



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“PELÍCULAS NANO-COMPUESTAS DE TaN CON BISMUTO Y ZrN CON BISMUTO POR
MAGNETRÓN SPUTTERING”**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
FIS. SAÚL HIDAR SÁNCHEZ ESPINOSA

TUTORA
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. HORACIO ESTRADA VAZQUEZ
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

México, D.F. SEPTIEMBRE 2014



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.

“No creo que existan palabras ni expresiones de agradecimiento para todo el amor, apoyo y confianza que me has brindado durante toda mi vida, sé que llegaré el momento en el que te mirare y te diré que todos mis sueños se han realizado, y en ese momento sabrás que tú me impulsaste a llegar tan lejos. Este es solo un paso más hacia el éxito al que me has preparado.”

Gracias mamá.

Agradecimientos:

Quiero agradecer a todos mis familiares, amigos y compañeros que durante estos 2 años de maestría estuvieron siempre conmigo ayudándome y apoyándome a culminar este paso tan importante en mi vida.

Quiero agradecer en especial a la Dra. Sandra por su apoyo y amistad durante todo este tiempo, a mi comité tutorial Dr Stephen Muhl y Dr. Horacio Estrada.

Al Dr. Omar Novelo por las imágenes de SEM/EDS, a la Dra. Phaedra Silva por las mediciones de Rayos X y al Dr. Giovanni Ramírez por las mediciones de dureza y CoF.

A CONACYT Por el apoyo económico para poder realizar este trabajo.

Gracias totales.

Índice:

1. 1.	Antecedentes.....	9
1. 2.	Nitruro de Tantalio.....	14
1. 3.	Nitruro de Zirconio.....	17
1. 4.	Bismuto.....	21
1. 5.	Objetivos.....	22
1.6.1	Objetivos generales.....	22
1.6.2	Objetivos específicos.....	23
2. 1.	Depósito.....	24
2.1.1	Películas delgadas.....	24
2.1.2	Sputtering.....	25
2.1.2.1	Sputtering reactivo.....	26
2.1.2.2	Magnetron sputtering.....	26
2. 2.	Formación y crecimiento de una película delgada.....	27
2.2.1	Tipos de crecimiento.....	30
Tridimensional.....		30
Laminar.....		30
Mixto.....		31
2.2.2	Teoría de límite de grano.....	31
2.2.3	Micro-estructura.....	32
3. 1.	Caracterización Estructural.....	33
3.1.1	Perfilometro.....	33
3.1.2	Difracción de Rayos X.....	35
3.1.3	Microscopio Electrónico de Barrido/Espectroscopia de dispersión de Rayos-X.....	36
3. 2.	Caracterización Mecánica y Tribológica.....	37
3.2.1	Nanoindentación.....	37
3.2.2	Pin on disk.....	41
4. 1.	Sistema de depósito.....	44
4. 2.	Sustratos.....	45
4.2.1	Limpieza del sustrato.....	45
4. 3.	Metodología.....	45

4.3.1 Depósito.....	46
5. 1. Estructura.....	48
5.1.1 Resultados de TaN+Bi.....	48
5.1.1.1 Perfilometria en silicios TaN+Bi.....	48
5.1.1.3 Esfuerzos residuales por método de Stoney TaN+Bi.	49
5.1.1.4 Resultados XRD en silicios TaN+Bi.....	49
5.1.1.5 SEM/EDS Para TaN+Bi.	51
5.1.1.6 Perfilometria aceros TaN+Bi.	55
5.1.1.7 Resultados XRD de aceros TaN+Bi.	55
5.1.2 Resultados ZrN.	57
5.1.2.1. Espesores silicio ZrN+Bi.....	58
5.1.2.2 Esfuerzos residuales ZrN+Bi.	59
5.1.2.3 Resultados XRD silicio ZrN+Bi.....	59
5.1.2.4 caracterización SEM/EDS caso ZrN+Bi.	61
5.1.2.6. Espesores de recubrimientos ZrN y ZrN+Bi en aceros.	64
5.1.2.6 Resultados XRD de sustratos de aceros ZrN+Bi.	65
6. 1. Resultados de dureza TaN+Bi y ZrN+Bi.	67
6. 2. Resultados de Pin on disk de TaN+Bi y ZrN+Bi.....	70
7. 1. Resultados estructurales.....	74
7. 2. Análisis tribológico.	77
Bibliografía.....	81

Introducción.

El objetivo del presente trabajo es formar recubrimientos duros (nitruro de tantalio y de circonio) con inclusiones de bismuto, de manera tal que dichas inclusiones no afecten demasiado la estructura y propiedades mecánicas de los nitruros. La finalidad de agregar el bismuto es reducir el coeficiente de fricción de las superficies, es decir, mejorar sus propiedades tribológicas. Sin embargo para lograr esto es importante primero encontrar las condiciones de depósito del material compuesto (nitruro + Bi) para lo cual se realizan depósitos bajo diferentes condiciones y se realiza la caracterización estructural y química de los recubrimientos, siendo esta primera etapa la que se trabajó durante el desarrollo de esta tesis.

La palabra tribología se deriva del término griego tribos, que se define como “rozamiento”, es por ello que la interpretación de la palabra puede ser “la ciencia del rozamiento”. La tribología se centra en el estudio de tres fenómenos 1) la fricción entre dos cuerpos en movimiento, 2) el desgaste como efecto natural de este fenómeno y 3) la lubricación como medio para evitar el desgaste. Su objetivo práctico es minimizar las dos principales desventajas de un contacto sólido-sólido: la fricción, por originar disipación de energía, y el desgaste, por implicar pérdida de material y rendimiento mecánico.

Los lubricantes forman capas delgadas de baja resistencia a esfuerzos de corte y pueden utilizarse en estado gaseoso, líquido o sólido. Estas capas se interponen entre las superficies de dos cuerpos sólidos, originando separación entre estos; lo que facilita el movimiento relativo entre las superficies y evita daños en ambas partes. Los lubricantes son un medio efectivo de controlar el desgaste y reducir la fricción.

Cuando dos cuerpos sólidos entran en contacto dinámico se origina una fuerza de fricción, la cual es la respuesta a la fuerza que causa el movimiento. Esta resistencia al movimiento relativo de dos cuerpos sólidos es proporcional a la fuerza que presiona las superficies entre sí, normal a ambas. La constante de

proporcionalidad entre la fuerza de fricción y la fuerza normal se denomina coeficiente de fricción (CoF).

Entre las aplicaciones que comprenden la fricción, hay un grupo (maquinado de materiales) que demanda el uso de materiales con las siguientes propiedades mecánicas y tribológicas: alta dureza, resistencia a la deformación plástica y al desgaste. Los aceros tienen una resistencia a la deformación considerable, pero no suficiente para no ser desgastados al estar en contacto con otras aleaciones o materiales de mayor dureza, por lo que aun los mejores aceros requieren mejoras en la superficie para cubrir algunas de las demandas industriales. Esta necesidad ha llevado al desarrollo de recubrimientos sobre aceros con propiedades de mayor dureza y resistencia al desgaste (1).

Los recubrimientos duros se desarrollan con base en diferentes materiales, como son los carburos y nitruros metálicos. Los nitruros, se componen de nitrógeno y otro elemento, generalmente metálico. Estos suelen tener alto punto de fusión además de ser inertes y conductores, en el presente trabajo en particular se optó por nitruro de tantalio (TaN) y nitruro de circonio (ZrN) debido a que ambos presentan altas durezas (20-30 GPa), pero en general los coeficientes de fricción de los nitruros son relativamente altos para aplicaciones tribológicas (0.5-0.9).

En la búsqueda de minimizar pérdidas energéticas y las consecuencias económicas de dichas pérdidas, surge la necesidad de desarrollar recubrimientos con propiedades tribológicas que otorguen alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción. De manera intrínseca hay pocos materiales que presentan esta combinación de propiedades, uno de los más exitosos han sido las películas de carbono tipo-diamante o también conocidas como cuasidiamante (DLC), para las cuales se han logrado una gran variedad de aplicaciones en la industria automotriz. Sin embargo, dichas películas presentan el inconveniente de contener altos esfuerzos residuales, lo que impide su crecimiento más allá de una micra de espesor. La búsqueda de nuevos materiales ha llevado al desarrollo de películas o recubrimientos nanocompuestos donde la matriz tenga las propiedades mecánicas necesarias para proveer una resistencia mecánica al desgaste y la segunda fase ayude a reducir el coeficiente de fricción. Esto puede hacerse utilizando materiales laminares, como el grafito o el disulfuro de molibdeno o metales suaves como plata

o cobre. El punto crítico es lograr la segregación adecuada de la segunda fase dentro de la matriz sin afectar demasiado la dureza de esta.

En el presente trabajo y basándonos en un trabajo similar realizado dentro del grupo Plasnamat (Propiedades tribológicas de películas de NBN-Bi) se propuso estudiar la adición de bismuto (metal suave y de estructura laminar) a una matriz cerámica de alta dureza (TaN y ZrN). El trabajo anterior se refiere a la adición de Bi en una matriz de nitruro de niobio, donde se logró obtener un decremento en el coeficiente de fricción de un 70% con apenas una reducción en la dureza de un 25%. Sin embargo, se identificó que la parte más compleja del proceso es lograr la segregación adecuada del Bi formando pequeñas partículas (de preferencia de tamaño nanométrico), lo que asegura que al hacer las pruebas mecánicas y tribológicas el recubrimiento mantiene su integridad como tal (2). Por otro lado, la meta de la presente tesis es determinar si los resultados logrados con el NbN son también aplicables a otros nitruros metálicos, de aquí que se seleccionaron dos nitruros TaN y ZrN haciendo énfasis primero en la formación de las películas compuestas a través de estudiar sus cambios estructurales.

Capítulo 1

Antecedentes y Objetivos

1. 1. Antecedentes.

El uso de recubrimientos duros en la industria abarca muchas aplicaciones, y durante los últimos años se han logrado avances importantes a nivel científico y tecnológico en esta área. La técnica de depósito por sputtering, ha sido extensivamente utilizada para este tipo de recubrimientos, teniendo cada día más aplicaciones, desde recubrimientos resistentes a la corrosión hasta recubrimientos decorativos. En particular, los recubrimientos duros cerámicos tales como TiN, TiAlN, TaN, ZrN y CrN, entre otros, poseen propiedades mecánicas y tribológicas que pueden mejorar el desempeño e incrementar la vida útil de las herramientas de corte (3). También existe la necesidad de encontrar recubrimientos que permitan que las herramientas de corte funcionen sin lubricación debido a que los lubricantes líquidos utilizados son contaminantes y costosos; es decir se requiere producir recubrimientos con propiedades de lubricantes sólidos o con bajo coeficiente de fricción.



Figura 1. Herramientas de corte con recubrimiento

Existe un cierto número de artículos acerca de recubrimientos duros que se han publicado. Las películas monolíticas de nitruros/carburos de metales de transición y óxidos dominan la literatura, pero en años recientes la atención se ha enfocado en pasar de películas monolíticas a películas dúplex, con gradientes funcionales,

multicapas y/o películas con arquitecturas nano-compuestas para mejorar en conjunto la fricción y la respuesta al desgaste, o bien algunas otras funcionalidades deseadas.

La arquitectura de multicapas incrementa la dureza de la película y tiene aplicaciones comerciales, especialmente en la industria de las herramientas. Sin embargo, puede ser difícil de aplicar con un espesor uniforme en componentes tridimensionales así como en superficies rugosas. Si las capas no tienen la periodicidad correcta, el efecto de superred se pierde; este proceso es el responsable de la super-dureza. Otra tecnología relativamente nueva son las películas nanocompuestas las cuales consisten de una fase nanométrica dentro de una matriz de composición diferentes, estas ofrecen las mismas ventajas que las multicapas (además de otros beneficios) y sus propiedades no son dependientes críticamente del espesor o la geometría del sustrato.

Las multicapas o superredes logran un endurecimiento de los recubrimientos ya que se restringe la multiplicación y movilidad de las dislocaciones en las proximidades de las interfases entre las multicapas. De forma similar, con las películas nanocompuestas o nanocompositos también se puede obtener súper dureza. Estos nanocompositos tienen granos cristalinos de entre 3 y 10 nm embebidos en una matriz amorfa extremadamente delgada donde los granos están separados entre 1 y 3 nm por la matriz amorfa. Este diseño conduce a películas ultra duras (dureza por encima de 100 GPa) reportado por Veprek y coautores (4) (5). La fase nanocristalina puede ser seleccionada de entre nitruros, carburos, boruros y óxidos, mientras que la fase amorfa puede incluir metales o enlaces covalentes como en el carbono amorfo (DLC, diamond like carbon) o nitruro de silicio. Estos reportes sugieren que los nanocristales deberían tener una fuerte interacción con la fase de la matriz para dar súper dureza.

Existen muchos otros sistemas diferentes de granos nanocristalinos/matriz amorfa, que exhiben súper dureza incluyendo: TiN/a-Si₃N₄ (6), W₂N/a-Si₃N₄ (7), VN/a-Si₃N₄ (7), TiN/c-BN (7), TiN/a-(TiB₂+TiB+B₂O₃),TiN/TiB₂ (8), TiC/TiB₂ (9), TiN/Ni (10), ZrN/Cu (11), ZrN/Y (12), TiAlN/AlN (13), CrN/Ni (14), Mo₂C/a-(Carbon+Mo₂N) (15), TiC/DLC (16) y WC/DLC (17).

Entre los sistemas de matriz de carbono, solo los recubrimientos DLC libres de hidrogeno fueron más duros que 30-40 GPa (16) (17), aproximándose a los compositos con matriz cerámica (60-100 GPa) (18).

La propuesta de Veprek para diseñar un material superduro basado en una estructura de nanocompositos (nitruros metálicos en matriz amorfa) está basada en evitar todos los mecanismos que inducen las fallas en los materiales cristalinos y amorfos, básicamente la multiplicación y movimiento de las dislocaciones y el crecimiento de micro-grietas, respectivamente. Esto puede lograrse cumpliendo los siguientes requisitos:

1. Tamaño nanométrico de los cristales (<10nm), ya que de esta forma no se pueden multiplicar y propagar las dislocaciones y en algunos casos, dichos nanocristales están libres de dislocaciones.
2. Fronteras de grano formadas por una capa delgada de material amorfo, ya que las dislocaciones, aún en caso de formarse dentro del nanocristal bajo la acción de un esfuerzo aplicado, no logran propagarse a través del material amorfo.

Debido a que en los tamaños de grano nanométricos no hay formación de dislocaciones, la resistencia mecánica de los materiales nanométricos se estudia en términos de los modelos de fractura frágil, en los que la fractura ocurre a esfuerzos menores que la energía teórica de cohesión debido a la concentración de esfuerzos en los defectos intrínsecos de los materiales. La propagación de estos defectos o grietas ocurre cuando la energía de deformación plástica adsorbida es al menos igual a la energía requerida para crear una nueva superficie de la grieta, esto se describe por la ecuación de Griffith que nos da el esfuerzo σ requerido para la propagación de grietas, es decir para la creación de una nueva área (19):

$$\sigma = \left(\frac{4E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

Donde E es el modulo elástico, γ_s es la energía de creación de la nueva área y a es el radio inicial de grieta. Esta ecuación indica que toda la energía del proceso de fractura se consume creando nuevas superficies ($G = 2\gamma_s$) sin plasticidad. Al aplicar esta ecuación al modelo de materiales nanocompuestos de Veprek; nanocristales

cerámicos rodeados de una matriz covalentemente enlazada, a es igual al diámetro promedio de los granos (20) y γ_s es la energía superficial de la interfase grano/matriz. Esta ecuación sugiere que la fuerza para deformar al material y por lo tanto la dureza se incrementa al incrementar el módulo elástico y la energía superficial de las fases combinadas, y/o disminuyendo el tamaño de grano. De aquí la propuesta de trabajar con materiales de alto módulo elástico y con tamaños de grano nanométrico, esto funciona bien en materiales monolíticos obteniéndose un máximo en la dureza para tamaños de grano entre 3-10 nm. Pero por debajo de estos valores el efecto de superdureza desaparece debido a los límites de grano, los granos se vuelven indistinguibles y la estabilidad de la fase nanocristalina se reduce considerablemente, este fenómeno es conocido y se encuentra ampliamente documentado como el efecto Hall-Petch inverso (21). La propuesta hecha por Veprek y que ha permitido maximizar aún más las durezas es aumentar las tensiones interfaciales formando el material compuesto con granos nanocristalino rodeados por una fase de material covalentemente enlazado o las matrices amorfas basadas en SiNx o CNx.

Sin embargo, también se ha demostrado que los nanocompositos con matrices metálicas también pueden inducir un incremento en la dureza. Irie (22) y Musil (11) han reportado recientemente que los nanocompositos compuestos de granos de nitruros duros y matrices de metales suaves muestran un incremento en la dureza, la cual relacionan a la nano estructura del recubrimiento. Aunque en una revisión reciente, Veprek cuestiona algunos de estos reportes y sugiere que la tensión residual es la responsable del aparente incremento en la dureza y no la nanoestructura (18).

En los nanocompositos de matriz metálica se considera que además del efecto de confinamiento de las dislocaciones en el nanocristal cerámico, la matriz metálica que no es necesariamente de 1- 3 nm de grosor puede contribuir a los procesos de deformación mecánica. Sin embargo, en los materiales metálicos la energía adsorbida durante la fractura es mucho mayor que $2\gamma_s$ debido al deslizamiento de dislocaciones en la zona plástica alrededor de la punta de la grieta. En este caso se propone que considerar al modelo de Griffith-Orowan (23) para describir el esfuerzo crítico de los nanocompositos metal/cerámico, el cual considera que los

metales pueden sufrir cierta deformación plástica antes de fracturarse como se describe en la ecuación.

$$\sigma = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi(1-\nu^2)a} \right)^{1/2} \sim \left(\frac{E\gamma_p}{(1-\nu^2)a} \right) \quad (1.2)$$

Donde γ_p es el trabajo de deformación plástica, E es el módulo elástico del metal y a el tamaño de grano cristalino del metal. Es decir, lo que se propone es que la disminución en el módulo elástico es compensada por el efecto de mayor resistencia a la fractura introducido por la deformación plástica del metal. Por otro lado, el efecto de las dislocaciones en la matriz metálica cuyas dimensiones pueden ser mayores que en el caso de los cerámicos se puede estudiar con un modelo simple de dislocaciones. Por ejemplo la dimensión crítica D para una fuente de dislocación tipo Frank-Read es (19).

$$D = Gb\tau^{-1} \quad (1.3)$$

Donde G es el módulo de rigidez, el cual puede aproximarse con la expresión para el módulo de Young y la razón de Poisson por $G = E(2 + 2\nu)^{-1}$, b es el vector de Burgers, y τ el esfuerzo cortante. Para un esfuerzo cortante de 1 GPa, el tamaño crítico de la operación de la fuente Frank-Read es de 7.4nm para una matriz de Cobre (E=110 GPa, $\nu= 0.34$, $b=0.181\text{nm}$) y 14.1 para una matriz de Níquel (E=210 GPa, $\nu= 0.31$, $b=0.176\text{nm}$). Es decir, si las dimensiones de la matriz son inferiores a estos diámetros críticos, tampoco habría propagación de dislocaciones, lo que permitiría un endurecimiento del nanocomposito de matriz metálica similar a aquellos compositos de matrices cerámicas (11).

Los desarrollos más recientes están enfocados en el estudio de recubrimientos basados en nano-compuestos para lograr un mayor aumento en dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y bajo coeficiente de fricción. Este tipo de recubrimientos son normalmente categorizados como nc-MeN/metal-suave (nc: nano-cristalino; MeN: Nitruro metalico) películas nano-compuestas. Como se mencionó anteriormente la fase de nitruro puede ser TiN, ZrN, TaN u otro nitruro metálico (MeN) duros y el metal suave puede ser Cu, Ag, Ni.. etc. Uno de los requerimientos para formar estos recubrimientos nano-compuestos nc-MeN/metal-suave, es la inmiscibilidad entre el MeN y las fases del metal. En la

tabla 1 se presenta un resumen de los últimos trabajos publicados al respecto (24), la cual muestra además la funcionalidad que se busca obtener.

	Nitride	Soft metals	Applications	Year of publication
1	CrN	Ag	High temp. lubrication	2005
2	TiN	Ag, Cu, Ni	Self-lubricating, antibacterial	2003 2009 2011
3	MoN	Ag, Cu	Low to high temp. lubrication (replacing DLC)	2006
4	ZrN	Cu, Ag	Self-lubricating, antibacterial	2000, 2006
5	VN	Ag	Low to high temp. lubrication	2010
6	CrAlN	Ag	Low to high temp. lubrication	2007
7	CrSiN	Ag	Self-lubricating	2010
8	YSZ + Mo	Ag	Low to high temp. lubrication (Aerospace)	2006
9	YSZ + Mo + TiN	Ag	Adaptive (Aerospace)	2007
10	CrN + CrN (cap layer)	Ag	Adaptive (Aerospace)	2010
11	TaN	Ag, Cu, Ag + Cu	Low friction & antibacterial	2005, 2013
12	NbN	Ag	High temperature lubrication	2012, 2013

Tabla 1. Lista de recubrimientos realizados sobre nano-compuestos inmiscibles (24).

A continuación se presentan con mayor detalle los trabajos relacionados con los nitruros de estudio en esta tesis.

1. 2. Nitruro de Tantalio.

El nitruro de tantalio (TaN) es extensamente utilizado para producir recubrimientos duros, recubrimientos resistentes al desgaste, así como recubrimientos resistentes. Este posee un punto de fusión a los 3090°C.



Figura 1.1. Blanco de nitruro de Tantalio (TaN)

Se ha encontrado que recubrimientos nano-compuestos de Nitruro de tantalio con inclusión de otro metal poseen propiedades magnéticas, mecánicas, ópticas y eléctricas únicas. C.C Tseng y colaboradores (25) investigaron el comportamiento de recubrimientos de TaN con Ag depositados por co-sputtering reactivo y un método post-depósito de tratamiento térmico (RTA), reportaron que los recubrimientos sin el tratamiento (RTA) no presentan una fase de Ag detectable por XRD, indicando que los átomos de Ag se encuentran atrapados en la estructura de TaN. Por otro lado, los recubrimientos con tratamiento (RTA) a diferentes temperaturas presentan la fase de Ag, asimismo indican que a mayor temperatura aplicada, la intensidad en los picos de Ag aumenta mostrando un crecimiento en las partículas (25) figura 1.1.2.

El mismo autor reporta que la inclusión de Ag causa cierto impacto en la microestructura de la matriz de TaN. También que el tamaño de grano de TaN (puro) a comparación de TaN-Ag(10.1%at) disminuye de 7.3 a 5.4 nm, asimismo indica que la mayor dureza obtenida se da cuando se tiene menos porcentaje de Ag (grafica 1.1). Estudios previos (26) muestran que el aumento en porcentaje de Ag en el recubrimiento disminuye el tamaño de TaN e incluso interrumpe el crecimiento de estructura columnar del nitruro (25).

