



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Estudio de Propiedades Tribológicas de Recubrimientos Duros  
Depositados por Magnetron Sputtering Reactivo**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

**Ing. Johans Steeven Restrepo Paruma**

Tutor: Dr. Stephen Muhl Saunders

México, D. F.

2012





## Contenido

RESUMEN.....	7
ABSTRACT .....	8
JUSTIFICACIÓN .....	9
OBJETIVOS.....	10
Objetivo General .....	10
Objetivos Especificos.....	10
1.0 INTRODUCCIÓN A LOS RECUBRIMIENTOS DUROS: TIPOS Y CARACTERÍSTICAS. ....	11
1.1 Aplicaciones de recubrimientos duros .....	11
1.2 Tipos y Características de los Recubrimientos Duros .....	12
1.3 El Tamaño de Grano y Los Recubrimientos duros.....	18
1.4 Referencias .....	19
2.0 MARCO TEÓRICO .....	21
2.1 PROCESOS DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA: FUNDAMENTOS DEL PROCESO .....	21
2.1.1 Técnica de Pulverización Catódica.....	21
2.1.2 Deposición por Pulverización Catódica por Diodo DC .....	25
2.1.3 Pulverización Catódica Asistida por Campos Magnéticos Balanceados y Desbalanceados. ....	27
2.1.4 Evaporación, Llegada y Acomodación de los Átomos .....	30
2.2. Nucleación y Crecimiento de la película .....	33
2.2.1 Mecanismo de Nucleación de Volmer Weber (formación de islas).....	35
2.2.2 Mecanismos de Frank –Van der Merwe (monocapas).....	35
2.2.3 Microestructura de los Recubrimientos Duros .....	36
2.3 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	38
2.3.1 Introducción .....	38
2.3.2 Fundamentos.....	38
2.3.3 Fricción .....	39
2.3.4 Mecanismos de Fricción en Deslizamiento.....	39
2.3.5. Desgaste .....	42
2.3.6 Desgaste Adhesivo.....	43
2.3.7. Desgaste Abrasivo .....	43
2.3.8. Desgaste por Fatiga .....	45
2.3.9 Desgaste por Impacto.....	45

2.3.10 Desgaste Químico .....	46
2.4. MECANISMOS DE FRICCIÓN EN RECUBRIMIENTOS .....	47
2.4.1 Factores que Influyen en el Comportamiento Tribológico .....	48
2.4.2 Rugosidad .....	48
2.4.3 Esfuerzos Intrínsecos .....	48
2.4.4 Influencia de las Grietas en la Interfase .....	49
2.4.5 Mecanismo Tribológico en Superficies Recubiertas .....	49
2.4.6 Dureza del Recubrimiento .....	49
2.4.7 Espesor del Recubrimiento (cizalla) .....	50
2.4.8 Arado (PLOUGHING) .....	51
2.4.9 Deformación del Substrato .....	51
2.4.10 Soporte de la Carga por el Recubrimiento.....	51
2.4.11 Rayado.....	51
2.4.12 Penetración.....	52
2.4.13 Reducción del Área de Contacto y Entrelace de Asperezas.....	52
2.4.14 Fatiga de Asperezas .....	52
2.4.15. Partículas Incrustadas.....	52
2.4.16. Partículas de Arado .....	52
2.4.16 Partículas Ocultas .....	53
2.4.17 Partículas Trituradas.....	53
2.4.18. Mecanismos de Desgaste Macromecánicos.....	53
2.4.19. Deformación Plástica .....	53
2.4.20. Fatiga por Desgate y Adhesión .....	54
2.4.21 Rayado por Asperezas.....	54
2.4.22. Rayado por Partículas.....	55
2.4.23. Fractura del Recubrimiento.....	55
2.4.24. Fractura de Asperezas .....	56
2.4.25. Delaminación .....	56
2.4.26. Desgaste Abrasivo.....	56
2.5 Fundamentos Teóricos de Técnicas Usadas Para la Caracterización de los Recubrimientos .....	57
2.5.1 Difracción de Rayos X .....	57
2.5.2 Nanoindentacion: Método de Oliver y Pharr .....	59

2.5.3 Fundamentos de Espectroscopia Raman.....	61
2.5.4 Pruebas de adhesión de recubrimientos duros .....	64
2.5.5 Prueba de pin on disc .....	67
2.5.6 Perfilometría .....	67
2.6 Referencias .....	69
3.0 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	70
Resumen de Fases de Desarrollo .....	70
3.1. Sistemas de Magnetron Sputtering .....	71
3.1.1 Depósito de Recubrimientos y Diseño de Experimentos.....	72
3.1.2 Limpieza de substratos .....	73
3.2 Parámetros de Crecimiento de los Recubrimientos .....	73
3.2.1 Recubrimientos de ZrN .....	73
3.2.2 Nitruro de Cromo.....	74
3.2.3 Nitruro de Titanio.....	74
3.2.4 Nitruro de Titanio Aluminio .....	74
3.2.5 Carburo de Titanio y Carbonitruro de Titanio.....	75
3.3 Difracción de Rayos X .....	75
3.4 Pruebas de Pin on Disc .....	76
3.5 Técnica de Nanoindentación .....	78
3.6. Perfilometría .....	79
3.7 Espectroscopia Raman.....	81
4.0 Resultados .....	82
4.1 Nitruro de Zirconio.....	82
4.1.1 Referencias .....	89
4.2 Nitruro de Cromo .....	90
4.2.1 Referencias .....	94
4.3 Nitruro de Titanio Aluminio .....	94
4.3.1 Referencias .....	105
4.4 Recubrimientos de Carbonitruro de Titanio .....	106
4.4.2 Referencias .....	112
4.5 Criterios de Decisión para Selección de Recubrimientos.....	113
4.5.1 Discusión de Criterios de Selección .....	113

4.5.2 Resumen de Propiedades de los Recubrimientos.....	115
<b>4.6 Análisis de Resultados: Estudio de Propiedades Tribológicas de Recubrimientos Duros.....</b>	<b>117</b>
4.6.1. Difracción de Rayos X.....	117
4.6.2. Pruebas de Nanoindentación.....	121
4.6.3 Prueba de Rayado.....	122
4.6.4 Pruebas de Desgaste .....	124
4.7 Comparación de Propiedades Tribológicas entre los diferentes materiales estudiados .....	136
4.8 Referencias .....	138
CONCLUSIONES.....	141

## RESUMEN

Se depositaron 6 tipos de recubrimientos duros (ZrN, CrN, TiN, TiC, TiAlN, y TiCN) por la técnica de Magnetron Sputtering Reactivo, para cada uno de los materiales se optimizaron los parámetros de proceso para conseguir las mejores características estructurales. Las propiedades tribológicas de los recubrimientos fueron evaluadas usando la técnica de pin on disc. Las pruebas fueron interrumpidas a diferentes ciclos de prueba para estudiar el desarrollo de los mecanismos de desgaste. Los perfiles de desgaste fueron analizados por perfilometría óptica 3D, microscopía de óptica y espectroscopía Raman. Adicionalmente otras técnicas tales como nanoindentación, rayado y difracción de rayos X fueron usadas para caracterizar los recubrimientos e identificar si tenían relación con las propiedades tribológicas.

El método usado mostro que muchos factores están involucrados con la evolución de las huellas de desgaste, por ejemplo la rugosidad de la superficie mostro producir un coeficiente de fricción inicial bajo que incrementa lentamente, posterior a esto el proceso de desgaste depende de las propiedades mecánicas, químicas y estructurales tanto del recubrimiento como del sustrato. Se observó por ejemplo que el TiN, ZrN y el TiAlN tienen un mecanismo de desgaste de arado y rayado, el cual es típico en los recubrimientos duros debido a la formación de partículas de desgaste en forma angular.

## ABSTRACT

Different Hard coatings have been deposited (ZrN, CrN, TiN, TiC TiAlN, and TiCN) by DC Reactive Magnetron Sputtering using different deposition parameters. The tribological properties of the films were evaluated by ball-on-disc measurements. The tests were interrupted at different cycles to study the development of the wear mechanisms. The wear tracks were analyzed using an optical 3D profilometer, optical microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Additionally, other techniques such as nanoindentation, Scratch test and x ray diffraction were used to identify the coating and analyze their relation with the tribological behavior.

The method used showed that many factors are involved in the evolution of the wear tracks, for example, a rough surface often showed a low friction coefficient that increased slowly, after that the wear processes depend on the mechanical, chemical and structural properties of the film and substrate. We observed that the wear mechanisms for TiN and TiAlN included ploughing and scratching, typical for hard coatings, but which produced hard wear-particles with an angular shape, and in other cases, we observed a fast surface oxidation which produced roll shape debris. We present a catalog of wear processes as a function of time observed for the studied systems.

## JUSTIFICACIÓN

Los recubrimientos para aplicaciones industriales son una de las alternativas más prometedoras para aumentar la vida útil de las herramientas, disminuir el gasto de la energía en los procesos y eliminar el uso de lubricantes líquidos. Actualmente estos ya han tenido diversas aplicaciones industriales provocando un gran impacto. A pesar de los diversos estudios tribológicos en los diferentes recubrimientos la mayoría se enfocan a los resultados sobre el coeficiente de fricción y resistencia al desgaste, pero no hay muchos análisis sobre el estudio químico y estructural de la superficie de desgaste que permitan entender los mecanismos de desgaste desde el punto de vista mecánico de la formación de las partículas de desgaste y los procesos de oxidación o formación de capas de desgaste, que son factores que juegan un papel decisivo en los recubrimientos en cuanto a durabilidad y viabilidad de la aplicación, ya que por ejemplo en aplicaciones de implantes la formación de productos de desgaste nocivos pueden generar el rechazo del mismo, puesto que en muchos casos las partículas de desgaste formadas tienen una naturaleza diferente a la del material base.

Orientado hacia esto el objeto del proyecto es realizar pruebas de desgaste de pin on disc, en recubrimientos de ZrN, CrN, TiN, TiAlN, TiC y TiCN, para caracterizar las propiedades tribológicas de estos recubrimientos. Para identificar los mecanismos de desgaste los experimentos se pararon a diferentes ciclos de prueba y se tomó el perfil y micrografías de la huella de desgaste. Posterior a esto se realizó una caracterización con espectroscopia Raman para identificar los productos de desgaste formados durante el experimento estableciendo así la dinámica triboquímica del desgaste.

# OBJETIVOS

## Objetivo General

- ▶ Realizar una caracterización tribológica y mecánica de diferentes recubrimientos duros depositados por magnetrón sputtering que permita establecer los mecanismos de desgaste desde el punto de vista mecánico y químico.

## Objetivos Específicos

- ▶ Participar de diferentes investigaciones para la obtención de recubrimientos duros por la técnica de magnetrón sputtering reactivo que permita encontrar y optimizar los parámetros para el depósito de ZrN, CrN, TiN, TiAlN, TiC y TiCN .
- ▶ Caracterizar los recubrimientos usando la técnica de difracción de Rayos X, Nanoindentación, Rayado y Pin on Disc, para encontrar la mejor muestra de cada tipo de material depositado.
- ▶ Realizar pruebas de pin-on-disc a las muestras seleccionadas de cada material parando la prueba para caracterizar el mecanismo de desgaste usando microscopía óptica y perfilometría.
- ▶ Posterior a la prueba usar la técnica de Espectroscopía Raman para caracterizar los mecanismos triboquímicos, analizando que tipo de compuestos se formaron en la huella de desgaste.

## 1.0 INTRODUCCIÓN A LOS RECUBRIMIENTOS DUROS: TIPOS Y CARACTERÍSTICAS.

### 1.1 Aplicaciones de recubrimientos duros

Las aplicaciones de los recubrimientos duros en capa fina resultan indispensables en una amplia clase de industrias y otras áreas tecnológicas, donde han implicado una disminución de costos y/o un aumento en el desempeño de las diferentes herramientas y piezas, algunas de estas aplicaciones son:

- Matrices de embutido y conformado para metales
- Herramientas de corte de alta velocidad o que están expuestas a altas temperaturas
- Moldes para inyección de plásticos con cargas abrasivas ( $\text{CaCO}_3$ )
- Superficies sometidas a deslizamiento a altas velocidades (discos duros)
- Para recubrir piezas como una manera decorativa y proteger contra el desgaste (relojes)
- Implantes médicos expuestos a ambientes agresivos y alto desgaste

Los recubrimientos duros pueden ser de composición metálica y cerámica, generalmente se usan los materiales cerámicos debido a su mayor estabilidad térmica, química y su mayor dureza lo cual representa una mayor durabilidad y desempeño de la pieza recubierta. Generalmente estos recubrimientos se basan en compuestos como óxidos, nitruros, boruros y carburos entre otros. Los recubrimientos duros no solo pueden estar compuestos de una sola capa sino que pueden obtenerse combinaciones de estos a manera de materiales compuestos tipo sandwich que para este caso son llamados multicapas o superestructuras según las características de capas que se mezclen, de la cantidad de capas y el espesor de las mismas que pueden llegar a hacer del orden de los nanómetros. También estos materiales pueden combinarse como un compuesto particulado, en este caso son llamados nanocompuestos y presentan propiedades mecánicas especiales debido a las dimensiones tanto de las partículas (nanocristales) y la matriz.



Figura 1.1. Algunas aplicaciones de los recubrimientos duros en herramientas y en alavés de turbinas expuestos a erosión [1].

## 1.2 Tipos y Características de los Recubrimientos Duros

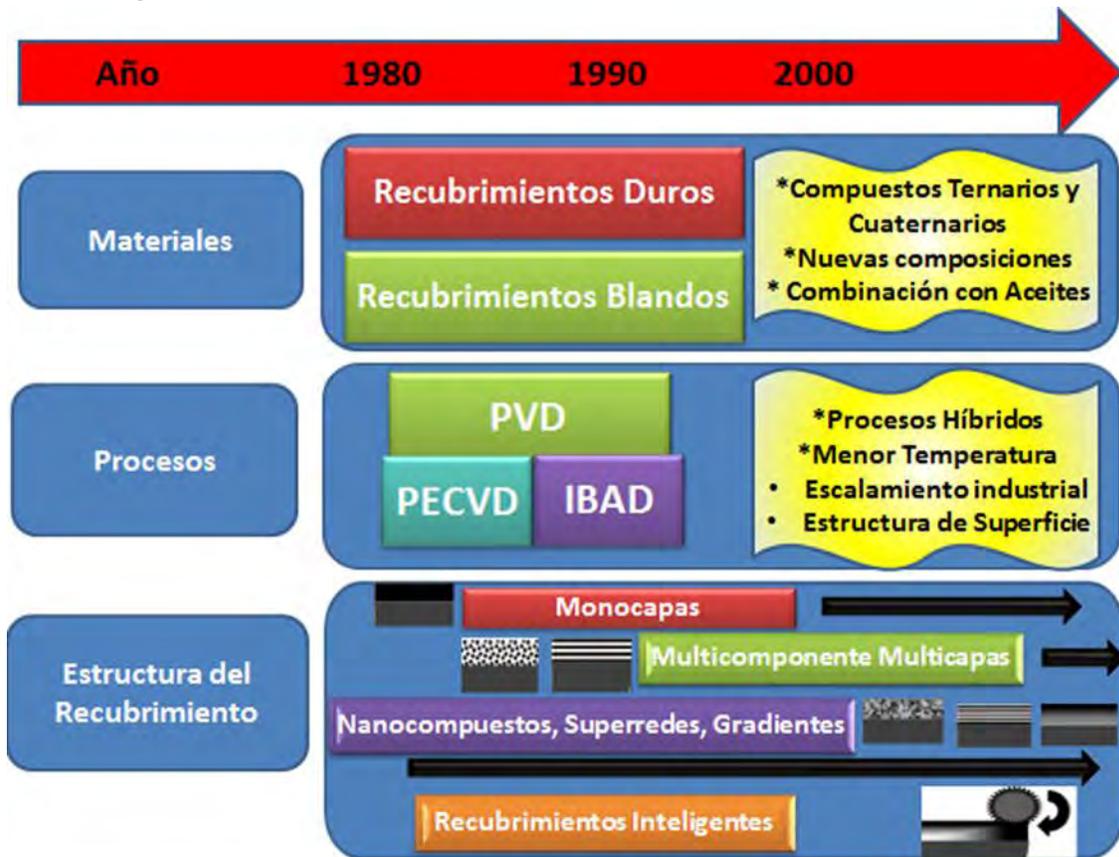


Figura 1.2 Evolución Histórica de los Recubrimientos para aplicaciones tribológicas y lubricantes sólidos. C. Donnet, A. Erdemir; Surface and Coatings Technology; 180 –181 (2004) 76–84 Modificado.

El desarrollo de los recubrimientos duros y antidesgaste ha llevado a la creación de diferentes alternativas con el fin de mejorar el desempeño de los recubrimientos, los primeros recubrimientos desarrollados fueron monocapas que como su nombre lo indica es un recubrimiento que consta de un solo material sobre un sustrato, pero luego se comenzaron a sinterizar materiales más duros como los materiales cerámicos tales como carburos, nitruros y otros, entre estos se sinterizaron recubrimientos de materiales con durezas muy elevadas como el carburo de boro amorfo (50GPa) pero este es frágil y se oxida rápidamente por encima de los 460°C debido al bajo punto de fusión del óxido de boro (cuando existe boro libre en el recubrimiento) [2], el nitruro de boro cubico tiene una dureza de 48GPa y es estable a temperaturas mayores a 1000°C, tanto este como el diamante (80-100GPa) requieren altas temperaturas y altas presiones para ser preparados por CVD, pero el diamante presenta problemas por la afinidad del hierro con el carbono[3]. A pesar de las propiedades de estas monocapas se ha llevado a cabo desarrollos, ya que estos son demasiado rígidos lo cual trae inconvenientes en cuanto a la adhesión y el desempeño en el desgaste, un adelanto fue la inclusión de una capa intermedia entre el sustrato y un recubrimiento cerámico como en el caso de algunos nitruros como el de CrN, TiN, ZrN entre otros, en los cuales generalmente se usa una capa del metal que conforma el nitruro, para mejorar la adhesión con el sustrato que generalmente es un acero, esto aumenta la durabilidad del recubrimiento y generalmente produce un aumento en las propiedades mecánicas de la película, pero cabe aclarar que en algunos caso presenta problemas por ejemplo el uso de la multicapa



alto módulo de elasticidad por materiales cerámicos que como es conocido presentan módulos de elasticidad mayores que los de los metales esto con el fin de aumentar la diferencia de módulos entre los materiales con los cuales se construye la superred y por lo tanto provocar un mayor incremento de las propiedades del recubrimiento. Otra propiedad importante de este tipo de recubrimientos es la estabilidad térmica, generalmente hacer una superred con materiales isoestructurales y de baja energía de cohesión como por ejemplo Cu/Ni y TiN/ZrN, hace que ocurre una rápida interdifusión a elevadas temperaturas haciendo el recubrimiento inestable [7], debido a esto muchos estudios sean encaminados al estudio de fases inmiscibles noisoestructurales de manera que estas superredes poseen una mayor estabilidad térmica y una buenas propiedades mecánicas[7].

Las propiedades de las superredes se pueden resumir en dos ecuaciones que se presentan a continuación las cuales fueron aplicadas por Koheler y Lehoczky en capas donde no operan fuentes de dislocación, debido a la desviación que presentan estos recubrimientos de la relación de Hall- Petch debido a que por los espesores usados los apilamientos solo contienen una o dos de dislocaciones [3].

$$\sigma_c(\lambda) = \frac{G_{M(2)} - G_{M(1)}}{G_{M(2)} + G_{M(1)}} \frac{G_{M(1)}(\lambda_1 - 4b) \sin \varphi}{8 \pi (\lambda_1 - 2b)} \quad (1.1)$$

Cuando  $\lambda \gg 4b$

$$\sigma_c(\text{max}) = \frac{G_{M(2)} - G_{M(1)}}{G_{M(2)} + G_{M(1)}} \frac{G_{M(1)} \sin \varphi}{8 \pi} \quad (1.2)$$

Donde  $\sigma_c(\lambda)$  es el valor de esfuerzo critico cortante para el cual se puede causar el movimiento de una dislocación desde el material de menor modulo (M1) al de mayor modulo(M2),  $G_M(X)$  es el modulo cortante de cada material respectivamente,  $\lambda_1$  es el espesor de la capa blanda (bajo E),  $b$  es el vector de Burgers de la dislocación y  $\varphi$  es el ángulo entre el plano de deslizamiento en la capa M1 y la interfase M1/M2, esta teoría predice que el esfuerzo (y dureza) depende principalmente de la diferencia entre los módulos cortantes y el ángulo  $\varphi$ . Para periodos pequeños y con  $\lambda_1$  mucho mayor que el cuatro veces el vector de Burgers de manera que la ecuación anterior alcanza un valor asintótico [4].

Koheler y Lehoczky, encontraron que tanto para superredes metal/metal o con incursión de nitruros con espesores de capa por debajo de 5nm causaba una disminución en la dureza lo cual puede ser explicado porque cuando el valor de  $\lambda_1$  es 15-20 veces menor que el vector de burgers las fuerzas de repulsión ejercidas por la capa con mayor modulo en ambas caras de la capa M1 comienzan a cancelarse (las fuerzas tiene igual magnitud pero sentidos contrarios) produciendo un decrecimiento en la dureza. Otra explicación a este fenómeno es debido a la rugosidad de la interfase ya que Chu y Barnett encontraron que rugosidades alrededor de 1nm podrían causar fuertes decrecimientos en la dureza [4].

Las superredes se pueden dividir en dos tipos, las primeras que se estudiaron en las cuales se emplean dos metales, y las segundas en las cuales se emplea tanto capas metálicas como cerámicas de manera que el recubrimiento puede ser Metal/Cerámico o Cerámico/Cerámico los materiales cerámicos que se usan generalmente son los nitruros, los carburos, boruros y óxidos [7] , pero estos últimos presentan problemas en cuanto a que la rata de deposición es muy baja por la técnica de magnetron sputtering que es una de las técnicas usadas en la industria [6] y porque podría generarse corrosión en los equipos de deposición.

A continuación se estudiaran brevemente los diferentes tipos de superredes más estudiadas: Entre las superredes miscibles se tiene la de TiN/NbN la cual presento una alta estabilidad térmica después de un recocido al vacio a 700°C durante una hora, debido a la alta estabilidad termodinámica de estos compuestos, pero para una temperatura de 950°C para una superred con de los mismo materiales con una

dureza mayor a 30GPa decreció la dureza de este a aproximadamente 24GPa, además de esto se investigó el efecto del espesor de las bicapas en la dureza (periodo) donde se obtuvo para  $\Lambda=4.6\text{nm}$  una dureza de 49 GPa, mientras que para  $\Lambda= 450$  la dureza se redujo a 25 GPa[8].

Un tipo de superredes muy promisorias en el campo de los recubrimientos superduros son las propuestas por Barnnet y colaboradores las cuales son conformadas por metal(BCC)/nitruro, estos sistemas alcanzan altas durezas y poseen excelente estabilidad térmica, un ejemplo de estos sistemas es el de Mo/NbN que presento una dureza de una 34 GPa para un  $\Lambda=1.4\text{nm}$ , también se han estudiado otros sistemas como W/NbN y W/ZrN, a los cuales se les estudio el efecto del periodo en la dureza y la estabilidad térmica, debido a la presencia del tungsteno se presenta alta estabilidad térmica pero en el caso de la superred W/ZrN se presentó un resultado extraño debido a que después de someter a este aun recocido a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante una hora se presentó un aumento en la dureza de 8 a 35GPa lo cual fue debido al mejoramiento de la cristalinidad de cada capa, por medio del crecimiento de los granos y la migración de dislocaciones[9,10]. En general las superredes presentan una dureza entre un rango alrededor de los 45-55 GPa, como se muestra en la tabla 1.1, la dureza de las superredes como ya se había discutido anteriormente es mayor que la de los materiales que conforman las bicapas por ejemplo el sistema TiN/NbN tiene una dureza de 52GPa mientras que las del TiN y la del NbN es de 21GPa y 14GPa respectivamente.

Tabla 1.1 Dureza de algunos tipos de superredes estudiadas.

Superred	Dureza	Referencias
TiN/VN	56 GPa	[10]
TiN/(V0.6Nb0.4)N	41 GPa	[11]
TiN/NbN	51 GPa	[12]
TiN/Nb	52 GPa	[13,14]
TiN/CNx	45–55 GPa	[15]
ZrN/CNx	40–45 GPa	[16]
TiNx/C-N	20-50GPa	[17, 18]
ZrN/ZrB2 ( $\Lambda=7\text{nm}$ )	40GPa	[9]
TiBN/TiB2 ( $\Lambda=6\text{nm}$ )	43GPa	[19]
Cr2N/NbN( $\Lambda=3.4\text{nm}$ )	36GPa	[20]
TiN/AlN ( $\Lambda=2.9$ )	33GPa	[21]
TiN/Ti	36.8 GPa	[22]
WN/W	34 GPa	[22]
HfN/Hf	50 GPa	[22]
TiN/Ni0.4Cr0.1	32 GPa	[23]
NbN/Mo	33 GPa	[24,25]
NbN/W	30 GPa	[24,25]

Los últimos 6 tipos de superredes presentados en la tabla 1.1 han usado una de las capas metálicas con el fin de proveer al recubrimiento tenacidad y sin afectar la dureza [6], lo cual se puede observar claramente en la tabla 1 por ejemplo el reemplazar el NbN por Nb en la superred de TiN/NbN no provoca ninguna la disminución de la dureza por el contrario provoca un pequeño aumento de 1GPa, el mejorar la tenacidad mejora la adhesión al sustrato, ya que los recubrimientos muy rígidos tienden a delaminarse rápidamente lo cual representa problemas para aplicaciones de recubrimientos antidesgasté [6], más adelante se discutirá la importancia de que el recubrimiento tenga una alta tenacidad.

A pesar de las propiedades de las superredes presentan desventajas, primero la fuerte dependencia de las propiedades mecánicas del periodo ( $\Lambda$ ) debido a que en los procesos industriales es muy difícil controlar exactamente el espesor debido a que son demasiado delgados, otro problema es la variación de dureza ocasionada por la interdifusión de elementos entre las capas vecinas a altas temperaturas [6], también presenta problemas para recubrir componentes tridimensionales o de alta rugosidad [26], y otro problema que se le puede sumar es el uso de sistemas más sofisticados ya que los tiempos de deposición de cada monocapa son muy cortos lo que hace complejo mantener todas las capas con una composición química homogénea, lo anterior es importante debido a que como se explicó anteriormente el aumento en la dureza de las superredes depende de la interfase formada entre las capas pues si no es marcada la diferencia entre uno y otro material el efecto de la fuerza de repulsión se verá afectado.

Después de haber conocido un poco acerca de algunos tipos de recubrimientos tales como las capas sencillas o monocapa, las multicapas y las superredes pasamos al tema de los recubrimientos nanocompuestos.

El concepto del diseño de los nanocompuestos superduros tiene como idea principal el evitar el conocido mecanismo de fractura en materiales cristalinos el cual ocurre por multiplicación, movimiento y apilamiento de dislocaciones y en los materiales amorfos por el crecimiento de microgrietas [2,27], de manera que:

1. Debido al tamaño de los cristales y la matriz no puedan operar las fuentes de multiplicación de dislocaciones.
2. Los nanocristales son libres de dislocaciones
3. Aun si se forman bajo grandes esfuerzos, las dislocaciones no pueden pasar a través de la matriz amorfa que está en el borde de grano
4. Tales materiales pueden mostrar fractura vítrea (por ejemplo la resistencia y la dureza podrían ser proporcionales al módulo elástico) y
5. Esta resistencia podría conducir a un esfuerzo crítico  $\sigma_c$  para el cual halla crecimiento de nanogrietas. [2,27]

$$\sigma_c \propto (2\gamma_s B / \pi a_{\max}) \quad (1.3)$$

En la ecuación 1.3 se muestra de que factores depende dicho esfuerzo crítico, donde  $\gamma_s$ , B y  $a_{\max}$  son la energía superficial, el módulo de Bulk y el tamaño mínimo de nanogrieta respectivamente [27].

Para preparar este tipo de materiales se usa sistemas ternarios o cuaternarios en algunos casos, esto con el fin de que se produzca una segregación termodinámicamente estable y que asegure la formación de nanocristales y fase matriz que generalmente se busca que sea amorfa [27], con el fin de que si se forman dislocaciones en el nanocristal no puedan propagarse por la matriz amorfa, y que en el caso de formarse grietas en el material amorfo no se puedan propagar por los nanocristales [2], pero existen otro tipo de nanocompuestos que usan una matriz metálica con el fin de que el nanocompuesto formado sea más tenaz [26] como en el caso de TiN/Cu, pero cabe aclarar que la formación de estos puede ser debida a la segregación o a que no hay interacción de uno de los metales ni con el otro metal ni con el nitrógeno, u otro elemento que forma la fase cerámica[1,2]. De manera que lo que se busca con la presencia de la otra fase es dificultar el deslizamiento de los granos por un reforzando el borde de grano con otra fase y a esto se le suma la ausencia de fuentes de dislocación por la dimensión nano de los granos (figura1.4), una analogía simple para entender esto es la de someter a un material a un proceso de refinamiento de grano es conocido que el material mejora sus propiedades pero la existencia de muchos bordes provoca que los granos

deslicen uno sobre el otro, pero ahora imagine que se agrega alrededor de cada borde de grano otro material con el cual se tiene alta cohesión de manera obteniendo así granos pequeños que necesitan altos esfuerzos para deslizarse.

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.4)$$

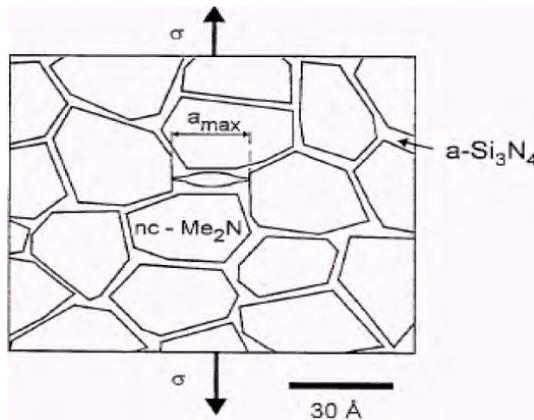


Figura 1.4. Esquema del diseño de recubrimientos nanocompuestos superduros, mostrando la supresión inicial del tamaño de grietas y propagación de grietas [2].

El modelo de Hall-Petch (ecuación 1.4) es válido para materiales de tamaño de grano grande ( $\geq 100\text{nm}$ ) debido a que sus granos tienen el suficiente tamaño para acomodar fuentes de dislocación, pero con esta no es posible explicar la resistencia de los nanocompuestos.

El modelo inicial de Veprek explica la dureza en nanocompuestos por la supresión de la operación de dislocaciones en los pequeños granos (3-5m) y la separación de angosta entre estos, induce esfuerzos incoherentes [2,3,27], los esfuerzos incoherentes son probablemente incrementados cuando la orientación de los granos es lo suficiente cerradas que provee interacción entre estos, pero lo planos atómicos de estos se encuentran levemente desorientados[4,5], pero la contribución de los esfuerzos coherentes fue descartando dejando la supresión de dislocaciones y la reducción del tamaño de grieta como el primer factor o razón de endurecimiento en los nanocompuestos [2]. Sin la caracterización de esfuerzo/estructura a nivel nanoscopico es muy difícil verificar la contribución de los esfuerzos coherentes, además en los recubrimientos con esfuerzos residuales de compresión (menores a 1GPa) es relativamente pequeño y no puede explicarse el efecto del súper-endurecimiento [26].

En ausencia de la actividad de dislocaciones, la ecuación de Griffit para la propagación de grietas fue propuesta como una simple descripción de la resistencia compuesta,  $\sigma$  [26].

$$\sigma = (4E\gamma_s/\pi a)^{1/2} \quad (1.5)$$

Donde E es el modulo elástico y las demás variables representan los mismos que la ecuación 1.3, pero en este caso el tamaño inicial de grieta se aproxima a el promedio del tamaño de grano del nanocompuesto [26, 28], de manera que la resistencia depende de los mismos factores que la ecuación 1.3, en la práctica algunos defectos existen en borde de grano y 3nm es el tamaño al cual se reducen al mínimo, ya que se ha observado que por debajo de este ose revierte el efecto Hall-Petch (suavizamiento a medida que disminuye

el tamaño) y el efecto de endurecimiento desaparece por que los bordes de grano y los granos se hacen indistinguibles y la estabilidad de la fase nanocristalina es grandemente afectada [28].

Los nanocompuestos con matriz metálica demuestran incrementos en la dureza pero también incrementos en la tenacidad, la resistencia de estos nanocompuestos puede ser descrita por la siguiente forma de la ecuación del modelo Griffith-Orowan cuando las dimensiones de la matriz metálicas permiten la operación de dislocaciones:

$$\sigma = \left( \frac{4E(\gamma_s + \gamma_p) P_{tip}}{\pi d \cdot 3d_a} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

Donde  $\gamma_p$  es el trabajo para producir deformación plástica,  $r_{tip}$  es la curvatura de la grieta y  $d_a$  es la distancia interatómica, así que para esta ecuación un trabajo considerable de deformación plástica y grietas que no sean muy puntiagudas incrementan la resistencia del material, mientras que metales de bajos módulos causan reducción de la resistencia comparados con los cerámicos. Sin embargo en estos nanocompuestos la operación de dislocaciones puede ser prohibida por que la separación entre los granos es muy pequeñas, por ejemplo la dimensión crítica, D, para una fuente de dislocación de Frank-Read es:

$$D = Gb\tau^{-1} \quad (1.7)$$

Donde G es el módulo de rigidez que puede ser conocido obteniendo el módulo de Young y la relación de Poisson,  $G = E(2+2\nu)^{-1}$  y  $\tau$  es el esfuerzo cortante. Para un esfuerzo cortante de 1GPa, el tamaño crítico de operación de una fuente de Frank-Read es de 7.1nm para una matriz de cobre y de 14.1nm para una matriz de níquel, 1GPa es un valor que muy exagerado, de manera que las fuentes para las dislocaciones deberán ser aún más grandes. Las dimensiones típicas del tamaño de la matriz está entre 1-3nm, lo cual está bastante por debajo de tamaño critico de operación de la fuente de dislocaciones, hasta para un metal relativamente suave como el cobre. Entonces es de esperarse que para estas dimensiones las propiedades de los compuestos con matriz metálica y cerámica sean similares [26].

El diseño de estos materiales compuestos incrementa el modulo y la dureza, pero esto no necesariamente aumenta la tenacidad. Primero el mecanismo de deformación por dislocaciones está prohibido, de manera que el mecanismo que gobierne la relajación de esfuerzos cuando se exceda el límite de resistencia será el de la propagación de grietas, la segunda ecuación de Griffith no tiene en cuenta la energía para el movimiento de grieta, la cual consiste en la energía requerida para romper bandas y vencer las fuerzas de fricción, la energía potencial libre por propagación de grieta, y la energía cinética ganada.

### 1.3 El Tamaño de Grano y Los Recubrimientos duros

Las propiedades de los materiales siempre son un resultado de la interacción atómica y la microestructura para los recubrimientos superduros la propiedad que debe predominar como su nombre lo indica es la dureza, para el caso de las películas obtenidas por magnetrón sputtering se obtiene que son más duras que las del material en masa, esto se debe a que en esta técnica el material se crece en condiciones que están fuera de equilibrio, la mayor incidencia de esto es en el tamaño de grano el cual es sumamente fino haciendo una comparación tenemos un tamaño de grano pequeño para un metal es de alrededor de 1 $\mu$ m y en la técnica de sputtering puede llegar hasta unos 5-10nm, el tamaño de grano es importante para la dureza ya que esta se define como la resistencia a la penetración de modo que entre más fino sea el grano el material tendrá más área (borde de grano) por donde disipar la energía lo cual se traducirá en un aumento en la dureza.

Pero la relación de Hall-Petch tiene un límite para el cual ya comienza a invertirse, tal que el material se ablanda entre más pequeño es el tamaño de grano, hasta que llega a un punto en el cual el material se vuelve amorfo como muestra la figura 1.5.

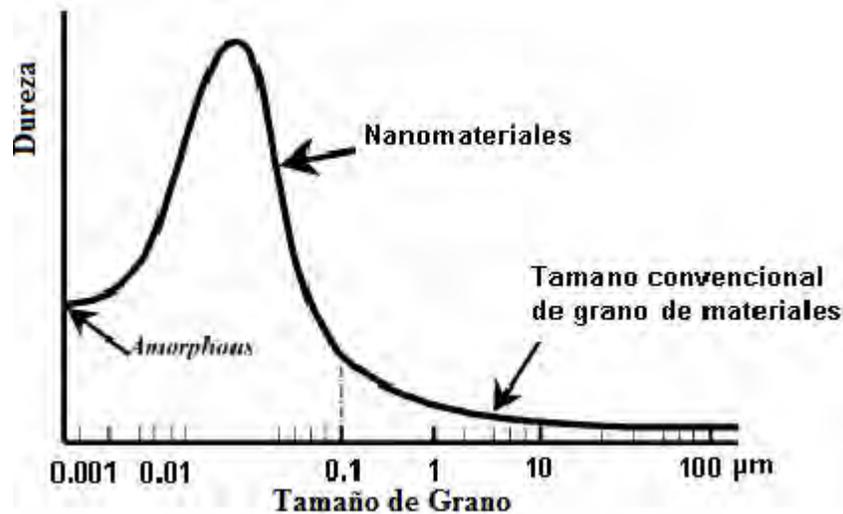


Figura 1.5 Efecto del tamaño de grano en la dureza de los recubrimientos.

#### 1.4 Referencias

- [1] <http://www.brycoat.com/pvd-tin-erosion.html>
- [2] S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films 268 64-71( 1995)
- [3] S. Veprek, Vac. Sci. Technol. 2402-2420 (1999)
- [4] A. Leyland, A Matthews, Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004).
- [5] G. Zambrano, H. Riascos, P. Prieto, Rev. Col. Fis. 226-231 (2003)
- [6] J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 322-330 (2000)
- [7] S.A. Barnett, Anita Mandan, Scripta Materialia 50 739-744 (2004)
- [8] L. Hultman, C. Engstrom, M. Odem, Surf. Coat Technol. 133-134 227-233 (2000)
- [9] A. Barnett, Anita Mandan, I. Kim, K. Marin, MRS Bulletin March 169-172(2003)
- [10] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 62 (1987) 481.
- [11] P.B. Mirakami, L. Hultman, S.A. Barnett, Appl. Phys. Lett. 57 (25) (1990) 2654.
- [12] M. Shinn, L. Hultman, S.A. Barnett, J. Mater. Res. 7 (4) (1992) 901.
- [13] X. Chu, M.S. Wong, W.D. Sproul, S.L. Rohde, S.A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (4) (1992) 1604.
- [14] X. Chu, S.A. Barnett, M.S.Wong, W.D. Sproul, Surf. Coat. Technol. 57 (1993) 13.
- [15] D. Li, X.W. Lin, S.C. Chen, V.P. Dravid, Y.W. Chung, M.S. Wong, W.D. Sproul, Appl. Phys. Lett. 68 (9) (1996) 1211
- [16] M.L. Wu, W.D. Qian, Y.W. Chung, Y.Y. Wang, M.S. Wong, W.D. Sproul, Thin Solid Films 308/309 (1997)113.
- [17] H. Jensen, J. Sobota, G. Sorensen, Surf. Coat. Technol. 94/95 (1997) 174.
- [18] H. Jensen, J. Sobota, G. Sorensen, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (3) (1998) 1180.

- [19] M.S. Wong, Y.C. Lee, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 194-199
- [20] P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, W.D. Muunz, A.Rouzaud, P.Juliet, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 727-734
- [21] D. G Kim, T. Y. Seong, Y. J. Baik, Surf. Coat. Technol 153 (2002) 79-83.
- [22] K.K. Shih, D.B. Dove, Appl. Phys. Lett. 61 (6) (1992) 654.
- [23] X. Chu, M.S. Wong, W.D. Sproul, A.S. Barnett, Mechanical properties and microstructures of polycrystallinmetal/ceramic and by the superlattices, TiN/Ni and TiN/Ni<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>, paper presented at ICMCTF-20, San Diego,CA, 1993
- [24] A. Madan, X. Chu, S.A. Barnett, Appl. Phys. Lett. 68 (16) (1996) 2198.
- [25] A. Madan, Y.-Y. Wang, S.A. Barnett, C. Engstrom, H. Ljungcrantz, L. Hultman, M. Grimsditch, J. Appl. Phys. 84 (2) (1998) 776.
- [26] A.A.Voevodin, J.S. Zabinski, C. Muratore, Tsinghua Since and Technology, December 2005, 10(6): 665-679.
- [27] S. Veprek, Surf. Coat. Technol, 97 (1997) 15-22.
- [28] S.Veprek, A.S. Argon, J. Vac. Sci. Technol. B, (2002)

## 2.0 MARCO TEÓRICO

### 2.1 PROCESOS DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA: FUNDAMENTOS DEL PROCESO

#### 2.1.1 Técnica de Pulverización Catódica

La técnica de pulverización catódica tiene como principio la formación de un plasma, que es un gas que contiene cargas positivas (iones) y cargas negativas (iones negativos, electrones) que se mueven aleatoriamente entre átomos y/o moléculas formando un medio eléctricamente neutro, pero este a diferencia de los gases comunes puede interactuar con campos eléctricos o magnéticos[1].

Los plasmas se pueden formar ya sea por el calentamiento de gases a temperaturas muy altas o por aplicar una diferencia de potencial a gases a baja presión, el mecanismo por el cual se forma por ambas vías es el mismo, el choque entre los átomos hace que se saquen los electrones formando iones positivos quedando electrones libres que se mueven al interior de este.

Pero el plasma tiene diferentes estados que son caracterizados por la curva de Pachen la cual muestra las características del plasma a medida que aumenta la corriente y el voltaje del mismo, la técnica de pulverización catódica se caracteriza por que el plasma siempre se encuentra en la región Glow o súper Glow ya que a energías mayores ocurre el efecto de arco el cual provoca el daño del blanco y del sustrato.



Figura 2.1 Curva de Pachen que caracteriza los procesos asistidos por plasma [2].

La deposición por Pulverización catódica es la deposición de átomos que se vaporizan de una superficie por el proceso de Pulverización catódica física. El proceso de Pulverización catódica física, o simplemente Pulverización catódica como normalmente es llamado, es la expulsión física (no térmica) de partículas de una superficie por transferencia de momento desde un bombardeo de partículas energéticas que tienen dimensiones atómicas o moleculares.

Cuando un átomo de una superficie del blanco (Mblanco) es golpeado por una partícula energética (Mincidente) de casi el mismo tamaño, la energía y velocidad adquirida que se transfieren depende de las

masas relativas ( $M_i$  a  $M_t$ ) de las partículas y el ángulo de colisión con respecto a una línea que conecta sus centros de masa como mostrado en la figura 2.2. La máxima energía se transfiere cuando las partículas tienen las mismas masas y el camino de la colisión está a lo largo de una línea que une sus centros. Los ángulos y diferencias de masa dan la transferencia de energía más baja.

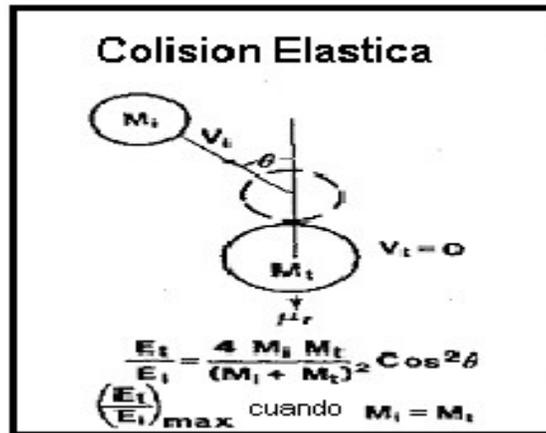


Figura 2.2. Colisión elástica entre dos esferas duras.

Si el átomo de la superficie que ha sido golpeado logra captar suficiente energía, este golpeará otros átomos en la región cerca de la superficie y se desarrollará una "colisión en cascada". Las colisiones múltiples pueden producir algún impulso que se dirige nuevamente hacia la superficie y si la energía lograda por un átomo de la superficie que ha sido golpeado por atrás es suficiente, este puede salir arrojado físicamente fuera de la superficie, es decir Pulverizado. Generalmente las partículas Pulverizadas son neutras pero la Pulverización catódica de un compuesto o una aleación pueden rendir iones dependiendo de las electronegatividades relativas de los materiales en la superficie. La mayoría de la energía que es transferida por la partícula bombardeada aparece como calor en la región cercana a la superficie.

Las colisiones en la colisión en cascada desplazan los átomos de sus posiciones en la celda y crean defectos en la red. Estos defectos en la red pueden atrapar átomos gaseosos inyectados en la superficie por el bombardeo quedando estos adsorbidos en el blanco. Esta "implantación" o "gas atrapado" puede acercarse fácilmente varios porcentajes atómicos en la región cercana a la superficie cuando se usan especies muy energéticas. Los átomos que han cambiado de sitio pueden ser "acomodados" en las posiciones de intersticiales de la red y puede crear esfuerzos de compresión en la región cercana a la superficie. La figura 2.3 resume los efectos que tienen lugar en la región cercana a la superficie de un blanco de Pulverización catódica.

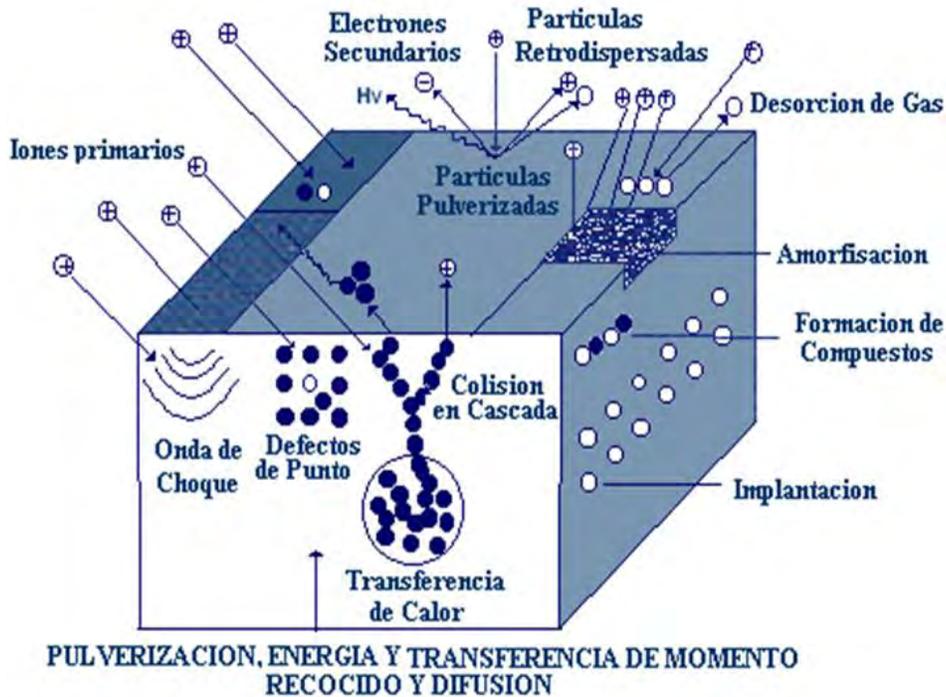


Figura 2.3 .Procesos que ocurren durante el proceso de pulverización catódica en el blanco [3].

Las partículas energéticas que se reflejan desde la superficie son generalmente neutras pero ellas pueden cargarse positiva o negativamente dependiendo de las electronegatividades relativas de la superficie y la partícula reflejada. Ya que la pérdida de energía depende de las masas relativas de las partículas incidentes y las partículas del blanco, la cantidad de pérdida de energía a un ángulo particular de reflexión puede usarse para determinar la masa del átomo de la superficie. Para este efecto se usa la técnica analítica elemental de superficie de la "espectrometría de dispersión iónica" (Ion Scattering Spectrometry - ISS).

En todas excepto a la energía de bombardeo más baja, el flujo de átomos que son Pulverizados desde la superficie, dejan la superficie con una distribución de coseno. Ellos generalmente tienen promedio de energías cinéticas de aproximadamente 10 veces mayor a la de átomos térmicamente vaporizados. Por ejemplo, cobre ( $M_t = 64$ ) se evapora a  $1500^{\circ}\text{C}$ , tendrá un promedio de energía atómica de 0.2 eV, mientras que el cobre Pulverizado por mercurio a 600 eV tiene un promedio de energía de 4 eV que es el equivalente de una temperatura de evaporación de aproximadamente  $40,000^{\circ}\text{C}$ .

El "rendimiento del Pulverización catódica" se define como el número de átomos de la superficie que son Pulverizados por cada partícula energética incidente que en este caso son iones.

El rendimiento del Pulverización catódica depende de las masas relativas, del ángulo de incidencia de las especies bombardeantes y de la fuerza del enlace químico de los átomos de la superficie. El gas inerte más usado para la Pulverización catódica es el argón ( $M_i = 40$ ) debido a que es un gas noble económico y de alto peso molecular. La figura 2.4 muestra los rendimientos relativos del Pulverización catódica de varios materiales Pulverizados con iones de argón a diferentes energías.

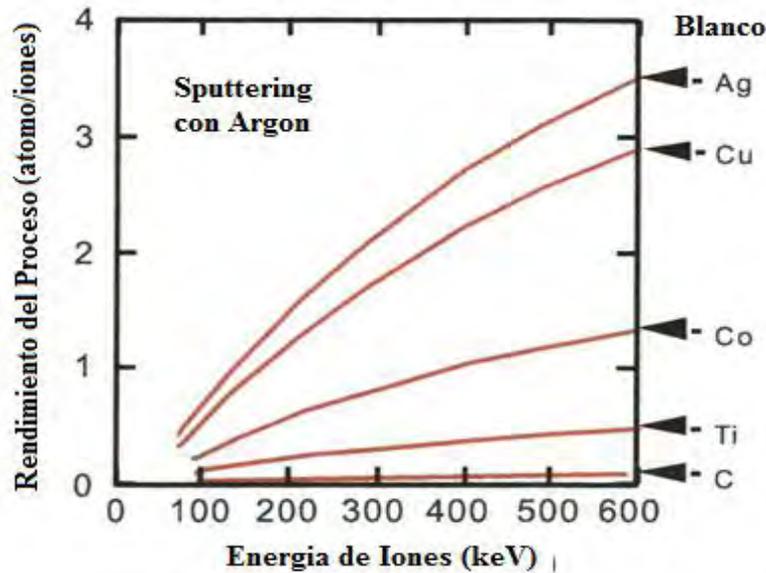


Figura 2.4 Efecto de la energía de los iones de argón incidentes en el rendimiento de diferentes blancos

A medida que el ángulo de incidencia de las partículas incidentes se desvía fuera del ángulo normal, el rendimiento de la Pulverización catódica puede aumentar 2-3 veces hasta cierto punto donde las partículas que bombardean transfieren poco impulso especies reflejándose en la superficie. Debido al ángulo de colisión alto y el rendimiento de la Pulverización catódica cae rápidamente. Bajo estas condiciones la mayoría de las especies se reflejan en la superficie.

El rendimiento aparente de la Pulverización catódica puede ser afectado por la topografía de la superficie, ya que en la Pulverización catódica de una superficie áspera, algunas partículas Pulverizadas son "Pulverizadas adelante" y redepositadas en la superficie. Esto significa que el rendimiento de la Pulverización catódica puede disminuir con el tiempo si la superficie se pone rugosa con el uso. A presiones altas de gas, parte del material pulverizado es retrodispersado ("backscattered") en la superficie.

Puesto que el proceso de Pulverización catódica remueve cada capa atómica superficial sólida consecutivamente, no hay difusión, la composición del flujo de vapor que deja la superficie es igual así como la composición del material en bloque que está siendo Pulverizado. Esto permite la vaporización por Pulverización catódica de materiales de la aleación que no pueden evaporarse térmicamente debido a la gran diferencia de presiones de vapor de los componentes.

A menudo, las superficies que son pulverizadas tienen un compuesto de capa superficial tal como un óxido o un nitruro. Puesto que el enlace químico de un material compuesto es más fuerte que el de un material simple, la producción de pulverización catódica es inicialmente baja hasta que la capa superficial sea removida.

También si hay gases reactivos presentes pueden continuamente "contaminar" la superficie del blanco, dando rendimiento de pulverización catódica bajo. Partículas que se son Pulverizadas o reflejadas de la superficie a presiones de gas bajas viajarán en un camino línea-de-vista, sin colisiones, para condensar o bombardear una superficie como el sustrato. Si la presión de gas es más alta, las colisiones pueden reducir la energía de las partículas y esparcirlas fuera del camino de línea-de-vista. Si hay bastantes colisiones las partículas energéticas son "termalizadas" a la energía del gas del ambiente. Las partículas gaseosas energéticas pueden bombardear la superficie de la película creciente con bastante energía para afectar el

proceso de formación de película y las propiedades del material de la película depositado. Entonces se presenta una diferencia en propiedades de la película Si la deposición por Pulverización catódica se hace a una presión de gas baja (<3 mTorr) o a una presión de gas más alta (>5 mtorr).

### 2.1.2 Deposición por Pulverización Catódica por Diodo DC

La formación de una película por deposición por pulverización catódica fue reportada primero por Wright en 1877 y T. Edison patentó un proceso de deposición por pulverización catódica por la deposición de plata en cilindros de fonógrafo de cera en 1904. La Pulverización catódica sencilla por diodo de DC puede usarse mejor para depositar metales relativamente no reactivos como el oro, el cobre, y la plata. Puesto que la mayoría de estos materiales también pueden ser depositados por evaporación térmica, este tipo de deposición por Pulverización catódica por DC no se ha usado ampliamente. En recientes años, el advenimiento del uso de campos magnéticos para confinar el plasma cerca de la superficie del blanco, ha aumentado la densidad del plasma y ha aumentado la tasa de Pulverización catódica; esto ha permitido el uso de " Pulverización catódica con diodo de DC con magnetron" para depositar metales y materiales compuestos a altas tasas. En la deposición de materiales compuestos como TiN, el blanco se corroe tan rápidamente que el blanco no es envenenado por el gas reactivo usado para formar el material compuesto de la película. El proceso de transferencia de momento que acompaña el bombardeo de una superficie por un ion de alta energía (o átomo, radical o molécula) puede producir la Pulverización catódica física de un átomo de la superficie. A esta superficie Pulverizada, llamada "blanco de Pulverización catódica", es la fuente de vaporización para la deposición por Pulverización catódica.

En la Pulverización catódica basado en plasma, se forman iones en un plasma y se aceleran hacia la superficie bajo un potencial aplicado. El más simple de estas configuraciones de plasma es la Pulverización catódica con diodo de DC, donde un voltaje alto de DC se aplica a una superficie conductora en un gas, un plasma se forma cerca de la superficie y se aceleran iones hacia la superficie como se muestra en la figura 2.5.

En la descarga de luz por diodo de DC, la fuerza del campo eléctrico es alta cerca del cátodo y la mayoría del voltaje aplicado "cae" a través de una región cerca de la superficie el cátodo llamado espacio oscuro. Esta región es la región primaria de ionización. El resto del espacio entre el cátodo y ánodo, el cual a menudo se conecta a tierra, está lleno con un plasma donde hay pequeño gradiente de potencial como se muestra en la figura 2.5. En la región del oscura del cátodo, se aceleran iones del plasma para chocar con la superficie del blanco con una energía cinética alta.

Este bombardeamiento de iones causa la expulsión de electrones secundarios que se aceleran lejos del cátodo y causan ionización y excitación atómica por colisión de electrón-átomo. En equilibrio, se crean suficientes electrones para causar que haya suficientes iones electrones que formen el flujo de electrones necesarios para sostener la descarga.

