocida como *módulo de elasticidad* o *módulo de Young*, por lo general, es el mismo que en compresión<sup>19</sup>.

El módulo de Young indica la resistencia elástica a la deformación; a esta resistencia se le llama *rigidez* del material el cual es calculado por la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación en la región elástica; de tal forma que:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}. \quad (1.11)$$

Este módulo está relacionado con las fuerzas interatómicas de los materiales y la temperatura a la que se somete el material, de tal forma que cuando se incrementa la temperatura, aumenta la separación de equilibrio y  $E$  disminuye en forma gradual. Como se muestra en la figura 1.13, una pendiente muy acentuada entre las fuerzas y el espaciamiento interatómico en la zona de equilibrio muestra que se requiere de bastante fuerza para separar los átomos y producir una deformación elástica en el material, lo que indica a su vez que éste tiene un gran módulo elástico<sup>46</sup>.

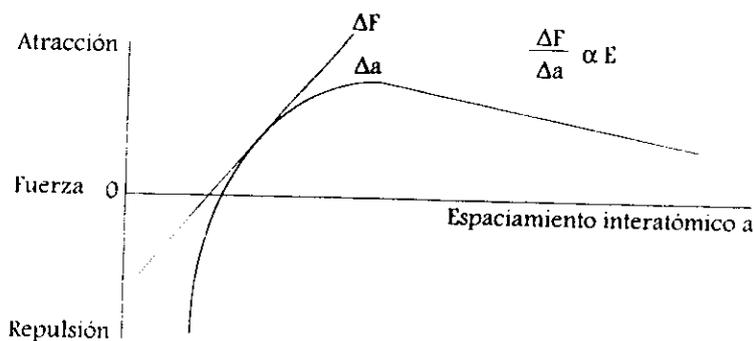


Figura 1.13. Pendiente de la curva fuerza-espaciamiento interatómico.

La constante de proporcionalidad entre esfuerzo cortante y la deformación de corte se conoce como *módulo de rigidez*,  $G$ . Los valores de  $G$  son aproximadamente el 40% de  $E$ , por lo que si se conoce uno de estos módulos, se puede calcular aproximadamente el otro<sup>19</sup>.

El valor del esfuerzo en donde la deformación pasa de elástica a plástica, es aquél en el cual la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación ingenieril se desvía del módulo elástico (valor del esfuerzo en el cual un material se desvía del comportamiento elástico lineal). Durante la deformación elástica hay un pequeño cambio de volumen y durante la deformación plástica no hay ningún cambio, siempre y cuando se mida sin carga<sup>19</sup>.

Cuando un material se estira, su sección transversal se reduce. Durante la deformación elástica este hecho no es apreciable, pero durante la deformación plástica es considerable; por lo tanto, el esfuerzo y la deformación ingenieril toman nuevos valores denominándose *esfuerzo real* y *deformación real*, como se muestra en la figura 1.14<sup>48</sup>.

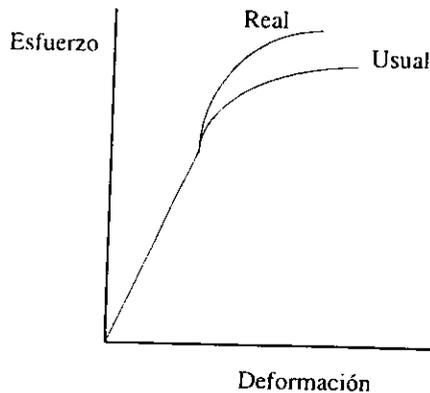


Figura 1.14. Relación entre el diagrama esfuerzo real-deformación real, y el diagrama esfuerzo-deformación de uso en ingeniería.

El esfuerzo real se define como la carga aplicada  $P$  entre el área mínima que la soporta<sup>19</sup>:

$$\sigma_r = \frac{P}{A_i} \quad (1.12)$$

La deformación real es la integral del incremento en longitud sobre la longitud instantánea de la muestra<sup>19</sup>:

$$\varepsilon = \int_{l_0}^{l} \frac{dl}{l} \quad (1.13)$$

Los materiales son sujetos a las pruebas de compresión y tensión para ver sus aplicaciones, los materiales frágiles son débiles a la tensión pero pueden tener alta resistencia a la compresión. Por esto los materiales frágiles se utilizan en compresión. En la prueba de compresión la constricción o cuello en la probeta no se forma sino que aumenta la sección transversal de ésta.

Como se indicó la deformación elástica precede a la deformación plástica, aunque existen materiales no dúctiles, es decir aquellos que no experimentan una deformación plástica, como se muestra en la figura 1.15 a). A veces tienen un comportamiento dúctil con punto de cedencia marcado como se ve en la figura 1.15 b) y también con el punto de cedencia no marcado, figura 1.15 c). Estos comportamientos los podemos comparar con los diagramas esfuerzo-deformación real e ingenieril típicos de los materiales metálicos, Fig. 1.14.

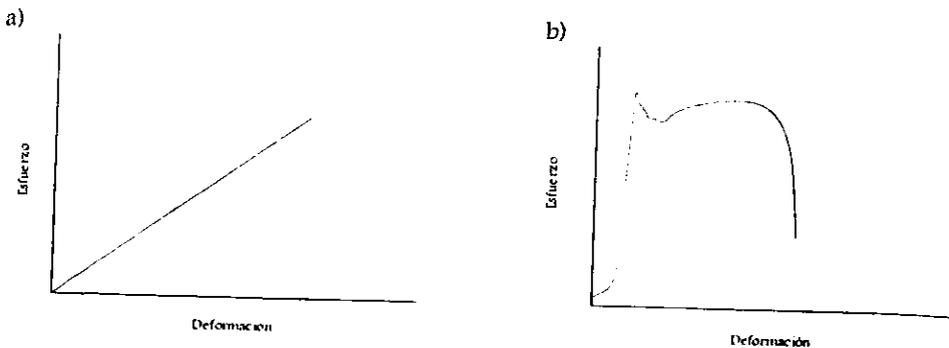




Figura 1.15. Diagramas esfuerzo-deformación típicos para diferentes comportamientos: a) material no dúctil sin deformación plástica, b) material dúctil con punto de cedencia, c) material dúctil con punto de cedencia marcado.

Las propiedades mecánicas se resumen tabla siguiente:

Tabla 1. Propiedades mecánicas típicas de los materiales.

Esfuerzo	$\sigma$	Fuerza por unidad de área (F/A).	psi lb <sub>f</sub> /in <sup>2</sup>	Pascal. N/m <sup>2</sup>
Deformación	$\epsilon$	Deformación fraccionaria ( $\Delta L/L$ )	in/in	mm/mm
Módulo elástico	E	Esfuerzo-Deformación ( $\sigma/\epsilon$ )	psi	Pascal
Resistencia		Esfuerzo en la ruptura	psi	Pascal
Cedencia		Resistencia a la deformación plástica.	psi	Pascal
Tensión		Resistencia máxima (basada en dimensiones originales)	psi	Pascal
Ductilidad Elongación Reducción de área	EI R de A	$(L_f - L_0)/L_0$ $(A_0 - A_f)/A_0$		
Dureza		Resistencia a la penetración plástica.	Unidades empíricas	
Tenacidad		Energía de ruptura en la fractura	ft-lb	Joules.

#### 1.6.4.2 Pruebas de impacto

Estas pruebas miden la energía necesaria para romper una pequeña barra que presenta una muesca en el centro con una carga mediante impulso, es decir, permite medir la *tenacidad* de un material sometido a cargas de choque. La prueba de impacto indica la sensibilidad ante la presencia de muescas en el material, la cual resulta debido a la existencia de zonas con concentración de esfuerzos internos como inclusión en los límites de grano y fisuras internas<sup>19</sup>.

#### 1.6.4.3 Pruebas de fatiga

La prueba de fatiga permite medir la vida útil del material sometido a cargas cíclicas. La muestra, de dimensiones patrón, se monta en un dispositivo y se somete a flexión pura, después se gira y, con cada ciclo de rotación, todos los puntos de la circunferencia pasan de un estado de tensión a uno de compresión. Cada revolución constituye una regresión de esfuerzos hasta que la probeta se rompe empleando diferentes cargas; el número de ciclos antes de la ruptura es el que se registra en una gráfica de esfuerzo contra logaritmo del número de ciclos para fractura<sup>19</sup>.

#### 1.6.4.4 Pruebas de termofluencia

En este caso el material se somete a temperatura elevada se estira y puede romperse, aun si el esfuerzo es menor que el de fluencia a esa temperatura. La deformación plástica a temperaturas altas se conoce como termofluencia<sup>19</sup>.

#### 1.6.5 Máquinas de ensayo

Las máquinas de ensayo pueden ser sólo de tensión, sólo de compresión, dobles (para tracción y compresión) y universales (para tracción, compresión o flexión). Los dispositivos de carga que se utilizan pueden ser: *palanca y contrapeso, presión hidráulica, deformación de resorte, y célula piezoeléctrica*. En cualquier dispositivo para los ensayos de tracción y compresión lo importante es controlar la velocidad de aplicación de la carga, esta velocidad debe ser uniforme y lo bastante lenta para poder observar los fenómenos que ocurren en la probeta<sup>44, 50</sup>.

Las máquinas que se utilizan para estos ensayos son: Amsler, Avery, Deninson, Hounsfield e Instron. En esta sección la revisión de las pruebas mecánicas de tensión y compresión se harán con referencia a la máquina Instron<sup>44, 50</sup>.

### *1.6.5.1 Máquina Instron*

Es una máquina americana de tipo pesado. Se fabrican en dos tamaños, una de tamaño de mesa para cargas máximas de 2,000 libras y otra para fijarse al suelo con capacidad de 10 000 libras. Tienen alta precisión y el control en la aplicación de la carga es versátil. La carga se aplica mediante un motor eléctrico, impulsado a través de un tren de engranajes. La velocidad de movimiento es infinitesimalmente variable de 2 ó 20 pulgadas por minuto.

La carga, tensión o compresión según sea el caso, se mide por medio de células piezoeléctricas (pieza de material calibrada, provista de dispositivos muy sensibles que detectan la deformación, la carga se interpreta por una señal electrónica). La señal electrónica se amplifica y se registra en un gráfico. La deformación también se registra automáticamente a partir del movimiento del travesaño de la máquina. Las mediciones de deformación pueden ser longitudinal y transversal. La primera se obtiene en forma directa a partir de las mediciones de extensión elástica y plástica mientras que la segunda, que es importante para obtener el módulo de Poisson, se relaciona con la tensión verdadera<sup>44, 45, 50</sup>.

## *1.7 Dureza*

La dureza de un material es sumamente importante pues ésta es una guía para saber en qué se puede aplicar. Desde tiempos inmemoriales se han escogido los metales por su dureza para ser usados como armas o utensilios de trabajo. Hoy en día la dureza en un metal es la medida que sirve para que el ingeniero tenga una idea de la eficacia de los tratamientos que se hacen en dicho material.

La dureza se define como la resistencia tanto al desgaste en la superficie del metal como a la formación de huellas hechas por un penetrador. Las penetraciones en la superficie del material se hacen contra dos fuerzas: a) fuerza de deformación elástica, y b) fuerza de deformación plástica. En general, si aumenta la resistencia al desgaste la

huella de la penetración será menor porque el trabajo se absorbe en la región elástica, cuanto más duro sea el material mayor será el volumen del material deformado elásticamente y más pequeño el volumen deformado plásticamente <sup>44</sup>.

En relación con las propiedades mecánicas y los ensayos de dureza se toman en cuenta dos conceptos:

1. *La naturaleza superficial de ensayo*, en donde la penetración debe hacerse sin excederse en el peso ya que la penetración puede ser de gran magnitud y hacer el ensayo más destructivo. Si se excede de la profundidad máxima el volumen de deformación elástica y plástica penetrarán directamente a través del material y reaccionará con el material de soporte.
2. *La influencia de la macroestructura*, las propiedades mecánicas están muy relacionadas con la macroestructura, por lo que si existen variaciones de ésta con relación al tamaño de las huellas de dureza, entonces habrá variación en los resultados<sup>44</sup>.

### 1.7.1 *Sistemas de ensayo de dureza*

Los sistemas de ensayo de dureza se dividen en ensayos de huella estáticos o ensayos de huella dinámicos. Una huella estática es producida por una indentación bajo carga “muerta” o estática, mientras que un ensayo de huella dinámico se realiza bajo una carga dinámica de choque mediante un peso que cae libremente o un péndulo que gira. La dureza se obtiene midiendo la energía proporcionada por el percutor después del choque.

Estos ensayos que pueden ser destructivos o no destructivos, y que se utilizan para medir la resistencia nominal del material y evaluar el efecto de las propiedades básicas relacionadas a ésta, se enumeran a continuación<sup>51</sup>:

- *Prueba estática de indentación*. Es una prueba estática que causa una deformación plástica en el material, en la que una esfera o pirámide es presionada sobre una superficie cuando es aplicada una carga. Las unidades pueden ser Brinell, Vickers, Rockwell y Knoop.

- *Prueba de rayado.* Donde se observa cómo un material es capaz de rayar a otro menos duro.
- *Prueba de ranurado.* En la cual un material, por lo general diamante, es forzado a moverse a través de una superficie bajo condiciones y geometría controladas; el espesor de la ranura proporciona la medida de dureza.
- *Prueba de rebote.* En la cual un objeto de masa y dimensiones estándar es rebotado en la superficie de otro y la altura del rebote indica la medida de dureza.
- *Prueba de amortiguamiento.* Un cambio en la amplitud de oscilación de un péndulo indica la dureza en la prueba de superficie.
- *Prueba de corte.* Una herramienta afilada de geometría dada es obligada a remover una viruta de otro material de dimensiones estándar.
- *Prueba de abrasión.* Una muestra es cargada en contra de un disco rodante y el rango de desgaste es la dureza del material.
- *Prueba de erosión.* Un abrasivo es impregnado para una prueba superficial bajo condiciones estándar y la pérdida de material en un tiempo dado indica la medida de dureza.

Actualmente, la prueba más común es la de indentación por ser un ensayo fácil que no requiere de piezas maquinadas. Cuando se empieza a aplicar la carga el material va de una deformación elástica a una plástica de manera que al retirar la carga permanece una impresión en la superficie del material. Las dimensiones de la huella permiten la determinación de la dureza del material <sup>52</sup>.

Los ensayos de dureza se realizan con mucho mayor frecuencia que otras pruebas mecánicas por ser sencillos y baratos, además el ensayo no es destructivo por lo que la muestra no es fracturada ni excesivamente deformada.

### 1.7.2 *Correlación de dureza y resistencia a la tensión*

Tanto la resistencia a la tensión como la dureza son indicadores de la resistencia de un metal a la deformación plástica. Por consiguiente estas propiedades son, a grandes rasgos, proporcionales entre sí. Sin embargo la relación de proporcionalidad no es igual en todos los metales; como regla general, para los aceros, el número HB –definido como el número de dureza Brinell– y la resistencia a la tracción están relacionados de acuerdo con<sup>52</sup>:

$$\begin{aligned} TS[\text{psi}] &= 500 \times HB \\ TS[\text{MPa}] &= 3.45 \times HB \end{aligned} \quad (1.14)$$

### 1.7.3 *Ensayos de dureza*

El ensayo de dureza, como se mencionó anteriormente, mide la resistencia del material a la penetración en su superficie. La prueba se hace con un penetrador en forma de esfera, pirámide o cono de un material más duro al de prueba como por ejemplo acero endurecido, tungsteno sinterizado o diamante. Las pruebas más conocidas son las Rockwell, Brinell, Vickers y microdureza Knoop. En este tipo de pruebas el penetrador avanza lentamente y de forma perpendicular a la muestra por un periodo de tiempo determinado. En pruebas múltiples las penetraciones no se hacen muy cerca una de la otra; la distancia mínima para hacer una segunda penetración es aproximadamente tres veces el diámetro de la penetración anterior.