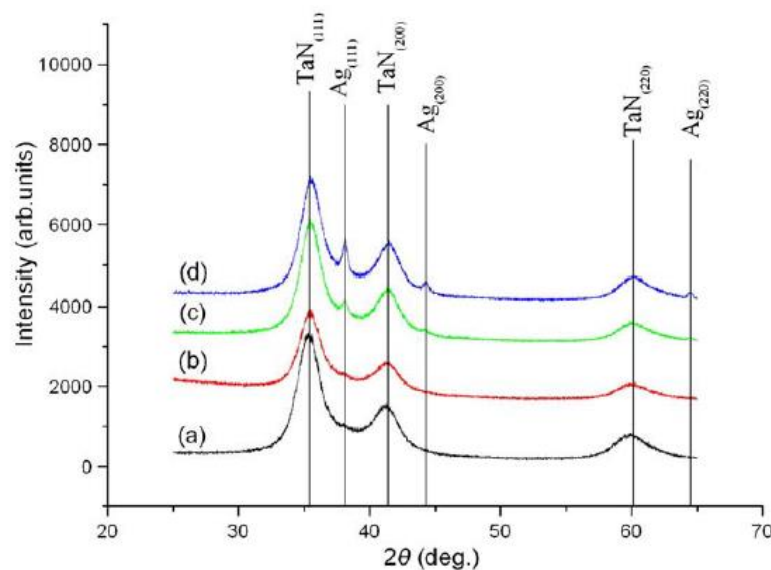
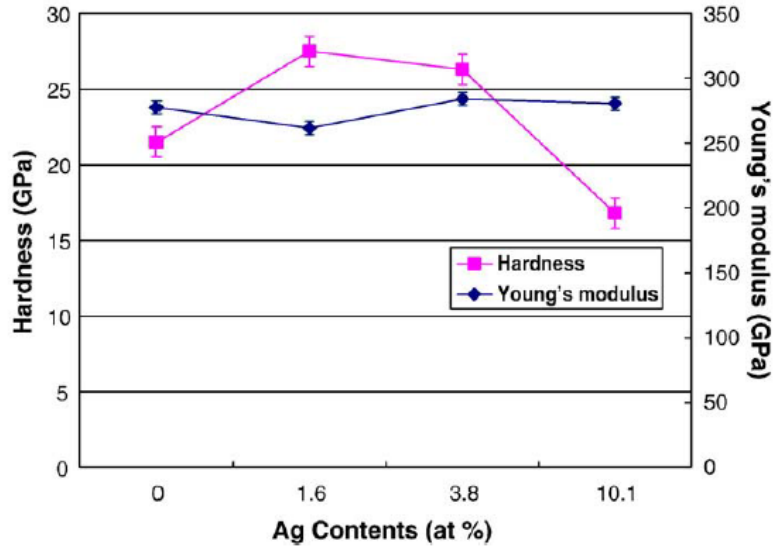


Figura 1.1.2. XRD de recubrimientos TaN-Ag(10.1 %at) con tratamiento (RTA) a diferentes temperaturas: (a) sin RTA, (b)350°C, (c)400°C, (d)450°C (25)



Grafica 1.1. Dureza y módulo de Young de recubrimientos TaN-Ag, en función de contenido de Ag (RTA de 350°C por 8 min) (25).

J.H. Hsieh y colaboradores realizaron pruebas al mismo tiempo con la composición TaN-Cu, reportando que el análisis XRD no detecta la fase de Cu sin un tratamiento (RTA) (27) (figura 1.1.3), al igual que el caso TaN-Ag. J.H Hsieh reporta que la dureza de sus recubrimientos se ve afectada a causa del porcentaje de Cu, teniendo que con 1.4%at la dureza incrementa de 25.7 GPa a 28 GPa, sin embargo con un porcentaje de 2.2%at la dureza decrece hasta 22.3 GPa tabla 1.1. Lo cual prueba lo dicho por Zeman y colaboradores (28), quien propone que los recubrimientos nano-compuestos con un metal suave como segunda fase puede tener un incremento significativo en la dureza siempre y cuando (i) se tenga bajo contenido del metal suave y (ii) una matriz fuertemente orientada con una densa estructura columnar. J.H Hsieh realizó pruebas de coeficiente de fricción, indicando que el recubrimiento con mayor contenido de Cu (11 %at) posee el menor coeficiente de fricción, sin embargo esta muestra tiene una dureza de apenas 16.1 GPa (24).

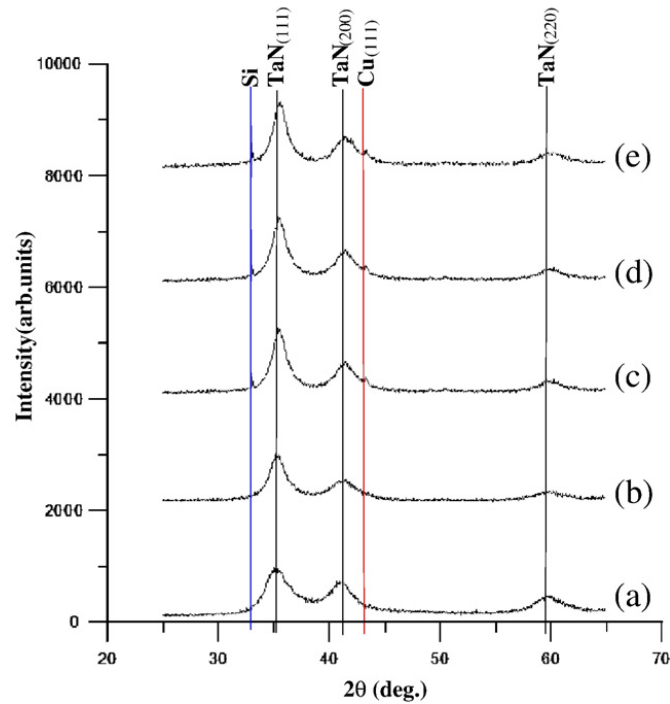


Figura 1.1.3 XRD recubrimientos TaN y TaN-Cu(11 %at) a diferentes tiempos de RTA: (a)TaN, (b)TaN-Cu, (c)TaN-Cu RTA(2min), (d)TaN-Cu RTA(4min) y (e)TaN-Cu RTA(8min) (27).

Sample	Power of Cu target (W)	RTA time (min)	Cu concentration (%)	Hardness (GPa)
1	0	4	0	21
2	20	4	1.38	28
3	23	0	2.2	20.5
4	23	2	2.2	23
5	23	4	2.2	27.2
6	23	8	2.2	22.3
7	27	4	4.8	18.3
8	25	4	11	16.1

Tabla 1.1 Condiciones de depósito, RTA y dureza obtenida (28).

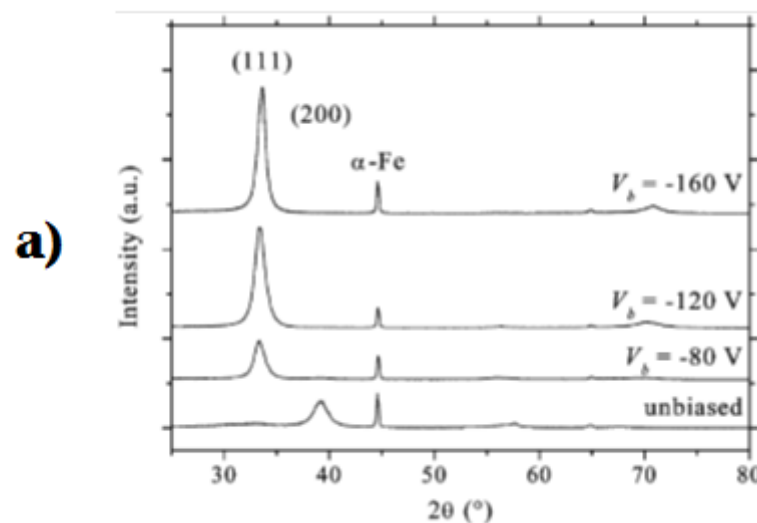
1. 3. Nitruro de Zirconio.

Nitruro de Zirconio (ZrN) es usado comúnmente para recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos para herramientas y elementos de máquinas de corte. Posee una estructura cúbica CF8 y un punto de fusión a los 2980 °C. ZrN es usado como un constituyente en recubrimientos de nitruros en multi-compuestos y multi-capas, debido a su mejor desempeño que los recubrimientos tradicionales de TiN en aplicaciones tribológicas.



Figura 1.3. Recubrimiento de nitruro de Zirconio sobre silicio hecho para este trabajo.

La estructura y propiedades de los recubrimientos de ZrN preparados por magnetron sputtering reactivo y otras técnicas de depósito por PVD han sido reportadas por J.V. Ramana y colaboradores (29), argumentando que recubrimientos de ZrN con menor presión de Nitrógeno durante el depósito poseen mayor tasa de depósito y dureza. De igual manera D. Pilloud y colaboradores reportan que la mayor dureza obtenida en recubrimientos de ZrN la encuentran cuando estos tienen una orientación preferencial hacia el plano (111) utilizando un sistema de polarización de voltaje, como se muestra en la (figura b). (30) (Figura 1.2).



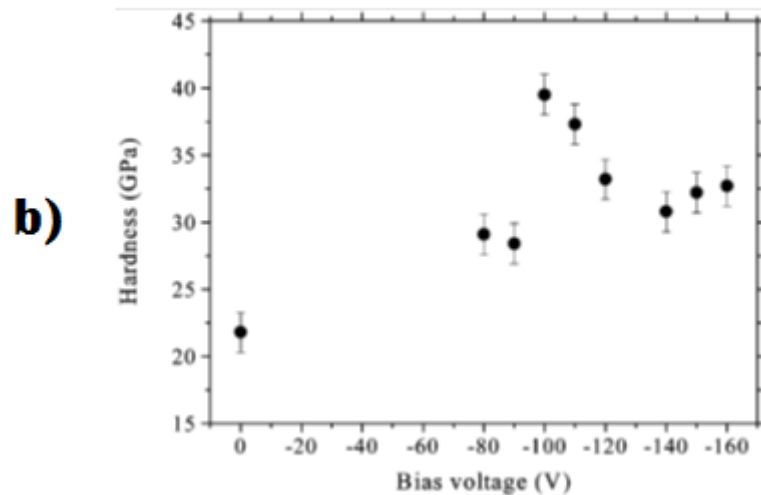
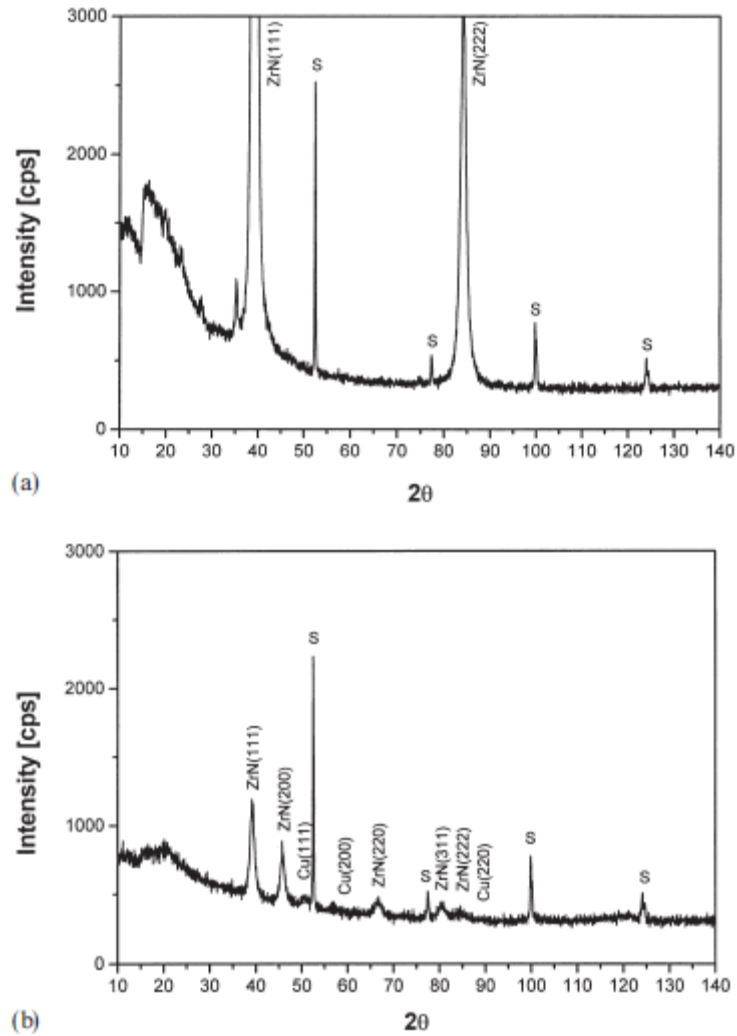


Figura 1.2. XRD y dureza de películas de ZrN con variación de polarización de voltaje (30).

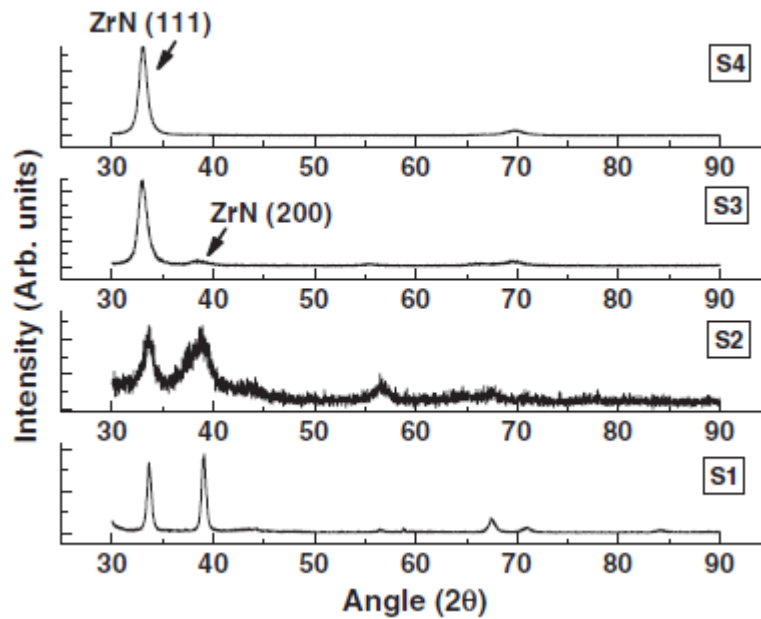
Recubrimientos nano-compuestos con una matriz de ZrN y un metal suave (Cu) han sido reportados por Musil y colaboradores (11), destacando un cambio de dureza en el recubrimiento al utilizar un sistema de polarización de voltaje en el sustrato, indican un aumento en la dureza del recubrimiento al incorporar el metal suave (Cu), sin embargo al igual que lo reportado para el TaN-Cu, la dureza del material se ve afectada cuando se incrementa el porcentaje de metal suave (Cu) en el recubrimiento (11) (figura 1.2.1).



	i_s [mA/cm ²]	Zr [wt.%]	Cu [wt.%]	N [wt.%]	H[GPa]
(b)	0.71	75.7	13.8	10.5	32
(a)	1	88.9	1.2	9.9	54

Figura 1.2.1. XRD, composición elemental y dureza de películas de ZrN-Cu (11)

S.M. Aouadi y colaboradores (31), realizaron estudios similares a los de Musil, utilizando un sistema de polarización de voltaje (vías) en recubrimientos nanocompuestos de ZrN-Ag. Sus resultados son similares a los de Musil, indicando que al aumentar el voltaje (-70 a -160 v) el porcentaje de Ag en el recubrimiento disminuye y esto lleva a un aumento en la dureza del material (figura 1.2.2.)



Sample	Power to silver target (W)	Substrate temperature (°C)	Substrate voltage (V)	Ag content from XPS (%)	Grain size (nm)
S1	0	R.T.	-70	0	25±2
S2	3	R.T.	-70	12±1	8±2
S3	3	R.T.	-160	6±1	14±2
S4	3	R.T.	-190	5±1	16±2

Sample	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)	H^3/E^2 (GPa)
S1	23±3	375±15	0.087
S2	32±2	250±10	0.520
S3	36±3	280±10	0.600
S4	36±3	330±12	0.430

Figura 1.2.2. XRD, condiciones de depósito y propiedades mecánicas de películas nano-compuesta de ZrN-Ag (31)

1. 4. Bismuto.

El Bismuto es un metal perteneciente al quinto grupo principal de la tabla periódica de los elementos químicos, donde se encuentra el nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto. El bismuto cuenta con una estructura cristalina de tipo Rombohedral, ($\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ C), como se ilustra en la (figura 1.5).

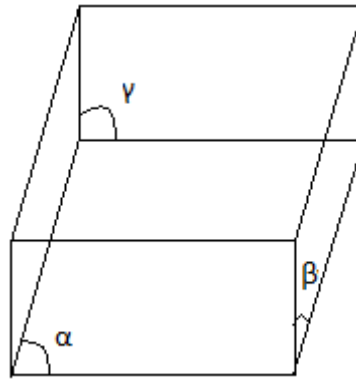


Figura 1.5. Celda unidad Rombohedral.

El Bi se funde a 271°C y su punto de ebullición es a 1560°C . Al solidificarse sufre una expansión de un 3.32% lo que lo hace apropiado para aleaciones que se emplean en fabricación de objetos a altas temperaturas. Su conductividad térmica es una de las más bajas de todos los metales, siendo superado solo por el mercurio, mientras que su conductividad eléctrica es mayor en estado sólido que en estado líquido; además posee una baja densidad de electrones libres.

De las propiedades interesantes cabe mencionar la que comparte con el agua, que cuando se solidifica en lugar de contraerse como otros materiales este se expande; esto junto con el hecho de ser el metal más diamagnético, da lugar a muchas aplicaciones en el campo electrónico.

Además Bismuto es un metal suave ($\sim 0.16\text{-}0.18\text{ GPa}$) y posee una estructura lamelar, al igual que el grafito y MoS_2 que son utilizados comúnmente como lubricantes. Este tipo de estructura facilita el deslizamiento entre planos. Si estos son capaces de deslizarse unos sobre otros a una tensión cortante baja, entonces el sólido se convierte en un material auto-lubricante.

1. 5. Objetivos.

1.6.1 Objetivos generales.

Producir y caracterizar recubrimientos nano-compuestos de TaN con Bi y ZrN con Bi, por la técnica de magnetron sputtering reactivo.

1.6.2 Objetivos específicos.

- Establecer las condiciones de depósito para producir recubrimientos nano-compuestos de TaN con Bi y ZrN con Bi por medio de magnetrón sputtering reactivo con la capacidad de variar el porcentaje de Bismuto en el recubrimiento.
- Caracterizar estructuralmente mediante Perfilometría, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido, así como análisis químico por medio de espectrometría de dispersión de rayos-X.
- Depositar recubrimientos nano-compuestos sobre aceros.
- Realizar pruebas tribológicas para determinar dureza y coeficiente de fricción de las muestras depositadas sobre aceros.

Capítulo 2

Materiales

2. 1. Depósito

2.1.1 Películas delgadas.

Una película delgada es una estructura sólida extendida en superficie, con un espesor no mayor a $1\mu\text{m}$. Generalmente, esta se crece sobre la superficie de algún material en bulto, al cual se le denomina sustrato. Las películas delgadas se pueden obtener por distintos métodos, como los de evaporación física (PVD, siglas en inglés physical vapor deposition) o los de evaporación química (CVD, chemical vapor deposition), como se indica en la (figura 2.1).

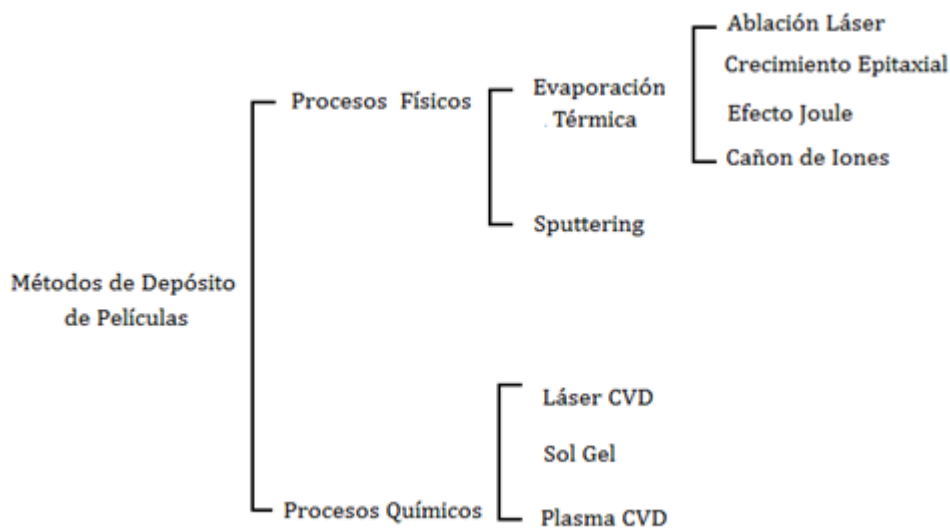


Figura 2.1. Métodos de depósito (PVD) y (CVD).

En este trabajo, el método utilizado fue PVD, con especial énfasis en la técnica de Magnetron Sputtering reactivo, por lo que en un capítulo adelante se hablara en detalle del tema.

En general cualquier proceso de crecimiento de película delgada involucra tres pasos fundamentales*:

1. Generación o producción de las especies; átomos o moléculas
2. Transporte de dichas especies hacia el sustrato.
3. Condensación de las especies sobre el sustrato.

A continuación se describen cada uno de estos procesos, haciendo énfasis en los conceptos relevantes para el presente trabajo.

2.1.2 Sputtering.

El sputtering, también llamado espurreo o pulverización catódica es una de las técnicas de PVD en la que se arrancan átomos neutros de un material-blanco mediante el bombardeo de éste por iones altamente energéticos. El proceso de sputtering o erosión del blanco se produce principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material debido a colisiones. Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia adentro en el sólido, colisiones posteriores entre los átomos dan como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ión incidente es el rendimiento del sputtering (“sputter yield”) que es una medida importante de la eficiencia del proceso.

Dicho proceso se realiza dentro de una cámara de vacío, a una cierta presión de trabajo; en ésta, se agrega un gas de trabajo, regularmente Argón, el cual es un gas inerte y muy masivo, lo que ayuda al desprendimiento de los átomos del blanco.

El blanco (cátodo), aislado de la cámara (ánodo) se somete a una diferencia de potencial que acelera los electrones y da inicio a un proceso de colisión entre los átomos neutros del gas y los electrones, lo que da lugar a la ionización de los átomos del gas generando un plasma (figura 2.2). Éste plasma se compone de iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente. Los iones positivos del plasma bombardean al blanco arrancando átomos neutros que serán condensados sobre el sustrato.