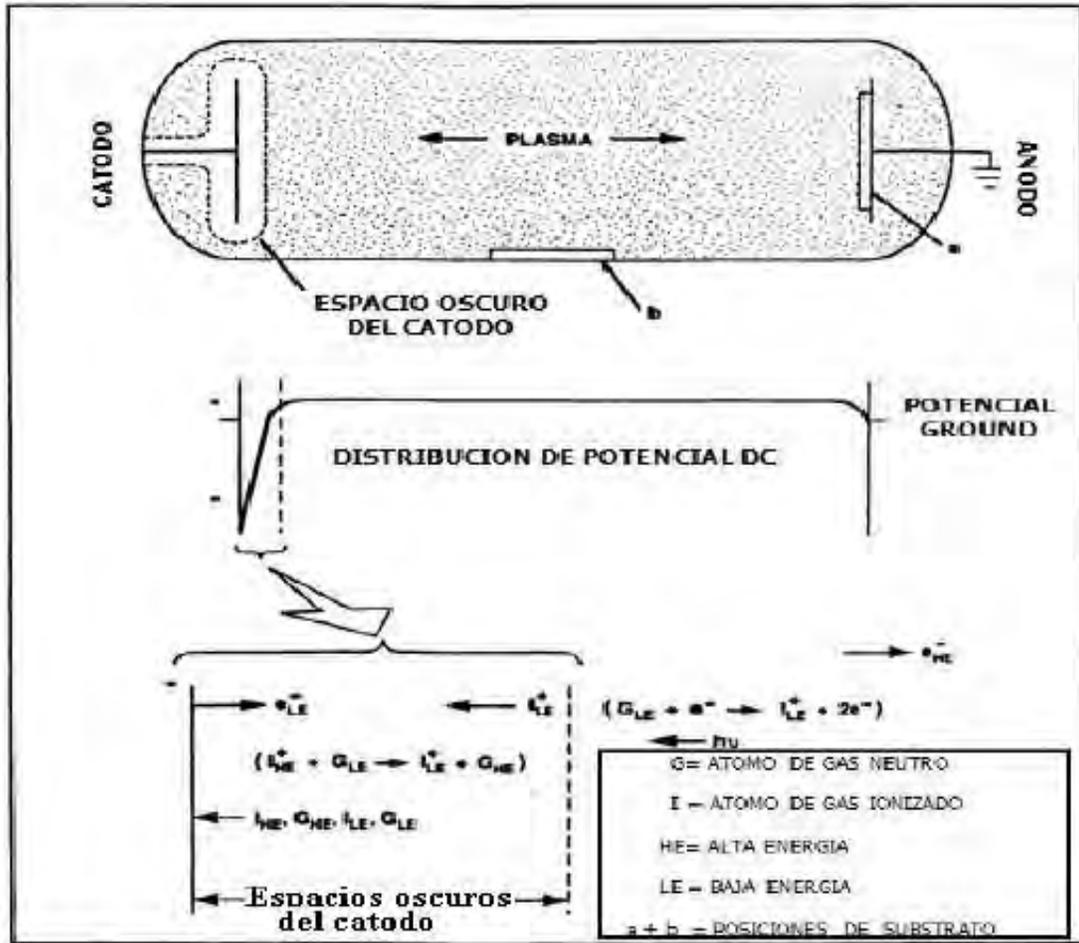


Figura 2.5. Descarga por Diodo DC presentando la distribución potencial entre los electrodos y el comportamiento de los electrones y los iones en la región del espacio oscuro del cátodo.

Típicamente un plasma de argón para Pulverización catódica con diodo de DC se operará a una presión 10 - 20 mTorr. A esta presión, el espacio oscuro del cátodo tendrá una anchura aproximadamente de 1 cm. Si una superficie conectada a tierra entra en el espacio oscuro del cátodo, el plasma se extinguirá entre las dos superficies. Esto significa que escudos conectados a tierra pueden usarse para localizar la descarga de plasma en las regiones del cátodo donde se desea Pulverización catódica. Las líneas equipotenciales del campo alrededor de la superficie del cátodo están conformadas sobre una superficie plana o suavemente curvada, pero se curva fuertemente alrededor de los bordes y debajo los escudos conectados a tierra. Los iones se aceleran normalmente en las líneas del campo lo cual origina un bombardeo sobre la mayor parte de la superficie del blanco, pero enfocando el bombardeo hacia donde hay curvatura del campo apreciable, da una tasa de erosión alta en estas áreas.

En la configuración de diodo de DC los iones que chocan con en la superficie del blanco no tienen la totalidad del potencial de caída del cátodo ya que la presión de gas es lo suficientemente alta para crear colisiones de intercambio de carga y (transferencia de velocidad) las colisiones de "termalización" entre los iones acelerados y las partículas neutras de gas residual. Esto crea un flujo de iones y partículas neutras de alta energía con un espectro de energías que choca con la superficie del blanco. Entre más alta la presión

del gas menor es la energía promedio de las partículas que chocan con en el blanco. Ya que la energía promedio es mucho menor del voltaje aplicado, típicamente 5 - 10 mil voltios de DC se usa para Pulverización catódica por DC aunque, partículas a 500 eV son bastante efectivas para la Pulverización catódica, aunque cabe aclarar que la potencia aplicada al blanco depende del sistema que se está usando por lo cual siempre se refiere a la densidad de potencia. A presiones de Pulverización catódica típicas para DC, las partículas energéticas que son reflejadas o Pulverizadas de la superficie del blanco son "termalizadas" para disminuir la energía antes de que estas golpeen una superficie. Sin embargo los electrones que se aceleran lejos del cátodo pueden lograr altas energías y bombardear las superficies produciendo un calentamiento que puede ser indeseable.

Generalmente las descargas por Pulverización catódica con diodo de DC son controladas por la presión de gas de Pulverización catódica y la potencia en vatios por cm<sup>2</sup>. La corriente que es medida en el circuito del cátodo determinada por la suma de la corriente del ión positivo y la corriente del electrón secundario. A un voltaje constante del blanco, cuando la descarga se enciende inicialmente, se observa la corriente caer con tiempo. Esto es debido a la remoción de los óxidos, que tienen un coeficiente de emisión de electrones secundarios alto comparado al del metal limpio de la superficie y el gas, calentado lo cual da una densidad de partícula más baja a la misma presión de gas. Puesto que la mayoría de la energía del ion incidente se transforma en calor, el blanco de Pulverización catódica debe refrigerarse activamente, normalmente con agua desionizada enfriada.

Los gases reactivos o contaminantes en el plasma de DC se vuelven "activos" por disociación o fragmentación de moléculas para formar radicales, iones y especies excitadas. Estas especies activadas reaccionan con el blanco de la superficie lo cual produce un "envenenamiento" del blanco. La formación de un compuesto eléctricamente conductor, como el TiN, en el blanco de la superficie reducirá el rendimiento del Pulverización catódica significativamente mientras que la formación de una capa eléctricamente aislante, como TiO<sub>2</sub>, causará que la superficie se cargue y la descarga luminosa se extinguirá. La activación de especies del contaminante en el plasma también puede aumentar la contaminación del material de la película depositada.

La configuración de pulverización catódica con diodo de DC tiene la ventaja que se pueden pulverizar áreas grandes uniformemente en periodo largos de tiempo, el blanco puede hacerse conforme con el substrato, y el material del blanco es bien utilizado. Además el plasma por diodo de DC que llena la cámara de la deposición entera puede ser usado para la limpieza de las superficies como parte de la limpieza del in situ. Las desventajas de la deposición por Pulverización catódica con diodo de DC incluyen: la tasa Pulverización catódica es más baja, el blanco se envenena por contaminantes reactivos, la superficie de los substratos se calienta de debido a los electrones acelerados, y sólo pueden usarse conductores eléctricos como blancos de pulverización catódica.

### **2.1.3 Pulverización Catódica Asistida por Campos Magnéticos Balanceados y Desbalanceados.**

La configuración de Pulverización catódica por diodo de DC no se usa ampliamente debido a su baja eficiencia de pulverización. Esto es porque los electrones secundarios que se aceleran lejos del cátodo no son eficientes produciendo la ionización y las altas presiones de gas necesarias para sostener la descarga que impide a los iones lograr energías altas antes de que ellos golpeen el blanco de pulverización. Las configuraciones de Pulverización catódica con magnetrón usan un campo magnético (1200 gauss), usualmente de imanes permanentes pero a veces de electroimanes, aproximadamente paralelo a la superficie del blanco (cátodo), para confinar los electrones cerca de la superficie.

Cuando un electrón se arroja de la superficie del blanco es acelerado lejos de la superficie por el campo eléctrico pero es obligado a moverse en espiral alrededor de las líneas de campo magnético y así devuelto a la superficie.

Las fuerzas EXB hacen que el electrón se mueva también normalmente al plano de EXB y si el campo magnético se coloca apropiadamente, los electrones formarán una corriente circulante en la superficie. Este camino de circulación cerrada puede producirse fácilmente en una superficie plana o cualquier superficie de revolución como un cilindro, cono, etc, confinando los electrones cerca de la superficie, la descarga de gas por DC puede sostenerse a presiones bajas donde las probabilidades de colisión y de intercambio de carga por colisión son bajas. Esto permite que el potencial aplicado al cátodo sea bajo pero con una alta tasa de rendimiento debido. Las varias configuraciones de Pulverización catódica con magnetron son las configuraciones de deposición por Pulverización catódica más usadas y se derivan del trabajo de Kesaev y Pashkova (1 959) en las superficies de líquidos y Chapin (1974) en superficies de planas sólidas (magnetron plano). La figura 2.6 muestra una configuración de magnetron plano.

En la configuración por diodo de DC, la superficie del blanco es pulverizada uniformemente en la mayoría de la superficie. En las configuraciones con magnetron la erosión no es uniforme y en el caso del magnetron plano el modelo de erosión se parece una "pista de carreras", el cual, para un blanco estrecho y largo tiene un modelo de erosión que es como dos fuentes lineales paralelas.

Esto significa que el modelo de la deposición no es uniforme y la uniformidad del espesor de la película debe ser lograda por movimiento del sustrato (o el blanco). En el caso del magnetron plano esto es hecho a menudo pasando sustratos planos en una "paleta" encima de las dos fuentes lineales. La erosión no uniforme también significa que la utilización material blanco puede ser pobre. La utilización se mejora, a menudo, si se le da forma al campo magnético moviendo los imanes o moviendo el material del blanco encima del magneto.

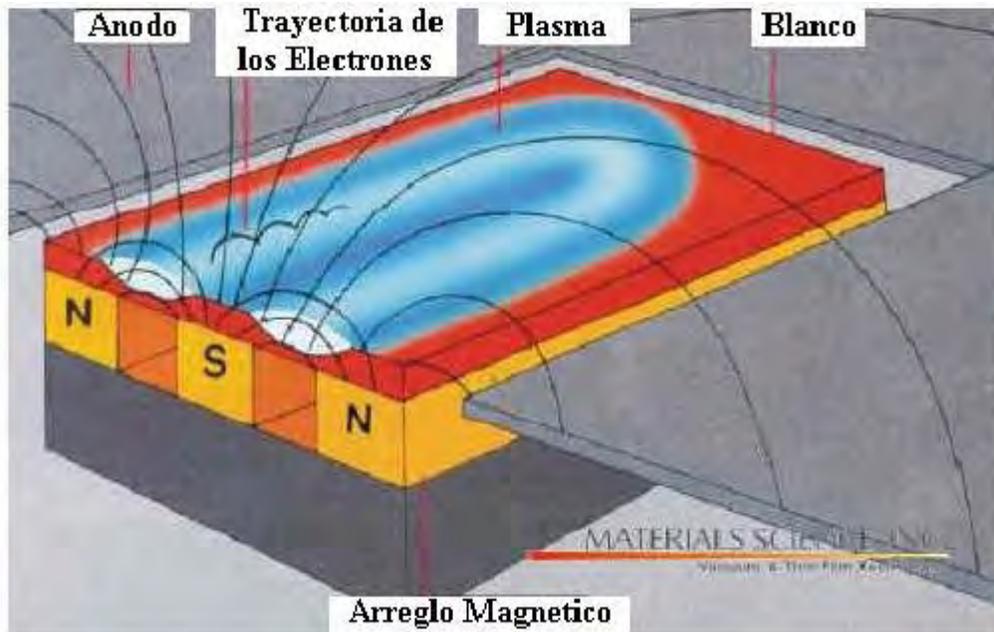


Figura 2.6. Configuración de un sistema de Pulverización con Magnetron tipo diodo DC.

Un plasma puede formarse en el espacio entre fuente y sustrato utilizando un potencial rf en el blanco de Pulverización catódica junto con el potencial de DC, estableciendo una descarga auxiliar cerca del sustrato

o usando una configuración con magnetron "desequilibrado" y teniendo una porción del campo magnético normal a la superficie blanco donde algunos de los electrones arrojados de la superficie blanco se les permite escapar. En la figura 2.7 se muestran tres técnicas asistidas por campos magnéticos.

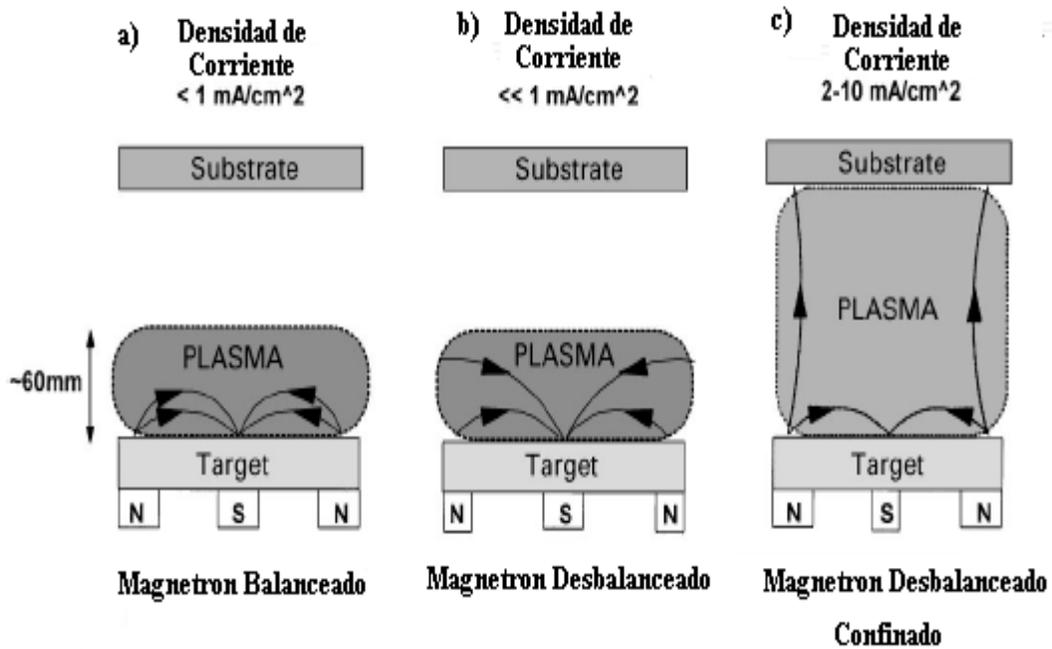


Figura 2.7. Diferentes clases de sistemas de pulverización catódica con diferentes configuraciones de campos magnéticos [4].

El Pulverización catódica con magnetron desequilibrado es particularmente útil en deposición por Pulverización catódica reactiva. Sin embargo el plasma generado en varias regiones cerca del blanco por las configuraciones desequilibradas no es uniforme debido al escape no uniforme de los electrones de la región del blanco. La variación en propiedades del plasma puede afectar la formación y las propiedades de la película formadas por deposición del Pulverización catódica reactivo desequilibrada.

Cuando se cubre piezas tridimensionales los blancos con magnetron y con magnetron desequilibrado, la deposición ocurre en todos los lados de la pieza aunque el promedio del ángulo de incidencia del material depositando varía a través de la altura de la pieza. Esta variación en el ángulo de incidencia puede causar una variación en las propiedades de la película depositadas. Para minimizar esta variación la pieza puede rotarse delante del blanco del magnetron. Cuando se usa blancos con magnetron desequilibrado enfrentados es mejor tener el campo norte desequilibrado de un blanco opuesto al campo desequilibrado sur del otro blanco (configuración espejo (figura 2.7c)).

Una variable importante de proceso de deposición por Pulverización catódica con magnetron es la presión de gas. Pueden realizarse un Pulverización catódica con magnetron a presiones tan bajas como  $0.5 \text{ mTorr}$  (argón). A presiones bajas (debajo de aproximadamente  $5 \text{ mtorr}$ ), las partículas neutras de alta energía reflejadas desde el blanco pueden bombardear la película creciente e influir dramáticamente en las propiedades de las película como los esfuerzos residuales, densidad y composición.

A presiones más altas, las partículas neutras de alta energía reflejadas son termalizadas por colisiones en el gas y la propiedades de la película cambian debido al que el bombardeo no ocurre tal que la película será menos densa a presiones más altas. Esto significa eso para tener un proceso del reproducible, la geometría

del sistema debe mantenerse constante y la presión de gas controlada por un sistema de control de presión calibrado y estable.

En deposición por Pulverización catódica reactivo donde se usan gases reactivos o mezclas de gases, la presión de gas y la composición son importantes. Una presión demasiado alta de gas reactivo puede resultar en el "envenenamiento" de la superficie del blanco con una reducción de la tasa de Pulverización catódica proporción. una presión de gas muy baja puede no producir suficientes reacciones con la película depositada lo cual produce una composición indeseable de la película

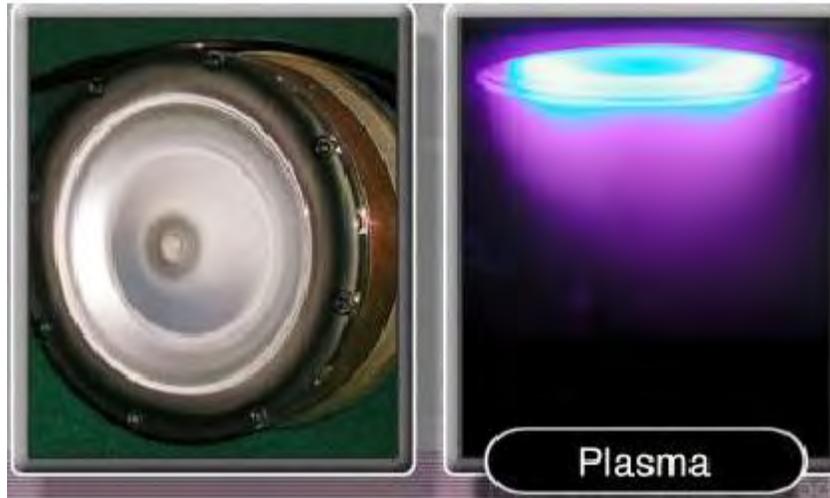


Figura 2.8. Erosión de blanco mediante el proceso de pulverización catódica y forma del plasma dentro de la cámara del sistema.

#### 2.1.4 Evaporación, Llegada y Acomodación de los Átomos

La deposición física de vapor consiste en las fases de: 1) la vaporización del material(es) para ser depositado, 2) el transporte del vapor a través del ambiente de deposición, 3) la condensación y nucleación de los átomos depositados (adatoms) en el material del sustrato, 4) la reacción de los átomos condensados con el sustrato para formar una interfase, 5) el crecimiento del material en sí mismo y, si es un proceso "deposición reactiva", 6) la reacción del material depositado con el ambiente. Los efectos de la post-deposición pueden cambiar las propiedades de la película después de haber sido removida de la cámara de deposición.

Los dos mecanismos principales de vaporización son evaporación/sublimación térmica y el pulverización catódica. En la vaporización térmica, es necesaria energía (energía de vaporización) para vaporizar el material (por ejemplo aproximadamente 3 eV por el átomo para oro). Los átomos vaporizados tienen una energía cinética de unas décimas de electrón voltio (eV); el resto de la energía se usa para romper enlaces químicos. En condensación los átomos ceden la energía (energía de condensación) y caen en equilibrio térmico con la superficie. En evaporación al vacío la superficie del sustrato puede recibir también energía de calentamiento radiante de la fuente de vaporización.

En la pulverización catódica, los átomos pueden dejar la superficie con varios eV de energía cinética y ceden esta energía cinética en condensación si los átomos vaporizados no han sido "termalizados" por colisiones de fase de gas antes de alcanzar el sustrato. En el caso del pulverización catódica, la superficie del sustrato puede recibir también energía de partículas neutras reflejadas de alta energía no termalizadas del cátodo, radiación de fotones del plasma, la recombinación de iones y electrones en la superficie, electrones que se han acelerado lejos del cátodo y los iones acelerados a través de un voltaje de polarización aplicado

en el sustrato. La cantidad de energía incidente en la superficie del sustrato en la deposición por pulverización catódica es fuertemente dependiente de la técnica de pulverización catódica usada, de la geometría del sistema y de los parámetros de la deposición, como la presión de gas, el voltaje y corriente del blanco.

Cuando un átomo golpea una superficie debe perder energía para condensarse. El modo primario de pérdida de energía es haciendo y rompiendo enlaces químicos. La energía también puede ser perdida por colisión con especies móviles o adsorbidas en la superficie. Si hay una interacción química fuerte con los átomos de la superficie, la movilidad del adatom será baja y habrá una densidad alta de núcleos en la superficie. Si la interacción es débil, la movilidad del adatom será alta y las nucleaciones ocurrirán por colisión o en "sitios de nucleación preferenciales" como en escalones, defectos de red, o átomos de impureza. Esto producirá una densidad de nucleación baja.

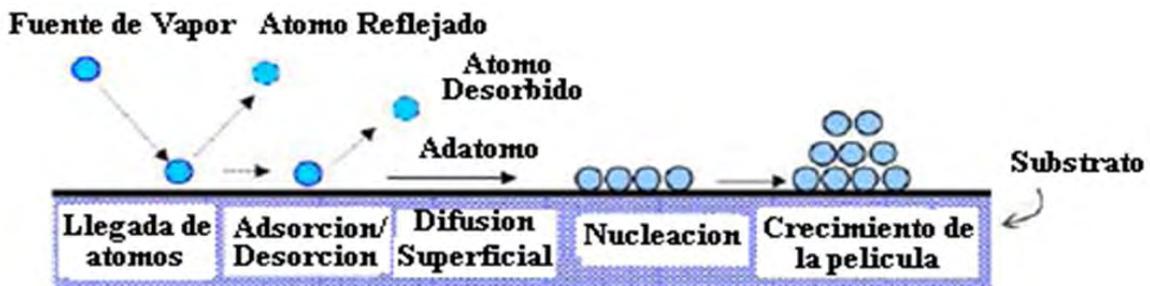


Figura 2.9. Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de fase vapor [1]



Figura 2.10. Esquema de las etapas iniciales de la llegada de átomos a una superficie y de los procesos de adsorción, desorción y difusión simultánea en la superficie [1]

Generalmente la situación más deseable es tener una densidad de nucleación alta lo cual significa que se tiene una interacción química fuerte entre el adatomos y la superficie. Esto a su vez significa que los átomos depositados pueden formar un compuesto químico con el material de la superficie y/o estos pueden difundirse entre sí. Por ejemplo, el oro no reacciona con óxidos y por lo tanto tiene una densidad de nucleación baja (y adherencia pobre) en vidrio, caso contrario al titanio que es muy reactivo con oxígeno tiene una densidad de nucleación alta en vidrio, y tiene buena adherencia.

Los núcleos crecen por acumulación de deposición de adatoms. Si hay enlace químico fuerte entre los átomos depositados y la superficie del sustrato, los núcleos crecerán lateralmente encima de la superficie con un crecimiento "tipo húmedo". Si la interacción es débil, los núcleos se "deshumedecen" de la superficie creciendo verticalmente formando "gotas" aisladas en la superficie.

En el crecimiento húmedo, los núcleos cubrirán la superficie con un espesor de la película equivalente abajo, en el crecimiento deshúmedo el espesor de la película será alto antes de que los núcleos entren en contacto para formar una película continua. Las regiones de interfase formadas entre la película y el sustrato pueden clasificarse como: abruptas, de difusión, compuestas y de "pseudodifusión". La interfase abrupta se forma cuando el material A depositando, y el material B del sustrato, tienen un enlace químico débil y ninguna difusión o reacción química tiene lugar. La interfase de difusión se forma cuando A y B se difunden entre ellos, y la interfase compuesta se forma cuando hay difusión entre los materiales y reacción química. La interfase de pseudo difusión se forma cuando hay mezcla por algún mecanismo diferente a la difusión térmica como la mezcla de materiales físicamente durante la deposición empezando la deposición del segundo material antes de finalizar la deposición del primer material o, por "implantación por retroceso" de especies de la superficie en la región de la cerca de la superficie debido al golpe del bombardeo de partículas macizas de alta energía (bombardeo de iones). La figura 2.16 describe los diferentes tipos de regiones de interfase [13].

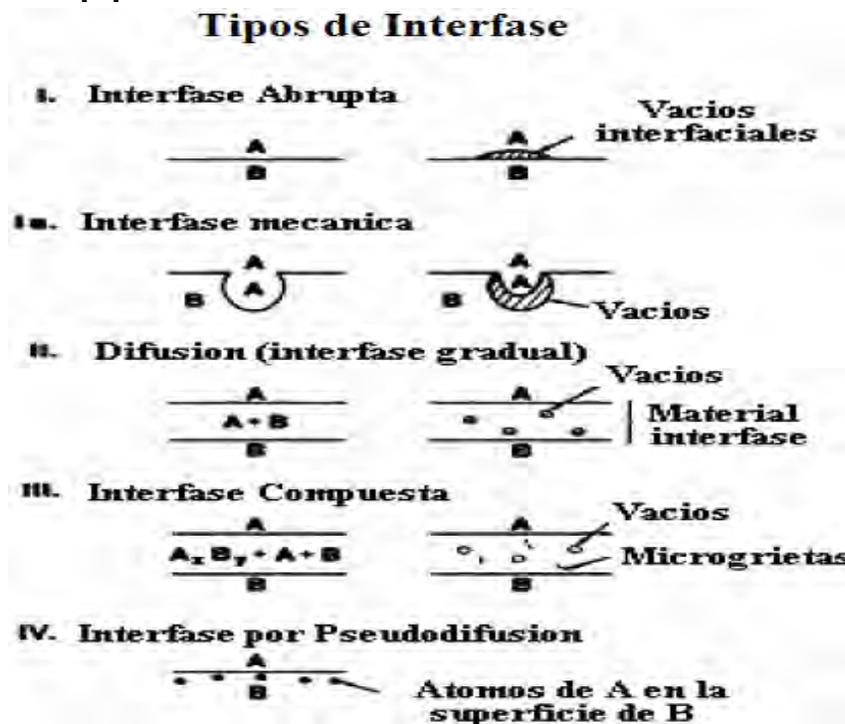


Figura 2.11. Tipos de interfase y regiones interfaciales

La interfase abrupta no es generalmente deseable ya que hay un enlace químico débil, y se desarrollan normalmente vacíos en la interfase debido al crecimiento deshúmedo. Una posible excepción es la interfase abrupta con trabado mecánico donde A y B se traban mecánicamente. La interfase de difusión es deseable si la difusión está limitada, por lo tanto los poros de Kirkendall no se forman y debilitan el material de la interfase. La porosidad de Kirkendall ocurre cuando las tasas de difusión de A y B son diferentes resultando en una pérdida de masa de material a una tasa de difusión cercana a la más alta. La interfase compuesta es deseable con tal de que los poros de Kirkendall no se formen y el cambio de volumen asociado a la creación de una nueva fase no de micro-fracturas en la región de la interfase. La interfase de pseudo difusión es deseable y permite que las películas de materiales no reactivos y no miscibles, como el hierro y la plata, formando una capa de cambio gradual entre uno y otro, dando así una buena adherencia. La región de la

interfase puede continuar cambiando durante crecimiento de la película y en un proceso subsecuente y servicio.

El tipo y magnitud de la región de interfase y las propiedades del material de interfase son importantes para las propiedades de la película como adherencia y resistencia al contacto eléctrico, ya que en la mayoría de los casos la región de interfase es muy delgada y está enterrada bajo el volumen del material de la película, no hay ninguna técnica analítica buena para estudiar las propiedades del material de interfase.

En la deposición reactiva, los átomos depositados reaccionan con el gas del ambiente o con un co-depositó o especies adsorbidas en la superficie. Generalmente la probabilidad de la reacción entre el átomo condensado y las moléculas de gas reactivo que chocan con en la superficie es menos de la unidad. El proceso de deposición reactiva puede ser ayudado activando" las especies gaseosas reactivas formando radicales, especies excitada, iones y/o nuevas especies más químicamente reactivas en un plasma. La reacción superficial puede ser promovida elevando la temperatura superficial de calentamiento del sustrato, poniendo energía directamente en la superficie por bombardeo por partículas energéticas o por calentamiento por radiación. El bombardeo de la superficie por partículas energéticas macizas, como iones acelerados, también promueve reacción química por descomposición de especies de las adsorbidas.

Cuando se depositan reactivamente materiales compuestos, la composición química de la interfase y el material cerca de la interfase puede ser controlado limitando la disponibilidad de especies reactivas. Por ejemplo, cuando se deposita TiN la región de la interfase puede ser "gradual" titanio puro hasta nitruro de titanio, al cual le alearse con muchos metales a través del TiN<sub>1-x</sub> subestequiométrico al TiN estequiométrico, controlando la disponibilidad del nitrógeno reactivo. Esta interfase gradual del material de interfase mejora generalmente la adherencia entre la película y el sustrato.

## 2.2. Nucleación y Crecimiento de la película

En el apartado anterior se discutió las condiciones que dan lugar a la condensación de átomos sobre el sustrato para formar núcleos iniciales de crecimiento, los cuales pueden estar constituidos por átomos individuales o por grupos de los mismos dependiendo de los parámetros de proceso. Los Factores ms importantes que controlan la cinética de formación de los núcleos son la naturaleza y el estado de la superficie y las energías de adsorción de los átomos a la superficie y de cohesión o enlace entre ellos. De ahí que el cálculo teórico del tamaño y la densidad de los núcleos que se forman en la superficie del sustrato sea extremadamente complejo.

Dependiendo del flujo de llegada de los átomos a la superficie,  $V_{inc}$ , la relación de supersaturación. Definida por la ecuación 2.1 juega un papel fundamental en el proceso de nucleación.

$$\text{Supersaturacion} = \frac{V_{inc}}{V_{des}} \quad (2.1)$$

En función de los parámetros de adsorción y difusión de los átomos sobre la superficie, se pueden presentar diferentes casos:

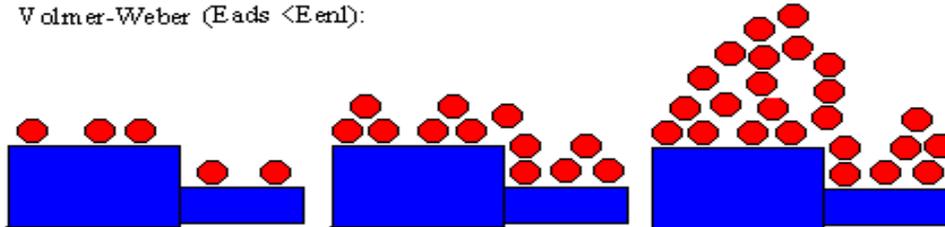
El caso más frecuente ocurre cuando la relación de supersaturación es superior a la unidad, y por lo tanto el número de partículas que llegan es mayor que el de las que se desorben, dando lugar a los fenómenos de nucleación y posterior crecimiento continuo de capas.

Para flujos de llegada de átomos mayores tales que  $V_{inc} > V_{dif.Nads}$ , los átomos quedan atrapados antes de que puedan difundirse o desorberse. Al estar la difusión impedida, los átomos quedan fijados en la posición de llegada dando lugar a estructuras metaestables, en las cuales los átomos ocupas posiciones que no corresponden a la mínima energía potencial. En el caso de materiales con enlace fuerte (y dirigido) entre

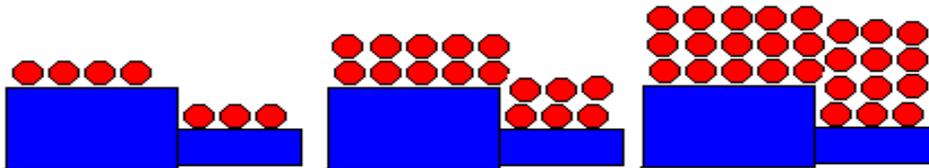
los átomos, la capa depositada es amorfa como en el caso del C, Si, SiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> entre otros. Al contrario, materiales con enlace más débil como es el caso de metales dan lugar a películas policristalinas.

En el caso opuesto, es decir cuando el ritmo de la llegada de los átomos a la superficie de la película es bajo,  $V_{inc} < V_{des}$  no puede haber crecimiento de la película. Sin embargo, puede formarse una monocapa si la energía de adsorción es alta ( $E_{ads} > E_{enl}$ , siendo  $E_{enl}$  la energía de enlace entre los átomos que forman la capa).

Volmer-Weber ( $E_{ads} < E_{enl}$ ):



Frank-van der Merwe ( $E_{ads} > E_{enl}$ ):



Stranki-Krastanov ( $E_{ads} \approx E_{enl}$ ):

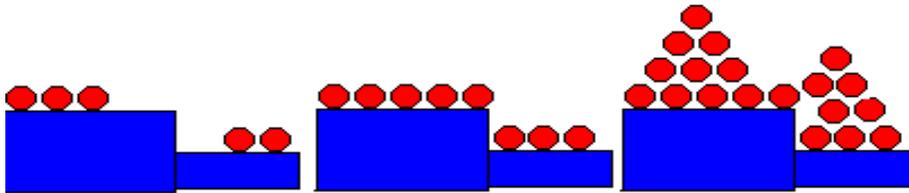


Figura 2.12. Modelos de nucleacion de Volmer-Weber, Frank-Vander Merwey Modelo mixto de Stranski-Krastanov.

En condiciones normales de supersaturación, los átomos tienen tiempo de difundirse sobre la superficie y alcanzar posiciones de mínima energía potencial que permitan la formación de núcleos estables. Existen tres clases modelos básicos de nucleación según sean los valores relativos de las energías de adsorción,  $E_{ads}$  y de enlace,  $E_{enl}$ , entre los átomos que forman la capa:

Modelo de Volmer-Weber, con  $E_{ads} < E_{enl}$ . Los átomos al difundirse sobre la superficie tienden a unirse para formar pequeños núcleos. El crecimiento se inicia a partir de estos núcleos en forma aglomerados o islas que coalescen para acabar formando una capa continua.

Modelo de Frank Van der Merwe, con  $E_{ads} > E_{enl}$ . Los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Se la densidad de los puntos de adsorción es uniforme, los núcleos extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de una monocapa. El crecimiento continuo después de monocapa en monocapa.

Existen también el caso intermedio, modelo de Stranski-Krastanov, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas.

Hay que señalar que la presencia de impurezas en la superficie (incluso a nivel de monocapa) determina grandemente el valor de  $E_{ads}$ , y, en última instancia, el mecanismo de crecimiento. Así que por ejemplo

deposición de cadmio sobre una superficie limpia de tungsteno representa un caso claro en el que Eads>Eenl, de forma que los átomos deberían condensarse en forma de monocapas. Sin embargo, se ha encontrado que la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la superficie del tungsteno disminuye Eads en un factor superior a dos y da lugar a la formación de pequeños núcleos.

### 2.2.1 Mecanismo de Nucleación de Volmer Weber (formación de islas)

El mecanismo de Volmer-Weber es el más frecuente y ocurre cuando la capa y el sustrato están formados por materiales disimilares o bien tienen una estructura cristalina diferentes. La formación de pequeños núcleos aislados sobre la superficie del sustrato prevalece cuando los átomos que alcanzan la superficie tienen una energía de adsorción baja, por lo que tienden a difundirse sobre la superficie, interaccionando entre ellos que con el sustrato.

Estudios de microscopía electrónica de transmisión y de efecto túnel ha permitido identificar las etapas elementales que siguen la nucleación en el crecimiento de la película para diversos tipos de materiales, depositados a su vez en diferentes sustratos:

**Nucleación:** los átomos que llegan a la superficie se difunden, adsorbiéndose preferentemente en posiciones de energía potencial mínima donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada (dislocaciones, bordes, etc). En este proceso pueden formarse pequeñas agrupaciones de átomos, no estables, con capacidad de emigrar también sobre la superficie. En general, la estabilidad de los agregados frente a la re- evaporación es superior a la de los átomos individuales ya que el enlace entre ellos inhibe la desorción.

**Crecimiento de núcleos, con formación de aglomerados atómicos o "clusters":** Eventualmente, el crecimiento de estos núcleos da lugar a la formación de islas o aglomerados atómicos estables, que pueden crecer, bien por la llegada directa de los nuevos átomos desde la fase vapor o bien por la difusión superficial de los adatomos. La calidad de superficie, y sobre todo la energía superficial juegan un papel fundamental en la nucleación y formación de los agregados atómicos, siempre que se cumplan las condiciones de baja supersaturación. Si el grado de supersaturación es alto, la nucleación es aleatoria.

**Maduración y coalescencia:** los adatomos y aglomerados atómicos pueden tener cierta movilidad sobre la superficie. Cuando se da un cierto contacto entre ellos existe un intercambio de material. Como resultado, los aglomerados cambian en número y en tamaño. Dos fenómenos son responsables de este proceso: el de maduración, en el cual los aglomerados más grandes crecen a expensas de los pequeños, y el de coalescencia en el cual los agregados se combinan para dar otro de mayor tamaño. En ambos casos, el intercambio de átomos está estimulado por la reducción de la relación superficie/volumen del material depositado, y por tanto de la energía superficial.

**Contacto entre núcleos y llenado de las vías:** a menudo que crecen los aglomerados llega un momento que forman un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos van llenando ya que constituyen posiciones de energía de enlace más elevada de adatomos.

### 2.2.2 Mecanismos de Frank –Van der Merwe (monocapas)

Este mecanismo, en el que Eads>Eenl, prevalece cuando el material depositado y el sustrato presentan una estructura cristalina y de enlace entre los átomos similar. Este modo de formación de capas está favorecido en sistemas epitaxiales cuando la interacción entre el sustrato y los átomos de la película es favorable (es decir cuando la energía interfacial es baja) y, al mismo tiempo, el desajuste de la red cristalina (al pasar por el sustrato a la película) es pequeño.

En superficies cristalinas ligeramente desorientadas respecto a los planos de bajo índice se originan terrazas con escalones. En estos casos se ha podido demostrar que el crecimiento de algunos materiales se verifica en capas monoatómicas, por la difusión de los adatomos sobre la superficie de las terrazas. A medida que

crece el espesor de la capa, el desajuste de red da lugar a un aumento continuo de las tensiones internas llevando a una situación de inestabilidad en el crecimiento. En este caso existe un espesor crítico a partir del cual la estructura de la cascada se hace inestable (o metaestable en algunos casos) y el crecimiento deja de ser uniforme, pasando al modo Volver Weber.

La combinación entre ambos mecanismos de crecimiento es conocida como mecanismo de Stranski-Krastanov.

En el mecanismo de Frank-van der Merwe de crecimiento de terrazas cristalinas, existen a su vez dos alternativas de formación de las capas dependiendo de la longitud de difusión de los adatomos y de la energía de adsorción al sustrato, ya que estos parámetros determinan el valor de  $S$  ( $s = \tau / \tau_{dif}$ ). Cuando  $S > 1$ , los adatomos son capaces de alcanzar los escalones de la superficie, de forma que las terrazas los escalones de la superficie, de forma que las terrazas crecen en anchura. Se dice entonces que el crecimiento se verifica por propagación de escalones manteniéndose las terrazas completamente planas durante el proceso de crecimiento. En cambio cuando  $S < 1$  (baja longitud de difusión), los núcleos de crecimiento se van formando aleatoriamente sobre la superficie de las terrazas, hasta ocupar toda la superficie. En este caso, la rugosidad de la superficie primero aumenta hasta que las terrazas se saturan, quedando planas nuevamente. En cualquier caso, las películas resultantes del mecanismo de Frank-van der Merwe son cristalinas, con superficies atómicamente planas, y con la misma orientación que el sustrato. Si la capa depositada y el sustrato tienen la misma estructura cristalina mejorarse.

### 2.2.3 Microestructura de los Recubrimientos Duros

El modelo MD se basa en el crecimiento en forma de capas del recubrimiento de manera similar a como ocurre en los primeros estadios sobre el sustrato, siguiendo el mecanismo de Volmer Weber. En este modelo se tiene en cuenta que los átomos llegan a la superficie con cierta cantidad de energía tal que pueden moverse y difundirse, lo cual dependerá de la temperatura del sustrato y las condiciones de la deposición. Basado en este modelo se pueden distinguir 4 tipos de microestructuras basadas en la temperatura del sustrato, claro está que en este modelo se asocia a la movilidad de los átomos que llegan a la superficie (energía) de manera que si se conoce extensamente la técnica que se usa, es posible identificar como cada parámetro afecta la energía de llegada de los átomos y a partir de ahí predecir la microestructura que tendrá el recubrimiento.

Zona 1 ( $0 < T_{sub} / T_{fus} < 0.1$ ): Para baja temperatura los átomos quedan atrapados en su posición de llegada a la superficie, ya que no tiene la energía suficiente para difundirse o desorberse. Debido a ello, existe una alta densidad de nucleación ya que no pueden llegar a otros núcleos previamente formados para que exista un crecimiento de grano por su limitada energía. Otro fenómeno que se presenta es el apantallamiento o sombreado debido a la rugosidad ya que se obstaculiza la llegada de los otros átomos impidiendo que los átomos no puedan rellenar los espacios vacíos, dando como resultado estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan a la dirección de llegada de los átomos. Este fenómeno también ocurre cuando la presión del gas de sputtering (Ar) es alta debido a que antes de llegar a la superficie del sustrato los átomos desprendidos del blanco chocan continuamente en el camino perdiendo energía y llegando al sustrato con baja energía impidiendo su movilidad.

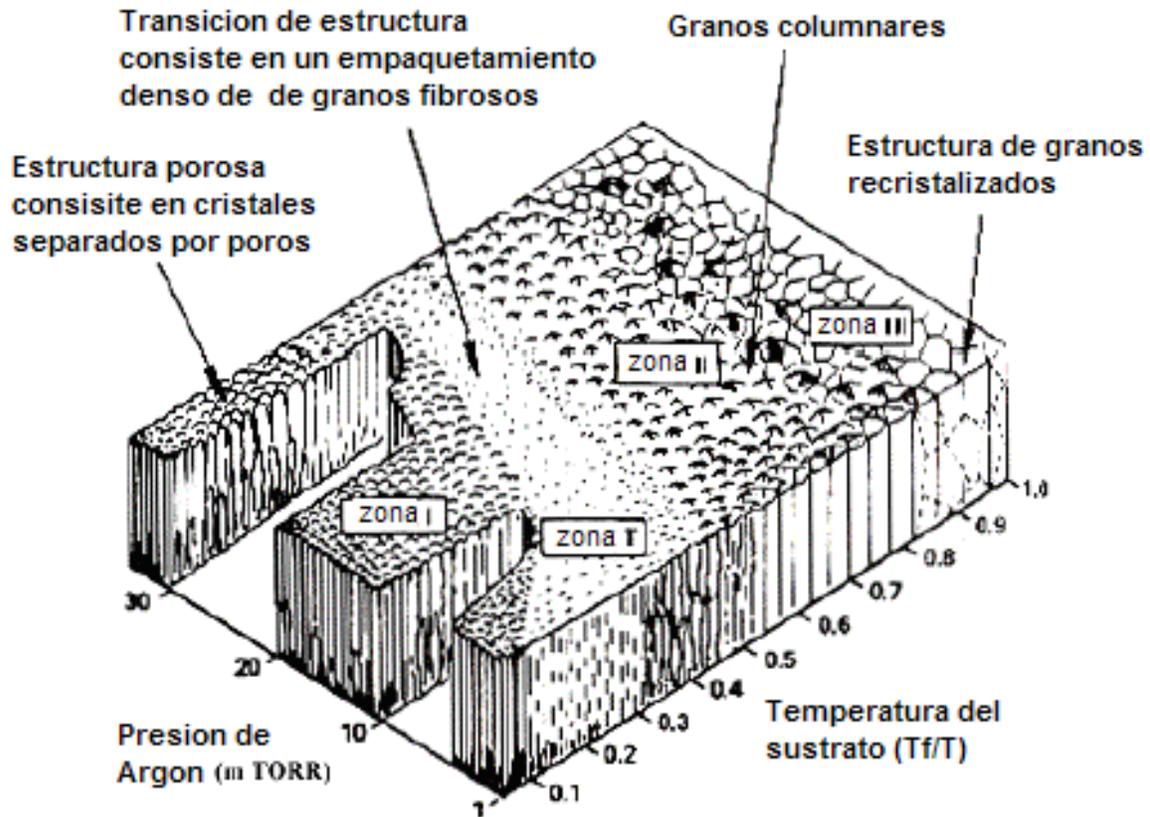


Figura 2.13. Efecto de la presión y la temperatura del sustrato (Modelo de la microestructura de Thornton-Mousier).

Zona de transición ( $0.1 < T_{\text{sub}}/T_{\text{fus}} < 0.3$ ): si la llegada de los átomos ocurre en una dirección normal y no hay efectos de rugosidad, en esta región de transición puede existir cierta difusión superficial incluso llegando a superar la rugosidad introducida por los núcleos iniciales. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adatomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie que tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de columnares, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Zona 2 ( $0.3 < T_{\text{sub}}/T_{\text{fus}} < 0.5$ ): En esta región de temperaturas, el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formado por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación  $T/T_{\text{fus}}$ , llegando a alcanzar el espesor de la capa. La superficie tiende a estar "facetada". Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas.

Zona 3 ( $0.5 < T_{\text{sub}}/T_{\text{fus}} < 1$ ): La estructura se denomina por los fenómenos de difusión interna y de recristalización ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria

provocando el crecimiento de grano. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar para temperaturas bajas a tipo equiaxial por las altas temperaturas, acercándose lo que ocurre en un material en bloque.

## 2.3 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

### 2.3.1 Introducción

La palabra tribología es derivada de la palabra griega “tribos” que significa frotamiento, por lo tanto esta es la ciencia que estudia frotamiento, de manera que esta ciencia estudia las condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico, es decir fiabilidad, mantenimiento y desgaste de equipo técnico, que va desde transbordadores espaciales, motores y herramientas industriales entre muchos otros.

El rápido desarrollo de la tribología sin lubricación se debe a la aparición de los recubrimientos duros en los últimos años a la vez esto se debe a la gran disponibilidad de procesos para fabricar recubrimientos por técnicas PVD y CVD, con los cuales se pueden lograr propiedades que antes no eran posibles. Aunque el fundamento de la mayoría de estos procesos de deposición de recubrimientos duros se conocen desde hace mucho tiempo atrás, los requerimientos para las diferentes aplicaciones a escala industrial solo se ha podido satisfacer recientemente [14].

Es muy importantes conocer las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros ya que determinaran como se comportara este durante su uso, las propiedades de estos recubrimientos usualmente son muy diferentes de los materiales que están compuestos las piezas que se recubren (substratos). También los procesos de caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros en película delgada son muy diferentes a los procesos usados para los procedimientos de caracterización clásicos empleados en la ingeniería metalúrgica convencional.

### 2.3.2 Fundamentos

Cuando dos superficies están en contacto la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto, la suma de las áreas de todos los puntos en contacto constituye el área real de contacto, para la mayoría de materiales es solo una pequeña fracción del área aparente de contacto, el área de contacto es función de la textura superficial, propiedades del material y las condiciones de carga.

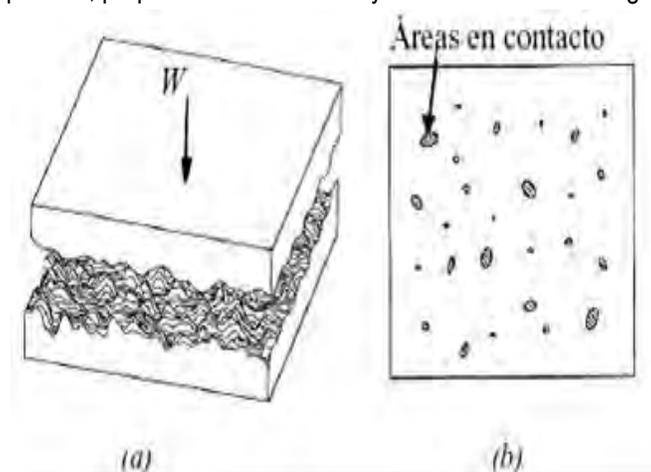


Figura 2.14. Esquema de (a) dos superficies rugosas en contacto y (b) áreas de contacto correspondientes [14].

Inicialmente el contacto entre dos superficies ocurrirá en pocos puntos que soportan la carga normal  $W$ , cuando la carga normal es aumentada. El número de asperezas en contacto aumenta y el área de contactos crece para soportar la carga aumentada. En la región de los puntos de contacto ocurre deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada. El modo de la deformación superficial puede ser elástico, plástico, o viscoelástico. Las tensiones locales en los puntos de contacto son mucho más altas que las tensiones nominales calculadas según el área nominal de contacto. Aunque las tensiones nominales pueden estar en el rango elástico, las tensiones locales pueden exceder el límite elástico y el contacto cede plásticamente.

Las propiedades tribológicas que se estudian en este trabajo son la fricción y el desgaste, ambos fenómenos referidos al deslizamiento en seco, sin lubricación, que en la práctica solamente es realizable cuando los pares en deslizamiento están conformados por cuerpos sólidos [14].

### 2.3.3 Fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza de fricción, es la fuerza que actúa en una dirección directamente opuesta al movimiento.

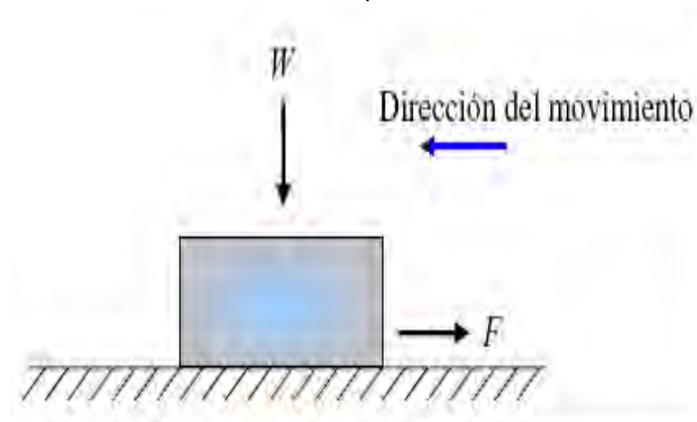


Figura 2.15. Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo libre sobre una superficie

Si dos cuerpos se colocan en contacto, el valor de la fuerza tangencial que es requerido para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática  $F_s$ . La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es conocida como la fuerza de fricción o dinámica,  $F_k$ . La fuerza de fricción cinética no es una propiedad del material, es una propiedad de respuesta del sistema que no solo depende de las superficies en contacto sino también del ambiente en que ocurra lo cual incluye los gases presentes y la temperatura principalmente.

### 2.3.4 Mecanismos de Fricción en Deslizamiento

Respecto a los mecanismos básicos de fricción en deslizamiento, el antiguo modelo de Coulomb que pretendía explicar la fricción por la interacción puramente cinética del movimiento microscópico entre las superficies fue abandonado, desde que se conoce la fricción como un proceso que incluye mecanismos de disipación de energía. Bowden y Tabor (1950) propusieron que para materiales dúctiles en deslizamiento, en los puntos de contacto individual (puntas de las asperezas) se generan altas presiones que causan soldadura local y las soldaduras formadas son cortadas subsecuentemente por deslizamiento relativo de las

superficies (figura 2.15), a esto se le conoce como el mecanismo de adhesión. La rotura ocurre en las regiones más débiles en de la interfase o en uno de los cuerpos unidos. Después de romper los contactos existentes, se forman nuevos contactos. Debido a que la adhesión ocurre a partir de fuerzas moleculares entre las superficies, las fuerzas adhesivas son de la misma naturaleza e intensidad que las fuerzas que existen entre las moléculas del material en volumen.

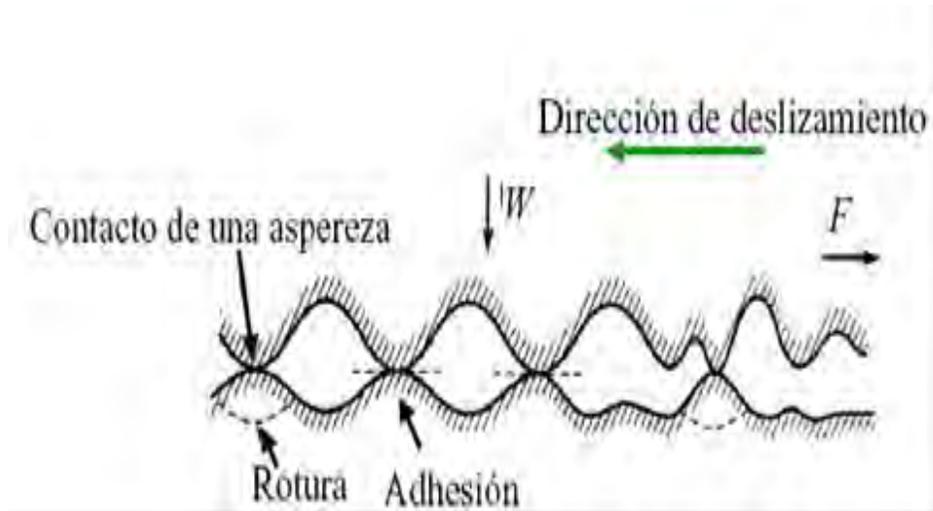


Figura 2.16 Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto.

Durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, pueden ocurrir interacciones que generan puntos de adhesión entre los dos cuerpos, cuando ocurre un proceso de corte entre estos puntos de adhesión se pueden generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre las superficies. Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las dos superficies, a este mecanismo se le conoce como fricción por impurezas abrasivas (figura 2.17). Bajo este mecanismo, la fuerza de fricción depende de la resistencia al corte de los materiales. En el caso de fricción entre materiales con elevado desgaste, los fragmentos desprendidos pueden intervenir en el deslizamiento actuando como abrasivos, en este caso las superficies se destruyen rápidamente y los coeficientes de fricción son muy elevados e inestables.

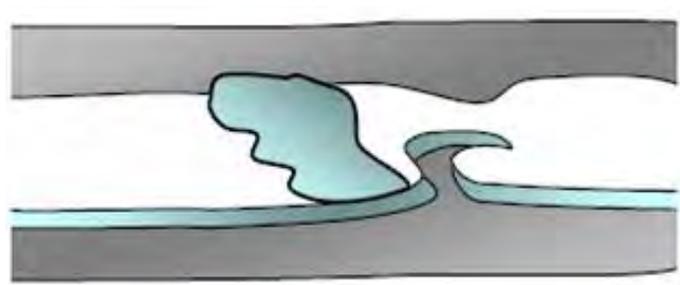


Figura 2.17. Esquema de la fricción causada por impurezas abrasivas.

El mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación se basa en la interacción micro o macroscópica que puede ocurrir durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, donde las asperezas del

material más duro aran surcos en la superficie del más blando causando deformación plástica, esta interacción también puede resultar en fractura, rotura o fragmentación figura 2.18. El arado no sólo aumenta la fuerza de fricción, sino que también crea partículas de desgaste, las cuales aumentan la fricción y el desgaste.

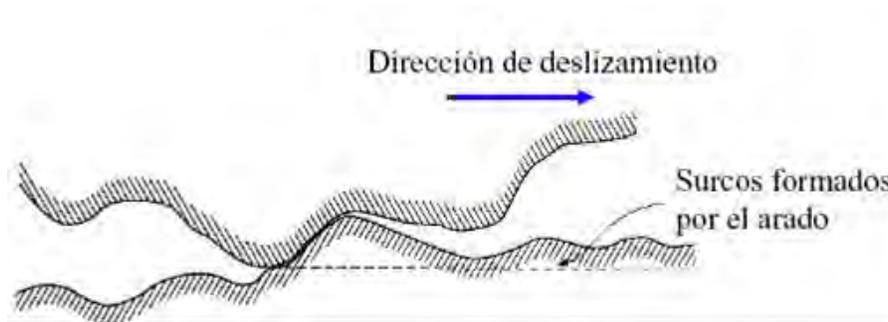


Figura 2.18. Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación

Si las asperezas de una superficie más dura que otra pueden ejercer una acción de arado sobre la superficie blanda vía deformación plástica, se requiere energía para esta deformación. Esta teoría es ampliamente aceptada para la fricción de metales y cerámicos. En la fricción de metales y cerámicos, se asume que hay una influencia despreciable entre los procesos de deformación y de adhesión durante el deslizamiento, éstos se pueden sumar y la fuerza de fricción total ( $F_i$ ) es igual a la suma de las fuerzas necesarias para cortar juntas adheridas  $F_a$ , y las necesarias para suministrar la energía de deformación  $F_d$ . Por tanto, se puede escribir,

$$F_i = F_a + F_d \quad (2.2)$$

En ambas teorías de adhesión y deformación, hay deformación local y la magnitud de la fricción es influenciada por las propiedades físicas y químicas de las superficies que interactúan. Para materiales frágiles, se debe considerar los contactos de fractura, adhesivos, la deformación frágil y la resistencia a la fractura del material.