En este trabajo, el método que se utilizó fue el primero, es decir se realizaron ensayos de dureza con la pirámide de diamante “Vickers”. La forma normalizada en estos ensayos es una pirámide cuadrada de diamante con caras de 136°. El método es sencillo, sólo se acerca el penetrador a la superficie del material, con una carga determinada por un intervalo de tiempo de 10 segundos. A continuación se calcula el área superficial de la huella medida por dos diagonales, a partir de su valor medio. Finalmente, se divide la carga aplicada por el área superficial de la huella y se obtiene un número de dureza (H.V. o V.P.N.) o número de dureza “Vickers”<sup>53</sup>.

Así tenemos:

$$HV = \frac{18544F}{D^2}, \quad (1.15)$$

donde  $F$  es la carga en kg y  $D$  es la longitud de la diagonal media de la huella en milímetros, como se muestra en la figura 1.16. Mediante tablas de conversión elaboradas para cada equipo de medición es posible asignar directamente a las lecturas del microscopio la magnitud de la dureza<sup>53</sup>.

#### 1.7.4 Conversión de la dureza

Es conveniente disponer de métodos para convertir los resultados de dureza de una escala a otra, sin embargo, ya que no es una propiedad del material bien definida y debido a las diferencias en los ensayos o técnicas, no se ha establecido un método general para convertir las durezas. Por otro lado, los métodos de conversión han sido determinados experimentalmente llegando a la conclusión de que son dependientes de cada material y de las características de éste. Así, la escala de conversión más fiable que existe es la de los aceros; estos datos están en la figura 1.17 para durezas Knoop, Brinell, Mohs y dos escalas Rockwell<sup>52</sup>.

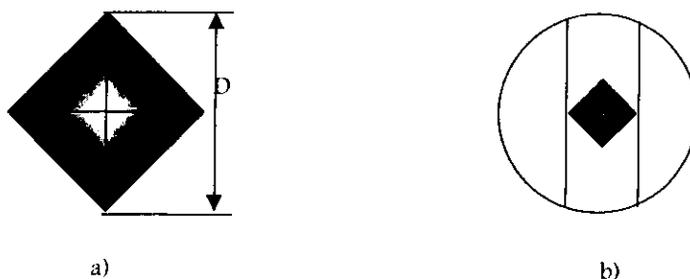


Figura 1.16. a) Impresión de la pirámide Vickers, b) vista del microdurómetro Vickers.

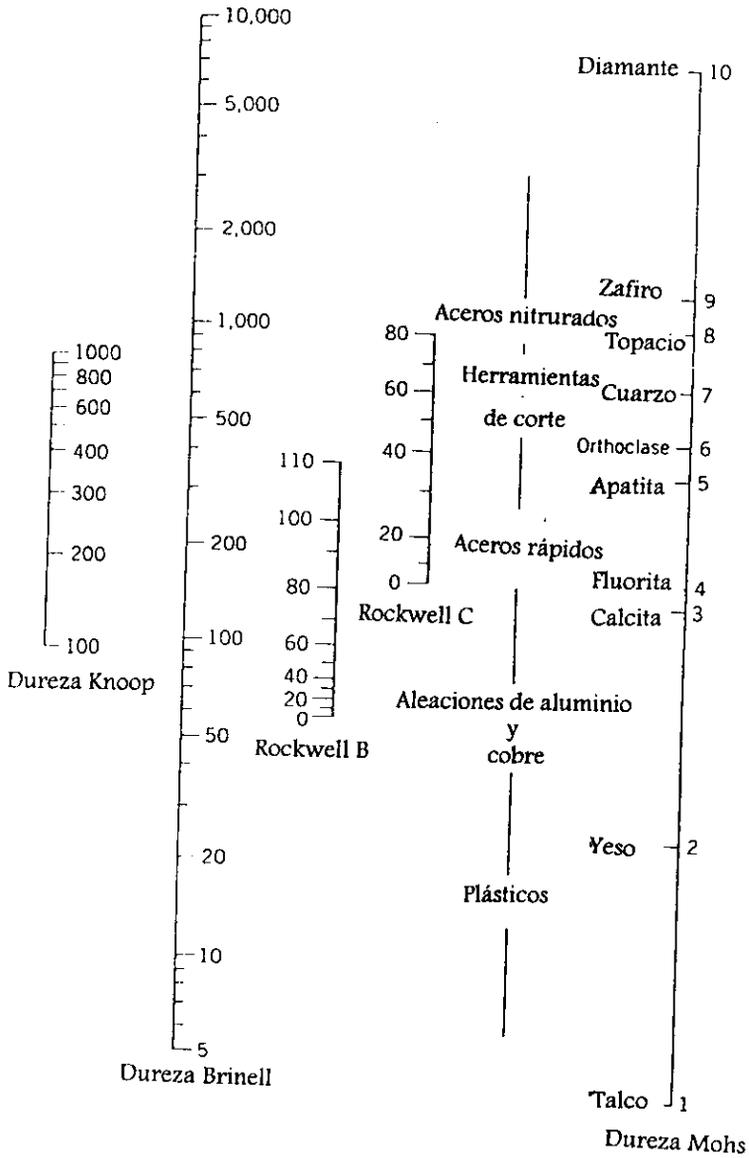


Figura 1.17. Comparación de varias escalas de dureza.

*Desarrollo*  
*experimental* 2

# *CAPÍTULO DOS*

## *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

<i>Introducción</i>	52
2.1.1 Fuente de plasma	52
<b>2.2 <i>Métodos de caracterización</i></b>	<b>54</b>
2.2.1 Difracción de rayos-X	54
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	56
2.2.3 Microscopía de fuerza atómica	56
2.2.4 Durómetro	57
2.2.5 Máquina Instron	57

## *CAPÍTULO DOS*

### *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

En este capítulo se incluye una explicación detallada de las condiciones de elaboración y depósito de las películas delgadas de nitruro de hierro, así como una descripción de las características de los equipos que fueron utilizados en la caracterización de las muestras.

En este trabajo las muestras se prepararon a partir de barras de hierro, de sección transversal circular de 0.4 mm de diámetro y de 10 cm de largo, con un grado de pureza de 99.9%. Las barras se limpiaron de dos formas: la primera consistió en limarlas y sumergirlas en ácido nítrico; inmediatamente después se laminaron hasta lograr un espesor de 0.4 mm, 5 mm de ancho y se cortaron de 4 cm de largo. Para darles forma de probeta y realizar las pruebas mecánicas, las láminas se maquinaron con la fresa y se pulieron a espejo. Para el pulido a espejo se utilizó lija de carburo de silicio del 600 y posteriormente una pulidora con paño y pasta de diamante. Para quitarles la grasa a las muestras, éstas se sumergieron en etanol al 5% en un vaso de precipitados y este arreglo se metió a ultrasonido. Se enjugaron en agua destilada y se secaron con aire para otro ciclo en ultrasonido, con alcohol. Finalmente se secaron y se acomodaron en el portamuestras.

Para el segundo grupo, las barras se lijaron y lavaron con agua corriente y se metieron en alcohol para evitar su nueva oxidación; se laminaron y se cortaron con las mismas medidas que las primeras y con una lima se les dio forma de probeta para las pruebas de tensión. Se pulieron y lavaron de igual forma que en el primer juego de probetas.

#### *2.1.1 Fuente de plasma*

Los experimentos de depósito por plasma se realizaron en el *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)* con una fuente de plasma tipo ECR (resonancia ciclotrónica de los electrones) por microondas que se muestra esquemáticamente en la

Figura 2.1. Este equipo se compone de tres partes principales: 1) sistema de microondas, 2) sistema de campo externo y 3) sistema de vacío.

1. *El sistema de microondas* consiste de una fuente de microondas (G) de frecuencia fija de 2.45 GHz y potencia variable, con un máximo de 500 W. El generador incluye una carga (Q y P) para proteger el magnetrón de la potencia reflejada ( $P_r$ ). Un acoplamiento direccional localizado en el generador es utilizado para la medición de las potencias incidente y reflejante.  
El sistema de microondas incluye 2 guías de onda (U y E) y una cavidad cilíndrica (D). La guía E, que sirve para crear las microondas dentro de la cavidad resonante de 14 cm de diámetro, es excitada por una antena variable (F) extendida por un cable coaxial (O). La guía E está sujeta a la pared del resonador y puede ser ajustada por un tornillo (A) el cual tiene el control del movimiento. La guía U controla el acceso a la cavidad resonante y es utilizada para introducir un tubo de vidrio que contiene el gas de trabajo (C).
2. *El sistema de campo externo* está formado por 3 solenoides enfriados por agua (1, 2, 3) con 400 vueltas de alambre de cobre AWG—6 (4 mm de diámetro). El diámetro interior de las bobinas es de 16 cm, el campo magnético varía de 0 a 1000 G producido por un cambio de corriente en las bobinas de 0 a 40 A.
3. *El sistema de vacío* incluye la cámara de reacción cilíndrica de acero inoxidable de 15 cm de diámetro por 15 cm de largo (B), la cual está conectada al gas de trabajo y a las bombas de vacío.

Las características del plasma fueron determinadas utilizando una sonda de Langmuir y mediante espectroscopia de emisión óptica (OES) (H). La sonda está hecha con un alambre de tungsteno de 4 mm de largo y 0.3 mm de diámetro; se encuentra localizada en la cámara de reacción y puede moverse a través del radio del plasma (eje R). Con esta sonda se puede detectar la densidad  $n_p$  y la temperatura electrónica  $T_e$  del plasma.

Las condiciones óptimas para la nitruración, presión, tiempo de depósito y temperatura fueron determinadas después de haber realizado una serie de experimentos.

Bajo condiciones similares los depósitos se realizaron en las dos caras de las muestras bajo una presión de  $4 \times 10^{-4}$  Torr, con un tratamiento de 20 minutos por cada lado, sin calentar previamente las muestras. Al término de este proceso se rota la muestra para tratarla por el segundo lado, sin modificar las condiciones de temperatura y presión.

Al mantener las condiciones de nitruración constantes, los resultados están sólo en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de trabajo; en esta tesis se estudiaron las muestras obtenidas bajo diferentes mezclas de gases  $N_2/H_2$ , 100% / 0%, 0% / 100%, 10% / 90%, 15% / 85% y 20% / 80%.

## 2.2 *Métodos de caracterización*

Un conjunto de 10 muestras (8 nitruradas y 2 únicamente con un tratamiento de hidrógeno) fue caracterizado mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos-X, difracción de electrones, microscopía de fuerza atómica, microdureza basada en la prueba Vickers y máquina Instron.

### 2.2.1 *Difracción de rayos-X*

En el estudio de difracción de rayos-X, los primeros factores que se toman en cuenta en la preparación de muestras son: tamaño de cristales o granos, el espesor de la pieza, la orientación, la deformación por trabajo en frío (elaboración de metales) y la superficie planar.

Estas características son importantes porque el número de cristales ayuda a que la reflexión sea suficientemente larga para generar señales de intensidad reproducible. La muestra examinada puede ser parte representativa del material y los métodos de preparación no distorsionan sus planos de difracción <sup>24</sup>.

Para la caracterización cristalina e identificación de fases presentes en las películas de nitruro de hierro se utilizó un difractómetro Siemens D—5000. Este equipo básicamente consta de una fuente de rayos—X, un detector y la muestra a analizar. Para satisfacer las condiciones de difracción la muestra se coloca de tal forma que los rayos—X, el detector y la muestra estén en una misma línea del círculo que forman (Fig. 1.4); mientras la muestra se mueve un ángulo  $\theta$ , el detector se mueve un ángulo  $2\theta$ .

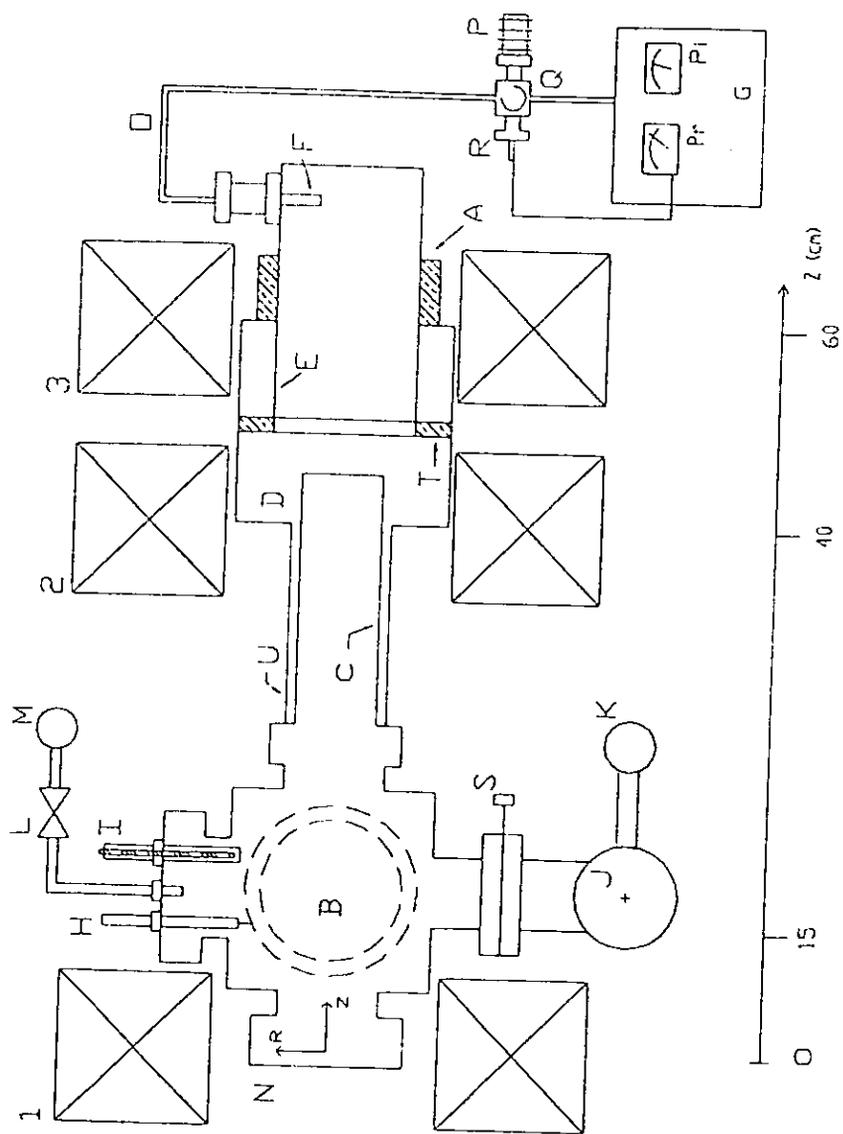


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la fuente de plasma por microondas (ECR).

En este difractómetro, se utilizó radiación de cobre  $\text{CuK}\alpha$ , con  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ . Se colocaron dos rejillas de 2mm y una de 0.6 mm. El voltaje y la corriente de operación para todas las muestras fueron 35 kV y 30 mA, respectivamente. El intervalo de caracterización fue de 2 a  $90^\circ 2\theta$  con un paso de 0.03 y un tiempo total de medición de 45 minutos aproximadamente.

### **2.2.2 Microscopía electrónica de barrido**

La morfología de la capa nitrurada fue analizada por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Leica - Cambridge, stereoscan 440 que utiliza un cañón de electrones de tungsteno. Para medir composición se utilizan los rayos dispersados mientras que para analizar la superficie de la muestra utilizamos los rayos secundarios. El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular que actúa en conjunto con una bomba mecánica. El vacío normal de operación está entre de  $10^{-4}$  y  $10^{-6}$  Torr, el microscopio puede ser ajustado de 30 V hasta 30 kV y la corriente de 1pA hasta 1 $\mu$ A, dependiendo de las características de la muestra.

