



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE
SISTEMAS MULTICAPAS Zr/ZrN DESPOSITADOS POR EVAPORACIÓN
CATÓDICA REACTIVA”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

M.C. SANDRA RUTH PAYÁN DÍAZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. GUSTAVO HIRATA FLORES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS COMITÉ TUTOR:

DR. WENCEL DE LA CRUZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. OSCAR CONTRERAS
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ENSENADA, B. C., MÉXICO, JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*—¿Y de qué te sirve poseer las estrellas?
—Me sirve para ser rico.
—¿Y de qué te sirve ser rico?
—Me sirve para comprar más estrellas.*

El Principito

A Mateo, a quien le robe gran parte del tiempo que le pertenecía.

A Pedro, quien me enseñó el verdadero significado de resistencia.

A quien no se pudo quedar...

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme empezar y concluir este proyecto y darme la fortaleza para no rendirme en el camino.

A mi esposo y mi hijo, por su apoyo incondicional y esos abrazos que hicieron recuperar la fuerza.

A mi mamá, papá y hermana, a quienes debo todo lo que soy.

De manera muy especial a mi director de tesis Dr. Gustavo Hirata, por todo el apoyo brindado, la oportunidad de crecer profesionalmente y sobre todo su amistad.

Al comité de tesis: Dr. Wencel De La Cruz y Dr. Oscar Contreras por su ayuda y asesoría para la realización de este trabajo.

A la Dra. Guadalupe Moreno por todo su apoyo y consejos que me alentaron a seguir adelante.

A los técnicos y personal del Centro de Nanociencias y Nanotecnología – UNAM; M.C. Eloísa Aparicio, M.C. Pedro Casillas, Ing. Israel Gradilla, Dr. Eduardo Murillo, M.C. Juan Peralta, Alejandro Tiznado, Enrique Medina por la incontable cantidad de veces que me brindaron su ayuda a lo largo de estos años.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Abel Hurtado e Ing. Roberto Talamantes del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV) por su invaluable ayuda en la caracterización mecánica.

A M.C. Carlos Ornelas, M.C. Oscar Solís Canto del CIMAV por su gran apoyo en la preparación de muestras y análisis de TEM.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por concederme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.

Al CONACYT por el apoyo económico recibido para realizar mis estudios de doctorado.

A mi familia y amigos por creer en mí.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS.....	vi
CAPITULO 1	1
I. INTRODUCCIÓN.....	2
I.1 Recubrimientos duros	4
I.2 Recubrimientos multicapas	5
I.2.1 Mecanismos de endurecimiento en películas multicapas	5
I.3 Propiedades mecánicas.....	7
I.3.1 Dureza	7
I.3.2 Propiedades elásticas.....	8
I.3.3 Adhesión.....	10
I.3.4 Desgaste	12
I.4 Antecedentes	12
I.5 Materiales	16
I.5.1 Zirconio (Zr)	17
I.5.2 Nitruro de zirconio (ZrN)	18
I.6 Objetivos	19
I.6.1 Objetivo general.....	19
I.6.1 Objetivos específicos.....	20
CAPITULO 2	22
II. MARCO TEÓRICO.....	23
II.1 Evaporación catódica (Sputtering)	23
II.1.1 Evaporación catódica reactiva.....	24
II.2 Difracción de rayos-X (XRD).....	25
II.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	27
II.4 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	28
II.4.1 Preparación de muestras por Haz de iones enfocados (FIB).....	29
II.5 Microscopio de fuerza atómica (AFM)	29
II.6 Nanoindentación	31

II.7	Rayado por nanoindentación	35
CAPITULO 3	38
III.	DESAROLLO EXPERIMENTAL.....	39
III.1	Características del equipo de síntesis	39
III.2	Proceso de síntesis.....	42
III.2.1	Síntesis de la fase cerámica ZrN.....	43
III.2.2	Síntesis de la fase metálica Zr	43
III.2.3	Síntesis de los sistemas laminados Zr/ZrN	44
III.3	Diseño de experimentos de los sistemas laminados Zr/ZrN.	45
III.4	Caracterización estructural (XRD)	47
III.5	Caracterización morfológica (TEM, FIB y AFM).....	47
III.6	Propiedades mecánicas (Nanoindentación y rayado).....	48
CAPITULO 4	49
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
IV.1	Caracterización estructural y morfológica	50
IV.2	Caracterización de las propiedades mecánicas.....	59
IV.2.1	Nanoindentación	59
IV.2.2	Rayado por nanoindentación.....	68
CAPITULO 5	81
V.	CONCLUSIONES.....	81
BIBLIOGRAFÍA	84
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Esquema representativo de las fuerzas de enlace de un átomo interno y uno superficial, se observa el desorden de los átomos superficiales.....	3
2. Estructura multicapas mostrando un esquema de la propagación de una grieta siguiendo una dirección paralela a la superficie.....	7
3. Diagrama cualitativo esfuerzo-deformación para diferentes tipos de materiales.....	9
4. Esquema de las curvas típicas de indentación carga-descarga y efectos de carga y descarga sobre el material para: a) material completamente elástico, b) material completamente plástico y c) material elasto-plástico.....	10
5. Esquema representativo del proceso de evaporación catódica.....	24
6. Esquema representativo del fenómeno de difracción de rayos-X.....	26
7. Representación esquemática del microscopio electrónico de fuerza atómica (AFM).....	30
8. Representación esquemática de una huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material por medio de un indentador Berkovich.....	31
9. a) Representación esquemática de la sección transversal de la huella producida por la indentación (durante y después de la aplicación de la carga). b) Curva de carga-desplazamiento producida durante el contacto, P_m y h_m y c) efectos de la carga y la descarga sobre el material.....	32
10. Diagrama representativo para la prueba de desgaste de una película delgada por medio de nanoindentación.....	35
11. Modo de falla por pandeo, a) apilamiento frente al movimiento del indentador, b) falla en la interfase generada por el pandeo.....	36

LISTA DE FIGURAS (continuación)

	Página
12. Modo de falla por espalación, a) se genera una grieta frente al movimiento del indentador, b) el movimiento continuo hacia adelante impulsa el recubrimiento hasta la abertura de una grieta en la interfase, c) la grieta se propaga a través de la interfase hasta el indentador, generando la separación de fragmentos.....	37
13. a) Fotografía de la cámara de crecimiento utilizada. b) dibujo esquemático de la cámara de síntesis.....	41
14. Patrones de difracción de películas monolíticas Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN de la serie 200.....	51
15. Patrones de difracción de películas monolíticas Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN de la serie 100.....	52
16. Tamaño de grano calculados por DXR películas monolíticas Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN a) serie 200 y b) serie 100.....	54
17. Imágenes de AFM en dos y tres dimensiones de muestras representativas de los sistemas laminados Zr/ZrN a) M200-50/50 y b) M100-50/50.....	56
18. Micrografías de TEM de la sección transversal de las muestras a) M100-90/10, b) M100-50/50 y c) M100-10/90.....	58
19. Curvas carga-desplazamiento con una carga máxima de 2 mN de las películas monolíticas del Zr, ZrN y películas multicapas Zr/ZrN de la a) serie 200 y b) serie 100.....	60
20. Variación de la dureza (H) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.....	62
21. Variación del módulo elástico (E) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.....	63
22. Variación de la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.....	66

LISTA DE FIGURAS (continuación)

	Página
23. Variación de la recuperación elástica (We) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.....	67
24. Imágenes de AFM de la huella de rayado y graficas de la profundidad de indentación en función de la distancia de rayado de las películas monolíticas a) Zr y b) ZrN.....	69
25. Imágenes de AFM de la huella de rayado y graficas de la profundidad de indentación en función de la distancia de rayado de la serie 200; a) M200-90/10, b) M200-50/50 y c) M200-10/90.....	70
26. Imágenes de AFM de la huella de rayado y graficas de la profundidad de indentación en función de la distancia de rayado de la serie 100; a) M100-90/10, b) M100-50/50 y c) M100-10/90.....	71
27. Corte transversal de la huella de rayado de las películas monolíticas a) Zr y b) ZrN.....	75
28. Corte transversal de la huella de rayado de las películas multicapas Zr/ZrN de la serie 200; a) M200-90/10, b) M200-50/50 y c) M200-10/90.....	75
29. Corte transversal de la huella de rayado de las películas multicapas Zr/ZrN de la serie 100; a) M100-90/10, b) M100-50/50 y c) M100-10/90.....	75
30. Variación de la pérdida de volumen durante el rayado en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapa Zr/ZrN y películas monolíticas Zr y ZrN.....	77
31. Imagen de SEM de las huellas de rayado de las películas monolíticas; a) Zr y b) ZrN.....	78
32. Imagen de SEM de las huellas de rayado de las películas multicapas de la serie 200; a) M200-90/10, b) M200-50/50 y c) M200-10/90.....	79
33. Imagen de SEM de las huellas de rayado de las películas multicapas de la serie 100; (a) M100-90-10, (b) M100-50/50 y (c) M100-10/90.....	80

LISTA DE TABLAS

1. Sectores tecnológicos usuarios de capas delgadas.	3
2. Condiciones de crecimiento para las películas delgadas de Zr y ZrN sintetizadas por evaporación catódica reactiva. Flujo de argón (ϕ Ar), flujo de nitrógeno (ϕ N ₂), potencia de trabajo y presión de trabajo (P _w).....	45
3. Características de las muestras sintetizadas de películas monolíticas Zr y ZrN y, multicapas Zr/ZrN de la serie 200.....	46
4. Características de las muestras sintetizadas de películas monolíticas Zr y ZrN y, multicapas Zr/ZrN de la serie 100.....	46
5. Propiedades mecánicas de las películas monolíticas y multicapas Zr/ZrN de la serie 200.....	61
6. Propiedades mecánicas de las películas monolíticas y multicapas Zr/ZrN de la serie 100.....	61
7. Valores de profundidad residual y apilamientos del perfil de rayado y sección transversal de las películas monolíticas Zr y ZrN y, multicapas Zr/ZrN.....	73

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta una breve introducción a las películas delgadas, materiales compuestos laminados y recubrimientos duros y se expone la motivación que nos llevó a realizar esta investigación. Esencialmente, este trabajo está enfocado en el estudio de materiales laminados metal/cerámico a fin de encontrar un material con mejores propiedades mecánicas, por lo que, en este primer capítulo se presentan conceptos y ecuaciones fundamentales para el desarrollo de este trabajo, permitiéndonos conocer más ampliamente las propiedades mecánicas y mecanismos de endurecimiento que los materiales laminados pueden tener. Posteriormente, se presenta un resumen de los estudios realizados en materiales laminados multicapas metal/cerámico. Finalmente, se exponen los objetivos de la tesis.

I. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la ciencia e ingeniería de los materiales ha evolucionado tanto que se ha logrado con éxito la miniaturización de dispositivos y sistemas en dimensiones micro y nanométricas. La creciente necesidad de crear sistemas más eficientes y a su vez más pequeños, ha capturado la atención de los grupos de investigación que se dedican a la síntesis de nuevos y mejores materiales. Dentro de los esfuerzos por optimizar las propiedades de los materiales (propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas, por mencionar algunas) se ha impulsado el desarrollo de la tecnología de capas delgadas y recubrimientos, las cuales tienen como objetivo fundamental modificar las propiedades superficiales de un material a fin de obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato.

Las capas o películas delgadas son estructuras sólidas tan delgadas que se pueden despreciar muchos efectos físicos de su grosor y suelen presentar propiedades químicas y físicas muy diferentes a los materiales masivos o en “bulto”. Para los materiales en bulto las propiedades son características e independientes de la cantidad de volumen del material. Sin embargo, esto cambia cuando una de las dimensiones se reduce, ya que al aumentar considerablemente la relación superficie/volumen del material, las propiedades cambian con respecto al material en bulto (Albella, 2003); este es el caso de las películas delgadas. Estos cambios en las propiedades se deben, principalmente, a las fuerzas interatómicas presentes en el material. En el volumen de un cristal los átomos tienen el mismo número de coordinación formando un arreglo ordenado. Sin embargo, en los átomos de la superficie, la red cristalina termina de manera abrupta. En la superficie cada átomo ya no tiene el mismo número de coordinación, alterándose el enlace atómico. Debido a ello, muchas de las propiedades físico-químicas de los átomos de la superficie (distancia interatómica, reactividad química, etc.) son también diferentes con respecto al material en bulto (Askeland, 1998), figura 1.

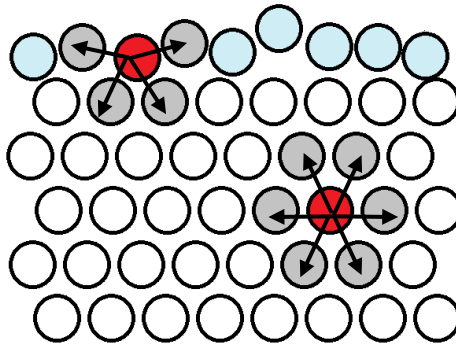


Figura 1. Esquema representativo de las fuerzas de enlace de un átomo interno y uno superficial, se observa el desorden de los átomos superficiales.