La fuerza de fricción por adhesión  $F_a$  será igual al área real de contacto  $A_r$  (área de contacto de las asperezas adheridas) multiplicada por la tenacidad de cizalla del material más débil

$$F_a = A_r \tau_a \quad (2.3)$$

El coeficiente de fricción por adhesión para un contacto sin lubricación será

$$\mu_a = \frac{F_a}{W} = \frac{A_r \tau_a}{W} = \frac{\tau_a}{P_r} \quad (2.4)$$

El es propiamente la tenacidad de cizalla de las asperezas adheridas, pero seguramente no difiere mucho de la tenacidad de cizalla del material en volumen. Para materiales dúctiles en particular para metales es aproximadamente igual a 1/5 de su dureza

$$H \approx 5\tau_a \quad (2.5)$$

Como consecuencia se deduce que:

$$\mu_a \approx \frac{1}{5} \quad (2.6)$$

La fuerza asociada a las asperezas que se deforman  $F_d$  en vez de romper, será análoga a ésta  $F_a$ , solamente que cambiando el valor del coeficiente por lo tanto:

$$\mu_a \geq \frac{1}{5} \quad (2.7)$$

Estas consideraciones serían adecuadas para la fricción entre dos materiales dúctiles pero en el caso de los recubrimientos duros, la mayoría de los pares en contactos se pueden considerar materiales frágiles. Para estos materiales la deformación de las asperezas probablemente no tiene lugar y la fractura de las asperezas tiene lugar ciertamente pero obedeciendo a unas leyes distintas a las consideradas en la ecuación .2.4. Una ecuación que describiera correctamente la fuerza de fricción debida a la fractura de asperezas en contacto en pares de materiales frágiles, tendría que tener en cuenta la tenacidad de fractura en el lugar de la tenacidad de cizalla. Esto conduce a unas previsiones para los coeficientes de fricción en este último caso en las que éste no es independiente de la rugosidad ni de la dureza de los materiales en contacto, debido a esto es interesante el estudio tribológico de los recubrimientos duros ya que no se han desarrollado ecuaciones que apliquen a toda clase de recubrimientos.

### 2.3.5. Desgaste

El desgaste es definido como el proceso de remoción de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso continuo de desgaste, el material puede ser removido de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste (debris). En el caso de la transferencia de material desde una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la interfase sería cero, aunque una de las superficies sería desgastada. En un proceso de contacto tribológico la fuerza de fricción también está asociada a la evolución del desgaste, sin embargo, su relación no es bien entendida, debido a los diferentes fenómenos que pueden ocurrir entre dos superficies en contacto [14].

Algunas veces se asume que interfases de alta fricción exhiben altas tasas de desgaste. Esto no es necesariamente verdad, por ejemplo, las interfases entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste, mientras que las interfases entre materiales cerámicos exhiben moderada fricción pero muy bajo desgaste. Sin embargo, esto no es una regla general y hay contradicciones lo cual hace que cada caso sea estudiado por aparte.

El desgaste puede ser bueno o malo. Ejemplos de desgaste deseado pueden ser escribiendo con un lápiz, puliendo piezas con abrasivos mediante un desgaste controlado o cuando este provoca la formación de una capa lubricante sólida el cual protege la pieza que es sometida al desgaste. El desgaste es indeseado en casi todas las aplicaciones de maquinaria donde es importante mantener indefinidamente la forma de las piezas y su integridad superficial como ocurre en los ejes, cojinetes, cuchillas de corte, retenes o engranajes. El desgaste ocurre por medio de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante remoción gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tienen en común la

remoción de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes presentes en los recubrimientos duros son: adhesivo y abrasivo.

### 2.3.6 Desgaste Adhesivo

En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son sometidos a un esfuerzo de corte por el deslizamiento generando fragmentos. De forma similar como se describió el mecanismo de fricción por adhesión anteriormente. Los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave. El volumen en un desgaste adhesivo  $Vol$  es generalmente proporcional a la carga aplicada  $W$  y a la distancia de deslizamiento  $x$  y usualmente es inversamente proporcional a la dureza  $H$  de la superficie que es desgastada, por tanto el volumen desgastado está dado por

$$Vol = \frac{kWx}{H} \quad (2.8)$$

Donde  $k$  es un coeficiente de desgaste adimensional que depende de los materiales en contacto y su limpieza. Esta relación fue observada primero por Holm (1946) y Archard (1953) [15].

El análisis de Archard sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente  $A_a$  y que es directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al aumentarla distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento.

En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación (2.6) de desgaste adhesivo con una  $k$  constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a  $H$ , esta situación se da bastante bien con los pares metal-metal. Por otro lado también se observa y se puede justificar una dependencia del desgaste con el módulo elástico de los materiales y con su rugosidad en el sentido de que un mayor módulo elástico y una mayor rugosidad disminuyen el desgaste. Sin embargo, fuera de los contactos metal-metal, en el caso de materiales extremadamente duros y frágiles la resistencia a la fractura puede afectar mucho el desgaste y estas reglas no se cumplen. En muchas combinaciones de materiales, el desgaste para cargas muy elevadas deja de ser constante y puede aumentar linealmente con la carga (presión), o puede presentar abruptamente cualquier aumento o disminución para algunas cargas críticas. Esto puede ser explicado por la rotura o formación de capas de óxido o bien la introducción de nuevos mecanismos de desgaste inducidos por la presión. Según la ecuación 2.17 el desgaste es independiente de la velocidad de deslizamiento, sin embargo, en algunos casos se observa alguna dependencia para unas velocidades de deslizamiento críticas [14].

### 2.3.7. Desgaste Abrasivo

Es el segundo mecanismo de desgaste que generalmente se presenta en recubrimientos duros sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. Las dos situaciones del desgaste abrasivo son presentadas en la figura 2.19. En el primer caso figura 2.19a, la superficie más dura de las dos que rozan (abrasión de un cuerpo sobre otro) produce abrasión en la superficie más blanda y en el segundo caso figura 2.19b, la parte dura es un tercer cuerpo, generalmente pequeñas partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto (abrasión por tercer cuerpo).

En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer cuerpo de desgaste abrasivo.

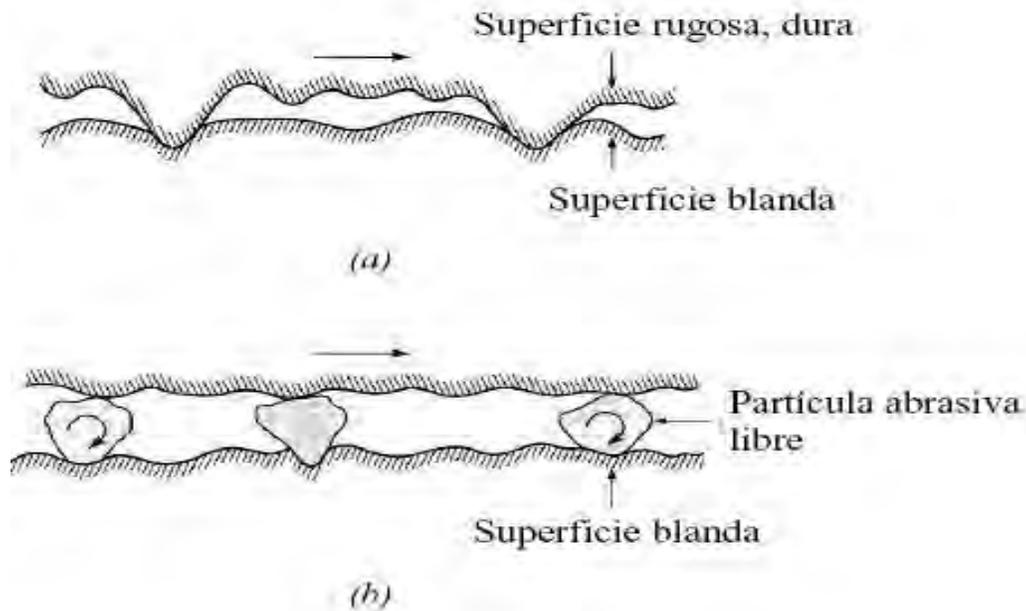


Figura 2.19. Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies [14].

La mayoría de superficies metálicas y algunas cerámicas muestran clara evidencia de flujo plástico causado por abrasión durante el deslizamiento. En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste ocurre por fractura en vez de flujo plástico, en estos casos, el surco desgastado presenta un significativo agrietamiento (figura 2.20).

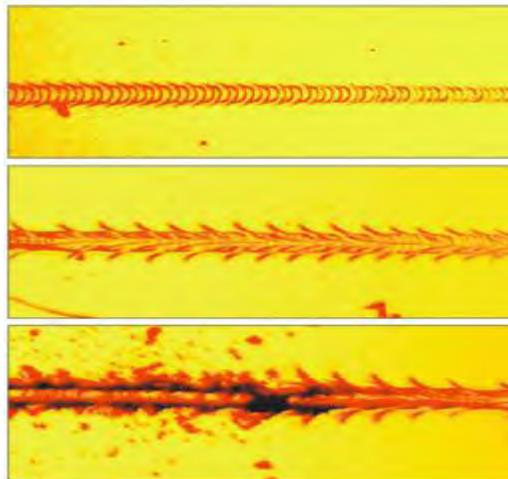


Figura 2.20. Fractura ocurrida por flujo plástico en un recubrimiento en una prueba de rayado [16].

De forma similar a la ecuación deducida por Archard para el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo de contactos plásticos se puede cuantificar de acuerdo a la expresión

$$Vol = \frac{k_{abr} Ws}{H} \quad (2.9)$$

Donde  $k_{abr}$  es un coeficiente de desgaste a dimensional que puede incluir los efectos de distribución geométrica de las asperezas,  $W$  es la carga normal aplicada,  $s$  es la longitud de la traza de abrasión y  $H$  es la dureza del material más blando [14].

### 2.3.8. Desgaste por Fatiga

La fatiga en la superficie y subsuperficie se observa durante deslizamiento y apisonamiento repetido. Los repetidos ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos pueden inducir la formación de grietas superficiales y sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie (figura. 2.24). Antes de este punto crítico el desgaste del material es despreciable, lo que no sucede con el desgaste causado por un mecanismo adhesivo o abrasivo, donde el desgaste causa un deterioro gradual del material desde el inicio del proceso. Por tanto, la cantidad de material removido debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga

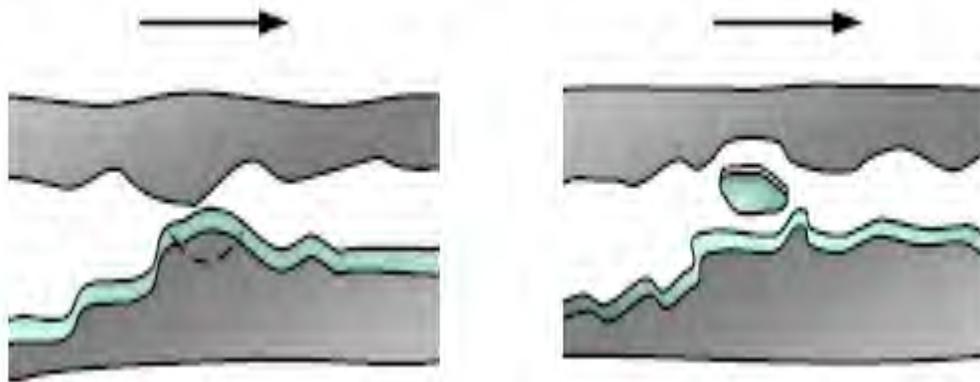


Figura 2.21. Ilustración del desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento [14].

### 2.3.9 Desgaste por Impacto

El desgaste por impacto comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el erosivo (partículas al azar) y el percusivo (impactos repetidos en un punto). La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño mayor. La figura 2.22 muestra el mecanismo de erosión causado por el choque de partículas sólidas. Esto es una forma de abrasión, que generalmente se trata diferente porque la presión del contacto crece con la energía cinética del flujo de partículas en un chorro de aire o líquido cuando encuentra la superficie. La velocidad de las partículas, el ángulo de impacto y el tamaño medio de las partículas de abrasivo dan una medida de la energía cinética de las partículas que chocan.

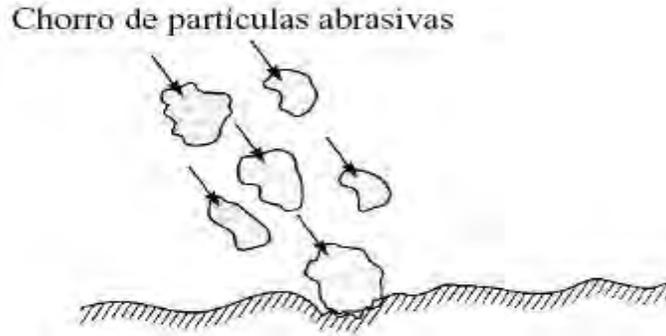


Figura 2.22. Esquema del desgaste por erosión [14].

Como en el caso del desgaste abrasivo, el desgaste erosivo ocurre por deformación plástica y fractura frágil, dependiendo del material que está siendo erosionado y de los parámetros de operación. Los materiales dúctiles experimentan desgaste por deformación plástica. En los materiales frágiles, en cambio, el material es removido por la formación e intersección de grietas que se difunden desde el punto de impacto de la partícula erosionada. El desgaste por percusión se da por el impacto repetitivo de un cuerpo sólido, (martilleo). En la mayoría de las aplicaciones prácticas de maquinaria, el impacto está asociado con deslizamiento ejerciendo fuerzas con componentes normal y tangencial conocidas como impacto compuesto. El desgaste percusivo ocurre por mecanismos de desgaste híbridos los cuales combinan varios de los siguientes mecanismos: adhesivo, abrasivo, fatiga superficial, fractura y desgaste triboquímico.

### 2.3.10 Desgaste Químico

El desgaste químico o corrosivo ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo, la figura 2.23. ilustra este tipo de desgaste. En aire, el medio corrosivo más dominante es el oxígeno. Por tanto el desgaste químico en aire generalmente es llamado desgaste oxidativo. En la ausencia de deslizamiento los productos químicos de corrosión (es decir, óxidos) podrían formar una película que podría detener la corrosión, pero la acción por deslizamiento desgasta la película, así que el ataque químico puede continuar. De esta forma, el desgaste químico requiere ambas la reacción química (corrosión) y frotamiento. En el desgaste triboquímico, la fricción modifica la cinética de las reacciones químicas de cuerpos en deslizamiento, y con el medio gaseoso o líquido, hasta tal punto que ciertas reacciones químicas que solamente ocurren a alta temperatura, pueden ocurrir a temperatura ambiente durante el deslizamiento.

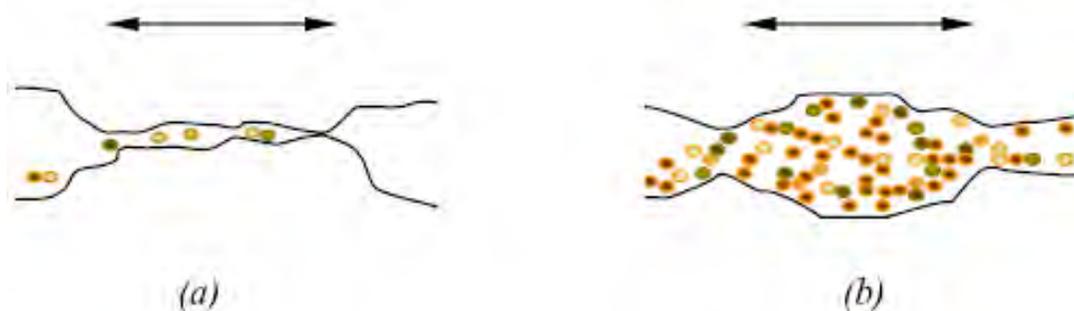


Figura 2.23. Ilustración del desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento, (a) Inicio del desgaste y (b) desgaste avanzado de las superficies.

## 2.4. MECANISMOS DE FRICCIÓN EN RECUBRIMIENTOS

Durante el deslizamiento entre dos superficies ocurren diferentes mecanismos de fricción antes de alcanzar el estado estable o estacionario, identificando 6 estados de fricción, estos estados son específicos para los materiales ensayados, el arreglo experimental y las condiciones del ambiente [17].

Estado 1: en el primer estado el coeficiente fricción es principalmente un resultado del arado de las asperezas iniciales de las superficies. Debido a la contaminación de la superficie, la adhesión no juega un rol importante, las deformaciones de las asperezas tienen lugar y efecto en el coeficiente de fricción. Consecuentemente, el coeficiente de fricción en el estado inicial es independiente de la combinación de materiales, la condición de la superficie y las condiciones del medio.

Estado 2: En el proceso de pulido por desgaste en el estado 1 ha sido removida la contaminación de la superficie, y la superficie desprotegida comienza a quedar expuesta quedando en contacto los dos materiales. Resultando en un lento incremento del coeficiente de fricción debido a que incrementa la adhesión.

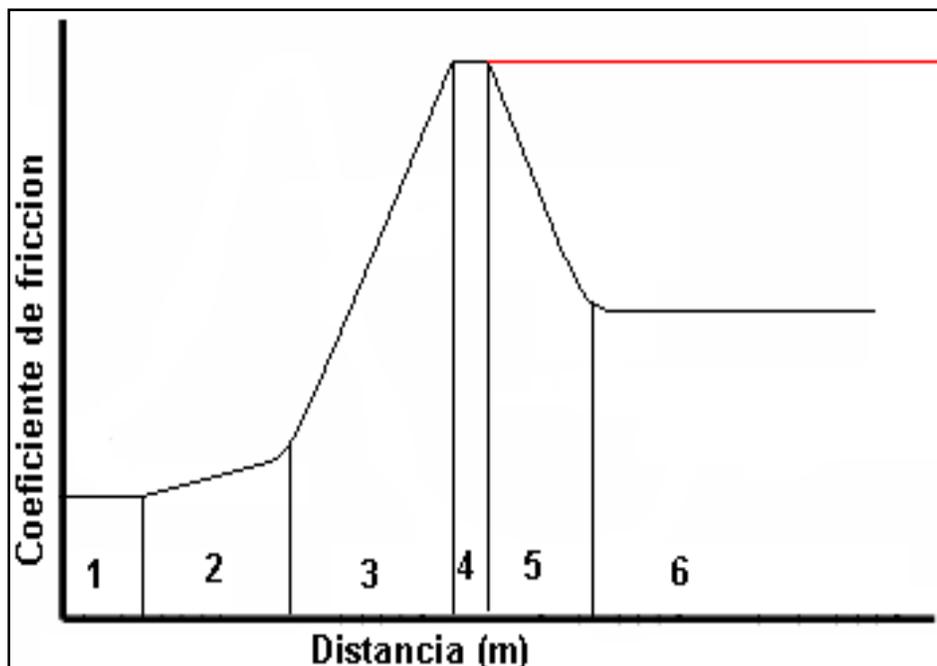


Figura 2.24. Los seis estados de mecanismos de fricción

Estado 3: El coeficiente de fricción incrementa rápidamente por el incremento del número de partículas atrapadas entre el deslizador (Pin) y la superficie de la muestra, como consecuencia de la alta tasa de desgaste. La deformación de las asperezas continua y el efecto de adhesión incrementan debido a las grandes áreas superficiales limpias (área de contacto). Algunas de las partículas desgastadas son atrapadas entre la superficie, causando el arado de la superficie, si las partículas desgastadas son atrapadas entre el par tribológico y tienen una dureza mayor que el pin y la muestra, estas penetrarán ambas superficies previniendo cualquier deslizamiento entre las partículas y la superficie, provocando la máxima fricción de arado.

Estado 4: El número de partículas desgastadas atrapadas entre las superficies permanece constante por que el número de partículas atrapadas que entran son las mismas que salen de la interfase. La contribución por adhesión también permanece constante y la deformación de las asperezas continua contribuyendo,

desde que el desgaste por delaminación crea nuevas superficies rugosas con asperezas. Cuando dos materiales idénticos están deslizando uno contra otro o cuando el mecanismo del estado 5 no es significativo entonces el estado 4 representa el estado estacionario de fricción (línea roja).

Estado 5: En algunos casos, tales como cuando un deslizador duro está deslizándose contra un espécimen suave, las asperezas del material duro son gradualmente removidas, creando una superficie brillante tipo espejo. La fuerza de fricción decrece, debido al decrecimiento en la deformación de las asperezas y el arado, porque las partículas no pueden anclarse fácilmente en la superficie pulida.

Estado 6: El coeficiente de fricción decrece lentamente y se alcanza el estado estacionario convirtiéndose en una superficie pulida tipo espejo ya sea para superficies duras o suaves.

#### 2.4.1 Factores que Influyen en el Comportamiento Tribológico

Las características de los recubrimientos afectan el comportamiento o desempeño tribológico de los recubrimientos de una u otra manera, a continuación se describirán algunos de las características que afectan los recubrimientos.

#### 2.4.2 Rugosidad

Todas las superficies son rugosas y la rugosidad influencia el contacto y el esfuerzo en la subsuperficie que está en contacto con la carga. Esta influencia depende mucho más que de las asperezas del tipo de deformación que presenta bien sea elástica o plástica. El modo de la deformación de las asperezas influencia el área real de contacto y entonces la fricción y el desgaste. Cuando las asperezas son deformadas plásticamente la carga es linealmente relacionada con el área de contacto para cualquier distribución de asperezas. Cuando las asperezas se deforman elásticamente habrá una relación lineal entre la carga y el área real de contacto solo cuando la distribución de las asperezas tienen una distribución exponencial, lo cual es normal para superficies prácticas. La influencia de las superficies rugosas en los parámetros de contacto es pequeña si las asperezas son deformadas plásticamente, como es el caso frecuentemente para recubrimientos blandos.

#### 2.4.3 Esfuerzos Intrínsecos

Los esfuerzos intrínsecos son esfuerzos internos originados desde el crecimiento de la película. Para recubrimientos depositados en vacío estos son debidos a los defectos cristalográficos durante el crecimiento del recubrimiento. En los materiales blandos o de bajo punto de fusión como el aluminio, los procesos de difusión pueden relajar estos esfuerzos. En materiales duros con alto punto de fusión, materiales como el cromo depositado a bajas temperaturas, los esfuerzos intrínsecos se acumulan y los esfuerzos térmicos son dominantes, tal que es común que ocurra una delaminación o agrietamiento de la película.

El rango de los esfuerzos intrínsecos puede estar en el rango de 0.1-3GPa y en algunos casos pueden ser comparados con la resistencia de algunos materiales. Los esfuerzos intrínsecos en recubrimientos duros obtenidos por PVD son generalmente de compresión y fuertemente dependientes de los parámetros de crecimiento [17].

El módulo de elasticidad influencia la dirección de propagación de la grieta en superficies con esfuerzos residuales. Para películas de moderado o alto módulo de Young, las grietas cerradas en la interfase se desvían dentro del sustrato; esto fue observado por ejemplo para películas de cromo en silicio u óxido de silicio. Para bajos módulos de Young, tales como polímeros, las grietas en el sustrato frágil tienden a ser atraídas a la interfase y la cohesión es más probablemente afectada por la interfase formada entre los materiales. Cuando el sustrato es relativamente tenaz, tales como metales, las grietas serán limitadas a

propagarse a lo largo de la interfase o de la película cercana a la interfase, y la descohesión es determinado por una mezcla de modo de fracturas en la zona interfacial.

#### 2.4.4 Influencia de las Grietas en la Interfase

La fractura de la superficie frecuentemente empieza desde la imperfección del material que forma los núcleos para la iniciación y la propagación de la fractura. Las Imperfecciones como vacíos, inclusiones y dislocaciones en la capa rompen los enlaces de la interfase.

#### 2.4.5 Mecanismo Tribológico en Superficies Recubiertas

Los recubrimientos son ampliamente usados para el control de la fricción y el desgaste en toda clase de contactos. Excelentes soluciones en la industria han sido empleadas. En algunos casos el coeficiente de fricción ha sido reducido hasta dos órdenes de magnitud, por ejemplo las superficies de acero recubiertas, en la cual se desliza acero contra disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o diamante como carbón (DLC); también el desgaste ha sido reducido algunos órdenes de magnitud [18].

El mecanismo tribológico macromecánico describe la fricción y el fenómeno de desgaste a partir de la consideración del esfuerzo y la distribución de la deformación en todo el contacto. La deformación plástica y elástica resulta en la formación de partículas de desgaste y en la dinámica del proceso. En contacto con uno o dos superficies recubiertas, cuatro principales parámetros son los que controlan el contacto tribológico que son:

1. La relación de dureza entre el recubrimiento y el sustrato
2. El espesor de los recubrimientos
3. La rugosidad de la superficie
4. El tamaño y la dureza de las partículas desprendidas del contacto (debris)

#### 2.4.6 Dureza del Recubrimiento

Uno de los parámetros más importantes que influyen el comportamiento tribológico de una superficie recubierta es la relación de la dureza del recubrimiento con la dureza del sustrato. Es común considerar por aparte los recubrimientos duros y los blandos. La ventaja de usar recubrimientos blandos es la reducción en el coeficiente de fricción, además también pueden reducir los esfuerzos de tensión superficiales que contribuyen al indeseable agrietamiento y posterior desgaste excesivo. Cuando la bola es deslizada en sobre un plato (Pin on Disc), la fuerza de fricción es idealmente el producto de la resistencia a la cizalla y el área de contacto (figura 2.25a). Un plato de material duro resultara en un decrecimiento de área de contacto pero produce un aumento en la resistencia al cortante, y entonces el efecto de fricción es menor (figura 2.25b). La reducción del coeficiente de fricción puede ser lograda por la adición de un recubrimiento blando, lo cual reduce ambos el área de contacto y la resistencia al cizallamiento interfacial (2.25c).

Un recubrimiento duro en un sustrato suave puede reducir el desgaste por prevención del arado tanto a nivel macro como micro, de manera que recubrimientos duros son usados particularmente en ambientes abrasivos. Bajos coeficiente de fricción pueden ser alcanzados si se forma una micropelícula con baja resistencia al cizallamiento en la superficie del recubrimiento. Entonces el cizallamiento tiene lugar en la micropelícula y la carga es bien soportada por el recubrimiento duro. El mismo efecto en la disminución del coeficiente de fricción (0.005) puede ser observado para materiales con baja resistencia al corte  $\text{MoS}_2$  o para recubrimiento duros como B o BN [19].

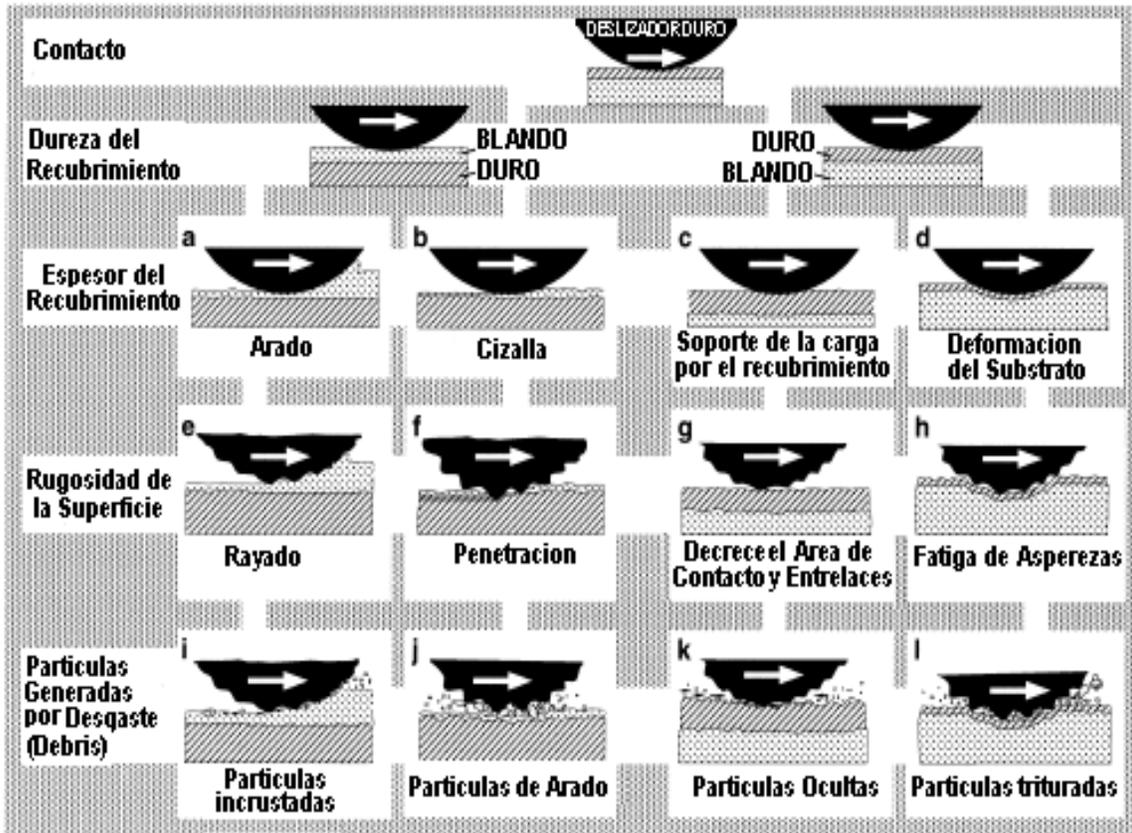


Figura 2.25. Mecanismo tribológico macromecánico en superficies recubiertas dependiendo de cuatro parámetros principales: la dureza, el espesor del recubrimiento, la rugosidad del recubrimiento y el contacto con las debris.

#### 2.4.7 Espesor del Recubrimiento (cizalla)

Considerando un recubrimiento suave en un substrato duro con una superficie pulida y sin debris presente, cuando los recubrimientos son los suficientemente delgados el efecto del arado en estos recubrimientos es pequeño. La fricción es entonces determinada por la resistencia al cortante de la película y el área de contacto, la cual es relacionada por las propiedades de deformación del substrato. Para un deslizador esférico deslizando sobre un plato duro con un recubrimiento blando, el área de contacto es determinada la ecuación Hertziana sugerida por Robert.

$$\mu = (\pi^* S / w^{1/3}) * (3R/4E')^{2/3} \quad (2.10)$$

Donde S es el modulo cortante del recubrimiento, w es la carga normal, R el radio de la esfera y E' es el modulo elástico reducido en el material de contacto. La ecuación muestra que estos son los dos principales criterios para alcanzar un bajo coeficiente de fricción. Resultados experimentales muestran el decrecimiento del coeficiente de fricción con el incremento del módulo de elasticidad de los materiales en contacto (figura 2.25b).

El coeficiente de fricción es función del espesor del recubrimiento y tiene un valor mínimo para un valor cercano a 1µm.

#### 2.4.8 Arado (PLOUGHING)

El incremento del coeficiente de fricción en recubrimientos suaves gruesos, con el espesor óptimo es explicado por la capacidad soportar la carga de la superficie y el incremento de la fricción debido al arado. El coeficiente de fricción se incrementado debido a la deformación plástica y elástica de la película debido al incremento del área de contacto entre la interfase de la esfera (pin deslizador) y el recubrimiento donde el cizallamiento ocurre. El incremento en la fricción con el espesor ha sido experimentalmente demostrado. Finkin mostro teóricamente que para recubrimientos gruesos el coeficiente de fricción es inversamente proporcional al cuadrado de la carga y proporcional al cuadrado del espesor.

Una teoría más general que se aplica a recubrimientos delgados o gruesos es formulada por Halling y El-Sherbiny, pero lamentablemente la ecuación no es muy práctica por que envuelve parámetros que no son fáciles de estimar. Para recubrimientos muy gruesos y suaves el mecanismo de arado será muy similar al presentado por materiales en bloque rayados con un indentador duro.

#### 2.4.9 Deformación del Substrato

Considerando la situación con una esfera dura deslizando en un substrato blando por un recubrimiento duro sin presentar debris. Si el recubrimiento es muy delgado no soporta la carga. La función de los recubrimientos es separar el substrato de la contraparte con carga y prevenir el arado por endurecimiento de la capa superior de la superficie, ya que el prevenir el arado reduce la fricción y el desgaste. La alta resistencia al cortante introducida por la interfase en contacto por el recubrimiento duro tiene por otro lado un incremento en la fricción por deslizamiento sino se forman micropelículas (figura 2.26d). Esto puede explicar los altos coeficientes de fricción los cuales frecuentemente ocurren en deslizamiento sobre recubrimientos duros. El incremento de la fricción es causado por el incremento de la resistencia al corte, que generalmente parece ser más dominante que la reducción del coeficiente de fricción debido a la disminución del arado.

La carga del recubrimiento es reflejada de acuerdo con la deformación del substrato, el substrato se deformara ya sea de una manera plástica o elástica y si el recubrimiento no soporta la carga, la deformación puede ser calculada como un material en bloque. Para substrato blandos la deformación será considerable y entonces adicional al arado existirá el efecto de la histéresis de fricción por el paso de la carga de una manera repetitiva. La repetida deflexión del recubrimiento puede causar la fractura o el crecimiento de grietas que destruyen el recubrimiento o el material del substrato.

#### 2.4.10 Soporte de la Carga por el Recubrimiento

Cuando un recubrimiento es grueso y duro, esto puede ser debido a la fragilidad del recubrimiento, lleva parte de la carga y la deformación del substrato es pequeña. La situación de fricción es más favorable comparable con películas delgadas duras por que el arado y el efecto de histéresis debido a la deformación del substrato será menor (figura 2.25c). El arado del recubrimiento es prevenido por la alta dureza, y el área de contacto entre el recubrimiento y la esfera donde el cizallamiento tiene lugar es reducida debido al decrecimiento de la deflexión.

Un recubrimiento duro grueso tendrá un efecto en la modificación del tamaño y la forma de la zona de esfuerzo bajo el recubrimiento. El coeficiente de fricción ha sido estimado teóricamente Rabinowicz como una función del espesor del recubrimiento y una función del diámetro para recubrimientos blandos cuando la carga es parcialmente portada por una película sólida y parcialmente por el substrato.

#### 2.4.11 Rayado

Para recubrimientos gruesos suaves la rugosidad del substrato puede no ser tomada en cuenta si es muy pequeña comparada con el espesor de recubrimiento de la película y si la película tienen la rigidez suficiente

para portar la carga. Sin embargo, en situaciones donde la rugosidad de la superficie es alrededor de un orden de magnitud más pequeño que el espesor del recubrimiento el deslizador penetrara el recubrimiento (figura 2.25e).

#### **2.4.12 Penetración**

Para películas delgadas blandas suaves en sustratos duros, la influencia de la rugosidad de la superficie es considerable. La penetración de las asperezas a través de la película causara el incremento de la resistencia al cizallamiento y arado del sustrato o de la contrafase de la bola con el incremento de la fricción (figura 2.25f).

#### **2.4.13 Reducción del Área de Contacto y Entrelace de Asperezas**

Cuando una superficie rugosa es cubierta por un recubrimiento duro grueso la rugosidad de la superficie puede permanecer o ser alterada en algunas extensiones dependiendo del método de deposición. Cuando un deslizador rugoso se mueve sobre una superficie en ausencia de una deformación plástica o elástica, tal que el deslizador se mueve sobre la superficie de unos pequeños números de asperezas. El área efectiva de adhesión entre las superficies de deslizamiento ha sido reducida por unos pocos contactos de asperezas, esta situación puede prevalecer solo con la combinación de materiales duros y tenaces por que los efectos de presión de asperezas serian demasiados altos (figura 2.25g).

Si la resistencia al corte del pequeño número de asperezas en contacto es baja el coeficiente de fricción será extremadamente bajo, como ocurre en el DLC en el cual se forma una capa superficial de grafito disminuyendo el coeficiente de fricción hasta valores de 0.05.

#### **2.4.14 Fatiga de Asperezas**

Un deslizador duro moviéndose sobre una película delgada dura cubriendo un sustrato blando, resultara en una deformación plástica o elástica de sustrato bajo el contacto. En el caso de superficies rugosas esto resulta en un incremento del número de contactos de asperezas y decrece el esfuerzo de las asperezas debido al gran número de asperezas que soportan carga (figura 2.25h).

Como las asperezas son rápidamente cargadas por el deslizamiento de la contraparte, esto provoca una alta probabilidad de falla por fatiga provocando la delaminación por el desgaste por fatiga. Esta fatiga es un importante mecanismo de desgaste pero no tiene una influencia grande en la fricción. El rayado de partículas duras en la contraparte frecuentemente ocurre y tiene un efecto en el incremento de la fricción.

#### **2.4.15. Partículas Incrustadas**

Considerando el caso de partículas duras con un diámetro considerablemente pequeño comparado con el espesor del recubrimiento blando en un sustrato duro. Cuando las partículas son introducidas al contacto son presionadas contra el recubrimiento blanco y se incrustan en esta sin tener más contacto con el deslizador a lo largo del recubrimiento blando continuando más grueso que el diámetro de las partículas. Las partículas no tendrán gran efecto en la fricción, la cual es principalmente controlada por el mecanismo de arado descrito anteriormente (figura 2.25i).

#### **2.4.16. Partículas de Arado**

Para recubrimientos blandos donde las dimensiones de las partículas son de la misma magnitud o más grandes que espesor del recubrimiento y la rugosidad del mismo, esto puede influenciar considerablemente la fricción, si estas partículas son más duras que el recubrimiento pero más blandas que el sustrato, estas pueden causar fácilmente el rayado y la remoción del material en el recubrimiento blando, como en el caso de las penetración de las asperezas. Un incremento en la fricción puede ocurrir si el deslizador y el sustrato

son de igual dureza y las partículas sueltas en el contacto tienen una alta dureza. Entonces las partículas pueden inducir parcialmente el hundimiento a través del recubrimiento dentro del sustrato y así como dentro de la contraparte y una manera de anclaje resistiéndose al movimiento. Aun si las partículas tienen una forma medianamente esférica no es probable que la fricción disminuya por rodadura, Sin ha mostrado que la contribución del arado en el coeficiente de fricción es muy sensible a la relación entre el radio de curvatura de la partícula y la profundidad de penetración (figura 2.25j).

#### **2.4.16 Partículas Ocultas**

La introducción de pequeñas partículas entre un deslizador duro en contacto con una superficie dura rugosa, no necesariamente hace un mecanismo tribológico más severo. Las partículas pueden permanecer ocultas entre los valles formados por las asperezas mientras que el deslizamiento tiene lugar en la parte superior del recubrimiento. Entonces las partículas no tendrán gran efecto en la fricción o el desgaste. Entonces al reducir la rugosidad de la superficie podría incrementar la fricción y el desgaste si las partículas no pueden ocultar en los valles e interactúan con la superficie y rayado y el entrelace. Esto podría explicar el bajo coeficiente de fricción para platos rugosos recubiertos (figura 2.25k).

#### **2.4.17 Partículas Trituradas**

Cuando las partículas son grandes en comparación con la rugosidad de las superficies, estas se introducen entre dos superficies duras, el resultado puede ser la trituración de las partículas, el rayado o el efecto de rodadura. Si las partículas tienen una dureza más baja que la de las superficies, entonces estas se molerán y se destruirán bajo el contacto con la carga, convirtiéndose en pequeñas partículas y en algunos casos se incrementa el valor de la fricción, si las partículas tienen una dureza mayor que la de las superficies en contacto estas causaran el arado y el rayado de la superficie descrito anteriormente.

#### **2.4.18. Mecanismos de Desgaste Macromecánicos**

El desgaste macromecánico puede ser analizado usando un esquema igual al usado anteriormente para representar las situaciones de contacto. Las doce situaciones de contacto pueden ser agrupadas en ocho mecanismos de desgaste.

#### **2.4.19. Deformación Plástica**

Cuando un deslizador duro se mueve sobre un recubrimiento blando grueso el cual no es lo suficientemente rígido para soportar la carga, el resultado será una huella de desgaste por el arrastre del material produciendo una deformación plástica (figura 2.26a), el material removido puede ser estimado por la geometría del contacto. Esta situación desde el punto de vista del desgaste es muy similar a la del contacto entre un deslizador duro arando una un material suave en bloque. En este contacto la deformación plástica es el mecanismo principal del desgaste. Si la superficie del deslizador es rugosa o la presencia de debris en el contacto se producirá un microarado y microarado en la huella principal (figura 2.26a).

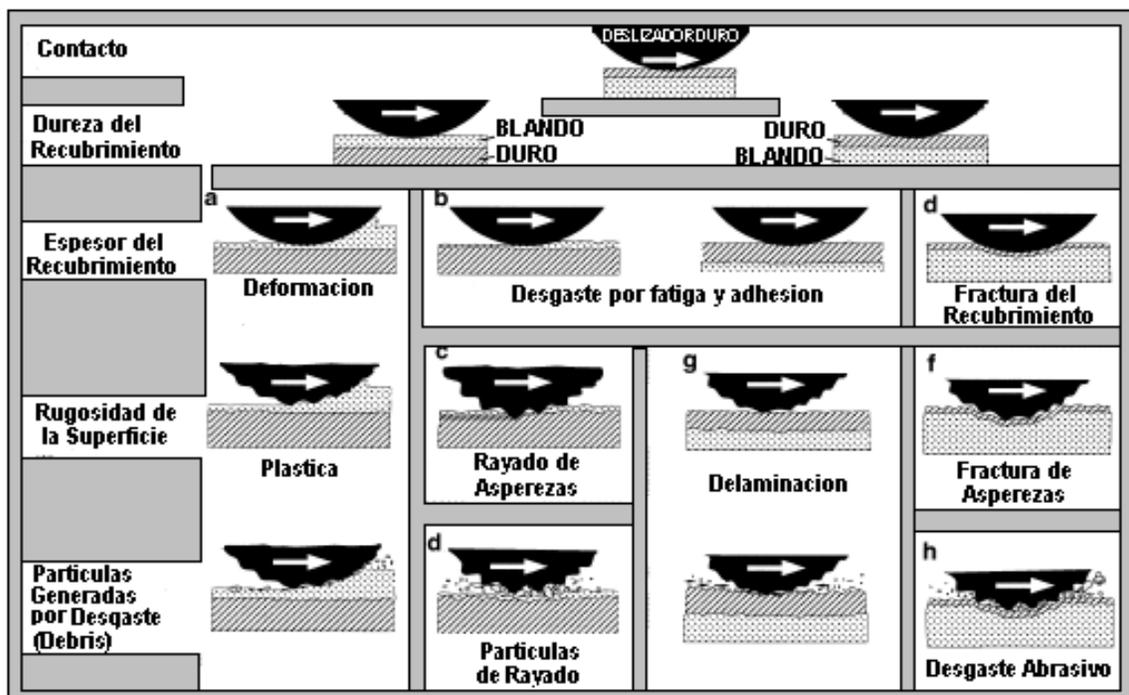


Figura 2.26. Mecanismo macromecánico de desgaste de una superficie recubierta dependiente de cuatro parámetros principales: relación de dureza, espesor del recubrimiento, rugosidad de la superficie y el contacto con la debris.

#### 2.4.20. Fatiga por Desgaste y Adhesión

El desgaste adhesivo se extiende para algunas situaciones de contacto. Aunque si los otros mecanismos de desgaste han sido eliminados por el buen diseño al desgaste adhesivo todavía existirá. El desgaste adhesivo es típico que ocurra entre un deslizador (esfera) duro y un recubrimiento duro grueso o en un recubrimiento blando delgado sobre un sustrato duro.

La capacidad de soportar la carga de los recubrimientos blandos aumenta al disminuir su espesor y películas delgadas blandas han tenido una mejor resistencia al desgaste adhesivo por la disminución del área de contacto (figura 2.26b).

Un recubrimiento delgado blando en un sustrato duro puede ser usado también para disminuir el desgaste por delaminación, porque influye en la densidad de las dislocaciones previniendo la deformación plástica y la nucleación de grietas en el sustrato, pero si el espesor del recubrimiento sobrepasa un valor crítico, la delaminación puede ocurrir en esta capa, formándose partículas (debris) las cuales causan el arado y la posterior deformación plástica.

#### 2.4.21 Rayado por Asperezas

En contacto con superficies rugosas y recubrimiento delgados blandos el mecanismo de penetración de asperezas y arado serán los mecanismos dominantes. Lo cual es interesante ya que a pesar de que exista penetración la rugosidad de las superficies podría influir en el desgaste.

Las asperezas de un deslizador rugoso moviéndose sobre un sustrato duro recubierto con una película delgada blanda, penetrará el recubrimiento y el deslizamiento ocurre sobre el sustrato. Si las asperezas son más duras que el sustrato también penetrará dentro del sustrato y producirán surcos por arado en el sustrato y en el recubrimiento que todavía está presente.

Cuando un deslizador pulido se mueve sobre un sustrato duro cubierto con una película delgada blanda, el primer estado en el proceso de desgaste será una combinación de deformación plástica y desgaste por adhesión, el cual decrece con el espesor del recubrimiento hasta que hay un contacto entre la esfera (deslizador) y las asperezas del contacto a través del recubrimiento, después de esto el desgaste aumentará por la adhesión y el rayado entre el deslizador y las asperezas del sustrato.

#### 2.4.22. Rayado por Partículas

Cuando hay partículas duras del mismo tamaño del espesor de una película delgada blanda sobre un sustrato rugoso en contacto con un deslizador también rugoso, las partículas causan microarado y rayado, ambos en el recubrimiento blando y en el sustrato serán afectados de igual manera que la penetración por asperezas descrita anteriormente. Pueden ocurrir efectos en el contacto por la forma de las partículas ya que pueden favorecer la rodadura, el desgaste o rayado del recubrimiento. La tasa de desgaste depende del tamaño de las partículas, si las partículas son muy pequeñas el desgaste incrementará rápidamente con el incremento del tamaño de partícula y entonces se establece que cuando las partículas alcanzan un tamaño crítico donde una transición por el mecanismo de desgaste por corte a mecanismo por deslizamiento tiene lugar.

Si las partículas son blandas el efecto tribológico será diferente. Las partículas suaves atrapadas con baja resistencia al corte pueden soportar parte de la carga, inhibiendo el contacto directo entre el sustrato y la contraparte, lo cual contribuye a una disminución en el coeficiente de fricción.

#### 2.4.23. Fractura del Recubrimiento

El uso de recubrimientos duros es frecuentemente una solución muy favorable desde el punto de vista del desgaste, pero si el sustrato no es lo suficientemente duro para soportar la carga, la deformación plástica y elástica tendrá lugar en el sustrato. El incremento del esfuerzo dentro del recubrimiento o la interfase entre el recubrimiento y el sustrato, tal que el recubrimiento es deformado a lo largo de la superficie del sustrato de manera que el material es sometido a altos esfuerzos de corte o de tensión lo que puede originar la nucleación y propagación de grietas.

Si la dureza del sustrato es alta el recubrimiento puede resistir altas cargas sin fallar por que la resistencia a la deflexión es incrementada. El incremento de la carga puede ser también resistido sin que ocurran fallas por recubrimientos duros gruesos ya que se disminuye la deflexión del conjunto sustrato/recubrimiento.

Para recubrimientos blandos, las grietas ocurren en el recubrimiento, dentro del área de contacto y el exterior del material del sustrato acumulándose hasta la falla.

Cuando una esfera altamente cargada desliza sobre un recubrimiento duro la fricción es originada por el arado y el cizallamiento, lo cual resulta en esfuerzos de tensión detrás de la esfera y los esfuerzos de compresión se acumulan en el material que está en contacto con la esfera. Esto puede resultar en algunos tipos de agrietamiento que dependen principalmente de la geometría y la relación de la dureza con el sustrato.

Incluso los recubrimientos no fallan ni se fracturan en el primer paso de la carga al deslizarse contra una contraparte, las cargas repetidas resultan en el aumento de la fatiga, la nucleación, el crecimiento y la posterior falla (figura 2.27). El tiempo de vida de las películas delgadas podría ser considerablemente más largo que en recubrimientos gruesos por razones como: a similares condiciones de deformación los recubrimientos gruesos presentan altos niveles de esfuerzos en su enlace, los recubrimientos típicamente crecen con una morfología columnar, tal que algunas grietas normales a la superficie serán más grandes debido al espesor del recubrimiento, y podría exceder el tamaño crítico de grieta, mientras que en recubrimientos delgados esto no ocurriría.

#### 2.4.24. Fractura de Asperezas

En el contacto entre un deslizador duro y un recubrimiento duro ambos con superficies altamente rugosas, presentan una alta tendencia a sufrir un entrelace con una alta fricción al inicio del deslizamiento. Un considerable desgaste inicial tiene lugar por el rompimiento de las asperezas de los picos produciéndose el pulimiento de las superficies. La dureza y la forma de las partículas de desgaste podrían afectar considerablemente el desgaste en el deslizamiento continuo.

#### 2.4.25. Delaminación

Una situación común en el deslizamiento de un deslizador duro rugoso contra una superficie de un recubrimiento duro rugoso con una topografía de asperezas de bajos ángulos, típicamente encontrada por ingeniero de superficies. Las acciones de deslizamiento tienen lugar en la parte superior del contacto de las asperezas. Ellos se deforman plásticamente, aunque el esfuerzo de contacto podría ser menor que el esfuerzo de cedencia del material, porque el esfuerzo local en las pequeñas asperezas es mucho más alto. Los altos esfuerzos de las asperezas generaran entonces dislocaciones, acumulación de dislocaciones y nucleación de grietas unas micras por debajo de la superficie hasta provocar la delaminación.

Porque la pequeña deformación plástica en la superficie, un gran número de grietas podrían ser nucleadas antes de que pueda formarse una partícula perdida. Este tipo de partículas delaminadas en forma de laminilla u hojuelas y pueden tener varias micras de longitud, estas han sido observadas del contacto entre acero y el TiN.

#### 2.4.26. Desgaste Abrasivo

El desgaste abrasivo es tipificado para un deslizador duro en contacto con un recubrimiento duro rugoso, con partículas con tamaños más grandes que las asperezas de las superficies en contacto. Las partículas atrapadas provocan el rayado de ambas superficies, y estas soportan la carga causando concentración de presión en los picos en ambas superficies de manera que tratan de penetrar una en otra. La gran presión en los picos puede originar la nucleación de grietas en el recubrimiento. El movimiento de rodadura de las partículas algunas veces puede contribuir a la disminución del recubrimiento.

El proceso de deslizamiento está influenciado por las propiedades del material de la contraparte. Debido a un trabajo de endurecimiento, la transición de fase o la formación de un tercer cuerpo, la microdureza de una superficie de un acero desgastado es tres veces mayor que la dureza inicial. En el deslizamiento abrasivo de una superficie de acero sin recubrir las partículas de desgaste son frecuentemente más pequeñas de un micrómetro.

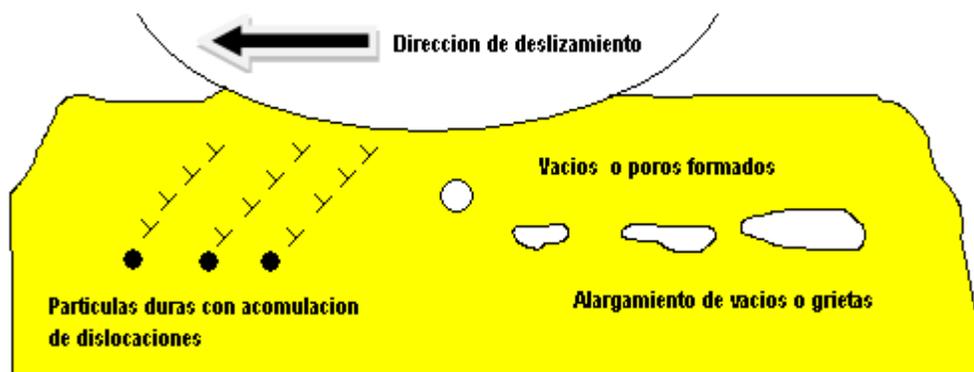


Figura 2.28. Estado inicial del proceso de delaminación por formación de partículas de desgaste debido a la deformación por corte en la superficie del material [16].

## 2.5 Fundamentos Teóricos de Técnicas Usadas Para la Caracterización de los Recubrimientos

### 2.5.1 Difracción de Rayos X

El fenómeno de difracción es debido esencialmente a la relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a diferencias de fase y estas diferencias de fases producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, ya sea porque sus vectores sean cero o porque estos sean igual en magnitud pero en sentido contrario. Por el contrario, cuando dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda. Cuando consideramos la difracción de rayos x monocromáticos y paralelos en estructuras ordenadas, existen diferencias de camino óptico. Esto sucede por dispersión y no por alguna interacción entre los rayos x y los átomos de las estructuras. La difracción de rayos x es descrita completamente por la Ley de Bragg. La difracción de rayos x ocurre sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión, así para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de los Å. Sólo en la naturaleza, y en específico, en las separaciones interatómicas se encuentran estas distancias. La ley de Bragg puede ser expresada como:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (2.12)$$

#### 2.5.1.1 Técnicas de Difracción de Rayos-X

En 1913, W.L. Bragg observó que las sustancias cristalinas dan lugar a patrones de rayos x reflejados muy característicos y con picos muy intensos cuya intensidad depende fuertemente de la longitud de onda y de la orientación del cristal con rayos X. Bragg consiguió explicar sus observaciones considerando que los cristales están formados por “familias” de planos atómicos paralelos separados distancias idénticas para cada una de ellas. De forma empírica determinó las siguientes condiciones para obtener picos de difracción: 1) los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano de los átomos y 2) los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente.

La diferencia del camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos separados una distancia “d” determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas provenientes de estos planos y por lo tanto tener la posibilidad de obtener interferencia constructiva. Si  $\theta$  es el ángulo de incidencia, la diferencia de camino óptico es  $2d \operatorname{sen}\theta$ . Para que la interferencia entre estos dos rayos la diferencia de camino debe ser un número entero (n) de veces la longitud de la onda incidente. Es decir:  $m\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$ , que es la famosa “ley de Bragg” o condición de Bragg para obtener un pico de difracción. Al número entero “m” se le denomina orden de la reflexión. Para una onda de incidencia monocromática (de única longitud de onda  $\lambda$ ), una familia de planos caracterizada por su distancia entre planos, da lugar a un máximo en la intensidad del haz reflejado para distintos ángulos de incidencia  $\theta$  tales que  $\operatorname{sen}\theta = m\lambda/2d$  (con  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Cuando se emplea radiación “blanca” es decir, con una amplia distribución de longitudes de onda del haz incidente, la condición de Bragg se cumple, a ángulo de incidencia fija, para una longitud de onda y sus submúltiplos.

Von Laue hizo otra aproximación que no requiere la condición de reflexión especular ni la descomposición de las familias de planos. Se trata de una aproximación más rigurosa en la que se visualiza un cristal como un conjunto de objetos microscópicos idénticos (simples átomos, o lo que definimos como base celda unidad) situados en los puntos de una red de Bravais. Cada punto de la red re-irradiada la onda incidente en todas las direcciones. El orden periódico de estos puntos permite que, para ciertas direcciones y longitudes de onda, se produzca interferencia constructiva o destructiva dando lugar a picos intensos y estrechos.

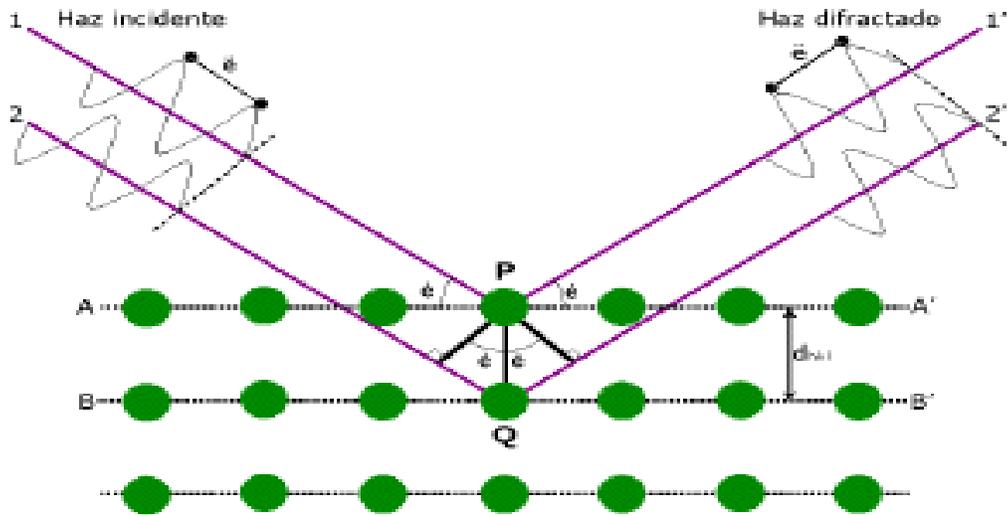


Figura 2.29. Reflexión de Bragg correspondiente a la familia de planos separados una distancia  $d$ . la interferencia se produce entre los haces reflejados por todos los planos paralelos equiespaciados. Aquí solo se muestran los rayos reflejados por dos consecutivos.