En este trabajo las condiciones de operación fueron de 20 kV mientras que la corriente varió de 2.5 nA, 250 pA y 500 pA para diferentes muestras. Se tomaron fotos a 100x, 500x, 1000x, 5000x y hasta 20 000x.

### **2.2.3 Microscopía de fuerza atómica**

El estudio de la morfología de la superficie de las muestras nitruradas se hizo con ayuda del microscopio de fuerza atómica AutoProbe M5, Park Scientific Instruments con una resolución subnanométrica y que opera en un ambiente windows para la adquisición de datos e imágenes que van de 2000x hasta 10 000 000x. Este microscopio incluye los modos de operación de contacto y no contacto.

Las condiciones de trabajo fueron bajo un modo de operación de contacto, con una fuerza constante de 10 nN. Inicialmente el barrido fue lateral en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ; a continuación se hizo un acercamiento en estas regiones con una velocidad de barrido de 1 Hz.

#### 2.2.4 *Durómetro*

Las pruebas de microdureza se realizaron mediante un equipo Matzusawa MXT30—UL digital, con indentador de diamante en forma de pirámide. Se utilizaron cargas de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 25 y 50g y tiempos de indentación de 30, 40 y 50  $\mu$ s.

Para este trabajo las mediciones se realizaron usando cargas de 1g, 5g, y 10g indentando con un tiempo constante de 40 $\mu$ s.

#### 2.2.5 *Máquina Instron*

Los ensayos se hicieron con muestras tipo ASTM, el equipo es una máquina Instron automática serie IX, sistema de prueba de materiales 1.07, con una humedad del 50% y 73 °F de temperatura. El tipo de prueba utilizada fue de tensión con carga variable de hasta 500 kg, la velocidad de deformación de 0.5 mm/min.

*Resultados*

*y*

*3*

*discusión*

**CAPÍTULO TRES**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>3.1</b>	<b><i>Estructuras y fases cristalinas</i></b>	<b>58</b>
<b>3.2</b>	<b><i>Microestructura</i></b>	<b>59</b>
3.2.1	Interfase . . . . .	60
3.2.2	Morfología . . . . .	60
3.2.3	Modelo de crecimiento . . . . .	61
<b>3.3</b>	<b><i>Durómetro</i></b>	<b>62</b>
<b>3.4</b>	<b><i>Propiedades mecánicas</i></b>	<b>62</b>
3.4.1	Relación entre dureza, porcentaje de nitrógeno y propiedades mecánicas . . . . .	63
3.4.2	Diagramas esfuerzo-deformación para las películas delgadas de nitruro de hierro . . . . .	64

## *CAPITULO TRES*

### *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

En este capítulo se reúnen y discuten los resultados que se observaron en las películas delgadas de nitruro de hierro obtenidos mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, microdureza y pruebas mecánicas de tensión.

#### *3.1 Estructuras y fases cristalinas*

La identificación de fases para cada muestra se realizó mediante el análisis de los patrones de difracción.

A pesar de que en este caso fueron de dos tipos: probetas y barras, es posible indicar que los dos tipos de muestras tuvieron el mismo comportamiento bajo las mismas condiciones de trabajo.

La identificación se realizó por comparación directa utilizando los patrones estándares de difracción, Fig. 3.3. Estos estándares fueron superpuestos a los patrones de difracción experimentales de las probetas y barras, Fig. 3.1 y 3.2, respectivamente. Estos datos se concentran en la Tabla 3.1.

En estos difractogramas, las variaciones de las fases cristalinas se observan claramente de tal forma que:

- Con una atmósfera de depósito del 100 % N<sub>2</sub>, las películas P1 y B1 presentan una fase pura Fe<sub>3</sub>N con una estructura hexagonal, fase que corresponde al estándar 3-925 de la JCPDS, Fig. 3.3 a).
- En las muestras P2 y B2, con un depósito del 20 % N<sub>2</sub> / 80 % H<sub>2</sub> se aprecia una mezcla de estructuras hexagonal y cúbica, con fases Fe<sub>4</sub>N y Fe<sub>3</sub>N, respectivamente. La presencia de la mezcla de fases puede deberse a un cambio

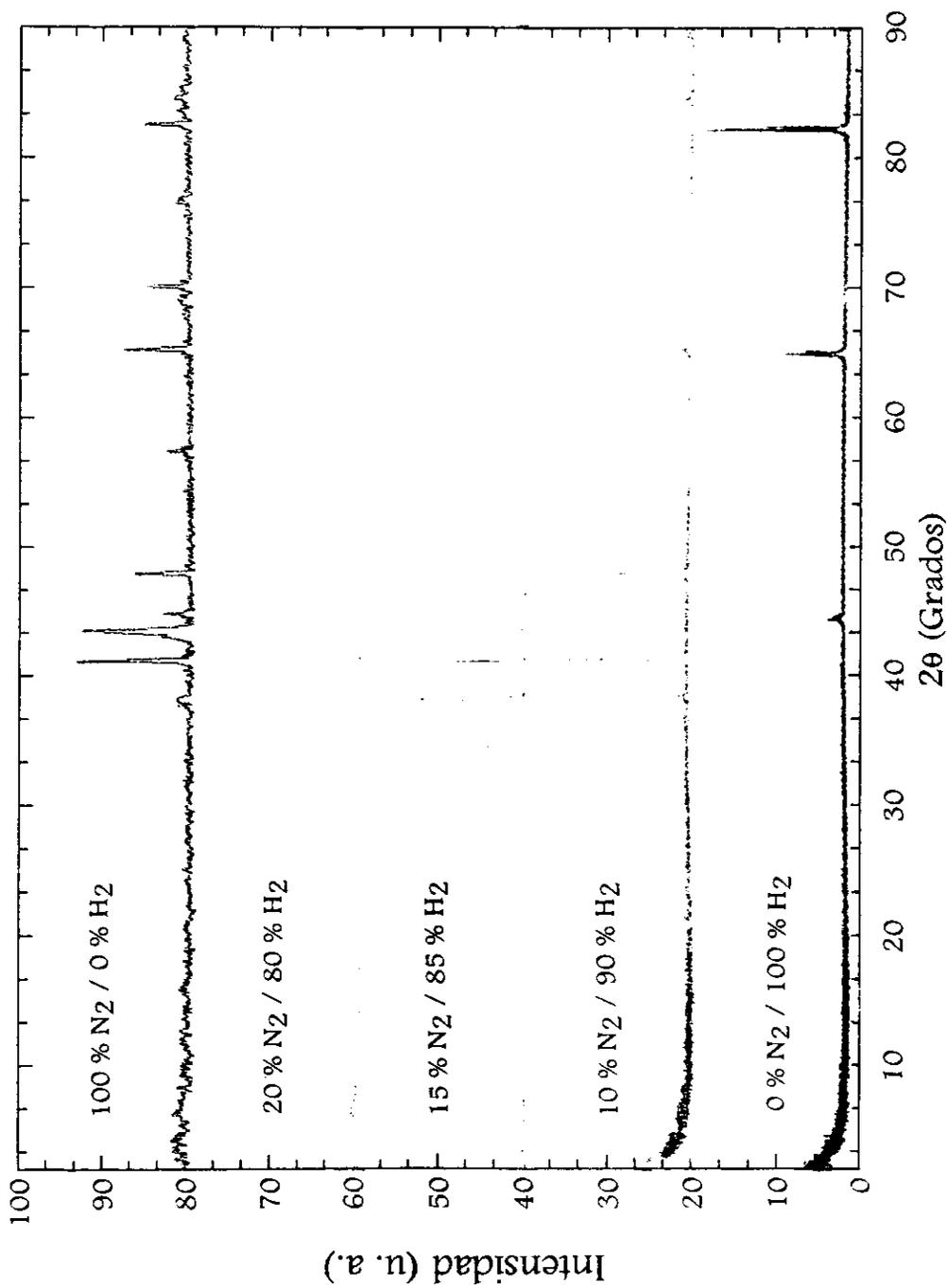


Fig. 3.1. Patrones de difracción. Probetas

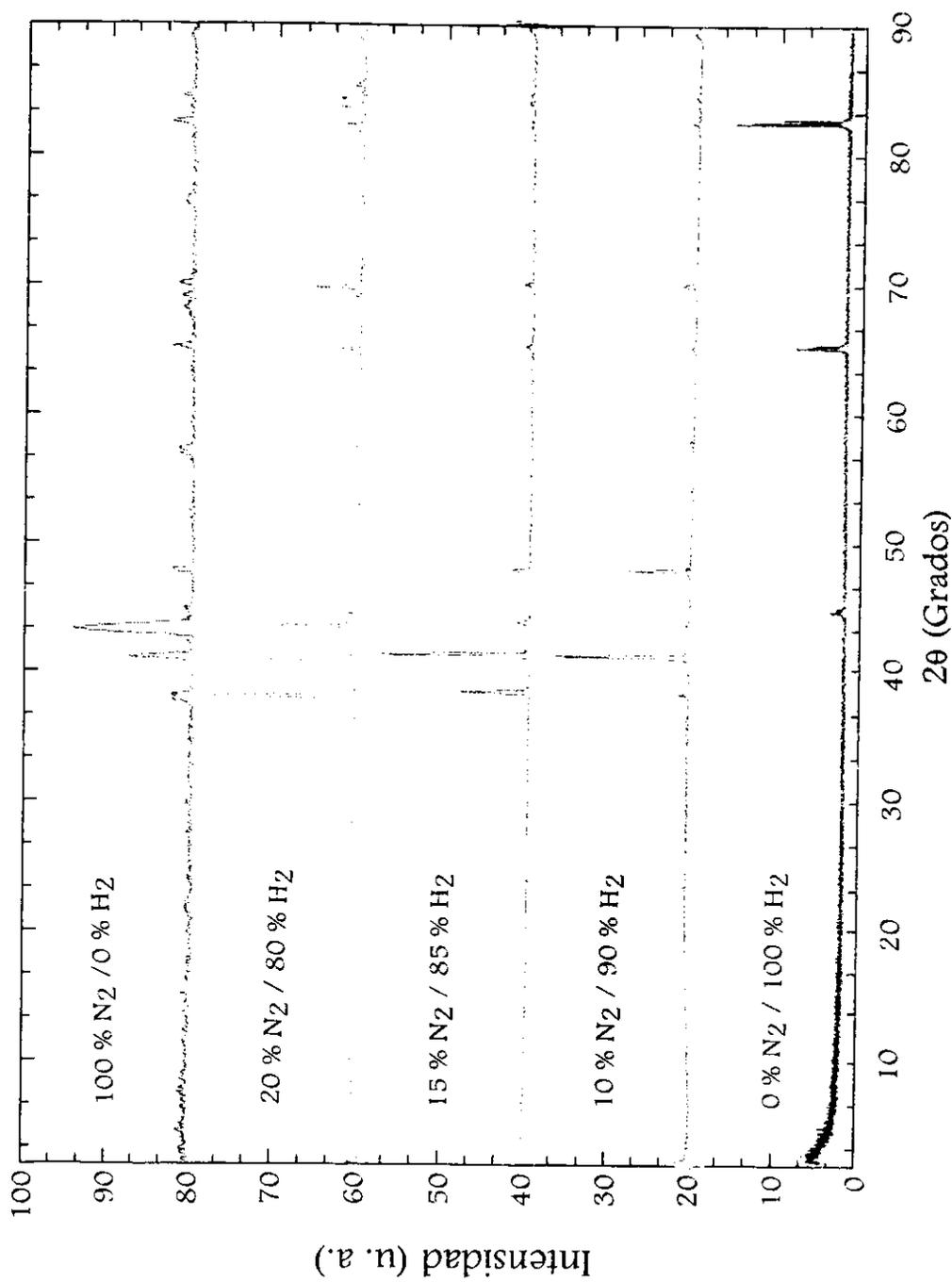


Fig. 3.2. Patrones de difracción. Barras

Tabla 3.1 Fases presentes en las muestras en función de la mezcla de depósito.

100 % N <sub>2</sub> / 0 % H <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> N	3-925
20 % N <sub>2</sub> / 80 % H <sub>2</sub>	Fe <sub>4</sub> N / Fe <sub>3</sub> N	6-627 + 3-925
15 % N <sub>2</sub> / 85 % H <sub>2</sub>	Fe <sub>4</sub> N / Fe <sub>3</sub> N	6-627 + 3-925
10 % N <sub>2</sub> / 90 % H <sub>2</sub>	Fe <sub>4</sub> N	6-627
0 % N <sub>2</sub> / 100 % H <sub>2</sub>	Fe	6-696

en la posición o en el pulido de la superficie de la muestra que induce a un proceso de nitruración con diferentes propiedades.

- El proceso con 15 %  $N_2$  / 85 %  $H_2$ , muestras P3 y B3, presentan una fase dominante  $Fe_3N$ , con una mínima cantidad de la fase  $Fe_4N$ . Este hecho puede interpretarse como una mezcla de fases semejantes al caso anterior, pero con diferentes propiedades. En este caso la estructura cristalina observada presenta una mezcla de fases cúbica y hexagonal.
- La fase pura  $Fe_4N$  con una estructura cúbica aparece en las muestras P4 y B4 las cuales fueron tratadas bajo una atmósfera del 10 %  $N_2$  / 90 %  $H_2$ . La figura 3.3 b) corresponde al estándar JCPDS 6-627 que muestra el patrón de la fase pura  $Fe_4N$ .
- Por último, las muestras obtenidas bajo una atmósfera de depósito con 100 %  $H_2$  no muestran cambios en la estructura y fase comparadas con las del hierro puro. P5 y B5 presentan una estructura cúbica con diferentes parámetros de red que corresponden a una fase pura de Fe; estándar número 6-696, Fig. 3.3 c).

### 3.2 *Microestructura*

La microestructura de las muestras fue determinada mediante el microscopio electrónico de barrido; los resultados indican que:

- La superficie de la muestra P1 (100 %  $N_2$ ), Fig. 3.4 a), corresponde a un material rugoso con granos de tamaño de hasta 50  $\mu m$ . Los puntos negros que se observan son defectos del material debido a los procesos de manufactura.
- Para la probeta P2 (20 %  $N_2$  / 80 %  $H_2$ ), la Fig. 3.4 b) muestra un pequeño aumento en el tamaño de grano en comparación con el de la probeta P1. Es posible observar regiones lisas y, en general, se aprecia una microestructura menos rugosa que la muestra anterior.

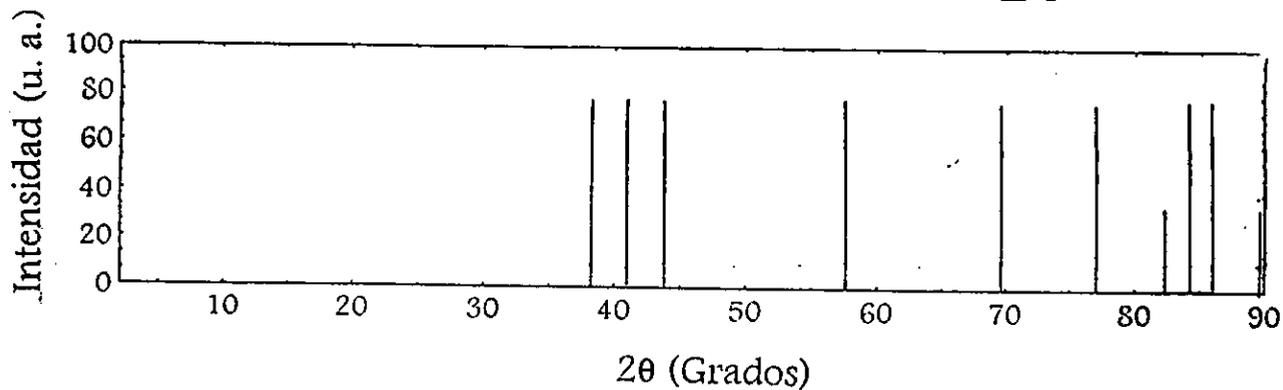


Fig. 3.3a. Estándar JCPDS de Fe<sub>3</sub>N.