El uso de películas delgadas cada vez es más frecuente y abarca un gran número de aplicaciones en muchas industrias diferentes. En la Tabla I se presentan algunos sectores importantes en donde se utilizan los recubrimientos delgados, tales como la industria automotriz, metal-mecánica, construcción, electrónica, juguetería, alimentación, etc.

Tabla I. Sectores tecnológicos usuarios de películas delgadas (Albella, 2003).

AUTOMOCIÓN	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos embellecedores en componentes del automóvil • Recubrimientos duros de piezas móviles del motor, etc.
MECÁNICO	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos duros para herramientas de corte (brocas, fresas, etc.) • Útiles de moldeado y conformación de piezas, acuñación de moneda, etc. • Recubrimientos tribológicos para piezas móviles (bombas y compresores, maquinaria textil, etc.)
SANEAMIENTO Y ÚTILES DOMÉSTICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Metalización de grifos, tuberías, pomos y tiradores de puertas, etc.
CONSTRUCCIÓN	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos térmicos y ópticos para grandes paneles de vidrio utilizados en la construcción de edificios acristalados
MICROELECTRÓNICA, FOTÓNICA Y ÓPTICA	<ul style="list-style-type: none"> • Capas activas, pasivas y de protección en componentes. • Recubrimientos antirreflectantes, anti-humedad, etc. para lentes, visores, espejos, ventanas, etc. • Capas activas y funcionales en discos ópticos
DISPOSITIVOS MAGNÉTICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Capas magnéticas para discos duros, etiquetas magnéticas, etc.
JUGUETERÍA Y BISUTERÍA	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos protectores y decorativos
ALIMENTACIÓN	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos para empaquetamiento de alimentos y botellas de líquidos (para evitar la difusión de humedad, acción de la luz, etc.)
OTROS...	<ul style="list-style-type: none"> • Sector de biomateriales e implantes • Componentes cerámicos, etc. • Sensores (utilizados en diversos sectores industriales)

I.1 Recubrimientos duros

Se define como recubrimiento duro a aquel revestimiento que cubre la superficie de un objeto o pieza y que proporciona mayor dureza y resistencia al desgaste. En la mayoría de las aplicaciones de los recubrimientos delgados, las propiedades mecánicas juegan un papel fundamental ya que determinan los límites prácticos de la capa depositada. La dureza, resistencia al desgaste y la adherencia, son las propiedades de mayor importancia buscadas en las superficies protectoras; una alta dureza es indispensable ya que determinará la resistencia a la deformación plástica permanente, además está relacionada directamente con la resistencia al desgaste y la abrasión del material. Por su parte, la resistencia al desgaste y adherencia determinan la funcionalidad del recubrimiento.

Las propiedades mecánicas son la respuesta de los materiales cuando se someten bajo esfuerzos, por ejemplo; si al aplicar un esfuerzo dado se excede el límite elástico, el material se deformará plásticamente, si el esfuerzo excede la resistencia a la fractura el material se fracturará pero si el esfuerzo está por debajo del límite elástico el material permanecerá sin cambios. Uno de los requerimientos indispensable en los recubrimientos duros es la adherencia, ya que de no existir una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, el material no sería útil, perdiendo su funcionalidad aun cuando tenga excelentes propiedades mecánicas. Por su parte, la resistencia al desgaste es un factor crítico en recubrimientos utilizados bajo esfuerzos de contacto, en donde se espera contar con un material que tenga una baja interacción con los elementos de contacto.

I.2 Recubrimientos multicapas

Un recubrimiento duro puede estar constituido por una monocapa o una estructura multicapa. Una monocapa está formada por una sola capa de un material unitario o monolítico, mientras que, las multicapas están formadas por el apilamiento de capas alternadas de dos materiales con propiedades diferentes, a fin de mejorar las propiedades del conjunto. Cuando hablamos de un material laminado también nos podemos referir a él como un material compuesto o compósito, ya que un compósito es aquel que se obtiene al unir dos materiales monolíticos (también denominadas como fases) con propiedades diferentes, a fin de conseguir una combinación de propiedades que no es posible alcanzar con los materiales individuales. Una característica primordial de los materiales compuestos es que deben de tener interfases (unión entre dos fases o materiales) muy bien definidas, las cuales deben de ser distinguibles físicamente y separables mecánicamente, esto es, no hay reacción química entre ellas.

Entre las mejoras que se buscan en los recubrimientos multicapas podemos mencionar: (i) facilitar una buena adherencia entre la película y el sustrato, (ii) obtener películas protectoras con baja reactividad química y baja fricción y (iii) aumentar la dureza y resistencia del recubrimiento. Se ha observado que el aumento en las propiedades mecánicas en los recubrimientos laminados se debe, principalmente, a la creación de interfases paralelas a la superficie. Estas interfases pueden actuar como barreras al movimiento de las dislocaciones u ocasionar cambios en la dirección de las grietas, lo que como consecuencia produce un endurecimiento y aumento en la resistencia (Bull et al., 1996).

I.2.1 Mecanismos de endurecimiento en películas multicapas

En los recubrimientos laminados se presentan tres principales mecanismos de endurecimiento:

- i. Por deformación; para dificultar el movimiento de las dislocaciones.
- ii. Tamaño de grano; para generar puntos de anclaje para las dislocaciones.
- iii. Cambio de dirección de las grietas.

El endurecimiento por deformación se debe a la dificultad del movimiento de las dislocaciones dentro de la red cristalina. Las dislocaciones son defectos lineales que se desplazan dentro del sólido cuando se le aplican tensiones, rompiendo la perfección de la red. Si las dislocaciones dejan de moverse a través del sólido, por un anclaje o acumulamiento, el sólido comienza a adquirir una mayor dureza y resistencia, ya que se requerirá aplicar un mayor esfuerzo para que las dislocaciones se sigan desplazando y continúen con la deformación (Askeland, 1998).

Otro mecanismo de endurecimiento se debe a la presencia de fronteras de grano, ya que los bordes de grano funcionan como puntos de anclaje para las dislocaciones. Por lo tanto, se puede controlar la dureza de un material al controlar el tamaño del grano cristalino, granos más pequeños aumentarán el número de fronteras de grano que a su vez, incrementarán la dificultad de movimiento de las dislocaciones y, así, la dureza. Este comportamiento está regido por la ecuación Hall-Petch (Hall, 1951) (Petch, 1953), la cual establece que el esfuerzo de cedencia de un material policristalino o estrés generado por el acumulamiento de dislocaciones, σ , está determinado por:

$$\sigma = \sigma_i + kD^{-1/2} \quad (1)$$

Donde: σ es esfuerzo de cedencia, σ_i es la tensión por fricción que se opone al movimiento de las dislocaciones, k es la medida de la extensión del apilamiento de las dislocaciones frente a los límites de grano y D representa el diámetro promedio de los granos.

La ecuación de Hall-Petch no sólo se aplica en las fronteras de grano, se ha observado también que el aumento en la cantidad de las fronteras de fase tiene un efecto similar a las fronteras de grano. Por lo que, las interfases entre las capas limitan la propagación de grietas y aumentan la resistencia del compuesto multicapas (Albella, 2003). Aplicando la ecuación de Hall-Petch a un conjunto de multicapas de periodo Λ (espesor de la bicapa), puede esperarse que la dureza, H , siga una ecuación del tipo:

$$H = H_i + k\Lambda^{-1/2} \quad (2)$$

Donde; el periodo de la bicapa, Λ , que se define como la suma del espesor del material A (t_A) más el espesor del material B (t_B), y está dado por la siguiente ecuación:

$$\Lambda \text{ (nm)} = t_A + t_B \quad (3)$$

El cambio de dirección de propagación de las grietas a través de un material también ocasiona un aumento en la dureza. En un material laminado, la presencia de fronteras entre las capas pueden interferir con el proceso de propagación de las grietas, una grieta al encontrarse con una interfase puede cambiar de dirección, si esto ocurre, el cambio de trayectoria dificultará la propagación de la grieta a través del material, lo que origina aumento en la tenacidad del material al requerir un mayor esfuerzo para que el material finalmente falle, figura 2.

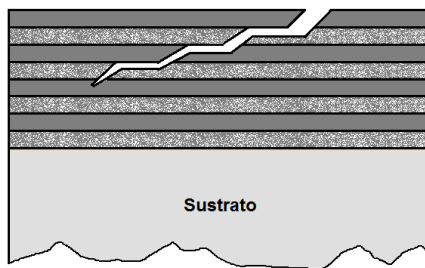


Figura 2. Estructura multicapas mostrando un esquema de la propagación de una grieta siguiendo una dirección paralela a la superficie.

I.3 Propiedades mecánicas

I.3.1 Dureza

La dureza de un material es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica permanente (rayado o penetrado). La cual en los materiales, se determina de acuerdo a la dureza intrínseca y a las características microestructurales que afectan los mecanismos de deformación. Entonces, la dureza intrínseca de un material se determina por las fuerzas interatómicas y por la estructura cristalina. De ahí que los valores de dureza no son absolutos y no existen estándares universales, por lo que los valores de dureza son cuantitativos en términos de la deformación producida por un indentador de forma conocida, con una carga y un tiempo determinado.

Los métodos más utilizados para medir la dureza son las pruebas de dureza por rayado y por indentación. Las pruebas de rayado consisten en rayar la superficie de un material con una punta afilada de un material duro (generalmente diamante), la relación entre la carga aplicada, profundidad de penetración y huella de rayado remanente se usan para determinar la dureza o la adhesión del material en cuestión. Por su parte, en las pruebas por indentación se utiliza un indentador con punta de forma conocida (esférica, cónica o piramidal), el cual es aplicado verticalmente sobre la superficie del material con una carga dada hasta deformar plásticamente la superficie. Esencialmente, la dureza se determina por las propiedades elásticas del material y se evalúa a partir de la magnitud de la deformación plástica sobre el material cuando el indentador es retirado, por lo que, es necesario analizar la huella remanente y determinar el área de contacto. Con esto, el valor de dureza obtenido (GPa o $\text{Kg/m}\cdot\text{s}^2$) corresponde al valor de la carga aplicada dividida entre el área proyectada. En el caso de películas delgadas, la dureza se mide por medio de pruebas de nanoindentación, en las cuales el indentador con punta piramidal Berkovich es el más comúnmente utilizado.

I.3.2 Propiedades elásticas

En la figura 3, se presenta un diagrama típico esfuerzo-deformación observado en diferentes tipos de materiales para el análisis de las propiedades elásticas. La curva esfuerzo-deformación presenta un comportamiento lineal en la región de esfuerzos pequeños (línea OA). En esta región, la deformación producida es reversible y el material tiene un comportamiento elástico. Cuando el esfuerzo supera el límite elástico, la deformación producida no es reversible, por lo que el material se deformará permanentemente (deformación plástica). Finalmente, cuando el esfuerzo sobrepasa el límite de fractura, el material se rompe.

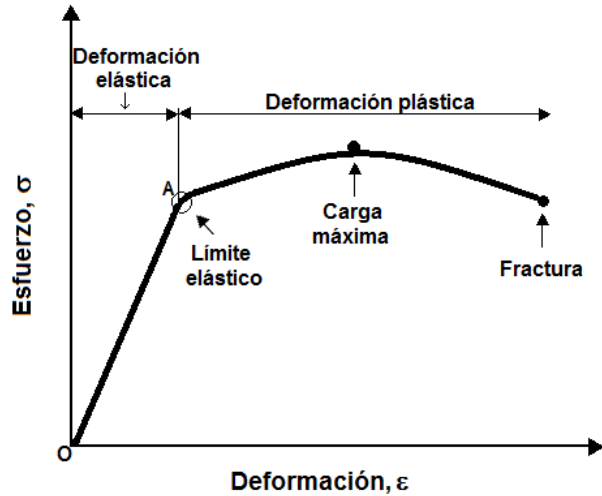


Figura 3. Diagrama cualitativo esfuerzo-deformación (σ - ϵ) para diferentes tipos de materiales.

La elasticidad de un material es la capacidad de recuperación de su forma original después de ser sometido a un esfuerzo. Cuando un material totalmente elástico es indentado, la deformación producida sobre la superficie desaparece completamente al retirar la carga. En una gráfica de esfuerzo-deformación, la forma de la curva de carga coincide perfectamente con la curva de descarga, tal como se presenta en la figura 4 (a). Cuando al aplicar una carga en un sólido se excede el límite elástico, la deformación producida no es reversible de forma que, al retirar el esfuerzo aplicado, el material no recupera su forma original quedando con una deformación permanente. Se dice entonces, que el material tiene un comportamiento plástico, figura 4 (b). En cuanto a la deformación elasto-plástica en un material es aquella que involucra tanto una deformación elástica como una plástica, por lo que el material deformado plásticamente muestra una cierta recuperación elástica cuando se retira el esfuerzo, figura 4 (c).