De forma más rigurosa, se produce interferencia constructiva cuando se cumple que  $R \cdot (k - k') = 2\pi m$ , donde  $R$  es un vector de la red de Bravais y  $k(k')$  es el vector de onda incidente (dispersado). Si comparamos esta condición con la definición de vector de red recíproca, podemos concluir que existirá un pico de difracción cuando el cambio en el vector de onda coincida con un vector de la red recíproca  $K = (k - k')$ . Se debe recordar que cada red recíproca es perpendicular a una familia de planos y que su módulo es  $K = n2\pi/d$ . Se demuestra fácilmente que las descripciones de Bragg y Von Lue son equivalentes, y por tanto:

$$[K] = 2[k] \sin\theta = m2\pi/d = 4\pi \sin\theta/\lambda \quad (2.13)$$

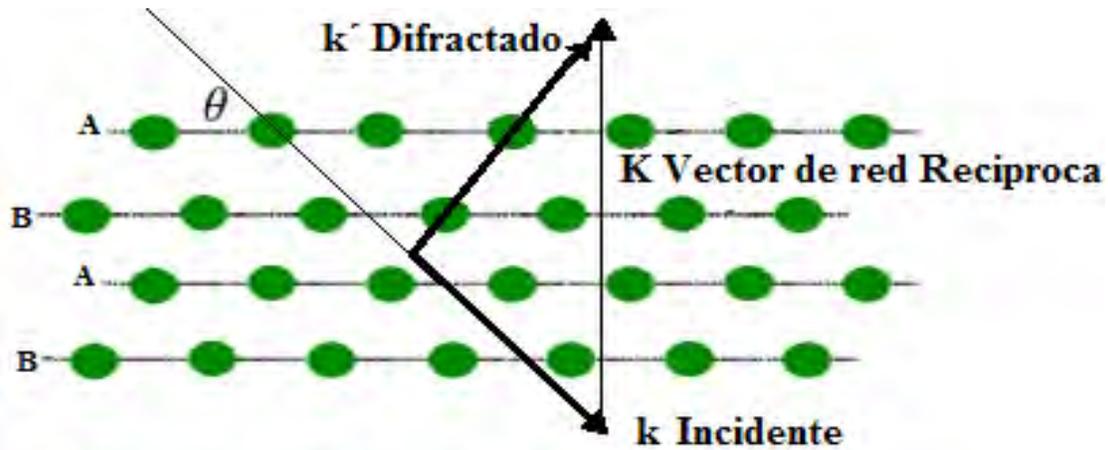


Figura 2.30. Condición de Laue.  $K$  corresponde al momento transferido que, cuando coincide con un vector de la red recíproca da lugar a un pico de difracción.

### 2.5.1.2. Geometría de incidencia rasante

Esta configuración tiene ciertas peculiaridades que la hacen especialmente adecuada para laminas delgadas policristalinas. Consiste en incidir sobre la lámina de ángulo  $\theta_i$  muy pequeño se mantiene fijo mientras el

detector barre en ángulos  $\theta_s$  el haz difractado en este caso, la dirección del momento transferido y su módulo cambian a la vez cuando  $\theta_s$  varia.

La configuración de incidencia rasante presenta dos ventajas. La primera es el aumento de la señal detectada puesto que, debido al bajo ángulo de incidencia, el volumen de la lámina que contribuye a la difracción es mayor. La otra ventaja es la disminución de la contribución del sustrato a la señal detectada cuando este es policristalino o amorfo por que el haz incidente ha sido absorbido ya considerablemente por la película. En el caso de sustratos monocristalinos la probabilidad de que el momento transferido  $K$  coincida simultáneamente en dirección y amplitud con algún vector de la red recíproca es prácticamente nula por lo que, en general, no se detectan picos de difracción asociados a estos sustratos. Por esta misma razón si la película es monocristalina, lo que suele estar asociados a haber crecido en registro con el sustrato, es decir epitaxiales, no va a dar lugar a picos de difracción.

### 2.5.2 Nanoindentación: Método de Oliver y Pharr

El indentador que se usa frecuentemente para este tipo de técnicas es el indentador Berkovich de diamante, un indentador piramidal de tres caras con la misma relación profundidad-área que el indentador Vickers pero con diferente geometría ya que el primero cuenta con 3 caras y el segundo con 4. El indentador Berkovich se usa por las siguientes razones: primero se puede hacer un mejor acabado de la punta; segundo porque en un indentador agudo se logra mejor resolución de las áreas de contacto muy pequeñas y tercero, se logra una mejor uniformidad en el área de contacto, lo que no se da con un indentador plano debido a la rugosidad de la superficie. Como se nombró anteriormente el ensayo de nanoindentación es diferente a los ensayos convencionales de compresión o de dureza, debido a la deformación elástica y plástica está presente durante el ensayo.

El ensayo consiste inicialmente de tres ciclos de carga y descarga que sirven para examinar la reversibilidad de la deformación y estar seguros que los datos de descarga usados para el análisis son principalmente elásticos. A continuación una carga constante a 10% y 100% de la descarga máxima por 100s para monitorear la tasa de desplazamiento producido por expansión térmica y para disminuir efectos plásticos dependientes del tiempo respectivamente, finalmente se descarga la película completamente. En este ensayo se registra la carga  $P$  y el desplazamiento  $h$  del indentador continuamente, una curva típica de carga-descarga en función del desplazamiento final del proceso la cual se observa en la figura 2.31a, en la cual también se puede medir las cantidades involucradas en el análisis, estas son: carga máxima ( $P_{max}$ ), desplazamiento de la carga máxima ( $h_{max}$ ), y la rigidez inicial en el proceso de descarga,  $S_{max}=dP/dh$  (figura 2.31a). Cuando el indentador penetra en la película Cuando el indentador penetra en la película (figura 2.31a), ocurre tanto una deformación elástica como plástica como se ha nombrado anteriormente (figura 2.31b), produciéndose una huella en la película que está relacionada con la forma del indentador y que sirve para calcular la dureza, de la siguiente manera,  $h_c$  que es la profundidad de contacto del indentador con la película bajo carga y  $h_s$  es el desplazamiento elástico de la superficie en el perímetro de contacto, por lo tanto, la medida de penetración durante la indentación  $h$  es  $h=h_c + h_s$ .

La clave del análisis está en que, cuando el indentador es retirado y el desplazamiento elástico es recuperado completamente, los datos de descarga se pueden usar para obtener: el área de la huella, el módulo elástico efectivo y de la dureza de la película, a través de las siguientes ecuaciones:

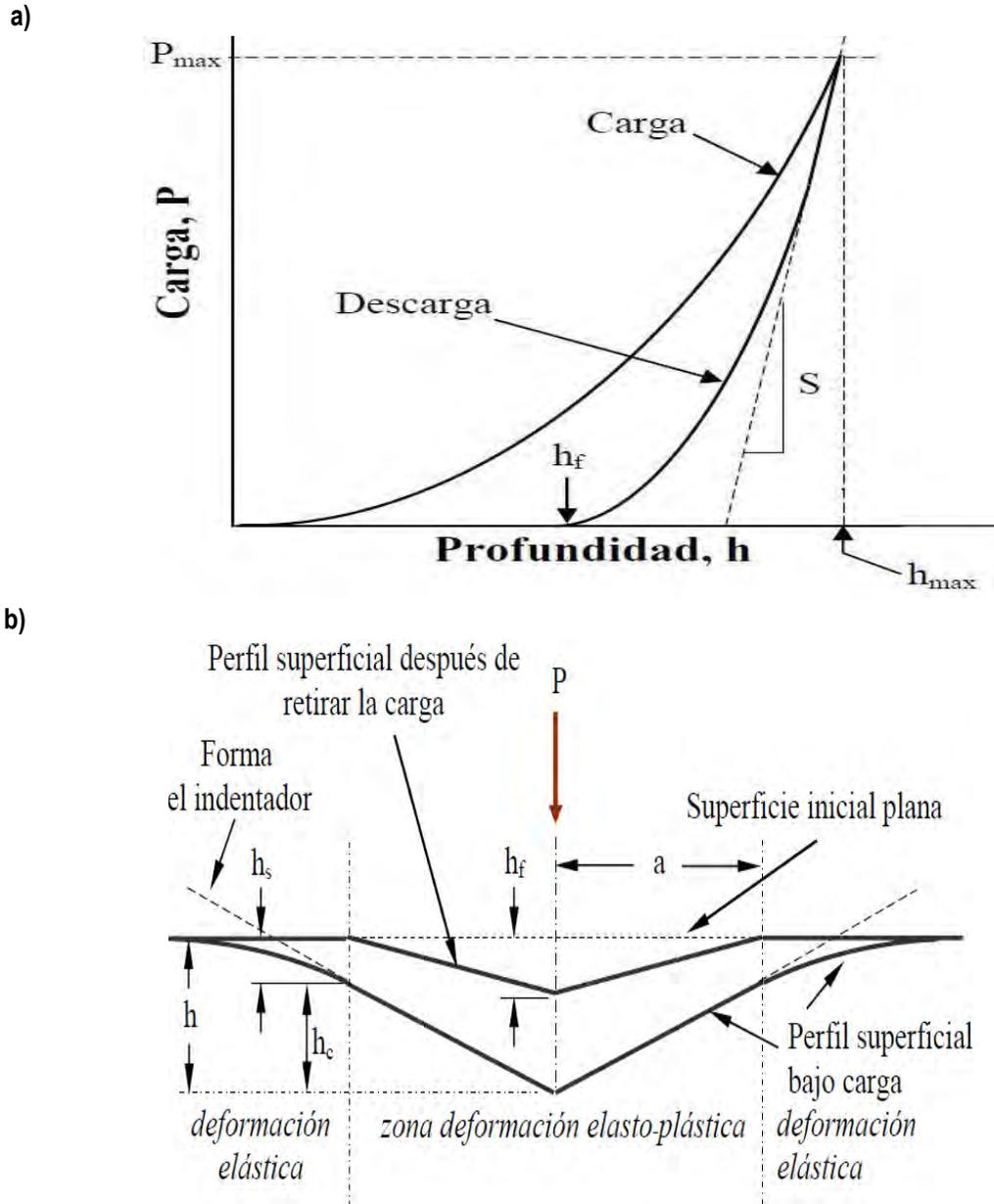


Figura 2.31. a) Proceso físico involucrado en la indentación de una película delgada sobre un sustrato, b) Representación esquemática de una curva típica de carga.-desplazamiento con la representación de los valores para encontrar la dureza, c) Forma de indentación después de retirada la carga.

$$S_{max} = \frac{dP}{dh} = 2 E_r \sqrt{A} \quad H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.14)$$

$S_{max}$  es la rigidez de contacto inicial y  $E_r$  el módulo elástico efectivo que tiene en cuenta el efecto de la rigidez del indentador sobre la curva carga-desplazamiento,  $H$  es la dureza y  $A$  es el área proyectada a carga máxima. El módulo efectivo está dado por la ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.15)$$

$E_f$  y  $\nu_f$  es el módulo elástico y el coeficiente de Poisson de la película, y  $E_i$  y  $\nu_i$  es el módulo elástico y el coeficiente de Poisson para el indentador (para diamante  $E_i=1141\text{ GPa}$  y  $\nu_i=0.07$ ). El área  $A$  de contacto está definida por la geometría del indentador y por la profundidad de contacto  $h_c$ . Para un indentador Berkovich de punta "perfecta", la relación del área a la distancia  $d=h_c$  de una punta es  $A=24.5 h_c^2$ . Con el propósito de establecer el área de contacto que tenga en cuenta la redondez de la punta del indentador, que es típicamente del orden de  $0.1\text{-}1\mu\text{m}$ . y que además no se necesiten medidas ópticas del área, Oliver y Pharr desarrollan un método de análisis sobre la base de los datos de indentación. Este método sugiere realizar una serie de indentaciones en un material con un comportamiento elástico isotrópico bien conocido (aluminio y cuarzo) y de la función área es establecida a partir de la curva de descarga-desplazamiento, esto es, a partir de la ecuación de la medida de la rigidez máxima, asumiendo solamente que las constantes elásticas son independientes de la profundidad de la indentación. Ellos encontraron que los datos de carga-desplazamiento en el proceso de descarga final son descritos por una ley de potencias de la forma:

$$P=B(h-h_f)^m \quad (2.16)$$

Donde  $B$ ,  $m$  y  $h_f$  se determinan por un ajuste de mínimos cuadrados. La pendiente inicial  $S_{max}$ , se encuentra entonces diferenciando esta expresión y evaluando la derivada en el valor de descarga y desplazamiento máximo. Para evaluar el área de contacto a una carga máxima durante la nanoindentación de una película delgada, el valor de  $h_c$  es establecido a partir de la ecuación:

$$h_c= h_{max}- P_{max} /S_{max} \quad (2.17)$$

Esta ecuación se basa en los resultados obtenidos por Oliver y Pharr donde los parámetros obtenidos por la ley de potencias para distintos materiales sugiere que la punta del indentador Berkovich se puede modelar por un paraboloides de revolución y por lo tanto  $\epsilon=0.75$ . Una vez se obtiene el valor de  $h_c$  se puede calcular el área de contacto y así establecer los valores de dureza o el módulo de elasticidad usando las ecuaciones 2.15 y 2.17. La técnica de indentación ofrece además una manera de medir continuamente la rigidez del contacto, esto se logra imponiendo una señal sinusoidal muy pequeña al indentador y analizando la respuesta de este, a una frecuencia específica. Los datos obtenidos se pueden usar para obtener una medida continua del módulo elástico o del área de contacto si alguno de los dos es conocido.

### 2.5.3 Fundamentos de Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

### 2.5.3.1 Breve Descripción del Efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua. En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado y atravesar el y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por tanto sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Tras realizar diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman y su asistente Krishnan, publicaron el famoso artículo en la revista Nature en 1928, en el que describieron este nuevo tipo de radiación secundaria.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias,  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ , son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 2.32.

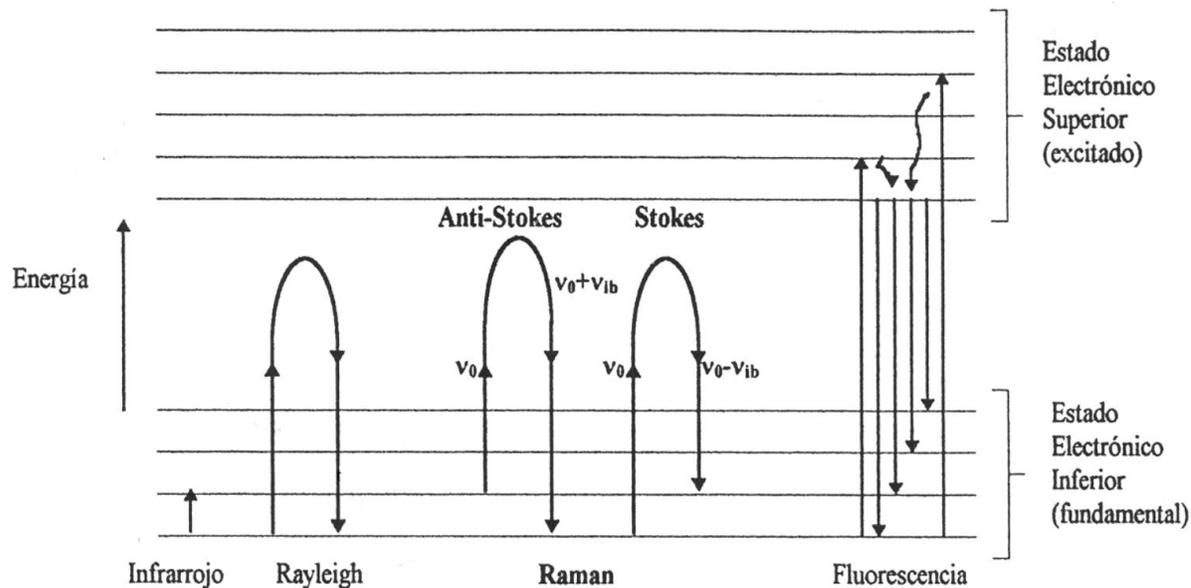


Figura 2.32. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía  $h\nu_0$  (donde  $h$  es la constante de Plank) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 1011 incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  y se produce la dispersión Raman Stokes;
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del

choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores  $\nu_r$  característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu$  al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\nu = \nu/c = 1/\lambda \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.18)$$

Como se observa en la figura 2.33, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

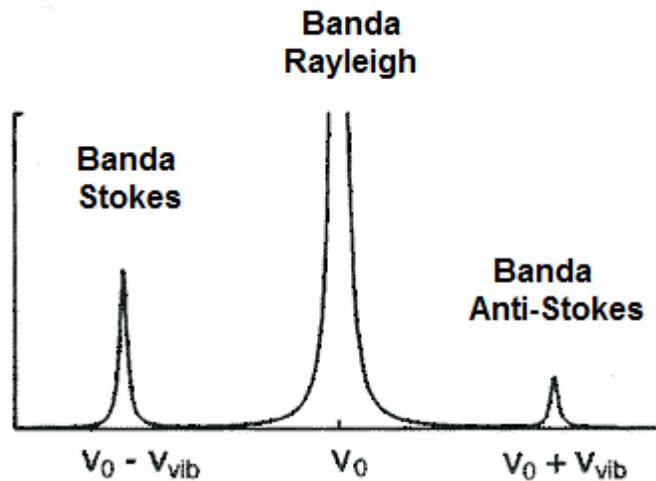


Figura 2.33. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

#### 2.5.4 Pruebas de adhesión de recubrimientos duros

Este ensayo consiste básicamente en realizar una indentación con un indentador de geometría Rockwell C (indentador cónico de ángulo apical  $120^\circ$  con radio de  $200 \mu\text{m}$ ) mientras la muestra o el indentador se desplaza en una dirección (dirección de rayado), manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra. Este rayado puede realizarse de tres formas una que es una sola línea a carga constante, una línea incrementado carga o varias líneas a carga constante pero incrementando la carga entre una y otra. El objetivo de este ensayo es caracterizar la carga a la cual el recubrimiento falla por aplicación de una fuerza de corte que se aplica por medio de un indentador. La definición de falla en este caso puede ser el inicio de agrietamiento alrededor de la huella, desprendimiento de la película parcial o total. El tipo de falla del recubrimiento depende de las propiedades mecánicas de la película y del sustrato y de las fuerzas que unen a ambos. Generalmente cuando se aplica una carga de este tipo en el recubrimiento ocurre deformación elástica y plástica del recubrimiento, posterior a esto el esfuerzo afecta al sustrato y ocurre también la deformación plástica de este. Posteriormente ocurren diferentes tipos de agrietamiento y un posterior desprendimiento. La primera falla por agrietamiento y la segunda por desprendimiento son

señaladas como carga crítica 1 y 2 respectivamente. La carga crítica será en general, función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos y extrínsecos, los cuales se describen a continuación:

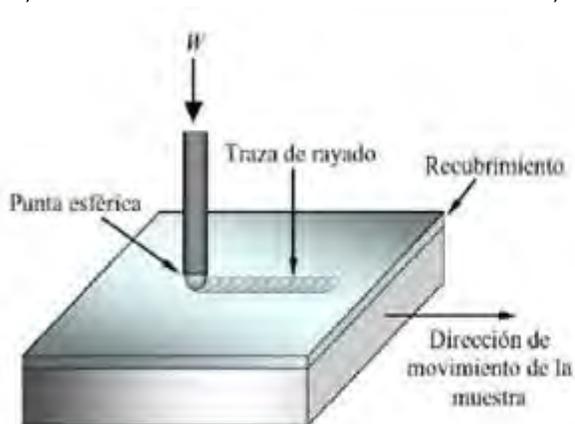
#### 2.5.4.1. Parámetros extrínsecos a la técnica de medida

- Radio de la punta del indentador: la presión ejercida por el indentador sobre la muestra varía como  $1/R^2$  donde R es el radio del indentador, debido al cambio de área del contacto. Teniendo en cuenta esto se debe tener precaución a la hora de comparar medidas realizadas con indentadores de radios diferentes.
- Velocidad de rayado: es la velocidad a la cual el indentador recorre la distancia de rayado.
- Tasa de carga: velocidad a la cual se incrementa la carga linealmente desde un valor inicial establecido hasta el valor final deseado.
- Desgaste del diamante: este parámetro es muy importante debido a que si el indentador no presenta una superficie esférica sin defectos, ésta puede causar daños en la capa no como consecuencia de las tensiones generadas sino por el contacto físico produciendo rayones en la capa. Esto se debe controlar mediante inspecciones microscópicas del indentador antes de realizar cada prueba.

#### 2.5.4.2. Parámetros intrínsecos a la técnica de medida

- Propiedades del sustrato: la dureza, el módulo elástico, esfuerzo de cedencia, el coeficiente de expansión térmica y la rugosidad influyen en el nivel de tensiones residuales acumuladas por la capa.
- Propiedades de la capa: dureza, el módulo elástico, tensiones residuales, las propiedades de la interfase, rugosidad y espesor de la capa influyen en el valor de la carga crítica.
- Coeficiente de fricción y fuerza de fricción entre la punta del indentador y la capa.
- Condiciones en la superficie de la capa (existencia de capas lubricantes o superficiales) y condiciones del ensayo (ambiente, humedad, temperatura) pueden afectar la estructura y propiedades de la capa y al coeficiente de fricción.

a)



b)

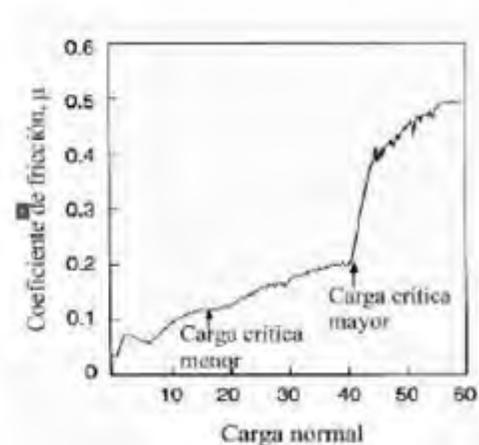


Figura 2.34. (a) Esquema de la prueba de rayado "Scratch Test" y (b) gráfica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada.

### 2.5.4.3. Mecanismos de falla en el sistema capa-sustrato durante una prueba de rayado

Es posible que la falla del sistema capa-sustrato, con el consecuente desprendimiento de la capa, se produzca en la interfase, en el volumen de la capa o en el volumen del sustrato. Si la falla se produce en la interfase será de tipo adhesivo, mientras que si se produce en el volumen de los materiales es de tipo cohesivo.

Los modos de falla en pruebas de rayado para recubrimientos duros pueden ser separados en cuatro categorías:

- Agrietamiento a través del espesor incluyendo agrietamiento tensil detrás del indentador, agrietamiento conformal como el recubrimiento es curvado en la traza de rayado. Estas grietas se pueden extender en el sustrato si es suficientemente frágil pero usualmente son detenidas en la interfase en un recubrimiento duro sobre un sustrato más blando.
- Desprendimiento del recubrimiento incluyendo desconchado compresivo delante del indentador o desconchado inducido por recuperación elástica detrás del indentador.
- Astillamiento dentro del recubrimiento usualmente observado para recubrimientos gruesos sobre un sustrato más blando. La prueba de rayado prácticamente no puede medir la adhesión de recubrimientos más gruesos de 50  $\mu\text{m}$  en su forma convencional, ya que es imposible generar tensiones lo suficientemente grandes en la interfase antes de que ocurra astillamiento del recubrimiento.
- Astillamiento dentro del sustrato para recubrimientos frágiles sobre sustratos frágiles donde la adhesión es buena, el sistema tiende a portarse como el material en volumen frágil y ocurre el astillamiento del sustrato a menos que el recubrimiento sea suficientemente grueso.

Para recubrimientos y sustratos dúctiles la prueba es dominada por la deformación plástica y no se observa agrietamiento pero si se puede observar deslizamiento de la capa sobre el sustrato. Para recubrimientos duros sobre sustratos blandos la deformación del sustrato es predominantemente plástica, mientras que el recubrimiento puede deformarse plásticamente o fracturarse cuando es curvado en la traza creada por la deformación plástica del sustrato. Recubrimientos blandos sobre sustratos más duros tienden a deformarse plásticamente y puede ocurrir alguna extrusión entre la punta y el sustrato, en esta situación ocurre un adelgazamiento del recubrimiento debido a la deformación plástica y el sustrato se fractura de una manera significativa. Para recubrimientos duros sobre sustratos duros la deformación plástica es mínima y la fractura domina la respuesta al rayado.

Tabla 2.1 Relación entre dureza del sustrato y recubrimiento con los modos de falla presentados en la prueba de rayado.

	Substrato Blando	Substrato Duro
Recubrimiento Blando	La deformación plástica del recubrimiento y el sustrato produce tensión y agrietamiento conformal con falla de apilamiento del recubrimiento.	Deformación plástica y agrietamiento conformal del recubrimiento, seguido por fallas de espalacion y apilamiento en recubrimiento al sufrir agrietamiento el sustrato.
Recubrimiento Duro	Agrietamiento tensil y Hertziano en el recubrimiento progresando por astillamiento y espalacion del recubrimiento al ser deformado el sustrato.	Grietas por tensión seguido por astillamiento y espalacion del recubrimiento.

### 2.5.5 Prueba de pin on disc

Para conocer el comportamiento tribológico de los recubrimientos obtenidos, se usó el ensayo la prueba de Pin-on-Disc. El ensayo consiste en deslizar una bola que en este caso es de  $Al_2O_3$  sobre la muestra la cual esta fija. Los parámetros de este ensayo que se pueden variar son la carga se dispone sobre la bola (deslizador), velocidad del ensayo la cual se da en unidades de cm/s y por último se puede variar el tipo de bola. El equipo funciona por medio de un sensor el cual mide la fuerza opuesta ocasionada al deslizar la bola sobre la muestra obteniendo una gráfica del coeficiente de fricción contra distancia, ciclos o tiempo. Este equipo por medio del análisis de las curvas obtenidas junto con el conocimiento de la masa perdida o el volumen perdido es posible conocer los tipos de fenómenos tribológicos que ocurren entre este par tribológico a las condiciones de ambiente, carga y velocidad. Esta prueba de desgaste consiste en aplicar sobre una muestra una carga normal realizando un movimiento circular a una velocidad establecida, la carga es aplicada por un pin que puede tener diferentes formas, tamaños y puede estar fabricada de diferentes materiales según el material que se quiera probar o la condición que se quiera simular. Para medir el coeficiente de fricción hay un detector de torque en el brazo de soporte que mide la fuerza lateral lo que permite calcular fácilmente el coeficiente de fricción durante toda la prueba.

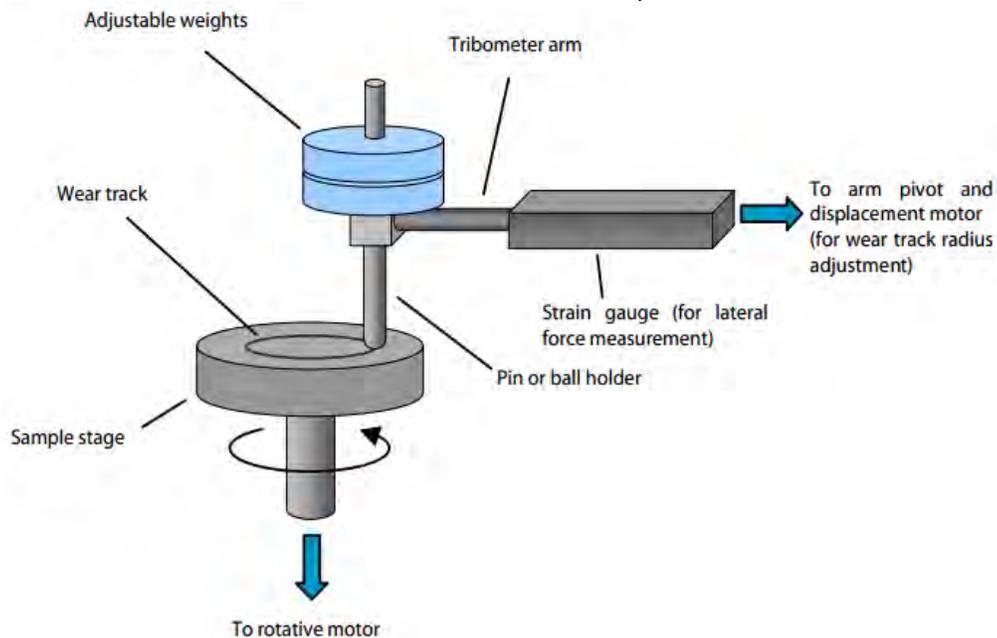


Figura 2.35. Esquema de funcionamiento de prueba de pin on disc

### 2.5.6 Perfilometría

La perfilometría consiste en medir la topografía de las superficies para conocer características como rugosidad, volumen ganado o perdido, tamaños de poros, espesor entre muchas otras. Para hacer esta clase de mediciones existen dos formas que es la de contacto y la de no contacto. Para este trabajo se usó para la primera fase un perfilómetro de selección de parámetros de depósito uno de contacto y para la segunda fase un perfilómetro de no contacto.

#### 2.5.6.1 Perfilómetro de Contacto

La perfilometría de contacto consiste en realizar sobre la superficie un barrido con stylus o cantiléver con una punta muy fina de diamante ( $200\mu m$  de radio), con cargas muy bajas para asegurar el contacto con la superficie que se quiere medir sin que se provoque rayones sobre la misma. Para detectar el movimiento en Z hay un láser que está incidiendo en el soporte del stylus y la señal que incide sobre este es analizada en

un diodo tal que el arreglo óptico permite medir el desplazamiento en Z del stylus (figura 2.36 ) haciendo posible conocer la topografía de la superficie. Los equipos más avanzados están programados para hacer varios barridos e integrarlos en una sola grafica formando una topografía 3D de la superficie, de manera que se puede controlar la distancia entre barrido y barrido para mejorar la resolución según sea el interés.

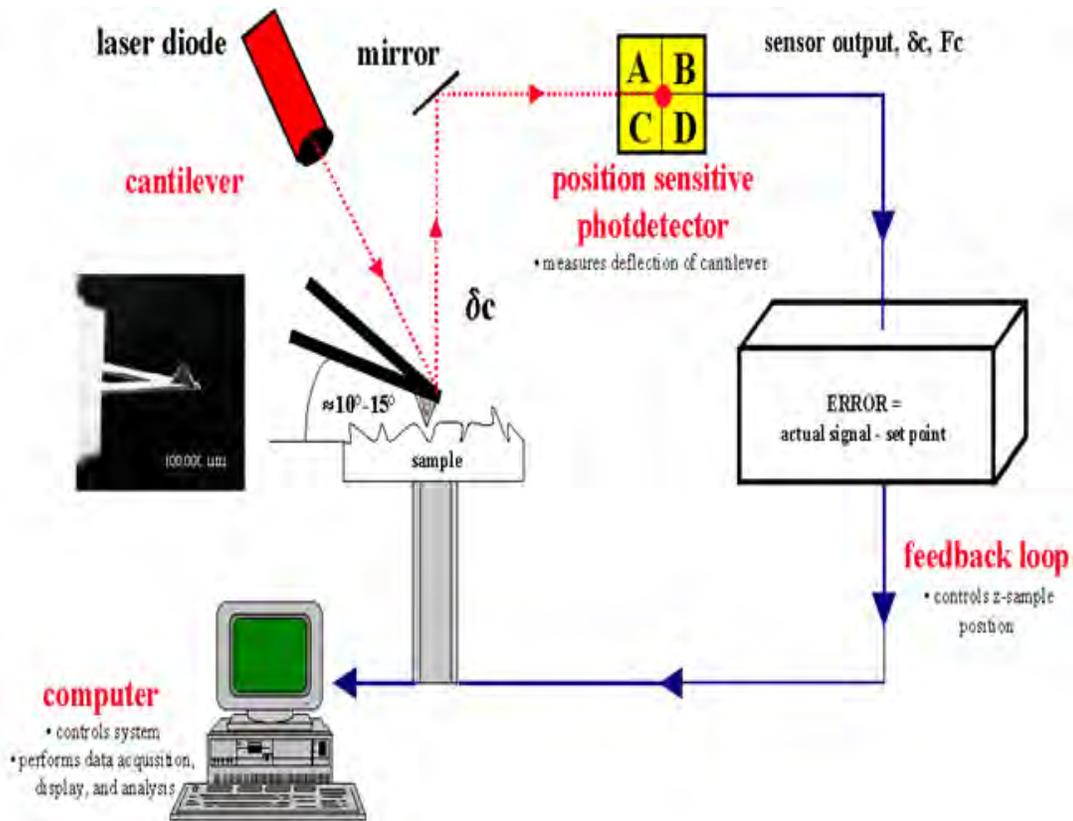


Figura 2.36 Diagrama de funcionamiento de un perfilómetro de contacto

### 2.5.6.2 Perfilometría de no Contacto

El principio de esta medición se basa en escanear o tomar una fotografía de la superficie con una luz bien caracterizada y un arreglo óptico que permita calcular z a partir de la distancia focal. En este caso el equipo que se usó se basa en la técnica de cromatismo axial usando una fuente de luz blanca que pasa a través de una lente con alto grado de aberración cromática. El índice de refracción de los lentes objetivos varía en relación a la longitud de onda de la luz. En efecto cada longitud de onda separa de la luz blanca incidente es re-focalizada a diferentes distancias del lente (diferencia de altura). Cuando la medida de la muestra está dentro del rango de alturas, una sola punto monocromático será focalizado para formar la imagen. Debido a la configuración confocal del sistema solo se enfocara con alta eficiencia la longitud de onda que pase a través del filtro espacial, haciendo que las otras longitudes de onda estén fuera de foco. El análisis espectral es hecho con una rejilla de difracción. Esta técnica permite desviar cada longitud de onda a diferentes posiciones, interceptando una línea CCD, la cual a su vez indica la máxima posición de intensidad y permite la relación directa con la posición en Z.

## 2.6 Referencias

- [1]. José M. Albella; Láminas delgadas y Recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones; Consejo superior de investigaciones científicas; Madrid 2003.
- [2]. [www.mksinst.com/docs/R/eni-SYE-TN.aspx](http://www.mksinst.com/docs/R/eni-SYE-TN.aspx)
- [3]. [www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings](http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings)
- [4]. P.J. Kelly, R.D. Arnell / Vacuum 56 (2000) 159-172.
- [5]. D. Ochs; Vacuum and Coating Technology; March 2003 page 49-53.
- [6]. S.A. Barnett, J. E. Sundgren, J.E. Greene; Low-energy ion irradiation during film growth for reducing defect densities in epitaxial TiN(100) films deposited by reactive-magnetron sputtering
- [7]. A. Anders, S. Anders, and I. G. Brown; Transport of vacuum arc plasmas through magnetic macroparticle filters; Plasma Sources Sci. & Technol., vol. 4, pp. 1-12, 1995.
- [8]. P.J. Martin; J. Vac. Sci. Technol. A 5(1987) 22
- [9]. S.M. Rossmagel, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. B, 12, 449, (1994).
- [10]. A.P. Ehiasarian, P.Eh. Hovsepian , L. Hultman , U. Helmersson; 457 (2004) 270–277, Thin Solid Films
- [11]. J.G. Wen, and I. Petrov; "Interfase microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion" A.P. Ehiasarian, , J. Appl. Phys. 101, 054301 2007.
- [12]. J. Lu, and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. 19, 2652 (2001)
- [13]. D.M. Mattox, J.E.E. Baglin, R.J. Gottschall and D. Babch; "Residual Stress, Fracture and Adhesion in Sputter- Deposited Molybdenum Films" MRS Proceedings Volume 1 19, p. 141, Adhesion in Solids 1988
- [14]. M. Gómez; Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, Memoria presentada para optar al grado de Doctora Barcelona, Diciembre de 2005.
- [15]. R. F. Bunshah; Handbook Of Hard Coatings; Noyes Publication (2001).
- [16]. [http://www.bam.de/en/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung\\_5/fg56/fg56\\_ag1d.htm](http://www.bam.de/en/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_5/fg56/fg56_ag1d.htm)
- [17]. K. Holmberg, A. Matthews; Coatings Tribology: properties. Techniques and applications in surface engineering.
- [18]. K. Holmberg, A. Matthews, H. Ronkainen; Tribology International Volume 31 Numbers 1–3 1998
- [19]. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews; Tribology of thin coatings; Ceramics International 26 (2000) 787-795.

### 3.0 DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan los equipos, herramientas, procesos y técnicas de caracterización que se utilizaron en el desarrollo del proyecto. El proyecto se dividió en 4 fases principales las cuales se muestran en la figura 3.1 y que a continuación presentaremos en un resumen de cada una de ellas para aclarar algunos detalles y decisiones tomadas durante el desarrollo de la experimentación.

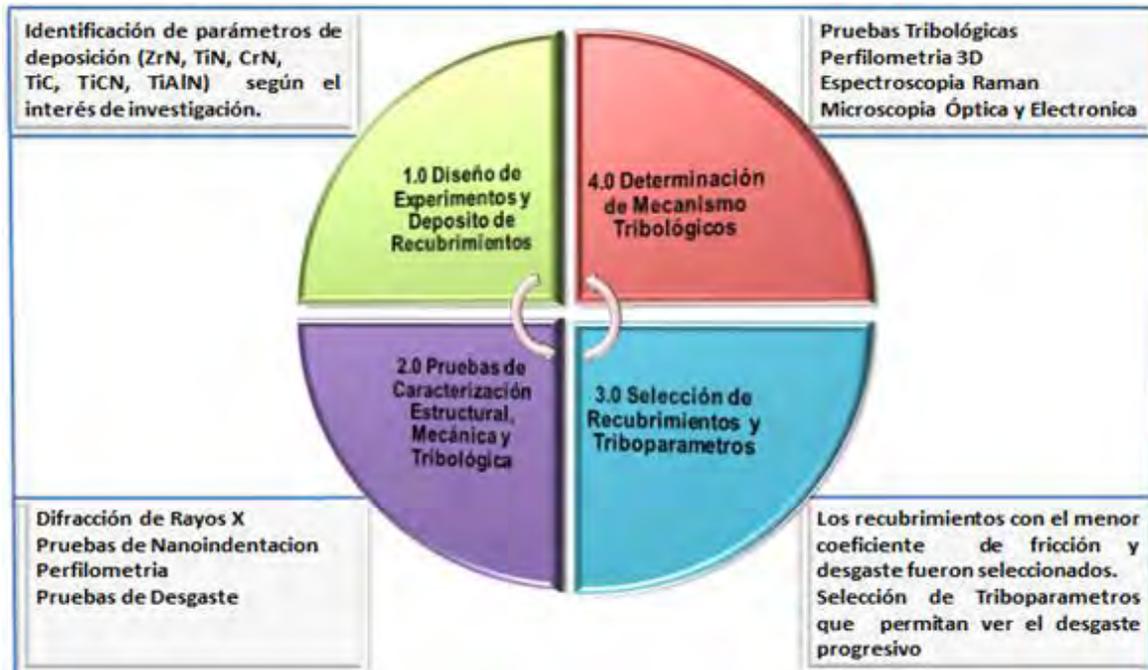


Figura 3.1. Esquema de desarrollo de trabajo de investigación.

#### Resumen de Fases de Desarrollo

- 1.0 Diseño de Experimentos y Depósito de Recubrimientos: a partir de revisión bibliográfica, experiencias anteriores y objetivos se plantearon los parámetros de deposición en conjunto con los grupos que se interactuó
- 2.0 Pruebas de Caracterización Estructural, mecánica y Tribológica: para conocer las características de cada uno de los recubrimientos se hicieron estas tres clases de caracterización, los cuales permitieron generar parámetros de decisión sobre cada recubrimiento para elegir la mejor muestra de cada grupo (un mismo material) para ser comparada con los otros materiales.
- 3.0 Selección de Recubrimientos y Tribopámetros: en esta fase se buscaron tendencias entre parámetros mecánicos-tribológicos y estructurales-tribológicos, pero no hubo una relación clara para todos los recubrimientos así que se estableció que los recubrimientos con la mejor relación coeficiente de fricción y desgaste serían los sistemas a estudiar y para los tribopámetros se encontró que usar la esfera de alúmina permitía el mejor estudio de los mecanismos de desgaste, ya que presenta una baja interacción química con los recubrimientos y permite ver un desgaste progresivo antes de presentar una falla total.
- 4.0 Determinación de Mecanismos Tribológicos: para esto se realizaron pruebas de desgaste a condiciones y a las muestras establecidas en la fase anterior y se estudió la superficie desgastada con perfilometría de contacto, espectroscopia Raman y microscopia óptica y electrónica.

### 3.1. Sistemas de Magnetron Sputtering

La producción de los recubrimientos se realizó mediante la técnica de Magnetron Sputtering Reactivo, se utilizó un equipo AJA Internacional ATC 1500, perteneciente al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales en la Escuela de Ingeniería de Materiales de la UNIVERSIDAD DEL VALLE Cali-Colombia (Figura 3.2) y un equipo Balzers BAE 250 perteneciente al Laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca Popayán-Colombia (Figura 3.3).

El equipo de la UNIVERSIDAD DEL VALLE (Cali-Colombia) donde se depositaron los recubrimientos de TiN, CrN, ZrN, y TiAlN, cuenta con una Cámara de deposición fabricada en acero inoxidable 304 con volumen de 70lt. Sistema de bombeo: bomba primaria Alcatel SD series de paletas rotatorias, con capacidad de extracción de 15 m<sup>3</sup>/h; utilizada para evacuar la cámara a presiones de 10<sup>-2</sup>Torr y una bomba turbo molecular Varian MacroTorr V-250 con velocidad de bombeo de 250lt/s a 56KRPM, utilizada para evacuar la cámara a presiones <10<sup>-6</sup>Torr.

Sistema de monitoreo de presión: manómetro de capacitancia MKS Baratron tipo 627B con rango desde 1KTorr hasta 0.02Torr, un Convectron Gauge Granville-Phillips y una Ionization Gauge Duniway StockRoom I-100K con rango de 2x10<sup>-10</sup>Torr a 10<sup>-3</sup>Torr; en conjunto con un controlador de medidores de vacío Granville-Phillips serie 307. Además de esto, un sistema de compuerta y controlador adaptativo de presión VAT serie 64; 4 flujómetros MKS Tipo 1179A para la inyección de Argón, Nitrógeno, Metano y Oxígeno, controlados por un lector de cuatro canales MKS 247D con rango de 0.1 a 100sccm.

Dos fuentes DC Advanced Energy MDX500 que generan hasta 500W, una fuente RF Advanced Energy RF5S de 500W, una fuente de polarización RF Manitou Systems Inc. Series PB-3 con un voltaje máximo de -1000V, capaz de generar voltajes DC o RF aplicados al sustrato. Tres magnetrones circulares de 2" AJA International, que pueden ser configurados en modo balanceado o desbalanceado.

Una unidad calefactora de sustrato SHQ400 AJA International de lámparas de cuarzo con un rango de temperatura de hasta 800 °C, controlado por un EuroTherm Control 2216e. Disco giratorio porta muestras de 10cm de diámetro, ubicado a una distancia de 100mm del Blanco. Monitor de espesores de cuarzo Sycon Instruments STM-100/MF.



Figura 3.2. Sistema de Sputtering AJA Internatinal ATC 1500 del Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales, UNIVALLE

El equipo de Magnetron Sputtering Balzers BAE 250 (figura 3.3) de la Universidad del Cauca (Popayan - Colombia) donde se depositaron los recubrimientos de TiC y TiCN. Cuenta con una cámara de vacío de acero inoxidable, dos flujómetros MKS, controlador de flujometro MKS 247 de 4 canales, calentador para sustrato, portablancos de 2 pulgadas, 2 manómetros pirani y la presión de vacío se alcanza con un arreglo en serie de dos bombas: una mecánica que alcanza un vacío de hasta  $6 \times 10^{-2}$  Torr y otra turbomolecular que llega a un vacío máximo de  $7.5 \times 10^{-6}$  Torr.



Figura 3.3 Sistema Magnetron Sputtering Balzers BAE 250 Laboratorio de Bajas Temperaturas Universidad del Cauca Popayan-Colombia.

### 3.1.1 Depósito de Recubrimientos y Diseño de Experimentos

Siguiendo el objetivo del proyecto de estudiar las propiedades tribológicas de recubrimientos para conocer y entender los mecanismos de desgaste, se plantearon diferentes clases de experimentos para conseguir recubrimientos ZrN, CrN, TiAlN, TiN, TiCN y TiC Estudiando diferentes parámetros de deposición según lo investigado en la bibliografía y experiencia de cada laboratorio.

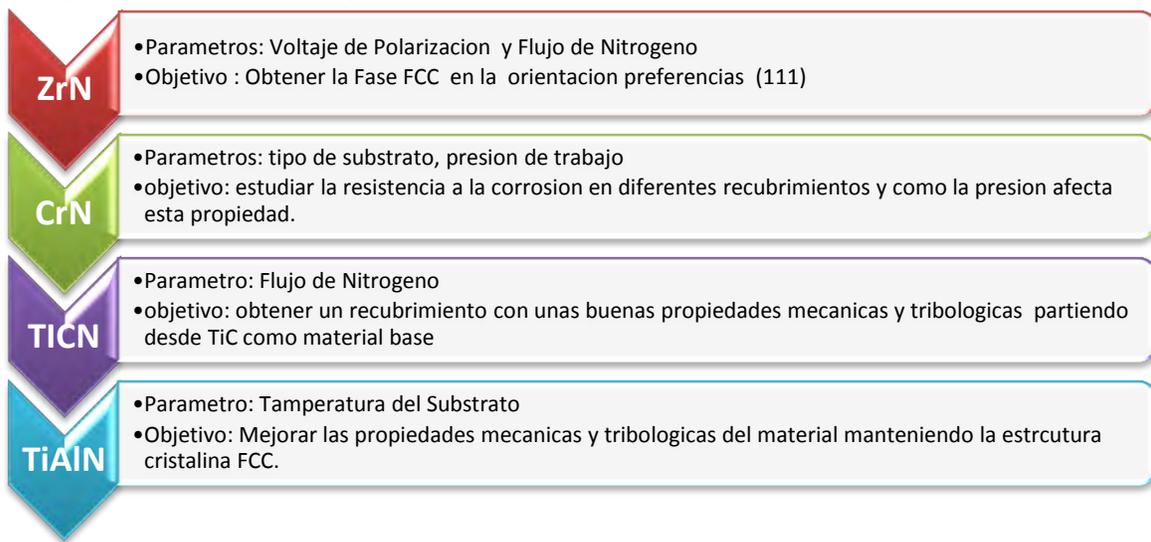


Figura 3.4. Recubrimientos, parámetros y objetivos de los materiales depositados durante la investigación.

### 3.1.2 Limpieza de substratos

Antes de depositar todos los recubrimientos, los substratos recibieron el siguiente tratamiento para garantizar un buen acabado superficial y eliminar la contaminación superficial.

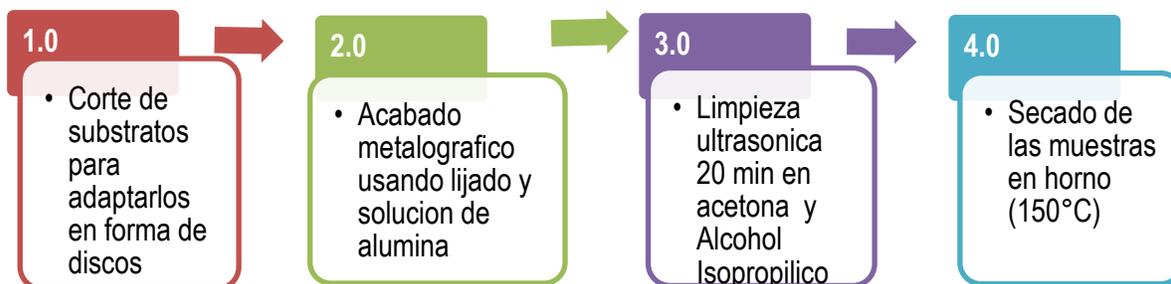


Figura 3.5 Esquema de preparación de los substratos

## 3.2 Parámetros de Crecimiento de los Recubrimientos

### 3.2.1 Recubrimientos de ZrN

Tabla 3.1. Estudio del efecto del flujo de nitrógeno en los recubrimientos de ZrN usando un blanco de Zirconio (99.99%), se creció una capa interfacial de 50nm de Zr.

Presión Inicial [mtorr]	Presión de Trabajo [mtorr]	Temperatura del Substrato [°C]	Densidad de Potencia del Blanco [W/cm <sup>2</sup> ] (99.99%)	Flujo de Nitrógeno [sccm]	Flujo de Argón [sccm]	Voltaje de polarización [sccm]	De Substratos
2.0x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	12.3	0.10	5.0	-100	D3, SS4140
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	12.3	0.15	5.0	-100	D3, SS4140
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	12.3	0.25	5.0	-100	D3, SS4140

Tabla 3.2. Estudio del efecto del voltaje de polarización en los recubrimientos de ZrN usando un blanco de Zirconio (99.99%).

Presión Inicial [mtorr]	Presión de Trabajo [mtorr]	Temperatura del Substrato [°C]	Densidad de Potencia del Blanco [W/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de Nitrógeno [sccm]	Flujo de Argón [sccm]	Voltaje de polarización [sccm]	De Substratos
2.0x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	12.3	0.10	5.0	-100	D3, SS4140
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	12.3	0.10	5.0	-150	D3, SS4140
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	12.3	0.10	5.0	-200	D3, SS4140

### 3.2.2 Nitruro de Cromo

Tabla 4.3. Estudio del efecto del sustrato y presión de trabajo en los recubrimientos de CrN usando un blanco de Cromo 99.99%, se creció una capa interfacial de 50nm de Cr.

Presión Inicial [mtorr]	Presión de Trabajo [mtorr]	Temperatura del Substrato [°C]	Densidad de Potencia del Blanco [W/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de Nitrógeno [sccm]	Flujo de Argón [sccm]	Voltaje De polarización [sccm]	Substratos
2.0 x10 <sup>-3</sup>	30	RT	8	1.50	10	-300	AISI 304, 4140, 1075
2.0 x10 <sup>-3</sup>	3	RT	8	1.50	10	-300	AISI 304, 4140, 1075

### 3.2.3 Nitruro de Titanio

Tabla 4.4 Este recubrimiento se depositó usando un blanco de titanio (99.99%) y no se estudió ningún efecto de parámetro ya que se tienen bien establecidos los parámetros para obtener un recubrimiento con buenas propiedades, se creció una capa interfacial de 50nm de Ti..

Presión Inicial [mtorr]	Presión de Trabajo [mtorr]	Temperatura del Substrato [°C]	Densidad de Potencia del Blanco [W/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de Nitrógeno [sccm]	Flujo de Argón [sccm]	Voltaje De polarización [sccm]	Substratos
2.0 x10 <sup>-3</sup>	3	RT	4.93	0.15 sccm	10	-100	AISI 4140,

### 3.2.4 Nitruro de Titanio Aluminio

Tabla 4.5. Estudio del efecto de la temperatura del sustrato en los recubrimientos de TiAlN usando un blanco de Titanio y otro de Aluminio (99.99%), se creció una capa interfacial de 50nm de Ti.

Presión Inicial [mtorr]	Presión de Trabajo [mtorr]	Temperatura del Substrato [°C]	Densidad de Potencia del Blanco Ti/Al [W/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de Nitrógeno [sccm]	Flujo de Argón [sccm]	Voltaje De polarización [sccm]
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	50	10/5	0.10	10	-100
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	150	10/5	0.10	10	-100
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	200	10/5	0.10	10	-100

### 3.2.5 Carburo de Titanio y Carbonitruro de Titanio

Tabla 4.6. Estudio del efecto del flujo de nitrógeno en TiCN usando un blanco de binario de carbono y titanio (99.99%).

Presión Inicial [mtorr]	Presión de Trabajo [mtorr]	Temperatura del Substrato [°C]	Densidad de Potencia del Blanco TiC[W/cm <sup>2</sup> ]	Flujo de Nitrógeno [sccm]	Flujo de Argón [sccm]	Voltaje De polarización [sccm]
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	300	2.46	0	10	0
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	300	2.46	0.50	10	0
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	300	2.46	1.5	10	0
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	300	2.46	2.5	10	0
2.0 x10 <sup>-3</sup>	5.0	300	2.46		10	0

### 3.3 Difracción de Rayos X

La caracterización estructural de los materiales depositados bajo diferentes parámetros fue llevada a cabo en diferentes centros de investigación, de manera que una vez fueron seleccionados las muestras de cada tipo de material se caracterizaron en el difractor Siemens D5000 con aditamento de ángulo rasante para películas delgadas, software Diffrac Plus # 1; cámara de temperatura; Software Diffrac-AT V3.2 del Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México

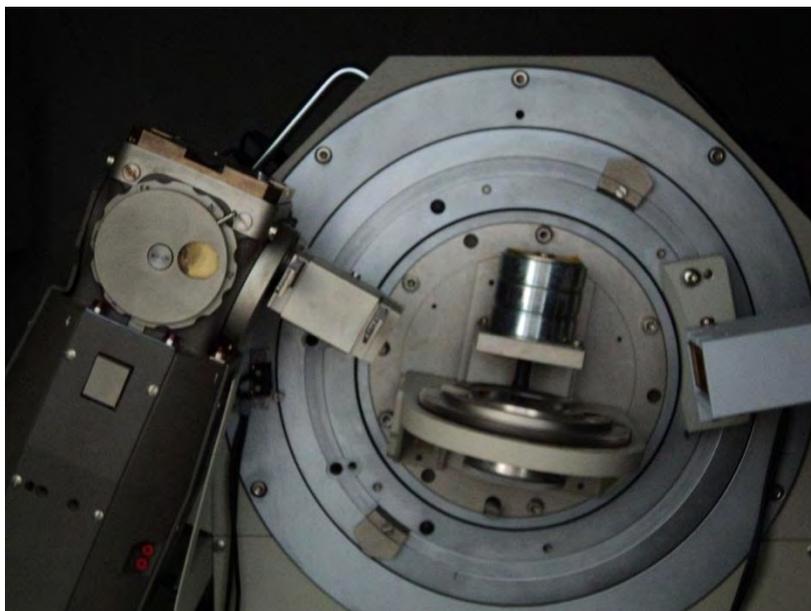


Figura 3.5. Difractometro de haz rasante siemens D5000 Instituto de Investigación de Materiales

### 3.4 Pruebas de Pin on Disc

Las pruebas de desgaste fueron realizadas usando la técnica de pin-on-disc usando diferentes parámetros tribológicos según el recubrimiento y el objetivo de cada estudio individual.

Tabla 3.6 Parámetros de pin-on-disc usados para evaluar el Nitruro de Zirconio, Nitruro de Cromo y Nitruro de Titanio

Carga (N)	Velocidad (cm/s)	Contraparte	Distancia prueba (m)	de	Diámetro de	de
					contraparte (mm)	
1.0	10	100Cr6, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200		6.0	
3.0	10	100Cr6, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200		6.0	
5.0	10	100Cr6, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200		6.0	

Tabla 3.7 Parámetros de pin-on-disc usados para evaluar el Carburo de Titanio y Carbonitruro de Titanio

Carga (N)	Velocidad (cm/s)	Contraparte	Distancia prueba (m)	de	Diámetro de	de
					contraparte (mm)	
1.0	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100		6.0	
1.0	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100		6.0	

Tabla 3.8 Parámetros de pin-on-disc usados para evaluar Nitruro de Titanio Aluminio

Carga (N)	Velocidad (cm/s)	Contraparte	Distancia prueba (ciclos)	de	Diámetro de	de
					contraparte (mm)	
1.0	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 100Cr6, WC	4000		6.0	
1.0	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 100Cr6, WC	4000		6.0	
3.0	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 100Cr6, WC	4000		6.0	

Tabla 3.9 Parámetros de pruebas finales de desgaste

Velocidad lineal	10cm/s
Carga	1N
Material de Contraparte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Los ensayos de esta primera fase se realizaron en un tribómetro pin-on-disc de la compañía CSEM en el laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la UNIVERSIDAD DEL VALLE Cali-Colombia, con las siguientes características



Figura 3.6. Tribómetro pin-on-disc CSEM de la UNIVERSIDAD DEL VALLE Cali-Colombia.