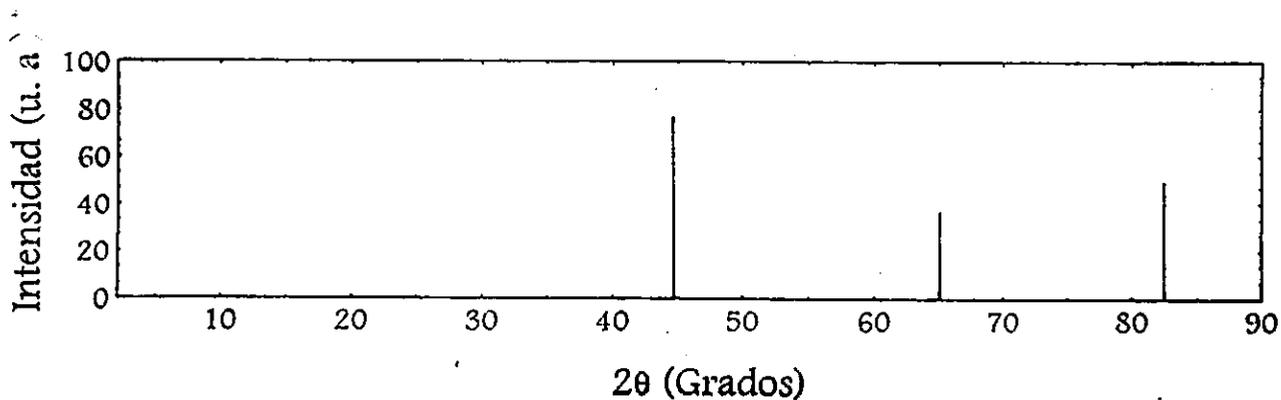


Fig. 3.3c. Estándar JCPDS de Fe.

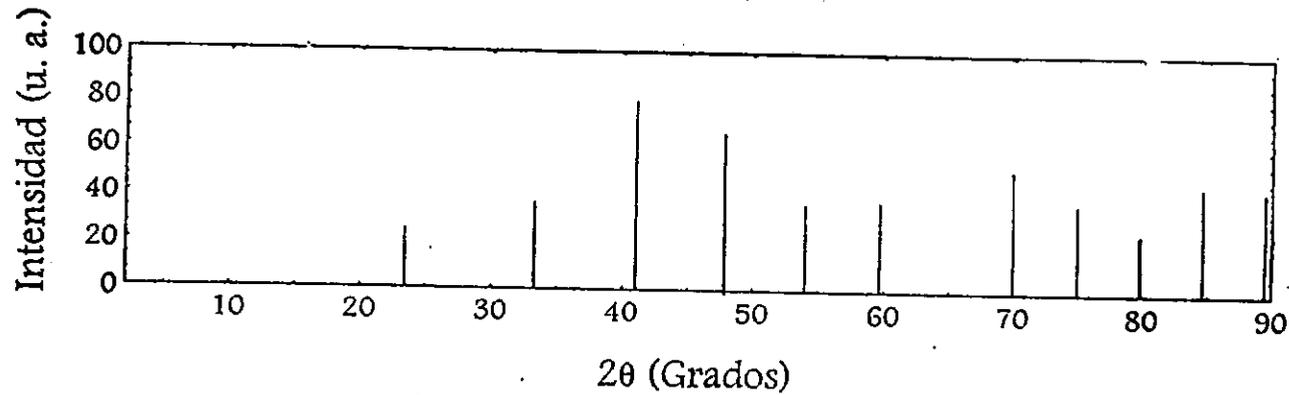


Fig. 3.3b. Estándar JCPDS de  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

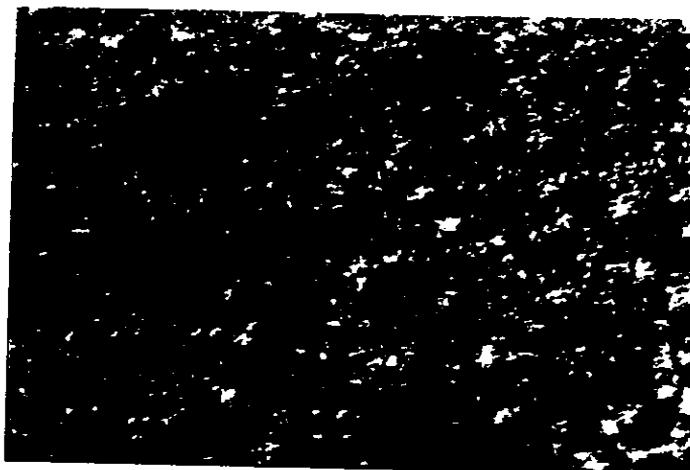
- La muestra P3 (15 % N<sub>2</sub> / 85 % H<sub>2</sub>), Fig. 3.4 c), exhibe un gran cambio en la microestructura de la película delgada ya que el grano es más grande que aquel de las muestras anteriores; asimismo la forma del grano cambia radicalmente a figuras alargadas y deformes.
- Para la mezcla 10 % N<sub>2</sub> / 90 % H<sub>2</sub> utilizada para el depósito de la muestra P4, es posible observar en la figura 3.4 d) que los granos son predominantemente ovalados, con varias partes oscuras que parecen separar cada grano de otro.
- El efecto del hidrógeno en la atmósfera de trabajo puede observarse comparando las Figs. 3.4 e) y 3.4 f) que corresponden a fases puras de Fe. La primera imagen pertenece a la muestra bajo un ambiente de trabajo de 100 % H<sub>2</sub> y en donde se observa una superficie tersa con líneas “en relieve” a través de toda la superficie. La Fig. 3.4 f) señala las características del hierro puro, esta muestra que sólo se pulió a espejo para observarla en el microscopio electrónico, tiene una microestructura lisa donde no se puede apreciar la forma de grano pero sí las impurezas del propio material.

### 3.2.1 Interfase

La sección transversal de algunas películas FeN fue vista mediante el microscopio electrónico de barrido, dos de estas secciones se presentan en la Fig. 3.5.

- La Fig. 3.5 a) ilustra la interfase de una probeta depositada bajo una atmósfera del 100 % N<sub>2</sub> donde se observa una capa nitrurada de 2.5 μm de espesor, con una interfase de alrededor de 0.3 μm. El substrato de hierro muestra una región fundida que sugiere un modelo de crecimiento de la película delgada como se indica en la siguiente sección.
- En la figura 3.5 b) se presenta una sección transversal de la muestra P2 la cual fue procesada bajo un régimen de trabajo de 20 % N<sub>2</sub> / 80 % H<sub>2</sub>. En este caso la interfase es similar a la obtenida bajo un proceso de 100 % N<sub>2</sub>, sólo que la capa nitrurada tiene un espesor de 3.6 μm.

a)



EHT= 20 KV

100 % N<sub>2</sub> / 0 % H<sub>2</sub>

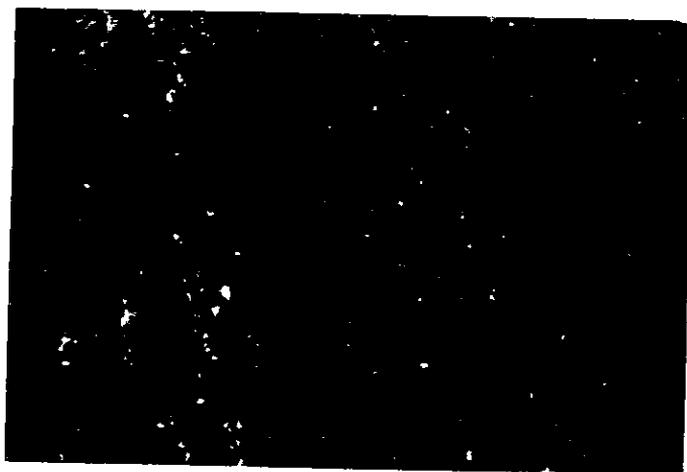
MAG= 5.00 KX

└─ 1μm

I = 500 pA

I.I.M.-U.N.A.M.

b)



EHT= 20 KV

20 % N<sub>2</sub> / 80 % H<sub>2</sub>

MAG= 5.00 KX

└─ 1μm

I = 500 pA

I.I.M.-U.N.A.M.

Figura 3.4 a) y b). Imágenes de microestructura registradas mediante el microscopio electrónico de barrido.

c)



EHT= 20 KV

15 % N<sub>2</sub> / 85 % H<sub>2</sub>

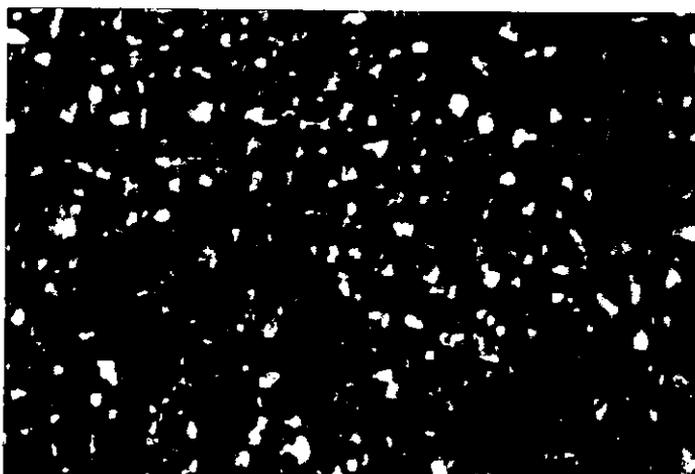
MAG= 5.00 KX

┌ 1μm

I = 2.5 nA

I.I.M.-U.N.A.M.

d)



EHT= 20 KV

10 % N<sub>2</sub> / 90 % H<sub>2</sub>

MAG= 5.00 KX

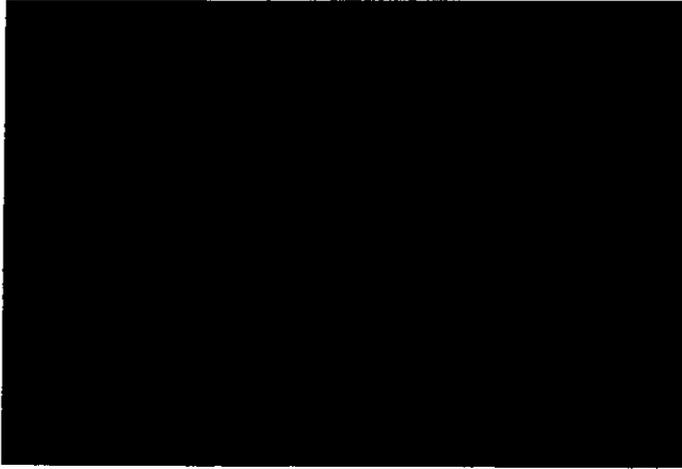
┌ 1μm

I = 500 pA

I.I.M.-U.N.A.M.

Figura 3.4 c) y d). Imágenes de microestructura registradas mediante el microscopio electrónico de barrido.

e)



EHT= 20 KV

0 % N<sub>2</sub> / 100 % H<sub>2</sub>

MAG= 5.00 KX

┌─ 1μm

I = 500 pA

I.I.M.-U.N.A.M.

f)



EHT= 20 KV

Fe puro

MAG= 5.00 KX

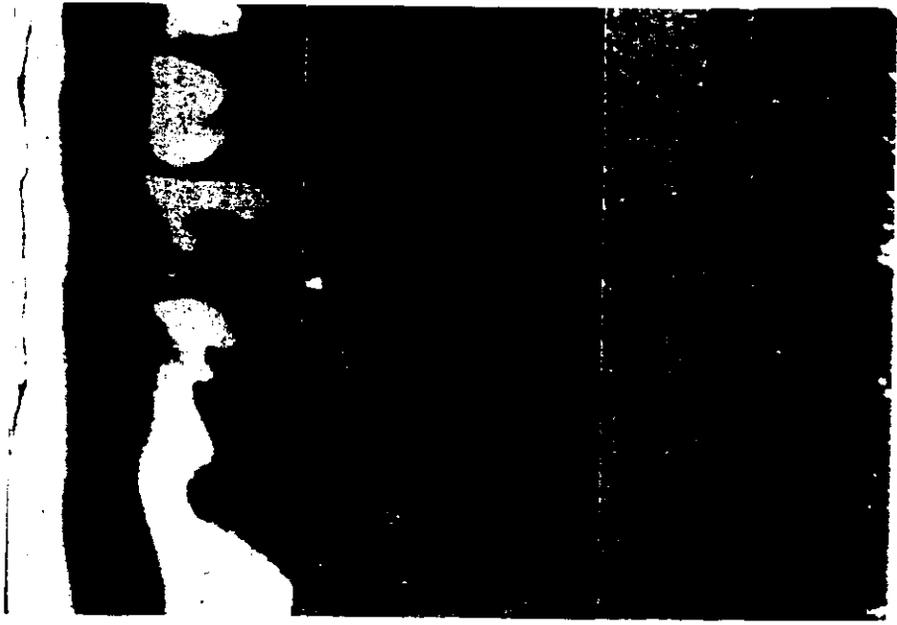
┌─ 1μm

I = 250 pA

I.I.M.-U.N.A.M.

Figura 3.4 e) y f). Imágenes de microestructura registradas mediante el microscopio electrónico de barrido.

a)



b)

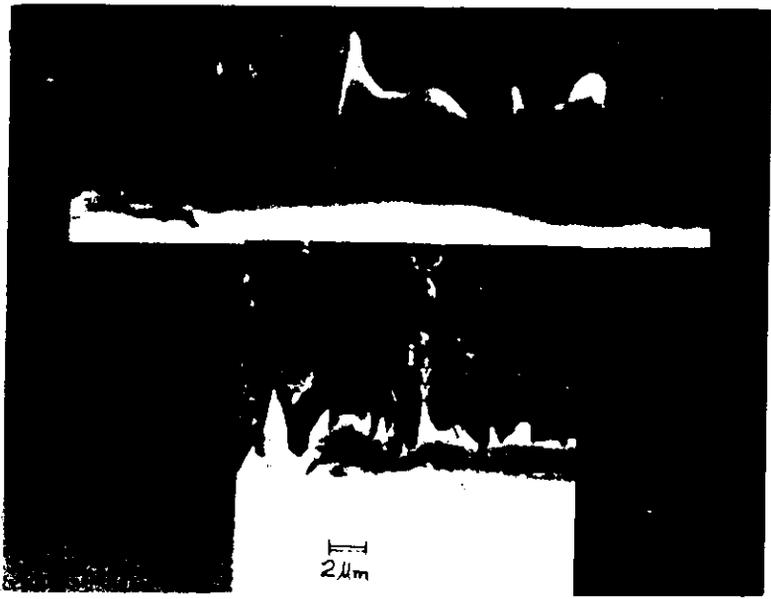


Figura 3.5. Imágenes de la interfase entre FeN/substrato y FeN-H/substrato obtenidas en el microscopio electrónico de barrido: a) 100 % N<sub>2</sub>, b) 20 % N<sub>2</sub>/ 80 % H<sub>2</sub>.

### 3.2.2 *Morfología*

La morfología de las muestras, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica, se presenta en la figura 3.6.