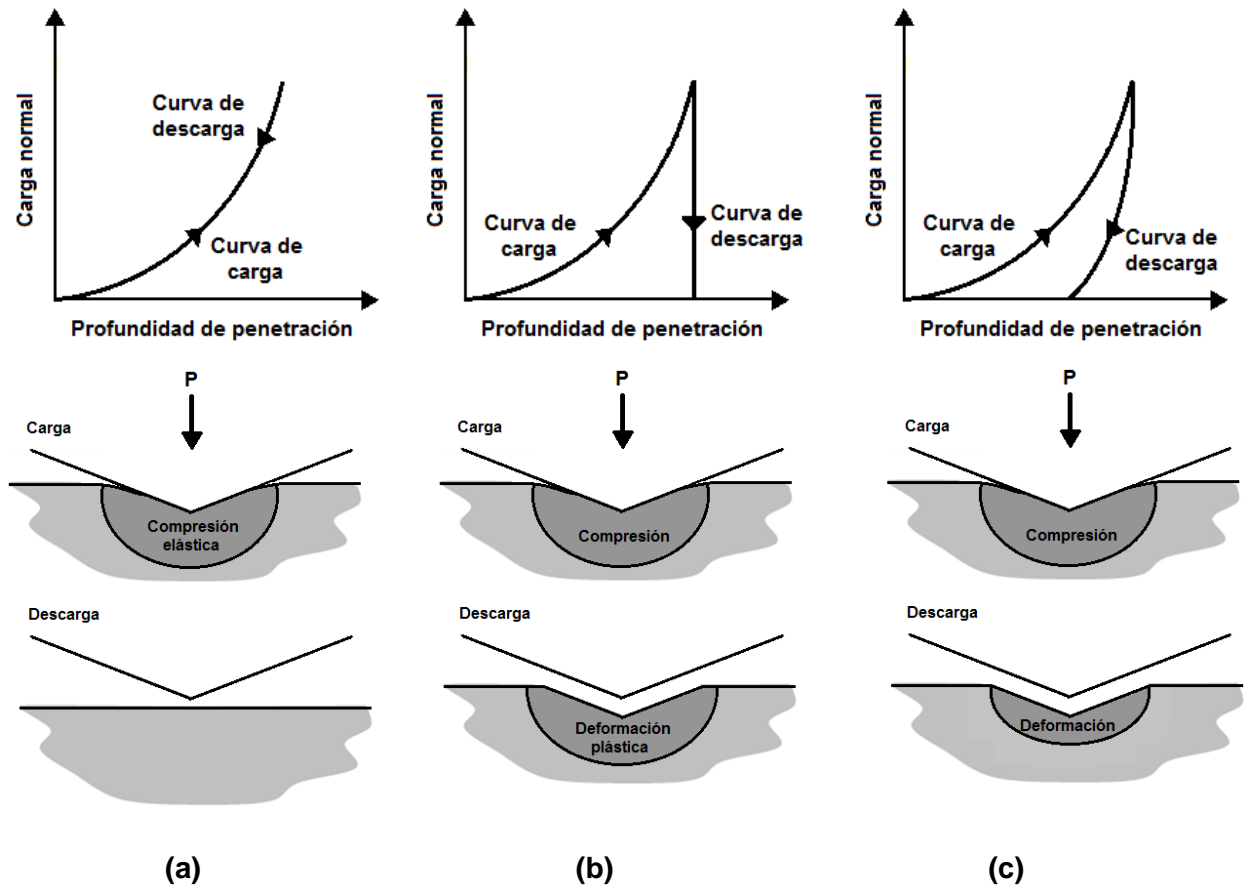


Figura 4. Esquema de las curvas típicas de indentación carga-descarga y sus efectos de carga y descarga sobre el material para: (a) material completamente elástico, (b) material completamente plástico y (c) material elasto-plástico.

1.3.3 Adhesión

La adherencia es la habilidad de dos superficies para permanecer unidas permanentemente debido a fuerzas que se desarrollan entre sí. En recubrimientos delgados, la adherencia es una propiedad asociada a la interfase entre el sustrato y el recubrimiento. En el caso de películas delgadas multicapas, también interviene la unión entre capa y capa. Un aspecto a considerar es la diferencia entre adhesión y cohesión, en el caso de la cohesión representa las fuerzas de unión atómica dentro de un material, o sea, las fuerzas que existen en el volumen del material uniendo un átomo a otro evitando que el sólido se separe en partes.

Existen varios métodos para medir la adhesión en películas delgadas, entre los cuales podemos mencionar los siguientes:

- **La prueba Scotch o prueba de la cinta adhesiva:** es el método más sencillo para medir la adherencia de recubrimientos. Para realizar esta prueba se utiliza una cinta que es adherida al recubrimiento y se tira de ella para despegarla, si el adhesivo resiste más que la unión entre el recubrimiento y sustrato, permite conocer cualitativamente la fuerza de unión. Evidentemente, este método está limitado a la fuerza de adherencia de la cinta adhesiva y solamente estima de forma cualitativa la adherencia del recubrimiento, estableciendo relativamente si la unión entre un recubrimiento y un sustrato es adecuada. Para mejores resultados se debe de utilizar cinta adhesiva estandarizada (ASTM, 2010).
- **Pruebas por indentación estática:** en este tipo de pruebas se realiza una indentación con carga controlada, de forma que se produzca una huella profunda provocando la formación de grietas. Después de realizar la indentación se realizan observaciones por microscopía de las fallas resultantes y se mide la extensión de las grietas producidas alrededor de huella remanente, lo que permite estimar la adherencia del recubrimiento (Albella, 2003).
- **Pruebas por indentación dinámicas (pruebas de rayado):** al igual que las pruebas por indentación estática, aquí se realiza una indentación con carga controlada. Sin embargo, para las pruebas dinámicas, la muestra se desplaza horizontalmente a velocidad controlada durante la aplicación de la carga. Finalmente, haciendo un análisis por microscopía de las huellas de rayado es posible evaluar la adherencia. Con las imágenes se realizan observaciones de la presencia de fracturas entre la capa y el sustrato, agrietamientos, desprendimiento del recubrimiento o astillamientos (Albella, 2003).

I.3.4 Desgaste

El desgaste se define como la eliminación de material de las superficies sólidas en contacto; esto ocurre cuando una superficie se mueve en relación con la otra en forma continua. A menudo, el desgaste se estima en función de los modos observados después de la eliminación del material, por ello existen diversas formas con las que es posible estudiar el desgaste de los materiales, entre las que podemos mencionar; muescas, rayado, delaminación, erosión, oxidación, entre otros. La eliminación de material en una muestra como resultado de la interacción con un contacto móvil, permite calcular la pérdida de masa o volumen neto, la cantidad de material removido depende de las fuerzas resultantes entre el contacto móvil y la resistencia al desgaste que presente el material (Albella, 2003).

I.4 Antecedentes

Un gran número de estudios de recubrimientos multicapas se han desarrollado alrededor de sistemas multicapas cerámico/cerámico, principalmente en cerámicos de metales de transición, los que han demostrado excelentes resultados en el incremento de la dureza y propiedades mecánicas (Yashar et al., 1999), (Rizzo et al., 2006), (Abadias et al., 2007), (Craciun et al., 2011) y (Naddaf et al., 2016). Desafortunadamente, el aumento de la dureza también viene acompañado de la fractura frágil característica de los materiales cerámicos. La fractura frágil es aquella donde no hay una deformación apreciable por lo que la grieta se propaga rápidamente ocasionando la falla del material de manera rápida. Este comportamiento fue estudiado por Koheler (1970), quien propuso un método para mejorar la resistencia plástica de los materiales laminados y, con ello, aumentar la resistencia a la fractura, evitando la fractura frágil. El método de Koheler establece que al alternar capas de materiales con constantes elásticas diferentes, se aumentará la resistencia plástica del material al obstaculizar el movimiento de las dislocaciones y, como consecuencia, la prevención de la fractura frágil. Una alternativa a la teoría de Koheler son los materiales multicapas metal/cerámico debido a que los materiales metálicos y los cerámicos presentan una amplia diferencia en las propiedades elásticas.

Los materiales metálicos poseen baja dureza y alta ductilidad, por lo que también son llamados materiales “blandos”, mientras que, los materiales cerámicos presentan una alta dureza y alta fragilidad y también son llamados materiales “duros”.

Aunque los metales tienen baja dureza en comparación con los materiales cerámicos, algunos trabajos publicados han demostrado que los compuestos laminados metal/cerámico ofrecen ventajas sobre los cerámicos monolíticos, donde se ha obtenido un aumento inesperado en la dureza y resistencia (Shih et al., 1992) (Verma et al., 2012). La unión de un metal dúctil con un cerámico frágil, es una combinación con alto potencial para el incremento de la resistencia y tenacidad (Was et al., 1994).

Una de las primeras investigaciones en sistemas multicapas metal/cerámico fue el desarrollado por Shih et al. (1992), quienes sintetizaron diferentes sistemas multicapas de Ti/TiN, Hf/HfN y W/WN y se les midió la dureza y módulo elástico, encontrando que los sistemas laminados presentaron propiedades superiores a las de los materiales monolíticos. Subsecuentemente, muchas investigaciones de multicapas metal/cerámico se han desarrollado, incluyendo sistemas tales como Al/AlN, Al/Al₂O₃, Ti/TiN, Zr/ZrN y Cr/CrN (Wang et al., 1997), (Bemporad et al., 2006), (Daia et al., 2000), (Kot et al., 2008), (Farhat, 2009) y (Tekaya et al., 2013). Estas investigaciones encontraron que bajo ciertas condiciones (tales como; estructura cristalina, microestructura, espesor y número de bicapas) es posible mejorar las propiedades mecánicas de los compósitos. Así mismo han demostrado que el incremento de las propiedades mecánicas está directamente relacionado con la estructura de las bicapas. Por ello, el comportamiento de las propiedades mecánicas de un material laminado se pueden describir en función del espesor de las bicapas, esto es: cuando el periodo de la bicapa disminuye, la dureza y la resistencia aumenta (Caicedo et al., 2010).

Los compuestos multicapas de aluminio y nitruro de aluminio (Al/AlN) han sido una combinación metal/cerámico de alto interés y se ha publicado un gran número de trabajos sobre este compósito. Wang et al. (1997) sintetizaron con éxito compósitos de Al/AlN por evaporación asistida por haz de iones y correlacionaron la dureza de los laminados con el tamaño de grano y rugosidad. Sus resultados demostraron que, conforme se reduce el tamaño de grano y rugosidad, la dureza aumenta de acuerdo al

modelo de Hall-Petch. En su investigación concluyeron que existe un espesor mínimo óptimo para las bicapas, el cual está dado por el tamaño de grano del material. Si el espesor es menor que el tamaño de grano, el material será amorfo, lo que tendrá una influencia directa en las propiedades mecánicas. Por su parte Lee et al. (2000), Wu et al. (2006) y Zhang et al. (2007) utilizaron la técnica de evaporación catódica (*sputtering*) para la síntesis de sus compuestos laminados Al/AlN, a las cuales se les midieron las propiedades mecánicas por la técnica de nanoindentación. Los resultados obtenidos por Lee et al. (2000) revelaron un incremento importante de la adhesión en los sistemas laminados al ser comparados con los materiales monolíticos. De la misma manera, Wu et al. (2006) y Zhang et al. (2007) sintetizaron sistemas laminados bien modulados con capas bien definidas, en los que, se obtuvieron durezas mayores en los compuestos laminados al ser comparados con los materiales individuales.

Otro excelente compuesto metal/cerámico que ha dado lugar a un gran número de investigaciones ha sido el Ti/TiN. Como se sabe, los nitruros de metales de transición presentan excelentes propiedades mecánicas de alto interés comercial como: alta dureza y alta resistencia al desgaste, además de alta estabilidad química, lo que los hace una excelente opción para aplicaciones en donde éstas cualidades son requeridas. Kusano et al. (1998), Daia et al. (2000), Mori et al. (2001) y Subramanian et al. (2011) seleccionaron el titanio y nitruro de titanio para la síntesis de sus compósitos multicapas (Ti/TiN). En estos trabajos la síntesis de los materiales se llevó a cabo por la técnica de evaporación catódica reactiva y midieron la dureza y módulo elástico por medio de nanoindentación. En estas investigaciones, pese a las diferencias de diseño de los sistemas laminados (espesor de la bicapa, número de bicapas y espesor total), los resultados presentaron el mismo comportamiento; un aumento en la dureza y módulo elástico del sistema laminado conforme se disminuye el periodo, concluyendo que las propiedades mecánicas están en función del periodo de la bicapa. De la misma manera, se determina que esta condición también se extiende a otras propiedades mecánicas, tales como la adherencia y resistencia.