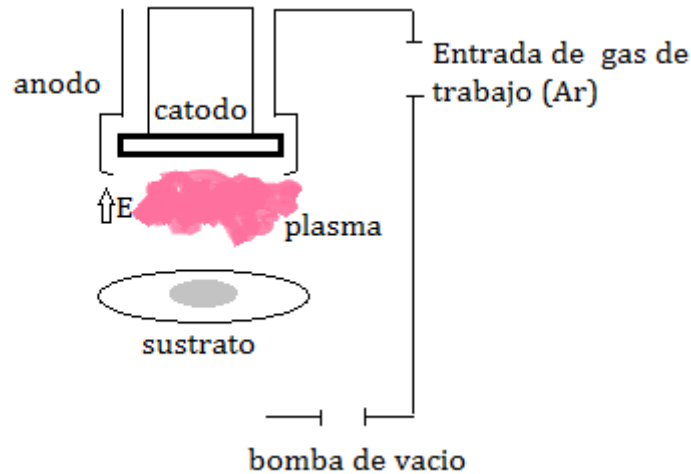


Figura 2.2. Proceso de sputtering.

2.1.2.1 Sputtering reactivo.

El sputtering reactivo se realiza en la presencia de un gas no inerte (ej. O_2 , N_2). Cuando hay presencia del gas reactivo ionizado, se produce la reacción del material depositado sobre el sustrato obteniendo así el compuesto buscado; la composición y propiedades dependen de la cantidad del gas reactivo en la cámara.

2.1.2.2 Magnetron sputtering.

Para aumentar la eficiencia del proceso de sputtering se agrega al sistema un arreglo de imanes (figura 2.3), el cual se denomina magnetron, en donde el arreglo de imanes produce un campo magnético, cuyas líneas de campo van de un anillo externo al centro del blanco, mejorando la eficiencia del proceso de erosión.

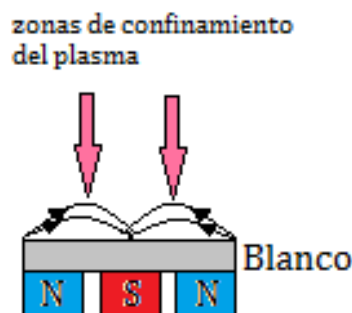


Figura 2.3. Configuración de un magnetron.

Los electrones presentes en el sistema experimentan una aceleración en dirección del campo eléctrico al que están expuestos, pero al existir campos magnéticos, se producirá un efecto de cambio de trayectoria de los electrones, los cuales

describen una trayectoria helicoidal alrededor de las líneas de campo magnético debido a la fuerza de Lorentz. El movimiento helicoidal de los electrones les otorga una trayectoria mayor antes de ser atraídos a la superficie, lo que aumenta la probabilidad de colisionar e ionizar los átomos del gas, lo que ayuda a formar un plasma con mayor densidad de iones a presiones bajas (figura 2.4) (32).



Figura 2.4. Plasma confinado por un magnetrón.

Las fuentes de potencia que se utilizan para producir la descarga del sistema de sputtering con magnetrón pueden ser DC, RF y PMF (Pulsada de media frecuencia). La fuente DC es ideal para blancos metálicos. La fuente RF generalmente trabaja entre 5 y 30 MHz, siendo 13.56 MHz la frecuencia más común en las fuentes comerciales, la ventaja de trabajar con fuentes RF es que el blanco no necesariamente tiene que ser metálico y conducir la corriente.

2. 2. Formación y crecimiento de una película delgada.

En general para poder crecer una película delgada por métodos físicos (PVD), se parte de tener un material sólido, el cual se vaporiza por algún método físico, como puede ser la sublimación, ablación o erosión a nivel atómico por bombardeo iónico. Una vez formado el vapor del material, los átomos evaporados son condensados sobre la superficie del sustrato, en este lapso de tiempo en el que se lleva a cabo la formación de la película, ocurren ciertos fenómenos físicos de transporte así como de superficie.

Se ha observado durante el crecimiento de una película por evaporación, que esta pasa por varias etapas de formación antes de ser una película homogénea (33).

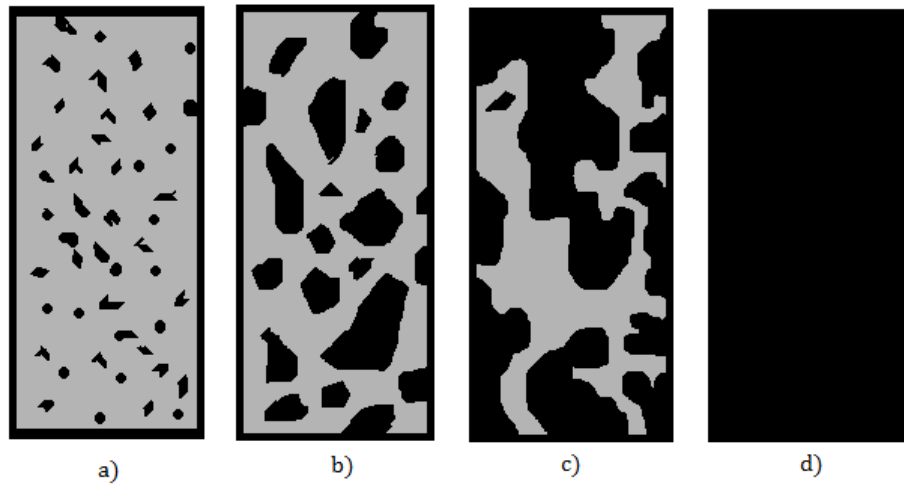


Figura 2.5. Etapas de formación de una película por deposición física, donde las zonas oscuras corresponden al material depositado.

En la (figura 2.5) se puede observar el proceso esquemático de crecimiento de las películas. Donde se puede decir que la formación de una película delgada toma lugar por un proceso de nucleación y crecimiento, cuyos detalles se describen a continuación.

1. Las especies se impactan con el sustrato perdiendo su componente de velocidad normal al sustrato (siempre que la energía incidente no sea muy alta) y son físicamente adsorbidas en la superficie del sustrato, (figura a).
2. Las especies adsorbidas no se encuentran en equilibrio térmico con el sustrato y se mueven sobre la superficie del mismo. En este proceso interactúan entre ellas mismas formando cúmulos (figura b).
3. Los cúmulos o núcleos, como son también llamados, son inestables termodinámicamente y tienden a ser de-sorbidos o bien crecer en tamaño de acuerdo a los parámetros del depósito con el tiempo. Después de alcanzar un cierto tamaño crítico, los cúmulos se vuelven termodinámicamente estables y la barrera energética para la nucleación es superada. Éste paso, en el que se forma un núcleo estable, quimi-sorbido y de tamaño crítico, se conoce como etapa de nucleación (figura c).

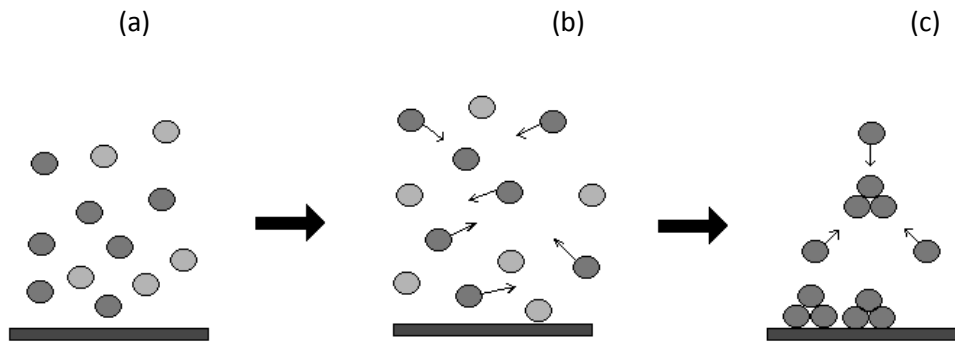


Figura 2.6. Proceso de migración, re-evaporación, colisión y combinación de átomos y moléculas al llegar al sustrato.

4. Los núcleos de tamaño crítico crecen en número así como en tamaño hasta que se alcanza la densidad de saturación de nucleación. La densidad de nucleación y el tamaño promedio del núcleo dependen de una gran variedad de parámetros tales: como la energía de incidencia de las especies, la tasa de incidencia, la energía de activación de adsorción, desorción, difusión térmica y la temperatura, topografía, y naturaleza química del sustrato. Un núcleo puede crecer paralelamente al sustrato por la difusión superficial de las especies adsorbidas, o de manera perpendicular a él por la incidencia directa de las especies. Sin embargo, en general, la tasa de crecimiento lateral en esta etapa es mayor que la tasa de crecimiento perpendicular. A estos núcleos crecidos, se les llama islas.

5. El siguiente paso en la formación de una película es la etapa de coalescencia, en el cual pequeñas islas empiezan a unirse entre sí, en un intento de reducir el área superficial del sustrato. Esta tendencia a formar grandes islas se conoce como aglomeración y se mejora incrementando la movilidad superficial de las especies adsorbidas, por ejemplo con el incremento de la temperatura en el sustrato. En algunos casos, pueden ocurrir formaciones de nuevos núcleos sobre las áreas recientemente expuestas a la etapa de coalescencia (figura d).

Se han realizado una gran cantidad de estudios acerca de los efectos de la temperatura del sustrato en el proceso de crecimiento de las películas delgadas. Se ha probado que cuando un sustrato se encuentra a altas temperaturas, los núcleos migran sobre la superficie con mucha mayor facilidad. Asimismo durante el

proceso de coalescencia cuando dos islas se juntan, los átomos se reacomodan, a esto se le conoce como efecto de acomodamiento.

6. Las islas se hacen cada vez más grandes, dejando canales y hoyos descubiertos en el sustrato. La estructura de la película cambia de una etapa de islas discontinuas a una red de tipo porosa. Al llenarse los canales y hoyos, se obtiene una película continua (33).

2.2.1 Tipos de crecimiento.

Cuando se lleva a cabo un crecimiento de una película delgada, en la etapa de nucleación las películas pueden crecer de tres maneras distintas: tridimensional, laminar y mixtas.

Tridimensional: este se lleva a cabo cuando la energía de desorción del átomo con el sustrato es menor que la energía de desorción entre el átomo y el blanco. En este caso se tiene un radio crítico; si los núcleos tienen un radio mayor al radio crítico, entonces es estable y por lo tanto crecen. Por otro lado, si el radio es menor entonces el núcleo es inestable, por lo que se deshace y los átomos son re- evaporados o bien migran para adherirse a un núcleo estable, (figura 2.7).

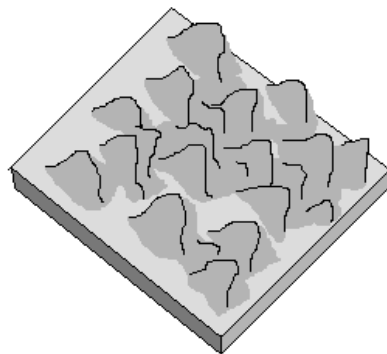


Figura 2.7 Película con un crecimiento 3D.

Laminar: el crecimiento laminar o también llamado de dos dimensiones se lleva a cabo cuando la energía de desorción entre el blanco y el sustrato es mayor que la energía de desorción del átomo con la película ya formada. Por lo tanto se tiene un crecimiento laminar, es decir formación de capas, (figura 2.8)

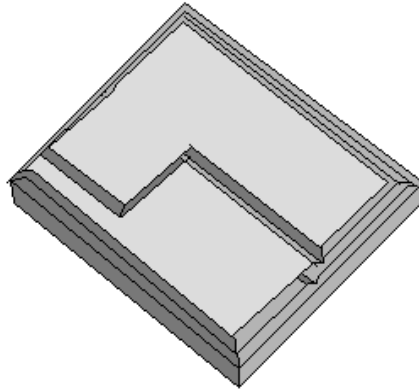


Figura 2.8 Película con crecimiento laminar o 2D.

Mixto: en este tipo de crecimiento lo que tenemos es un crecimiento laminar y tridimensional, es decir que empieza con un crecimiento por capas y después por alguna razón cambia el tipo de crecimiento a una forma tridimensional, (figura 2.9)

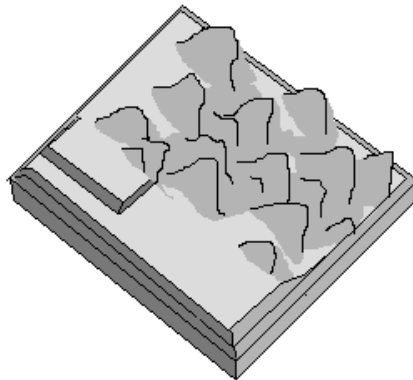


Figura 2.9 Película con crecimiento mixto.

2.2.2 Teoría de límite de grano.

Cuando se forma un sólido a partir de un líquido lo hace por nucleación y por crecimiento de pequeños cristales orientados de manera aleatoria en todo el sistema de solidificación y estas islas crecen a medida que avanza la solidificación. Desde el proceso de nucleación y crecimiento de islas, el ordenamiento del sistema tiene como fuerza motriz, el alcanzar un estado de mínima energía. Esto es muy similar a lo que sucede en el crecimiento de películas por evaporación térmica, solo que al crecer la película sobre un sustrato, las propiedades de éste también afectan el crecimiento. También la temperatura del sustrato es muy importante en

este proceso; un sustrato caliente promueve la movilidad de los átomos para buscar el estado de mínima energía, produciendo así una mejor distribución del material. La tendencia a alcanzar el estado de menor energía en un sistema resulta en diferentes estructuras, de acuerdo a la naturaleza del sólido. Incluso, en el mismo material también pueden presentarse diferentes estructuras dependiendo de las condiciones de crecimiento. Debido a la continua agregación de átomos, los agregados siguen creciendo hasta que alcanzan al colindante. La frontera donde se encuentra el llamado límite de grano se convierte en una superficie y la falta de coincidencia en la orientación es acomodada por la distorsión y las lagunas del ordenamiento atómico. Para un sistema ideal, la forma del grano, el tamaño y la distribución tienen como objetivo reducir al mínimo la energía de superficie (33).

2.2.3 Microestructura.

En general en un sistema de solidificación a partir de estado líquido, los cristales crecen con orientaciones aleatorias. Sin embargo en películas delgadas, que tienen una clara restricción de crecimiento en la dirección perpendicular al sustrato, es muy probable encontrar orientaciones preferenciales de los cristales (textura). Las orientaciones cristalográficas de cada isla o pequeño cristalito creciendo están determinadas por el costo energético de producir una nueva superficie, de la competencia entre las energías interfaciales entre el sustrato-cristal-medio y finalmente de los esfuerzos internos en el cristal. Finalmente cuando las islas empiezan a coalescer durante el crecimiento dicho equilibrio puede modificarse, y en muchas ocasiones se forman granos orientados al azar. La unión entre las islas puede dar lugar a límites de granos claramente definidos, así como defectos puntuales y de línea (dislocaciones) debido al desajuste en el arreglo geométrico y orientación cristalográfica. O bien puede darse el fenómeno de maduración tipo Ostwald (Ostwald Ripening) en el que las islas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas (33).

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

Para conocer las propiedades de los recubrimientos, se realizaron dos tipos de caracterizaciones, caracterización estructural y caracterización mecánica-tribológica.

3. 1. Caracterización Estructural.

3.1.1 Perfilometro.

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la punta-sonda mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste ejerce sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite formar un mapa tridimensional con resoluciones nano-métricas en el eje vertical. Existen numerosas puntas diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50nm a 25 μ m, para la caracterización de zanjas profundas y estrechas.

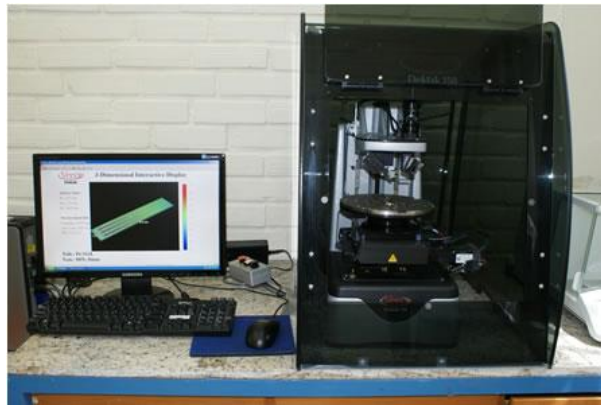


Figura 3.1. Perfilometro Veeco dektak 150.

Los esfuerzos residuales juegan un papel de suma importancia en las propiedades mecánicas de los recubrimientos como la adherencia del recubrimiento al sustrato, la resistencia al desgaste, la dureza, entre otras. En la literatura, los esfuerzos residuales son clasificados en 3 tipos.

Los esfuerzos tipo 1, son macroscópicos y se producen debido a:

Esfuerzos térmicos producidos por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento.

Esfuerzos generados por el proceso de enfriamiento después del depósito del recubrimiento.

Los esfuerzos tipo 2 son intergranulares y los tipo 3 son esfuerzos que se generan a escala cristalina.

Los esfuerzos tipo 2 y 3 son considerados esfuerzos microscópicos y son causados debido a distorsiones que forman dislocaciones, defectos puntuales entre otros (34).

Hay diversas técnicas usadas para la medición de los esfuerzos residuales, una de ellas es basada en la curvatura del sustrato.

La curvatura del sustrato posterior a un depósito, causada por los esfuerzos residuales puede ser medida con ayuda del perfilometro.

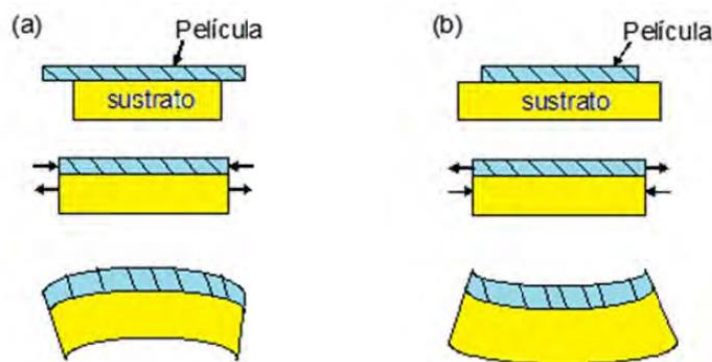


Figura 3.1.2 Deformación del sustrato debido a esfuerzos residuales, a) esfuerzos de compresión b) esfuerzos de tensión.

El método de Stoney, utiliza un análisis básico de fuerzas y usando las ecuaciones de elasticidad se obtiene la relación entre la curvatura del sustrato y los esfuerzos internos en el recubrimiento. Dado por la ecuación siguiente.

$$\sigma_r = \frac{E_s d_s^2}{6R(1-\nu_s) d_r} \quad 3.1$$

Donde, σ_r es el esfuerzo en el recubrimiento, E_s y ν_s son el módulo elástico y la relación de Poisson del sustrato, R es el radio de curvatura medido y d_r es el espesor del recubrimiento. El único valor que se necesita ser calculado es R , que se obtiene de una medición de la curvatura con un barrido usualmente de 10 mm (35).

3.1.2 Difracción de Rayos X

La difracción es un fenómeno que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con un objeto ordenado que posteriormente interfieren entre sí para dar un patrón con máximos de difracción. Los Rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de Rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura atómica, como la fase cristalina, la orientación cristalográfica (textura cristalina), el tamaño de grano y las micro deformaciones.

Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual explica que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina, producirá difracción de estos al cumplirse la siguiente relación.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 3.2$$

Donde λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medidos respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión, (Figura 3.1.3)

Los resultados obtenidos se visualizan elaborando una gráfica de ángulo de incidencia contra intensidad. El difractograma obtenido muestra picos de diferentes intensidades en ciertos ángulos particulares que son específicos del material o fase, información que después se compara con una base de datos para poder así identificar el material o fase que se está estudiando. Las bases de datos de Rayos-X presentan los espectros de muestras obtenidas en polvo, donde se espera tener orientaciones cristalográficas aleatorias, de modo que al hacer el barrido cuando la muestra se encuentra girando se obtienen difracciones de todas las familias de planos y cuya variación en intensidad está determinada por los "factores de estructura". El factor de estructura está relacionado con los diferentes

factores de dispersión de cada átomo (factor de forma), con las estructuras cristalinas (planos y distancias) y otros factores (escala, polarización, corrección de Lorentz).

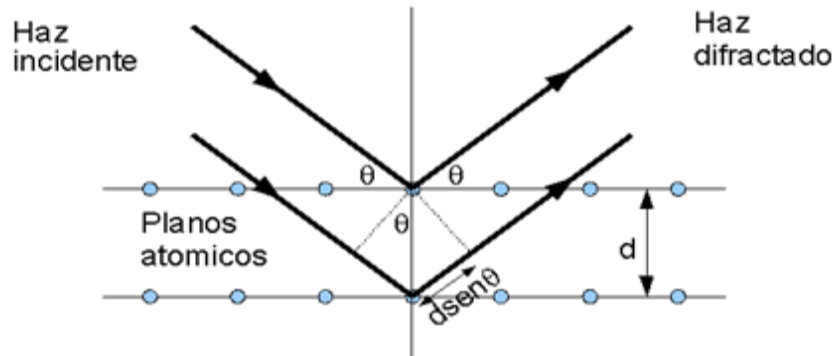


Figura 3.1.3 Representación esquemática de la difracción de Rayos X.

La determinación del tamaño de grano cristalino se realiza utilizando la fórmula de Scherrer, la cual es definida como:

$$tg = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} 57.3 \quad 3.3$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X emitido por el tubo de Rayos X, θ es el ángulo de difracción en la máxima altura del pico y $B = \sqrt{B_M^2 - B_R^2}$ donde B_M es el ancho del pico de difracción, medido a la mitad del máximo valor de intensidad y B_R es el ancho de un pico producido por la difracción de una muestra estándar (como LaB₆) libre de micro-esfuerzos y de efectos de tamaño de cristal o resolución del aparato usado. El factor 57.3 es usado para convertir B de grados a radianes.

3.1.3 Microscopio Electrónico de Barrido/Espectroscopia de dispersión de Rayos-X.

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El SEM utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza a la luz visible. Las ventajas del SEM frente a la microscopía óptica son, entre otras, una

mayor capacidad de magnificación (hasta 300,000x) en equipos termoiónicos y 1,000,000 en SEM de nueva generación en donde se mejora, además la profundidad de campo.

Un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que provienen de la muestra se analizan para generar como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utilizan principalmente los electrones secundarios, que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retro-dispersados, está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica.

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica utilizada en conjunto con el SEM. El EDS está basado en la detección de los rayos-X emitidos por la muestra como consecuencia de la excitación de electrones internos a capas energéticas de mayor energía debido al bombardeo de los electrones incidentes del haz. Estos electrones excitados decaen a un nivel de menor energía emitiendo radiación electromagnética en el intervalo energético conocido como rayos-X. Debido a la cuantización de las capas atómicas, la energía de los rayos-X es característica de los átomos involucrados y se utiliza para identificación, mientras que la cantidad de éstos (intensidad de la señal) es proporcional a la cantidad de átomos presentes. Es muy útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semi-cuantitativos de un espécimen en forma de mapeos o gráficas de elementos identificados, respectivamente.