- Para P1, depositada bajo condiciones de 100 % N<sub>2</sub>, las imágenes indican que el crecimiento de la película delgada se llevó a cabo en forma de pequeños cubos, con una orientación al azar y una distribución homogénea ( $\sim 0.6 \pm 0.15 \mu\text{m}$ ); y la rugosidad de la superficie es del orden de  $0.50 \mu\text{m}$ , Fig. 3.6 a).
- La figura 3.6 b) superior, presenta la morfología de la película delgada formada bajo un depósito de 20 % N<sub>2</sub> / 80 % H<sub>2</sub>. Se observa que la superficie tiene figuras que semejan rombos y poliedros de tamaños que varían de 0.7 a  $1.2 \mu\text{m}$ , con una rugosidad aproximada de  $0.30 \mu\text{m}$ . En la Fig. 3.6 b) inferior se tiene que la forma de crecimiento es columnar para una parte de la muestra, donde los granos son de 7 a  $13 \mu\text{m}$  de largo y de  $1.0 \mu\text{m}$  de ancho.
- Bajo una atmósfera de trabajo del 15 % N<sub>2</sub> / 85 % H<sub>2</sub> se produce una película compuesta por placas orientadas al azar con un tamaño aproximado de  $1.2 \mu\text{m}$  y una rugosidad de  $0.15 \mu\text{m}$ , Fig. 3.6 c).
- Por último, en la Fig. 3.6 d), observamos que la película obtenida bajo una mezcla de trabajo 10 % N<sub>2</sub> / 90 % H<sub>2</sub> presenta cristalitas ordenados que tienen forma lenticular. Su tamaño de grano está dentro del rango de 0.5 a  $\sim 2.0 \mu\text{m}$  con una superficie rugosa de  $\sim 0.25 \mu\text{m}$ .

### 3.2.3 *Modelo de crecimiento*

Basándose en los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica es posible presentar un modelo tentativo de la forma de crecimiento y depósito de las películas delgadas de nitruro de hierro. El hierro puro (99.9%) pulido a espejo es atacado por el plasma mediante un bombardeo iónico y electrónico provocando el calentamiento y fundición del sustrato. A continuación se

a)

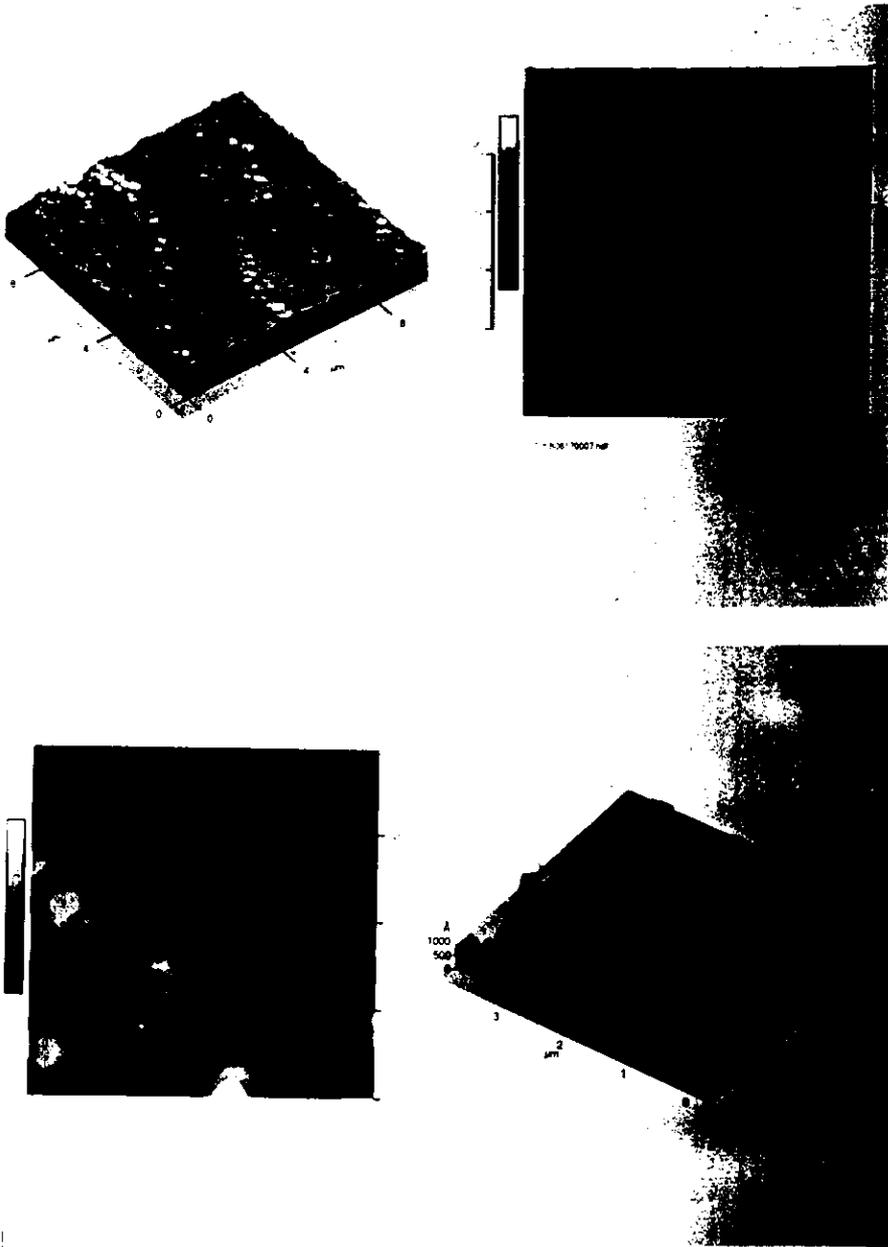


Figura 3.6. Imágenes obtenidas por el microscopio de fuerza atómica.  
a) 100 %  $\text{N}_2$  / 0 %  $\text{H}_2$ .

b)

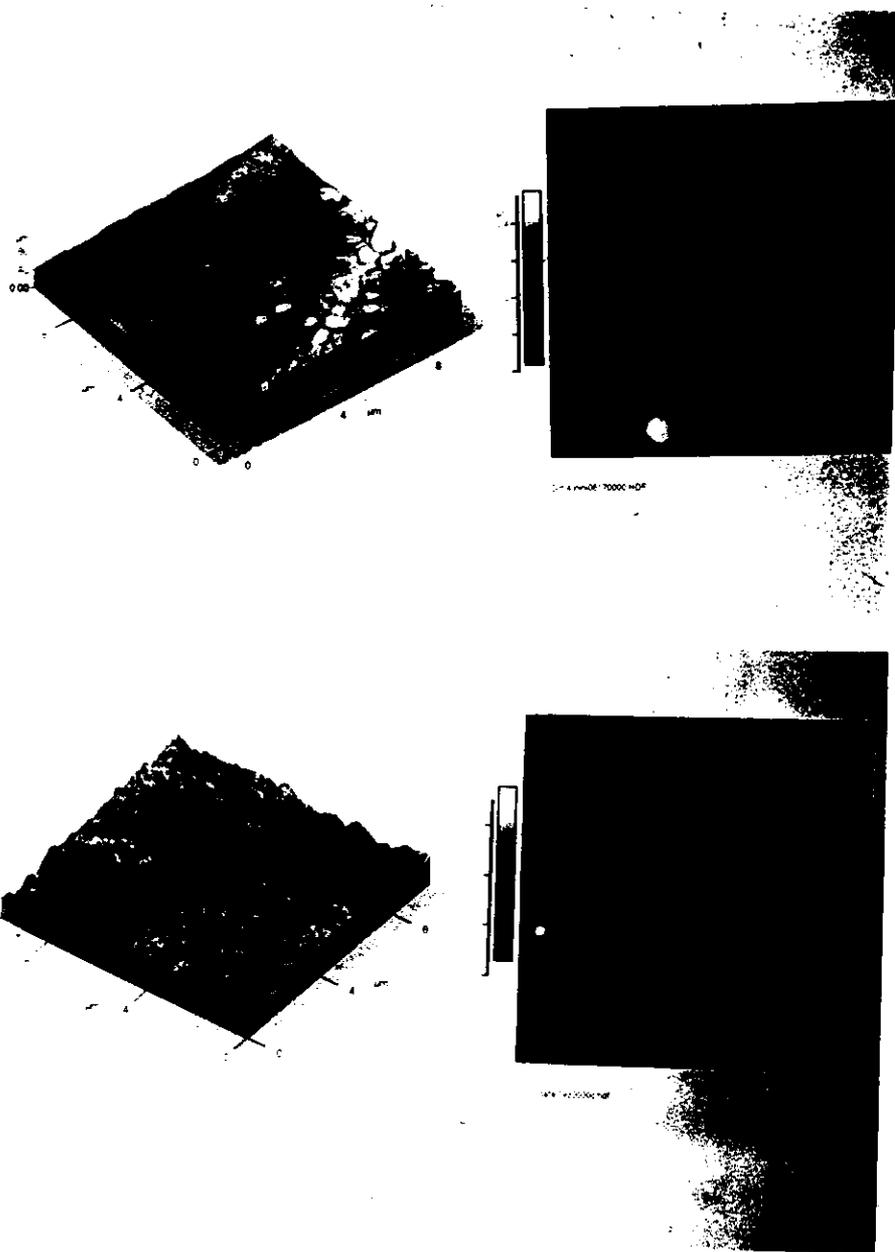
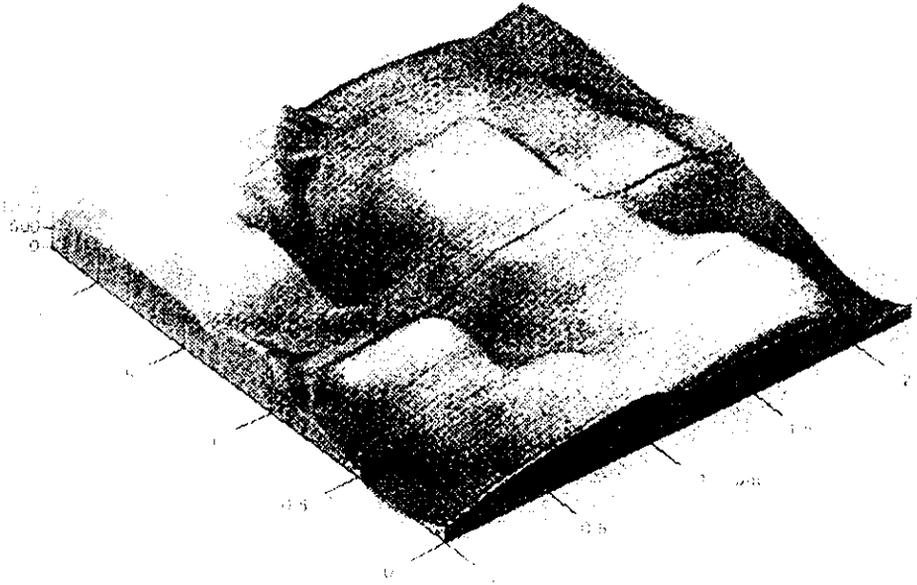


Figura 3.6. Imágenes obtenidas por el microscopio de fuerza atómica.  
b) 20 % N<sub>2</sub> / 80 % H<sub>2</sub>.

c)



d)

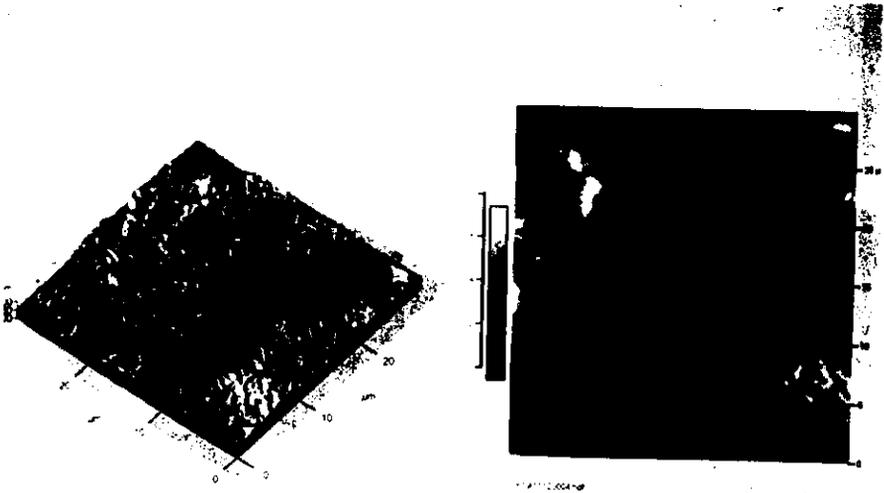


Figura 3.6. Imágenes obtenidas por el microscopio de fuerza atómica.  
c) 15 %  $N_2$  / 85 %  $H_2$ , d) 10 %  $N_2$  / 90 %  $H_2$ .

inicia una interacción entre el plasma y el sustrato de hierro fundido, es decir, el hierro fundido reacciona con el nitrógeno de la atmósfera de trabajo para formar pequeñas partículas de FeN. En función de las condiciones de depósito, atmósfera de trabajo, temperatura y densidad del plasma, se forman pequeñas partículas cúbicas las cuales experimentan cambios de una estructura columnar a una estructura lenticular-granular, y por último, se forma una película delgada o capa nitrurada por procesos de solidificación, (Fig. 3.7).

### 3.3 Dureza

Los resultados de dureza de las barras y probetas se condensan en la Tabla 3.2 a) y b). Las medidas, que fueron hechas bajo las mismas condiciones para todas piezas, indican que para las barras y probetas se obtuvieron valores similares para cada mezcla de trabajo.

En general se observó que la dureza de las muestras se incrementa conforme el porcentaje de  $N_2$  aumenta en la mezcla de depósito, Fig. 3.8, llegando a un valor máximo de 412.6 HV.

Cuando se trabaja con 100 %  $H_2$  la dureza de las muestras cae por debajo del valor nominal de hierro puro disminuyendo incluso una tercera parte hasta llegar a un valor de 60.90 HV.

### 3.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se obtuvieron por medio de la prueba de tensión con ayuda de la máquina Instron. Se determinaron valores de esfuerzos, deformaciones, cargas, desplazamientos y tenacidad para cada una de las muestras sometidas a la prueba.