En el trabajo publicado por Farhat (2009), se expone el papel que juega la fracción volumétrica en los sistemas laminados de ambas fases, metálica y cerámica. Para esta

investigación se sintetizaron películas multicapas, seleccionando dos grupos diferentes de metal/cerámico: Al/Al₂O₃ y Ti/TiN, en los que, a diferencia de los trabajos expuestos anteriormente se modificó la relación de fracción volumétrica metal/cerámico de 1/1. Los laminados sintetizados estuvieron formados en su mayoría por la fase metálica, con capas muy delgadas de fase cerámica (fracción volumétrica metal/cerámico de 1/0.04 a 1/0.12). Pese a ser muy poco el contenido de fase dura, hubo un incremento considerable en las propiedades mecánicas resultantes en los compósitos. Con los resultados obtenidos se establece que el papel que juega la película cerámica dentro de este tipo de estructuras, no se limita a soportar la carga aplicada, sino que, desempeña trabajo adicional en la restricción de la deformación plástica mediante la obstaculización del deslizamiento a través de las capas metálicas adyacentes. Estas conclusiones son importantes al tratar de comprender los mecanismos de endurecimiento de los materiales laminados.

Tomando en cuenta que la fracción volumétrica de las fases metálica y cerámica dentro de los sistemas laminados desempeña un papel muy importante en las propiedades mecánicas, Verma et al. (2012, 2013, 2014) llevaron a cabo investigaciones teóricas y experimentales con el fin de entender los mecanismos de deformación en materiales nanométricos laminados. En sus trabajos utilizaron sistemas laminados Zr/ZrN en los que hubo variación en la fracción volumétrica del Zr, encontrando que la fracción volumétrica del metal dentro del sistema metal/cerámico tiene un papel fundamental en la dureza, ocasionado por la distribución del estrés residual a través del compuesto. Una distribución uniforme de los esfuerzos contribuye a una menor deformación y a una menor probabilidad de generación de fracturas; esto se traduce a materiales con mayor resistencia. De ahí se deduce la importancia de la incorporación de la fase metálica y su contribución en plasticidad dentro del compuesto. Los trabajos publicados por Verma et al. discuten la importancia del estudio de la fracción volumétrica dentro de los sistemas multicapas. Al poder comprender mejor el efecto que tiene un material sobre otro y los mecanismos que se presentan dentro de los materiales compuestos a escalas nanométricas, nos ayudará a entender mejor el comportamiento de los nuevos materiales nanoestructurados.

I.5 Materiales

Para este trabajo de investigación, se seleccionaron zirconio y nitruro de zirconio como el material metálico y el cerámico, respectivamente. Tanto el Zr como el ZrN son unos excelentes candidatos para el propósito de esta investigación, la cual consiste en mejorar las propiedades mecánicas de sistema multicapas metal/cerámico. El Zr y ZrN tienen propiedades mecánicas como; alta dureza, excelente resistencia a la corrosión y al desgaste, buena lubricidad y propiedades dúctiles, además de que ambos materiales son inertes. Estas cualidades los hacen unos excelentes candidatos para su uso en donde se operen bajo un entorno agresivo como: altas temperaturas, ambientes corrosivos, exposición a la intemperie, humedad, cargas cíclicas, esfuerzos constantes y alto desgaste. Algunas de las aplicaciones más importantes de estos materiales son; recubrimientos térmicos, recubrimientos duros y antidesgaste, cerámicos superconductores, sensores, filtros ópticos, recubrimientos para herramientas de corte, aplicaciones bicompatibles, entre otros (Xin et al. 2009) y (Cyviene et al. 2005).

La técnica de evaporización catódica es una técnica eficaz para la síntesis tanto del ZrN como del Zr y existe un gran número de estudios que lo han demostrado (Larijani et al. 2006), (Hu et al. 2003) y (Pillound et al. 2005). Sin embargo, todos los trabajos reportados para el Zr y ZrN constan de estudios de cada material de forma individual, y existen pocos reportes en donde se han sintetizado películas multicapas Zr/ZrN. Debido a esto se seleccionaron como los materiales de interés para este trabajo de investigación. A continuación se describen las principales propiedades y características fundamentales de dichos materiales.

I.5.1 Zirconio (Zr)

El zirconio (Zr) o *zirconio metálico* es un metal lustroso, duro y dúctil, que pertenece al grupo de los metales de transición, ubicado en el grupo IVB de la Tabla Periódica. Se llaman de transición, porque algunos de ellos automodifican su densidad electrónica, haciendo una transición de uno o dos electrones desde el último subnivel s hasta el último subnivel d, lo que les permite ser estables por si mismos sin reaccionar con otro elemento. Los metales de transición poseen una estructura de empaquetamiento compacto y radios atómicos relativamente pequeños. Estas dos propiedades ocasionan que formen enlaces metálicos fuertes, lo que les confiere alta estabilidad estructural y les permite tener alta densidad, punto de fusión y ebullición elevado y alta dureza (Chang, 1999).

El Zr presenta tres formas alotrópicas o tres estados sólido cristalinos: la primera, a temperatura ambiente, el Zr presenta una estructura hexagonal compacta (hcp) llamada Zr- α , la segunda, por encima de los 1100 °K presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y la tercera, a bajas temperaturas y presiones (2-8 GPa) se forma el Zr- ω , la cual no es una estructura compacta y se puede clasificar como una estructura hexagonal (Xia, et al., 1990) (Pilloud, 2005).

El zirconio cuenta con propiedades físicas como; peso ligero, alta rigidez, alta tenacidad y alta resistencia a los esfuerzos. Al formar una capa de óxido estable sobre la superficie, también presenta alta resistencia a la degradación y corrosión, lo que le brinda alta estabilidad frente a ácidos y bases comunes, agua salina y otras sustancias orgánicas e inorgánicas. El Zr metálico, también es un material no tóxico que tiene buena biocompatibilidad con tejidos humanos y materiales biológicos. Además, ya que presenta propiedades mecánicas como buena resistencia, adhesión y resistencia a la corrosión, lo hace un buen candidato para la industria biomédica, donde algunas aplicaciones son: materiales de laboratorio y como implantes de tejidos y huesos (Sherepo et al., 1992) (Kulakov et al., 2005) (Saldaña, et al., 2007). Las transformaciones alotrópicas del Zr, ocasionan cambios en las propiedades físicas cuando el material está sometido a altas presiones o temperaturas, lo que sumado a su alta resistencia a la degradación y peso

ligero, lo hace un material ideal para aplicaciones en la industria aeroespacial y nuclear (Wang et al., 2011).

I.5.2 Nitruro de zirconio (ZrN)

El nitruro de zirconio (ZrN) es un cerámico duro y frágil con apariencia de color dorado que es química y térmicamente estable. El ZrN se forma debido a la interacción entre los iones del zirconio y nitrógeno formando enlaces tipo covalentes, los cuales requieren una energía de disociación de enlace muy alta, contribuyendo, así, a la elevada dureza.

Este nitruro presenta tres formas de cristalización: ZrN_2 con estructura tetragonal, ZrN con estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y Zr_3N_4 con estructura ortorrómbica. En cuanto al color del ZrN, se ha determinado que el color dorado está relacionado con la composición química y estructura cristalina y se ha demostrado que la relación atómica Zr:N de 1:1 es aquella que ofrece la tonalidad dorada característica. Inclusive existe una relación entre el color, la estructura cristalina y la composición del nitruro de zirconio, por ejemplo: el Zr_2N y Zr_3N_4 presentan una tonalidad amarillo pálido, el ZrN exhibe el color dorado tan característico, mientras que el color azul se debe al ZrN en estado amorfo (Klumdong et al., 2012). Las propiedades físicas y químicas dependen de la estructura cristalina, sin embargo la estructura cubica del ZrN es la que ofrece mejores propiedades mecánicas, por ello solo nos interesaremos en describir al ZrN.

Entre las propiedades más sobresalientes del ZrN podemos destacar su alta dureza, alta resistencia y buena adhesión (Milosev et al., 1997) (Tung et al., 2009) (Jeng et al., 2009). Además, ofrece alta estabilidad térmica y alta resistencia al desgaste y a la corrosión, lo que lo hace un material muy atractivo para aplicaciones como recubrimientos protectores y recubrimientos en herramientas de corte (Auger et al., 2007). De igual forma que el Zr metálico el ZrN tiene una alta estabilidad química y propiedades biocompatibles, lo que lo posiciona como uno de los materiales más utilizados en la industria biomédica y biomecánica (Hübler et al., 2001) (Xin et al., 2009).

I.6 Objetivos

I.6.1 Objetivo general

En recubrimientos delgados se ha demostrado que al combinar dos materiales en forma de películas laminadas, se crea una sinergia entre los dos materiales que es capaz de conseguir propiedades mecánicas muy altas. Sin embargo, en el caso de sistemas laminados metal/cerámico, el efecto que tiene un material blando (baja dureza y alta ductilidad) sobre de un material duro (alta dureza y alta fragilidad) y viceversa aún no es clara. Al combinar dos materiales con propiedades físicas tan diferentes se crean mecanismos de endurecimiento y deformación que aún no son completamente definidos. En esta investigación, nos concentramos en materiales compuestos laminados con el objetivo principal de evaluar las propiedades mecánicas de sistemas multicapas metal/cerámico e identificar el efecto, ya sea positivo o negativo, que ejerce un material sobre otro. Para conocer el comportamiento mecánico de los sistemas laminados metal/cerámico, es esencial poder correlacionar la influencia que tiene un material sobre otro dentro de un sistema.

Este trabajo se centra en la síntesis de películas delgadas multicapas metal/cerámico y se propone el diseño de dos series de muestras modificando la fracción volumétrica de ambos materiales, con el objetivo de analizar la influencia de las propiedades mecánicas que ejerce un material sobre otro. Se espera que al combinar un material duro y frágil con uno blando y dúctil, este último sea capaz de absorber el movimiento de las dislocaciones ayudando así a la propagación de las grietas y a su vez retardar la fractura. Si esto ocurre con éxito podremos obtener materiales con mejor resistencia sin sacrificar la dureza. Asimismo, se desea establecer las relaciones entre la síntesis, estructura y propiedades de películas delgadas multicapas basadas en sistemas Zr/ZrN.

Para la síntesis de nuestras películas multicapas se seleccionó la técnica de evaporación catódica reactiva (*sputtering*), ya que es una técnica sumamente utilizada para la síntesis de películas delgadas de metales, óxidos y nitruros. Además, con la técnica de sputtering es posible obtener películas con las características deseadas tales como; espesor y concentración, tiene la capacidad de crecer películas multicapas con espesores

nanométricos, se pueden lograr recubrimientos en superficies grandes y el equipo es fácilmente controlable, lo que lo hace uno de los métodos más comúnmente utilizados para el recubrimiento de superficies protectoras.

Las propiedades mecánicas de recubrimientos duros dependen en gran medida de su estructura, utilizaremos las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), para determinar los detalles esenciales de la estructura cristalina de las multicapas. Para el estudio de las propiedades mecánicas como; dureza, módulo elástico, resistencia al rayado, adherencia y desgaste utilizaremos la técnica de nanoindentación.

I.6.1 Objetivos específicos

- 1.- Determinar las condiciones experimentales para el crecimiento de las películas delgadas monolíticas del Zr y ZrN por medio de la técnica de evaporación catódica reactiva DC.
- 2.- Síntesis de sistemas multicapas metal/cerámico, Zr/ZrN, con variación en la fracción volumétrica de ambas fases (Zr como la fase blanda y ZrN como la fase dura) de los compuestos. Esto se realizará variando la relación metal: cerámico, Zr:ZrN, que van desde 0:100, 10:90, 20:80, ... , 90:10 hasta 100:0, con la finalidad de abordar todo el conjunto de alteraciones entre un material y otro.
- 3.- Caracterizar las propiedades estructurales de los recubrimientos monolíticos Zr y ZrN, además de los sistemas multicapas Zr/ZrN, por medio de difracción de rayos-x.
- 4.- Caracterizar las propiedades morfológicas de los recubrimientos monolíticos Zr y ZrN, y sistemas multicapas Zr/ZrN, con el fin de corroborar la periodicidad de las multicapas y sus espesores. Lo anterior se estudiará por medio de la microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerza atómica.

5.- Caracterizar las propiedades mecánicas de los recubrimientos monolíticos Zr y ZrN, y sistemas multicapas Zr/ZrN, entre las que se incluyen; dureza, módulo elástico, resistencia al rayado, desgaste y adherencia, por medio de la técnica de nanoindentación.