3. 2. Caracterización Mecánica y Tribológica.

3.2.1 Nanoindentación.

La dureza se define como la resistencia que presenta un material a la deformación permanente o plástica producida por una carga mediante un indentador. Estos indentadores pueden tener forma de esfera, pirámide o de diamante, tipo Brinell, Meyer, Vickers, Rockwell.etc.

La nanoindentación permite el análisis mecánico de sondeo de muestras de películas que tienen espesores del orden de $1\mu\text{m}$. Para el caso de la nano-dureza se utiliza comúnmente un indentador Berkovich con cargas típicamente entre 0.1 mN hasta 300 mN.

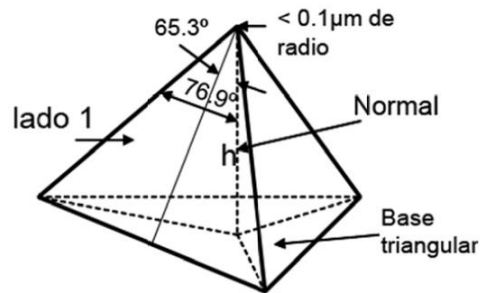


Figura 3.2. Esquema de nanoindentador Berkovich.

Una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de huella residual ya no puede ser resuelto mediante microscopía óptica. Esto sucede habitualmente en medidas de dureza de capas delgadas donde es necesario usar cargas muy bajas (decimas de mN) para evitar la influencia del sustrato. La medida de nanoindentación genera una curva que relaciona la carga aplicada con la profundidad de indentación.

La prueba se realiza mediante la aplicación de una carga a través de un nanoindentador, la cual es controlada por un instrumento submicronico de indentación; esta se aplica empleando una bobina y un imán de montaje, mientras que el desplazamiento del nanoindentador se mide, generalmente, mediante sensores de capacitancia.

El análisis de datos de un ensayo de nanoindentación se relaciona muy bien con la curva de esfuerzo-deformación, es decir, se puede obtener información de la deformación plástica y elástica del material. Por ejemplo, en la (figura 3.2.1) se muestran las curvas de indentación y esfuerzo-deformación correspondientes de un material elástico ideal, un material completamente plástico y un material elástico plástico.

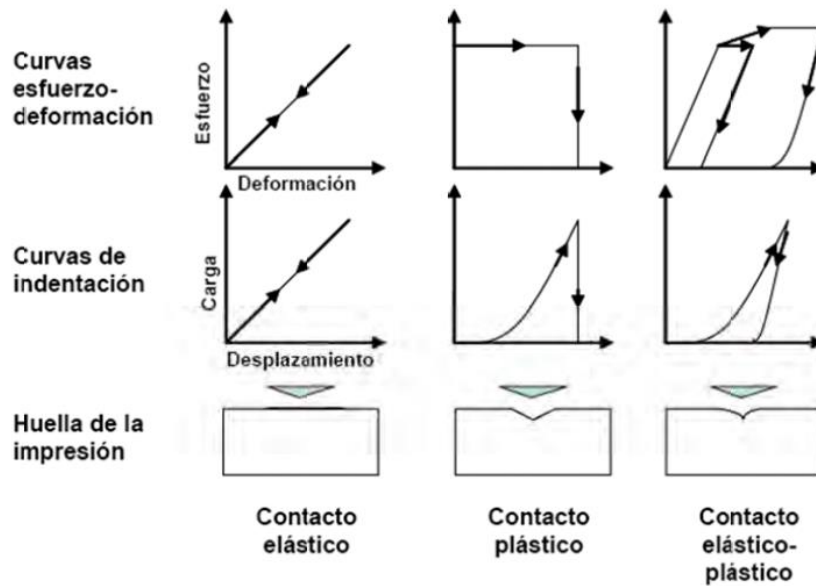


Figura 3.2.1 Curvas de esfuerzo-deformación, nanoindentación y el perfil de la huella de indentación.

El patrón de deformación de una muestra elástico-plástica durante y después del ensayo de indentación se muestra en la (figura 3.2.2). En esta figura, h_c es la profundidad de contacto, h_s corresponde a la recuperación elástica, h_{max} es la profundidad máxima que corresponde a la carga máxima aplicada W_{max} . Cuando se retira la carga aplicada, el material se recupera y la impresión tiene una profundidad final de h_f .

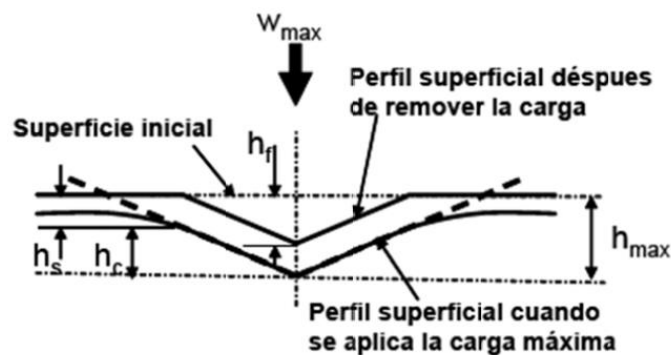


Figura 3.2.2. Esquema del perfil de deformaciones sobre la muestra en el proceso de indentación.

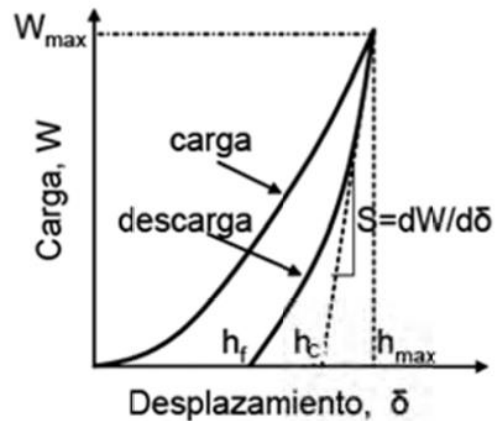


Figura 3.2.3. Esquema de curva carga-desplazamiento.

En la (figura 3.2.3) se muestra esquemáticamente la curva carga-desplazamiento. De esta grafica se puede determinar W_{max} , h_{max} , y la rigidez de contacto en el momento de la descarga, que es la pendiente de la porción inicial de descarga en la curva, el cual está dado por:

$$S = \frac{dW}{d\delta} = \frac{2}{\pi^{0.5} E_r A^{0.5}} \quad 3.4$$

Donde δ es el desplazamiento, E_r es el módulo elástico reducido, el cual incluye contribuciones elásticas del recubrimiento y el material del indentador, A_c es el área de contacto proyectada por un indentador ideal tipo Berkovich y que en relación con la profundidad de contacto está dada por:

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad 3.5$$

El modulo elástico reducido está dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 3.6$$

Donde E y ν son el modulo elástico y la razón de Poisson respectivamente y los índices f e i representan la película y al indentador, respectivamente (para un indentador de diamante, $E_i=1141$ GPa y $\nu=0.07$).

De la curva de nanoindentación se puede obtener el modulo reducido E_r , y con las ecuaciones 3.5 y 3.6 se puede calcular el modulo elástico del recubrimiento. La dureza, H se obtiene con la relación:

$$H = \frac{W_{max}}{A_c} \quad 3.7$$

El área de contacto proyectada A_c , con la cual se calcula el valor de la dureza, está relacionada con la geometría del indentador, que al realizarse muchas penetraciones va deformándose y cambiando su radio de curvatura. Por esta razón el polinomio que relaciona el área con la profundidad de penetración debe de corregirse con calibración utilizando un material estándar de modulo elástico, el polinomio es:

$$A_c = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad 3.8$$

Uno de los cálculos más importantes para encontrar un valor real de dureza es el de como calcular h_c , ya que es un ajuste que se hace apartir de la curva de descarga de nanoindentacion.

Oliver y Pharr realizaron una corrección del método de tangente descrito por Doerner y Nix (36), haciendo el ajuste de la curva de descarga con una ley de potencias dada por la siguiente (37).

$$W = k(h - h_f)^m \quad 3.9$$

En donde k y m son constantes que se calculan al hacer el ajuste (35).

3.2.2 Pin on disk.

Un Pin on disk es un equipo utilizado para la realización de pruebas o simulaciones de desgaste, coeficiente de fricción o lubricación entre dos superficies que están en contacto.

El coeficiente de fricción (CoF) se determina a través de la relación entre la fuerza de fricción, producida entre las superficies de la esfera y la muestra, y la carga aplicada perpendicularmente a la muestra. A partir de la prueba con un pin

on disk se obtiene una gráfica que relaciona el CoF entre la esfera y la muestra en función de la distancia recorrida por la esfera. Adicionalmente, se puede obtener el desgaste (K) a través de la perfilometría de la huella resultante del ensayo.



Figura 3.2.1 Perno disco

La prueba de “pin on disk” ha demostrado ser útil en el suministro de un desgaste simple y prueba de fricción de los revestimientos de baja fricción, tales como recubrimientos de carbono tipo diamante, en los componentes del tren de válvulas en motores de combustión interna. Con el mismo equipo también se puede determinar el desgaste del material durante el rozamiento. Para la prueba de desgaste con dicho método se necesitan dos muestras: la primera es un pin de tamaño de 6mm, el cual es posicionado perpendicularmente a la otra pieza (usualmente un disco circular). La máquina de pruebas causa que el pin y el disco giren entre sí; como consecuencia de esto, es formado un camino de desgaste sobre el disco (race-track). El plano del disco puede ser orientado vertical u horizontalmente.

La probeta en forma de pin se presiona sobre el disco con una carga específica, y dicha probeta, se encuentra sujeta a un dispositivo posicionador con contrapesos. Los reportes de desgaste se realizan en términos de pérdida de volumen en mm^3 . La pérdida de masa por desgaste se puede convertir en pérdida de volumen mediante la utilización de valores de densidad adecuados.

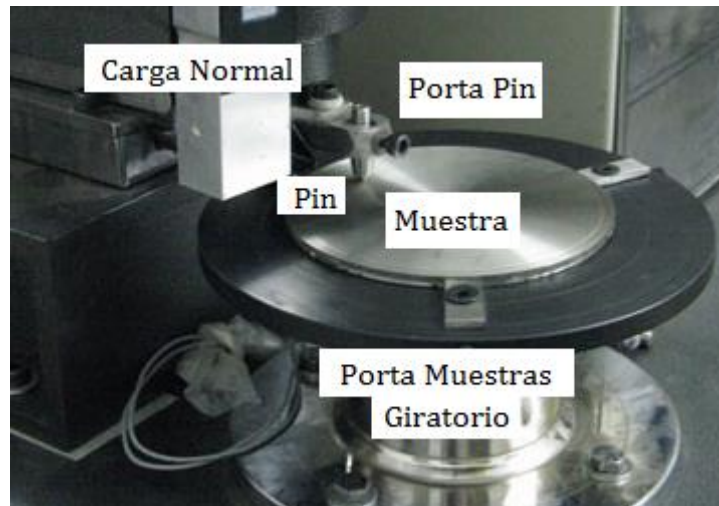


Figura 3.2.2 arreglo del sistema Perno disco.

El desgaste se define como la remoción de material de la superficie de un objeto a través del contacto con otra superficie, que se encuentran en contacto y en movimiento relativo, y que es sometido en una carga. El movimiento puede ser en forma unidireccional o de vaivén, ya sea deslizante, rodante o puede ser la combinación de los dos últimos.

El coeficiente de desgaste para el indentador y el material de disco se calculan a partir de la pérdida de volumen normalizado del material durante la prueba, la distancia recorrida y la fuerza que se aplique durante el ensayo; en la ecuación 3.4 se presenta el cálculo obtenido por Archard (38) para obtener el valor del coeficiente de desgaste.

$$K = \frac{W}{SP} \quad 3.4$$

Donde W es el volumen de desgaste de la superficie, S es la distancia recorrida, P es la carga aplicada y K es el desgaste generado por unidad de carga y la distancia.

Capítulo 4

Procedimiento Experimental.

4. 1. Sistema de depósito.

Para este trabajo se utilizó el método de PVD por sputtering reactivo con magnetrón. Dado que el objetivo es la combinación de dos materiales, se utilizó un sistema con dos magnetrones en el mismo sistema, obteniendo un sistema de sputtering dual. En este sistema se utilizaron blancos metálicos de 2" (Tantalio, Zirconio y Bismuto). La atmósfera reactiva usada fue una mezcla de Nitrógeno y Argón.

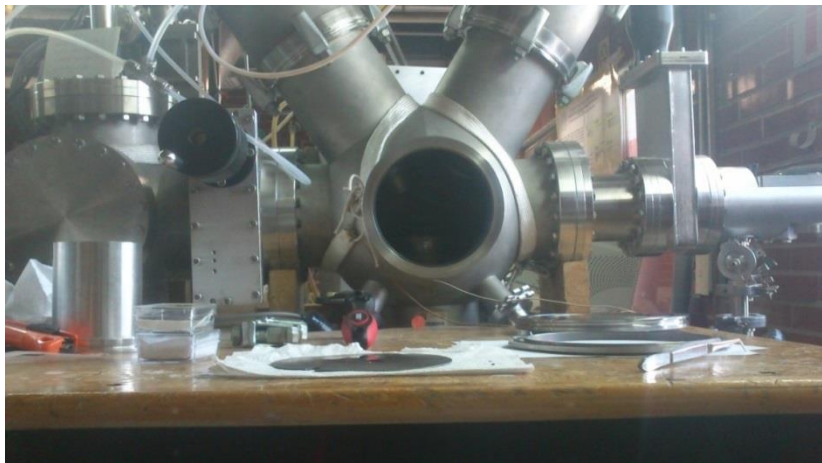


Figura 4.1 Cámara de procesos.

El sistema cuenta con dos fuentes, una de RF y una de DC, las cuales se utilizaron para aplicar potencia a cada uno de los magnetrones. La fuente DC se utilizó para los blancos de Tantalio y Zirconio, y la fuente RF para el blanco de Bismuto.

Para mejorar la adhesión y estructura compacta del recubrimiento, la cámara de procesos cuenta con un calentador, asimismo cuenta con un motor que hace girar el porta-sustrato para obtener una mejor distribución de los átomos, es decir un recubrimiento más homogéneo.

4. 2. Sustratos.

Los recubrimientos se realizaron sobre distintos sustratos, se utilizaron sustratos de silicio cristalino Si (100) como sustratos de prueba, para obtener las condiciones de depósito adecuadas así como las propiedades estructurales deseadas., también se utilizaron aceros 440c, para realizar las pruebas mecánicas y tribológicas.

4.2.1 Limpieza del sustrato.

Cada sustrato de silicio se sometió a un exhaustivo proceso de limpieza: se sometieron a un baño ultrasónico de 20 minutos en acetona para luego darles otro baño ultrasónico de 20 minutos en propanol. Una vez fuera del baño, las muestras se secaron cuidadosamente con aire comprimido para evitar residuos en la superficie. En el caso de los aceros, estos solo se limpiaron con aire comprimido puesto que se entregaron listos para depósito.

4. 3. Metodología.

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo es el poder segregar una segunda fase a un nitruro metálico (TaN y ZrN), para esto el primer paso es el obtener una matriz adecuada, es decir una matriz de TaN y ZrN estequiometrica.

Para el caso de TaN se utilizó la relación de gases 6/14 (N_2/Ar) respectivamente en base al trabajo “Recubrimientos nano-estructurados preparados usando técnicas asistidas por plasma” dado que esta relación presenta una fase FCC así como mayor dureza (35).

Para el caso de ZrN se realizaron distintas pruebas variando la cantidad de N_2 en la mezcla de gases como se muestra en la tabla 4.1.

Muestra	N ₂ (sccm)	Ar (sccm)
ZrN-2	2	14
ZrN-3	3	14
ZrN-4	4	14
ZrN-6	6	14
ZrN-8	8	14

Tabla 4.1. Prueba de ZrN cambiando la cantidad de N₂.

4.3.1 Depósito.

Como se mencionó anteriormente, se propuso encontrar una matriz base adecuada para cada nitruro, una vez encontrada se procedió a el depósito de la segunda fase, para esto se colocaron sustratos de silicio cristalino (100) dentro de la cámara de procesos, y se le hizo vacío hasta obtener una presión alrededor de 10^{-6} torr, una vez en el vacío requerido se dio un pre-calentamiento de 30 minutos.

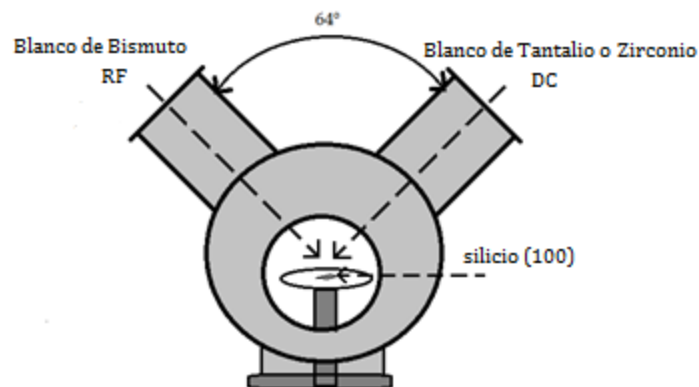


Figura 4.3 configuración de la cámara de procesos.

Una vez obtenidas las condiciones anteriores se procedió al depósito, en el cual el primer paso fue depositar una capa (buffer) de Ta o Zr según fuese el caso, durante 3 minutos, agregando gas Argón solamente en la cámara, formando una película de unos cuantos nanómetros, ya que se ha visto que este tipo de capa (buffer) ayuda a mejorar la adherencia del nitruro (39). Pasados los tres minutos se agregó el gas reactivo (N₂) a la cámara y se procedió a prender la fuente RF para formar el plasma de Bismuto, generando un co-depósito. Los parámetros de cada depósito se muestran a continuación.

Depósito	Temperatura (°C)	Potencia – Ta DC (watts)	Potencia- Bi RF (Watts)	Presión base (torr)	Presión de depósito (mtorr)	Tiempo (min)
TaN15	442	200	X	5×10^{-6}	2	15
TaN30	442	200	X	5×10^{-6}	2	30
TaNBi10012	442	200	12	2×10^{-6}	2	30
TaNBi7512	348	200	12	1×10^{-6}	2	30
TaNBi5012	260	200	12	1×10^{-6}	2	30

Tabla 4.2. Parámetros de depósito para TaN con Bi.

Depósito	Temperatura (°C)	Potencia- Zr DC (watts)	Potencia- Bi RF (Watts)	Presión base (torr)	Presión de depósito (mtorr)	Tiempo (min)
ZrN15	442	200	X	5×10^{-6}	2	15
ZrN30	442	200	X	5×10^{-6}	2	30
ZrNBi10012	442	200	12	1×10^{-6}	2	30
ZrNBi7512	348	200	12	9×10^{-7}	2	30
ZrNBi5012	260	200	12	1×10^{-6}	2	30
ZrNBi1812	18	200	12	1×10^{-6}	2	30

Tabla 4.3. Parámetros de depósito para ZrN con Bi.

En base al estudio estructural de las pruebas anteriores, fueron tomados nuevos parámetros para realizar los recubrimientos sobre los aceros, como se muestra en las siguientes tablas.

Depósito	Temperatura (°C)	Potencia- Ta DC (watts)	Potencia- Bi RF (Watts)	Presión base (torr)	Presión de depósito (mtorr)	Tiempo (min)
TaN	260	200	X	1×10^{-6}	2	60
TaNBi12	260	200	12	1×10^{-6}	2	60
TaNBi15	260	200	15	1×10^{-6}	2	60

Tabla 4.4. Parámetros de depósito para TaN con Bi en aceros.

Depósito	Temperatura (°C)	Potencia- Ta DC (watts)	Potencia- Bi RF (Watts)	Presión base (torr)	Presión de depósito (mtorr)	Tiempo (min)
ZrN	260	200	X	1×10^{-6}	2	60
ZrNBi12	260	200	12	1×10^{-6}	2	60
ZrNBi15	260	200	15	1×10^{-6}	2	60

Tabla 4.5. Parámetros de depósito para ZrN con Bi en aceros.

Los aceros recubiertos fueron caracterizados para conocer sus propiedades tanto estructurales como tribológicas.

Capítulo 5

Resultados

5. 1. Estructura

5.1.1 Resultados de TaN+Bi

5.1.1.1 Perfilometria en sustratos de silicio

Para conocer el espesor de los recubrimientos se utilizó un Perfilometro Veeco Dektak 150 (con un Stylus de 2.5 μm , con una fuerza de 2.00 mg). La (figura 5.1) muestra la variación de espesor de los recubrimientos de TaN+Bi a diferente temperatura en sustratos de silicio en función del tiempo; en esta se observa que al aumentar la temperatura, el espesor del recubrimiento disminuye.

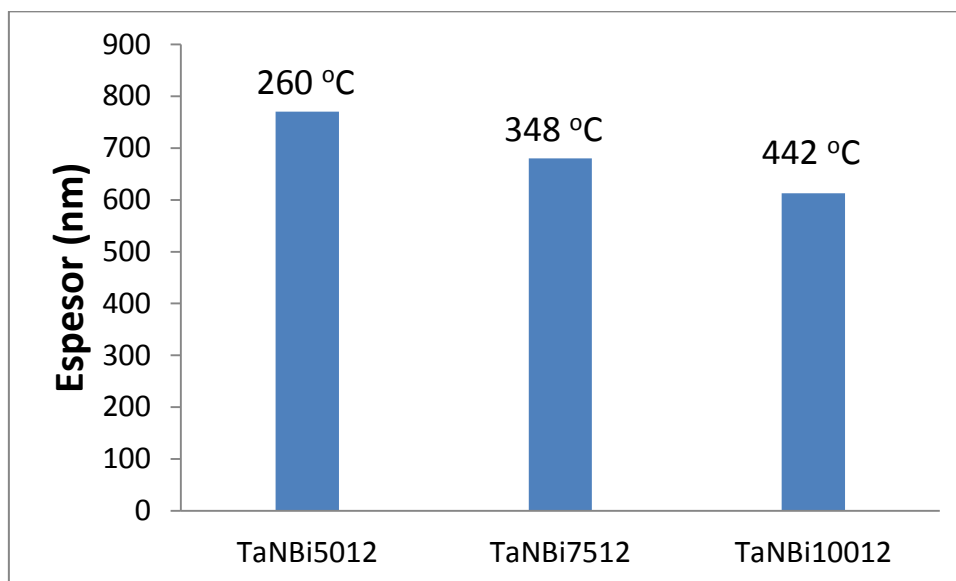


Figura 5.1. Tasa de depósito de TaN+Bi a distintas temperaturas sobre sustratos de silicio.

Con la finalidad de obtener el tiempo de depósito requerido para lograr el espesor deseado para las mediciones mecánico-tribológicas, se obtuvo la tasa de crecimiento realizando dos depósitos bajo cada condición, pero a diferentes tiempos. En el caso de los recubrimientos seleccionados para los estudios mecánico-tribológicos se obtuvo una tasa de depósito de 25.6 nm/min (TaNBi5012). Dicho lo anterior, y debido a que en este trabajo se busca un espesor

mayor a $1\mu\text{m}$, el tiempo necesario para cubrir dicho requisito debe ser mayor a 50 min.