Tabla 3.10 Características del Tribometro Csem

<b>Velocidad de rotación</b>	0.3 to 600 rpm
<b>Fuerza de Fricción</b>	Up to 10N
<b>Cargas</b>	1,2,5,10N
<b>Resolución de carga</b>	10mN
<b>Dimensión de muestras</b>	d = 60mm h = 35mm

En la segunda fase de prueba de los recubrimientos que conciernen a la parte principal de este trabajo se realizaron también pruebas de pin-on-disc pero se usó un equipo NANOVEA (Irvine-USA), usando los siguientes parámetros de prueba. Entre ambos equipos no existen grandes diferencias que puedan afectar los resultados ya que físicamente la única diferencia es el porta muestras pero se tuvieron los cuidados suficientes para que esto no afectara los experimentos.

Tabla 3.11 Características del tribómetro NANOVEA

<b>Velocidad de rotación</b>	<b>0.01 to 2000 rpm</b>
<b>Detección de torque</b>	Up to 20N
<b>Cargas</b>	1,2,5,10,20N
<b>Resolución de carga</b>	30mN
<b>Dimensión de muestras</b>	d = 60mm E = 35mm



Figura 3.7 Tribómetros pin-on-disc NANOVEA (Nanovea company-Irvine-USA)

Para todas las pruebas se realizaron repeticiones para asegurar la reproducibilidad de los resultados y también se realizó la calibración del equipo antes de cada prueba usando como muestra de referencia teflón. En cuanto a los resultados de la sección 4.6 se realizaron pruebas a número de ciclos constante y se realizaron repeticiones para tomar las micrografías ópticas y los perfiles de desgaste.

### 3.5 Técnica de Nanoindentación

Para evaluar las propiedades mecánicas de todos los recubrimientos se usó un nanoindentador NANOVEA de la UNIVERSIDAD DEL VALLE en Cali-Colombia, en las pruebas se tomó como criterio que la profundidad máxima de prueba no excediera el 10% y que por debajo de esto la dureza fuera constate. Para evaluar la reproducibilidad de las propiedades mecánicas se realizó para todas las muestras una matriz de indentación 4x4 con diferentes cargas progresivas garantizando que no haya influencia del sustrato.

Tabla 3.12 Características del Nanoindentador NANOVEA

<b>Máxima profundidad de indentación</b>	4 $\mu\text{m}$ & 25 $\mu\text{m}$ auto-rango
<b>Resolución de Profundidad (Teórica)</b>	0.003 nm
<b>Resolución de Profundidad (con ruido*)</b>	0.05 nm
<b>Carga máxima</b>	50mN& 500 mN auto-ranging
<b>Resolución de carga (Teórica)</b>	0.08 $\mu\text{N}$
<b>Resolución de carga (con ruido*)</b>	1 $\mu\text{N}$
<b>Rango X-Y</b>	150mm
<b>Resolución lateral X-Y</b>	0.01 $\mu\text{m}$
<b>Precisión Lateral X-Y</b>	0.05 $\mu\text{m}$
<b>Dimensiones de base</b>	52 x 56 x 86 cm
<b>Lentes objetivos</b>	Standard: 10x, 50x, 100x



Figura 3.8. Nanoindentador NANOVEA de la UNIVERSIDAD DEL VALLE Cali-Colombia

### 3.6. Perfilometría

Para medir la rugosidad y las características del surco de desgaste se usaron dos tipos de perfilómetros uno para la fase inicial de contacto y otro óptico de no contacto para la parte final de este trabajo. El perfilómetro de contacto que se usó fue un Ambios XP-2 del laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la UNIVERSIDAD DEL VALLE (Cali-Colombia) con las siguientes características.



Figura 3.9. Perfilometro Ambios XP-2 del laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales

Tabla 3.12 Características del perfilometro Ambios Technology XP-2.

Parámetro	Valor
Diámetro de Plataforma	200mm
Espesor Máximo	300mm máximo
Rango de longitud de escaneo	50mm máximo
Traslación X-Y	150mm X 178mm
Rango Vertical	400 $\mu\text{m}$ maximo
Resolución Vertical	1Å at 10 $\mu\text{m}$ , 15Å at 100 $\mu\text{m}$ , 62Å at 400 $\mu\text{m}$
Magnificación	40-160X zoom motorizado
Campo de Vision	1-4mm
Radio del Stylus	2.0 $\mu\text{m}$
Rango de fuerza del stylus	0.05-10mg (programable)
Step Height Repeatability	10Å o 0.1%

El perfilometro óptico de no contacto que se uso fue un equipo NANOVEA ST400 para medir los surcos de desgaste sin remover las partículas de desgaste caso que ocurre algunas veces cuando se usa un perfilometro de contacto.



Figura 3.10. Perfilometro de no contacto NANOVEA ST400.

Tabla 3.13. Características del perfilometro NANOVEA ST 400

Parámetro	Valor
Traslación X-Y	150mm
Traslación Z	60mm
Resolución X-Y	0.1 $\mu\text{m}$

<b>Resolución Vertical</b>	25nm
<b>Precisión Vertical</b>	60nm

Las ventajas de usar el perfilómetro óptico sobre el de contacto es que se pueden hacer barridos más rápidos y como funciona por medio de luz no hay la posibilidad que al hacer la prueba se muevan las partículas de desgaste como puede ocurrir con el perfilómetro de contacto.

### 3.7 Espectroscopia Raman

Para caracterizar los productos de desgaste se usó un sistema de Espectroscopia Micro-Raman HR LabRAM 800 equipado con un microscopio confocal BX 40, el equipo usa un láser Nd:YAG (532nm) con un objetivo de 50X. La potencia del láser fue regulada usando un filtro neutral de densidad (OD= 0.3, 1) para prevenir el calentamiento y los cambios estructurales en las muestras. Una cámara CCD fue usada para tomar el espectro, para cada espectro se tomó un promedio de 100 cuentas acumuladas para mejorar la señal. Todos los espectros fueron calibrados usando la línea de 521cm<sup>-1</sup> de silicio.

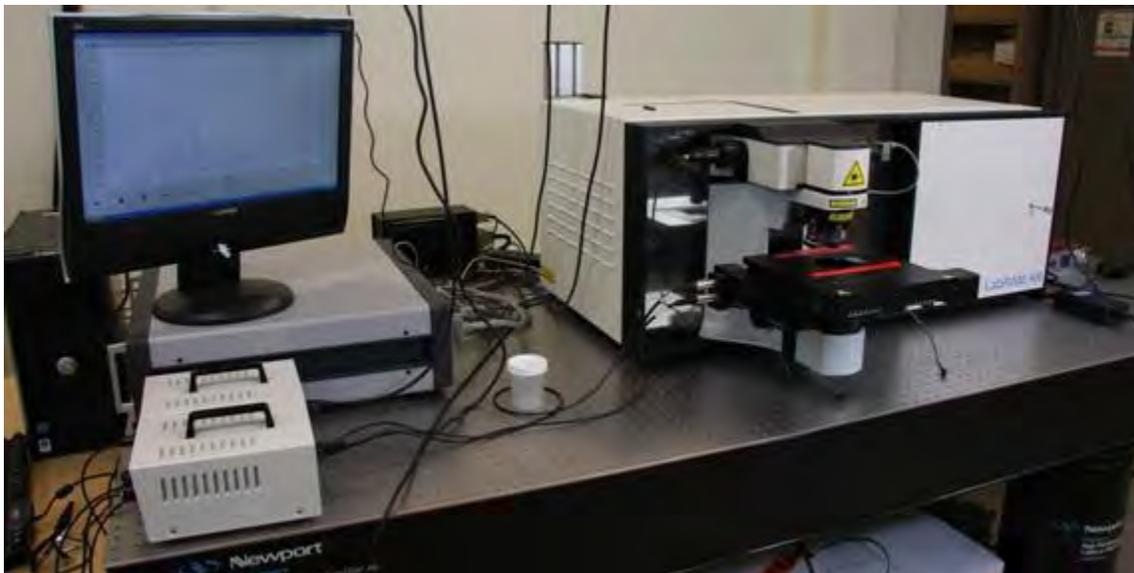


Figura 3.11. Equipo de espectroscopia Micro-Raman

\*Todos los espectros de los diferentes óxidos, óxidos hidratados y carbono fueron extraídos de la librería <http://rruff.info/>

## 4.0 Resultados

En este capítulo se presentaran los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, en la parte inicial 4.1-4.4 se mostraran los resultados de la fase de selección de parámetros de depósito para el ZrN, CrN, TiAlN y TiCN. Cada uno de estos apartados cuenta con una introducción con información del material y procedimientos usados, también cuenta con la presentación y análisis de resultados. En la sección 4.5 se mostraran los criterios de selección una muestra de cada de material, seleccionando así los mejores parametros de depósito usando un proceso estadístico para darle un peso y un valor a cada una de las propiedades. por último en la sección 4.6 se mostraran los resultados de las comparaciones entre materiales con un resultado detallado de las pruebas de desgaste.

### 4.1 Nitruro de Zirconio

Los recubrimientos duros tales como el TiN, CrN, ZrN y otros han sido usados para mejorar la resistencia al desgaste e incrementar el desempeño de las herramientas de corte y conformado de materiales, cuando han sido depositados en acero AISI M2 [1], AISI 304 [2] y AISI H13 [3]. Sin embargo hay muchos elementos de mecanizado los cuales están expuestos a alta fricción y desgaste que son hechos de aceros AISI 4140, 4340 y 5160, que tienen que ser reemplazados frecuentemente. Estos aceros han sido menos estudiados como sustratos para recubrimientos duros. Por este motivo en este trabajo se estudiaran los aceros AISI 4140 y AISI D3 como sustratos para el recubrimiento de nitruro de Zirconio depositado con diferentes flujos de nitrógeno (FN2) y voltaje de polarización, caracterizando el efecto de estos de los parámetros en la estructura, propiedades mecánicas y tribológicas.

Los patrones difracción de rayos X del ZrN por el método de ángulo rasante son mostrados en la figura 4.1.1; se puede observar la influencia que tiene el flujo de nitrógeno sobre las fases presentes en los recubrimientos y en la orientación preferenciales independientemente del flujo de nitrógeno, el patrón muestra una estructura tipo  $\delta$ -ZrN cubica tipo NaCl (FCC) orientada preferencialmente en la dirección (111), esta orientación es típica para estos recubrimientos depositados por la técnica pulverización catódica en presencia de campos magnéticos; se puede observar que el incremento del flujo de nitrógeno, además de aumentar la intensidad en la orientación (111), también produce un corrimiento hacia ángulos menores, comportamiento producido por la dilatación de la celda cristalina gracias a la incorporación de átomos de nitrógeno sobre-estequiométrico en posiciones intersticiales, produciendo así esfuerzos residuales de compresión [4,5], que amplían el parámetro de red de la estructura de  $4.57 \text{ \AA}$  a  $4.60 \text{ \AA}$ , al aumentar el flujo de nitrógeno de  $0.10 \text{ sccm}$  a  $0.25 \text{ sccm}$ , haciendo que la celda se distorsione.

El aumento en el flujo de nitrógeno más allá de  $0.25 \text{ sccm}$  puede producir una formación progresiva de otra fase como es  $\text{Zr}_3\text{N}_4$ . Algunos autores ya han indicado que la desviación del pico de la orientación (111) de la fase NaCl hacia ángulos más pequeños, son característicos de películas con una composición correspondiente a la fase con propiedades aislantes del nitruro de circonio ( $\text{Zr}_3\text{N}_4$ ) [6]. Los patrones también indican que existen otras orientaciones del ZrN cubico presentes en la película como son: (200), (220), (311), (222) y (400).

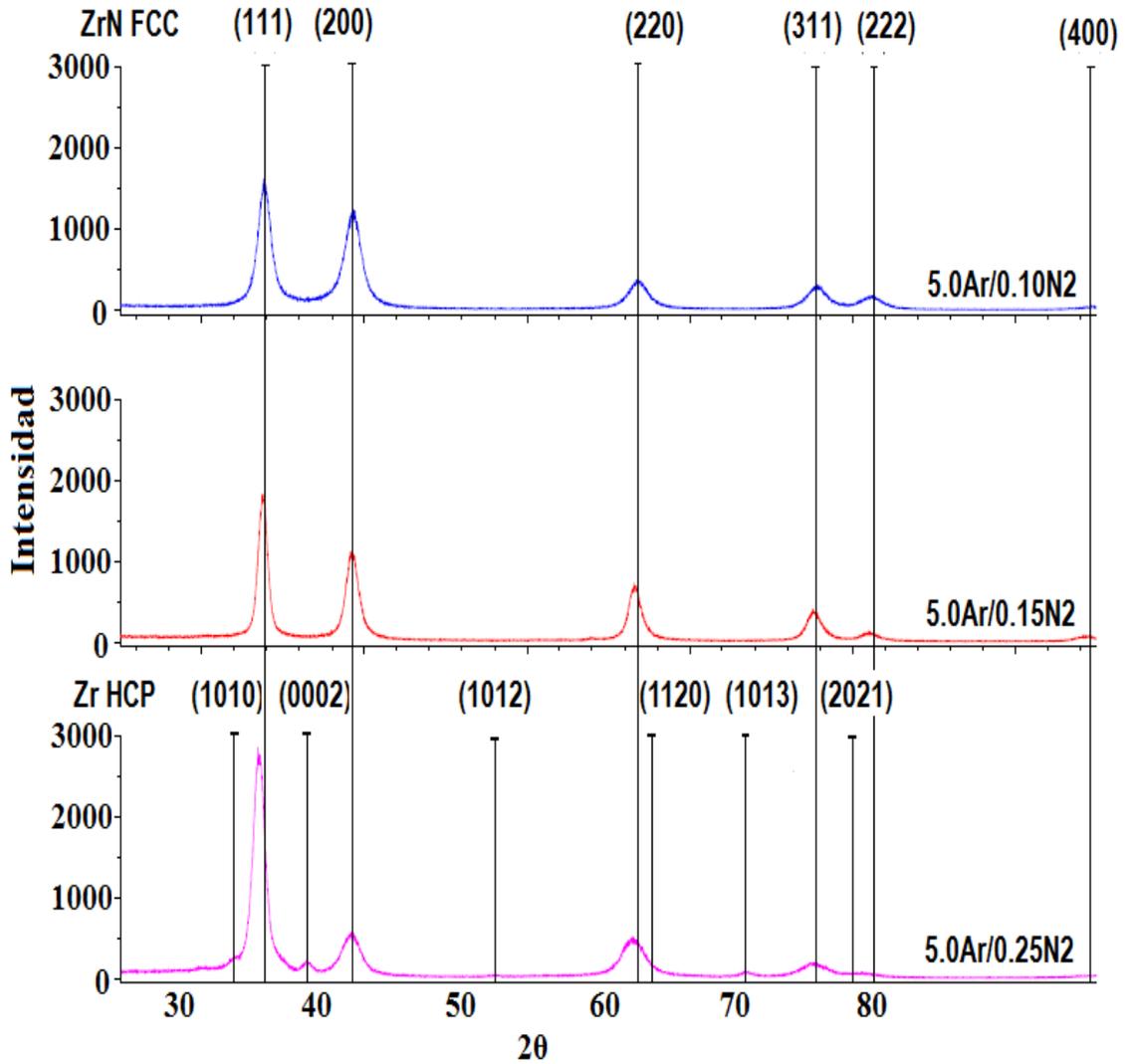


Figura 4.1.1. Patrones de difracción de rayos X de ZrN crecido a diferentes flujos de nitrógeno.

Conocer el efecto del voltaje de polarización es importante ya que este parámetro puede contribuir a la densificación del recubrimiento aumentando las propiedades mecánicas del mismo, pero también genera la formación de esfuerzos intrínsecos de compresión por el bombardeo de los iones de argón a la superficie originando la deformación de la red cristalina del ZrN. La motivación de estudiar el efecto de la polarización para la menor concentración de nitrógeno fue la de conocer si el efecto de densificar el recubrimiento puede originar una mejor estructura aumentando las propiedades del recubrimiento.

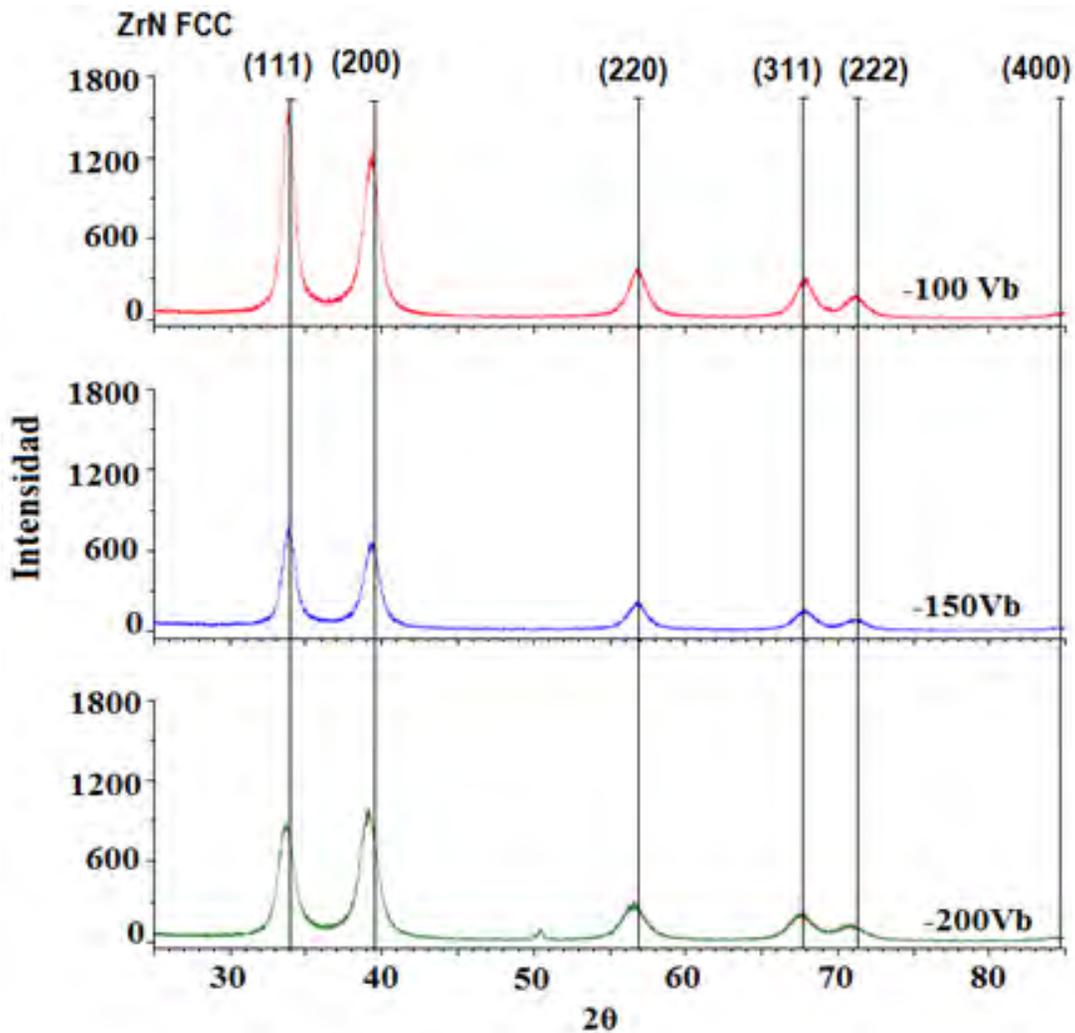


Figura 4.1.2. Patrones de difracción de rayos X de ZrN crecido a voltaje de polarización.

En la figura 4.1.2 se observa el efecto del voltaje de polarización en la estructura cristalina del ZrN, donde se observa nuevamente que las orientaciones (111) y (200) presentan la mayor intensidad. Es conocido que la orientación de las películas es altamente influenciada por el bombardeo de iones durante el crecimiento en un amplio rango de energía. A voltajes o temperaturas pequeñas la movilidad de los átomos es baja, lo cual genera una formación de orientaciones al azar [7]. Al incrementar la energía de los iones aumenta la movilidad de los átomos, resultando en una película que se caracteriza por una orientación preferencial en orden de minimizar la energía total (la combinación entre la energía de deformación y de superficie) [8]. Lo expuesto anterior no coincide con los resultados obtenidos ya que los picos del espectro del ZrN a medida que aumenta el voltaje de polarización (aumentando la energía con que inciden los iones) disminuyen su intensidad y se van haciendo más anchos. Este fenómeno podría explicarse por la formación de esfuerzos y defectos en la estructura por el bombardeo iónico [7].

En la figura 4.1.2 para el espectro de -200V se puede observar la presencia de un pico alrededor de los 50° el cual ha sido atribuido al sustrato, ya que a medida que aumenta el voltaje de polarización la película tendrá un menor espesor debido a que es más densa y por el fenómeno de resputtering [7], de manera que al incidir los rayos X sobre la superficie alcanzan a detectar el sustrato.

Tabla 4.1.1. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de ZrN.

Flujo [sccm]	Dureza [GPa]	Módulo de Elasticidad [GPa]
0.10	24.17 ±1.65	299.15±15.32
0.15	27.48±1.17	314.69±22.38
0.25	10.52±2.14	140.58±25.24
<b>Voltaje De polarización</b>		
<b>n [V]</b>		
-100	24.17±1.65	299.14±15.32
-150	29.18±1.36	332.65±22.52
-200	32.03±2.04	342.41±21.36

El flujo nitrógeno tiene efectos sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento por los cambios morfológicos y estructurales por lo tanto se midió la dureza y el módulo de elasticidad. En la tabla 5.1.1 se puede observar que a medida que se aumenta el flujo de nitrógeno hay un aumento en la dureza del recubrimiento lo cual es de esperarse por la mayor inclusión de nitrógeno en la estructura y por el aumento del crecimiento en la orientación (111), que es la más densa originando las mejores propiedades mecánicas estas alcanzan su valor máximo para 0.15 sccm, ya que para un flujo de 0.25 sccm disminuyen las propiedades a valores cercanos al del sustrato. Esta disminución puede explicarse por la variación de la composición del ZrN<sub>x</sub>, ya que para el TiN<sub>x</sub> se ha reportado el mismo fenómeno por el aumento del valor de x [9]. Cuando x es 1 (fase estequiometría estable), la dureza será mayor que x > 1 o < 1, como la estructura cristalina del ZrN es similar a la del TiN se puede explicar que el ZrN estequiométrico 1:1 el cual fue obtenido a flujos de 0.10 y 0.15 sccm tiene mayores propiedades mecánicas que el sobre-estequiométrico (0.25 sccm) ya que la presencia de fases sobre-estequiométricas puede causar un cambio en el nivel de Fermi y por lo tanto en el número de electrones de enlace y antienlace de la banda d del circonio y consecuentemente en la resistencia del enlace [9,10].

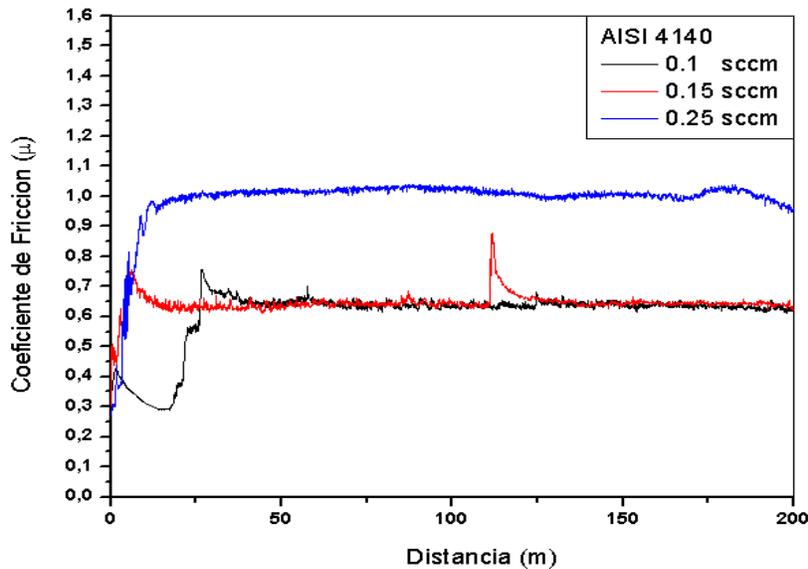


Figura 4.1.3. Efecto del flujo de nitrógeno en el COF del ZrN depositado sobre acero 4140.

Para la primera muestra recubierta con un flujo de nitrógeno de 0.10sccm sobre acero AISI 4140 (figura 4.1.3), presenta inicialmente una pequeña zona en la cual el coeficiente de fricción es constante, en este ocurre el arado de las asperezas de las superficies de la bola y el recubrimiento, la posterior disminución puede ser ocasionada por la baja resistencia al corte de las crestas del recubrimiento disminuyendo el área de contacto entre el par tribológico, después ocurre un rápido incremento del coeficiente de fricción debido al rápido incremento en el número de partículas atrapadas entre las superficies en deslizamiento, más adelante se observa que el aumento continua un posterior decrecimiento hasta que se llega a la estabilización del sistema lo cual se explica porque la superficie del recubrimiento va sufriendo la remoción de las partículas entre la bola y superficie de la película creando una superficie menos rugosa, el coeficiente de fricción decrece por la disminución en la deformación de las asperezas y el arado, porque las partículas no pueden anclarse fácilmente a una superficie de baja rugosidad, finalmente se alcanza el estado estacionario por que la superficie llega a tener un acabado tipo espejo siendo el deslizamiento entre las dos superficies estable. Para un incremento a 0.15sccm se observa una rápida transición entre el coeficiente de fricción estático y dinámico, que ocurre en unos pocos metros alcanzando el estado estacionario, en cuanto al máximo valor del coeficiente de fricción alcanzado antes de llegar al estado estable, la forma y los valores del pico son muy similares a la muestra anterior (0.10sccm N<sub>2</sub>) lo cual nos da entender que esta transición depende de la dureza del material, así que entre más duro más rápida es la transición debido a la menor resistencia al corte de asperezas, alrededor de los 110 metros se observa en esta muestra un salto acompañado por un aumento de la inestabilidad durante la prueba, lo cual posiblemente sería ocasionado por la rotura del recubrimiento tal que el contacto será entre la bola y el acero AISI 4140, lo cual hace que el sistema se comporte de una manera inestable nuevamente hasta volver a alcanzar el estado estacionario con un coeficiente de fricción un poco mayor que el del estado estacionario que había alcanzado anteriormente.

Para la muestra de 0.25sccm se observa que tiene el coeficiente de fricción más alto, con una rápida transición entre el coeficiente de fricción estático y el dinámico, el primero ocasionado por las zonas iniciales de contacto y las fuerzas electroestáticas atractivas entre la bola y la superficie del recubrimiento [11], así que el alto coeficiente de fricción puede ser debido a la presencia de estructuras no estequiometrias que son más susceptibles a la oxidación incrementando la fricción tanto como por arado como por adhesión con la contraparte.

La figura 4.1.4. Muestra el coeficiente de fricción del ZrN para diferentes flujos pero en este caso para el acero AISI D3 (COF: 0.7238), se observa que el recubrimiento con 0.10sccm pasa por los mismo estados que el depositado sobre acero AISI 4140 pero la diferencia radica en que este no se estabiliza, al medir el perfil de desgaste de este recubrimiento se encontró que en el centro se presentaba alta adhesión lo cual sugiere que hubo una combinación de mecanismos de desgaste entre adhesivo y abrasivo. Para la muestra con 0.15sccm se observa un coeficiente de fricción estable una vez se alcanza el estado estacionario pero hay una diferencia notable para el flujo de 0.15sccm, ya que sobre el acero 4140 el coeficiente de fricción es de 0.6445 y para el D3 es de 0.5962, esta diferencia es porque en el primero hay falla del recubrimiento mientras para el otro acero no se evidencia la causa de esto es la mayor dureza del sustrato D3 tal que experimenta una menor deformación al ser sometido a una misma carga comparado con el acero 4140, de manera que los esfuerzos a los que se somete el recubrimiento son menores disminuyendo el desgaste por fatiga. Por último para el recubrimiento de 0.25sccm se observa el mismo efecto que para la muestra depositada sobre acero AISI 4140 por las razones expuestas anteriormente.

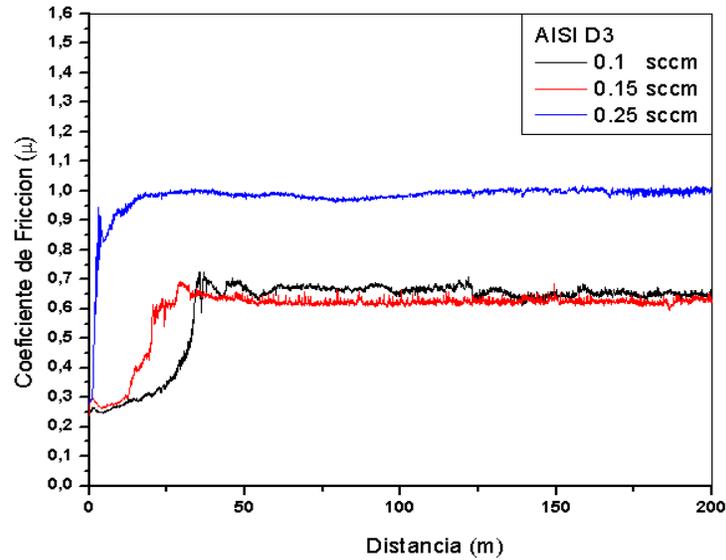


Figura 4.1.4. Efecto del en el COF del ZrN depositado sobre acero D3.

El efecto del voltaje de polarización en los recubrimientos de ZrN crecido en acero AISI 4140 es presentado en la figura 4.1.4. El análisis para la muestra de -100V ya fue realizada cuando se analizó el efecto del flujo de nitrógeno para la muestra de 0.10sccm así que se continuara con el análisis del recubrimiento depositado con un voltaje de polarización de -150V en este se observa inicialmente un coeficiente de fricción es bajo y constante debido a una mayor rugosidad producto del mayor bombardeo iónico tal que el tiempo necesario para el pulido de las asperezas es mayor, posterior a este ocurre el rápido aumento del coeficiente de fricción por el aumento de las partículas atrapadas entre el par tribológico lo cual se puede constatar por el alto coeficiente de fricción antes de alcanzar el estado estacionario, en este se observa la mayor velocidad de desgaste debido a que presenta un menor adhesión que la muestra anterior lo que hace que la remoción del recubrimiento sea más fácil que para la muestra crecida a -100V.

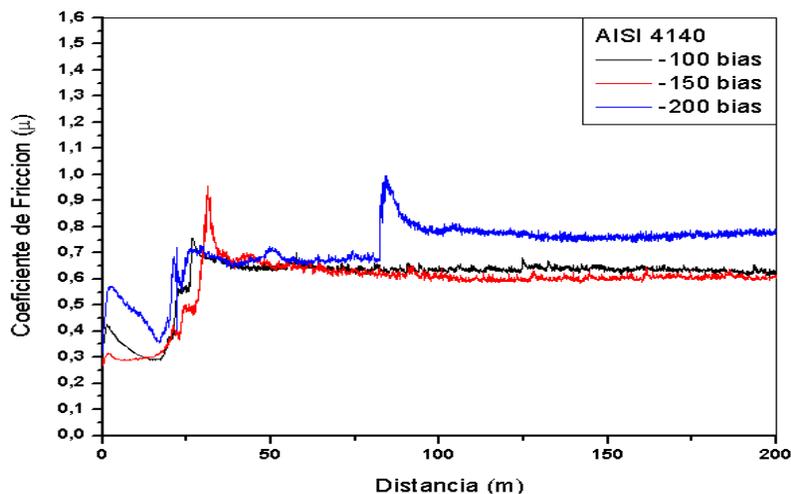


Figura 4.1.5. Efecto del voltaje de polarización en el COF del ZrN depositado sobre acero AISI 4140.

El recubrimiento depositado con un voltaje de polarización de  $-200\text{V}$  tiene un comportamiento más inestable que las primeras muestras y con un valor mayor de coeficiente de fricción. En la curva de fricción hay un leve aumento al principio seguido por la disminución y estabilización del mismo esto se debe a que las fuerzas estáticas iniciales que debe vencer el sistema son mayores, el primer estado estacionario que se observa puede ser debido a que durante este periodo la carga es soportada por las asperezas del recubrimiento debido a que son más duras y densas que las presentes en las otras muestra. Alrededor de los  $75\text{m}$  se observa de nuevo un aumento del coeficiente de fricción y nuevamente la estabilización en coeficiente de fricción mayor, esto puede ser explicado por el rompimiento por fatiga de las crestas tal que se produce rápidamente el aumento del coeficiente de fricción y el sistema se estabiliza nuevamente cuando la superficie es pulida presentando un mecanismo abrasivo producido por pequeñas partículas de desgaste, este recubrimiento presenta la menor velocidad de desgaste.

En la figura 4.1.6 se presentan los resultados de pin-on-disc de las muestras depositadas sobre acero AISI D3 con diferentes voltajes de polarización, al igual que la figura anterior la muestra de  $-100\text{V}$  ya analizo anteriormente, en cuanto a la muestra crecida con un voltaje de polarización de  $-150\text{V}$  se observa que el sistema se estabiliza en un periodo corto, lo cual evidencia que el crecimiento del recubrimiento depende en gran parte del sustrato, tal que las asperezas iniciales serán frágiles y se podrán remover fácilmente alcanzando su estado estacionario rápidamente, en cuanto la muestra con el mayor voltaje de polarización ( $-200\text{V}$ ) es inestable a través de toda la prueba, pero alrededor de los  $120\text{m}$  se observa que un pico en el coeficiente de fricción y una posterior estabilización, pero con un coeficiente de fricción mayor, debido a la posible delaminación del recubrimiento, solo que en este el pico es menos agudo comparado con el recubrimiento sobre el acero 4140 debido a la diferencia en el coeficiente de fricción ( $0.7238$  acero D3 y  $0.6205$  acero 4140) y por la diferencia de durezas, tal que el acero 4140 al ser más blando provoca que los esfuerzos en el recubrimiento sean mayores al soportar la carga, tal que el contacto será más inestable y el recubrimiento fallara más rápido.

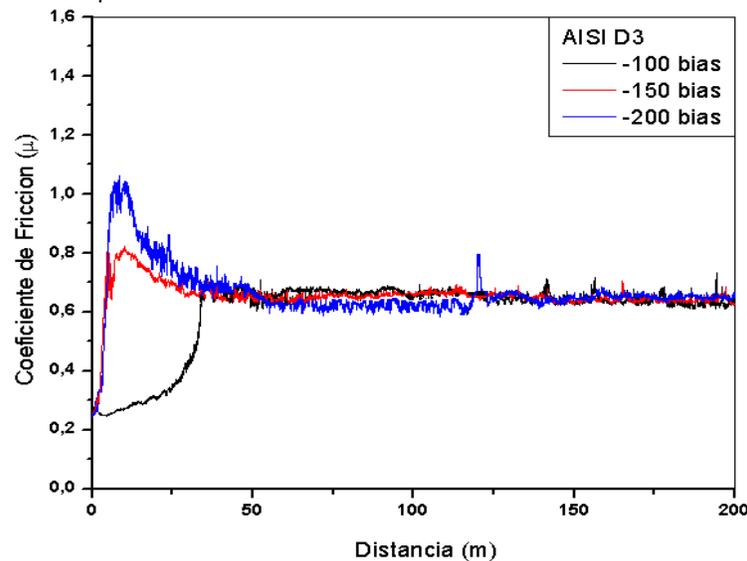


Figura 4.1.6. Efecto del voltaje de polarización en el cof del ZrN depositado sobre acero AISI D3.

Estos resultados nos permiten concluir que el aumento del flujo nitrógeno causa la deformación en la red cristalina del ZrN y aumenta la dureza de la película debido a la mayor presencia de nitrógeno intersticial y a

que es una estructura más texturizada en la dirección (111). También se observó que para altos flujos de nitrógeno (0.25sccm) existe la presencia de zirconio (HCP) en estado metálico lo cual se observó en los espectros de difracción de rayos X debido a la baja reactividad del nitrógeno a altos flujos y a la presencia de enlaces metálicos en la estructura FCC del ZrN pueden coexistir ambas estructuras.

El voltaje de polarización produjo un aumento en la dureza debido a una mayor presencia de esfuerzos intrínsecos de compresión por la deformación de la celda y la mayor orientación en la dirección (111).

En cuanto a las propiedades tribológicas los recubrimientos con el mayor flujo de nitrógeno mostraron el coeficiente de fricción más alto debido a su estructura frágil y dura presentando un mecanismo de desgaste abrasivo severo. Finalmente el voltaje de polarización es mostros ser un parámetro que tiene un efecto importante sobre el coeficiente de fricción sobre todo en la parte posterior a alcanzar el estado estacionario, también se evidencio la influencia del substrato asociada a sus propiedades mecánicas de manera que una mayor dureza del substrato muestra un mejor soporte del recubrimiento disminuyendo la posibilidad de falla por fatiga.

#### 4.1.1 Referencias

- [1] R.J. Rodríguez et al, Vacuum, 67, (2002), 559–566.
- [2] C. Wen-Jun, Y. Ge-Ping, and H. Jia-Hong, Surf. & Coat. Tech., 167, pp. 59–67, 2003.
- [3] S. Gulizia, M.Z. Jahedi and E.D. Doyle, “Evaluation of PVD Coatings for Industrial Applications,” 6th International Tooling Conference Proceedings, pp. 881-892, 2002.
- [4] D. Pilloud, A. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, and L. Pichon. Surface & Coatings Technology, 174-175:338–344, 2003.
- [5] R. Manaila, D. Biro, A. Devenyi, D. Fratiloui, R. Popescu, and J. Totolici. Applied Surface Science, 134:1–10, 1998.
- [6] H.M. Benia, A. Guemmaz, G. Schmerber, A.Mosser, and J. Parlebas. Applied Surface Science, 200:231–238, 2002.
- [7] Jose M. Albella; Laminas delgadas y Recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones; CSIC; Madrid 2003.
- [8] E.W. Niu, L. Li, G.H. Lv, H. Chen, W.R. Feng, S.H. Fan, S.Z. Yang, and X.Z. Yang.. Materials Science and Engineering A, 460–461:135–139, 2007.
- [9] Toth LE. Transition metal carbides and nitrides. New York: Academic Press; 1971.
- [10] M.M. Larijani; Vacuum 81 (2006) 550–555
- [11] K. Holmberg; A. Matthews; Coatings Tribology: properties, techniques and application in surface Engineering; Elsevier 2009. Amsterdam page 92-115.
- [12] S. Foury, P. Kapsa; An energy description of hard coating wear mechanisms; Surface and Coatings Technology 138(2001) 141-148.

## 4.2 Nitruro de Cromo

Recientes trabajos en recubrimientos de CrN se han especializado en áreas de tales como herramientas de corte y aplicaciones a para ambiente a alta temperatura. De este material se destacan su alta dureza, resistencia al desgaste y la corrosión a alta temperatura, mejorando partes industriales más que los recubrimientos usados convencionalmente [1]. Los recubrimiento de nitruro de cromo presentan resistente al desgaste adhesivo y picado, estas características dependen fuertemente de del contenido de nitrógeno en la estructura cristalina, lo cual es regulado por el flujo de nitrógeno en la cámara de sputtering reactivo.

Para el caso específico de dureza [2], esta incrementa de forma linealmente con el contenido nitrógeno con la estructura Cr-N, donde la propiedad es excepcional cuando la fase dominante es la cubica en nitruro de cromo ( $\beta$ -CrN) [3]. El módulo de elasticidad presenta la misma tendencia que la dureza. Teóricamente los valores entre 11-14 GPa de dureza son los esperados para la fase hexagonal Cr<sub>2</sub>N y entre 14-20 GPa para el CrN [4]. Al igual que las propiedades mecánicas las propiedades tribológicas muestran una tendencia con la estructura cristalina por ya que el Cr<sub>2</sub>N hexagonal es muy susceptible a la oxidación lo cual acelera los procesos de tribo-oxidación lo cual incrementa el coeficiente de fricción por adhesión y por tener unas propiedades mecánicas menores que lo conlleva a que las partículas de desgaste formadas puedan penetrar la superficie y causar un desgaste abrasivo severo. Mientras que el nitruro de cromo en fase FCC es más resistente a la oxidación dificultando la difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento y el mecanismo de reacción química requiere más energía, desde el punto de vista mecánico la formación de partículas es difícil por sus altas propiedades pero una vez formada dependerá de si las partículas pueden permanecer en la huella de desgaste y posterior a esto, si por su forma y la resistencia del material pueden penetrar al recubrimiento para remover material incrementando el desgaste.

El espectro de difracción de rayos X para la muestra depositada a 3mtorr mostro la presencia de las orientaciones (111), (220), (200), (311) y (222) característicos de la fase FCC del CrN[3].

Al incrementar la presión de trabajo se pudo observar una importante disminución en la intensidad de los picos característicos del CrN lo cual se debe a la amorfización de la estructura ya que al aumentar la presión los átomos que llegan a la superficie arriban con baja energía limitando su movilidad, quedando atrapados en su posición de llegada, tal que el recubrimiento crece sin ninguna orientación preferencial [4].

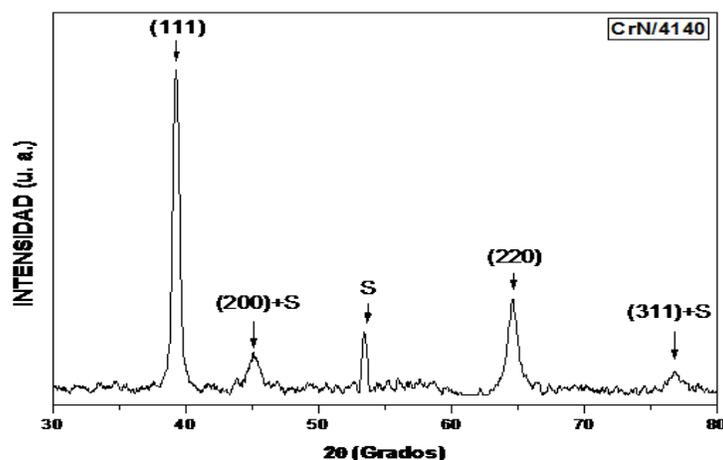


Figura 4.2.1 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra de CrN crecida a 3 mtorr sobre acero 4140 ( la s hace referencia al sustrato).

Se llevó a cabo el análisis mecánico de los sustratos (AISI 304 4140y 1075) y los recubrimientos de CrN a las dos presiones de trabajo elegidas y evaluados por el método de Oliver y Pharr, a través de curvas de carga – descarga, con el fin de calcular E y H. En la figura 4.2.2 se muestran las curvas de carga - descarga para los sustratos de acero AISI 304, 4140 y 1075 y los recubrimientos de CrN/304, CrN/4140 y CrN/1075 depositados a presiones de 3 mTorr; en ella se analiza el régimen elástico de los aceros, por su alta maleabilidad y tendencia a la recuperación a bajas cargas, como ocurre en el proceso de nanoindentación, donde las curvas de descarga y recuperación experimentales se acercan efectivamente a la recta tangente, donde no hay rigidez de contacto [5]; caso contrario para los recubrimientos en capa delgada de CrN depositados sobre los diferentes sustratos, donde la evolución de la nanoindentación es elastoplástica y no existe apilamiento alrededor del indentador [6]. En la tabla 4.2.1, se muestran los valores de H y E, además de la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ) para los sistemas CrN/s, con s: AISI 304 4140 y 1075.

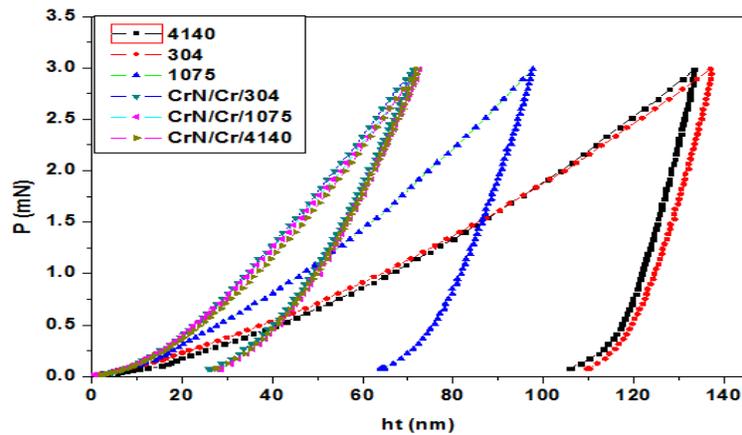


Figura 4.2.2. Curvas de carga y descarga para los sustratos y recubrimientos de CrN depositados a presión de trabajo de 3m torr.

En cuanto a los sustratos se puede observar la diferencia entre la dureza y módulo de elasticidad siendo el acero 4140 el de mayor dureza debido a su microestructura martensítica, mientras que el acero 304 presenta una microestructura austenítica y el acero 1075 una microestructura ferrita-perlita ambas de prestaciones mecánicas inferiores.

Tabla 4.2.1. Propiedades Mecánicas de los Recubrimientos CrN y sustratos

Material	Dureza [GPa]	Módulo de Elasticidad [GPa]	Resistencia a la Deformación Plástica [ $H^3/E^2$ ]
Acero 304	11.72 ±0.82	283.93 ±41.97	0.0199 ±0.0003
Acero 4140	5.64 ±0.49	242.55 ±27.26	0.0030 ±0.0001
Acero 1075	5.72 ±0.45	266.57 ±40.38	0.0026 ±0.0005
CrN (30mtorr)/304	26.04 ±1.04	337.78 ±35.05	0.15484 ±0.0009
CrN(30mtorr)/4140	26.58 ±0.71	358.70 ±25.06	0.1459 ±0.0005
CrN(30mtorr)/1075	26.68 ±3.35	343.29 ±29.68	0.1614 ±0.0427
CrN(3mtorr)/304	22.05 ±1.02	328.95 ±28.93	0.0990 ±0.0013
CrN(3mtorr)/4140	21.10 ±0.97	331.70 ±31.08	0.08538 ±0.0009
CrN(3mtorr)/1075	21.81 ±0.86	325.81 ±25.32	0.09773 ±0.0011

La comparación entre recubrimientos muestra que el sustrato no tiene mayor efecto en las propiedades mecánicas de los recubrimientos depositados bajo las mismas condiciones, ya que estadísticamente los resultados no son diferentes, comparando los recubrimientos depositados a diferentes presiones se observa que a 3mtorr tiene una dureza alrededor de 26GPa y un módulo de 345GPa mientras que el depositado a 30mtorr tiene una dureza de 21.50GPa y un módulo 245GPa, esto se debe a la amorfización de la estructura y la transición a una estructura columnar porosa debido a la disminución de la energía de los átomos que llegan al sustrato por la disminución del camino libre medio al aumentar la presión quedando los átomos tal como lo muestra el diagrama de Thorton .

Tabla 4.2.2. Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos CrN y sustratos

Material	Coefficiente de Fricción	Coefficiente de Desgaste [mm <sup>3</sup> /N.m] x10 <sup>-6</sup>
Acero 304	0.9546 ±0.1557	0.1981 ±0.0201
Acero 4140	0.6206 ±0.1217	0.1029 ±0.0151
Acero 1075	0.8935 ±0.0603	27.4214 ±2.1254
CrN (30mtorr)/304	1.0126 ±0.1821	368.9253 ±10.3152
CrN(30mtorr)/4140	0.8522 ±0.1219	292.7891 ±21.3651
CrN(30mtorr)/1075	0.9823 ±0.0966	928.3978 ±65.3270
CrN(3mtorr)/304	0.7022 ±0.0651	14.4210 ±0.9832
CrN(3mtorr)/4140	0.6589 ±0.0909	9.0921 ±0.7231
CrN(3mtorr)/1075	0.6832 ±0.0431	21.7847 ±1.5678

Se puede observar que los aceros tienen aparentemente mejores propiedades tribológicas que todos los recubrimientos, esto se debe a que la contraparte usada de Alúmina tiene altas propiedades mecánicas tal que al deslizarse sobre el acero este recubre la esfera produciendo que la contraparte evaluada en lugar de ser alúmina-acero termina siendo acero-acero lo cual impide hacer una comparación con las superficies recubiertas con nitruro de cromo.

Los resultados de las propiedades tribológicas si mostraron influencia del sustrato lo cual se debe a que la carga usada produce un campo de esfuerzo que llega hasta el sustrato de manera que si las propiedades mecánicas del sustrato son menores, la fatiga a la que se somete el recubrimiento es mayor aumentando la posibilidad de formación de partículas de desgaste o de delaminación. Los recubrimientos crecidos a 30 mtorr presentan un mayor coeficiente de fricción y desgaste que los de 3mtorr por sus menores propiedades mecánicas aumentando el área de contacto con lo cual incrementa las fuerzas adhesivas entre las superficies y la fácil penetración de partículas de desgaste.

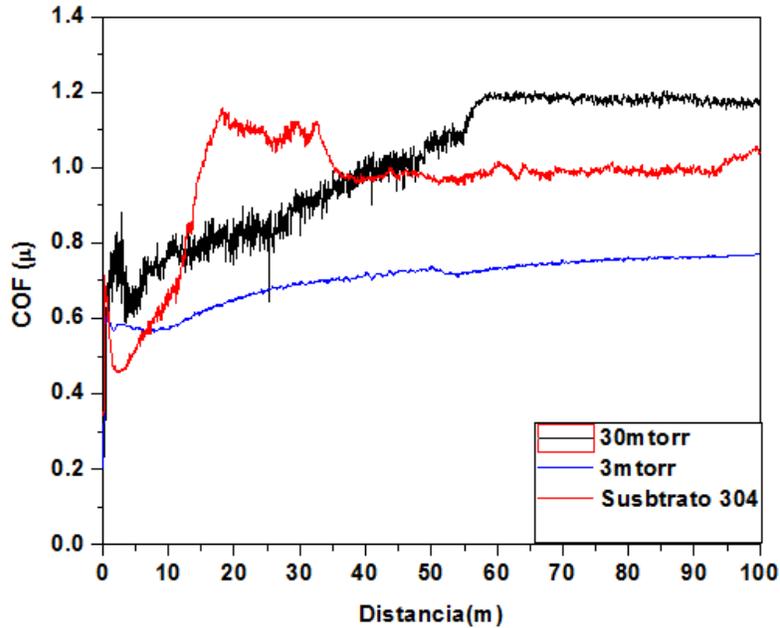


Figura 4.2.3. COF vs Distancia para CrN/304 a 3 mTorr y 30 mTorr

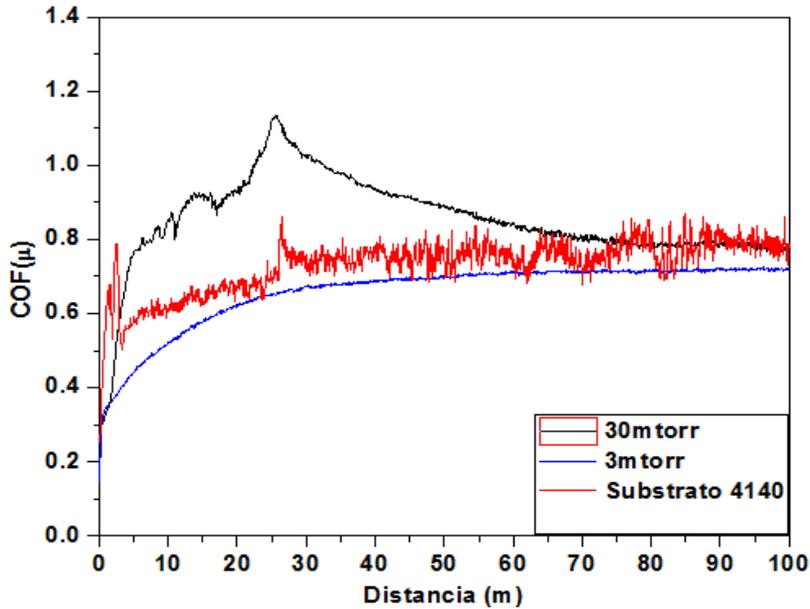


Figura 4.2.4. COF vs Distancia para CrN/304 a 3 mTorr y 30 mTorr;

En las figuras 4.2.3 y 4.2.4 se presentan los análisis del coeficiente de fricción (COF) de las películas de CrN, depositadas a las dos diferentes presiones de trabajo (3 mTorr y 30 mTorr) sobre los aceros AISI 304 y 4140, los resultados del acero 1075 no son mostrados ya que básicamente tuvieron la misma tendencia. Se puede evidenciar que el aumentar la presión también tiene un efecto negativo sobre las propiedades tribológicas, ya que el coeficiente de fricción de los recubrimientos crecidos a 30mtorr es mayor que los substratos respectivos, debido a que los recubrimientos fallan rápidamente y las partículas de desgaste provocan una alta abrasión del substrato aumentando el desgaste y el coeficiente de fricción. Los

recubrimientos de 3mtorr muestran un coeficiente de fricción estable y menor que el del sustrato lo cual se debe puede soportar la carga durante toda la prueba sin presentar la falla produciendo un bajo desgaste, se observa que el coeficiente de fricción sobre el acero 4140 es más estable esto se debe a sus mejores propiedades mecánicas lo cual hace que este tenga un mejor soporte de carga disminuyendo el área de contacto lo cual se traduce en un coeficiente de fricción menor y más estable, ya que una mayor área de contacto produce un aumento en el coeficiente de fricción por adhesión.

Esta investigación nos permitió obtener recubrimientos de CrN en la fase FCC sobre diferentes aceros de uso industrial, lo cual demuestra que el nitruro de cromo tiene muchas aplicaciones potenciales. Las propiedades mecánicas mostraron que el uso de diferentes sustratos no produce ningún efecto estadísticamente importante ya que la diferencia entre las muestras estuvo dentro del rango de error. La presión de trabajo probablemente produce una estructura tipo columnar la cual tiene unas menores propiedades mecánicas por la baja densidad de este tipo de morfología. Las propiedades tribológicas evidenciaron claramente el efecto del sustrato de manera que el recubrimiento depositado sobre el sustrato con las mejores propiedades presentó el mejor desempeño debido al mejor soporte de carga lo cual contribuye a disminuir la adhesión entre el par tribológico sino la fatiga en la interfase sustrato recubrimiento.

#### 4.2.1 Referencias

- [1]. C. Cuellar; Rev. El Hombre Y La Máquina 32 (2009) 132- 141.
- [2]. A. Barata, L. Cunha, C, Moura. Thin Solid Films 398-399 (2001) 501-506.
- [3]. J.N. Tu, J.G. Duh, S.Y Tsai; Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 181-185.
- [4]. Jose M. Albella; Laminas delgadas y Recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones; CSIC; Madrid 2003
- [5]. Doerner, M. F., Nix, W. D., J. Mater. Res., 1986, 1, 601
- [6]. Bolshakov, A., Pharr, G.M. —Influences of pile up on the measurement of mechanical properties by load an depth sensing indentation techniques|| Journal Materials 13 [4] (1998)1049 – 1058.

#### 4.3 Nitruro de Titanio Aluminio

Los Desarrollos industriales en los últimos años han generado demandas en tecnología de materiales enfocadas en mejorar el comportamiento superficial de piezas industriales. Los recubrimientos duros de metales de transición son usados para mejorar las propiedades superficiales de los materiales, como la incrementar su resistencia al desgaste y a la corrosión. Carburos, nitruros y compuestos de boro han sido usados en la industria en los últimos años [1]. Los recubrimientos de TiN depositados por Deposición Física en Fase Vapor Asistida por Plasma (PAPVD) tienen un gran campo de aplicación industrial [2], estas incluyen recubrimientos decorativos, barreras térmicas en dispositivos electrónicos, piezas expuestas a medios corrosivos e implantes en articulaciones. Aunque la vida útil de las herramientas de corte ha incrementado significativamente, los recubrimientos de TiN presentan algunas limitaciones debido a que no son estables y se oxidan rápidamente arriba de 550 °C [3,4], lo que hizo necesario agregar otro elemento que le diera una mayor estabilidad, una de los elementos agregados fue el aluminio para formar (Ti–Al)N. Los recubrimientos de (Ti–Al)N depositados por técnicas de PVD han atraído mucho la atención en las últimas décadas debido a su excelentes propiedades frente a la oxidación, alta dureza a elevadas de hasta 800 °C y mejor desempeño en el corte especialmente en rangos de velocidades de corte mayores comparado a recubrimientos de TiN [5,6]. La mayor resistencia a la oxidación del recubrimiento ha sido estudiada, y se debe a la formación de una doble capa de óxido bien adherida, estable y pasiva, formada hacia el exterior por difusión de aluminio y titanio. Una capa de óxido rica en Aluminio es formada en la parte

externa, y hacia el interior una capa de óxido rica en Titanio en la interfase recubrimiento-sustrato [7,8]. Se ha encontrado que esta doble capa reduce la oxidación por inhibir la difusión del oxígeno hacia el recubrimiento subyacente, además la capa de óxido rica en aluminio puede actuar como una capa lubricante a altas temperaturas [8].