6.- Correlacionar las propiedades mecánicas obtenidas con las propiedades estructurales y diseño de las multicapas.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describe brevemente las técnicas de síntesis y caracterización utilizadas para el desarrollo de este trabajo de investigación. Para la síntesis de las películas delgadas monolíticas Zr y ZrN y sistemas multicapas Zr/ZrN, se utilizó la técnica de evaporación catódica reactiva, la cual es altamente efectiva para el crecimiento de recubrimientos delgados. La caracterización estructural se realizó por difracción de rayos-x (XRD), mientras que, la morfología se analizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente, para determinar las propiedades mecánicas, tales como; dureza, módulo elástico, resistencia al desgaste y adherencia, se examinaron por medio de ensayos de nanoindentación y nanorrayado.

II. MARCO TEÓRICO

II.1 Evaporación catódica (Sputtering)

La evaporación catódica (conocida por su nombre en inglés de *sputtering*) es una técnica para síntesis de películas delgadas, se lleva a cabo por un proceso de evaporación de un material (blanco de sputtering), del cual se remueven átomos de la superficie por la transferencia de momento debido al bombardeo de partículas energéticas. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con el material hace que los átomos de la superficie sean arrancados (por un intercambio de momento cinético) para pasar a fase de vapor. Cuando este vapor se deposita sobre un sustrato se obtiene, entonces, una película delgada (Albella, 2003).

Para que el proceso de sputtering se lleve a cabo, es necesario un ambiente en condiciones de vacío, típicamente se utilizan presiones alrededor de 1×10^{-6} Torr, llamada presión base. Para la formación del plasma y la erosión del material del blanco (material a evaporar) se utiliza un gas inerte de proceso, también llamado gas de trabajo (comúnmente se utiliza argón), el cual no participa directamente en la formación de compuestos.

La evaporación catódica se lleva a cabo por medio de un magnetrón, en el cual están colocados un imán fuerte y el blanco. El blanco de sputtering actúa como cátodo, ya que se encuentra conectado a la terminal negativa de la fuente de alimentación. El confinamiento del plasma se logra por la estabilización de los campos magnéticos del imán, por encima de la superficie del blanco ionizando al gas de proceso y reorganizando la trayectoria de los electrones secundarios expulsados de la superficie del blanco.

Dentro del plasma, los átomos de argón se aceleran hacia el cátodo, ionizándose positivamente y dejando electrones secundarios libres. Estos iones son continuamente acelerados hacia la superficie del blanco, cargada negativamente, con la energía suficiente para remover átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Se produce entonces, una colisión en cascada y las múltiples

colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él, formándose una película delgada. En la figura 5 se presenta un esquema representativo del proceso de evaporación catódica.

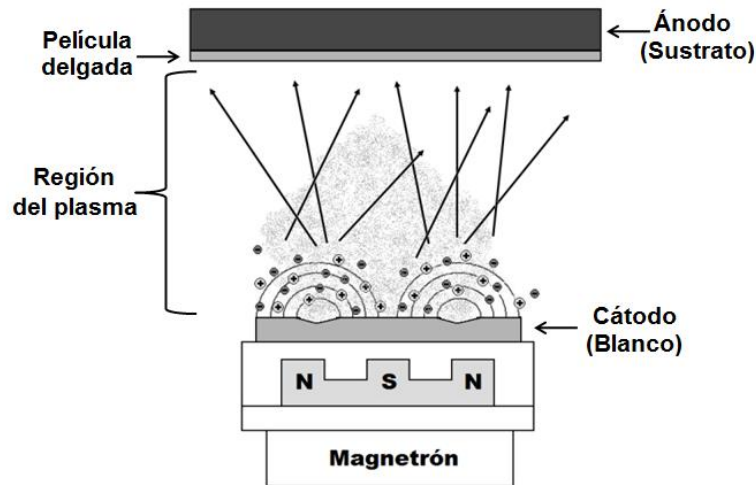


Figura 5. Esquema representativo del proceso de evaporación catódica.

II.1.1 Evaporación catódica reactiva

La evaporación catódica reactiva se puede definir como la evaporación del material del blanco en presencia de gases químicamente reactivos (Safi, 2002). Anteriormente, cuando hablamos del proceso de evaporación catódica, se establece que el blanco de sputtering está formado por el material que se desea depositar. Sin embargo, en la mayoría de los casos el blanco se trata de un material metálico. Una alternativa para la síntesis de compuestos metálicos (óxidos, nitruros o carburos) es evaporar el metal en presencia de un gas reactivo, con la intención de propiciar reacciones químicas que lleven a la formación de compuestos. Sin embargo, la presencia de un gas reactivo cambia la atmosfera durante el proceso de evaporación, ya que el gas, además de interactuar con el material evaporado que se condensa sobre los sustratos, también lo hace con la superficie del blanco (la reacción con la fase gas es un evento de muy baja probabilidad). La velocidad de reacción tiene un comportamiento complejo ya que

depende de la composición, estructura, temperatura, presión atmosférica y de la velocidad de crecimiento de las capas (es decir el número de átomos metálicos que alcanzan la superficie) (Albella, 2003).

Debido a esto, la síntesis de compuestos metálicos resulta ser más compleja que la síntesis de materiales metálicos, por lo que es necesario un control cuidadoso durante todo el proceso. Sobre todo, se requiere una constante supervisión del gas reactivo para evitar la contaminación y estequiometrias no deseadas. La composición química de los materiales depositados sobre el sustrato se puede controlar cambiando la presión parcial de los gases reactivos adicionados junto con el gas inerte. La presión parcial de los gases reactivos como O₂ ó N₂ afecta tanto la tasa de depósito como las propiedades de las películas (Konuma, 1992).

II.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La técnica de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*) se utiliza para determinar la estructura cristalina de los materiales. El ordenamiento, junto con la periodicidad y simetrías en la estructura cristalina, determinan las propiedades físicas y químicas que presentan los materiales, por ello es indispensable una buena caracterización estructural. La radiación de los rayos-X tienen típicamente una longitud de onda del orden de un Angstrom ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$), la cual coincide con el orden de magnitud de la distancia interatómica característica entre átomos en un sólido. En 1913, Bragg observó que cuando esta radiación interacciona con aquellos materiales que son cristalinos, da lugar a la generación de patrones de difracción muy característicos para cada material, donde la intensidad de los picos depende de la longitud de onda y la orientación del cristal con los rayos-X (Prieto et al., 2003).

Los rayos-X se difractan, y presentan máximos cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, ecuación 4. Para llegar a esta ecuación se considera el caso en donde un haz de rayos-X con longitud de onda λ incide sobre una superficie monocristalina a un ángulo θ , lo cual produce un haz difractado a un ángulo θ . El haz del segundo plano de átomos viaja una distancia (ML-LN), la cual es mayor que la distancia del haz del plano

superficial, como se puede observar en la figura 6. Estos dos rayos estarán en fase solamente si:

$$ML + LN = n\lambda \quad (4)$$

Ya que los dos planos de átomos están separados por una distancia interplanar d_{hkl} , se puede expresar como:

$$ML = LN = d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (5)$$

Sólo se logrará la difracción cuando la diferencia de camino sea igual a un número entero de longitud de onda. Dado que tanto ML como LN son iguales a $d_{hkl} \text{sen}\theta$, la condición para la difracción es:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (6)$$

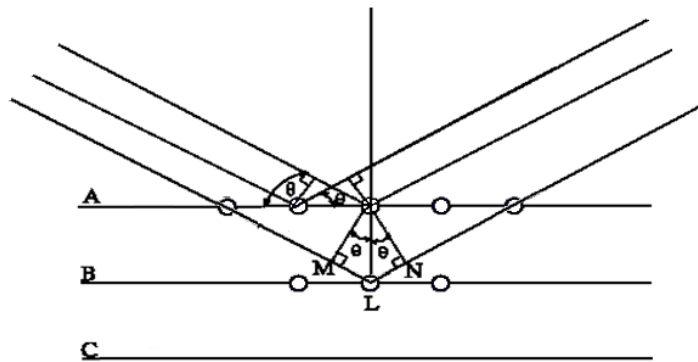


Figura 6. Esquema representativo del fenómeno de difracción de rayos-X.

Actualmente existe una amplia base de datos, en donde se han identificado una gran cantidad de elementos y compuestos en función del ángulo de sus haces difractados, así como las intensidades características para cada haz. Esto hace que la identificación de los materiales sea eficaz (Flewitt et al., 1994).

La técnica de difracción de rayos-X también nos permite determinar el tamaño promedio de grano (D) a partir de la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \text{cos}\theta} \quad (7)$$

Esta ecuación relaciona el ensanchamiento del pico β (en radianes) con el tamaño medio de los granos del material. Donde λ es la longitud de onda de los rayos-X utilizados, θ es el ángulo de Bragg y k es el factor de forma del cristal (0.9 para esferas) (Krawitz, 2001).

II.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscope*), se utiliza para el estudio de la morfología de las superficies a través de imágenes. Las imágenes se generan por la interacción de un haz de electrones con la superficie del material en estudio (Verhoeven, 1986). Como sonda del microscopio, se utiliza un haz de electrones generado por un filamento incandescente. El haz de electrones, en su viaje a través del vacío tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, el haz es deflectado mediante bobinas electromagnéticas, permitiendo así realizar un barrido sobre la especie a analizar. El bombardeo de electrones sobre la superficie de la muestra produce una gran variedad de procesos, tales como, generación de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X y catodoluminiscencia. Cada uno de estos procesos a su vez provoca la aparición de diferentes señales, las cuales pueden ser colectadas por diferentes detectores (Martín-Gago, 2003).

La formación de imágenes de SEM se realiza por la recolección de los electrones secundarios. Un detector colecta los electrones y los amplifica en forma de señal de video. La imagen se forma por barrido, el haz incide sobre un punto y produce un número de electrones secundarios, si el haz se desplaza a través de la muestra, podremos generar una línea y superponiendo líneas se formará una imagen. La diferencia de contraste en una imagen depende de la composición química y topografía de la muestra. Cuanto mayor sea el número atómico mayor será la emisión, generando así, contrastes por diferencia entre elementos químicos. El contraste topográfico se debe a una mayor concentración de carga en zonas como; bordes, aristas o zonas con alta rugosidad.

II.4 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés de *Transmission Electron Microscope*) funciona esencialmente como un SEM, pero la señal que utiliza para la formación de imágenes es la que proviene de los electrones transmitidos a través del material (Martín-Gago, 2003). Este microscopio es capaz de observar características estructurales microscópicas, utiliza un haz de electrones que atraviesa la muestra de interés, obteniendo así una imagen o patrón de difracción que contiene información sobre la estructura y morfología del material, con detalles que pueden ser del orden de los nanómetros.

El TEM utiliza como sonda un haz de electrones generado por un filamento incandescente (cañón de electrones). El haz de electrones pasa a través de un sistema de lentes electromagnéticas, las cuales dirigen y focalizan el haz sobre la muestra. Los electrones que alcanzan la muestra, pueden ser difractados o transmitidos. Los electrones difractados, se originan por el arreglo periódico de los planos atómicos en una muestra, produciendo un contraste que permite la observación de los detalles estructurales en materiales cristalinos. Por su parte, los electrones transmitidos son aquellos que pasan a través de la muestra, los cuales se enfocan por un sistema de lentes objetivas para la formación de la imagen. Las lentes objetivas canalizan el haz de electrones a través de una apertura y se proyectan sobre una pantalla fluorescente por la acción de lentes proyectoras para su visualización por medio de una imagen.

Uno de los aspectos más importantes para lograr imágenes de calidad por medio del TEM, es la preparación de las muestras. Dado que los electrones deben de pasar a través del material, es necesario contar con muestras que sean transparentes a los electrones, por ello se requieren espesores menores de 100 nm, incluso menores de 10 nm cuando se quieren obtener micrográficas de alta resolución (Hornyak et al., 2009).

II.4.1 Preparación de muestras por Haz de iones enfocados (FIB)

La técnica de haz de iones enfocados (FIB, por sus siglas en inglés *Focused Ion Beam*) es una herramienta ideal para la preparación de muestras para TEM, permitiendo la fabricación de muestras transparentes a los electrones de cualquier región de interés de un material. La gran ventaja de esta técnica es la preparación localizada, que permite un análisis selectivo de regiones específicas en las muestras o preparación de muestras con interfases críticas (Wirth. 2009).

El sistema FIB opera de una forma muy similar al microscopio electrónico de barrido. Sin embargo, mientras que el SEM utiliza un haz de electrones, el FIB utiliza un haz de iones, comúnmente se utilizan iones de Ga. Un conjunto de lentes magnéticas concentran los iones del haz enfocándolo sobre la superficie de la muestra. Se puede utilizar este efecto para la erosión o depósito localizado, o bien, para la formación de imágenes. Ya que los iones de Ga, además de remover los átomos de la superficie de la muestra, también emiten electrones secundarios, éstos pueden ser colectados por un detector para obtener imágenes durante la exploración de la muestra y el proceso de desbaste. En el caso de la erosión, los iones de Ga de gran energía golpean la muestra y evaporan el material. De esta manera el material se remueve de lugares específicos para la preparación. Aunque el FIB fue diseñado principalmente para el grabado y maquinado de superficies, también es una herramienta muy útil para la preparación de muestras para TEM.