- En cuanto a los resultados de esfuerzos máximos a la tracción, ruptura y cedencia, la Tabla 3.3 nos indica los valores reales e ingenieriles para cada mezcla de trabajo. Se encontró que para las películas delgadas, la más resistente fue PI con una atmósfera de 100 %  $N_2$ , con valores de 2490 MPa.
- En la Tabla 3.4 se presentan las deformaciones máximas a la tensión, ruptura y cedencia de las muestras nitruradas. Se observa que la deformación elástica

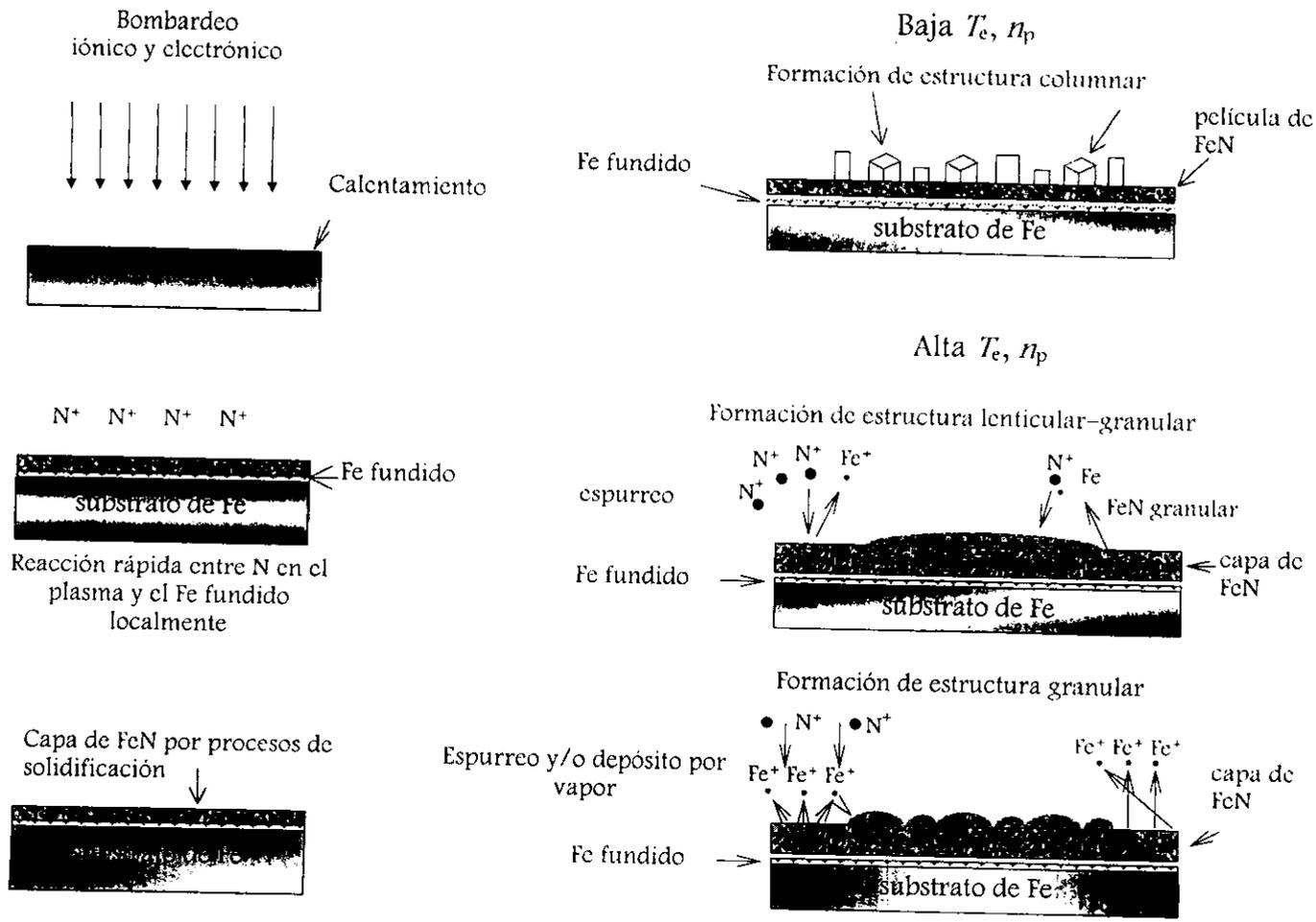


Figura 3.7. Modelo de crecimiento de las películas delgadas de FeN

Tabla 3.2 a). Dureza en función de la mezcla de depósito para las muestras en forma de barras.

B1	100	0	412.6
B2	20	80	364.6
B3	15	85	354.5
B4	10	90	340.9
B5	0	100	49.70

Tabla 3.2 b). Dureza en función de la mezcla de depósito para las muestras en forma de probetas.

P1	100	0	404.0
P2	20	80	340.7
P3	15	85	335.1
P4	10	90	312.0
P5	0	100	60.90

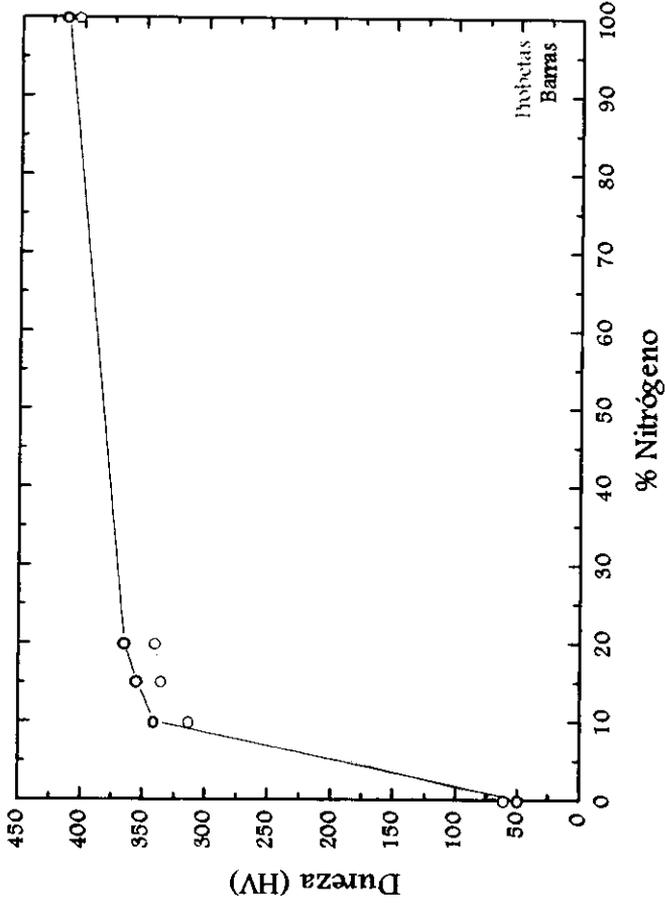


Figura 3.8. Dureza en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de trabajo.

Tabla 3.3 Esfuerzos máximos a la tensión, ruptura y cedencia en función de la mezcla de trabajo.

100	0	2229	2490	751.5	840	2142	2400
20	80	2188.75	2223.75	786.25	809	2092	2042.96
15	85	1690	1717.2	566.9	576.0	1370	1392.153
10	90	1366	1452.8	829.4	882.0	1173	1241.010
0	100	735	792	253	272.706	---	---
0	0	2576	2704	1794	1883	2250	2318.4

Tabla 3.4 Deformaciones máximas a la tensión, ruptura y cedencia en función de la mezcla de trabajo.

100	0	0.02045	0.02024	0.1088	0.1032	0.02155	0.02132
20	80	0.03092	0.03044	0.1089	0.1033	0.03154	0.03105
15	85	0.09510	0.09083	0.1326	0.1245	0.01779	0.01762
10	90	0.05650	0.05495	0.07815	0.07526	0.01554	0.01541
0	100	0.1541	0.1433	0.1706	0.1574	---	---
0	0	0.03562	0.035003	0.04833	0.047205	0.02903	0.02862

disminuye conforme el contenido de nitrógeno en la mezcla aumenta; las deformaciones reales van de 0.02024 hasta 0.1433 [mm/mm], para muestras bajo un régimen de 100 % N<sub>2</sub> a uno de 100 % H<sub>2</sub>, respectivamente. Por otro lado la deformación plástica varía de 0.1032 para 100 % N<sub>2</sub> hasta 0.1574 [mm/mm] para 100 % H<sub>2</sub>, pasando por un salto de 0.07526 [mm/mm] para una atmósfera de 10 % N<sub>2</sub> / 90 % H<sub>2</sub>.

- Asimismo se encontró que el módulo elástico calculado y la energía necesaria para la ruptura de las muestras dependen del porcentaje de nitrógeno presente en la mezcla de trabajo. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 3.5.

### ***3.4.1 Relación entre dureza, porcentaje de nitrógeno y propiedades mecánicas***

Si bien todas las propiedades mecánicas están relacionadas entre sí, en especial la dureza y la resistencia a la tensión son indicadoras de la resistencia de un material a la deformación plástica<sup>52</sup>.

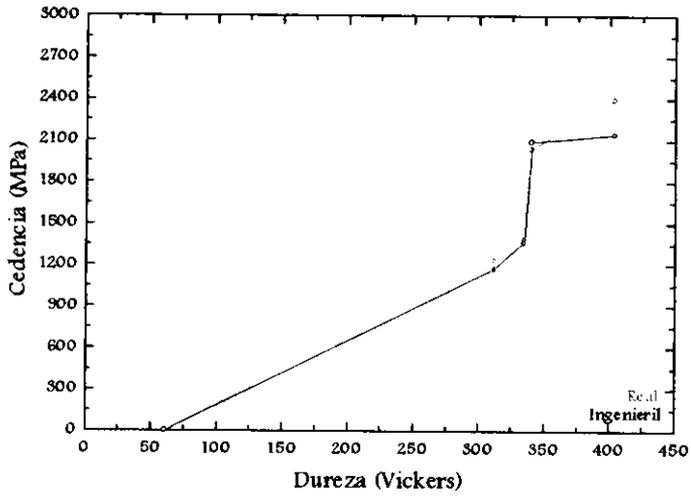
Para visualizar el comportamiento de las propiedades mecánicas de las muestras, los resultados se presentan en las Figuras 3.9–3.11.

- La figura 3.9 a) indica la relación entre dureza y cedencia al 2%, real e ingenieril, de las muestras sometidas a la prueba de tensión. Se demostró que la resistencia a la cedencia en MPa depende de la dureza de cada muestra y, por lo tanto, del porcentaje de nitrógeno en la mezcla de trabajo, Fig. 3.9 b).
- La tenacidad, definida como la energía que absorbe la muestra hasta la ruptura, tiene un comportamiento igual a la cedencia de un material, es decir, la energía necesaria para romper un material será mayor cuanto más dureza se posea. Ya que el contenido de nitrógeno en la atmósfera de trabajo incrementa la dureza del conjunto de muestras estudiadas por consiguiente la tenacidad de las muestras se incrementa al aumentar el % de N<sub>2</sub>. Figs. 3.10 a) y 3.10 b).
- Idealmente las propiedades de dureza y resistencia a la tensión son proporcionales <sup>52</sup>, pero esta proporcionalidad no es igual para todos los

Tabla 3.5 Carga, desplazamiento, tenacidad y módulo de Young en función de la mezcla de trabajo.

N	H	Carga	Desplazam.	Carga	Desplazam.	Carga	Desplazam.	Tenacia	Módulo de
		Máxima en tensión	Máxima en tensión	Máxima en ruptura	Máxima en ruptura	3% de cedencia	3% de cedencia	Eala ruptura	Young
%	%	(KN)	(mm)	(KN)	(mm)	(KN)	(mm)	(Joules)	(MPa)
100	0	2.075	0.3579	0.6995	1.903	1.993	0.3772	4.683	311 092
20	80	2.215	0.5410	0.7958	1.906	2.117	0.5520	4.3245	285 408
15	85	1.987	1.664	0.6665	2.321	1.611	0.3112	3.697	225 743
10	90	1.386	0.9887	0.8415	1.368	1.190	0.2719	1.551	271 214
0	100	0.5242	2.697	0.1805	2.985	--	---	1.278	45 026
0	0	2.434	.6234	1.695	0.8459	2.126	0.5081	1.045	228 635

a)



b)

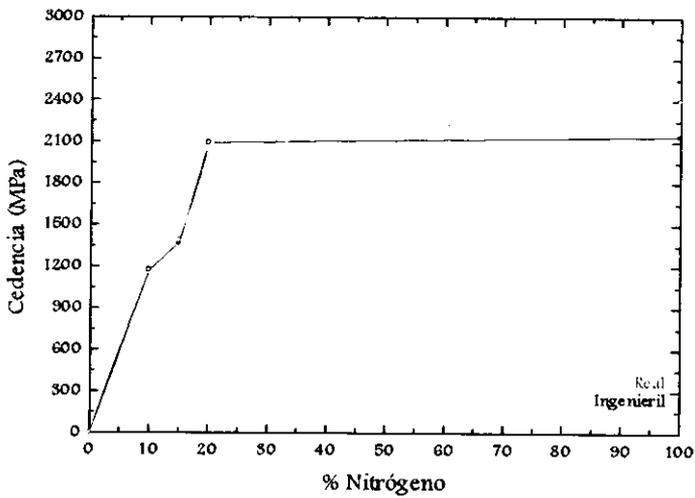


Figura 3.9. Cedencia en función de: a) dureza, b) % de nitrógeno en la mezcla.

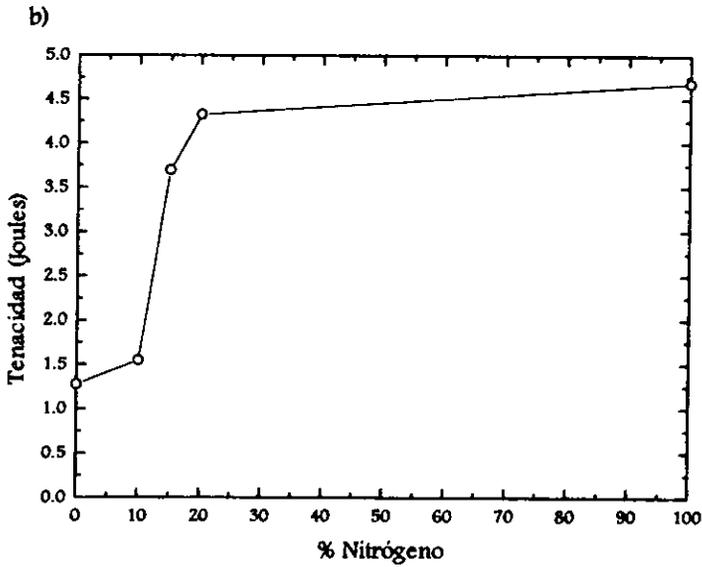
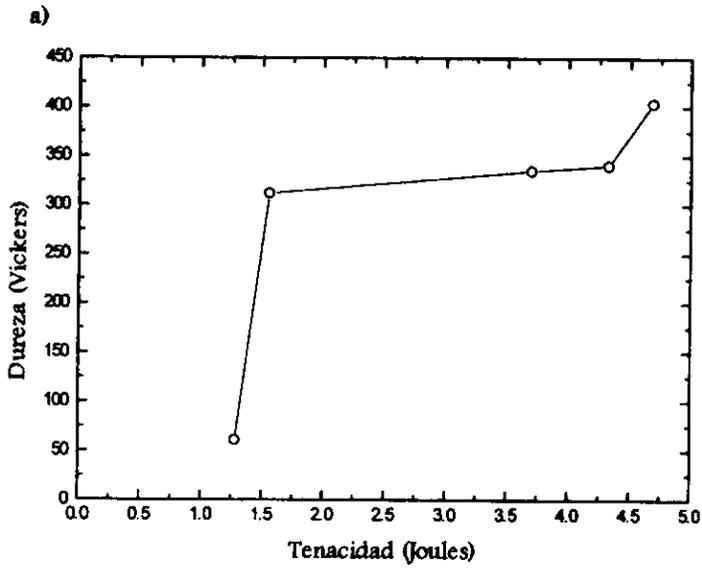


Figura 3.10. a) Dureza contra tenacidad, b) tenacidad contra % de nitrógeno en la mezcla de trabajo.

materiales. En nuestro caso podríamos hablar de un comportamiento similar debido a la tendencia de la figura 3.11 a), en donde es apreciable el incremento de la resistencia a la tensión con la dureza, aunque se observaron desviaciones marcadas. Estos desvíos se pueden atribuir a la diferencia del comportamiento originado por las fases y la morfología presentes en cada muestra. Asimismo la presencia del nitrógeno en la formación de películas produce una mayor resistencia de las muestras con un aumento en la concentración de nitrógeno en la mezcla, Fig. 3.11 b).