La fricción y el desgaste tienen dos tipos de respuesta, desde el punto de vista del tribo-sistema, deben de estar relacionados en cada estado del sistema de contacto, aunque una completa relación no debería ser esperada. El origen de la fricción y el desgaste es encontrado en los mecanismos que tienen lugar a nivel micro. Los mecanismos tribológicos micro-mecánicos describen la formación de esfuerzos y deformaciones a un nivel aspereza-aspereza, la generación y propagación de grietas, liberación de material y formación de partículas. En contactos de ingeniería típicos estos fenómenos ocurren a nivel de nanómetros y máximo a tamaños de alrededor de 1 mm. Concentración de esfuerzos de corte y fractura son dos mecanismos básicos, para la primera nucleación de una grieta y para su propagación hasta que resulte en liberación de material, y formación de una huella y una partícula de desgaste [9,10]. Estos mecanismos han sido discutidos por Argon [11] y Suh [12], pero aun hoy hay muy poco entendimiento de este fenómeno tan fundamental. Otra aproximación para estudiar los mecanismos tribológicos micro-mecánicos es usando el concepto de velocidad de acomodamiento desarrollado y el COF por Berthier et al. [13]. En este estudio se investiga el efecto de la temperatura del sustrato en las propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiAlN y el efecto del material de la contraparte en las propiedades tribológicas lo cual es interesante debido a que al variar este cambian los esfuerzos Hertzianos y la naturaleza del par, y se estudiara también al mismo tiempo el efecto de la velocidad lineal y carga.

Los patrones de difracción de XRD mostraron la presencia de una estructura del TiAlN tipo NaCl cubica centrada en la caras, (Figura 4.3.1), altamente texturizada en la orientación cristalográfica (111) y (311) en una menor proporción. No fueron observados grandes cambios en los patrones de difracción (ancho de picos y corrimiento) con el cambio de la temperatura del sustrato.

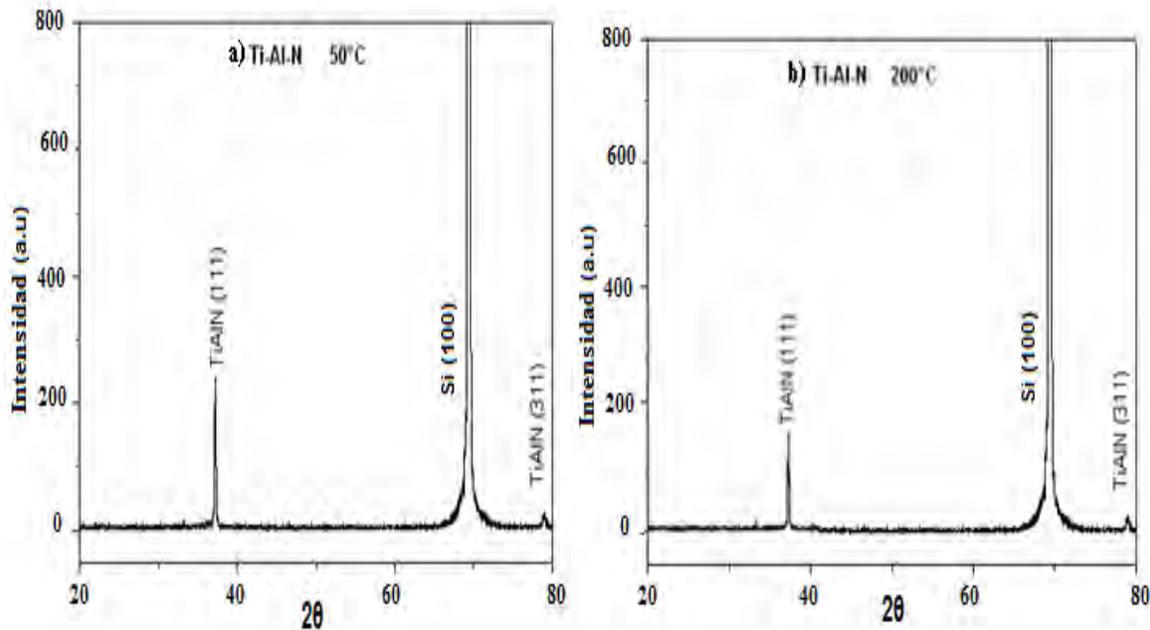


Figura 4.3.1. Patrones de difracción de rayos X de recubrimientos de TiAlN depositados a diferentes temperaturas de sustrato a) 50°C, y b) 200°C

Los resultados de rugosidad, dureza (H), módulo de Young (E) y carga crítica (Lc) como función de la temperatura del sustrato son mostrados en la Tabla 4.3.1. La rugosidad disminuye con el incremento de la temperatura debido al incremento de la movilidad de las especies atómicas, produciendo una superficie más uniforme.

Tabla 4.3.1. Efecto de la temperatura del sustrato sobre la rugosidad, coeficiente de fricción (COF) y propiedades mecánicas (H, E, Lc).

Temperatura	Rugosidad (nm)	H(GPa)	E(GPa)	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup>	Lc1(N)
50°C	43	26.83	420.06	0.1094	34
150°C	32	20.70	383.64	0.0603	37
200°C	26	23.37	377.00	0.0898	39

Posterior a estos análisis se seleccionó la muestra depositada a 50°C para hacer un estudio del efecto de los tribo-parámetros en el coeficiente de fricción y desgaste de este recubrimiento. La figura 4.3.2 muestra el efecto del material de la contraparte en el coeficiente de fricción del recubrimiento de TiAlN, como se puede observar la bola de acero 100Cr6 presenta el coeficiente de fricción más alto e inestable. Esto puede ser explicado por la mayor área de contacto producto de la baja dureza de la bola comparado con los otros materiales usados [9, 10], la fluctuación del coeficiente de fricción es debido a la naturaleza metálica del material lo cual lo hace más reactivo [14], esto ha sido corroborado con estudios químicos de la huella de desgaste mostrando una interacción de este par produciendo Fe<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub>, de manera que la interacción en estos puede producir el desgaste por oxidación y por los efectos mecánicos (arado, microcorte o abrasión). La forma inestable de esta curva en los primeros 1000 ciclos puede ser debido a la salida de debris (partículas de desgaste), formadas inicialmente por el pulimento de las rugosidades de la superficie y la formación de nuevo debris producto del contacto entre la bola y la superficie de la muestra pulida; entre 2000 y 3000 ciclos se observan nuevamente variaciones en el coeficiente de fricción esto puede ser ocasionado por el cambio en la rugosidad de la pista de desgaste lo cual conlleva que cambie la forma de las partículas de desgaste alcanzando otro estado estacionario para la última parte de la prueba.

Para la bola de alúmina se observa un coeficiente de fricción más estable y por debajo del par tribológico recubrimiento- acero (100Cr6), debido a su mayor dureza disminuyendo el área de contacto, tal que aumenta los esfuerzos Hertzianos entre la muestra y la bola como muestra la tabla 4.3.2 y también debido a la reactividad del material, que debido a su naturaleza cerámica lo hace más estable.

Tabla 4.3.2. Propiedades mecánicas y máximo esfuerzo Hertziano para las contrapartes para ambas cargas usadas.

Material	Máximo Esfuerzo Hertziano (GPa) 1N – Carga	Máximo Esfuerzo Hertziano (GPa) 3N–Carga	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidad(GPa)
100Cr6	0.788	1.141	8.48	210.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.969	1.400	13.52	370.35
WC	1.143	1.650	22.23	630.24

Para el carburo de tungsteno el coeficiente de fricción tardo alrededor de 500 ciclos para alcanzar el estado estacionario, el cual se alcanza una vez se limpia la superficie y se pulan las rugosidades del recubrimiento. En cuanto esto se observa cierta tendencia en la figura 5.3.2, en la cual entre mayor sea la dureza de la bola se requiere mayor cantidad de ciclos para alcanzar dicho estado, lo cual puede ser ocasionado por la menor deformación plástica de la bola y menor reactividad tal que estos dos procesos predominan sobre el aumento de los esfuerzos Hertzianos al aumentar a dureza de la contraparte. En las demás zonas de la curva de COF se observa un estado estacionario lo que indica que no hay cambios en el mecanismo de desgaste para esta contraparte.

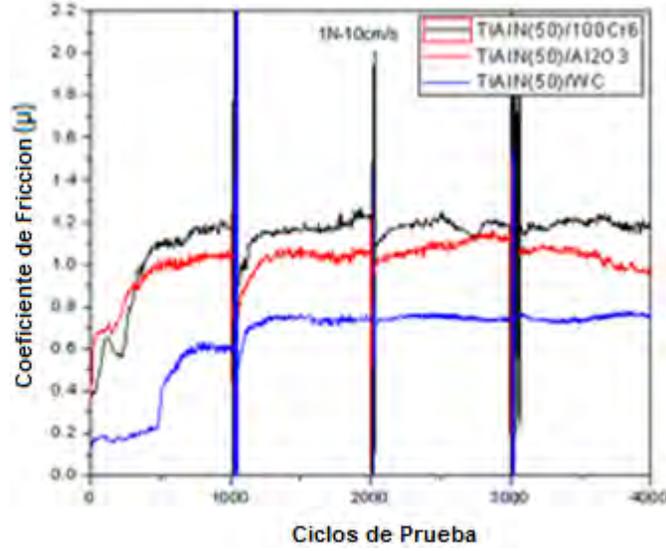


Figura 4.3.2. Efecto del material de la contraparte en el coeficiente de fricción del TiAlN aplicando una carga de 1N y velocidad 10cm/s haciendo paradas cada 1000ciclos.

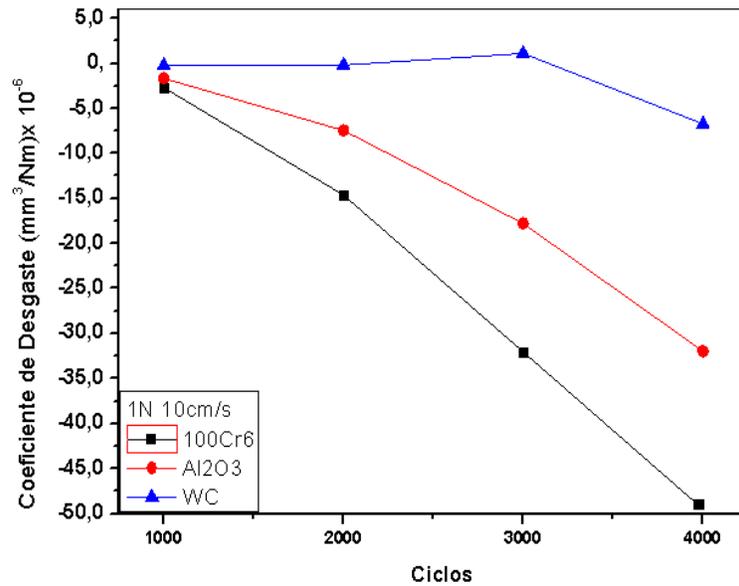


Figura 4.3.3. Efecto del material de la contraparte en el Coeficiente de desgaste del TiAlN sometido a 1N de carga y velocidad 10cm/s.

En la figura 4.3.3 se muestra el efecto del material de la contraparte en el coeficiente de desgaste a medida transcurre la prueba, en esta se observa que hay una tendencia con el coeficiente de fricción de manera una bajo coeficiente de fricción refleja un menor desgaste, lo cual se debe a las razones de área de contacto y reactividad al variar la contraparte expuesta anteriormente. El aumento en el coeficiente de desgaste a medida que transcurre la prueba se debe al aumento en la penetración de la bola ocasionando la falla por fatiga debido a la deflexión del recubrimiento.

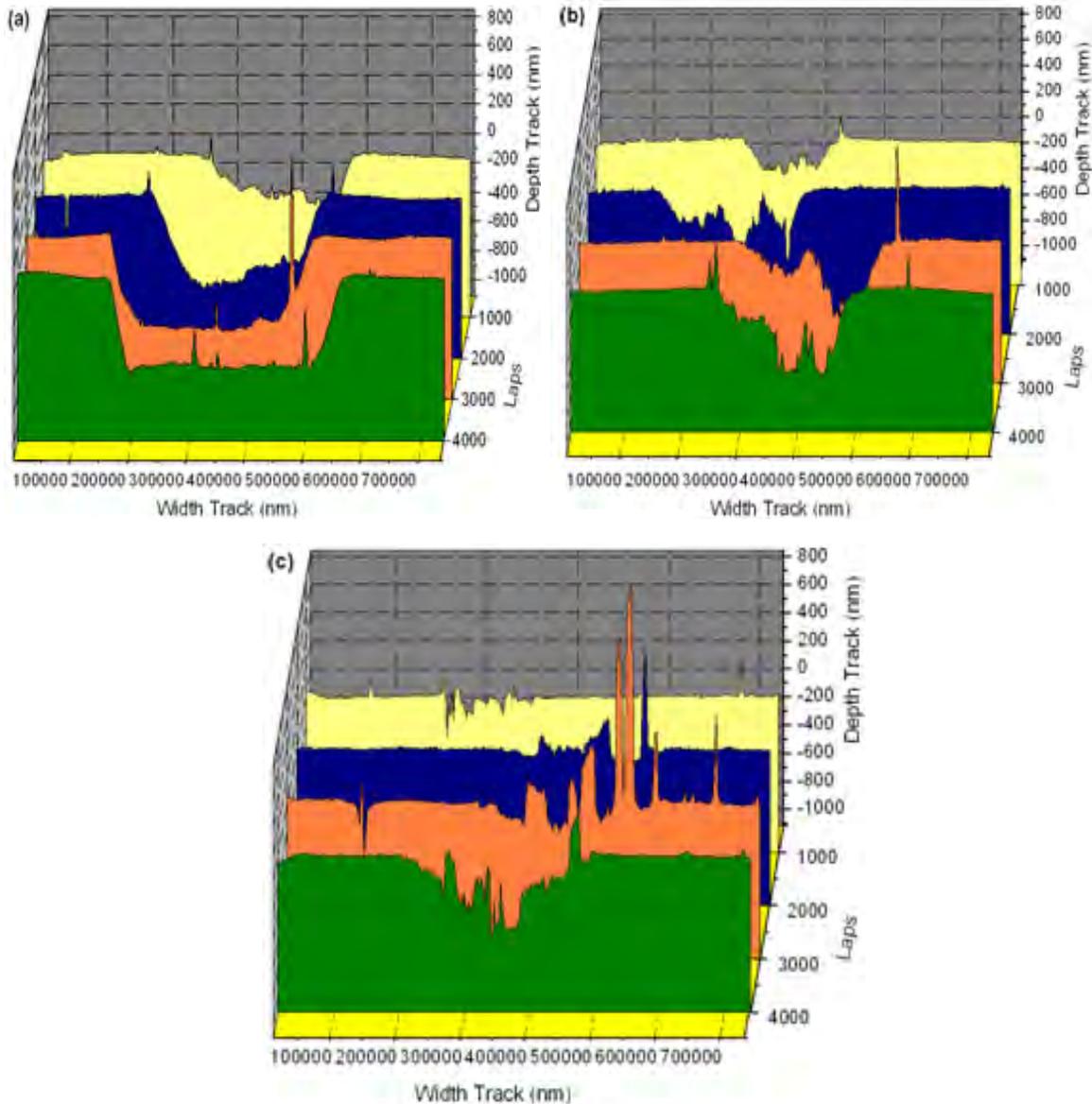


Figura 4.3.4. Perfil de desgaste de los recubrimientos de TiAlN sometidos a 1N de carga y 10 cm/s de velocidad utilizando diferentes materiales de contraparte para diferentes ciclos de prueba: (a) 100Cr6, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) WC.

Los perfiles de desgaste (figura 4.3.4) muestran que a menor dureza de la bola, el ancho del pista es mayor, esto se debe a la disminución en el área de contacto al disminuir la dureza, de manera que entre más dura la

bola la presión concentra en un área mayor ocasionando un desgaste más localizado, por esta razón aunque el área desgastada es grande, la profundidad de contacto no es elevada para la bola de 100Cr6 comparado con los perfiles de desgaste para las bolas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WC. La profundidad de desgaste al final de la prueba con WC muestra que se supera el espesor del recubrimiento solo en algunos sectores de la pista, por esta razón el debris que esta acumulado en el interior de la pista es más producto del desgaste del recubrimiento y no del sustrato (figura 4.3.4c). Esta acumulación de debris se puede observar más fácilmente en la figura 4c, el debris que se produce en el sistema con la contraparte de WC no solo se forma en mayor cantidad, también muestra una morfología diferente. La mayor presencia de debris para la bola de WC se debe a la menor área de contacto y produce un incremento en los esfuerzos, de manera que los altos esfuerzos cíclicos producen la mayor formación de debris por fatiga superficial del recubrimiento y disminuye los fenómenos de adhesión entre el recubrimiento y la contraparte.



Figura 4.3.5. Micrografías ópticas de la pista de desgaste (100x) de recubrimientos de TiAlN sometidos a 1N de carga y 10 cm/s de velocidad utilizando diferentes materiales de contraparte: (a) 100Cr6, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) WC.

En la prueba con la bola de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la formación de debris es menor que con la bola de WC pero la formación y cohesión de debris en la pista es similar. La menor dureza de la bola de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incide en transferencia de material del desgaste de la bola, esta transferencia de material de la bola no es significativa debido a que el área de contacto no es grande comparado con la bola de acero, sin embargo por la composición química de la bola el debris que se forma sigue siendo principalmente contribución de óxidos de aluminio.

Las micrografías para la contraparte de 100Cr6 muestran un debris con una morfología granular y de baja cohesión (figura 4.3.4a), este efecto incrementa el desgaste abrasivo durante toda la ya que no protege la mayoría son removidas rápidamente y las restantes se incrustan en la pista produciendo deformación plástica, formación de grietas y concentración de esfuerzos. A diferencia a los otros dos sistemas, la morfología del debris es granular y de baja cohesión, este efecto incrementa el desgaste abrasivo durante toda la prueba. La presencia de productos de desgaste del acero en forma de oxidos de hierro producto de la reacción con el ambiente, determinan el comportamiento de menores propiedades tribológicas del debris que inciden en un elevado desgaste de tipo adhesivo y abrasivo. En la figura 4.3.5a se puede observar partículas incrustadas en la superficie de la pista, este comportamiento se presentó durante el desarrollo de la prueba, su incidencia en el desgaste es debido a deformación plástica superficial y concentración de esfuerzos.

Al aumentar la velocidad de la prueba (figura 4.3.6) de 10 a 20cm/s desde el punto de vista teórico la energía de entrada del sistema aumenta, lo cual se manifiesta por el aumento en la temperatura de contacto lo que genera varios fenómenos como la producción de óxidos, que bien pueden ser lubricantes, protectores o abrasivos, la disminución del esfuerzo de corte por el aumento de la temperatura disminuyendo el coeficiente de fricción siempre y cuando no predomine la adhesión o por último la formación de un líquido como producto de la fusión de los materiales en contacto [15]. En los resultados obtenidos se observa que en todos los casos ocurrió una disminución del coeficiente de fricción y desgaste (figura 4.3.5 y 4.3.7). La curva de desgaste para la muestra de acero muestra nuevamente la mayor inestabilidad y en los primeros 1000 ciclos se observa un cambio igual al ocurrido para la muestra a condiciones estándar. Se observa nuevamente inestabilidad entre los 2000-3000 ciclos que puede ser ocasionada por la formación de un óxido o por el cambio en la rugosidad de la huella de desgaste como se nombró en el caso anterior. Para la muestra con bola de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparada con la prueba de 10cm/s se observa que el par tribológico es mucho más estable al incrementar la velocidad aunque se observa una leve disminución entre los 2000 y 3000 ciclos que puede ser debida a un pequeño cambio en el mecanismo de desgaste, ya que el sistema remueve lentamente las partículas de desgaste y se produce un debris más fino que ofrece menor oposición al deslizamiento. El WC fue el material de la bola que sufrió la mayor disminución en el coeficiente de fricción, lo cual puede ser explicado por la disminución del esfuerzo de corte del recubrimiento y baja reactividad de la bola, de manera que si ocurren procesos de oxidación en el recubrimiento, serán resultado de la temperatura de contacto pero no de transferencia de material de la bola al recubrimiento y que se conocen por estudios anteriores que son de naturaleza protectora [16]. En cuanto al alcance del estado estacionario, aumentar la velocidad produce que predomine el efecto de los esfuerzos Hertzianos de manera que entre más elevados sean estos más rápido se alcanza el estado estacionario, contrario a las pruebas a condiciones estándar.

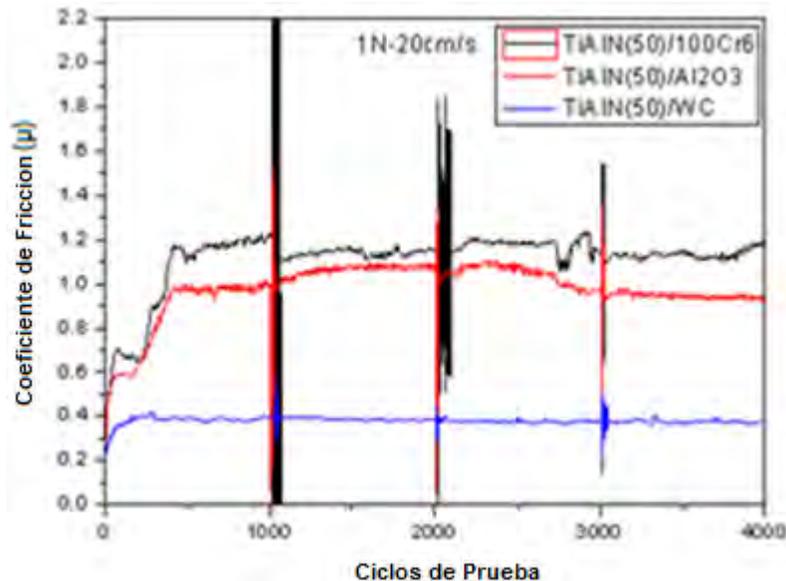


Figura 4.3.6 Efecto del material de la contraparte en el coeficiente de fricción del TiAlN aplicando una carga de 1N, velocidad 20cm/s y haciendo paradas cada 1000 ciclos.

Como se nombró anteriormente el aumentar la velocidad produjo una disminución en el coeficiente de desgaste, por las razones expuestas arriba, pero respecto a los materiales se mantienen las tendencias presentadas anteriormente, pero en este caso, el coeficiente de fricción es más estable debido a que la

profundidad de penetración es menor, tal que la fatiga por la deflexión del substrato no llega a ser un mecanismo significativo [9].

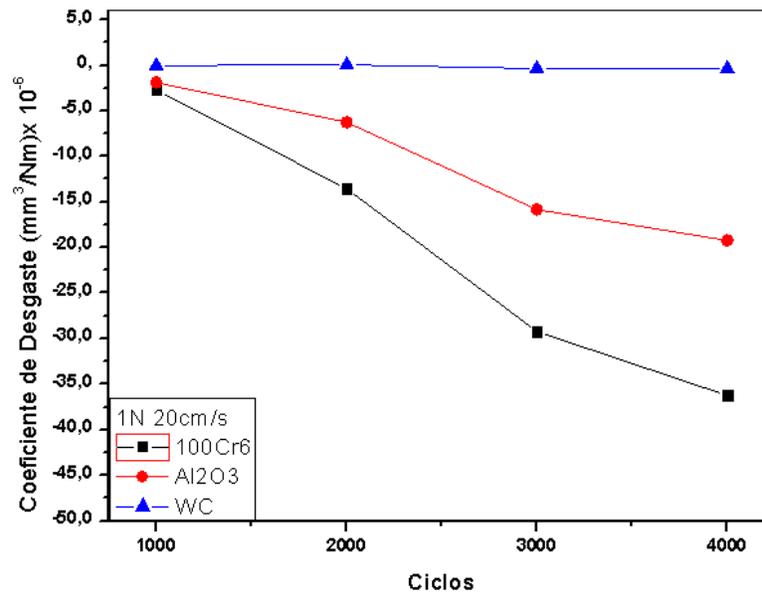


Figura 4.3.7. Efecto del material de la contraparte en el Coeficiente de desgaste del TiAlN sometido a 1N de carga, velocidad 20cm/s y haciendo paradas cada 1000 ciclos.

Cuando se aumenta la carga de prueba de 1 a 3N desde el punto de vista teórico, al igual que la velocidad, la energía del sistema se incrementa produciendo inicialmente efectos similares, pero por el aumento en la presión de contacto incrementa la deformación del material lo cual puede conllevar a cambios en la orientación cristalográfica del material cercano a la superficie produciendo un fácil corte o transformaciones de fase, otro fenómeno que pueden ocurrir es la falla prematura del recubrimiento por la deflexión si este no tiene la suficiente rigidez o espesor como para soportar dicha carga [9, 15].

El incremento de la carga en las pruebas de ball-on-disc para las pruebas con los tres materiales de contraparte significa un incremento en los esfuerzos hertzianos como se puede observar en la tabla 2. Esta tendencia puede explicar el comportamiento del desgaste durante el desarrollo de la prueba para los tres sistemas ya que un mayor nivel de esfuerzos de contacto incrementan el desgaste debido a una mayor incidencia de la fatiga, lo que produce falla del recubrimiento a menores ciclos de deslizamiento y un incremento en la tasa de formación de debris de desgaste. Los resultados obtenidos (figura 4.3.8) muestran que nuevamente la inestabilidad del coeficiente de fricción al usar la contraparte de acero la cual esta vez es ocasionada por la mayor deformación debida al aumento de la carga. Para este caso se observan cambios en los intervalos de 2000 a 3000 ciclos y 3000 a 4000 ciclos lo cual puede ser ocasionado por el cambio en el mecanismo de desgaste, ya que inicialmente se observa un comportamiento uniforme, este cambio puede consistir en que se pasó de un sistema que acumula el debris en el centro de la pista, quedando atrapado entre el par, a un sistema en el cual las partículas de desgaste son producidas y salen fácilmente de la pista causando inestabilidad en el coeficiente de fricción y un aumento en el coeficiente de desgaste, debido a que toda la carga es soportada por el recubrimiento [17]. La muestra con el contrapar de alúmina muestra inestabilidad hasta los 1500 ciclos aproximadamente, lo cual se debe a la mayor carga y el difícil acomodamiento y estabilización de las partículas de desgaste. El carburo de tungsteno se comporta inestable a comparación del mismo material condiciones estándar y de alta velocidad, en las curvas se

observa que los mecanismos de desgaste hasta los 3000 ciclos, dependen de las partículas de desgaste, ya que cuando se detiene la prueba, comienza con un bajo coeficiente de fricción que incrementa rápidamente hasta estabilizarse, lo cual puede ser debido a la mayor presión de contacto, produciendo mayor inestabilidad del sistema.

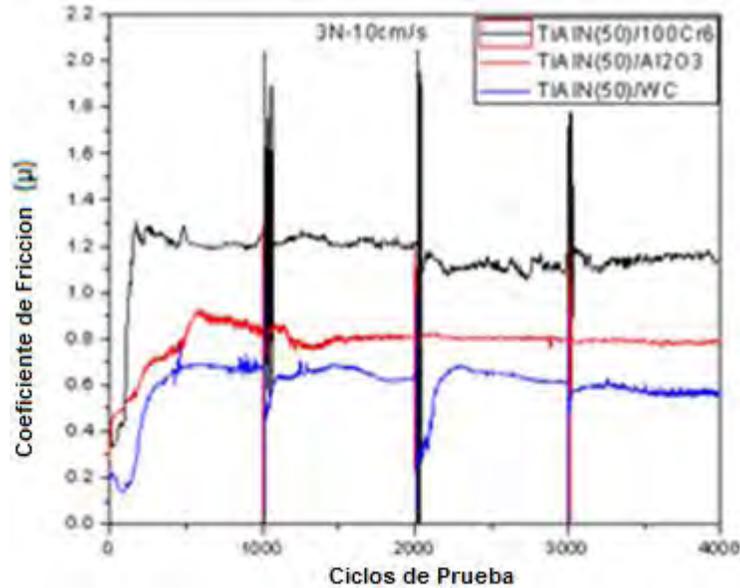


Figura 4.3.8. Efecto del material de la contraparte en el coeficiente de fricción del TiAlN aplicando una carga de 3N, velocidad 10cm/s y haciendo paradas cada 1000 ciclos.

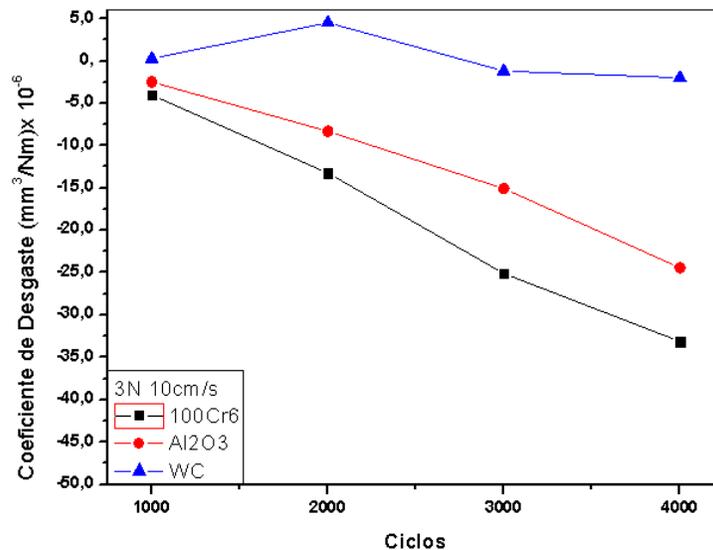


Figura 4.3.9. Efecto del material de la contraparte en el Coeficiente de desgaste del TiAlN sometido a 3N de carga y velocidad 10cm/s.

Respecto al coeficiente de desgaste (figura 4.3.9) se observan las mismas tendencias que para la pruebas a condiciones estándar y de alta velocidad. Los perfiles de desgaste de los recubrimientos de TiAlN utilizando una mayor carga, muestran un incremento notable en la magnitud del desgaste para los tres materiales utilizados como contraparte comparados con las pruebas a menor carga (figura 5.3.10). Sin embargo debido

a la mayor carga el ancho y profundidad de la pista es mayor para los tres sistemas. Adicional a esto se observa una gran acumulación de debris en el interior de la pista representados en grandes picos en los perfiles de desgaste. El incremento de fenómenos de fatiga intensifican el desgaste superando el espesor total del recubrimiento prematuramente durante los primeros 1000 ciclos para la contraparte de 100Cr6. Entre los 2000-3000 ciclos (figura 5.3.9), el desgaste progresa hasta el sustrato de manera que se observa un aumento en el coeficiente de desgaste entre 3000-4000 ciclos de deslizamiento la interacción completa entre la contraparte y el sustrato estabilizan el sistema y el desgaste disminuye levemente. Este comportamiento se presenta similarmente para la bola de  $Al_2O_3$  que a los 2000 ciclos ha superado el espesor del recubrimiento en la mayor parte de la pista. Después de los 3000 ciclos se observa un desgaste severo concentrado en el centro de la pista y se conserva en las zonas del borde de la pista en las que no se ha desgastado totalmente el recubrimiento. El recubrimiento de TiAlN con la bola de WC presentó el menor desgaste de los tres sistemas igual que las pruebas realizadas a menor carga, presentó formación instantánea de debris que se acumuló en el interior de la pista esto explica el valor positivo de desgaste en la figura 4.3.9, esta adhesión de debris sobre la superficie de la pista contribuyó a soportar la carga entre 2000-3000 ciclos, entre 3000-4000 ciclos el desgaste en algunos sectores superó ampliamente el espesor del recubrimiento debido a la continua formación y remoción de debris, y a la formación de óxidos producto del desgaste del sustrato lo que incrementó el desgaste hasta el final de la prueba.

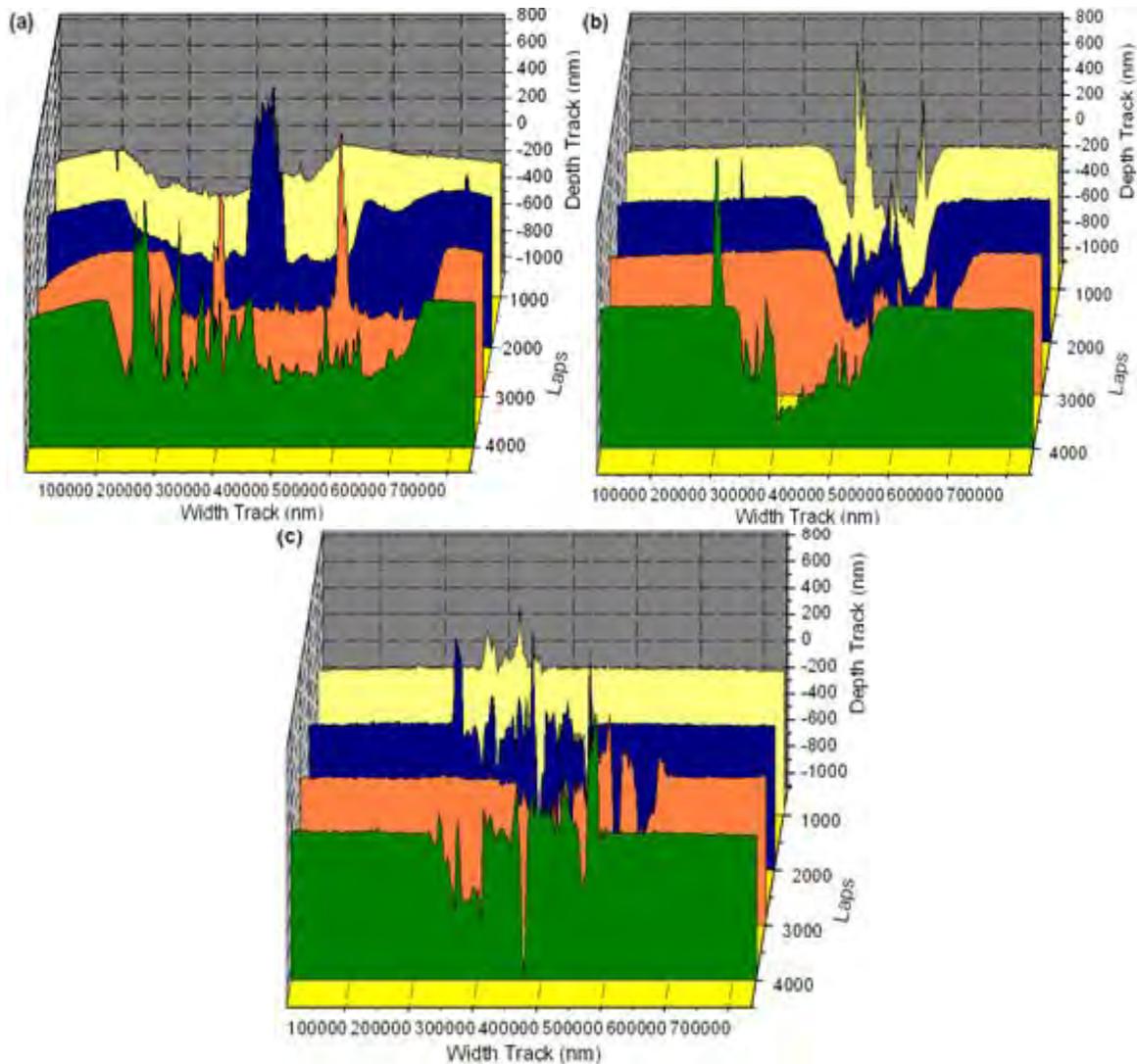


Figura 4.3.10. Perfil de desgaste de los recubrimientos de TiAlN sometidos a 3N de carga, 10 cm/s de velocidad, haciendo paradas cada 1000 ciclos y utilizando diferentes materiales de contraparte: (a) 100Cr6, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (c) WC.

De los resultados para este material podemos concluir que para los tres tipos de pruebas realizadas al TiAlN se observó que al aumentar la dureza de la contraparte disminuye el coeficiente de fricción, esto se debe a la menor área de contacto entre el par y la menor reactividad presentada por el material de la contraparte. Entre menor es la dureza de la contraparte el área de contacto es mayor incrementando el ancho de la pista y por consiguiente el área final de desgaste debido al efecto de desgaste de tipo adhesivo. La contraparte de WC que era la bola de mayor dureza presentó el menor coeficiente de desgaste en todas las condiciones de ensayo, debido a que el área de contacto era menor y al efecto protector del debris que se acumulaba en el interior de la pista y actuaba como una tribo película protectora. Al aumentar la velocidad lineal de la prueba se observó que disminuía el coeficiente de fricción y desgaste para los tres materiales, lo cual se debe al aumento en la temperatura de contacto produciendo la disminución de la resistencia al corte de la muestra en el área de contacto con la bola y por la posible formación de óxidos que disminuyen el coeficiente de

fricción. Pero se mantuvo la tendencia que a mayor dureza menor coeficiente de fricción y desgaste. El aumento en la carga de 1 a 3N causó al igual que la velocidad una disminución en el coeficiente de fricción, debido a que se incrementa la energía del sistema provocando fenómenos similares a los ocasionados al modificar la velocidad. El coeficiente de desgaste se incrementa debido a que una mayor presión de contacto produce una mayor magnitud de los esfuerzos en el recubrimiento durante el contacto, este efecto ocasiona que se aceleren mecanismos de desgaste como la fatiga que inciden en la delaminación del recubrimiento al final de la prueba.

#### 4.3.1 Referencias

- [1]. D.R. McGregor. Grown Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Film for III-V Buffer Layer Applications. PhD. thesis, North Carolina State University, 2002.
- [2]. K. Singh , P.K. Limaye, N.L. Soni, A.K. Grover, R.G. Agrawal, A.K. S; *Wear* 258 (2005) pp. 1813–1824
- [3]. W.-D. Münz, , *J. Vac. Sci. Technol. A4* (1986) pp. 2695–2700.
- [4]. W.-D. Münz, Titanium aluminum nitride films: a new alternative to TiN coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A4* (1986) pp. 2717–2725.
- [5]. I.J. Smith, D. Gillibrand, J.S. Brooks, W.-D. Munz, Dry cutting performance of HSS twist drills coated with improved TiAlN, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) pp. 164–171.
- [6]. Mo JL, Zhu MH. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. *Tribol Int* (2009), doi:10.1016/j.triboint.2009.04.026
- [7]. D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.-E. Sundgren; *J. Appl. Phys.* 67 (3) (1990) pp. 1542–1543.
- [8]. L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum* 57 (2000) pp. 1–30.
- [9]. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews; *Tribology of thin coatings Review; Ceramics International* 26 (2000) pp. 787-795
- [10]. K. Holmberg, A. Matthews, H. Ronkainen; *Coatings tribology contact mechanisms and surface design; Tribology International Vol. 31, Nos 1–3, pp. 107–120, 1998.*
- [11]. A.S. Argon, Mechanical properties of near-surface material in friction and wear, in: N.P. Suh, N. Saka (Eds.), *Fundamentals of Tribology*, MIT Press, London, 1980.
- [12]. N.P. Suh, *Tribophysics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 1986 (p.489).
- [13]. Y. Berthier, M. Godet, M. Brendle, *Tribology Trans* 32 (1989) pp.490-496.
- [14]. K. H Zum Gahr; *Microstructure and Wear of Materials; Tribology Series; Elseiver* 1987.
- [15]. Peter J. Blau; *Friction Science and Technology From concepts to applications; second edition; CRC Press* 2009.
- [16]. M. F. Cano, J. S. Restrepo, A. Ruden, J. M. González, F. Sequeda; ; *Society and Vacuum Coaters, Santa Clara California* 2009.
- [17]. T.E. Fischer, Z. Zhu, H. Kim, D.S. Shin; *Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics; Wear* 245 (2000) pp. 53–60.

#### 4.4 Recubrimientos de Carbonitruro de Titanio

Las superficies de ingeniería de las herramientas de corte y componentes mecánicos han sido mejoradas por la deposición de nitruros y carburos de metales de transición, incrementando sus propiedades tribológicas y su vida útil [1-4]. Los recubrimientos de TiCN son muy interesantes porque combina alta dureza y bajo coeficiente de fricción de las fases de TiC y la alta tenacidad del TiN [5-9]. Estas propiedades hacen que este material se ha una excelente opción para las aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste y baja fricción. En carbonitruro la variación de las propiedades mecánicas y tribológicas dependen de la cantidad de nitrógeno y carbono en la estructura, de manera que altas cantidades de nitrógeno originan alta dureza y el carbono disminuye el coeficiente de fricción. En este trabajo se estudiara el efecto de la potencia del blanco de Ti/C y el flujo de nitrógeno para determinar el efecto de estos en la estructura cristalina, propiedades mecánicas y tribológicas.

Por medio de la Difracción de rayos X, se identificaron las diferentes fases de TiCN presentes en los recubrimientos compuestos elaborados. En el análisis se observó que la orientación más intensa se produjo para los planos (200) en el ángulo  $2\theta = 42.58^\circ$  seguida por la orientación (111) en el ángulo  $2\theta = 36.655^\circ$ , tal y como lo reporta la literatura [11,12]. En la figura 5.4.1, se muestra un difractograma para una muestra de TiCN crecida con 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 80 W.

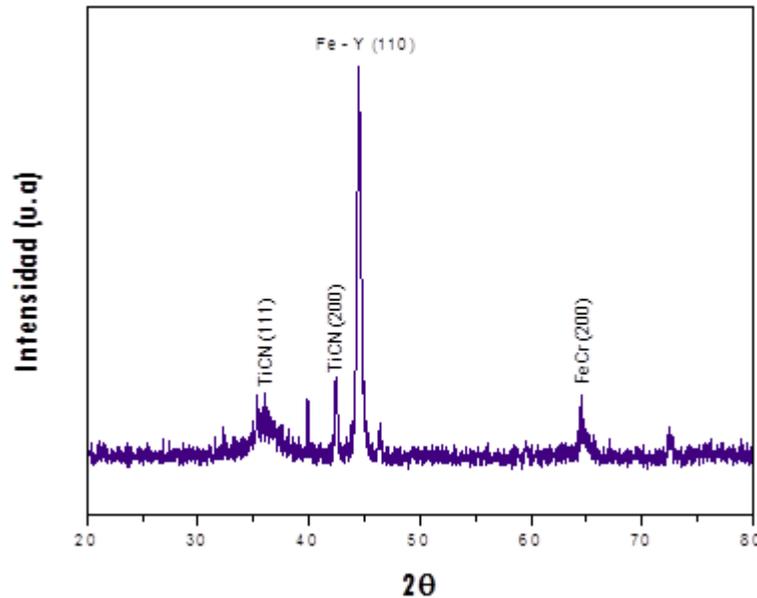


Figura 4.4.1. Espectro XRD de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 80 W.

El hecho de que la orientación preferencial sea la (200) y no la (111) se puede explicar a partir de las investigaciones realizadas por Pelleg junto a sus colaboradores, y confirmadas por Oh y Je [4]. Éste modelo

se emplea para explicar el cambio de orientación preferencial comúnmente observado con la variación de los espesores de los recubrimientos. Dichos investigadores sugieren que la orientación preferencial es determinada por la competición entre dos parámetros termodinámicos, la energía libre de superficie y la energía de deformación. Ellos sostienen que a pequeños espesores, la película muestra una orientación preferencial correspondiente a aquel con la más baja energía de superficie. Presentándose una orientación preferencial en la dirección (200), que es la que menor energía de superficie posee de las orientaciones encontradas. Su argumento se basa en la cantidad de enlaces rotos. Al aumentar el espesor de la película, la energía de deformación comenzaría a ser mayor que la energía de superficie, porque la energía de deformación en las películas se incrementa con el espesor, mientras que la energía de superficie no varía con el espesor de la película [13,14].

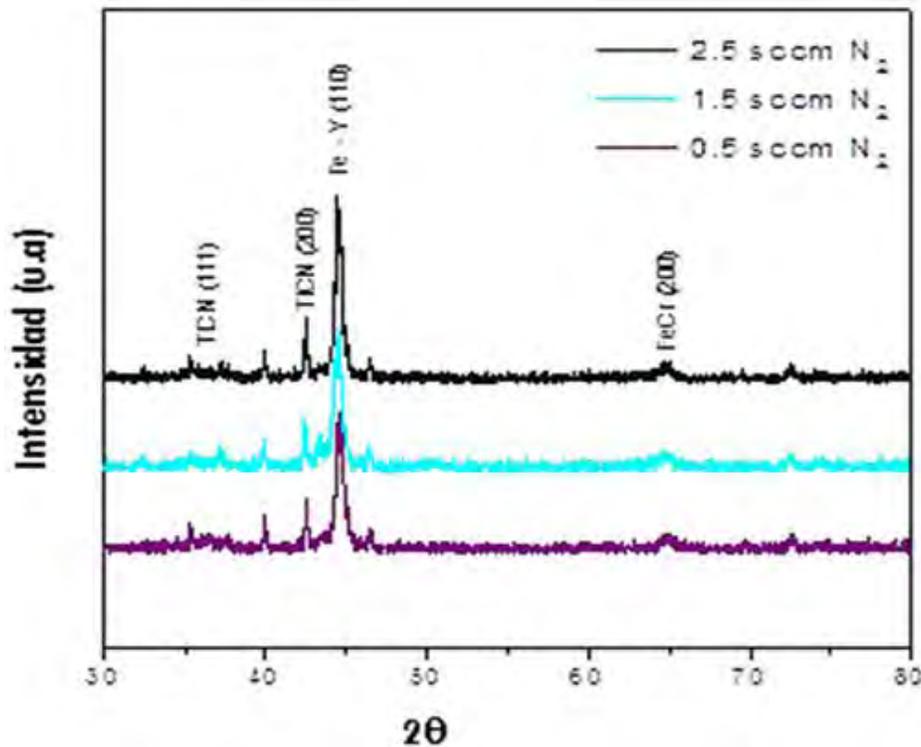


Figura 4.4.2. Espectros XRD de tres recubrimientos de TiCN crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm de N<sub>2</sub>, una potencia de 50 W.

En la figura 4.4.2, se puede observar que a pesar de que los flujos de nitrógeno fueron diferentes para algunas muestras, las intensidades de los picos fueron prácticamente las mismas, lo cual indica que el porcentaje de nitrógeno alojado en los recubrimientos no fue muy variante, esto se puede corroborar por medio del análisis de SEM. En contraparte, en la figura 4.4.3, se muestran dos difractogramas de recubrimientos crecidos con 1.5 sccm de N<sub>2</sub> a diferentes potencias; en estos, se puede observar como a mayor potencia, se presenta un pico ensanchado y con mayor intensidad en la orientación (111) y una leve disminución de intensidad en la orientación (200). El ensanchamiento puede ser provocado por microtensiones en la estructura cristalina del material, provenientes de imperfecciones en la red [13]; mientras que la variación de intensidad de los picos puede ser explicada por el modelo Pelleg, ya que un aumento en la potencia provoca un aumento en el espesor del recubrimiento [14].

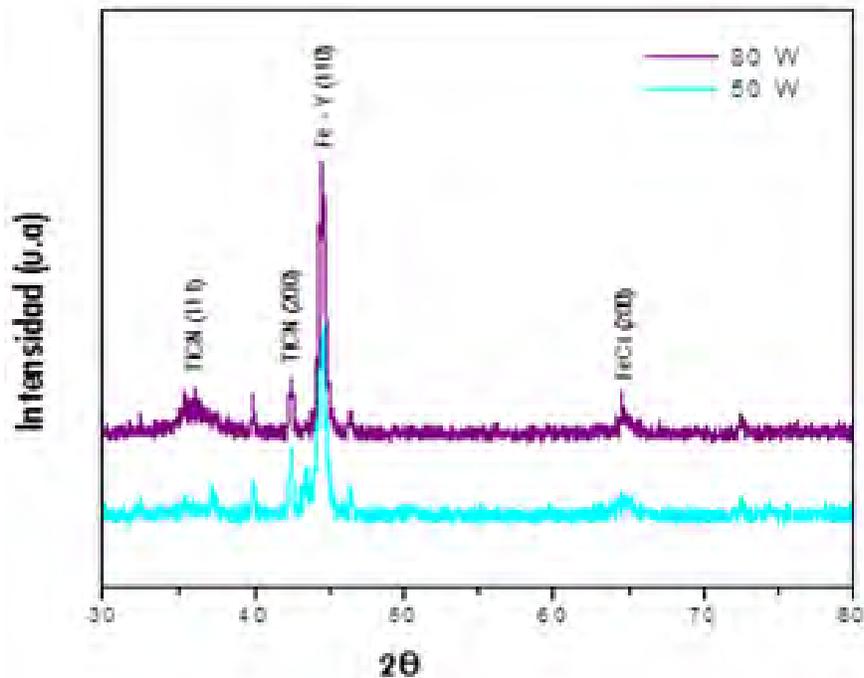


Figura 4.4.3. Espectros XRD de dos recubrimientos de TiCN crecidos con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y potencias diferentes.

El análisis de los elementos presentes en los recubrimientos compuestos de TiCN y el porcentaje de cada uno de ellos, se realizó por medio de un SEM, empleando la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Gracias a ésta técnica, se comprobó que el porcentaje de nitrógeno en cada uno de los recubrimientos aumentó conforme al flujo establecido, pero con una tasa de cambio relativamente baja.

Tabla 4.4.1. Efecto del flujo de nitrógeno en la composición química de los recubrimientos de TiCN por EDS.

Flujo de Nitrógeno	0.50 sccm	1.50sccm	2.50sccm
ELEMENTO	PORCENTAJE ATÓMICO	PORCENTAJE ATÓMICO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	34.7	36.0	29.3
N	24.9	28.2	33.5
Ti	11.6	34.6	15.9

En la tabla 4.4.2, se muestran los resultados de EDS de un recubrimientos de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de nitrógeno, pero con una potencia de 80 W; en la tabla porcentual de dicho espectro, tabla 4.4.2, se puede apreciar que una potencia de ignición mayor, incrementó el porcentaje de nitrógeno alojado en el recubrimiento. Éste fenómeno puede explicar cómo con una mayor potencia empleada, se pueden generar algunas imperfecciones en la red y hacer variar la orientación del TiCN, tal y como se indicó con los espectros de difracción de rayos X.

Tabla 4.4.2. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 80 W.

ELEMENTO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	38.9
N	39.2
Ti	21.9

La nanoindentación dinámica, permitió hacer un amplio análisis de las durezas y de los módulos de elasticidad de los recubrimientos compuestos de TiCN aquí producidos. Para dicho análisis, se trabajó con un indentador de punta de diamante tipo Berkovich, a diferentes profundidades de penetración, siempre procurando no superar el 10% del espesor de la muestra. En la figura 4.4.4, se muestran las curvas de carga y descarga de cuatro muestras diferentes de TiCN y una de TiC, penetradas con una carga de 4.98 mN. A partir de éstas, se realizó el estudio de dureza y módulo de elasticidad, en función del flujo de nitrógeno y de la potencia de ignición para el plasma; igualmente, se comparó el desempeño mecánico que presentaron los recubrimientos de TiCN con el de TiC.

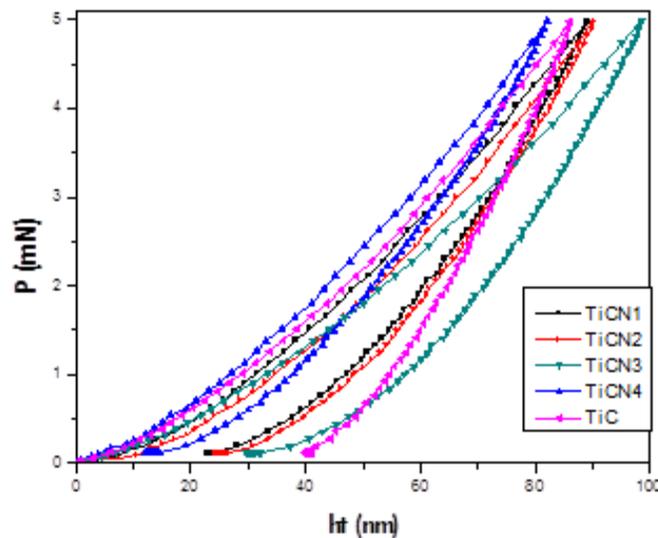


Figura 4.4.4. Curvas de carga y descarga de cinco recubrimientos diferentes.

Tabla 4.4.3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiC y TiCN.

FLUJO DE NITRÓGENO (sccm)	POTENCIA (w)	DUREZA (GPa)	MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPa)
0.5 (TiCN1)	50	18.5	243.16
1.5 (TiCN3)	50	15.8	228.66
2.5 (TiCN2)	50	18.4	237.16
1.5 (TiCN4)	80	24.3	250.75
0.0 (TiC)	80	17.5	314.40

Los resultados de las pruebas mecánicas muestran que el flujo de nitrógeno no tuvo una gran influencia sobre estas variables, pero se logró incrementar de manera importante la dureza del sustrato, respecto a la potencia se observa que la muestra crecida a mayor potencia tiene mejores propiedades.

En la figura 4.4.5 se muestran las gráficas que describen el comportamiento del coeficiente de fricción dinámico o coeficiente de rozamiento, de los diferentes recubrimientos producidos en función de la distancia recorrida.

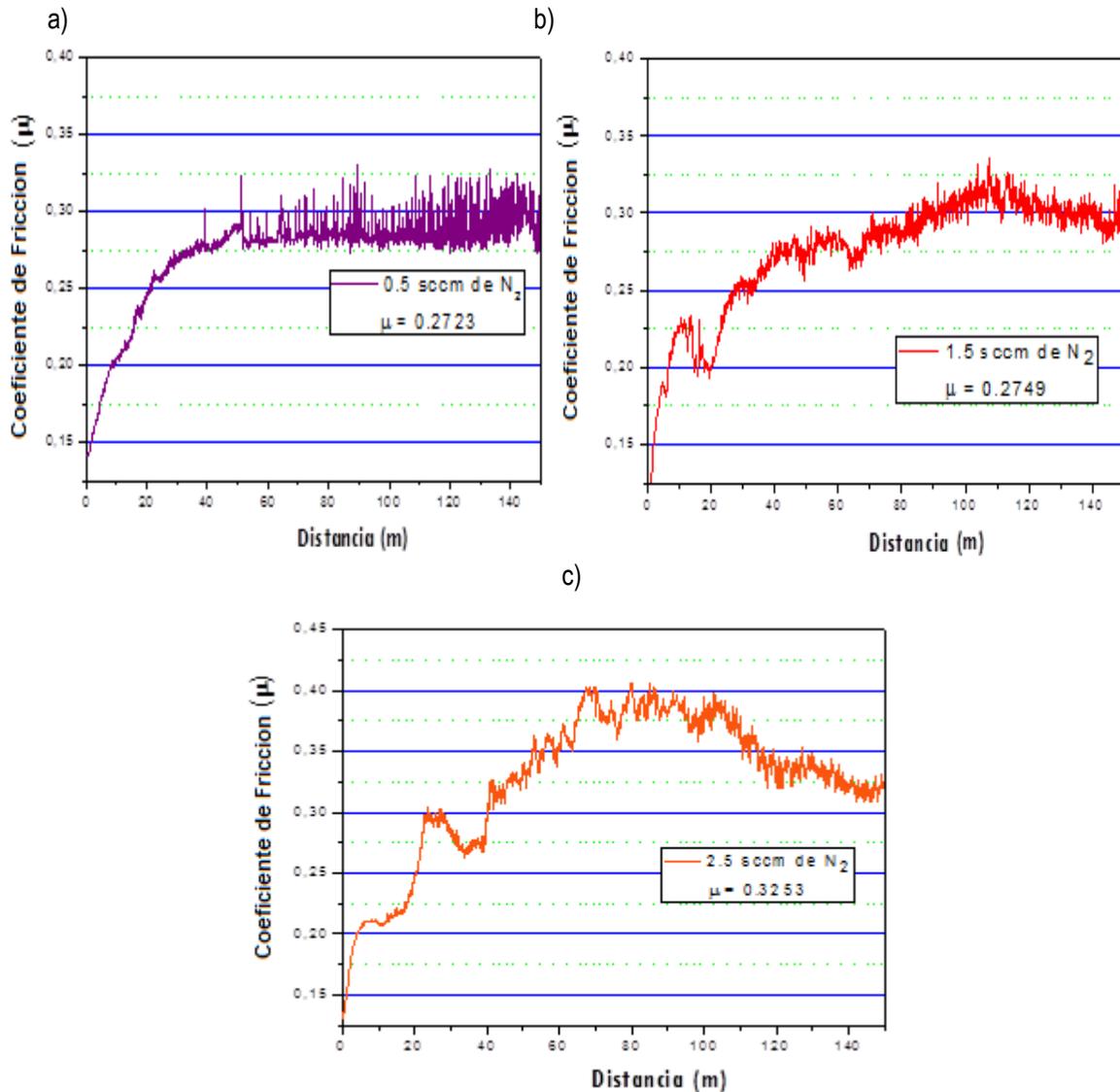


Figura 4.4.5. Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de a) 0.5 sccm b) 1.5sccm y c) 2.5sccm de  $N_2$  y una potencia de 50 W.