II.5 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés de *Atomic Force Microscopy*) permite estudiar la morfología superficial de los materiales. El principio de operación del AFM se basa en las fuerzas de atracción y repulsión entre la punta del microscopio y la muestra. Al aproximar la punta a los átomos de la superficie, pueden aparecer varias fuerzas de interacción como consecuencia de la proximidad a la que se encuentran ambos materiales, las cuales incluyen; fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, magnéticas o fuerzas de repulsión iónicas (Bandyopadhyay et. al. 2008).

Para distancias menores a la distancia crítica, las repulsiones electrónicas (debido al principio de repulsión de Pauli) actúan de manera importante, mientras que para distancias superiores a esta, las fuerzas atractivas de Van der Waals o electrostáticas son las que dominan el sistema (Martín-Gago, 2003).

El AFM cuenta con dos componentes principales; una sonda, que consiste en una punta afilada con un radio de curvatura de unos cuantos nanómetros, y un sistema de nanodesplazamiento, que permite hacer un barrido sobre la superficie, posicionando la punta sobre la muestra, tanto lateral como verticalmente. Para mantener constante la fuerza entre la muestra y la punta y medir sus variaciones, la punta está montada sobre una micro-palanca flexible, también llamada cantiléver. La imagen de AFM se logra midiendo la deflexión del cantiléver, que es proporcional al desplazamiento entre la punta y la muestra. Un rayo láser se hace incidir en un extremo del cantiléver, con lo que veremos que el haz reflejado se mueve hacia un lado o hacia otro, según las fuerzas sean atractivas o repulsivas. Simultáneamente un detector mide esta deflexión, generándose así, imágenes topográficas de la superficie, figura 7.

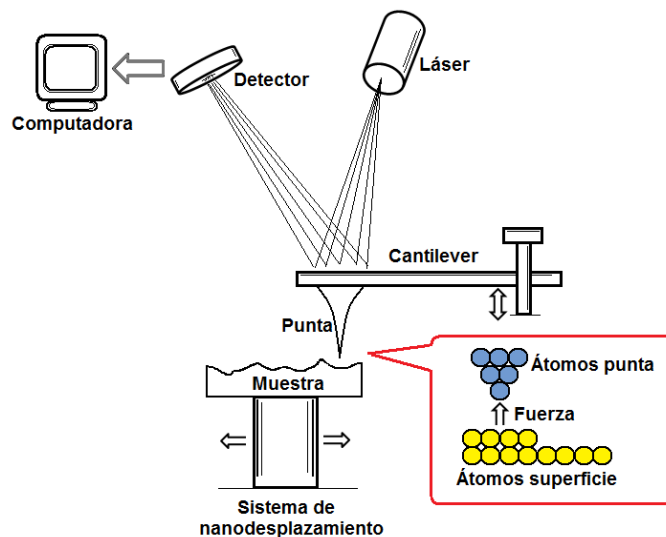


Figura 7. Representación esquemática del microscopio electrónico de fuerza atómica (AFM).

II.6 Nanoindentación

El equipo de nanoindentación es muy similar al AFM, pero este utiliza un indentador o punta de diamante montada sobre el cantiléver, normalmente se utiliza una punta de diamante en forma piramidal de tres lados, llamada Berkovich. Esta técnica se basa en medir la deformación plástica (huella residual) producida en la superficie de un material al aplicar una carga definida con un indentador. La dureza (H) y módulo elástico (E) se obtienen mediante un análisis de los datos obtenidos de la profundidad y geometría de la huella de indentación. La punta penetra la superficie de la muestra bajo una carga y, la variación correspondiente de la carga en función del desplazamiento se monitorea durante la etapa de carga y descarga (curvas carga-desplazamiento), figura 8.

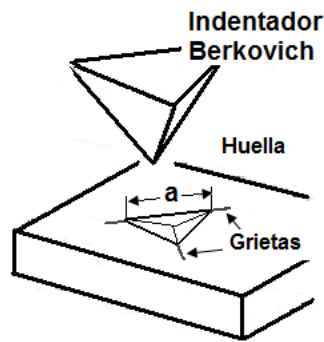


Figura 8. Representación esquemática de una huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material por medio de un indentador Berkovich.

El método de análisis más común para obtener valores para la dureza y módulo elástico a partir de las curvas de carga-desplazamiento es el método de Oliver y Pharr (Oliver et al. 1992). La teoría desarrollada para el cálculo de H y E mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico (aquel material que tiene propiedades elásticas y plásticas), por lo que el material se hunde alrededor del indentador, como se muestra en la figura 9 (a). En la figura se muestra la sección transversal de una huella de indentación y se identifican los parámetros utilizados para el análisis; a el radio de contacto para una punta cónica, h es el desplazamiento total en cualquier momento durante la indentación, h_f es la profundidad residual, h_c es la

profundidad de contacto y h_s es el desplazamiento de la superficie alrededor del perímetro de contacto ocasionado por la deformación, donde:

$$h = h_c + h_s \quad (8)$$

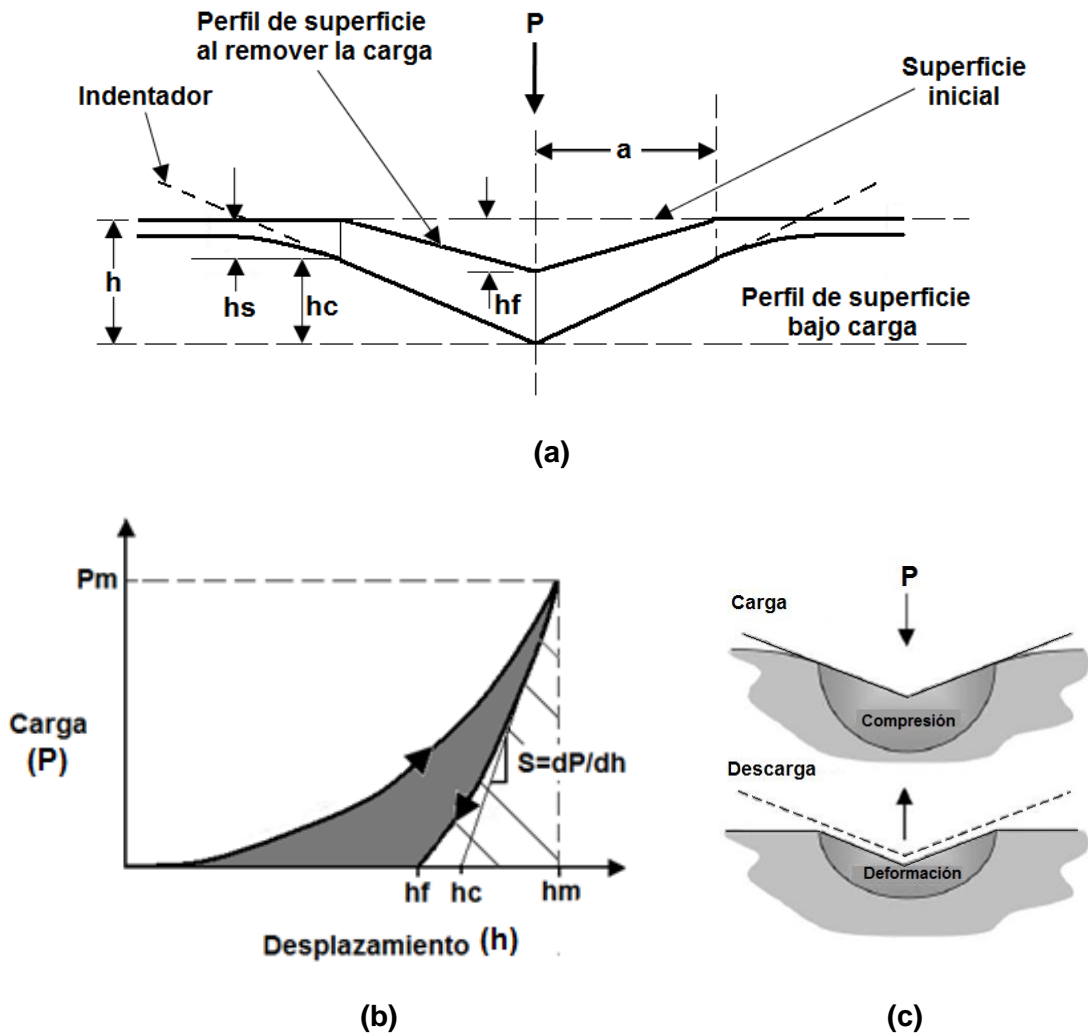


Figura 9. (a) Representación esquemática de la sección transversal de la huella producida por la indentación (durante y después de la aplicación de la carga), (b) Curva de carga-desplazamiento producida durante el contacto, P_m y h_m y (c) efectos de la carga y la descarga sobre el material.

Los parámetros fundamentales para determinar H y E se muestran en la figura 9 (b), los cuales son; la carga máxima (P_m), la profundidad de penetración máxima (h_m) y la rigidez (S). En la figura se muestra una curva típica de indentación de carga, P , contra profundidad, h . Cuando el indentador se ha presionado contra la superficie, el material se deforma plásticamente, seguido por una deformación elástica. La deformación elástica deja una deformación permanente en el material, manifestándose en una impresión con la forma del indentador sobre la superficie, figura 9 (c). Cuando el indentador se retira de la carga máxima, P_m , solamente una porción elástica del desplazamiento es recuperado del valor máximo de h_m .

El módulo elástico reducido (E_r) de un material se puede determinar, experimentalmente, a partir de la rigidez (S) usando la ecuación de Sneddon (Sneddon, 1965):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (9)$$

Donde A es el área de contacto entre el indentador y la superficie (se define por la geometría y la profundidad de contacto) y E_r es el módulo elástico, que se define a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (10)$$

Donde, E y ν son el módulo elástico o módulo de Young y el coeficiente de Poisson de la muestra. Mientras que, E_i y ν_i son el módulo y coeficiente de Poisson del indentador. De tal forma que, conociendo el coeficiente de Poisson para la muestra y el indentador y el módulo elástico del indentador, es posible determinar el módulo de elasticidad de la muestra.

Por su parte, la dureza de un material se define como la presión promedio que soporta un material al estar sometido a una carga. Por lo tanto, la dureza se calcula dividiendo la carga máxima entre en área proyectada de contacto, A . De la curva de carga-descarga, la dureza se puede obtener de la carga máxima como (Oliver et al. 1992):

$$H = \frac{P_m}{A} \quad (11)$$

Después de retirar la carga durante el ensayo de indentación, una parte de la deformación se recupera, lo cual se conoce como recuperación elástica. Tal como se mencionó en las gráficas de carga-descarga, se puede observar la penetración máxima durante la indentación (h_m) y la deformación remanente después de haber retirado la carga (h_f). Estos parámetros son necesarios para el cálculo de la recuperación elástica (We), como muestra la ecuación 12 (Oliver et al. 1992):

$$We = \frac{h_m + h_f}{h_m} * 100 \quad (12)$$

El porcentaje de recuperación elástica nos da una idea más directa del tipo de comportamiento, elástico o plástico, que tiene el material. Un valor alto de esta cantidad indica un comportamiento elástico, mientras que el comportamiento plástico se da en el caso contrario. Un porcentaje de recuperación elástica del 100% indica que el material se recupera totalmente de la deformación y no queda huella visible. Mientras que una recuperación elástica del 0% indicaría un material en el que toda la deformación introducida es permanente pues la recuperación es nula.

La resistencia a la deformación plástica se puede calcular por medio de los valores de H y E mediante la relación H^3/Er^2 (Tsui et al. 1995). Conforme aumenta la relación H^3/Er^2 , aumenta la resistencia a la deformación plástica, lo que permitirá a un material estar bajo una mayor carga antes de sobrepasar su límite de cedencia. Lo anterior nos indica que la probabilidad de la deformación plástica se reduce en materiales con alta dureza y bajo módulo elástico.

II.7 Rayado por nanoindentación

Las pruebas de rayado son un método para estimar la adhesión y desgaste en recubrimientos delgados, ya que el desgaste y la adherencia pueden trabajar de forma conjunta cuando la superficie está bajo los esfuerzos de un contacto móvil. En películas delgadas, el método más utilizado son las pruebas de rayado por indentación de tipo dinámico, las cuales consisten en realizar una indentación y, manteniendo en todo momento la punta en contacto con la muestra, se desliza a través de la superficie con una carga definida y velocidad controlada. Finalmente, haciendo un análisis de las imágenes de las huella de rayado es posible evaluar la adherencia y el desgaste en términos de pérdida de volumen (Alvarado-Rivera et al., 2007, 2010).