5.1.1.3 Esfuerzos residuales por método de Stoney.

Para conocer los esfuerzos residuales de los recubrimientos se utilizó el método de Stoney, donde haciendo un barrido de 10 mm de longitud con el perfilometro se obtiene una curvatura, R, cuyo radio nos permite obtener el esfuerzo residual utilizando la ecuación 3.1 utilizando además el espesor del recubrimiento, el cual es medido de forma independiente en un escalón de la muestra.. Desafortunadamente algunos sustratos de silicio se rompieron, por lo que no se logró tener los 10 mm mínimos de longitud requeridos para aplicar la ecuación de Stoney.

La tabla 5.1 muestra los valores obtenidos de la medición de esfuerzo residual en los recubrimientos de TaN+Bi.

Muestra	R (nm)	Esfuerzo residual (GPa)
TaN	9006	2.99
TaNBI5012	6133	1.72
TaNBI7512	2138	0.75

Tabla 5.1. Esfuerzos residuales de TaN+Bi a distintas temperaturas.

5.1.1.4 Resultados de XRD en recubrimientos de TaN+Bi sobre Si

Los recubrimientos se analizaron en un equipo de XRD Rigaku Ultima IV (con una radiación $\text{CuK}\alpha$ 1.5406 Å, trabajando a 40 KV, 44mA con un ancho de paso de 0.02 grados).

En la tabla 4.2 se muestran distintas muestras realizadas bajo distintos parámetros de depósito, siendo el cambio en la temperatura la única variable, en la (figura 5.2) se observan los difractogramas correspondientes a dichos cambios de temperatura.

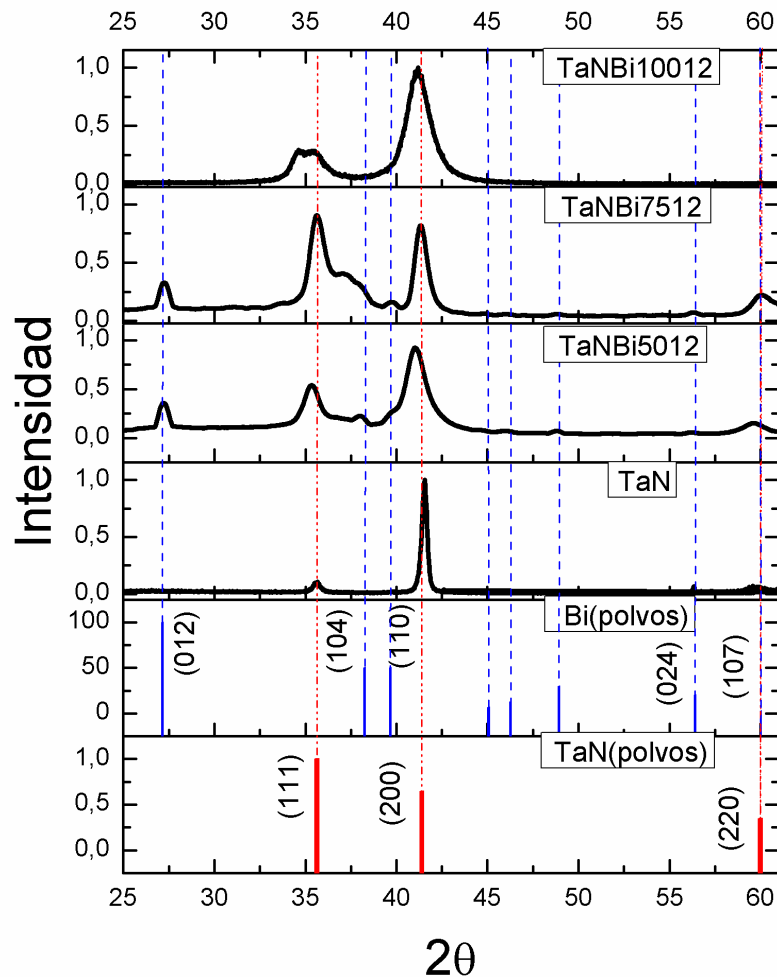


Figura 5.2. Difractogramas TaN+Bi a diferente temperatura.

La película “TaN10012” presenta orientación preferencial en el plano (200), se observa un pico menos intenso en el plano (111), correspondiente a la fase de TaN. No se presentan señales de Bismuto.

“TaN+Bi7512” presenta orientación aleatoria correspondiente a TaN. Además, en esta muestra se observan planos característicos del Bismuto como son (012), (110), (024) entre otros.

“TaN+Bi5012” mantiene dos picos intensos correspondientes al TaN al igual a la muestra anterior, sin embargo en este caso se observa un ligero desfase en los

picos. El pico más intenso corresponde al plano (200), el otro corresponde al plano (111) y el menos intenso al plano (220). Son apreciables varios picos de Bismuto donde los intensos corresponden a los planos (104) y (012) con donde el segundo posee un pico muy intenso.

En la tabla 5.2 y 5.2.1 se muestran los valores de tamaño de grano de los nanocristales de las muestras TaN y TaN+Bi depositadas a 260°C, calculados por la fórmula de Scherrer utilizando el plano de mayor intensidad.

Muestra	Plano	Tamaño de grano (nm)
TaN	(200)	27
TaNBi5012	(111)	67
TaNBi7512	(200)	104
TaNBi10012	(200)	58

Tabla 5.2. Tamaño de grano TaN de muestras en silicio.

Muestra	Plano	Tamaño de grano (nm)
TaNBi5012	(012)	31
TaNBi7512	(012)	29

Tabla 5.2.1. Tamaño de grano Bi de muestras en silicio.

5.1.1.5 SEM/EDS para TaN+Bi.

Para determinar la morfología de los recubrimientos, se decidió hacer un escaneo topográfico por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), asimismo se realizó una espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) con el fin de conocer el porcentaje atómico de Bismuto existente en el recubrimiento.

Las figuras (5.3.1, 5.3.3, 5.3.5) muestran un evidente cambio en la morfología del recubrimiento con la inclusión de Bismuto, las imágenes transversales muestran que la forma columnar del recubrimiento se ve alterada por el crecimiento de los cúmulos de Bismuto.

Como se muestra en las figuras (5.3.2, 5.3.4, 5.3.6) correspondientes al análisis EDS los picos correspondientes a Bismuto son más perceptibles en la muestra de

menor temperatura y van disminuyendo con el aumento de la misma, lo cual se corrobora en las tablas (5.3.1, 5.3.2, 5.3.3) donde se indican los porcentajes atómicos de Bismuto existente.

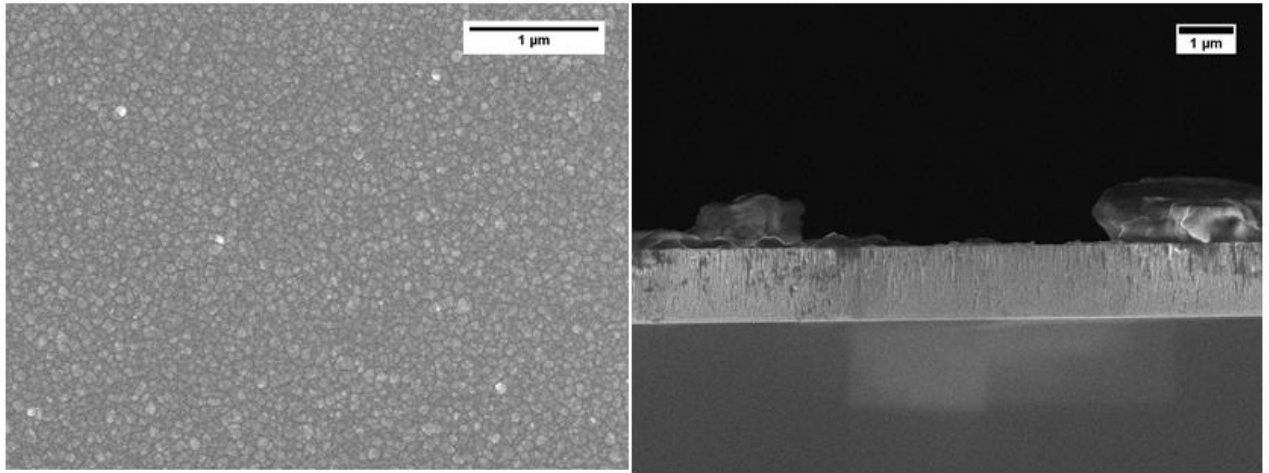


Figura 5.3.1. Imagen SEM de TaNBi10012.

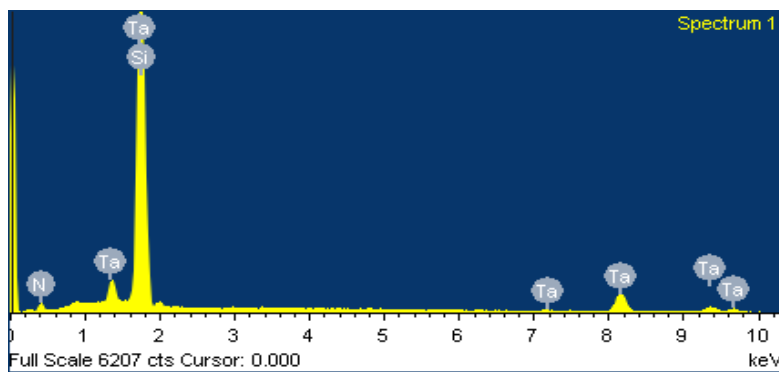


Figura 5.3.2. Espectro de composición química por EDS de TaNBi10012

Elemento	% peso	% atómico
Ta	87.5	38.5
B	0	0
N	9.2	52.5

Tabla 5.3.1. Porcentaje de atómico en el espectro EDS de TaNBi10012

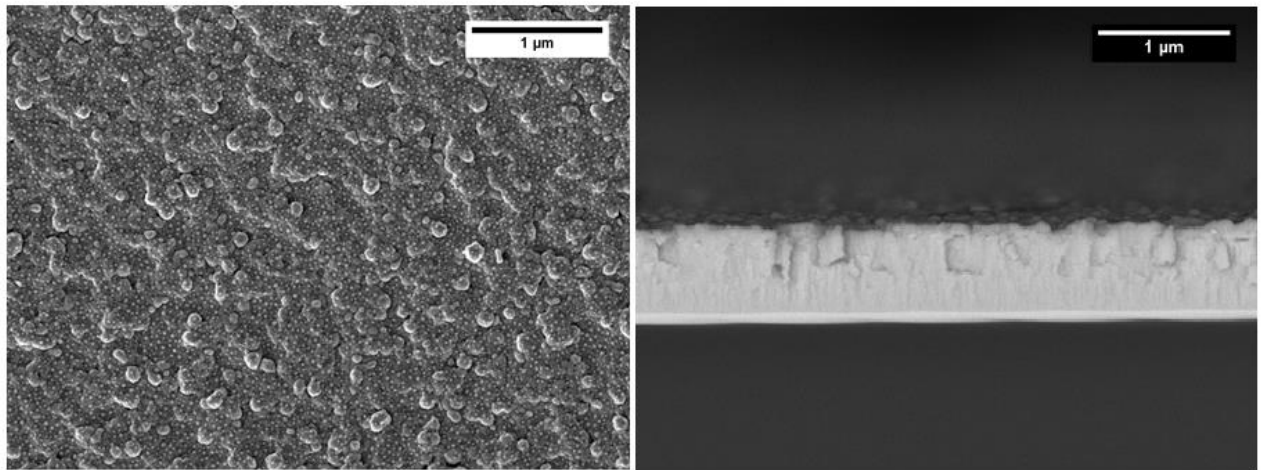


Figura 5.3.3. Imagen SEM de TaNBi5012.

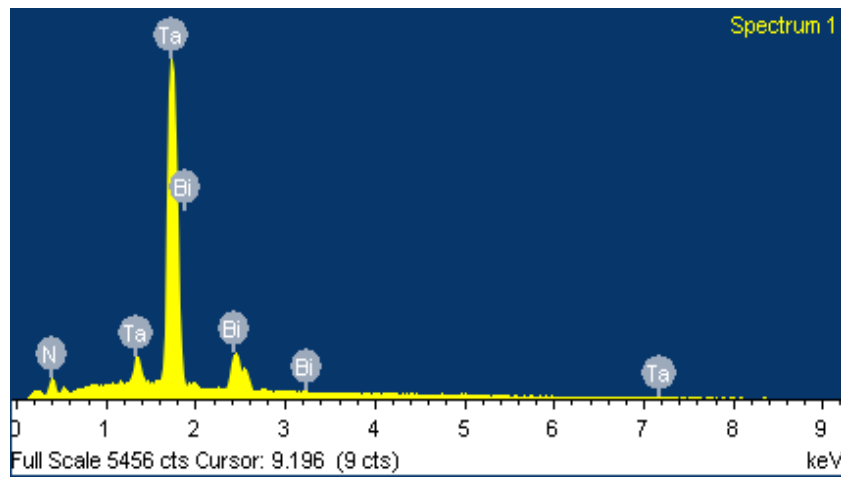


Figura 5.3.4. Espectro de composición química por EDS de TaNBi5012

Elemento	% Peso	% Atómico
Ta	73.4	39.0
Bi	18.9	8.7
N	7.6	52.2

Tabla 5.3.1. Porcentaje de atómico en el espectro EDS de TaNBi5012

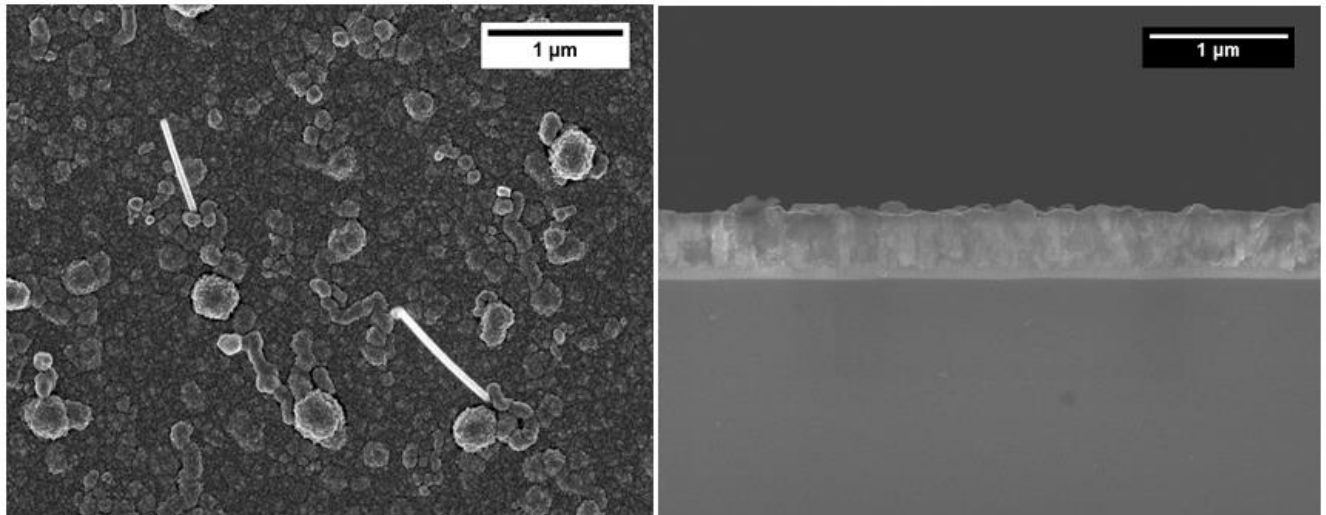


Figura 5.3.5. Imagen SEM de TaNBi7512.

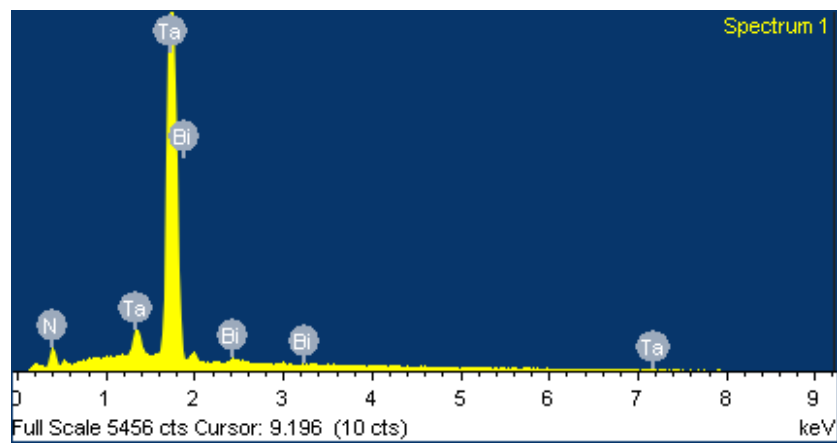


Figura 5.3.6. Espectro de composición química por EDS de TaNBi7512

Elemento	% Peso	% Atómico
Ta	88.1	42.7
Bi	2.8	1.2
N	8.9	56.0

Tabla 5.3.5. Porcentaje de atómico en el espectro EDS de TaNBi7512

5.1.1.6 Perfilometría de recubrimientos de TaN+Bi sobre aceros

En la tabla 5.4.1 se observan los espesores de los recubrimientos realizados sobre aceros, a pesar de utilizar mayor potencia en el blanco de Bismuto para el recubrimiento TaNBi5015, el espesor no mostro diferencia en comparación con el recubrimiento TaNBi5012.

Muestra	Espesor (μm)
TaN	1.3
TaNBi5012	1.5
TaNBi5015	1.5

Tabla 5.4.1. Espesores de películas sobre aceros TaN+Bi.

5.1.1.7 Resultados de XRD de recubrimientos de TaN+Bi sobre aceros.

El recubrimiento "TaN" muestra un solo pico orientado al plano (200) del TaN.

Los recubrimientos "TaNBi5015" y "TaNBi5012" muestran dos picos intensos en los planos (111) y (200) así como un pequeño pico en el plano (220). correspondiente al TaN, se observa también un pico que podría pertenecer a una fase hexagonal de TaN. No se observan picos perceptibles de Bismuto en las muestras. (Figura 5.5.1)

La tabla 5.4.2 muestra los tamaños de grano (cristalito de TaN) calculados para el pico más intensos en el caso de TaN y TaN+Bi, donde se obtiene una disminución en el tamaño de grano en los recubrimientos TaNBi5012 y TaNBi5015.

Muestra	Plano	Tamaño de grano (nm)
TaN	(200)	11
TaNBi5012	(200)	5
TaNBi5015	(200)	7

Tabla 5.4.2. Tamaño de grano aceros TaN+Bi.

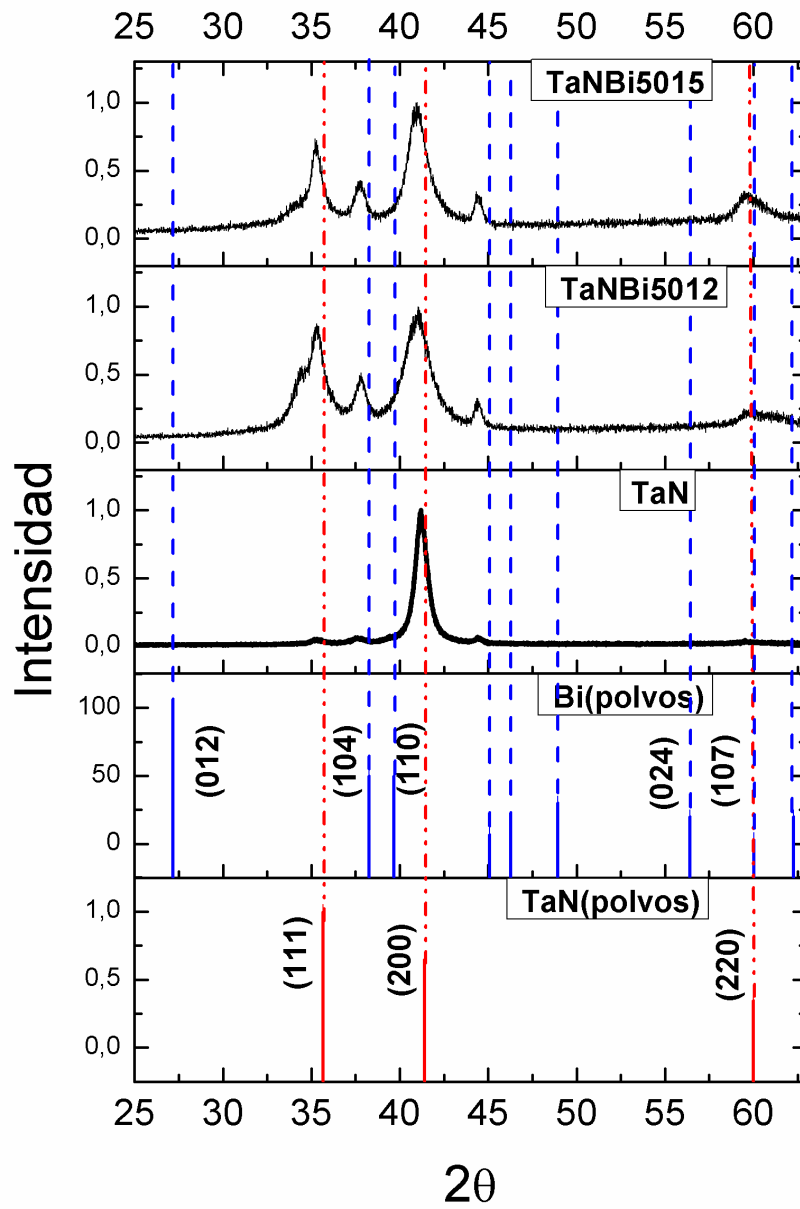


Figura 5.5.1. Difractogramas TaN+Bi sobre aceros.

5.1.2 Resultados ZrN.

Como se mencionó anteriormente, para el caso de ZrN fue necesario primero optimizar la matriz de ZrN antes de agregar el Bi, ya que en dicho magnetron aún no se había trabajado en la formación de dicho nitruro, para lo cual se varió la cantidad de N₂.

En la tabla 5.5 se presentan los diferentes flujos de N₂ cuando se mantiene constante el flujo de Ar en 14 sccm y se presentan los espesores, observando que el recubrimiento ZrN-2 tiene un mayor espesor, indicando para este caso a menor cantidad de nitrógeno en el sistema mayor tasa de depósito se obtendrá.

Las mediciones con XRD muestran que la relación ZrN-6 y ZrN-8 presentan una orientación preferencial al plano (200) y un pequeño pico referente al plano (111), mientras que ZrN-2, ZrN-4 y ZrN-3 presentan una orientación preferencial al plano (111), aunque ZrN-3 y ZrN-4 presentan un pico no identificado.