En las figuras anteriores, se observa que todas las muestras producen una conjugación de los diferentes mecanismos de fricción. Inicialmente hay un acoplamiento del par tribológico o de régimen transitorio, existe una variación en la que el coeficiente de fricción aumenta. En esta etapa, el coeficiente de fricción cambia principalmente por efectos de asperezas y de erosión de partículas desprendidas de la película que

aparecen como un tercer cuerpo. Como resultado de este acoplamiento, las asperezas superficiales son desgastadas o deformadas. La adherencia también contribuye en esta etapa. Es posible que en el ensayo se genere también otro tipo de componentes adheridos o formados en la superficie tales como: óxidos o contaminantes los cuales podrían también ser desgastados. Éste tipo de contaminantes podría ser detectado a partir de análisis químicos superficiales, pero sería objeto de otros estudios. En la segunda etapa del ensayo o régimen estacionario, las medidas del coeficiente se estabilizan e inician una etapa de deslizamiento en estado estable, en ésta etapa, el número de partículas que entran y salen del surco de desgaste permanece constante generando nuevas asperezas que simultáneamente son desgastadas, el coeficiente por adherencia también contribuye, allí se genera el mayor desgaste de la película [15].

El valor medio de la fricción medida durante este periodo se considera como el coeficiente de rozamiento del par ensayado. En la tabla 4.4.4., se muestran los diferentes valores que adquirieron las muestras o los recubrimientos en función del flujo de nitrógeno aplicado; allí, se puede observar como aumentó el coeficiente de fricción a medida que el flujo de N<sub>2</sub> se hacía mayor.

Tabla 4.4.4. Valor medio de fricción de los recubrimientos en función del flujo de nitrógeno.

<b>FLUJO DE NITROGENO (sccm)</b>	<b>VALOR MEDIO DE FRICCIÓN (μ)</b>
0.5	0.2723
1.5	0.2729
2.5	0.3253

Los valores del coeficiente de fricción de los recubrimientos de TiCN y la curvas características de los mismos, demuestran que el comportamiento tribológico es comparable con los reportados en trabajos previos [16]; destacando que los mejores comportamientos se presentaron para los recubrimientos crecidos con flujos de 0.5 sccm de N<sub>2</sub>.

Para el análisis del coeficiente de desgaste, se debe de tener en cuenta que la clase de desgaste, que sucede principalmente en este tipo de ensayos, es el adhesivo, en donde el material de alguno de los componentes del par tribológico es transferido al otro, en este caso, del recubrimiento a la bola. El material que se desprende, genera pérdida de masa y forma una partícula libre que puede tener dos tipos de comportamiento: (1) sale del recorrido y no interfiere en el ensayo o (2) queda atrapada en el surco y empieza a actuar como tercer cuerpo, convirtiéndose en una partícula abrasiva la cual podrá acelerar el desgaste del sistema [15].

El valor del coeficiente de desgaste medido en este trabajo, se realizó en conjunto con el profilometro, ya que por medio de éste, se midió el área y el volumen de desgaste, producido por la contraprobeta de alúmina en el ensayo pin-on-disc.

Tabla 4.4.5. Valor medio del coeficiente de desgaste en función del flujo de nitrógeno.

<b>FLUJO DE NITROGENO (sccm)</b>	<b>VALOR MEDIO DEL COEFICIENTE DE DESGASTE (mm<sup>3</sup>/Nm)</b>
0.5	3.34 x 10 <sup>-6</sup>
1.5	7.31 x 10 <sup>-6</sup>
2.5	7.50 x 10 <sup>-6</sup>

Como se puede apreciar, al igual que lo sucedido con el coeficiente de fricción, al aumentar el flujo de nitrógeno aumenta el coeficiente de desgaste; lo cual indica que el mejor comportamiento de los recubrimientos aquí producidos, para cualquier aplicación tribológica se presentó para un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub>. De estos valores, también se puede decir que se obtuvieron valores satisfactorios, similares a los reportados por la literatura para otra clase de recubrimientos duros con énfasis tribológico [16].

Igualmente, el análisis anterior demuestra que los recubrimientos compuestos de TiCN elaborados en éste trabajo de investigación, presentan un comportamiento tribológico decreciente en función del flujo de nitrógeno aplicado para su respectiva deposición.

Los resultados del estudio de la microestructura de las capas por difracción de rayos X, demostraron que las orientaciones preferenciales de los recubrimientos duros, tendieron a variar en función de la potencia de ignición aplicada. Una potencia de 50 W, presentó una orientación preferencial notoria para el plano con la energía de superficie más baja, en éste caso, el plano (200). Mientras que una potencia de 80 W, aumentó la intensidad del pico de la orientación (111) y disminuyó el de la orientación (200). De igual forma, una potencia de ignición mayor, ensanchó el pico de la orientación (111).

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS), permitió comprobar que el contenido de nitrógeno alojado en los recubrimientos, varió en función del flujo aplicado y de la potencia de ignición; presentándose así, un mayor porcentaje de nitrógeno para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm. De otro lado, un análisis comparativo, permitió establecer que a mayor potencia de ignición, mayor concentración de nitrógeno.

Las pruebas de nanoindentación dinámica, mostraron que no se puede establecer el tipo de comportamiento que presentan las propiedades mecánicas, tal y como sucedió con el ensayo tribológico. Sin embargo, estas pruebas demostraron que los mejores resultados, tanto de dureza, como de módulo de elasticidad, lo presentaron los recubrimientos de TiCN crecidos con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 80 W. Estos recubrimientos, presentaron valores de 24 GPa de dureza.

El estudio de las propiedades tribológicas realizado por medio del ensayo pin-on-disc, confirmaron que los recubrimientos de TiCN aquí producidos, presentaron valores de coeficiente de fricción y de desgaste bajos, similares a los reportados en la literatura. Un análisis detallado de los valores obtenidos en el ensayo tribológico, permitió establecer que dichas propiedades, varían en forma creciente en función del flujo de nitrógeno aplicado. Estableciendo que las mejores propiedades, se presentaron para el recubrimiento crecido con un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub>, el cual presentó un valor de coeficiente de fricción de 0.2723 y un valor de  $3.34 \times 10^{-12}$  m<sup>3</sup>/Nm para el coeficiente de desgaste.

Un análisis comparativo entre un recubrimiento de TiC y un recubrimiento de TiCN depositados con los mismos parámetros de crecimiento, demostró que la inserción de nitrógeno para formar un recubrimiento ternario, favoreció notablemente la dureza, incrementado éste valor en casi 7 GPa en comparación al recubrimiento base de TiC.

#### 4.4.2 Referencias

- [1] P.Eh. Hovsepian, A.P. Ehasarian, A. Deeming, C. Schimpf, *Vaccum* 82 (2008) 1312.
- [2] S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, K.W. Cheng, *Surf. Eng.* 21 (2005) 307.
- [3] D. Gorscak, P. Panjan, M. Cekada, L. Curkovic, *Surf. Eng.* 23 (2007) 177.
- [4] J. Gerth, M. Larsson, U. Wiklund, F. Riddar, S. Hogmark, *Wear* 266 (2009) 444.
- [5] O. Knotek, F. Loffler, G. Kramer, *Surf. Coat. Technol.* 61 (1993) 320.
- [6] Y.Y. Guu, J.F. Lin, *Wear* 210 (1997) 245.
- [7] J.H. Hsieh, A.L.K. Tan, X.T. Zeng, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4094.
- [8] G. Baravian, G. Sultan, E. Damond, H. Detour, *Surf. Coat. Technol.* 76/77 (1995) 687.

- [9] E. Gergmann, H. Kaufmann, R. Schmid, J. Vogel, Surf. Coat. Technol. 42 (1990) 237.
- [10] C. Rincón, "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral, UNIVERSIDAD DEL VALLE, 2003.
- [11] M. Guemaz, et al. ", Surface and Coatings Technology 80, 1996.
- [12] F. Yin, et al , Journal of Allows and Compounds, 470, 2009.
- [13] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración Manizales, 2003.
- [14] M. Arroyave. "Nanocaracterización Estructural y Mecánica de Recubrimientos Duros de TiN y ZrN Producidos por Descarga de Arco Pulsado ".Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2004.
- [15] A. Urrutia. "Fabricación y Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (Vn) Crecidas por Magnetron Sputtering Rf para su Aplicación como Recubrimientos Duros". Trabajo de grado programa de ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007.
- [16] J. Guillermany, S. Vizcaino, N. Espallargas "Evolución del Comportamiento al Desgaste de Capas de TiCN de Ultrabajo Coeficiente de Fricción Obtenidas por PVD". Artuculo, Universitat de Barcelona, 2006.

## 4.5 Criterios de Decisión para Selección de Recubrimientos

Entre las secciones 4.1-4.4 se presentaron los resultados de estudios estructurales, propiedades mecánicas y tribológicas de nitruro de zirconio, nitruro de cromo, nitruro de titanio aluminio, carbonitruro de titanio y bisulfuro de tungsteno. Respecto al nitruro de titanio no se incluyó en esta sección ya que era un material en el cual se tenían bien establecidos los parámetros para depositarlo. En esta sección se discutirán como se seleccionó cada muestra de cada material, ese fue el motivo por el cual se incluyeron los resultados de los materiales depositados a diferentes parámetros ya que parte del trabajo de la tesis era identificar parámetros de decisión para selección de materiales en forma de película delgada para aplicaciones tribológicas, para dicho fin se expondrán tres criterios como lo son estructura cristalina, propiedades mecánicas y propiedades tribológicas.

### 4.5.1 Discusión de Criterios de Selección

La estructura cristalina representa la forma en que se ordenan los átomos en los materiales, la cual depende de la energía del sistema y naturaleza de los átomos. Desde el punto de vista tribológico existen dos formas en las que este factor influye desde el punto de vista del factor de empaquetamiento que origina mayor resistencia mecánica, ya que si un material es más denso el movimiento y propagación de grietas y dislocaciones requiere de mayor energía. Generalmente este factor se relaciona con la dureza y el módulo de Young debido a que estas propiedades en recubrimientos miden la resistencia a la penetración de un material con una punta que generalmente es de diamante, tal que si el material tiene una alta densidad de empaquetamiento y alta fuerza de enlace, opondrá mayor resistencia porque causar deformación elástica y plástica en el material requiere de mayor fuerza originando un mayor valor de dureza y módulo de elasticidad. Las propiedades mecánicas juegan un papel importante en la tribología de recubrimientos debido a que todos los procesos tribológicos involucran un esfuerzo mecánico entre las superficies en contacto así que si la superficie ofrece mayores propiedades mecánicas probablemente resista más al desgaste. Un factor importante estudiado que proviene de la dureza y del módulo de elasticidad es la resistencia a la deformación plástica que se define como  $H^2/E^3$  que de forma indirecta representa la resistencia al esfuerzo cortante del material lo cual es importante para contactos que involucren

deslizamiento, ya que en estos casos este esfuerzo, generando resistencia al movimiento y fractura en mecanismos adhesivos o por contacto entre rugosidades de diferentes superficies.

El otro punto de vista donde influye la estructura cristalina desde el punto de vista de estabilidad termodinámica, ya que en el contacto entre dos superficies hay involucradas diferentes fuentes de energía que pueden contribuir a degenerar la estructura o a que esta reaccione con el medio o con la otra superficie en contacto. Estas fuentes de energía generalmente son energía por deformación entre superficies, energía térmica por fricción y proveniente del ambiente. El cambio estructural o químico en el contacto tiene grandes repercusiones en las propiedades tribológicas que puede ser positivo o negativo dependiendo de los materiales, ambiente involucrados y de la dinámica de la transformación.

Hay otros factores que generalmente se tienen en cuenta en la tribología de recubrimiento tales como la rugosidad, la adherencia, espesor y partículas de desgaste formadas. La influencia de los primeros tres es generalmente algo condicional que depende en gran medida de la técnica, parámetros de procesamiento y tipo de sustrato.

La rugosidad es un factor importante desde el punto de vista del acabado final de la superficie tal que para aplicaciones anti-desgaste se prefiere una baja rugosidad y generalmente se toma como un parámetro de calidad. Las razones para esto se deben a que una alta rugosidad produce que haya una mayor cantidad de puntos donde la presión de contacto es elevada produciendo mayores esfuerzos en la superficie que contribuyan al deterioro del mismo y si la rugosidad es muy baja las superficies se adhieren provocando que aumente la fricción y aumentando la probabilidad de que se presente un desgaste adhesivo. En los recubrimientos este concepto se puede extender un poco más pensando en que los espesores para este tipo de aplicaciones están entre los 1-10 $\mu$ m, lo cual hace que si se tiene una alta rugosidad se puede provocar la penetración del recubrimiento o una mayor fatiga del recubrimiento debido a que la presión es muy alta y alcanza a causar deformación en el sustrato.

La adhesión es un parámetro que evalúa de manera cuantitativa o cualitativa que tanto el recubrimiento puede acompañar al sustrato sin que se produzcan agrietamientos y/o fractura al ser sometidos a un esfuerzo con un indentador Rockwell C, una aplicando un esfuerzo cortante llamada prueba de scratch o rayado (cuantitativa-cualitativa) y otra prueba en la cual se usa el mismo indentador pero se aplica un esfuerzo de compresión (cualitativa). Aunque estas medidas son útiles presentan problemas o resultados que no reflejan ciertamente la realidad como por ejemplo en el caso de un recubrimiento grueso el esfuerzo aplicado será soportado todo por el recubrimiento dando no una medida de adhesión sino una medida de soporte de carga. Otro caso es el de los recubrimientos con baja resistencia al corte como los lubricantes sólidos estos soportan la carga por el deslizamiento de planos así que darán un alto valor en la prueba así no tengan la mejor adhesión. Pero estas son las mediciones que se tienen a disposición en el mercado actualmente y son muy útiles para control de calidad y para hacer comparación en el campo de la investigación.

La función del espesor se puede resumir fácilmente debe ser tal que debe garantizar el soporte de carga aplicada en la aplicación tal que el sustrato no sea deformado evitando así la fatiga y disminuyendo el área de contacto, para aplicaciones industriales se usan recubrimientos más gruesos ya que además de garantizar lo anterior se requiere prolongar la vida útil de la pieza recubierta.

Por último las partículas de desgaste o debris, estas son partículas desprendidas producto del contacto, que son una mezcla de las superficies en contacto y/o el ambiente, aunque cabe aclarar que se puede presentar la interacción desde uno solo de estos factores hasta los tres. El efecto de que estos pueden producir se puede ver desde el punto de vista de propiedades mecánicas, cohesión entre ellas y con las superficies en contacto y su geometría. Si estas partículas son más duras que las superficies involucradas provocarán un

aumento del desgaste. La cohesión entre ellas si estas presentan una alta cohesión puede formar una película sobre la superficie expuesta a desgaste que contribuya a cumpliendo una función protectora y por último la geometría puede contribuir a cambiar el comportamiento tribológico en gran medida por ejemplo dos casos extremos son la formación de partículas angulares las cuales aumentan la remoción y fatiga sobre la superficie mientras que la formación de partículas en forma de rodillos contribuye a soportar la carga disminuyendo la fricción y el desgaste en la superficie. Cabe aclarar que el entendimiento de la dinámica de formación y comportamiento de estas partículas de desgaste muy complejo debido a que depende factores mecánicos y químicos de sistemas en contacto que están movimiento y que involucran altas temperaturas de contacto.

#### 4.5.2 Resumen de Propiedades de los Recubrimientos

En esta sección se presentan los resultados de la resistencia a la deformación plástica, rugosidad, carga crítica de la prueba de rayado y propiedades tribológicas de todas las muestras depositados a diferentes condiciones. En la tabla 4.5.1 se resaltan los valores más altos para cada material y se puede observar claramente que ninguno de las muestras presenta los mejores resultados en todas las características, debido a esto se hizo un análisis estadístico que permita escoger la muestra que tenga el mejor balance entre todas las características teniendo en cuenta que algunas variables tienen más importancia. El proceso aplicado consistió en calcular el promedio de cada columna y restarlo al valor del material con el fin de conocer la desviación de cada propiedad del material con el promedio, posterior a esto se normalizo cada una de las propiedades, se multiplicaron por un factor equivalente de la propiedad que se designó de la siguiente forma, Resistencia a la Deformación Plástica (20%), Rugosidad (15%), Carga Crítica (15%), Coeficiente de fricción

Tabla 4.5.1. Resumen de Propiedades de los Recubrimientos usados.

<b>ZrN</b>					
Flujo N <sub>2</sub> /De polarización	Resistencia a la Deformación Plástica [H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> ]	Rugosidad [nm]	Carga Crítica [N]	Coeficiente de Fricción	Coeficiente de Desgaste [mm <sup>3</sup> /N.m] X10 <sup>-6</sup>
0.10-100	0.1577	<b>10</b>	28	0.6071	24.88
0.15-100	0.2095	12	24	0.6445	<b>8.12</b>
0.25-100	0.0589	14	21	0.9898	82.91
0.10-150	0.2245	18	29	<b>0.5834</b>	15.96
0.10-200	0.2802	22	<b>55</b>	0.7152	25.81
<b>CrN</b>					
Presión [mtorr]		Rugosidad [nm]	Carga Crítica [N]	Coeficiente de Fricción	Coeficiente de Desgaste [mm <sup>3</sup> /N.m]X10 <sup>-6</sup>
3	0.0857	<b>5</b>	<b>16</b>	<b>0.6589</b>	<b>9.0921</b>
30	0.1465	9	8	0.8522	292.789
<b>TiAlN</b>					
Temperatura		Rugosidad [nm]	Carga Crítica [N]	Coeficiente de Fricción	Coeficiente de Desgaste [mm <sup>3</sup> /N.m]X10 <sup>-6</sup>
50°C	0.1094	43	34	0.8933	17.50
150°C	0.0602	32	37	0.9288	<b>5.32</b>
200°C	0.0898	<b>26</b>	<b>39</b>	<b>0.7992</b>	15.87

TiCN					
Flujo N <sub>2</sub> /Potencia		Rugosidad [nm]	Carga Crítica [N]	Coefficiente de Fricción	Coefficiente de Desgaste [mm <sup>3</sup> /N.m] X10 <sup>-6</sup>
0.5/50	0.1079	25	<b>35</b>	<b>0.2723</b>	<b>3.34</b>
1.5/50	0.0751	23	31	0.2729	7.31
2.5/50	<b>0.1109</b>	<b>21</b>	27	0.3253	7.50

(25%) y Coeficiente de Desgaste (25%), un diagrama del proceso aplicado es mostrado en la figura 4.5.1. Para el análisis se tuvo en cuenta que los comportamientos positivos son alta resistencia a la deformación plástica, baja rugosidad, alta carga crítica, bajo coeficiente de fricción y desgaste.

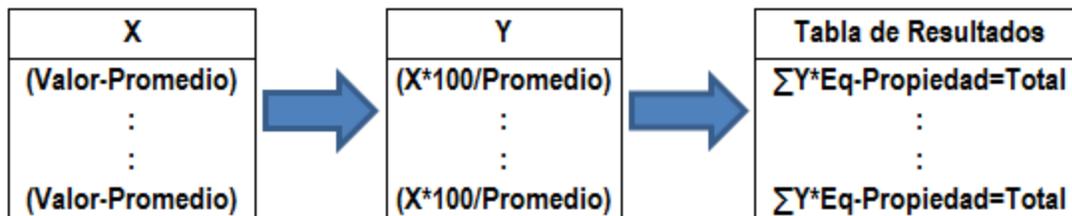


Figura 4.5.1. Diagrama de proceso para selección de muestras.

Tabla 4.5.2. Resultado de proceso estadístico para selección de muestras.

ZrN						
Muestra	Resistencia a la Deformación Plástica	Rugosidad	Carga Crítica	Coefficiente de Fricción	Coefficiente de Desgaste	Total
0.10-100	-3.0537	5.1316	-1.6242	3.5629	5.2765	9.2930
0.15-100	2.5064	3.1579	-3.5350	2.2422	-18.5629	-14.1914
0.25-100	-13.6726	1.1842	-4.9682	-9.9506	40.7265	<b>13.3193</b>
0.10-150	4.1159	-2.7632	-1.1465	4.3997	-12.3478	-7.7419
0.10-200	10.1041	-6.7105	11.2739	-0.2542	-4.5393	9.8740
CrN						
30mtorr	-5.2337	4.2857	5.0000	3.1980	23.4941	<b>30.7441</b>
3mtorr	5.2337	-4.2857	-5.0000	-3.1980	-23.4941	-30.7441
TiAIN						
50°C	5.3054	-4.1584	-1.0909	-0.5589	-8.9235	-9.4263
150°C	-6.0673	0.7426	0.1364	-1.5746	14.6873	<b>7.9243</b>
-200°C	0.7619	3.4158	0.9545	2.1335	-5.7638	1.5020
TiCN						
0.5sccm	2.2983	-11.1386	14.3182	0.5112	5.2533	11.2423
1.5sccm	-5.2858	-10.2475	12.6818	0.4940	-2.4425	-4.8000
2.5sccm	2.9875	-9.3564	11.0455	-1.0052	-2.8108	0.8605

Los valores asignados a cada propiedad del material fueron seleccionados teniendo en cuenta la importancia de cada factor en las propiedades en aplicaciones industriales. El mayor peso se le dio al coeficiente de fricción y desgaste por dos razones debido a que las propiedades tribológicas son el centro de este estudio y porque desde el punto de vista industrial la fricción representa ahorro o energía y el desgaste representa la vida útil del material. La resistencia a la deformación plástica recibió un peso medio del 20% debido a que representa la capacidad del material de resistir un esfuerzo cortante o penetración. Por último el valor que se le asignó a la rugosidad y carga crítica fue debido a que la primera es un factor importante cuando el valor es muy alto mayor a  $1\mu\text{m}$  pero en este caso todas las rugosidades se encuentran por debajo de 50nm, así que el efecto de la rugosidad se podría notar en las etapas iniciales de la prueba de pin-on-disc. En cuanto a la carga crítica se le asignó un peso bajo debido a que es una característica que generalmente es fácil de aumentar con el uso de tratamientos superficiales como nitruración o con el uso de capas interfacial. Respecto a los resultados de nitruro de titanio y carburo de titanio los resultados no son presentados en estas tablas ya que como se nombró anteriormente ya se habían identificado sus parámetros óptimos de crecimientos.

## **4.6 Análisis de Resultados: Estudio de Propiedades Tribológicas de Recubrimientos Duros.**

En esta sección se presentaran los resultados de difracción de rayos X, nanoindentación, prueba de rayado y prueba de pin-on-disc. Esta última combinada con perfilometría de no contacto, microscopía óptica y espectroscopia Raman. El objetivo de esta sección es comparar los resultados de cada uno de los materiales seleccionados en la sección 4.5 con los mismos equipos y parámetros de prueba. Para que los recubrimientos sean comparables entre sí se usó un espesor promedio de  $600 \pm 50\text{nm}$  y todos se depositaron en el mismo sustrato.

### **4.6.1. Difracción de Rayos X**

Los nitruros, carburos y los carbonitruros usados como recubrimientos duros suelen tener estructura cúbica y/o hexagonal según el porcentaje atómico de cada elemento, generalmente el metal está en exceso comparado con el nitrógeno o carbono el compuesto toma una estructura hexagonal y para la relación 1:1 se presenta la fase cúbica. La estructura cúbica se prefiere debido a que ofrece una mayor densidad de empaquetamiento, lo cual se traduce en mejores propiedades mecánicas, estabilidad química y física. Este tipo de estructura pertenece a un arreglo FCC caracterizado bajo el grupo puntual  $Fm\bar{3}m$ , en la figura 4.6.1 se muestra esta estructura para el caso del ZrN, el TiN, CrN, TiC, TiAlN y TiCN tienen la misma configuración solo se cambia la posición del Zr por otro metal de transición o el nitrógeno por carbono [1, 2, 3, 4].

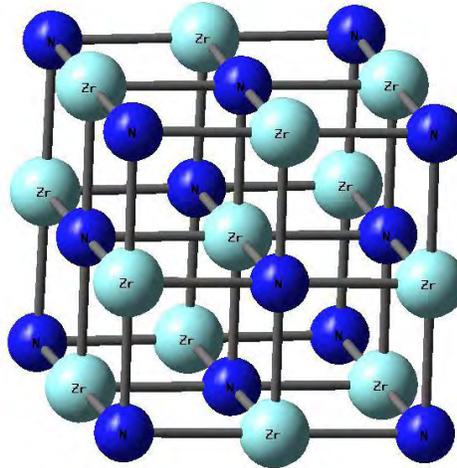


Figura 4.6.1 Estructura cristalina típica de los nitruros y carburos de metales de transición.

En la figura 4.6.2 se observa el espectro de difracción de rayos X del nitruro de zirconio, titanio y cromo, en estos materiales presentan difracción en las orientaciones (111), (200), (220) y (311). Para el nitruro de circonio se observa la difracción en los ángulos  $33.6^\circ$ ,  $39.5^\circ$ ,  $56^\circ$  y  $67.5^\circ$  correspondiente a las direcciones a las direcciones nombradas anteriormente, también se presenta la dirección (2021) de la estructura hexagonal del zirconio metálico, esta se presenta debido a que esta capa fue depositada con el fin de mejorar la adhesión al sustrato. La difracción de rayos X permite ver que el recubrimiento presento dos orientaciones preferencial que son la (111) y la (200), las cuales son energéticamente más probables debido a la distribución de cargas y energía de la estructura [5]. Estas orientaciones también han sido observadas en otras investigaciones mostrando tener las mejores propiedades [1]. En el espectro del CrN se observa que la orientación (200) presenta una mayor intensidad que la (111), una posible causa de esto es el alto voltaje de polarización usado ( $-300V$ ), el cual además de densificar la estructura puede originar crecimiento preferencial aunque cabe aclarar que la altura de pico está influenciada por el solapamiento con el pico del sustrato.

El espectro de difracción de nitruro de titanio se presentan las mismas orientaciones que el ZrN y el CrN, para este material no se tiene una orientación preferencial. También se puede observar al lado derecho de la orientación (200) un pico adicional, esta señal proviene del óxido de titanio el cual se encuentra en el recubrimiento debido a que la muestra usada en la difracción de rayos x había sido sometida a una prueba de pin-on-disc la cual provoca la formación de este compuesto.

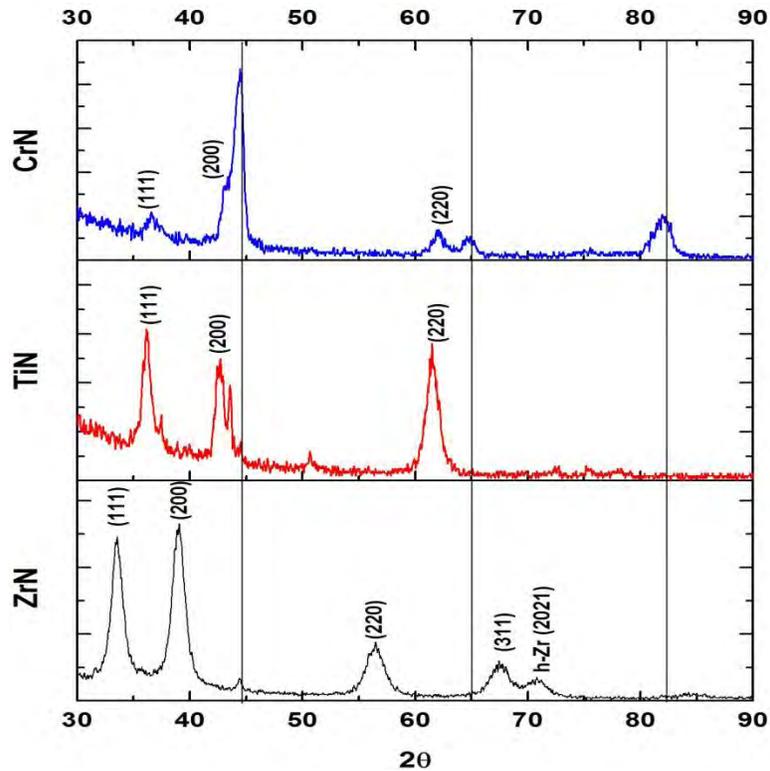


Figura 4.6.2. Espectros de difracción de rayos x de ZrN, TiN y CrN, las líneas negras representan al sustrato.

Comparando entre los tres nitruros se puede evidencia el corrimiento de los picos hacia menores ángulos debido a que el circonio tiene un mayor radio atómico que el titanio y el cromo respectivamente, lo que hace que la distancia interplanar aumente lo cual puede ser visto para las tres orientaciones principales (111), (200) y (220). Por ejemplo la (111) tiene un valor de  $33.519^\circ$  para el nitruro de circonio mientras que para el nitruro de titanio y cromo es de  $36.185^\circ$  y  $36.515^\circ$  respectivamente.

El nitruro de titanio aluminio (figura 4. 6.3) también presento una estructura cubica con una alta orientación en la dirección (220), comparando su espectro con el de TiN para analizar el desplazamiento de los picos por la sustitución de titanio por aluminio, el pico (111) tuvo un corrimiento de  $36.185^\circ$  a  $36.831^\circ$ , (200) de  $42.647^\circ$  a  $44.423^\circ$  y (220) de  $61.496^\circ$  a  $62.297^\circ$ , el corrimiento a ángulos mayores se debe al menor radio atómico del aluminio comparado con el titanio.

En la figura 4.6.4 se compara el espectro del carbonitruro de titanio es comparado con el carburo y el nitruro de titanio, en el TiC y el TiCN se observa las fases cubicas y la presencia de grafito hexagonal, este puede ser proveniente de carbón libre dentro del recubrimiento o por contaminación. Para la dirección (111) presenta un corrimiento entre el TiN y el TiC de  $36.172^\circ$  a  $36.025^\circ$  debido a que el radio atómico del carbono es mayor que el de nitrógeno. Comparando entre los tres materiales la dirección (200) se presenta en  $42.691^\circ$ ,  $41.753^\circ$  y  $42.272^\circ$  para el TiN, TiC y TiCN respectivamente, por la misma razón expuesta anteriormente. El corrimiento de los picos también puede ser influenciado por la presencia de esfuerzos internos los cuales son comunes en recubrimientos y en este caso la presencia de carbón libre puede contribuir a que estos esfuerzos aumenten. De esta sección de difracción de rayos x permitió constatar que todos los materiales obtenidos presentaron la orientación cubica FCC tipo NaCl que era el objetivo para lograr las mejores propiedades.

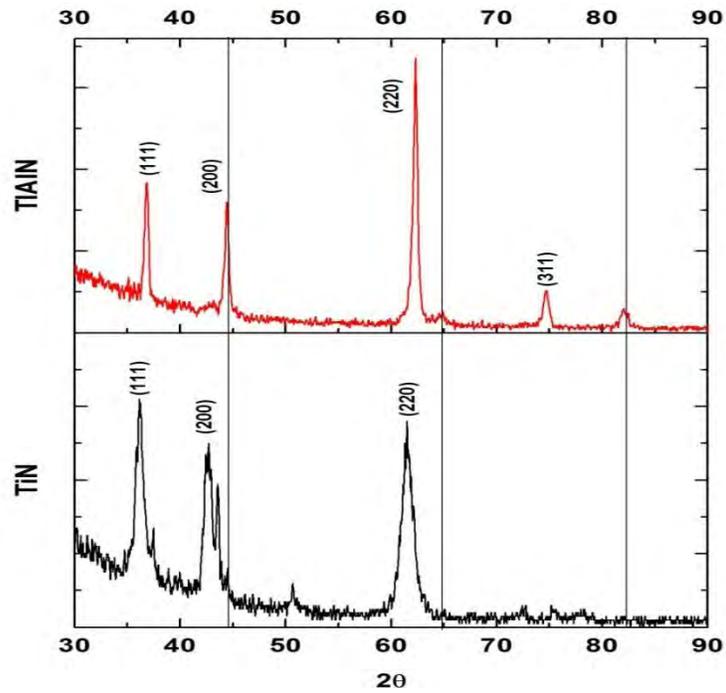


Figura 4.6.3. Espectros de difracción de rayos x de TiAlN y TiN , las líneas negras representan al sustrato.

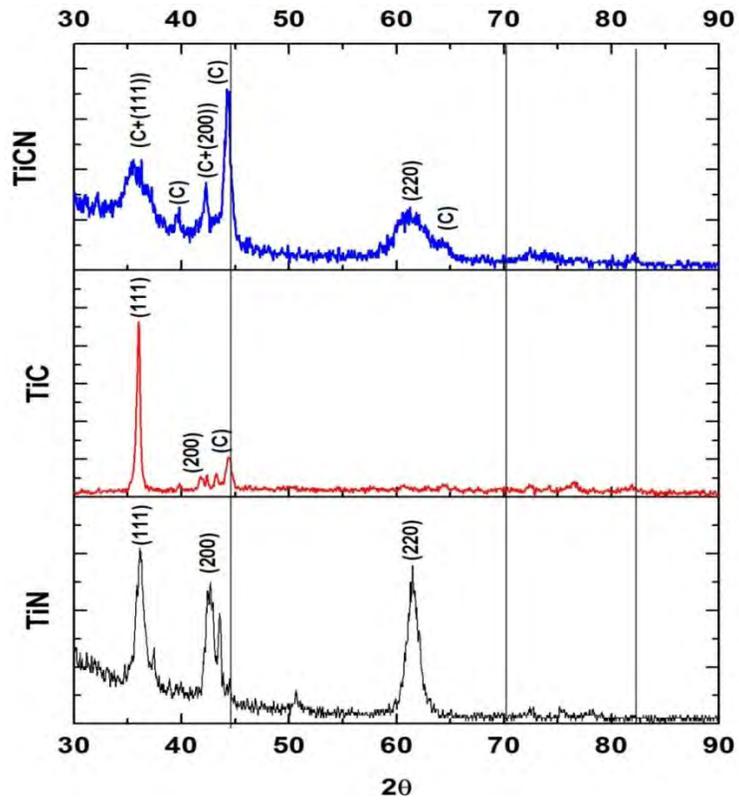


Figura 4.6.4. Espectros de difracción de rayos x de TN, TiC y TiCN, las líneas negras representan al sustrato.

#### 4.6.2. Pruebas de Nanoindentación

En las figuras 4.6.5 y 4.6.6 se presentan la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos evaluados, a pesar de que ambas propiedades se miden en la misma prueba la dureza contiene información del comportamiento elástico y plástico del material mientras que el módulo de elasticidad como su nombre lo indica solo de la parte elástica, lo cual puede ser visto fácilmente, ya que la dureza se calcula con el área de indentación y la máxima carga aplicada, mientras que en el módulo se usa la parte lineal de la curva de descarga.

Los resultados de dureza muestran todas las muestras tuvieron un valor por encima de 17 GPa lo cual es 3 veces mayor que la dureza del sustrato que fue de 5.64 GPa medido por la misma técnica. Analizando entre los materiales se observa que los nitruros presentan una mayor dureza destacándose el nitrato de zirconio lo cual explicarse por su mayor orientación en la dirección (111) y (200) que son las más estables para este tipo de estructura [5], la menor dureza del TiC y el TiCN se debe al carbono libre lo cual contribuye a disminuir la dureza debido a que el carbono es más blando que el carburo o que el carbonitrato [6].

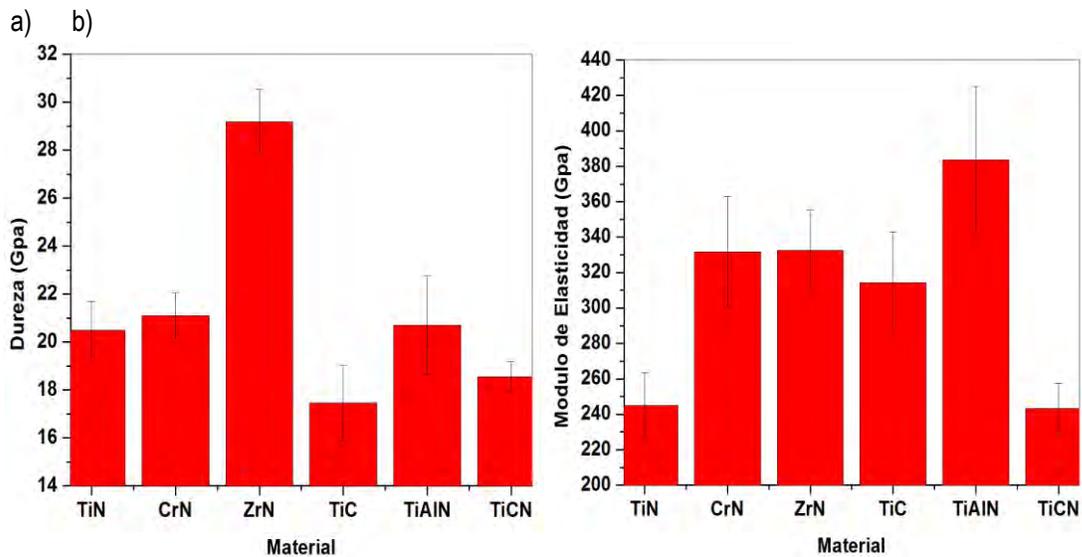


Figura 4.6.5. a) Dureza y b) módulo de elasticidad de los recubrimientos estudiados

En la figura 4.6.5b se presenta el módulo de elasticidad, en este caso el TiN y el TiCN presenta los menores valores cercanos al del acero que es de 242.55 GPa, mientras que el CrN, ZrN y TiC presentan valores que se encuentran en el mismo rango (290-350 GPa) estos valores han sido reportados anteriormente para estos materiales [7,8,9]. El TiAlN presenta el mayor valor de dureza probablemente por la mayor deformación de la red cristalina al remplazar el titanio con átomos de aluminio.

La resistencia a la deformación plástica se calculó usando la dureza y el módulo de elasticidad (figura 4.6.6) el cual es un parámetro muy importante para analizar las propiedades tribológicas de los recubrimientos [9], comparando con el acero 4140 el cual tiene una resistencia de 0.00304 se obtuvo una mejora en todos los casos. El ZrN presentó el mayor valor de resistencia a la deformación plástica debido a que posee un valor de dureza alto y un valor de módulo de elasticidad medio, lo cual le permite al material ser más resistente al desgaste, ya que si los materiales que son muy rígidos pueden sufrir mayor desgaste ya que soportan bien la carga por su dureza y permiten la deformación elástica pero suelen ser frágiles haciendo que la remoción de material aumente.

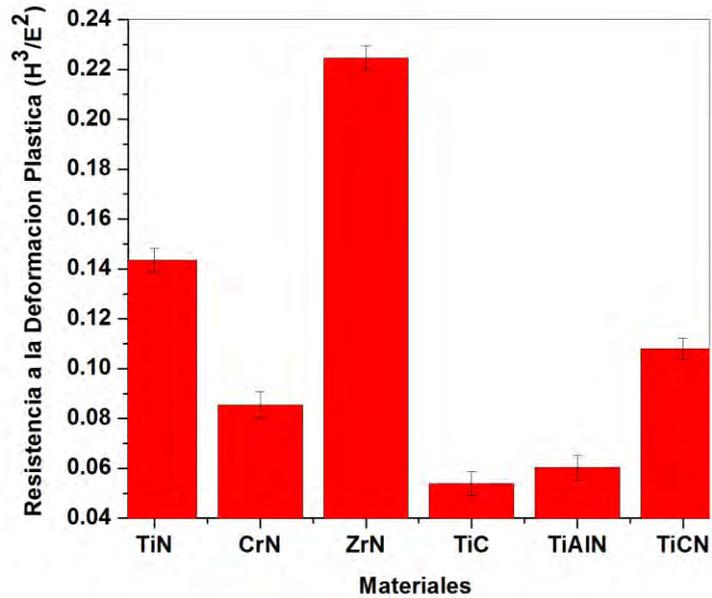


Figura 4.6.6 Resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos estudiados.

#### 4.6.3 Prueba de Rayado

Para caracterizar la adhesión los recubrimientos al sustrato se realizó la prueba de rayado con carga variable con el fin de encontrar la carga normal a la cual los recubrimientos fallan, en este análisis se presentaran las curvas de carga normal vs coeficiente de fricción indicando la carga crítica 1 y 2 donde fallan estos recubrimientos.

En los resultados se puede observar que todos los recubrimientos excepto el nitruro de cromo presentan un valor de carga crítica mayor a 20N, lo cual es un valor alto para recubrimientos que tienen un espesor alrededor de 600nm como es el caso de todos los recubrimientos evaluados, el nitruro de titanio, zirconio y titanio aluminio (figura 4.6.8) muestran un mecanismo de falla similar presentando una deformación plástica inicial mostrando que a bajas cargas el sistema recubrimiento-sustrato puede soportar la carga, posterior a esto aparecen grietas alrededor de la huella las cuales son producidas porque la carga es suficiente para producir deformación en el sustrato alcanzando el límite de cedencia provocando una alta deformación, tal que el recubrimiento se deforma con este sufriendo agrietamiento en los bordes por la diferencia entre las propiedades mecánicas de ambos materiales, posterior a esto ocurre desprendimiento (falla adhesiva) que se refiere al levantamiento del recubrimiento producido por la fuerza de corte aplicada que sobrepasa la fuerza de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato [10].

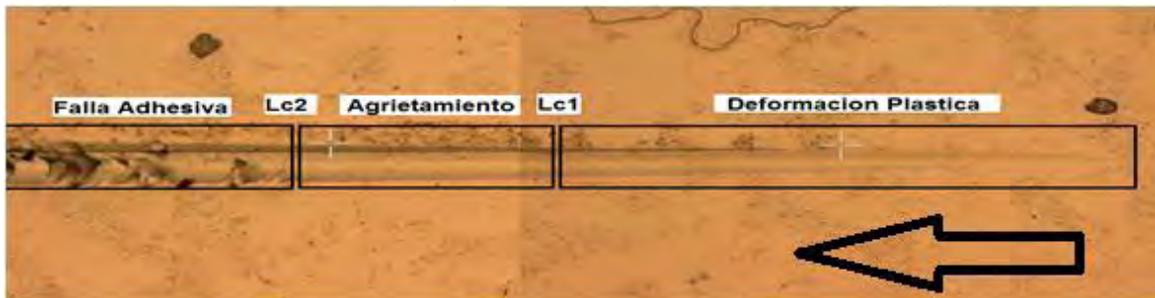


Figura 4. 6.7. Mecanismo de falla en prueba de rayado para los recubrimientos de TiN, ZrN, TiAlN.

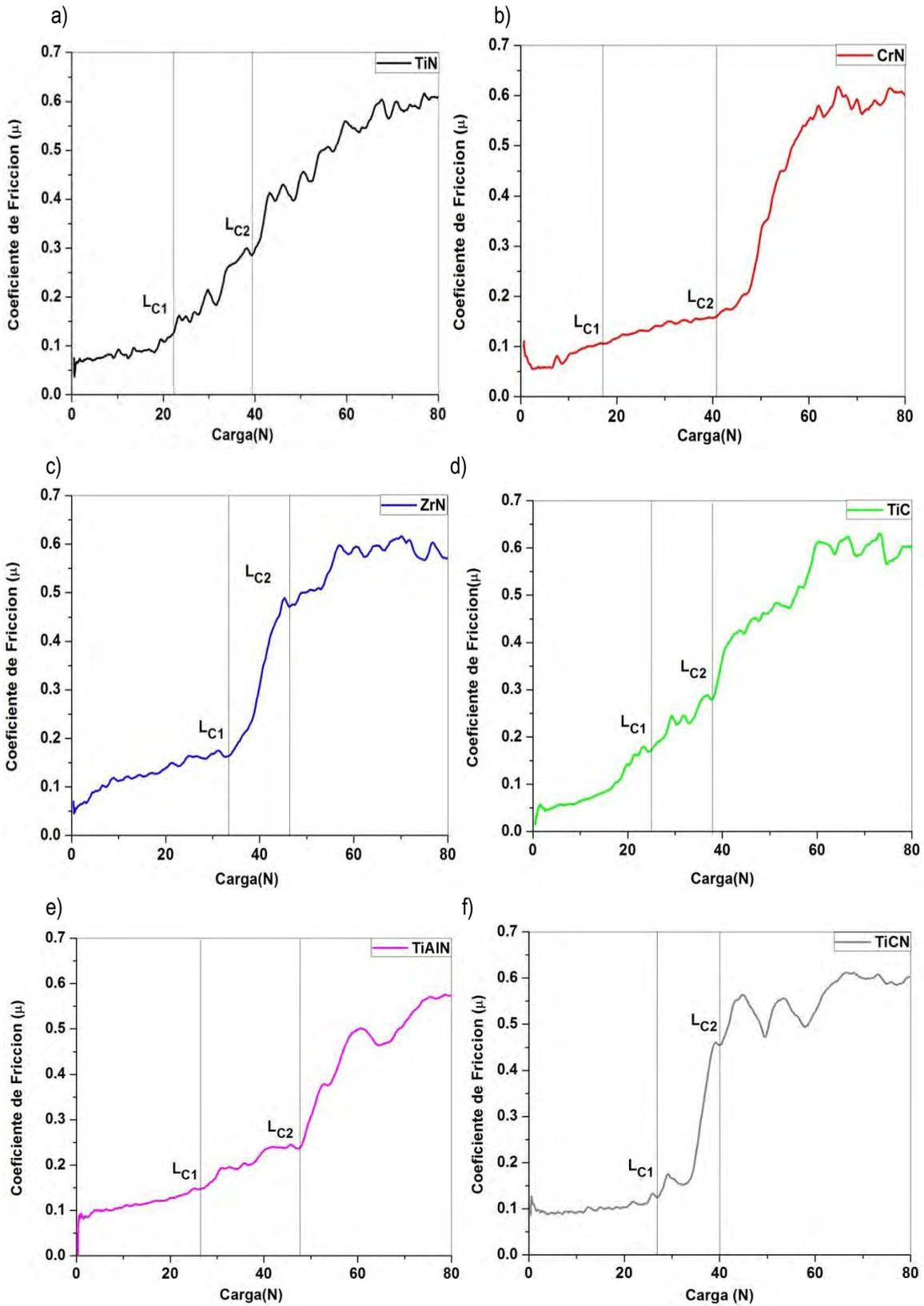


Figura 4.6.8. Resultados de prueba de rayado de a) TiN, b) CrN, c) ZrN, d) TiC, e) TiAlN y f) TiCN.

Para los recubrimientos de TiC, CrN y TiCN se observa un mecanismo de falla igual en las primeras dos etapas mostrando deformación plástica y agrietamiento en los bordes de la huella, pero a diferencia de los otros recubrimientos se observa un agrietamiento y desprendimiento sobre y afuera de la huella, lo cual denota que a altas cargas la adhesión de estos recubrimientos es baja ya que tienen capacidad de carga similares por sus propiedades mecánicas.

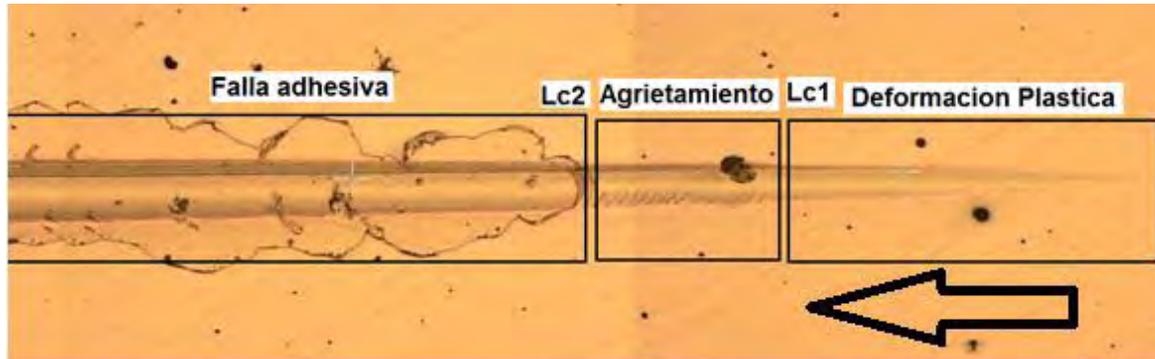


Figura 4.6.9. Mecanismo de falla en prueba de rayado para los recubrimientos de TiC, CrN, TiCN.

#### 4.6.4 Pruebas de Desgaste

En esta sección se presentara los resultados de pin-on-disc y se analizan con el apoyo de los resultados de perfilometría 3D, 2D, micrografía óptica esto desde el punto de vista de morfología de la huella de desgaste y para el análisis tribo-químico se usó espectroscopia Raman con el fin de identificar los compuestos formados por la fricción.

##### 4.6.4.1 Nitruro de Titanio

En la figura 6.10 se observa el resultado de la prueba de pin-on-disc para el nitruro de titanio sobre acero AISI 4140, como se puede observar el sistema muestra una alta inestabilidad durante toda la prueba. En los primeros 2000 ciclos prima el efecto de limpieza de la superficie y remoción de asperezas o rugosidades iniciales, en este periodo el incremento de la fuerza de fricción es principalmente debido a la remoción de las asperezas iniciales aumentando el área de contacto y la formación de las partículas de desgaste originando una superficie pulida y con partículas de desgaste (debris) en los bordes (figura 6.11a), entre 2000-4000 ciclos ocurre la formación de las partículas angulosas lo cual causa el fenómeno de arado sobre la superficie (figura 6.11b) y la fatiga de la superficie mostrando agrietamiento superficial. El primer estado estacionario (0-3500 ciclos) de alto coeficiente de fricción se debe a que las partículas de desgaste soportan la carga distribuyendo los esfuerzos de contacto y cortantes [11], el segundo estado estacionario en el cual disminuye el coeficiente de fricción es debido a la continua formación, aglomeración y remoción de debris tal que se forma una capa inestable producto de la fricción que ofrece poca protección al recubrimiento, esto se confirma al observar el perfil de desgaste 3D (figura 6.12a) y la micrografía óptica (figura 6.11c) donde se evidencia la acumulación de partículas en el centro, por otro lado el perfil 2D muestra que el desgaste alcanza al sustrato parcialmente ya que en los bordes el desgaste sobrepasa el espesor del recubrimientos que es de 600nm. Desde el punto de vista triboquímico el nitruro de titanio tiende a formar una capa gruesa de óxidos ( $Ti_xO_y$ ) u oxinitruros de titanio ( $N_x-Ti-O_y$ ) producto de la oxidación del recubrimiento debido a la temperatura de contacto, la presencia de estos compuestos hace el recubrimiento se desgaste más rápido [12]. En el espectro Raman tomado sobre la huella de desgaste (figura 4.6.13) se analizó la presencia de óxidos de titanio ( $TiO_2-r$  (rutilo),  $TiO_2-a$  (anatasa)), encontrando la presencia de la bandas de rutilo lo cual es típico en este material y a la humedad relativa de prueba (70%), ya que en estas condiciones se favorecen la tribo-oxidación lo que incrementa la energía de desgaste [13]. Acerca del efecto de la tribo-oxidación en el

coeficiente de fricción Liskiewicz [14] encontró que a humedades relativas altas hay una alta adhesión entre la contraparte de alúmina y las partículas de desgaste generando un incremento en el esfuerzo de corte..

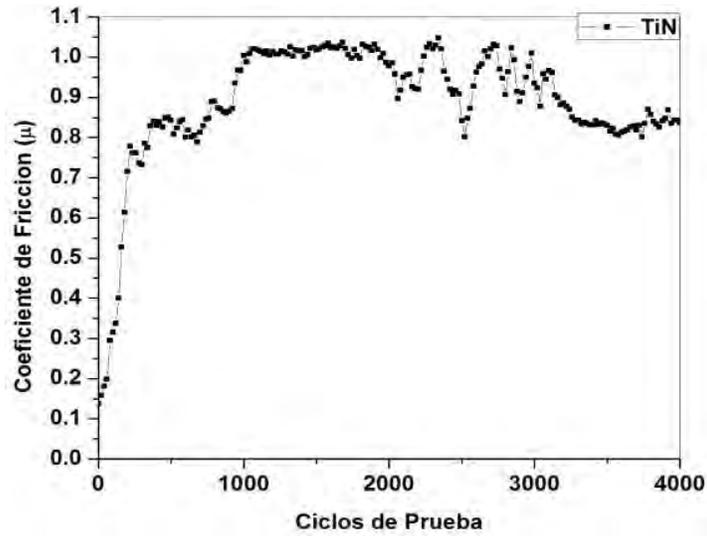


Figura 4. 6.10 Coeficiente de fricción del nitruro de titanio

a) b) c)



Figura 4.6.11. Micrografías ópticas de las huellas de desgaste a)1000 ciclos, b)2000ciclos y c)4000ciclos.

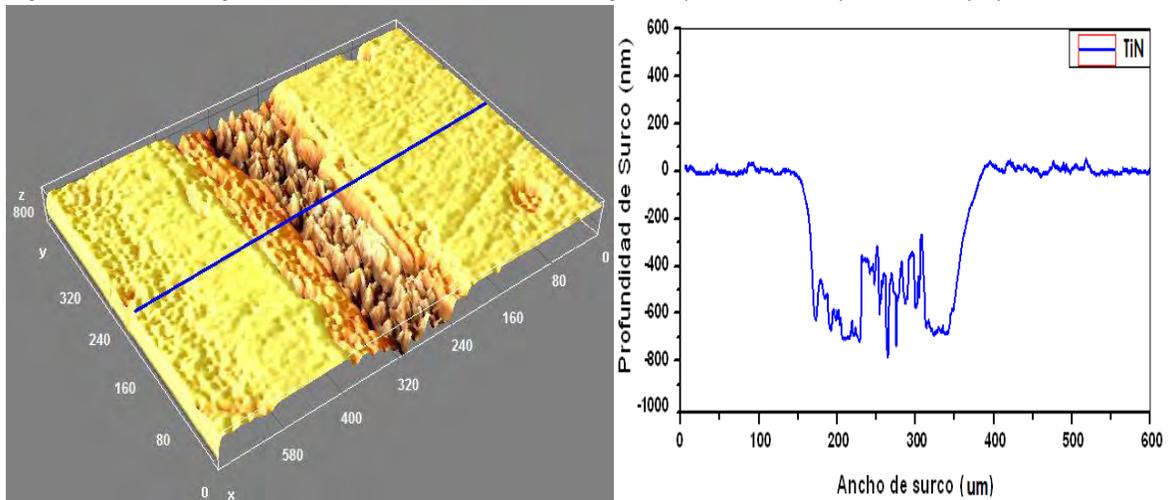


Figura 4.6.12. Perfil de desgaste a) 3d y b) 2d del nitruro de titanio tomado al final de la prueba de pin on disc.

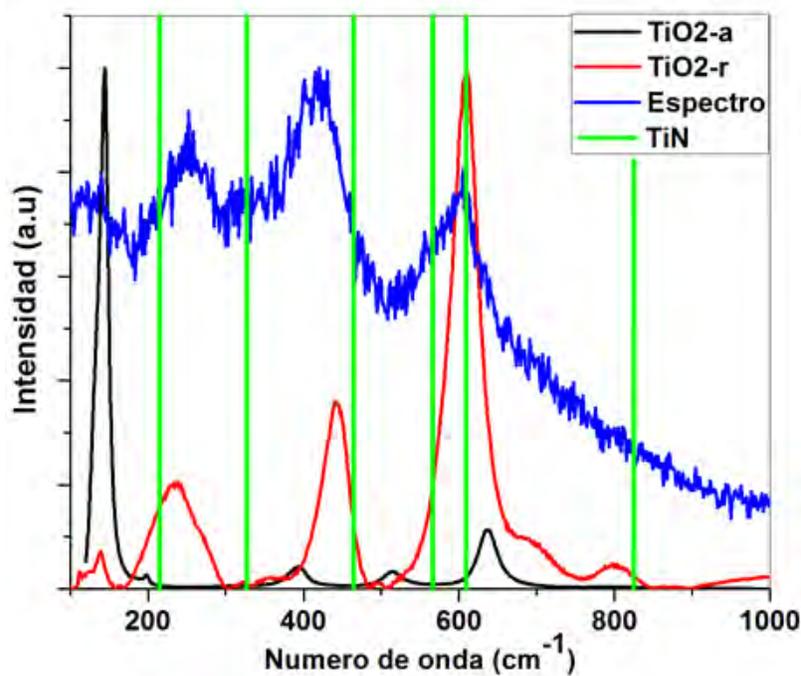


Figura 4.6.13. Espectro Raman tomado sobre la huella del desgaste del TiN al final de la prueba de pin-on-disc la, el espectro azul se refiere al resultado de la superficie de desgaste.