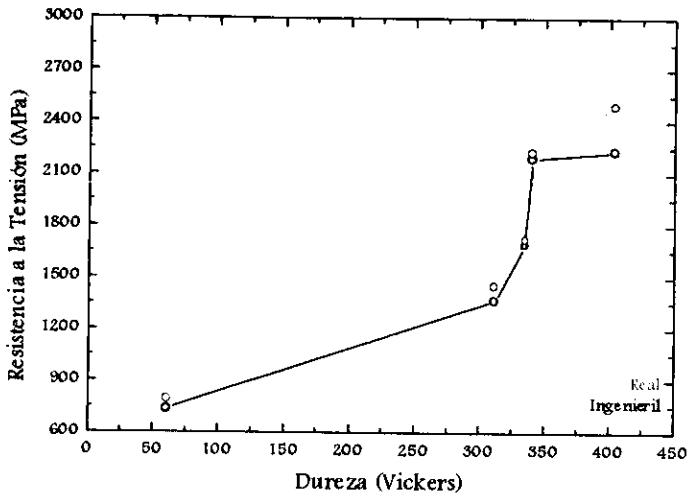
- El módulo elástico, que representa la rigidez de un material, lo podemos observar en la Fig. 3.12 a) donde se presenta la dureza y el módulo elástico de las muestras. Se observa una relación lineal excepto para la probeta P3 la cual fue depositada con una mezcla de trabajo de 15 % N<sub>2</sub> / 85 % H<sub>2</sub> ya que tuvo un comportamiento extraño en la prueba. El porcentaje de nitrógeno en la atmósfera de trabajo incrementa la fuerza interatómica de los cristales o granos lo que provoca que el módulo elástico y la dureza aumenten en las muestras (Fig. 3.12 b).

### 3.4.2 *Diagramas esfuerzo-deformación de las películas delgadas de nitruro de hierro*

Los diagramas esfuerzo-deformación nos ayudan a entender el comportamiento que tuvieron las probetas sometidas a las pruebas de tensión, figuras 3.13. Para poder comparar los valores obtenidos en la prueba para cada muestra con las del hierro puro, estas gráficas se encuentran a una misma escala.

- Las propiedades como resistencia a la tensión, tenacidad, módulo elástico, cedencia y resistencia a la fractura de la probeta de hierro puro, Fig. 3.13 a), nos indica un comportamiento similar al caso ideal mostrado en la Fig. 1.15 c), en donde se muestra un material dúctil sin punto de cedencia marcado pero con un gran módulo elástico. Ya que en los ensayos, esta probeta tuvo una gran resistencia que fue la mayor de todas las muestras, este hecho se atribuyó a que esta probeta no estuvo expuesta ni a un calentamiento, ni a un pulido minucioso como las demás.

a)



b)

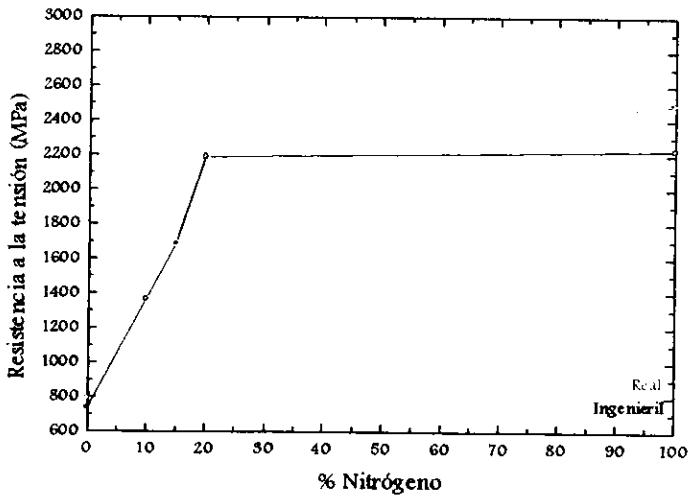


Figura 3.11. Resistencia a la tensión en función de: a) dureza, b) % de nitrógeno en la mezcla.

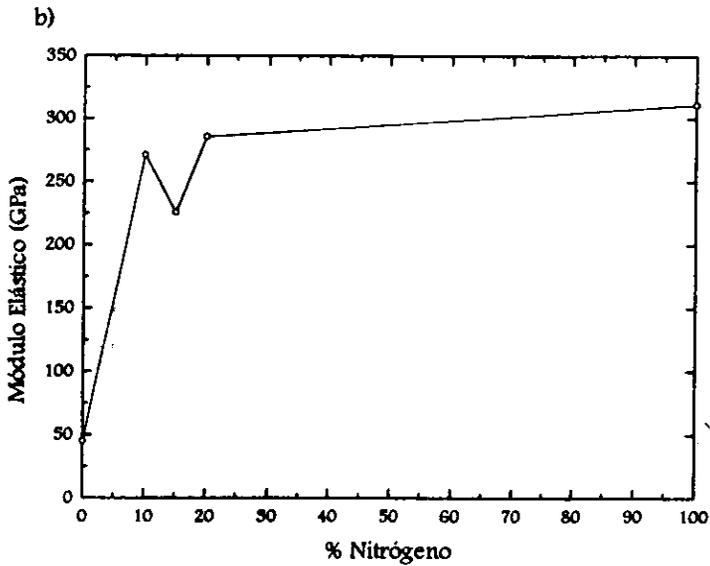
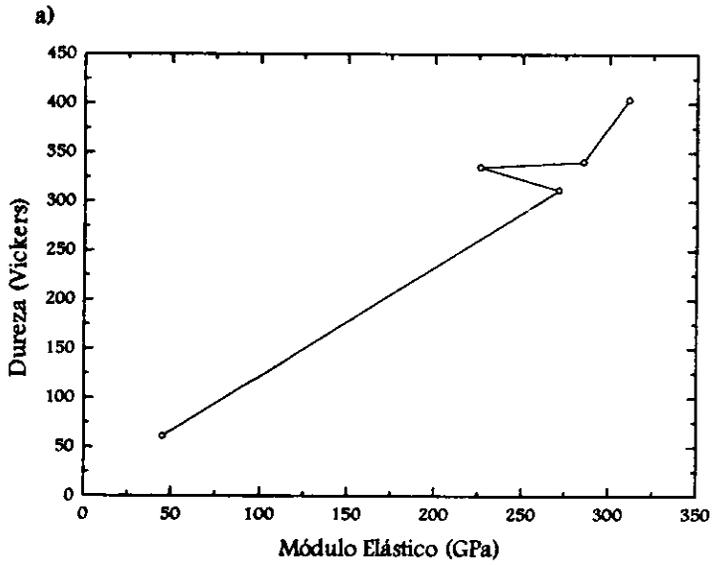


Figura 3.12. a) Dureza contra módulo elástico, b) módulo elástico contra % de nitrógeno en la mezcla de trabajo.

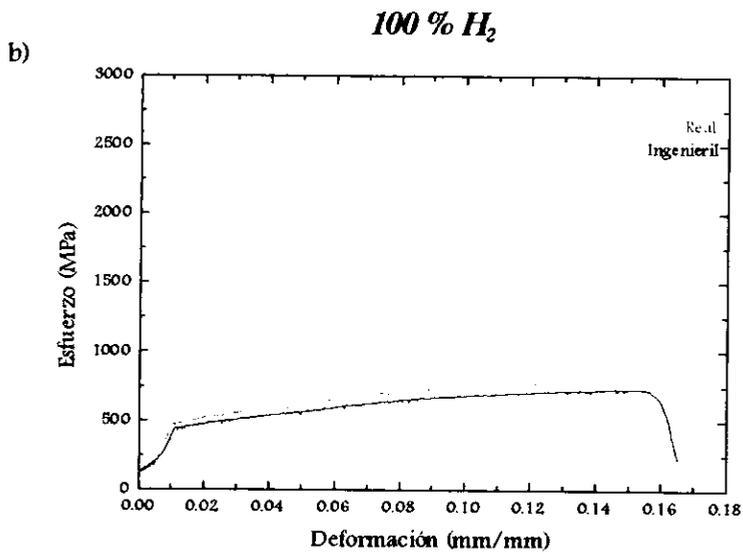
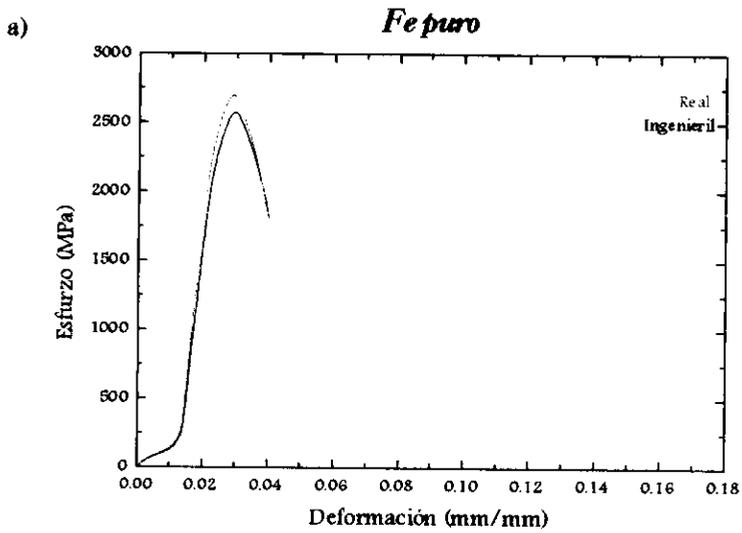


Figura 3.13 a) y b). Diagramas esfuerzo-deformación real e ingenieril.

- La figura 3.13 b) corresponde al diagrama esfuerzo-deformación real e ingenieril de la muestra que fue depositada bajo una atmósfera de trabajo de 100% H<sub>2</sub>. Debido a que fue la muestra menos dura no se necesitó de una gran fuerza para romperla, pero fue la que tuvo una deformación mucho más grande que las demás. Esta muestra experimentó una fractura dúctil sin punto de cedencia marcado en la gráfica ni en los datos del ensayo.
- La muestra que fue depositada con una mezcla de trabajo de 100 % N<sub>2</sub> demostró en todas las pruebas ser la mejor, el ensayo con esta probeta arrojó un diagrama clásico, en donde se marca la resistencia a la tensión, el punto donde la deformación al 2% (cedencia) y el punto de fractura. El módulo elástico, con un valor de 311 092 MPa es aproximadamente 33 % mayor al de la probeta de hierro puro. En esta gráfica, Fig. 3.13 c), se nota una pendiente muy pronunciada, no tiene mucha deformación plástica y el área bajo la curva, que corresponde a la tenacidad, es grande.
- En la figura 3.13 d), que corresponde a la muestra P2 tratada con una mezcla de depósito de 20 % N<sub>2</sub> / 80 % H<sub>2</sub>, se muestra un comportamiento muy parecido al anterior en la cual el módulo elástico decrece un poco y el punto de cedencia está muy cerca del punto máximo de esfuerzo. La deformación, tal vez no muy apreciable, es mayor a una carga menor.
- Para una mezcla de 15 % N<sub>2</sub> / 85 % H<sub>2</sub> como ya se indicó, se notó un comportamiento raro en las propiedades mecánicas de la muestra, Fig. 3.13 e), en la cual se observan marcadamente extraños los puntos de cedencia y ruptura.
- Para la probeta depositada con una mezcla de trabajo de 10 % N<sub>2</sub> / 90 % H<sub>2</sub> se observó una resistencia máxima de 1366 MPa con muy poca deformación debido al poco tiempo que soportó en el ensayo. Esta probeta, con una deformación plástica poco apreciable, se fracturó rápidamente. Se puede observar que la línea de fractura no cae intensamente como en los demás ensayos, Fig. 3.13 f).

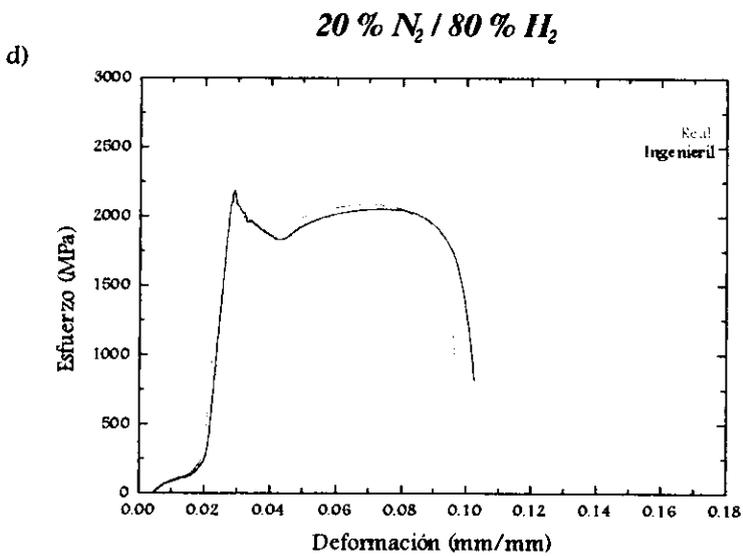
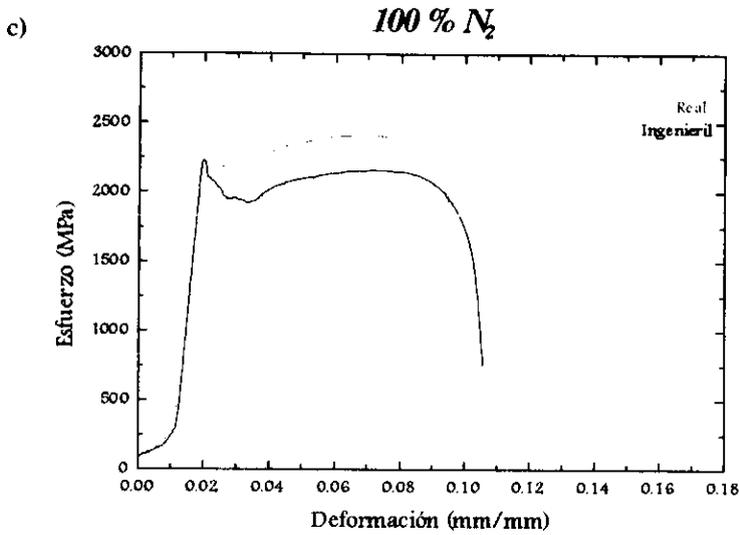


Figura 3.13 c) y d). Diagramas esfuerzo–deformación real e ingenieril.

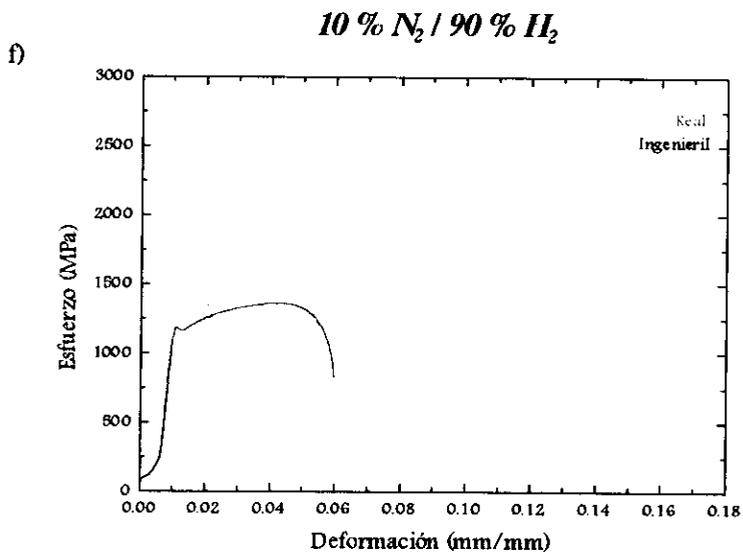
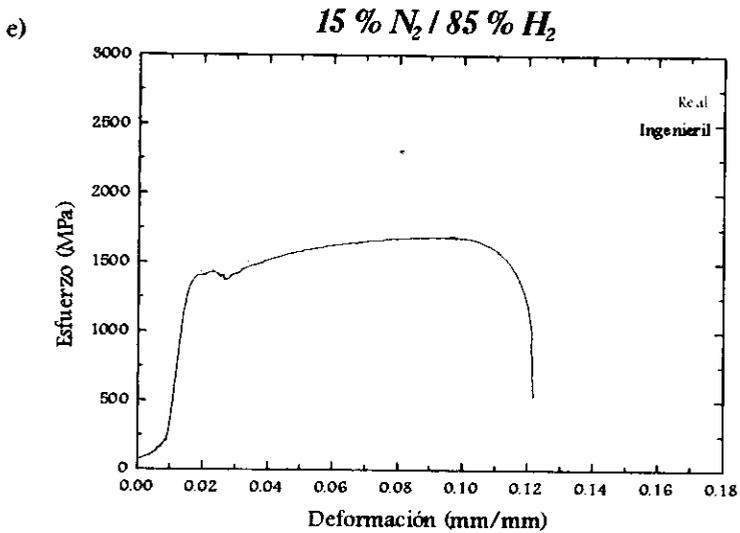


Figura 3.13 e) y f). Diagramas esfuerzo-deformación real e ingenieril.