Muestra	N ₂ (sccm)	Espesor (nm)
ZrN-2	2	703
ZrN-3	3	627
ZrN-4	4	602
ZrN-6	6	588
ZrN-8	8	327

Tabla 5.5. Espesores de los recubrimientos a diferente cantidad de N₂.

Las mediciones con XRD muestran que la relación ZrN-6 y ZrN-8 presentan una orientación preferencial al plano (200) y un pequeño pico referente al plano (111), mientras que ZrN-2, ZrN-4 y ZrN-3 presentan una orientación preferencial al plano (111), sin embargo la relación ZrN-3 y ZrN-4 presentan un pico desconocido, figura 5.6.

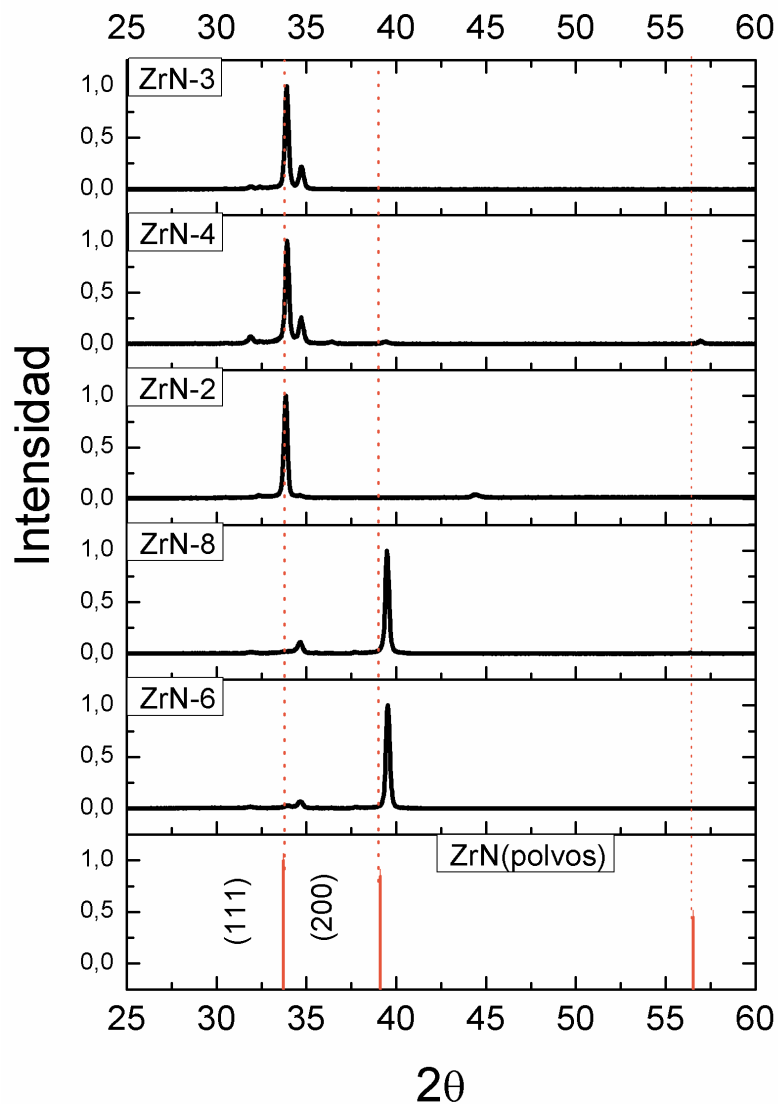


Figura 5.6. Difractogramas ZrN a diferente cantidad de N_2 .

5.1.2.1. Perfilometría a recubrimientos de ZrN+Bi sobre sustratos de Si.

Con base en los resultados anteriores se decidió utilizar la relación ZrN-2 para realizar las pruebas sobre silicio de ZrN+Bi. Al igual que en el caso de TaN+Bi se obtuvieron los valores de los espesores de estos recubrimientos para conocer su tasa de depósito con respecto al tiempo y de esta manera calcular el tiempo requerido para obtener el espesor ideal (Figura 5.7).

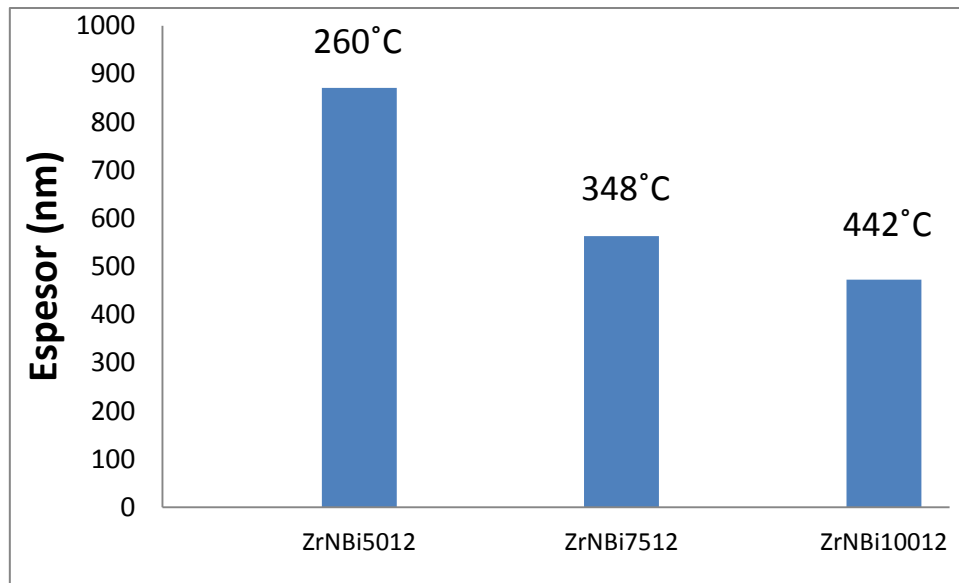


Figura 5.5.2. Tasa de depósito de ZrN+Bi a distintas temperaturas sobre sustratos de silicio.

De forma similar a lo observado con el TaN, el espesor disminuye al aumentar la temperatura del sustrato. Para las condiciones seleccionadas se calculó una tasa de depósito de 29.0 nm/min (ZrNBi5012).

5.1.2.2 Esfuerzos residuales de ZrN+Bi.

La tabla 5.6. muestra el cálculo de los esfuerzos residuales en los recubrimientos de ZrN+Bi por el método de Stoney, donde se observa que al aumentar la temperatura del sustrato los esfuerzos residuales de compresión aumentan.

Muestra	R (nm)	Esfuerzo residual (GPa)
ZrN	892	0.27
ZrNBi1812	348	0.05
ZrNBi5012	585	0.11
ZrNBi7512	389	0.14

Tabla 5.6. Esfuerzos residuales de ZrN+Bi a distintas temperaturas.

5.1.2.3 Resultados de XRD de ZrN+Bi sobre silicio.

Al igual que en el caso de TaN, en el ZrN con Bismuto se analizaron los recubrimientos a diferentes temperaturas, obteniendo lo siguiente, figura 5.6.

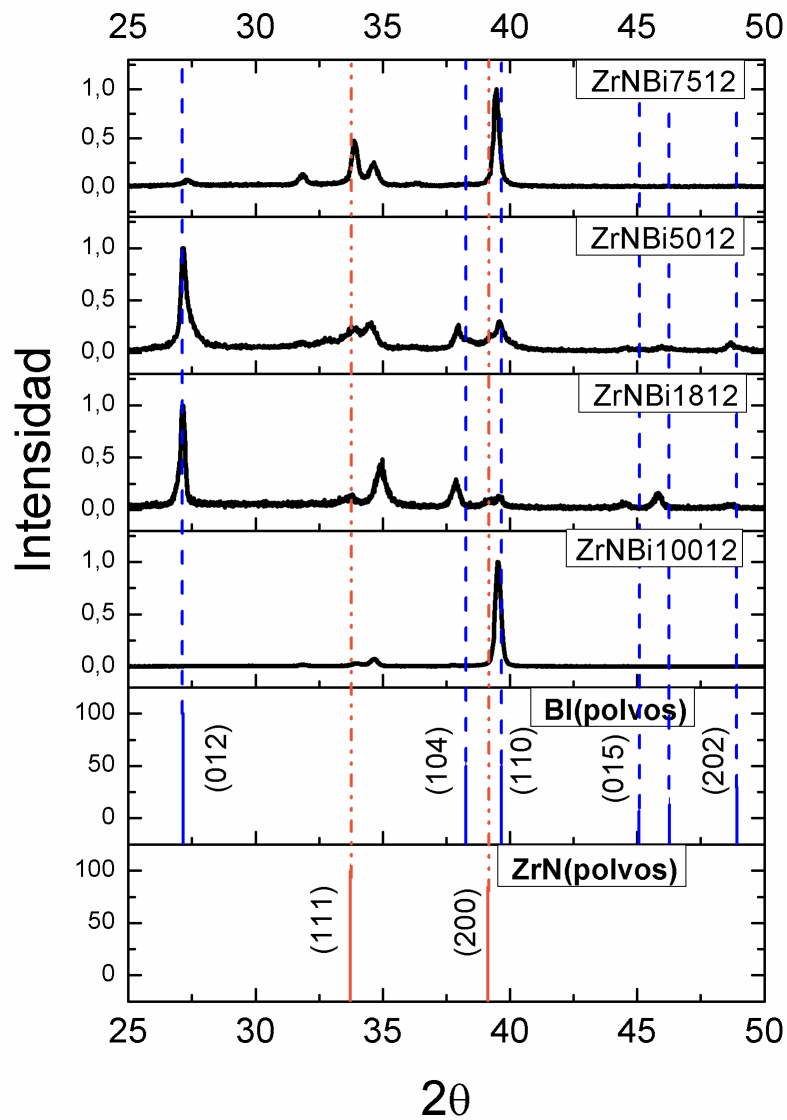


Figura 5.6. Difractogramas ZrN+Bi a diferente temperatura

Los tamaños de granos obtenidos por la fórmula de Scherrer de ZrN y Bi de los difractogramas anteriores se muestran en la tabla 5.7. y 5.7.1.

Muestra	Plano	Tamaño de grano (nm)
ZrNBi1812	(111)	17
ZrNBi5012	(111)	17
ZrNBi7512	(200)	43
ZrNBi10012	(200)	31

Tabla 5.7. Tamaño de grano ZrN en muestras en silicio

<i>Muestra</i>	<i>Plano</i>	<i>Tamaño de grano (nm)</i>
ZrNBi1812	(012)	48
ZrNBi5012	(012)	34
ZrNBi7512	(012)	19

Tabla 5.7.1. Tamaño de grano Bi en muestras en silicio

La película “ZrNBi10012” presenta dos picos con un cierto corrimiento que podrían corresponder a los planos (111) para el menos intenso y (200) para el de mayor intensidad, correspondientes a ZrN.

“ZrNBi1812” muestra una fuerte orientación al plano (012) perteneciente al Bismuto, así como tres picos con un corrimiento probablemente correspondiente a los planos (104), (110) y (202) también de Bismuto. Para ZrN presenta un pequeño pico en el plano (111) y otro menos perceptible en el plano (200).

“ZrNBi5012” muestra una orientación preferencial al plano (012), así como tres picos menos intensos correspondientes a los planos (104), (110) y (202) pertenecientes al Bismuto. Así mismo se muestra un pico en el plano (111) correspondiente a ZrN y algunos picos desconocidos.

“ZrNBi7512” muestra una orientación preferencial en el plano (111) correspondiente a ZrN. Se observa un pequeño pico en el plano (012) de Bismuto.

5.1.2.4 SEM/EDS de ZrN+Bi.

Como se mencionó anteriormente en los casos de TaN+Bi y ZrN+Bi se pretende tener la segregación de Bismuto como una segunda fase, sin embargo la cantidad de Bismuto que se llegue a segregar es de suma importancia pues de esto puede depender las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos, sobre todo en el caso de dureza y coeficiente de fricción.

Como muestran las figuras (5.7.1-5.7.5) la morfología del recubrimiento es afectada por la inclusión de Bismuto, de la misma manera que en el caso del TaN+Bi sin embargo en este caso es más evidente, las imágenes transversales revelan una gran difusión de Bismuto, cambiando por completo la estructura

columnar del nitruro. El análisis EDS señala un decremento en el porcentaje de Bismuto al aumentar la temperatura del sustrato.

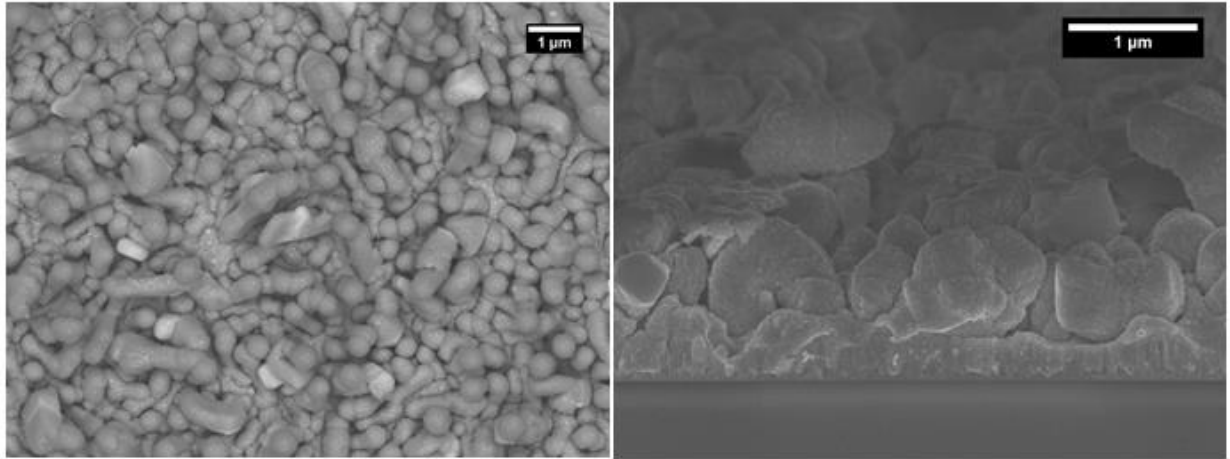


Figura 5.7.1. Imagen SEM de ZrNBi1812.

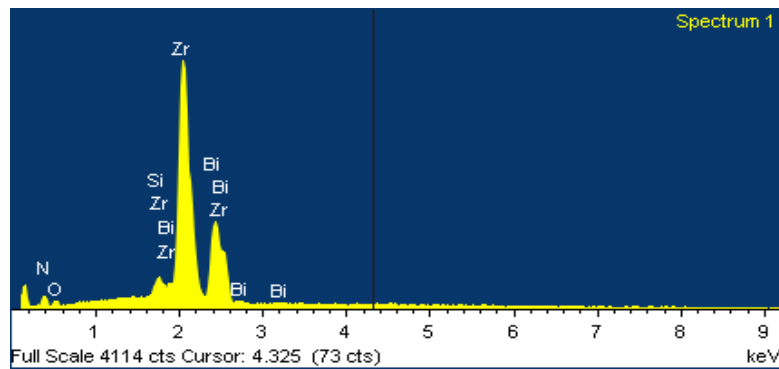


Figura 5.7.2. Espectro de composición química por EDS de ZrNBi1812.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr	47.8	29.5
Bi	36.2	19.7
N	11.8	47.8

Tabla 5.8. Porcentaje de atómico en el espectro EDS de ZrNBi1812.

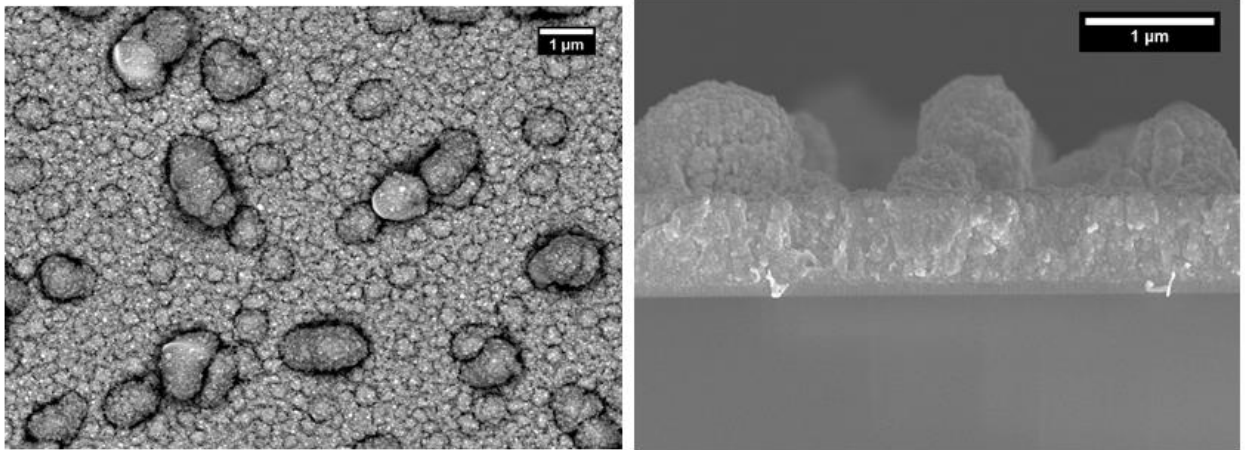


Figura 5.7.3. Imagen SEM de ZrNBi5O12.

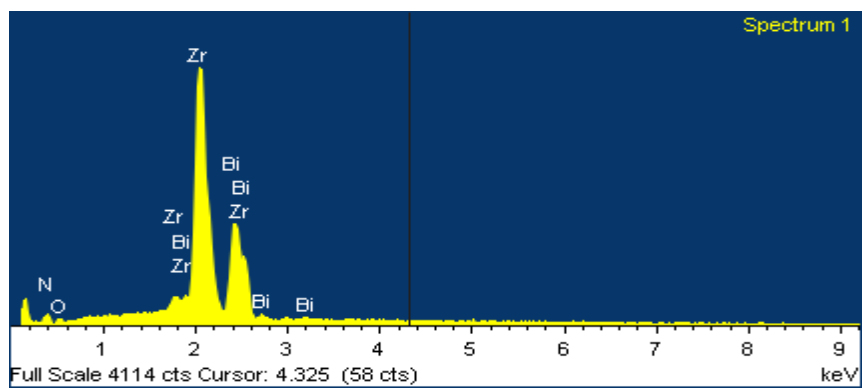


Figura 5.7.4. Espectro de composición química por EDS de ZrNBi5O12.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr	47.5	32.3
Bi	39.5	11.7
N	10.1	44.9

Tabla 5.8.1. Porcentaje de atómico en el espectro EDS de ZrNBi5O12.

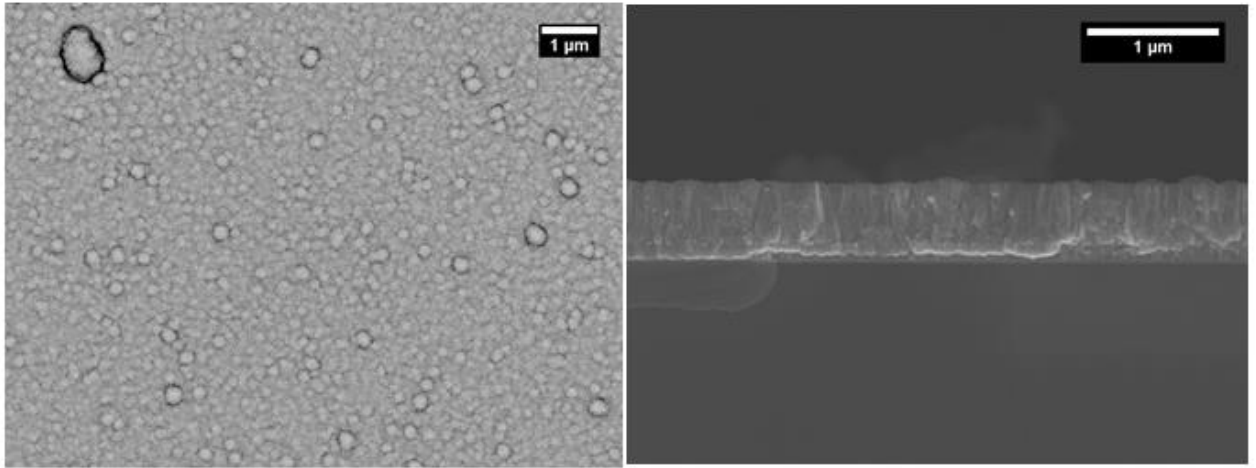


Figura 5.7.5. Imagen SEM de ZrNBi7512.

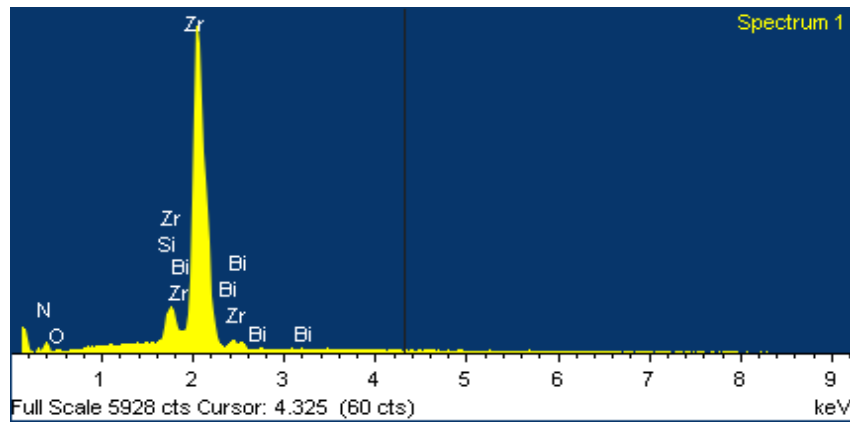


Figura 5.7.6. Espectro de composición química por EDS de ZrNBi7512.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr	76.8	42.2
Bi	6.1	1.4
N	13.2	47.2

Tabla 5.8.2. Porcentaje de atómico en el espectro EDS de ZrNBi7512.

5.1.2.6. Espesores de recubrimientos de ZrN y ZrN+Bi sobre aceros.

La tabla 5.9 muestra los espesores obtenidos sobre acero 440c para los casos ZrN y ZrN+Bi en donde se observa que no hay diferencia de espesor entre el recubrimiento con 12watts y el de 15watts.

Muestra	Espesor (µm)
ZrN	1.4
ZrNBi5012	1.7

ZrNBi5015	1.7
-----------	-----

Tabla 5.9. Espesores de películas sobre aceros TaN+Bi.

5.1.2.6 Resultados de XRD de recubrimientos de ZrN+Bi sobre sustratos de aceros

En la figura 5.8 se muestran los difractogramas correspondientes a los recubrimientos sobre aceros basados en los parámetros de la tabla 4.5. Para los casos ZrN+Bi.