#### 4.6.4.2 Pruebas de Desgaste CrN

En la figura 6.14 se observa el resultado de la prueba de pin-on-disc para el nitruro de cromo, el sistema presenta un comportamiento entre los 800-2300 ciclos por la presencia de debris con apariencia laminar (figura 6.15) el cual se ha encontrado que tiene realmente forma de rodillos o rollos que contribuyen a soportar la carga a manera de rodamientos[15a, 16a], disminuyendo el desgaste y produciendo un bajo coeficiente de fricción, este tipo de debris es característico del desgaste suave [17]. En la perfilometría 3d (6.15b) se invirtieron los colores para mejorar el contraste de la superficie con las partículas de desgaste formadas, encontrado que estas partículas laminares tienen un diámetro alrededor de los 100nm pero tienen diferente tamaño debido a su fragmentación por soportar la carga.

Posterior a la estabilidad del coeficiente de fricción (después de 2300 ciclos) el sistema presenta un incremento abrupto del coeficiente de fricción y nuevamente una estabilización, este cambio se debe a que las láminas o rollos se fracturan cambiando su morfología a una forma más angular, lo cual produce un aumento en la fuerza de fricción por la mayor resistencia al movimiento ya que se presenta el fenómeno de arado incrementando el desgaste del recubrimiento.

En la figura 6.16 se observa la micrografía y el perfil 2D de la huella de desgaste del CrN al final de la prueba, se puede observar la presencia de partículas laminares preferencialmente acumuladas en el borde mientras que las partículas angulares se ubican en el centro incrementando el desgaste teniendo lugar el mecanismo de arado (figura 4.6.16a), esto se confirma en la perfilometría con un desgaste localizado (figura 6.16b), de manera que las partículas de desgaste deforman, remueven material del recubrimiento y salen de la pista de desgaste. En el espectro Raman (figura 4.6.17) obtenido en el desgaste se analiza la presencia del óxido de cromo y el óxido hidratado de cromo, en este caso no se analiza el material base ya que este es material no presenta señal Raman

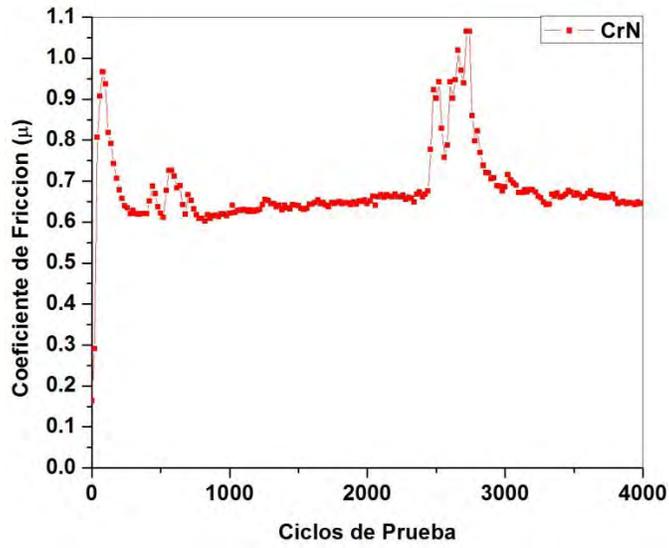


Figura 4.6.14 Coeficiente de fricción del Nitruro de Cromo

a) b)

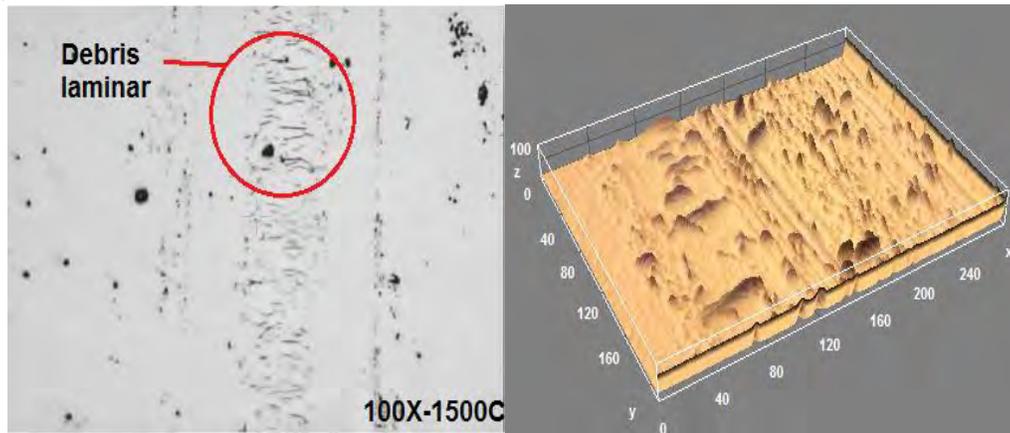


Figura 4.6.15. a) Micrografía óptica y b) perfilometria 3D huellas de desgaste a 2000ciclos

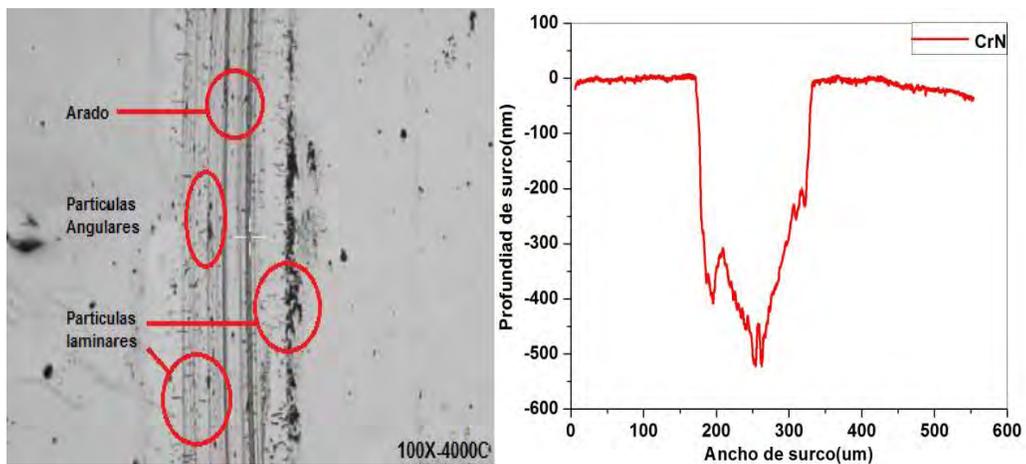


Figura 4.6.16. a) Micrografía óptica y b) perfilometria 2D huellas de desgaste a 4000ciclos

Los resultados permiten establecer la presencia del óxido de cromo ( $550\text{cm}^{-1}$ ) y entre  $640\text{-}740\text{cm}^{-1}$ , lo cual ha sido observado en otras investigaciones usando XPS y microscopia electrónica de barrido [18]. Se observó también un solapamiento del óxido y óxido hidratado lo cual muestra que hubo una oxidación parcial en el proceso de tribo-oxidación esto posiblemente provenga de las partículas laminares, el mismo fenómeno ha sido observado en el TiN [12].

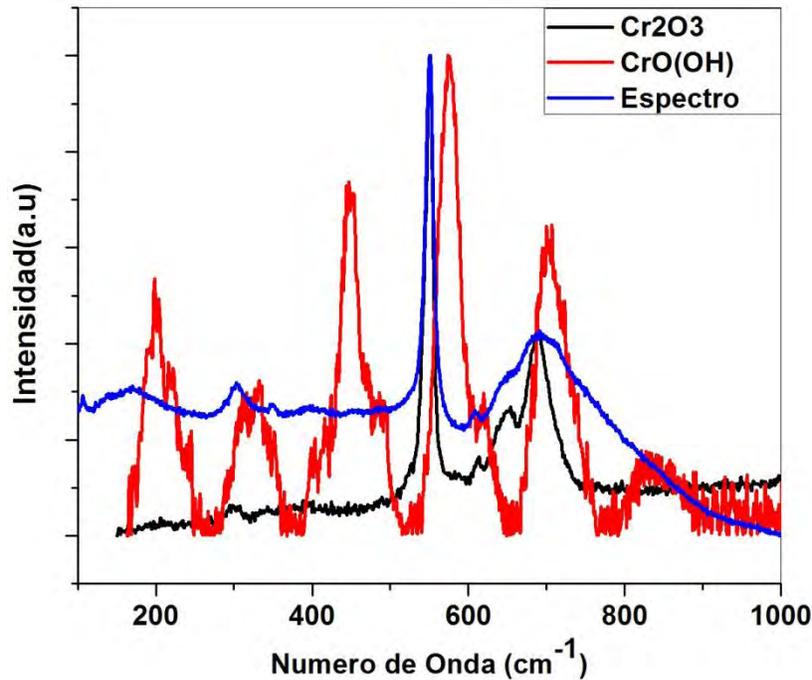


Figura 4.6.17. Espectro Raman tomado sobre la huella del desgaste del CrN al final de la prueba de pin-on-disc

#### 4.6.4.3 Pruebas de Desgaste ZrN

El nitruro de zirconio presentó el menor coeficiente de fricción (figura 6.18) de los nitruros debido a su mayor resistencia a la deformación plástica. En cuanto a los mecanismos de desgaste se observa que en los primeros 800 ciclos se presenta un pulimento de la superficie mostrando un coeficiente de fricción cercano a 0.4, pero que incrementa debido al rompimiento de las mismas y el aumento del área de contacto hasta que logra estabilizarse alrededor de 0.58. El perfil de desgaste (figura 6.19) muestra la superficie de desgaste tomada a los 1000 ciclos donde se observa claramente una superficie pulida con la presencia de algunos surcos de desgaste producto del mecanismo de arado pero que solo alcanzan los 150nm de profundidad. En los 3000 ciclos restantes el coeficiente de fricción es estable presentando un mecanismo de formación de partículas de desgaste y arado de la superficie que progresa lentamente debido a las propiedades mecánicas del recubrimiento. Las micrografías ópticas y el perfil final de desgaste (figura 6.20) tomadas al final de la prueba evidencian el arado y la acumulación de partículas en la superficie lo cual se confirma con la perfilometría. El análisis químico (figura 6.21) se realizó parcialmente ya que solo se comparó con el óxido de zirconio después de  $300\text{cm}^{-1}$ , pero se pudo detectar la presencia de esta fase por las bandas en  $390\text{ cm}^{-1}$  y  $560\text{-}700\text{cm}^{-1}$  lo cual ha sido reportado en otras investigaciones [14] como típicas para la tribo-oxidación del ZrN. Hay otras señales que se observan en el espectro localizadas en  $217\text{ cm}^{-1}$ ,  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $473\text{ cm}^{-1}$ ,

estas señales puede provenir de la superficie esforzada del ZrN que no ha sido oxidada aunque se encuentran muy movidas de las observadas en otras investigaciones [19] donde estas se detectan en 173, 241 y 473 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, en cuanto a la señal en 480 $\text{cm}^{-1}$  probablemente se trate del nitruro de zirconio pero en cuanto a las otras dos puede que se trate de contaminación del ambiente.

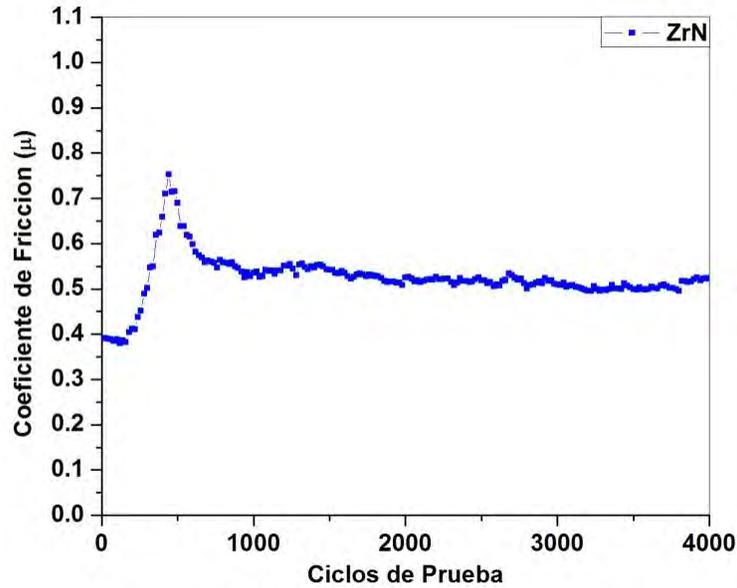


Figura 6.18 Coeficiente de fricción del Nitruro de Zirconio

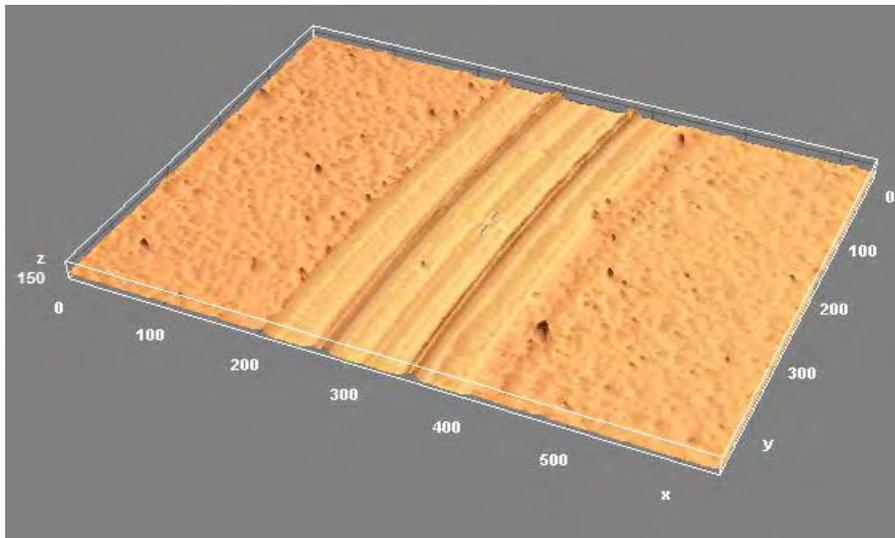


Figura 4.6.19. Perfilometría 3D huellas de desgaste a 1000ciclos para el Zr

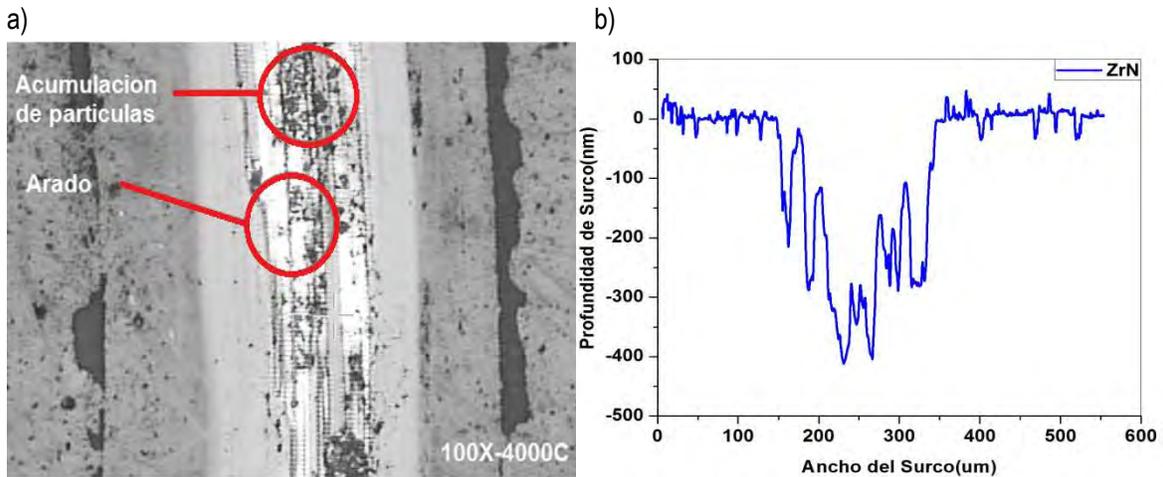


Figura 4.6.20. a) Micrografía óptica y b) Perfilometría 2D huellas de desgaste a 4000 ciclos del nitruro de Zirconio.

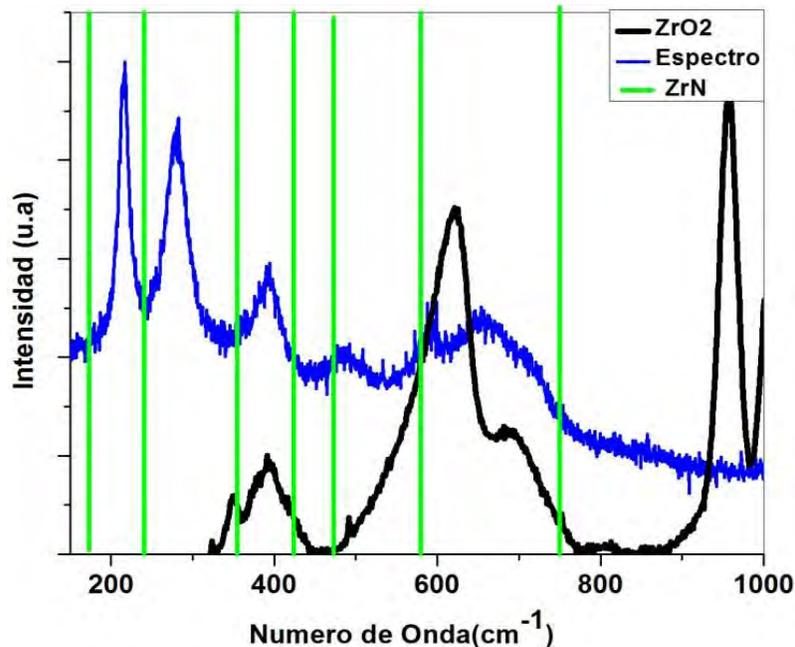


Figura 6.21. Espectro Raman tomado sobre la huella del desgaste del ZrN al final de la prueba de pin-on-disc

#### 4.6.4.4 Pruebas de Desgaste TiC

La prueba de pin-on-disc para el carburo de titanio mostro un coeficiente bajo y estable durante los 4000 ciclos de prueba, en este no se evidencio una transición inicial por la remoción de asperezas como en los casos iniciales, debido a la menor dureza de este material tal que las asperezas son removidas instantáneamente. Este bajo coeficiente de fricción (~0.20) ha sido reportado en otras investigaciones [20] debido a presencia de una capa lubricante rica en carbono y con la presencia de hidrogeno [21], la cual tiene una baja resistencia al corte contribuyendo a la disminución del coeficiente de fricción. Los perfiles de desgaste 3d y 2d tomados a 4000 ciclos (figura 6.23 ) muestran la presencia de dos mecanismos de desgaste que son la formación de la capa lubricante discutida anteriormente y la presencia de partículas abrasivas que provocan arado de la superficie, lo cual se debe a que el titanio forma óxidos los cuales son

duros y provocan remoción del material, a pesar de que ambos efectos coexisten la presencia de la capa lubricante predomina el comportamiento desde el punto de vista de la fricción pero respecto al desgaste las partículas de óxido de titanio producen deformación y remoción local de material, esta combinación de mecanismos también fue observada para TiCN [24] usando mapeo de fases con espectroscopia Raman. El espectro Raman (figura 6.24) se analizó la presencia de anatasa, rutilo, carburo de titanio, grafito y especialmente de este ultimo los picos D(desorden) y G (grafito) que caracterizan el carbón libre en el recubrimiento o en la capa lubricante formada en la huella. En el análisis es claro que hay presencia de rutilo ( $610\text{cm}^{-1}$ ) y anatasa ( $395, 639\text{cm}^{-1}$ ) lo que corrobora lo discutido anteriormente. En cuanto a la presencia de carbón se observa la presencia de una banda débil entre  $780\text{-}860\text{cm}^{-1}$  y finalmente las dos bandas características entre  $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ , la mayor intensidad del pico G sobre el D está directamente relacionado con el tamaño o con el número de dominios  $\text{sp}^2$  [22, 23].

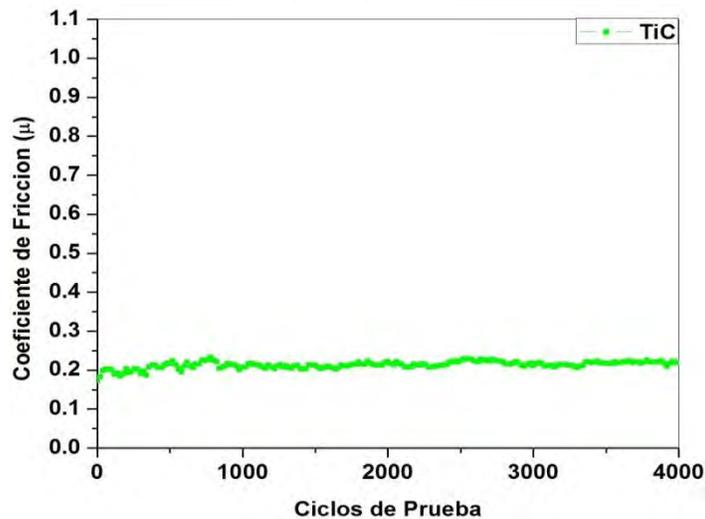


Figura 6.22. Coeficiente de fricción del carburo de Titanio

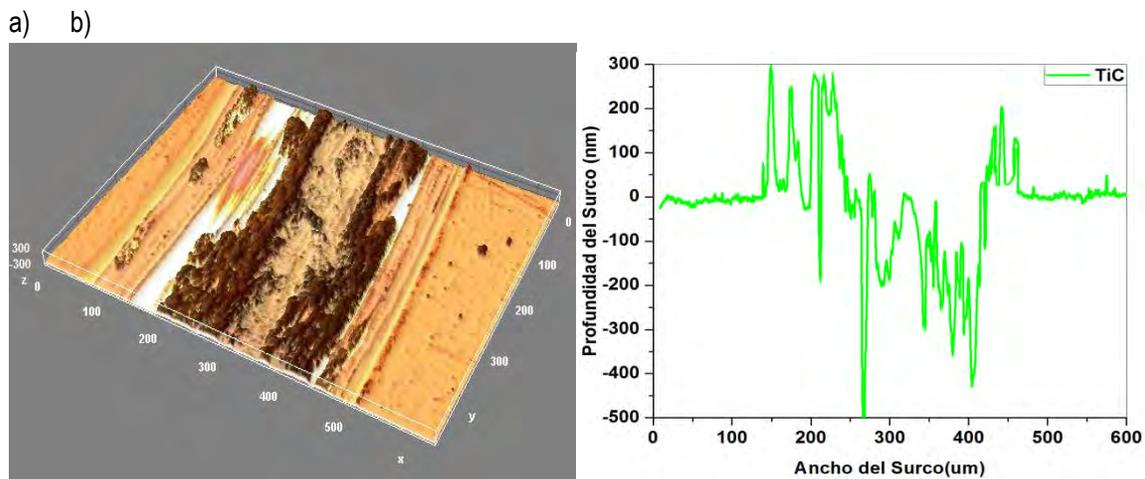


Figura 4.6.23. Perfil de desgaste a) 3D y b) 2D del carburo de titanio tomado 2000 ciclos de la prueba de pin on disc.

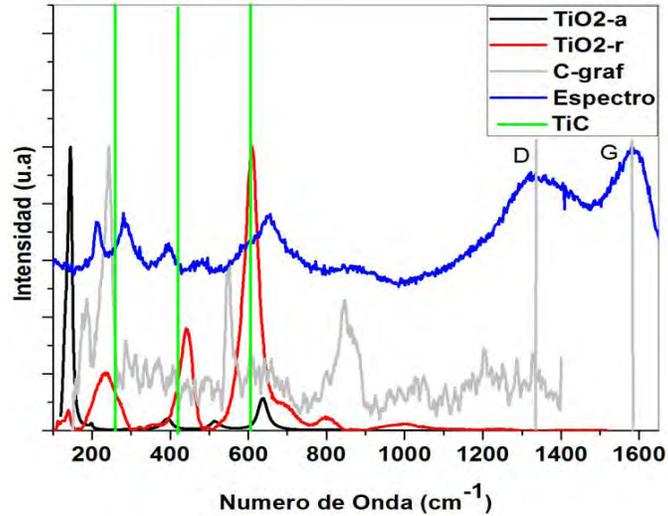


Figura 4.6.24. Espectro Raman tomado sobre la huella del desgaste del TiC al final de la prueba de pin-on-disc

\*El espectro de grafito (C-graf) que se usa para comparar con el espectro de la huella (azul) fue obtenido para el grafito de una mina de dicho material pero solo se estudió hasta 1400 por lo cual se le agrego al análisis los picos D y G que han sido ampliamente estudiados.

#### 4.6.4.5 Pruebas de Desgaste TiAlN

La prueba de desgaste del TiAlN (figura 4.6.25) muestra un periodo de estabilización en los primeros 1000 ciclos producto de la remoción de asperezas de la superficie, la perfilometría (figura 4.6.26) tomada a 1500 ciclos donde se observa una superficie pulida con alguna evidencia de arado pero que supera los 150nm de profundidad. El par tribológico muestra ser estable con un coeficiente de fricción alrededor de 0.75 por la acción de un mecanismo abrasivo con la formación de partículas angulares que deforman y remueven material, manteniendo una dinámica estable. A los 3000 ciclos de prueba se tomó una micrografía óptica (figura 4.6.27a) de la huella de desgaste donde se observa claramente una partícula de forma angular que está deformando la superficie desplazando material por la continua acción de la carga tal que la superficie es sometida a un esfuerzo cortante incrementando el desgaste. El mecanismo de desgaste presentado por este material es similar al observado en el TiN solo que la acumulación de las partículas en el desgaste solo se ocurre en los últimos 1000 ciclos de prueba como lo muestra la figura 4.6.27b.

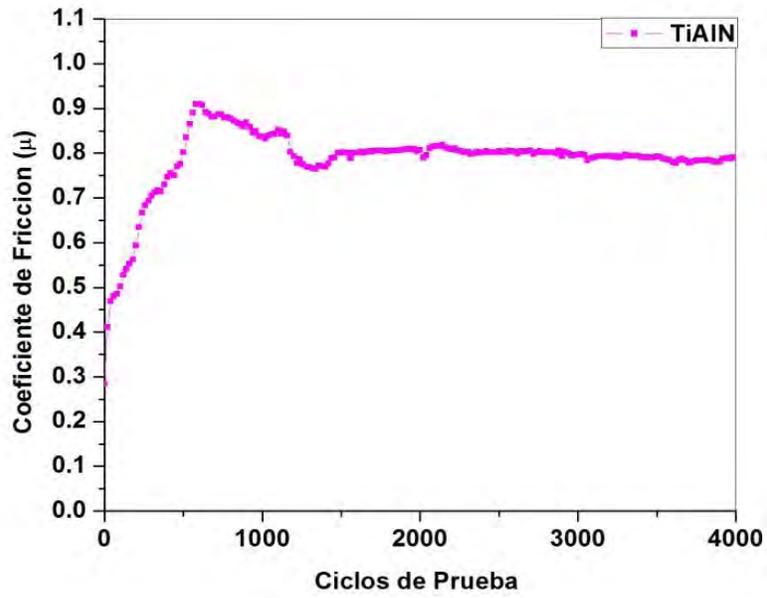


Figura 4.6.25. Coeficiente de fricción del nitruro de Titanio Aluminio

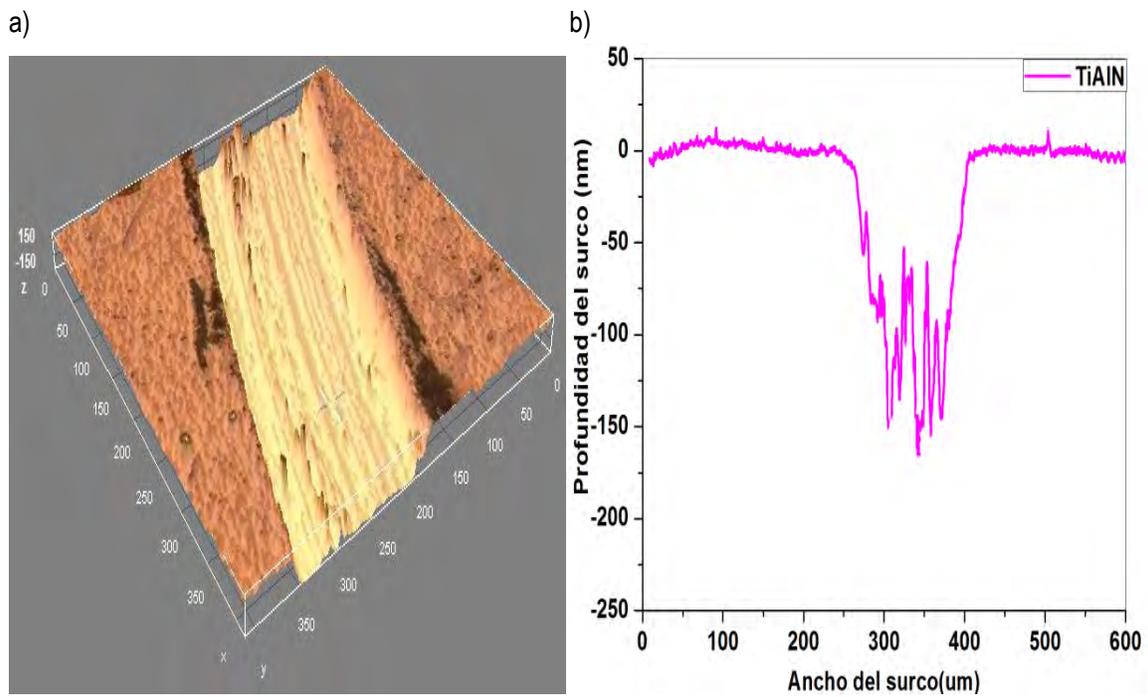


Figura 4.6.26. Perfil de desgaste a) 3d y b) 2d de TiAlN tomado 1500 ciclos de la prueba de pin on disc.

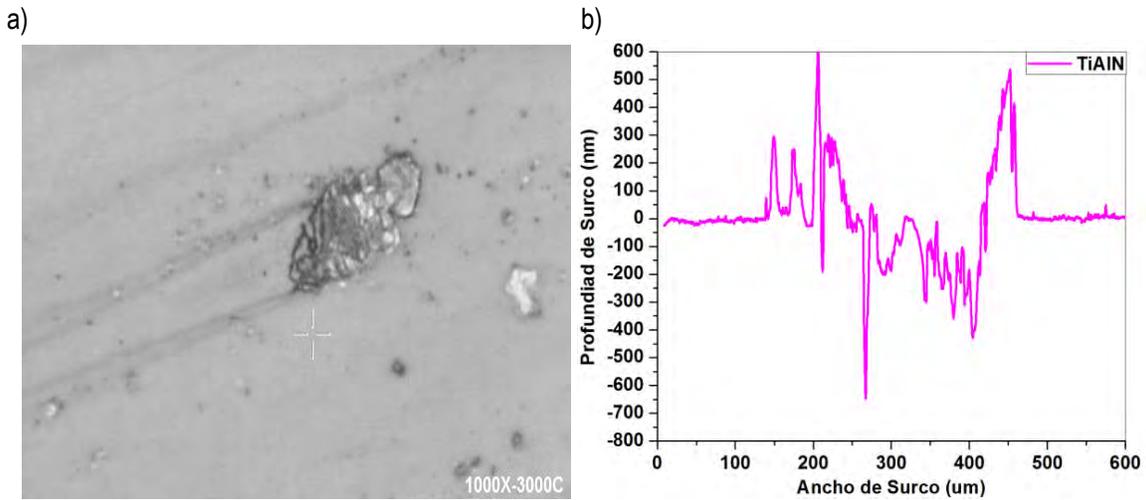


Figura 4.6.27. a) Micrografía óptica tomada a 3000 ciclos y b) perfilometría 2D de TiAlN de la prueba de pin-on-disc al final de la prueba.

El espectro Raman obtenido no muestra una clara definición de las bandas que puede ser causado por el solapamiento de estas señales o por su baja cristalinidad. A pesar de esto se logra identificar la presencia de rutilo  $150\text{-}340\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$ , anatasa en  $390, 638\text{ cm}^{-1}$  y de alúmina en  $643\text{ cm}^{-1}$ , esta combinación de óxidos ha sido identificada anteriormente usando EDS [25, 26] observándose dos zonas, una rica en titanio en la interfase recubrimiento sustrato y otra rica en aluminio en la zona de contacto.

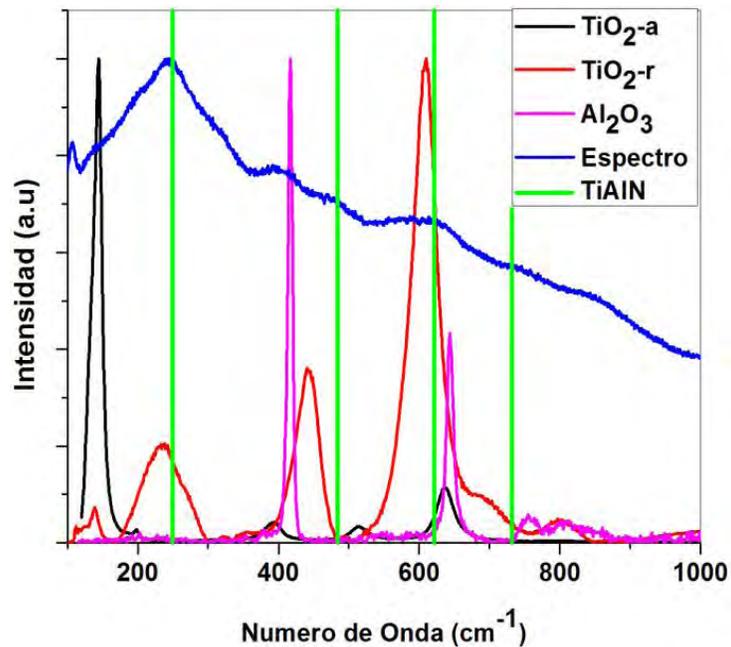


Figura 4.6.28. Espectro Raman tomado sobre la huella del desgaste del TiC al final de la prueba de pin-on-disc

#### 4.6.4.6 Pruebas de Desgaste TiCN

El resultado de la prueba de pin-on-disc (figura 6.29) para el TiCN muestra un resultado similar al obtenido para el TiC pero con un coeficiente de fricción ligeramente mayor, lo cual puede ser explicado por la mayor resistencia a la deformación plástica del recubrimiento la cual contribuye al incremento de la resistencia al corte y la menor cantidad de carbono reemplazado por el nitrógeno puede afectar la dinámica de formación de la capa lubricante [24]. Aunque hay un incremento en la fricción el desgaste se ve reducido debido a que este puede soportar mejor el esfuerzo y las partículas de desgaste de óxido requieren de mayor energía para remover material. En la figura 6.30 se observa los perfiles 3D de desgaste para 2000 y 3000 ciclos la presencia de una capa oscura es evidente la cual cubre parcialmente la huella de desgaste al igual que para el TiC esta es encargada de mantener un bajo coeficiente de fricción durante toda la prueba. En la figura 6.30b además de la capa lubricante se observa una partícula incrustada deformando la superficie.

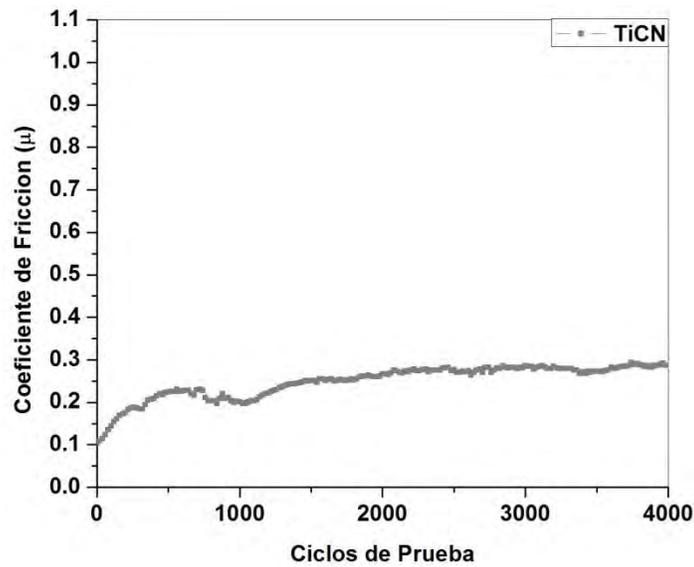


Figura 6.29. Coeficiente de fricción del carbonitruro de Titanio.

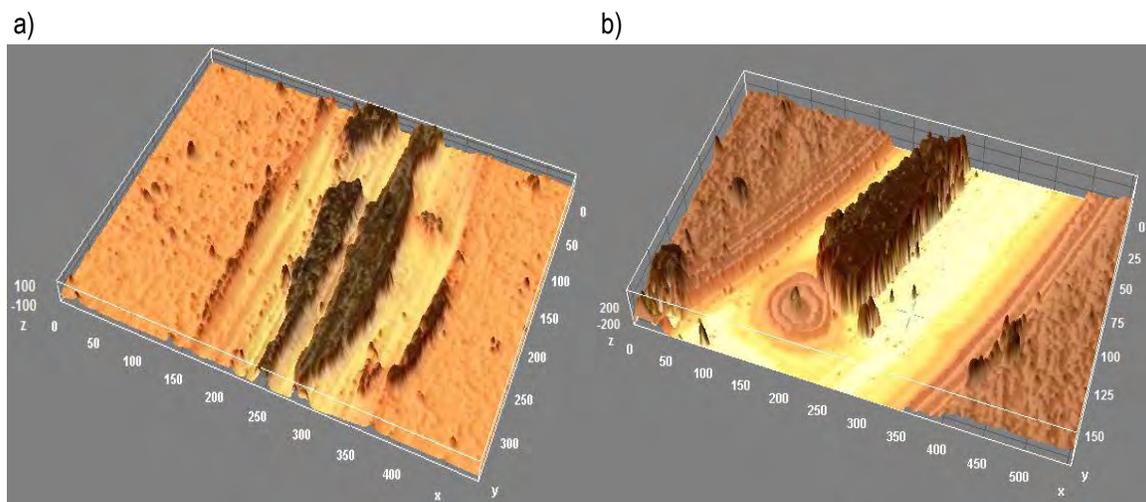


Figura 6.30. Perfil de desgaste 3d para en carbonitruro de titanio a) 2000 y b) 3000 ciclos.

El espectro Raman muestra la presencia de óxido de titanio en la fase rutilo, el carbonitruro de titanio y carbono en forma de grafito y amorfo por la presencia de la banda D en alta proporción, esto corrobora que al igual que el TiC en el proceso de tribo-oxidación hay formación de la película lubricante y óxidos de titanio predominando el efecto de esta capa sobre el coeficiente de fricción, en cuanto al desgaste este recubrimiento mostro ser el de mayor resistencia al desgaste como se verá en la siguiente sección.

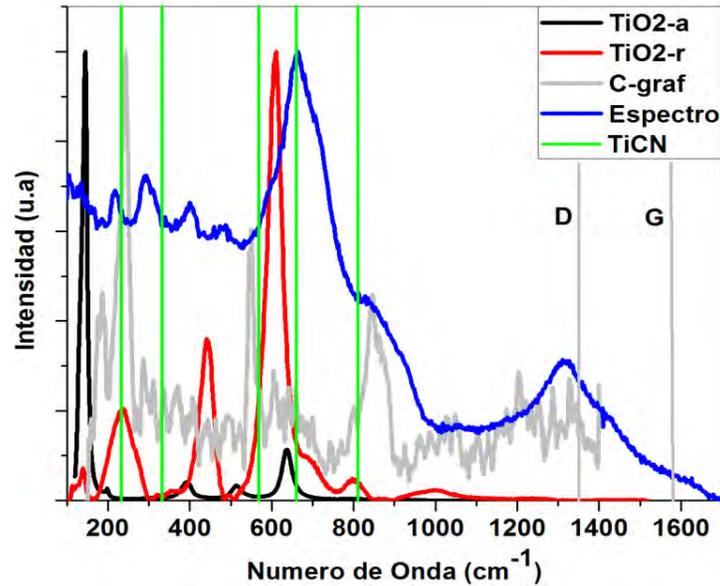


Figura 6.31. Espectro Raman tomado sobre la huella del desgaste del TiCN al final de la prueba de pin-on-disc.

#### 4.7 Comparación de Propiedades Tribológicas entre los diferentes materiales estudiados

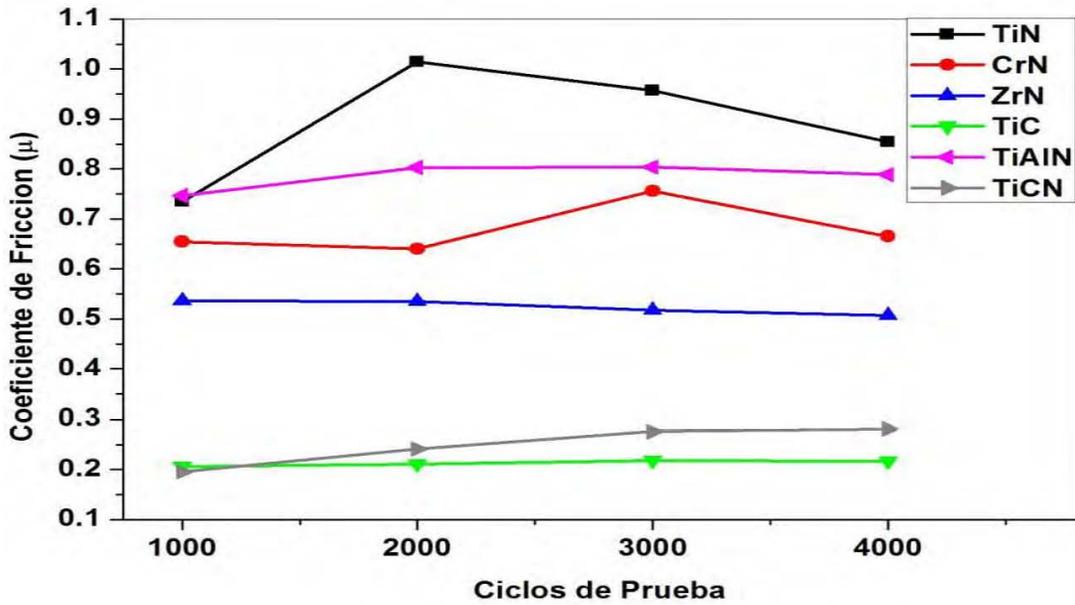
En esta sección se comparara el material con el mejor desempeño de los materiales evaluados en la prueba de pin-on-disc tomando como criterio el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste, el primero fue promediado dentro de cada rango mientras que para el desgaste se tomaron 4 medidas en diferentes lugares de la pista cada 1000 ciclos. Para el substrato se hizo solo una medición final de desgaste presentando un valor de  $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y un coeficiente de fricción 0.6206 bajo las mismas condiciones de los recubrimientos.

Para los nitruros se observó el mismo mecanismo de desgaste el cual se basa en la deformación, pulimiento de asperezas y la formación de partículas abrasivas, con la diferencia que en algunos recubrimientos las partículas de desgaste se aglomeran, como en el caso del TiN, ZrN y TiAlN ofreciendo una protección parcial pero provocando en algunas zonas localizadas de alto desgaste como es el caso del TiN, el cual por su menor estabilidad química presento una mayor fricción por el alta resistencia al corte entre la contraparte y su superficie y la alta formación de partículas angulares. En el ZrN su alta resistencia a la deformación plástica jugo un rol importante previniendo el desgaste mientras que para el TiAlN la formación de partículas de óxido ricas en aluminio favoreció la protección del recubrimiento. En cuanto al CrN la formación de las partículas de desgaste en forma laminar que actuaron en los primeros 2000 ciclos manteniendo un bajo desgaste pero después fueron removidas rápidamente de la pista de desgaste lo cual minimizo su efecto.

En cuanto a la química de las superficies desgastadas estudiadas por Raman estos nitruros se presentó la oxidación del metal base del nitruro, en diferentes proporciones aunque no es posible establecer en cual

caso se formó una mayor cantidad o menor cantidad de óxido. Por ultimo otro factor importante observado durante la investigación fue la dinámica de la formación y acomodamiento de las partículas de desgaste durante la prueba ya que generalmente la acumulación de estas sobre la pista de desgaste contribuye a disminuir el desgaste siempre y cuando forme una capa homogénea, de no ser así puede ocurrir un desgaste localizado que puede llevar a la delaminación parcial del recubrimiento y la falla total del mismo.

a)



b)

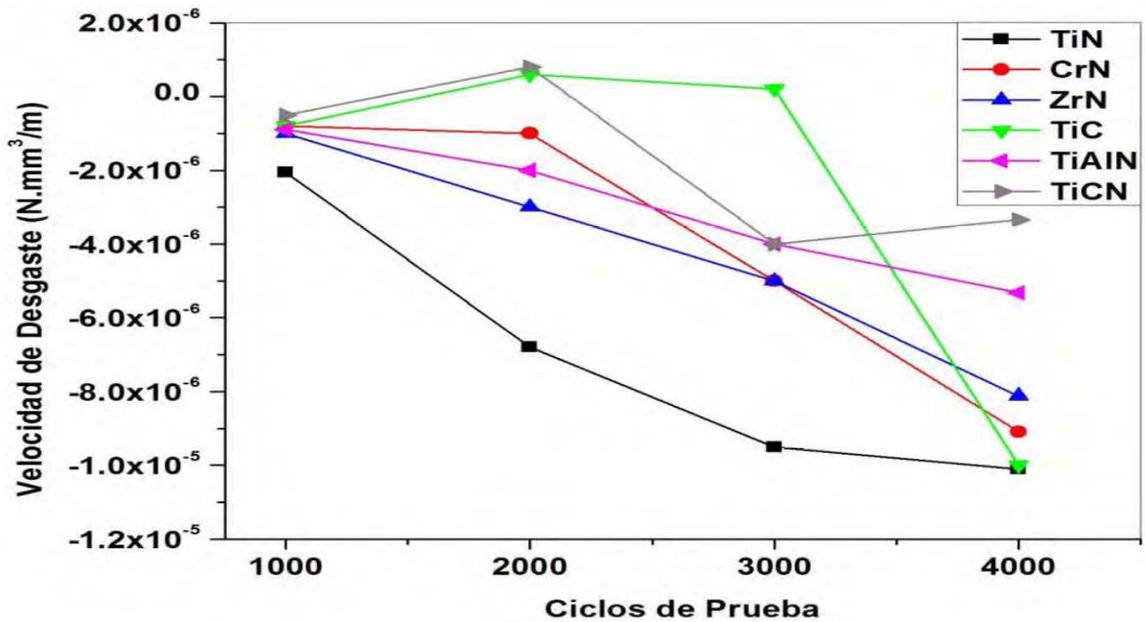


Figura 4.6.32. a) Coeficiente de fricción y b) Velocidad de desgaste a diferentes ciclos de prueba para el TiN, CrN, ZrN, TiC, TiAlN y TiCN.

En cuando el TiC y el TiCN se analizan por separado debido a su capacidad de formar una capa lubricante rica en carbono que cubre parcialmente la pista de desgaste y hace posible que ambos materiales tengan un bajo coeficiente de fricción. En cuanto a la fricción el carbonitruro presenta un mayor coeficiente debido a su menor contenido de carbono y su mayor resistencia a la deformación plástica lo cual incrementa la resistencia al corte. En cuanto a la velocidad de desgaste en los primeros 2000 ciclos se observa que hay una velocidad positiva lo cual se puede analizar como si creciera material sobre la huella de desgaste por la presencia de la capa lubricante, para el carburo de titanio después de 3000 ciclos hay incremento abrupto del desgaste, lo cual se debe a que el recubrimiento sufre una delaminación parcial, mientras que el carbonitruro de titanio puede soportar la carga sin que el desgaste avance hasta el sustrato por sus mejores propiedades mecánicas. El análisis anterior nos muestra que el TiCN es el material que combina un bajo coeficiente de fricción y una baja velocidad de desgaste que era uno de los objetivos de este trabajo, debido a esto se realizó un análisis posterior sobre la huella de desgaste usando micro-maquinado iónico para extraer una cuña de la pista de desgaste que permita hacer un análisis transversal por microscopia de barrido electrónico con el fin de realizar un mapeo químico para establecer la estructura o la arquitectura de desgaste. En la figura 6.33 se presentan los resultados de este estudio, se puede observar claramente la que en la parte una capa de platino la cual se usa para recubrir proteger el material que se quiere extraer, debajo de esta se encuentra una capa rica en carbono y oxígeno a la cual se le atribuyen el bajo coeficiente de fricción, esto se debe a que se trata de una capa con estructura laminar similar a la del grafito en la cual las láminas tienen una débil fuerza entre ellas, produciendo una baja resistencia al corte. Posterior a esto se observa la presencia de la capa de carbonitruro de titanio oxidada lo cual sugiere que a pesar de la formación de la capa lubricante en la superficie se presenta difusión del oxígeno hacia la parte interior del recubrimiento razón por la cual el TiCN puede tener una menor velocidad de desgaste que el TiC debido a su mayor resistencia a la oxidación.

#### 4.8 Referencias

- [1]. M.M. Larijani ;Vacuum 81 (2006) 550–555.
- [2]. W. D. Sproul.; IoP Publishing Ltd, 1995, P. X1.4:1-5.
- [3]. B. Subramanian; Surface & Coatings Technology 205 (2011) 5014–5020.
- [4]. F. Yin, et al; Journal of Alloys and Compounds, 470, 2009.
- [5]. J. S. Restrepo; "Estudio Estructural, Mecánico y Tribológico de Películas Delgadas de Nitruro de Zirconio Producidas por Magnetron Sputtering. Tesis de Grado 2008.
- [6]. W. Gulbinski;Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/a-C:H thin films deposited by magnetron sputtering; Applied Surface Science 239 (2005) 302–310
- [7]. E.W. Niu, L. Li, G.H. Lv, H. Chen, W.R. Feng, S.H. Fan, S.Z. Yang, and X.Z. Yang; Materials Science and Engineering A, 460–461:135–139, 2007.
- [8]. J. Soldan; Vacuum 81 (2006) 531–538
- [9]. A Leyland; Volume 246, Issues 1–2, November 2000, Pages 1–11.
- [10]. S.J. Bull; Tribology International 39 (2006) 99–114
- [11]. T.E. Ficher, Z. Zhu, H. Kim, D. S. Shim; Genesis and Role of wear debris in sliding wear of ceramics; Wear; 245 (200) p 53-60.
- [12] Y.M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe, R. Yamamoto; Surface and Coatings Technology 130(2000)p 9-14
- [13] R. Rybiak et al; Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1753–1763
- [14] T. Liskiewicz, R. Rybiak, S. Fouvry, B. Wendler;; J. Eng. Tribol. 220 J (2006) 125.
- [15] A. Singh; Wear 280– 281 (2012) 22– 27
- [16] K. Holmberg, A. Matthews; Coatings Tribology: properties. Techniques and applications in surface engineering; Tribology series; Elsevier 2009

- [17] Z. Zhou, W.M. Rainforth, C.C. Tan, P. Zeng, J.J. Ojeda, M.E. Romero-Gonzalez, P.Eh. Hovsepian;; Wear; 263 (2007) p 1328-1334
- [18] C.P. Constable; Raman microscopic studies of PVD hard coatings; Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 155–159.
- [19] J.L. Mo; Tribology International 42 (2009) 1758–1764
- [20] M. Lindquist; Wear 266 (2009) 379–387.
- [21] A. A. Voevodin; s; TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY ISSN 1007-0214 02/11 pp665-679 Volume 10, Number 6, December 2005
- [22] A. Ferrari, et al. Phys Rev B; 67, Art. 155306, 2003.
- [23] M. Reinoso. "Deposición y Caracterización de Películas de Carbono Amorfo con Incorporación de Silicio". Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2004.
- [24] M. Rebelo de Figueiredo; Wear 265 (2008) 525–532
- [25] D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.-E. Sundgren, W.- D. Munz; , J. Appl. Phys. 67 (3) (1990) 1542–1543.
- [26] M. F. CANO; Effect of Substrate Temperature on Tribological Behavior of TiAlN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering; Society Of Vacuum Coaters ISSN: 0737-5921 ed: v.52 fasc.1 p.37 - 43 ,2009.



## CONCLUSIONES

- La variación de parámetros de la técnica de magnetrón sputtering nos permitió obtener recubrimientos de TiN, CrN, ZrN, TiC, TiAlN y TiCN sobre diferentes aceros industriales con una estructura FCC tipo NaCl la cual fue confirmada por difracción de rayos X.
- Los recubrimientos produjeron el aumento en las propiedades superficiales en todos los sustratos utilizados según los estudios de nanoindentación y desgaste.
- El aumento en el flujo de nitrógeno para el nitruro de zirconio produjo la aparición de fases sobreesteométricas ( $Zr_3N_4$ ) que incrementan las propiedades mecánicas pero hace que el recubrimiento disminuya sus propiedades tribológicas. Un efecto similar ocurrió al incrementar el voltaje de polarización.
- El nitruro de cromo mostro tener las mejores propiedades mecánicas, tribológicas y estructurales al ser depositado a bajas presiones, ya que a altas presiones mostro ser frágil y delaminarse rápidamente lo cual se debe a su posible estructura columnar.
- El estudio aplicado sobre el nitruro de titanio aluminio permitió conocer los mecanismos de desgaste de este material con diferentes parámetros, estableciendo que el aumento de la dureza de la contraparte contribuye a disminuir la fricción y el desgaste debido a la disminución del área de contacto y la menor reactividad entre el par tribológico.
- La variación del flujo de nitrógeno en el TiCN no mostro ser un factor de gran influencia en las propiedades mecánicas o estructurales lo cual puede ser ocasionado por la mezcla de fases existente en este recubrimiento, pero a pesar de esto todos los recubrimientos de este material presentaron altas propiedades tribológicas y mecánicas.
- La comparación entre materiales mostro el desplazamiento de los picos de difracción de rayos X debido a la diferencia de parámetro de red entre los materiales.
- Los resultados de la prueba de rayado mostraron que todos los recubrimientos fallaron a una carga crítica alta lo cual demuestra una alta adherencia en todos los casos, aunque se observaron dos tipos de mecanismos de falla siendo el más severo presentado por el TiC, CrN y TiCN, lo cual pudo ser ocasionado por esfuerzos internos que provocan una delaminación total del recubrimiento durante la prueba.
- El estudio tribológico realizado por medio de pin-on-disc asistido por la perfilometría, microscopía óptica y microscopía Raman permitió establecer los mecanismos de desgaste de cada uno de los recubrimientos desde el punto de vista mecánico de la formación de partículas de desgaste y dinámica de las mismas y la caracterización química de estos productos de desgaste.
- Los recubrimientos de TiN, CrN, TiAlN y ZrN mostraron principalmente desgaste abrasivo por la formación de partículas de forma angular de óxidos del metal del recubrimiento, que causaban un desgaste localizado de la superficie por el mecanismo de arado, la velocidad con que el material fue removido fue influenciada por las propiedades mecánicas del recubrimiento y la aglomeración o no de estas partículas sobre la huella de desgaste.
- El nitruro de cromo mostro en la primera parte de la prueba de desgaste la formación de partículas en forma de rodillos que contribuyeron a soportar la carga originando un bajo desgaste del recubrimiento en los estados en que predominaron estas partículas sobre la huella de desgaste.
- En cuanto al TiC y el TiCN mostraron tener un bajo coeficiente de fricción debido a la formación de una capa lubricante pero en cuanto al desgaste la aparición de óxidos de titanio provocó un desgaste localizado que llevo a la falla parcial del carburo de titanio.

- El uso de la técnica de micro maquinado asistido por iones permitió extraer una cuña transversal de la huella de desgaste del TiCN que fue el recubrimiento con menor coeficiente de fricción y desgaste para estudiar la formación de la película lubricante por medio de EDS, encontrando sobre la superficie de desgaste una capa rica en carbón y oxígeno, seguida por TiCN parcialmente oxidado.