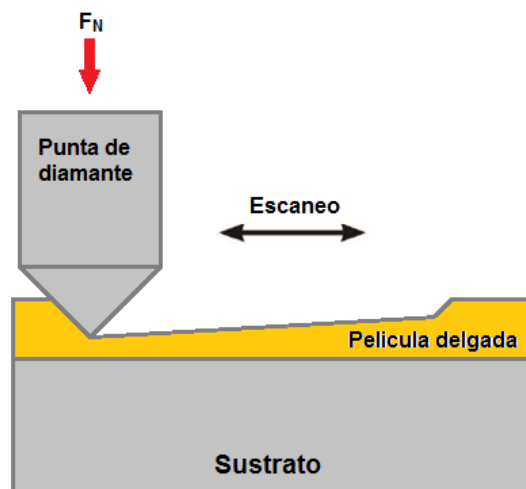


Figura 10. Diagrama representativo para la prueba de desgaste de una película delgada por medio de nanoindentación.

En la figura 10 se presenta un diagrama representativo de una prueba de rayado por nanoindentación. La punta de indentación se mueve sobre el eje-x removiendo material. Cuando el ensayo de rayado termina, deja impresa una raya sobre la superficie del material, la cual es colectada por medio de una imagen y analizada por medio de un programa. De las imágenes se obtienen parámetros, tales como; profundidad de penetración, apilamientos, volumen de la huella de rayado y fracturas, a partir de las

cuales es posible determinar propiedades como; resistencia al rayado, adherencia y desgaste.

Existen dos mecanismos de falla que pueden ocurrir durante el ensayo de rayado: el primero, llamado pandeo o *buckling* (falla cohesiva), en donde el recubrimiento y el sustrato se deforman juntos sin delaminación o desprendimiento. Esta falla ocurre como respuesta a los esfuerzos compresivos generados por el movimiento del indentador: frente al indentador se forma un área con una gran concentración de esfuerzos, ocasionando un apilamiento o pandeo, el cual se puede extender lateralmente por la propagación de una grieta en la interfase, como se observa en la figura 11. El segundo, llamado espalación o *spallation* (falla adhesiva), que es el proceso en el cual un cuerpo desprende fragmentos debido a un impacto o al estrés. En esta falla, el recubrimiento se fractura y puede haber delaminación en la interfase o cerca de esta por la acumulación de esfuerzos de tensión en el espesor del recubrimiento, propiciando así la aparición de grietas y su propagación a través de la interfase, como se presenta en la figura 12 (Bull et al., 2006).

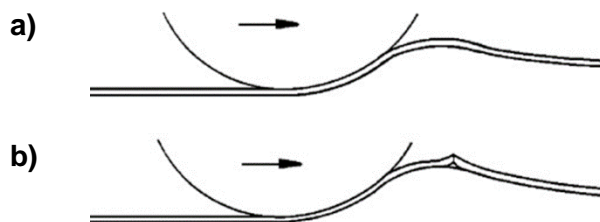


Figura 11. Modo de falla por pandeo, a) apilamiento frente al movimiento del indentador, b) falla en la interfase generada por el pandeo.

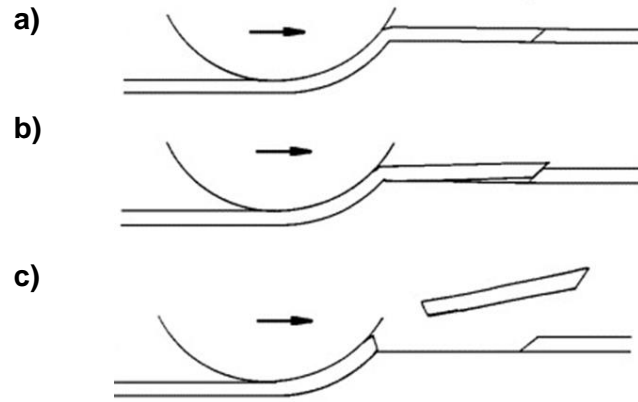


Figura 12. Modo de falla por espalación, a) se genera una grieta frente al movimiento del indentador, b) el movimiento continuo hacia adelante impulsa el recubrimiento hasta la abertura de una grieta en la interfase, c) la grieta se propaga a través de la interfase hasta el indentador, generando la separación de fragmentos.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describe el equipo experimental utilizado para la síntesis de las películas monolíticas Zr y ZrN y sistemas multicapas Zr/ZrN. El crecimiento de las películas multicapas se llevó a cabo por la técnica de evaporación catódica reactiva DC. Aquí se establecen las condiciones experimentales y diseño de experimentos propuesto. De igual manera, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de los materiales, así como los parámetros y características principales de los equipos utilizados. El estudio de los recubrimientos Zr, ZrN y Zr/ZrN se basa, principalmente, en el análisis estructural, morfológico y determinación de las propiedades mecánicas.

III. DESAROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Características del equipo de síntesis

Para la síntesis de los sistemas laminados se utilizó una cámara cilíndrica de acero inoxidable de alto vacío acoplada con la técnica de evaporización catódica. La cámara está equipada con un sistema de alto vacío, un sistema de control de gases, un magnetrón de corriente directa y un portamuestras. Además de esto, la cámara tiene varias entradas para las conexiones eléctricas, medidores de presión y válvulas.

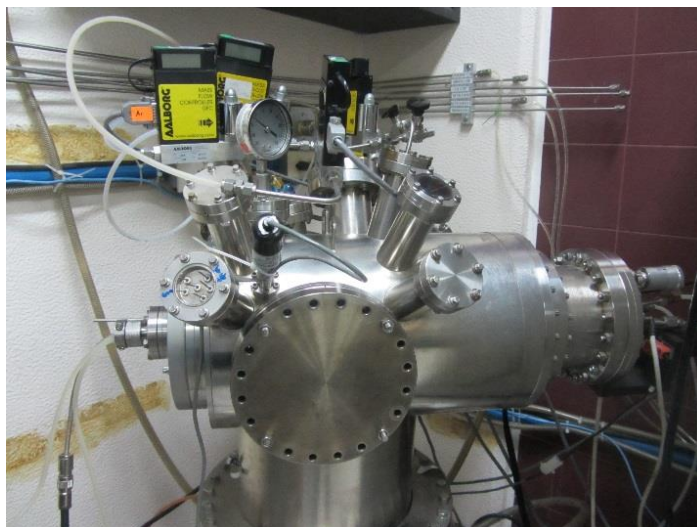
El sistema de alto vacío se compone de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular, que, en conjunto, es posible obtener vacíos del orden de 1×10^{-7} Torr. Mediante la bomba mecánica se genera el vacío primario (alrededor de 1×10^{-3} Torr), seguido de esto, se acciona la bomba turbomolecular, que logra, adicionalmente, el alto vacío hasta llegar al rango de 1×10^{-7} Torr. Paralelo a las bombas se encuentran los medidores de presión, que son indispensables para medir la presión base antes del depósito y la presión de trabajo durante la síntesis. Para la síntesis de películas delgadas con composición o estructura definida es indispensable trabajar con presiones bases de alto vacío para evitar contaminación y oxidación proveniente de la atmosfera de la cámara.

El sistema de introducción de gases permite la entrada controlada de los gases mediante controladores de flujo másico. Estos flujómetros fueron manipulados por medio de un software adaptado para ello. Este sistema controlado permite regular la entrada y salida de los gases necesarios durante el depósito. Además, mantienen constante la entrada durante el tiempo especificado para cada depósito. Para la síntesis de nuestros materiales se utilizaron dos gases diferentes; argón, con pureza de 99.99%, como gas de trabajo y nitrógeno, con pureza de 99.99%, como gas reactivo. Cada gas es controlado mediante un flujómetro de manera independiente. El control de los gases es un factor de primera importancia durante la síntesis de películas delgadas, ya que

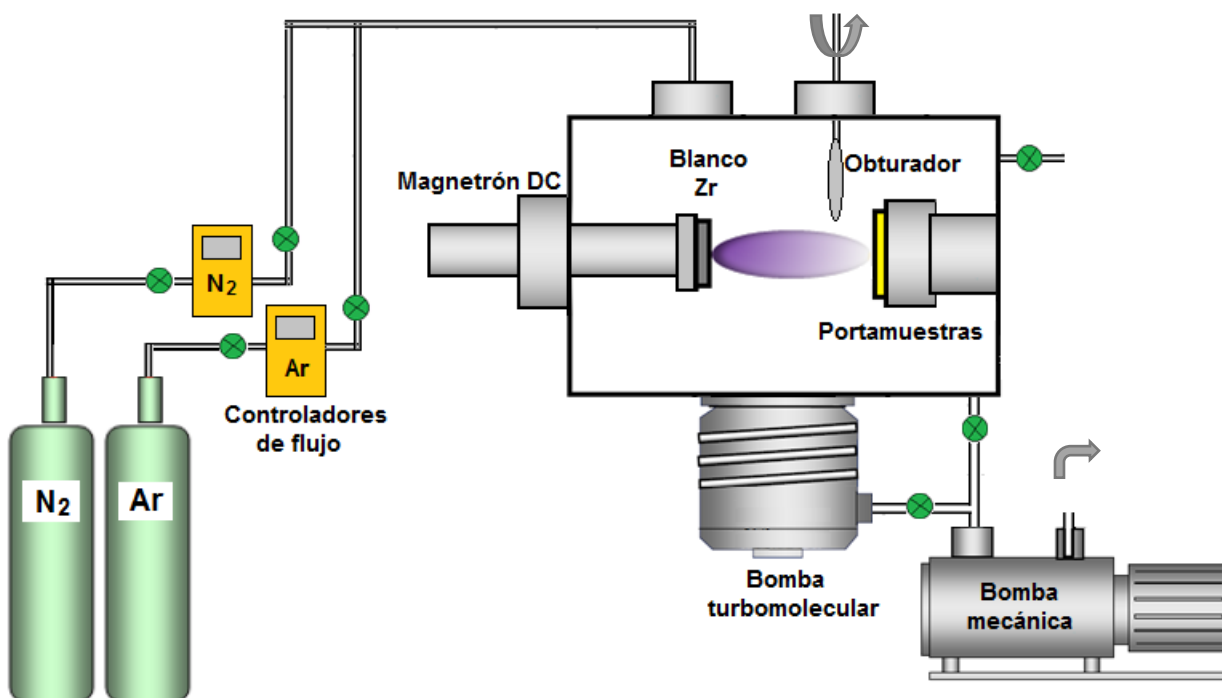
pequeñas variaciones en la concentración puede ocasionar cambios importantes en la estructura, composición o morfología de los materiales (.).

El sistema de crecimiento está acoplado con un magnetrón alimentado mediante una fuente de corriente directa (DC). El magnetrón utiliza un blanco de evaporación (blanco de *sputtering*) de 2 pulgadas de diámetro. Para nuestra investigación se utilizó un disco de zirconio con una pureza de 99.98%, que fue adquirido de la compañía Goodfellow. Por su parte, el portamuestras se encuentra ubicado frente al magnetrón y consiste en un cilindro rotatorio con calefactor. Todos los depósitos se realizaron a temperatura ambiente. Se utilizó una distancia entre blanco y sustrato de 8 cm, la cual se determinó haciendo algunos depósitos previos y analizando la eficiencia de la síntesis. Adicionalmente, cercano al portamuestras está colocado un obturador, el cual se manipula manualmente de forma externa. El obturador protege al portamuestras que contiene el sustrato del plasma. Es importante poder resguardar al sustrato, ya que durante la síntesis es necesaria la limpieza del blanco y debemos evitar el depósito de capas no deseadas sobre el sustrato donde se formarán los materiales a estudiar.

El sistema de crecimiento se presenta en la figura 13, en donde se muestran: (a) fotografía del exterior de la cámara de síntesis y (b) dibujo esquemático del sistema de síntesis utilizado donde se distinguen las partes principales; el magnetrón de corriente directa, (en el cual está montado el blanco de Zr), el sistema de introducción de gases (controladores de flujo), el portamuestras, el obturador y el sistema de vacío (bomba mecánica y turbomolecular).



(a)



(b)

Figura 13. (a) Fotografía de la cámara de crecimiento utilizada. (b) dibujo esquemático de la cámara de síntesis.

III.2 Proceso de síntesis

Para iniciar la síntesis de los recubrimientos delgados, primero fue necesario preparar los sustratos. Se utilizaron sustratos de Si (100), que fueron limpiados en baño de etanol con ultrasonido durante 5 minutos, seguido de un segundo baño en acetona durante 5 minutos más. Una vez colocado el sustrato dentro de la cámara de síntesis, comienza el proceso de evacuación para generar las condiciones de vacío necesarias para el depósito. La presión base alcanzada en nuestro sistema fue de 1×10^{-6} Torr.