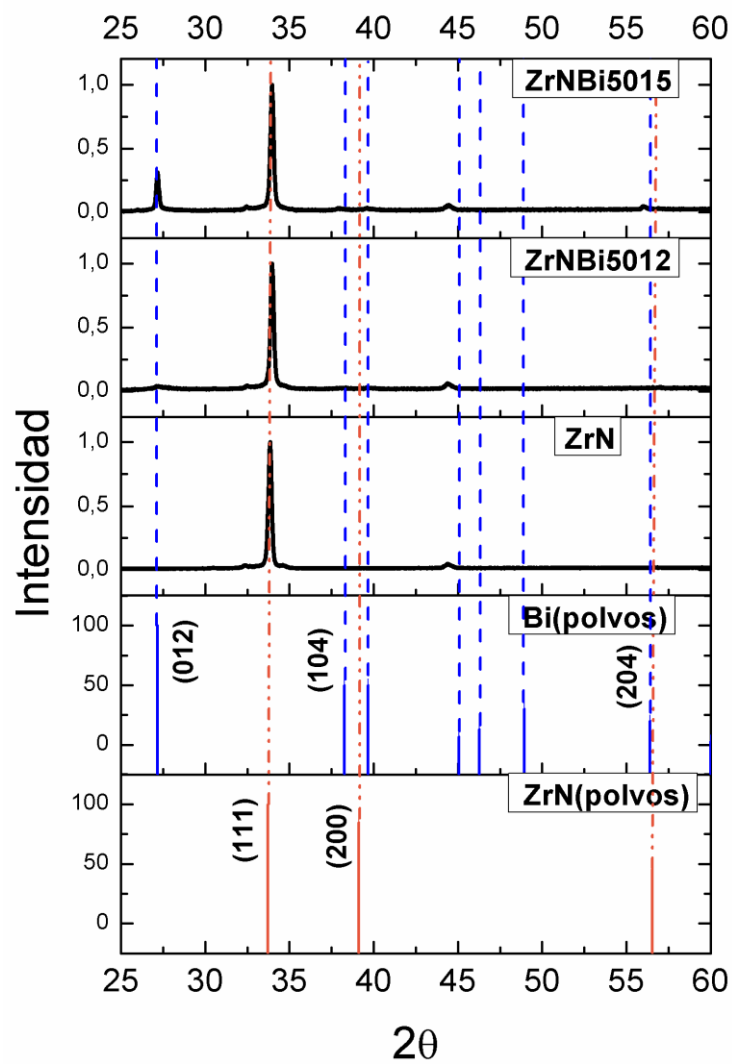


Figura 5.8. Difractogramas ZrN+Bi sobre aceros.

Los recubrimientos “ZrNBi5015” y “ZrN5012” se muestra un pico intenso en el plano (111) correspondiente al ZrN, también se observa un pico menos intenso en el plano (012) de Bismuto, aunque en la muestra “ZrN5012” no es casi perceptible.

La tabla 5.10 y 5.10.1 muestran los tamaños de grano correspondientes a ZrN y Bi en los recubrimientos sobre acero en los picos más intensos.

Muestra	Plano	Tamaño de grano (nm)
ZrN	(111)	43
ZrNBi5012	(111)	45
ZrNBi5015	(111)	44

Tabla 5.10. Tamaño de grano ZrN en acero.

Muestra	Plano	Tamaño de grano (nm)
ZrNBi5012	(012)	7
ZrNBi5015	(012)	60

Tabla 5.10.1 Tamaño de grano Bi en acero.

Capítulo 6

Resultados mecánicos y tribológicos

6.1. Resultados de dureza de TaN y TaN+Bi.

Para conocer la dureza de los recubrimientos sobre acero, se utilizó un sistema nano-indentador Hysitron, con cargas 1mN, 3mN, 6mN, 9mN, 12mN en ese orden para evaluar dureza y módulo de elasticidad en función de la profundidad.

La tabla 6.1. Muestra el comportamiento del recubrimiento TaN a distintas cargas, obteniendo una dureza máxima de 31.8 GPa y una mínima de 22.6 GPa, y considerando que la máxima penetración del indentador no supero el 10% del espesor del recubrimiento (1300 nm), se acepta que no hay influencia del sustrato.

Carga	Dureza max (GPa)	Dureza min (GPa)	Profundidad max (nm)	Profundidad min (nm)
1mN	31	22	32	26
3mN	32	25	59	51
6mN	30	26	83	79
9mN	30	25	108	100
12mN	30	27	123	115

Tabla 6.1. Dureza y profundidad en recubrimientos TaN

En la tabla 6.1.2 correspondiente al recubrimiento TaNBi5012, se obtuvo una dureza máxima de 45.6 GPa y una mínima de 25 GPa, no hay influencia del sustrato.

Carga	Dureza max (GPa)	Dureza min (GPa)	Profundidad max (nm)	Profundidad min (nm)
1mN	46	26	29	22
3mN	38	32	50	46
6mN	35	27	82	71
9mN	33	25	108	91

12mN	36	27	121	104
------	----	----	-----	-----

Tabla 6.1.2. Dureza y profundidad en recubrimientos TaNBi5012

El recubrimiento TaNBi5015, tabla 6.1.3 muestra una dureza máxima de 42.2 GPa y una mínima de 18 GPa, en este caso se tuvo una penetración máxima de 151.0 nm, valor que se aproxima al 10% del espesor del recubrimiento (1500 nm), por lo que podría ser que la dureza medida es una dureza compuesta; recubrimiento+sustrato.

Carga	Dureza max (GPa)	Dureza min (GPa)	Profundidad max (nm)	Profundidad min (nm)
1mN	42	27	28	22
3mN	39	35	49	46
6mN	34	22	92	72
9mN	38	18	131	91
12mN	38	30	151	101

Tabla 6.1.3. Dureza y profundidad en recubrimientos TaNBi5015.

6.1.2 Resultados de dureza de ZrN y ZrN+Bi.

Al igual que los recubrimientos de TaN y TaN+Bi, los recubrimientos de ZrN y ZrN+Bi hechos sobre acero, se caracterizaron utilizando el mismo orden de cargas. La tabla 6.1.4 muestra el comportamiento del recubrimiento ZrN, donde se obtuvo una dureza máxima de 21.6 GPa y una mínima de 9.1 GPa, se observa una penetración máxima de 170.5 nm superior al límite de tener influencia del sustrato, ya que el espesor era de 1400 nm.

Carga	Dureza max (GPa)	Dureza min (GPa)	Profundidad max (nm)	Profundidad min (nm)
1mN	17	9	55	38
3mN	22	12	63	46
6mN	16	12	133	110
9mN	16	14	145	140
12mN	17	15	170	159

Tabla 6.1.4. Dureza y profundidad en recubrimientos ZrN.

La tabla 6.1.5 correspondiente al recubrimiento ZrNBi5012 donde se obtuvo una dureza máxima de 15.2 GPa y una mínima de 4.8 GPa, en este caso la penetración con 12 mN de carga aplicada supero los 170 nm por lo que se tiene influencia del sustrato en la medición.

Carga	Dureza max (GPa)	Dureza min (GPa)	Profundidad max (nm)	Profundidad min (nm)
1mN	13	5	80	46
3mN	15	9	106	77
6mN	13	11	137	125
9mN	13	11	170	159
12mN	14	12	>170	>170

Tabla 6.1.5. Dureza y profundidad en recubrimientos ZrNBi5012.

El recubrimiento ZrNBi5015 tabla 6.1.6, obtuvo una dureza máxima de 15.2 GPa y una mínima de 2.0 GPa, la profundidad alcanzada en las cargas de 9 y 12 mN rebaso el límite de 170 nm, por lo que en esas mediciones existe influencia del sustrato.

Carga	Dureza max (GPa)	Dureza min (GPa)	Profundidad max (nm)	Profundidad min (nm)
1mN	10	3	96	54
3mN	15	2	136	78
6mN	15	7	173	117
9mN	15	10	>170	143
12mN	8	6	>170	>170

Tabla 6.1.6. Dureza y profundidad en recubrimientos ZrNBi5015.

6.2. Resultados de Pin on disk de TaN+Bi y ZrN+Bi.

El coeficiente de fricción de los recubrimientos fue medido con un pin on disk (CSM high temperature vacuum tribometer), bajo las siguientes condiciones: temperatura RT, carga 2N, presión de contacto máxima 0.5 GPa, velocidad 0.5 m/s y 0.01 m/s, distancia 36 y 180 m, bola de 3/8" AISI 52100, plato de 52100.



Figura 6.2. Prueba pin on disk sobre recubrimiento de TaN+Bi

Las tablas 6.2 y 6.2.1 muestran los coeficientes de fricción para los recubrimientos TaN, TaN+Bi y ZrN, ZrN+Bi, a distintas distancias, en donde se puede observar para ambos casos que el coeficiente de fricción no se ve alterado con la inclusión de Bismuto, e incluso no se observa cambio entre el coeficiente de fricción del acero 52100 con los nitruros sin inclusión de Bismuto, esto podría deberse a la mala adhesión del recubrimiento al acero.

Muestra	Coeficiente de fricción (1cm/s)	Coeficiente de fricción (5cm/s)
52100	0.96	1.00
TaN	1.00	1.02
TaNBi5012	1.03	1.00
TaNBi5015	1.01	1.14

Tabla 6.2. Coeficiente de fricción sobre recubrimientos de TaN y TaN+Bi a diferentes velocidades.

Muestra	Coefficiente de fricción (1cm/s)	Coefficiente de fricción (5cm/s)
52100	0.96	1.00
ZrN	0.89	0.95
ZrNBi5012	0.86	0.98
ZrNBi5015	0.91	0.99

Tabla 6.2.1 Coeficiente de fricción sobre recubrimientos de ZrN y ZrN+Bi a diferentes velocidades.

Las figuras 6.2.2 y 6.2.3 muestran el desgaste producido entre en rozamiento de la bola con el recubrimiento. Donde se observa para el caso de los recubrimientos de TaN y TaN+Bi un ligero aumento en el ancho del “race track” en el recubrimiento TaNBi5015 así como el desgaste de la bola en el caso de la prueba de 1cm/s. El caso de la prueba de 5cm/s se aprecia un mayor desgaste en la bola para los tres casos sin embargo al igual que el caso anterior el “race track” perteneciente al recubrimiento TaNBi5015 es mayor, implicando un mayor desgaste.

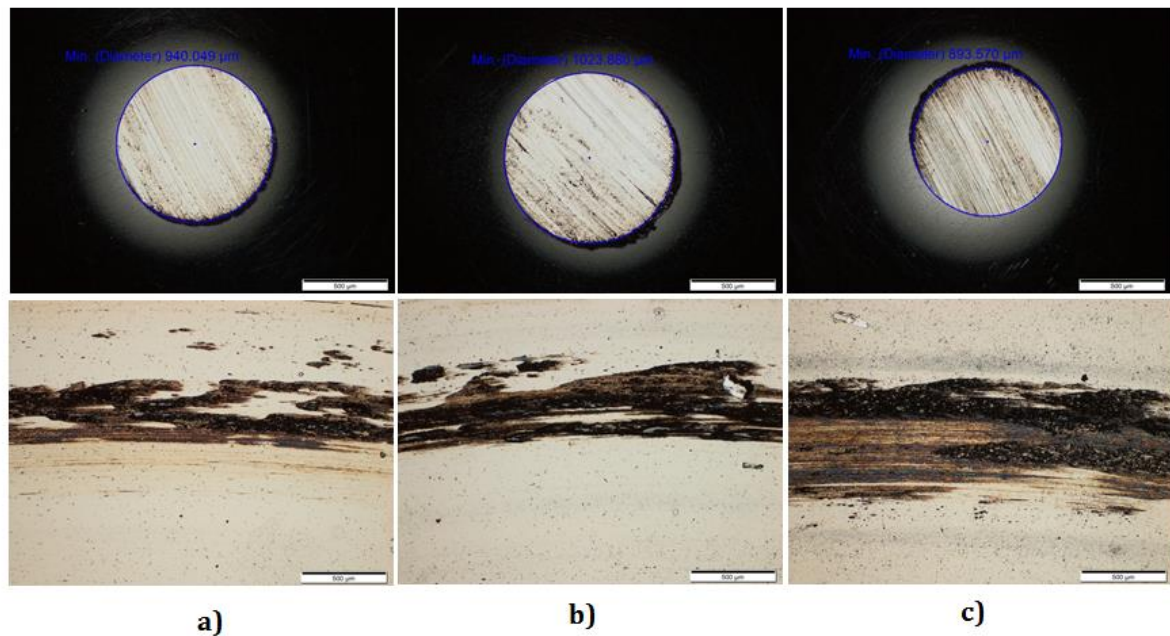


Figura 6.2.2. Desgaste en bola y película en prueba de 1cm/s a)TaN, b)TaNBi5012, c)TaNBi5015.

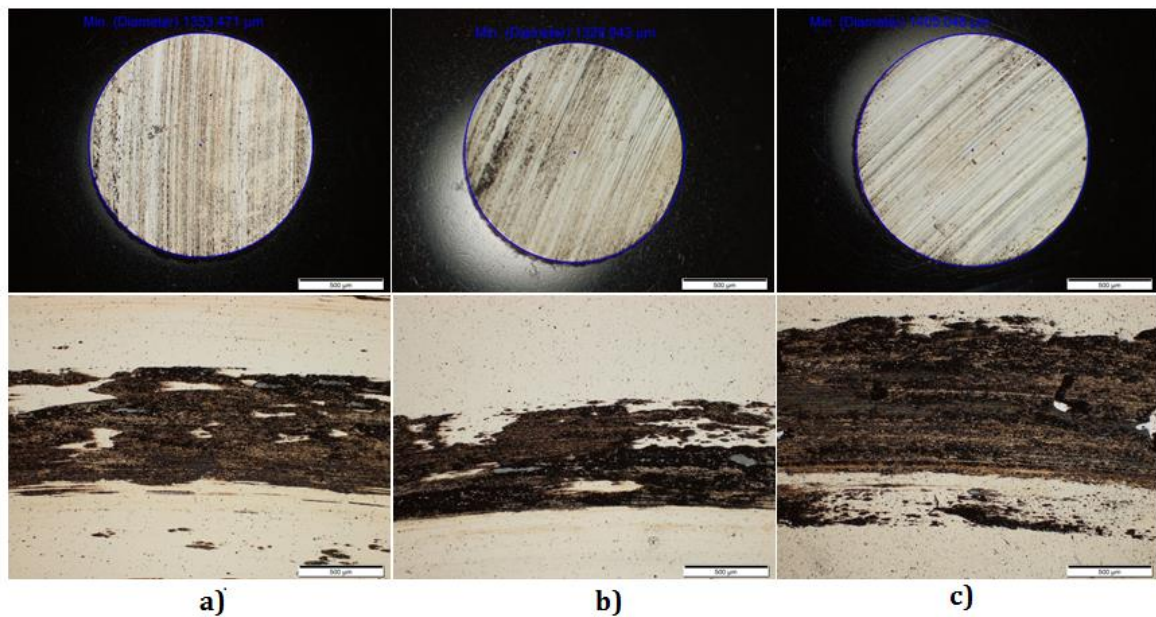


Figura 6.2.3. Desgaste en bola y película en prueba de 5cm/s a)TaN, b)TaNBi5012, c)TaNBi5015.

En el caso de los recubrimientos ZrN y ZrN+Bi sobre acero, las figuras 6.2.4 y 6.2.5, muestran el desgaste producido por el rozamiento entre la bola y el recubrimiento, donde en el caso de la prueba de 1cm/s muestra un alto desgaste tanto en la bola como en el recubrimiento en el caso ZrN, mientras que en los casos ZrNBi5012 y ZrNBi5015 el desgaste en la bola es menor, a pesar de que el desgaste en el recubrimiento ZrNBi5015 es notable. En la prueba de 5cm/s se aprecia la misma tendencia que en el caso anterior, observando mayor desgaste sobre la bola en el caso de ZrN, mientras que en el caso de ZrNBi5012 y ZrNBi5015 el desgaste sobre la bola es menor, aunque el desgaste sobre el recubrimiento aumentó.

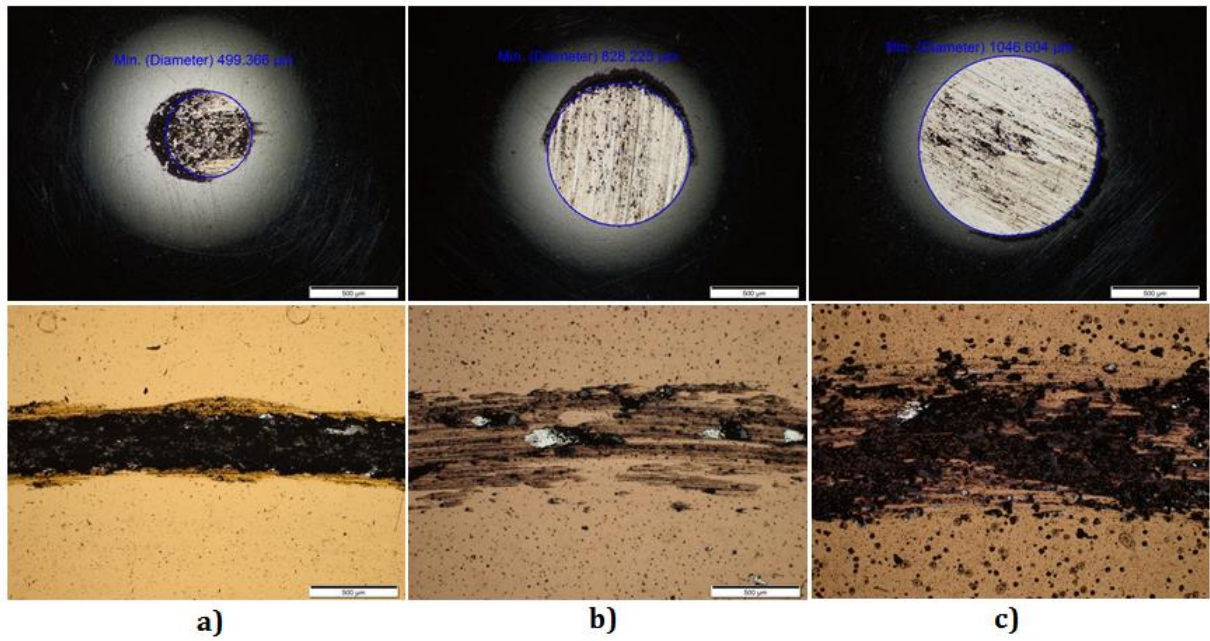


Figura 6.2.4. Desgaste en bola y película en prueba de 1cm/s a)ZrN, b)ZrNBi5012, c)ZrNBi5015.

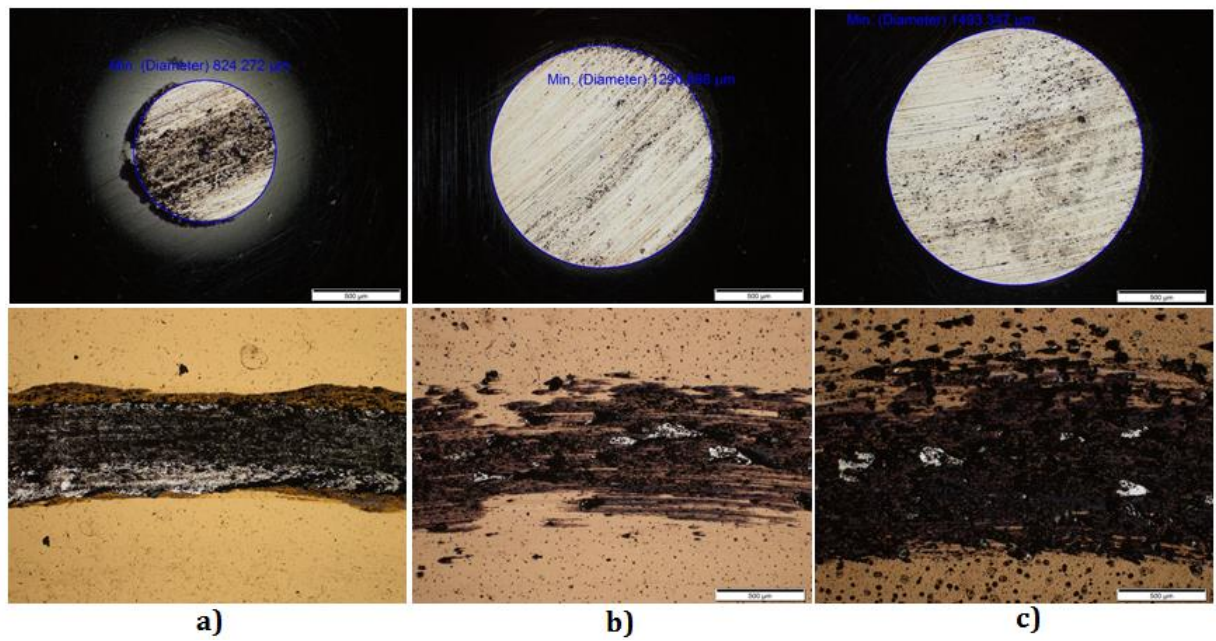


Figura 6.2.5. Desgaste en bola y película en prueba de 1cm/s a)ZrN, b)ZrNBi5012, c)ZrNBi5015.

Capítulo 7

Análisis de Resultados

7.1. Resultados estructurales.

Con base en los resultados anteriores se pudo hacer el siguiente análisis.

El estudio de perfilometría permitió calcular una tasa de depósito adecuada para cada caso tanto de TaN+Bi como de ZrN+Bi, también se calcularon los esfuerzos residuales de los recubrimientos, observando que en el caso de TaN+Bi el esfuerzo residual de compresión se ve disminuido al aumentar la temperatura, mientras en el caso ZrN+Bi crece al aumentar la temperatura.

Para el caso de TaN sobre Silicio, los datos obtenidos de XRD muestran una estructura cúbica FCC orientada al plano (200) y si se hace la inclusión de Bismuto, se observa que la estructura se mantiene pero orientada en los planos (111) y (200), además que éste solo se aprecia en las muestras TaN_{Bi}5012 y TaN_{Bi}7512. Para el caso de la muestra TaN_{Bi}10012 es posible que el Bismuto no se segregue a causa de la temperatura, debido a que puede presentarse un efecto de re evaporación. El tamaño de grano de la cristallita de TaN fue calculado y se observa que al incluir el Bismuto, el tamaño de grano aumenta.

En el caso de los recubrimientos sobre acero, XRD muestra que la estructura FCC orientada al plano (200) se mantiene al incluir el Bismuto, al igual que en el caso de los recubrimientos sobre silicio, sin embargo al realizar el análisis EDS sobre estos recubrimientos, no se detectó ningún porcentaje apreciable de Bismuto, lo cual coincide con los difractogramas (figura 5.5.1) que no muestran los picos típicos del Bi. En dichos difractogramas aparecía una señal difractada ($2\theta=37.8^\circ$) que inicialmente pensamos correspondía a estructuras de Bi con alta orientación preferencial, pero al obtener los resultados de EDS, revisamos nuevamente y detectamos que corresponde más probablemente a la fase hexagonal de TaN (JCPDS 010895198) como puede observarse en la Figura 7.1. El tamaño de grano mostró un decremento considerable en los recubrimientos TaN_{Bi}5012 y TaN_{Bi}5015, esto puede explicarse por dos hipótesis: la primera es que la presencia

de la fase hexagonal de TaN genera una estructura más compacta lo que se ve reflejado en el tamaño de grano. La otra hipótesis señalaría que sí existe un pequeño porcentaje de Bismuto incluido en la matriz de TaN que limita el crecimiento de grano, pero dada su baja concentración no es detectable por EDS. Un resultado similar fue observado por C.C Tseng et al. y J.H. Hsieh et al. (25) (40).