Conclusiones

4

## *CAPÍTULO CUATRO*

### *CONCLUSIONES*

En este trabajo se estudiaron las propiedades de un conjunto de películas delgadas de nitruro de hierro preparadas mediante la técnica de plasma por microondas (ECR). Las características de las películas fueron analizadas en función de la atmósfera de trabajo utilizada durante su depósito; estas mezclas  $N_2/H_2$  fueron: 100% /0%, 10% /90%, 15% /85%, 20% /80% y 0% /100%, respectivamente. Las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras fueron: difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, microdureza y pruebas mecánicas de tensión.

Las muestras se prepararon a partir de barras de Fe (99.9% pureza), de 1/16" de diámetro. Para determinar las propiedades mecánicas bajo normas establecidas, además de una serie de muestras en forma de barra se prepararon probetas del mismo material, tomando en cuenta la norma ASTM para aceros.

Durante la nitruración se encontraron diversos factores que influyeron no sólo en la formación de las películas delgadas sino también en el comportamiento de éstas a lo largo de las distintas pruebas que se les aplicaron. Algunos de estos factores son: el tipo de pulido para la muestra, la colocación longitudinal de las muestras en el equipo de ECR, la mezcla de trabajo  $N_2/H_2$ , los parámetros del plasma como temperatura y densidad, la temperatura de trabajo y el tiempo de nitruración. Después de realizar una serie de experimentos con el equipo de ECR, se determinaron las condiciones de trabajo que se consideraron como óptimas, dejando únicamente como variable la mezcla de trabajo  $N_2/H_2$ .

Los resultados mostraron que las razones  $N_2/H_2$  en la atmósfera de trabajo afectan la incorporación de nitrógeno en el sustrato de hierro lo que modifica la estructura y las propiedades de las muestras.

Por difracción de rayos-X se identificaron las fases presentes tanto en las barras como en las probetas. Ya que para el 100% de  $H_2$  no hay nitruración, las características de estas muestras corresponden a las del Fe puro. Para los otros casos los resultados

indicaron que con un aumento de  $N_2$  en la mezcla de trabajo la fase cambia de  $Fe_3N$  (100% /0%  $N_2/H_2$ ) a  $Fe_4N$  (10% /90%  $N_2/H_2$ ), pasando por una mezcla de fases  $Fe_4N/Fe_3N$  (20% /80%, 15% /85%  $N_2/H_2$ ).

Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido indican que el tamaño de grano de las muestras se reduce con el aumento de la concentración de  $N_2$  en la atmósfera de trabajo, para el caso limite, 100% de  $N_2$ , se tiene un tamaño de grano de 50 nm.

El modelo de formación de la película  $Fe_xN$  que se presenta en este trabajo señala que el crecimiento de esta capa se debe a la fusión superficial del Fe a causa del bombardeo iónico del plasma sobre el sustrato provocándose una reacción del hierro fundido con el nitrógeno de la atmósfera de trabajo, Fig. 3.7, lográndose la nitruración mediante procesos de solidificación. Asimismo se determinó que el espesor de la película oscila entre 2.5 y 6  $\mu m$ .

Si bien los resultados indican que el hidrógeno en la atmósfera de trabajo produce un ambiente de activación para el nitrógeno, se encontró también que la presencia del hidrógeno reduce la dureza de la capa nitrurada.

Los resultados de microdureza señalan un incremento de dureza, hasta del 300% respecto a la del Fe puro, conforme el contenido de  $N_2$  aumenta en la mezcla de trabajo.

Por otro lado las pruebas de tensión indican que, para las muestras monofásicas, el aumento en el contenido de  $N_2$  provoca que las probetas sufran una deformación menor, i.e.  $\epsilon_R = 0.02024$  para  $Fe_3N$  hasta  $\epsilon_R = 0.05495$  para  $Fe_4N$ . El módulo elástico experimenta un aumento cuando el contenido de nitrógeno en la atmósfera de trabajo se aumenta, por lo tanto, la muestra elaborada con el 100% de  $N_2$  posee el mayor módulo elástico ( $E$ ) del conjunto de muestras analizado.

Las propiedades mecánicas se vieron mejoradas para las películas que fueron depositadas bajo una atmósfera que contenía  $N_2$ . En estos casos el módulo elástico fue mayor que para el hierro puro; por lo tanto el tratamiento de nitruración demuestra tener un importante efecto en las propiedades físicas y químicas de estos materiales. Las

propiedades de las películas estudiadas se presentan en la Tabla 4.1. Por otro lado, el hecho de que las barras y las probetas no hayan experimentado corrosión después del tratamiento nos indica que las muestras tienen un poder anticorrosivo.

Los resultados logrados en este trabajo nos permiten afirmar que mediante un control de las condiciones de nitruración en los materiales elaborados es posible mejorar notablemente sus características. El aumento en la dureza, hasta en un 300 %, y sus claras propiedades anticorrosivas señalan que estas películas delgadas pueden ser utilizadas para elaborar piezas mecánicas de alta dureza o bien como recubrimientos antiabrasivos o con características anticorrosivas.

Tabla 4.1. Propiedades observadas en las películas delgadas de nitruro de hierro.

a) 100 % nitrógeno

Propiedad observada	Temperatura		Unidades
	100°C	150°C	
Resistencia a la tensión ( $\sigma$ )	2229	2490	MPa
Resistencia a la ruptura	751.5	840	MPa
Resistencia a la cedencia	2142	2400	MPa
Deformación elástica ( $\epsilon$ )	0.02045	0.02024	mm/mm
Deformación plástica	0.1088	0.1032	mm/mm
Módulo elástico (E)	311 092		MPa
Dureza	404		HV
Tenacidad	4.633		Joules.
Ductilidad	10.88%	10.32%	---
Fases presentes	Fe <sub>3</sub> N		---
Estructura	Hexagonal		---

b) 80%H<sub>2</sub> — 20%N<sub>2</sub>

Propiedad observada	Temperatura		Unidades
	100°C	150°C	
Resistencia a la tensión ( $\sigma$ )	2188.75	2223.75	MPa
Resistencia a la ruptura	786.25	809	MPa
Resistencia a la cedencia	2092	2042.96	MPa
Deformación elástica ( $\epsilon$ )	0.03092	0.03044	mm/mm
Deformación plástica	0.1089	0.1033	mm/mm
Módulo elástico (E)	285 408		MPa
Dureza	340.7		HV
Tenacidad	4.3245		Joules.
Ductilidad	10.89%	10.33%	---
Fases presentes	Fe <sub>4</sub> N/Fe <sub>3</sub> N		---
Estructura	Cúbica/ hexagonal		---

Tabla 4.1 continuación

c) 85% $H_2$ — 15% $N_2$

Resistencia a la tensión ( $\sigma$ )	1690	1717.2	MPa
Resistencia a la ruptura	566.9	576	MPa
Resistencia a la cedencia	1370	1392.153	MPa
Deformación elástica ( $\epsilon$ )	0.09510	0.09083	mm/mm
Deformación plástica	0.1326	0.1245	mm/mm
Módulo elástico (E)	225 743		MPa
Dureza	335.1		HV
Tenacidad	3.697		Joules.
Ductilidad	13.26%	12.45%	---
Fases presentes	$Fe_4N/Fe_3N$		---
Estructura	Cúbica/ hexagonal		---

d) 90% $H_2$  — 10% $N_2$

Resistencia a la tensión ( $\sigma$ )	1366	1452.8	MPa
Resistencia a la ruptura	829.4	882	MPa
Resistencia a la cedencia	1173	1241.010	MPa
Deformación elástica ( $\epsilon$ )	0.05650	.05495	mm/mm
Deformación plástica	0.07815	0.07526	mm/mm
Módulo elástico (E)	271 214		MPa
Dureza	312		HV
Tenacidad	1.551		Joules.
Ductilidad	7.815%	7.526%	---
Fases presentes	$Fe_4N$		
Estructura	Cúbica		

# *Bibliografía*

## Bibliografía

1. T. Abgus. *Cast iron. Physical and engineering properties*. Segunda edición. Butterworths, 1976, pp. 34-36.
2. H. Rothery. *The structures of alloys of iron. An elementary introduction*. Hume-Rothery, 1966, pp. 1-6.
3. H. Amstead. *Procesos de manufactura versión si*. Segunda impresión. CIA. Editorial continental S.A. de C. V, 1985.
4. D. Fishlosck. *The new materials*. Ed. John Murray, 1967, pp. 1-7.
5. H. Freeman and company. *Materials*. A scientific American book, 1967, pp. 1-21.
6. National academy of sciences. *Materials and man's needs. Materials science and engineering*. Summary report of the committee on the survey of materials science and engineering, 1974, pp. 1-16.
7. O. Alvarez-Fregoso, J. A. Chávez-Carvayar, J. A. Juárez-Islas, E. Camps and J. L. García. *Surface & Coatings Technology*, 94-95 (1997) 255-260.
8. D. H. Mosca, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner and J. R. Baumvol. *Journal Applied Physics*, 67 (1990) 12.
9. D. Leaver and B. N. Chapman. *Thin films*. Ed. Wykeham. 1ª publicación, 1971, pp. 1-10, 23-26.
10. S. J. Bull, A. M. Jones and A. R. McCabe. *Surface & Coatings Technology*, 83 (1996) 257-26.
11. A. Molina García. *El plasma. Cuarto estado de la materia*. Ed. Mir, 1970, pp. 7-36.
12. E. Camps, O. Olea and C. Gutierrez-Tapia. *Review of Scientific Instruments*, 66 (1995) 5, American Institute of Physics.
13. K. Oda and T. Yoshio. *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 2557-2561.
14. Spalvins. *Ion nitriding*. Published by Asm international, 1987, pp. 1-9, 23-27.
15. H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Richard. *Surface & Coatings Technology*, 72 (1995) 103-111.
16. T. Ebisawa and R. Saikudo. *Surface & Coatings Technology*, 86-87 (1996) 622-627.
17. W. G. Might, G. W. Persil and J. Wulff. *Ciencia de los materiales. Vol. I Estructura*. Ed. Limusa. 1ª edición, 1991, pp. 53-103, 209-215.

18. E. H. Kraus, W. F. Hunt and L. S. Ransdell. *Mineralogía*. Quinta edición. Ed. McGraw-Hill, 1965, pp. 146-152.
19. W. G. Moffat and J. Wulff. *Ciencia de los materiales. Vol. III Propiedades mecánicas*. Ed. Limusa, 1991; pp. 13-31, 71-97.
20. A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. Ed. J. Wiley & sons, 1989, pp. 1-4, 115-187, 318-358.
21. K. Cheetham and P. Day. *Solid state chemistry techniques*. Clarendon press. Oxford, 1987, pp. 39-60.
22. E. Flint. *Principios de cristalografía*. Ed. Paz Moscú, 1966, pp. 175-183.
23. M. Kakudo. *X-ray diffraction by polymers*. Kodansha ltd, 1972, pp. 153-173.
24. L. E. Harold and P. K. Alexander. *X-ray diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Ed. Wiley & sons, 1974, pp. 272-280, 506-507.
25. B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley publishing company inc. Tercera impresión, 1956.
26. Taylor. *X-ray metallography*. Ed. J. Wiley & sons inc, 1961, pp. 164-169.
27. H. Sparrow and Cross. *The use of the scanning electron microscope*. Pergamon press, 1973, pp. 1-22.
28. G. Palacios de Borao. *Supermicroscopia electrónica*. Instituto de Microbiología General y Aplicada, 1950, pp. 19-34, 58-78.
29. Belk. *Electron microscopy and microanalysis of metals*. Elsevier publishing, 1968, pp. 1-22.
30. Goodhew & Humphreys. *Electron microscopy and analysis*. Ed. Taylor & Francis. 2ª edición, 1988, pp. 20-55.
31. R. Wenk. *Electron microscopy in mineralogy*. Ed. P. E. Chapness, 1976, pp. 18-25, 123-127.
32. Hpen, Goldstein and Joy. *Introduction to analytical electron microscopy*. Plenum press, 1979, pp. 1-10.
33. J. I. Goldstein. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Plenum press. Segunda edición, 1994, pp. 2-115.
34. Belk. *Electron microscopy and microanalysis of crystalline materials*. Applied science publishers ltd. London, 1979, pp. 1-20, 67-71.

35. Buseck, Cowley and Eyring. *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*. Oxford university press, 1988, pp. 3-13.
36. III Reunión Nacional de Difractometría. *Curso de difracción de electrones*. Asociación Mexicana de Microscopia. Morelia. Michoacán, México. 25-29 de noviembre de 1996.
37. M. I. Meny and R. Tixier. *Microanalysis scanning electron microscopy*. Les editions de physique, 1978, pp. 13-19.
38. G. Thomas. *Transmission electron microscopy of materials*. Ed. J. Wiley & sons, 1979, pp.
39. F. Oppolzer and Rehme. *Particle beam microanalysis. Fundamentals, methods and applications*. Ed. Vch, 1990, pp. 93-96.
40. J. A. Stroncio. *Scanning tunneling microscopy*. Academic press, inc, 1994, pp. 86-91, 357, 368.
41. D. Sarid. *Scanning force microscopy*. Oxford University press, 1994, pp. 183-185.
42. J. Cheni. *Scanning runneling microscopy*. Oxford University press, 1993, pp. 171-175, 313-330.
43. P. A. Thornton and Vito J. Colangelo. *Ciencia de materiales para Ingeniería*. Ed. Prentice-Hall hispanoamericana, 1987.
44. Tweeddale. *Propiedades mecánicas de los materiales*. Ed. Tecnos, 1970, pp. 18-21. 45-65, 82-85, 155-185.
45. L. Van Vlack. *Materiales para Ingeniería*. Ed. CECSA. 1ª Edición, 1980, pp. 24-28. 209-211.
46. C. N. Keyser. *Ciencia de materiales para ingeniería*. Ed. Limusa-Wiley, 1972, pp. 29-38.
47. L. H. Van Vlack. *Materials for engineering. Concepts and applications*. Addison-wesley publishing company, 1982, pp. 40-61.
48. D. R. Askeland. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. Grupo editorial Iberoamérica, 1985, pp. 97-105.
49. J. F. Schackelford. *Introduction to materials science for engineers*. Macmillan publishing company, 1985, pp. 1-20, 67-71.
50. Asm International. *Tensile testing*. Ed. Patricia Han, 1996, pp. 1-31.
51. J. H. Westbrook and H. Conrad. *The science of hardness testing and its research applications*. American Society for Metals, 1973, pp. 1-11.

52. W. D. Callister J.r. *Materials science and engineering*. third edition. Ed Willey, 1994, pp. 128-141.

53. V. John. *Testing of materials*. Ed. Macmillan. 2ª Edición, 1992, pp. 10-12.