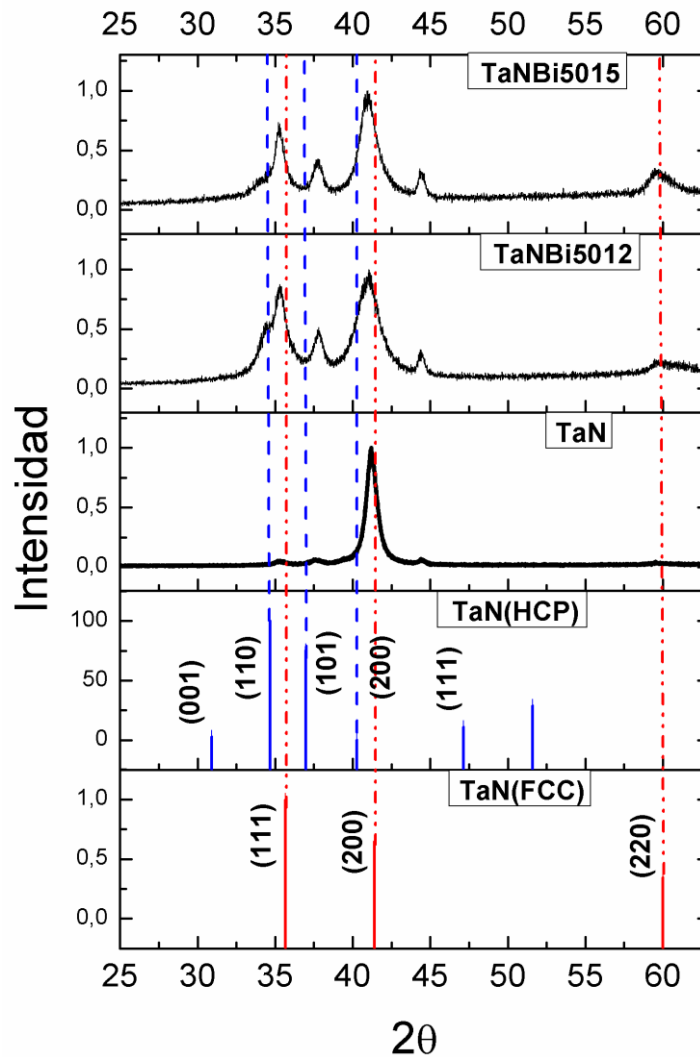


Figura 7.1. Difractogramas TaN+Bi sobre aceros.

En el caso de los recubrimientos de ZrN, el estudio en función de la variación de N_2 mostró que la muestra ZrN-2 con menor cantidad de N_2 mantiene una estructura cúbica FCC orientada al plano (111), se ha reportado que este tipo de estructura posee alta dureza (29) mientras que a mayores flujos de N_2 se observa una

variación en la estructura. Al agregar el Bi durante el depósito del ZrN utilizando las condiciones de ZrN-2, se observaron cambios estructurales debido a la temperatura del sustrato; de forma consistente se obtuvo que el aumento en la temperatura del sustrato ocasiona un decremento en la inclusión de la segunda fase (Bi), lo cual consideramos es debido a la evaporación del Bi. Sin embargo, no se observó una tendencia clara en el tamaño de grano con respecto a la temperatura del sustrato y la concentración de Bi. En el caso de los recubrimientos de ZrN+Bi depositados sobre los aceros utilizando temperatura 260°C, se logró determinar la incorporación del Bi, a diferencia de lo sucedido con el TaN-Bi. De hecho, se obtiene una estructura cúbica FCC en el recubrimiento de ZrN y con la inclusión de Bismuto la estructura se conserva y se observa el pico de Bismuto en el plano (012), el tamaño de grano no cambia.

Los resultados del estudio SEM, permitieron observar el cambio en la morfología de los recubrimientos al tener Bismuto segregado como una segunda fase, asimismo en base a las imágenes transversales se puede mostrar la alta difusión del Bismuto sobre el nitruro, lo que hace que se pierda la estructura columnar característica de los recubrimientos por evaporación física.

Si bien el EDS no es la técnica más precisa para el estudio de los nitruros, al menos nos permitió estimar la concentración de Bi y observar los cambios estructurales producidos al aumentar su porcentaje como puede observarse en la Figura 7.1 para cuatro concentraciones de Bi en ZrN.

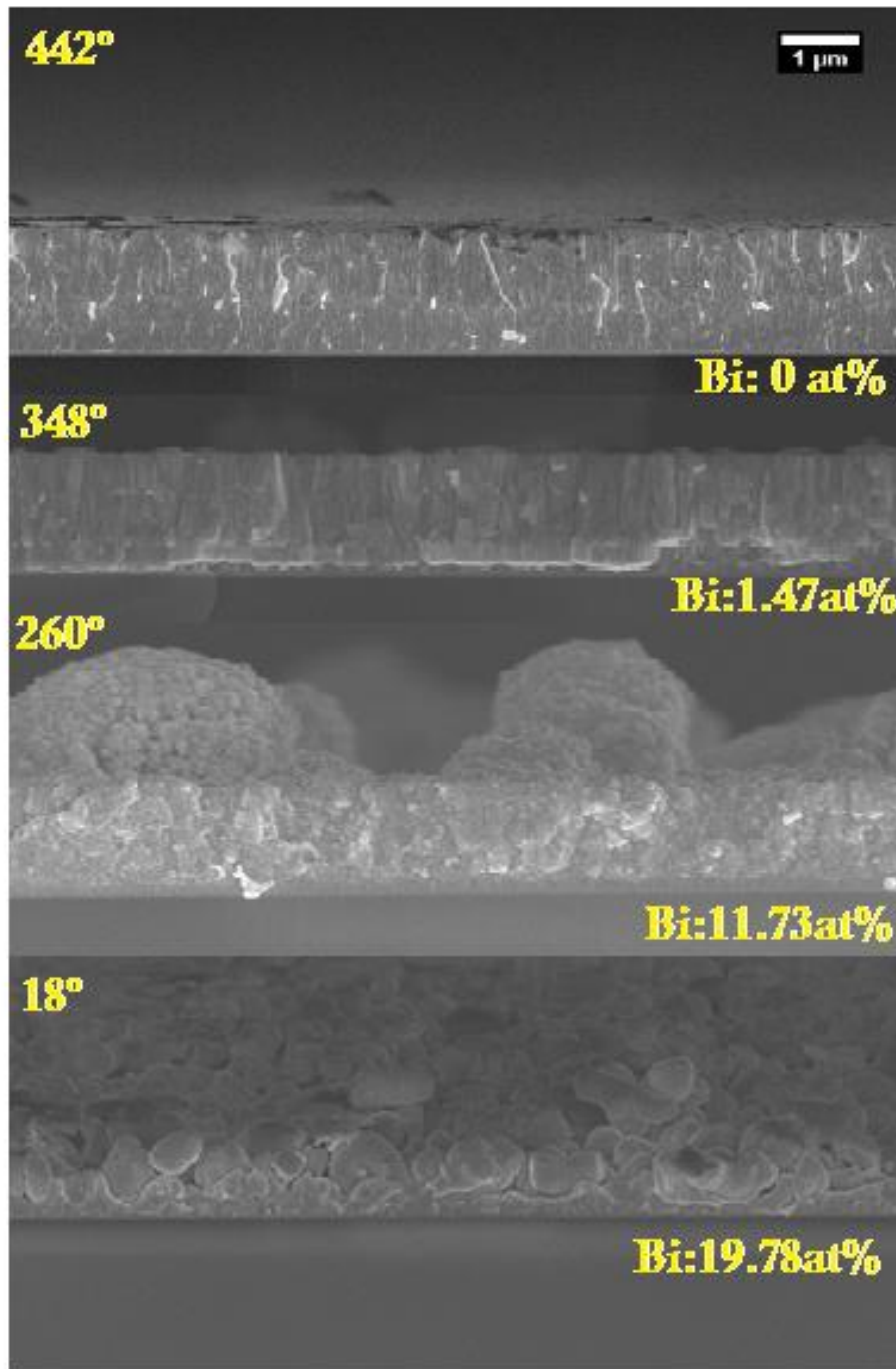


Figura 7.1. Imágenes transversales de recubrimientos de ZrN+Bi a diferentes temperaturas.

7. 2. Análisis tribológico.

Para una buena caracterización tribológica de los recubrimientos es necesario depositar recubrimientos bien adheridos y de al menos 1 micra de espesor sobre aceros duros y con un terminado superficial a espejo. El proceso de obtener dichos sustratos es bastante largo y complejo, precisamente porque al usar aceros duros

el proceso de pulido a espejo no es fácil, sin mencionar el corte de los sustratos a las dimensiones requeridas. Gran parte del tiempo de estancia de investigación se dedicó a lograr dichos sustratos, pero al depositar los recubrimientos se tenían fallas de la adhesión película-sustrato debidas principalmente a falta de limpieza del sustrato. Después de muchos intentos, se logró obtener los recubrimientos con el espesor adecuado y al menos sin fallas aparentes en la adhesión. Sin embargo, los resultados presentados previamente demuestran que aun cuando se utilizaron las mismas condiciones de depósito que en el sustrato de Si, las concentraciones de Bi y la estructura de los recubrimientos era diferente a lo esperado. El caso fue más crítico en el caso del TaN+Bi, donde no se detectó la presencia atómica del Bi con el EDS.

Curiosamente, se observó que para el TaN+Bi, la dureza de los recubrimientos con adiciones de Bismuto aumentó ligeramente (de 27.9 a 33.6, tabla 7.2) en comparación con el TaN puro. Hecho que podría explicarse en similitud con el trabajo de J.H. Hsieh y colaboradores y Musil y colaboradores que muestra que concentraciones mínimas (no detectables por EDS) de Ag y Cu en TaN producen un aumento en la dureza siguiendo la lógica de los recubrimientos nanocompuestos de matriz metálicas (40) (11).

Para el caso de ZrN y ZrN+Bi se tiene un efecto contrario al caso de TaN+Bi, debido a que la dureza promedio se ve disminuida por la inclusión de Bismuto tabla 7.3, aunque claro en este caso se tenía clara evidencia por EDS y XRD de la inclusión del Bi y considerando que el Bi es un metal suave era de esperarse inducir dicho decremento.

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
TaN	28±2	291±15
TaNBi5012	34±4	313±29
TaNBi5015	34±5	314±32

Tabla 7.2 dureza y módulo de Young promedio de TaN, TaN+Bi.

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
ZrN	19±3	218±29
ZrNBi5012	11±2	188±14
ZrNBi5015	9±3	151±41

Tabla 7.3 dureza y módulo de Young promedio de ZrN, ZrN+Bi.

En el caso de las mediciones con Pin on Disk, no se puede determinar el coeficiente de fricción, debido a que al parecer las muestras TaN, TaN+Bi y ZrN, ZrN+Bi mostraron alta delaminación durante el proceso. Los valores presentados no representan el valor del coeficiente de fricción, solo el coeficiente del acero/acero.

Capítulo 8 Conclusiones.

Con base en los resultados anteriores podemos concluir que es posible producir recubrimientos nano-compuestos de TaN con Bismuto y ZrN con Bismuto por el método de magnetron sputtering reactivo, así mismo se puede decir que el porcentaje de Bismuto segregado en el recubrimiento puede ser controlado, no solo variando la potencia en el blanco de Bismuto, sino también variando la temperatura del sustrato dejando una potencia fija para cada depósito, esto para ambos casos TaN+Bi y ZrN+Bi. Variar la temperatura, no solo sirve para modificar el porcentaje de la segunda fase (Bismuto) en el recubrimiento, la variación de temperatura ayudo a encontrar la tasa de depósito adecuada para cada caso, siendo 260°C la temperatura óptima para ambos casos TaN+Bi y ZrN+Bi.

En los recubrimientos depositados sobre silicio se corroboró por medio de varios métodos de caracterización la segregación de Bismuto como una segunda fase para los casos de TaN+Bi y ZrN+Bi, conservando la estructura cubica FCC de los nitruros. En el caso de los recubrimientos sobre acero estos mismos métodos de caracterización mostraron que la segregación de bismuto solo se mantuvo en el caso de ZrN+Bi,

mientras que para el caso TaN+Bi no se detecta porcentaje de bismuto, sin embargo se detecta la posible existencia de una segunda fase de TaN (hexagonal), para ambos recubrimientos realizados sobre acero la adhesión fue muy deficiente.

Las imágenes trasversales realizadas en el SEM, permiten corroborar que el aumento de porcentaje de un metal suave utilizado como segunda fase en un nano-compuesto puede alterar la estructura columnar del nitruro y así mismo ocasionar pérdida de dureza del mismo.

Con respecto a la caracterización tribológica, será necesario realizar recubrimientos bien adheridos a los sustratos de acero duros, ya que los resultados obtenidos solo sugieren que estos fallan por adhesión sin lograr obtener el coeficiente de fricción.

Bibliografía

1. *Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering series*. **Holmberg, K. and A. Matthews,**, 560, s.l. : Elsevier Science, 2009, Vol. xv.
2. **Roberto, Mirabal**. *Propiedades Tribológicas de Películas de NBN-BI*. México D,F : UNAM, 2013.
3. **Bhushan, B. and B.K Gupta,**. *Handbook of tribology*. New York : McGraw-Hill, 1991.
4. *Mechanical properties of superhard nanocomposites* . **Veprek S, Argon A S.** 146-147, s.l. : Surf. Coat. Technol., 2001. 175-182.
5. *Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to 100 GPa*. **Veprek S, Niederhofer A, Moto K, Bolom T.** 133-134, s.l. : Surf. Coat. Technol., 2000. 152-159.
6. *Formation of Ti_{1-x}Si_x and Ti_{1-x}Si_xN films by magnetron co-sputtering*. **Musil J, Jankovcova H, Cibulka V.** 359-372, s.l. : Czech. J.Phys., 1999, Vol. 49.
7. *New development in superhard coatings: The superhard nanocrystalline-amorphous composites*. **S., Veprek.** 449-454, s.l. : Solid Films,, 1998, Vol. 317.
8. *Nanocrystalline hard coatings within the quasi-binary system TiN–TiB₂*. **Mitterer C, Losbichler P, Hofer F, Beschliesser M, Warbichler P, Gibson P N, Gissler W.** 313-318, s.l. : Vacuum, 1998, Vol. 50.
9. *Microstructure and properties of nano-composite Ti-B-N and Ti-B-C coatings*. **Mitterer C, Mayrhofer P H, Beschliesser M, Losbichler P, Warbichler P, Hofer F, Gibson P N, Gissler W, Hruby H, Musil J, Vlcek J.** 405-411, s.l. : Surf. Coat. Technol, 1999, Vols. 120-121.
10. *Deposition of Ni-TiN nano-composite films by cathodic arc ion-plating*. **Irie M, Nakayama A, Ohara H, Kitagawa N, Nomura T.** 133-136, s.l. : Nucl. Instrum. Methods Phys., 1997, Vol. 121.
11. *ZrN/Cu nanocomposite film—A novel superhard material*. **Musil J, Zeman P, Hruby H, Mayrhofer P H.** 179-183, s.l. : Surf. Coat. Technol.,, 1999, Vols. 120-121.
12. *Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure*. **Musil J, Polakova H.** 99-106, s.l. : Surf.Coat. Technol.,, 2000, Vol. 127.
13. *Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering*. **Musil J, Hruby H.** 104-109, s.l. : Thin Solid Films,, 2000, Vol. 365.
14. *Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size*. **Musil J, Vlcek J.** 116-122, s.l. : Mater. Chem. Phys., 1998, Vol. 54.
15. *Plasma nitriding enhanced by hollow cathode discharge—A new method for formation of superhard nanocomposite coatings on steel surfaces*. **Benda M, Musil J.** 171-175, s.l. : Vacuum, 1999, Vol. 55.

16. *Nanocrystalline*. **Voevodin A A, Prasad S V, Zabinski J S**. 855-858, carbide/amorphous carbon composites. : J. Appl. Phys., 1997, Vol. 82.
17. *Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperature*. **Voevodin A A, O'Neill J P, Prasad S V, Zabinski J S**. 986-992, s.l. : J. Vac. Sci. Technol. A,, 1999, Vol. 17.
18. *Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites*. **Veprek S, Argon A S**. 650-664, s.l. : Journal of Vacuum Science & Technology, 2002, Vol. 20.
19. **E., Dieter G**. *Mechanical Metallurgy*. New York : McGraw Hill, 1976.
20. *Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials*. **S., Veprek**. 15-22, s.l. : Surf. Coat. Technol.,, 1997, Vol. 97.
21. *Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings*. **A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, C. Muratore**. 665-679, Ohio : TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2005, Vol. 10.
22. *Deposition of Ni-TiN nano-composite films by cathodic arc ion-plating*. **Irie M, Nakayama A, Ohara H, Kitagawa N, Nomura T**. 133-136, s.l. : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B,, 1997, Vol. 121.
23. *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. **H., Gleiter**. 1-29, s.l. : Acta Mater.,, 2000, Vol. 48.
24. *Study of Cu emergence on the surface of TaN-Cu nanocomposite thin films and its effects on tribological property*. **J.H. Hsieh, M.K. Cheng , C. Li , S.H. Chen , Y.G. Chang**. 5430-5434, s.l. : Thin Solid Films, 2008, Vol. 516.
25. *Microstructural analysis and mechanical properties of TaN-Ag nanocomposite thin films*. **C.C. Tseng, J.H. Hsieh , S.C. Jang , Y.Y. Chang , W. Wu,**. 4970-4974, s.l. : Thin Solid Films, 2009, Vol. 517.
26. *Surface and mechanical characterization of TaN-Ag nanocomposite thin films*. **C.C. Tseng, J.H. Hsieh , W. Wu, S.Y. Chang , C.L. Chang**. 5424-5429, s.l. : Thin Solid Films, 2008, Vol. 516.
27. *Mechanical properties of TaN-Cu nanocomposite thin films*. **J.H. Hsieh, P.C. Liu , C. Li , M.K. Cheng , S.Y. Chang**. 5530-5534, s.l. : Surface & Coatings Technology, 2008, Vol. 2002.
28. *A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process*. **P. Zeman, R. Cerstvy, P.H. Mayrhofer, C. Mitter, J. Musil, Mater**. 189, s.l. : Sci. Eng, 2000, Vol. 289.
29. *Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering*. **J.V. Ramana, Sanjiv Kumar , Christopher David , A.K. Ray , V.S. Raju ,**. 73-76, Mumbai : Elsevier, 2000, Vol. 43.

30. *Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics*. **D. Pilloud, A.S. Dehlinger, J.F. Piersona, A. Roman, L. Pichon**. 338-344, s.l. : Surface and Coatings Technology, 2003, Vols. 174-175.
31. *Tribological investigation of zirconium nitride/silver nanocomposite structures*. **S.M. Aouadi, A. Bohnhoff, M. Sodergren, D. Mihut, S.L. Rohde, J. Xu, S.R. Mishra**. 418-422, s.l. : Surface & Coatings Technology, 2006, Vol. 201.
32. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. **Mattox, D. M.** 746 p., Oxford : William Andrew, 2010, Vol. xlvii.
33. **Espinosa, Saúl Hidar Sánchez**. *Depósito de Películas de Bismuto por Evaporación Termica*. México D.F : UNAM, 2012.
34. *TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA MEDICIÓN DE ESFUERZOS RESIDUALES EN PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR PVD*. **Monica Monsalve, Maria Esperanza Lopez, Fabio Vargas**. 0122-1701, Pereira : Scientia et Technica Año XII, 2007. 765.
35. **González, Jair Giovanni Ramírez**. *Recubrimientos nanoestructurados preparados usando técnicas asistidas por plasma*. México D.F : UNAM, 2012.
36. *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. **Doerner, M.F. and W.D. Nix**, p.601-609, s.l. : journal of Materials Research, 1986, Vol. 1(04).
37. *An improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. **Oliver, W.C. and G.M. Pharr**, p.1564-1583, s.l. : journal of Materials Research,, 1992, Vol. 7(06).
38. *Contact and rubbing of flat surface*. **Archard, J.F.,.** 981, s.l. : Journal of Applied Physics, 1953, Vol. 24. 8.
39. *Mechanical and tribological properties of Ti/TiN bilayers: the dependence of Ti interlayer thickness*. **Jhonattan de la Roche Yepes, Juan Manuel Gonzalez**. 178, s.l. : Dyna, 2013, Vol. 80.
40. *Antibacterial behavior of TaN–Ag nanocomposite thin films with and without annealing*. **J.H. Hsieh, C.C. Tseng, Y.K. Chang, S.Y. Chang, W. Wu,** 5586-5589, s.l. : Surface & Coatings Technology, 2008, Vol. 202.
41. *Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties*. **Musil, J. and J. Vlcek,** 142-144, s.l. : Surface and Coatings Technology, 2001.
42. <http://www.telstar-instrument.com/es/productos/metrologia+de+superficies/perfilometria+mecanica.htm>.
[Online]
43. *Nanocrystalline materials and coatings science and engineering*. **Tjong, S.C. and H. Chen,** 1-88, 2004, Vol. 45.
44. *Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites*. **Voevodin A A, Prasad S V, Zabinski J S.** 855-858, 1997, Vol. 82.

45. *Deposition of titanium carbide films from mixed carbon and titanium plasma streams.* **Delplancke-Ogletree M P, Monteiro O R.** 1943-1950, s.l. : J Vac. Sci. Technol. A,, 1997, Vol. 15.
46. *Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperature.* **Voevodin A A, O'Neill J P, Prasad S V, Zabinski J S.** 986-992, s.l. : J. Vac. Sci. Technol. A,, 1999, Vol. 17.
47. *concept for the design of novel superhard coatings.* **Veprek S, Reiprich S. A.** 64-71, s.l. : Thin Solid Films,, 1995, Vol. 268.
48. *Deposition and characterization of TaN–Cu nanocomposite thin films.* **J.H. Hsieh, C.M. Wang , C. Li.** 3179-3183, s.l. : Surface & Coatings Technology, 2006, Vol. 200.
49. *Thermal stability of ZrN–Ni and CrN–Ni superhard nanocomposite coatings.* **P. Karvanková, H.-D. Mannling, C. Eggs, S. Veprek.** 280-285, s.l. : Surface and Coatings Technology, 2001, Vols. 146-147.
50. *Material selection for hard coatings.* **H, Holleck.** 2661-2669, s.l. : J.Vac.Sci.Technol.A, 1986, Vol. 4.