El primer paso de la síntesis de una película delgada es limpiar la superficie del blanco para eliminar el óxido e impurezas superficiales, asegurándonos así de tener un material limpio para el depósito. En cada depósito se realizó una limpieza durante 5 minutos con argón. Durante este proceso, el obturador se mantuvo en posición apropiada para proteger al sustrato. Una vez que el blanco se encuentra limpio, comienza la síntesis de las películas delgadas. A partir de este punto se puede llevar a cabo la síntesis del Zr, ZrN o multicapas Zr/ZrN con las condiciones descritas para cada uno a continuación. Para todos los depósitos se utilizó una potencia de 100 W.

La síntesis de los sistemas multicapas Zr/ZrN se realizó en tres etapas:

- I. Encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de las películas cerámicas de ZrN por evaporación catódica reactiva y síntesis de la película monolítica de ZrN.
- II. Encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de las películas metálicas de Zr por evaporación catódica y síntesis de la película monolítica de Zr.
- III. Síntesis de los sistemas laminados Zr/ZrN combinando las condiciones encontradas previamente para ambos materiales de acuerdo al diseño de experimentos que se presenta en la sección III.3.

III.2.1 Síntesis de la fase cerámica ZrN

Primero se buscaron las condiciones de crecimiento del ZrN, por ser el material con más dificultades de sintetizar. Para el ZrN es necesario el uso de dos gases, Ar como gas de trabajo y N₂ como gas reactivo. Los trabajos previamente publicados sobre la síntesis de ZrN por evaporación catódica reactiva, presentan un estudio de la relación entre el color del ZrN y las condiciones de síntesis, encontrando que el color del recubrimiento está en función de condiciones experimentales, tales como; relación de la mezcla de gases Ar/N₂, presión de trabajo y temperatura (Klumdong et al., 2011, 2012). Sin embargo, el porcentaje de nitrógeno en la mezcla es el que determina principalmente el color (Nose et al., 2001). Como ya se mencionó anteriormente, el ZrN cristalino con relación 1:1 presenta un color dorado. Debido a esto, durante la etapa de la síntesis se buscó obtener un recubrimiento con dicho color característico. Para ello, se realizó una serie de experimentos variando la concentración de ambos gases, a fin de encontrar la concentración de gases óptima y la presión de trabajo adecuada que promueva la formación del ZrN con relación Zr:N de 1:1.

Finalmente, se utilizó un flujo de argón de $F(\text{Ar}) = 3.0$ sccm (*standard cubic centimeter per minute*) y flujo de nitrógeno de $F(\text{N}_2) = 1.0$ sccm, manteniendo una presión de trabajo constante de 4.0 mTorr durante toda la etapa de crecimiento. Con estos flujos se consiguió una mezcla de los gases (Ar+N₂) de 75% Ar y 25% N₂, los cuales favorecen el crecimiento de ZrN cúbico con una orientación cristalina preferencial en el plano (111), de acuerdo a lo ya reportado por Larijani et al. (2006) y Pelleg et al. (2007).

III.2.2 Síntesis de la fase metálica Zr

Una vez establecidas las condiciones de crecimiento del ZrN, se realizó la síntesis del Zr. Para la síntesis del Zr solamente es necesario el uso del gas de trabajo (Ar), por lo que se mantuvo el mismo flujo de $F(\text{Ar}) = 3.0$ sccm utilizado en el depósito del ZrN. Esto permite mantener más estable el plasma al no variar la concentración de gas Ar durante toda la etapa de crecimiento de los laminados. Con este flujo de gas se consiguió una

presión de trabajo constante de 3.5 mTorr, la que favoreció la formación del Zr metálico con estructura hexagonal.

III.2.3 Síntesis de los sistemas laminados Zr/ZrN

Una vez encontradas las condiciones óptimas de crecimiento de ambos materiales y la tasa de depósito, se comenzó la etapa de síntesis de las multicapas Zr/ZrN. Se sintetizaron los sistemas laminados Zr/ZrN variando la fracción volumétrica, periodo y número de bicapas, con lo que se espera estudiar el comportamiento y cambios de las propiedades mecánicas de sistemas laminados metal/cerámico.

Como primera capa se depositó sobre el sustrato una película de ZrN, con la finalidad de mejorar la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Sin embargo, esta primera capa no se tomó en cuenta en el conteo de las bicapas. A partir de este punto comenzó la síntesis de las bicapas, como primera capa una película de fase metálica, seguida de una película de la fase cerámica. Las multicapas fueron depositadas cambiando alternadamente la composición de los gases en el interior de la cámara; para el Zr metálico solamente se utilizó el Ar para el proceso de evaporación. Concluido el crecimiento de la capa de Zr, se introdujo el gas de N₂ para la formación de la mezcla gaseoso Ar/N₂ para el crecimiento de la capa de ZrN. Una vez formada la fase cerámica, nuevamente se cierra el suministro de gas reactivo y se espera el tiempo necesario para la eliminación de N₂ en el interior de la cámara. Una vez con el ambiente libre de N₂, se depositó nuevamente una capa metálica. Este proceso se realizó cuantas veces fue requerido para la formación del laminado Zr/ZrN deseado, de acuerdo al diseño de experimentos que se presenta en la sección III.3. Antes del depósito de cada fase de la bicapa, se esperó un tiempo adecuado para la estabilización del plasma para retirar el obturador y comenzar con el depósito de cada fase. Es importante que, para el depósito de la fase metálica, se realice una limpieza en el blanco de Zr con gas de Ar durante 5 minutos. Esto para eliminar la contaminación superficial del blanco producida por el gas de nitrógeno y garantizar la pureza del Zr metálico.

Con las condiciones de síntesis y las tasas de depósito obtenidas, se calcularon los tiempos de crecimiento necesarios para ambos materiales, de acuerdo al diseño de experimentos de los sistemas multicapas. En la Tabla II se presenta un resumen de las condiciones de síntesis utilizadas para ambas fases.

Tabla II.
Condiciones de crecimiento para las películas delgadas de Zr y ZrN sintetizadas por evaporación catódica reactiva. Flujo de argón (ϕ Ar), flujo de nitrógeno (ϕ N₂), potencia de trabajo y presión de trabajo (P_w).

Material	ϕ Ar (sccm)	ϕ (N ₂) (sccm)	Potencia de trabajo (W)	P _w (mTorr)
Zr	3.0	0.0	100	3.5
ZrN	3.0	1.0	100	4.0

III.3 Diseño de experimentos de los sistemas laminados Zr/ZrN.

Con el fin de entender el efecto de la fracción volumétrica metal/cerámico sobre las propiedades mecánicas, se sintetizaron dos series de sistemas laminados Zr/ZrN diferentes, etiquetadas como serie 200 y serie 100. En ambas series se conservó el mismo espesor total de la muestra (1 μ m). Con diferente periodo de las bicapas (Λ) (espesor total de la bicapa en nm). La serie 200 con 200 nm obteniendo un total de 5 bicapas y la serie 100 con 100 nm, obteniendo un total de 10 bicapas. Cada serie está compuesta por 9 muestras, donde se varió la fracción volumétrica, esto es, la relación entre los espesores en nanómetros ($t_{Zr}:t_{ZrN}$), donde; $t_{Zr}+t_{ZrN}=\Lambda$. t_{Zr} y t_{ZrN} corresponden al espesor del Zr y ZrN en nanómetros, respectivamente.

En las Tablas III y IV se presenta con detalle las características de las muestras sintetizadas: % de fracción volumétrica de Zr (fase metálica), % de fracción volumétrica de ZrN (fase cerámica), espesor de la capa (t), periodo de la bicapa (Λ), número de capas (n) y espesor total del sistema, así como la notación utilizada para la identificación de las muestras.

Tabla III.**Características de las muestras sintetizadas de películas monolíticas Zr y ZrN y multicapas Zr/ZrN de la serie 200.**

Muestra	% Zr	% ZrN	t_{Zr} (nm)	t_{ZrN} (nm)	Periodo Λ (nm)	Bicapas Zr/ZrN (n)	Espesor total (nm)
Zr	100	0	---	---	---	1	1000
M200-90/10	90	10	180	20	200	5	1000
M200-80/20	80	20	160	40	200	5	1000
M200-70/30	70	30	140	60	200	5	1000
M200-60/40	60	40	120	80	200	5	1000
M200-50/50	50	50	100	100	200	5	1000
M200-40/60	40	60	80	120	200	5	1000
M200-30/70	30	70	60	140	200	5	1000
M200-20/80	20	80	40	160	200	5	1000
M200-10/90	10	90	20	180	200	5	1000
ZrN	0	100	---	---	---	1	1000

Tabla IV.**Características de las muestras sintetizadas de películas monolíticas Zr y ZrN y multicapas Zr/ZrN de la serie 100.**

Muestra	% Zr	% ZrN	t_{Zr} (nm)	t_{ZrN} (nm)	Periodo Λ (nm)	Bicapas Zr/ZrN (n)	Espesor total (nm)
Zr	100	0	---	---	---	1	1000
M100-90/10	90	10	90	10	100	10	1000
M100-80/20	80	20	80	20	100	10	1000
M100-70/30	70	30	70	30	100	10	1000
M100-60/40	60	40	60	40	100	10	1000
M100-50/50	50	50	50	50	100	10	1000
M100-40/60	40	60	40	60	100	10	1000
M100-30/70	30	70	30	70	100	10	1000
M100-20/80	20	80	20	80	100	10	1000
M100-10/90	10	90	10	90	100	10	1000
ZrN	0	100	---	---	---	1	1000

III.4 Caracterización estructural (XRD)

Debido a que las propiedades estructurales están directamente relacionadas con las propiedades mecánicas, fue indispensable hacer un análisis de la estructura cristalina, de las fases presentes y del tamaño de grano del Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN. Para ello, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X. El análisis se realizó en un difractómetro Panalitycal X'pert Pro MRD, el cual utiliza una radiación $\text{CuK}\alpha$ que opera a 45 kV y 40 mA. El ángulo de barrido 2θ fue de 20° a 80° con un paso de adquisición de 0.02° y tiempo entre la adquisición de datos fue de 0.5 segundos.

III.5 Caracterización morfológica (TEM, FIB y AFM)

Con el fin de comprobar la formación y apilamiento de los sistemas laminados y validar los espesores establecidos en el diseño de experimentos, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los análisis se realizaron en un equipo marca JEM-2200FS, por el modo barrido (STEM). Para este análisis fue necesario preparar muestras de la sección transversal de los recubrimientos Zr/ZrN a fin de estudiar la morfología de las bicapas. Para la preparación de las muestras se utilizó la técnica de FIB en un equipo JEM-9320FIB. Con las imágenes de TEM se midieron los espesores de las películas delgadas con ayuda del software Gwyddion.

El estudio de la morfología superficial y rugosidad se realizó en un microscopio de fuerza atómica en un equipo Park System modelo XE-70. Las imágenes se tomaron en modo contacto y se analizaron por medio del programa XEI Image Processing Program. La rugosidad cuadrática media, Rq , se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Rq = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \right]^{1/2} \quad (13)$$

Dónde: N es el número de datos de alturas de la superficie, Z_i son los valores de alturas de la superficie y \bar{Z} es la altura media.

III.6 Propiedades mecánicas (Nanoindentación y rayado)

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas por medio de ensayos de nanoindentación y nanorayado, en un equipo Nano Indenter G200 con punta de diamante tipo Berkovich. La dureza y módulo elástico se obtuvieron por medio de los ensayos de nanoindentación, de acuerdo a la teoría desarrollada por Oliver y Pharr (Oliver et al. 1992). Para cada muestra se realizaron 9 indentaciones con una carga constante de 2.0 mN.

Para estos análisis se utilizó un coeficiente de Poisson de $\nu=0.344$ para el Zr (Wang et al. 2011), $\nu=0.168$ para el ZrN (Chieh, et al. 2006) y $\nu=0.27$ para los sistemas laminados Zr/ZrN. Este último, fue estimado como el promedio del coeficiente de Poisson del Zr y ZrN, tal como se ha reportado para materiales laminados (Lotfian et al., 2014).

Las pruebas de nanorayado se realizaron maquinando cavidades sobre la superficie de las muestras; al igual que los análisis de nanoindentación se utilizó un punta tipo Berkovich. El rayado en todas las muestras se realizó con una distancia de 7 μm , a una carga de 9 mN y velocidad constante de 20 $\mu\text{m}/\text{seg}$. Las huellas remanentes fueron analizadas por medio de imágenes de AFM con ayuda del software Gwyddion, donde se midió la profundidad remanente, pérdida de volumen y apilamientos.

Finalmente, para analizar la adherencia de los recubrimientos se tomaron imágenes de las huellas de rayado remanente, con el objetivo de buscar la presencia de fallas relacionadas con la adherencia. Las imágenes se tomaron por medio de microscopía electrónica de barrido en un equipo marca JEOL JSM-5300.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las películas monolíticas Zr y ZrN y sistemas laminados Zr/ZrN. Primero, se presentan los resultados de la caracterización estructural y morfológica, con los que se confirma una síntesis adecuada para los sistemas laminados de acuerdo al diseño de experimentos establecido. Una vez confirmada la periodicidad y espesores de las multicapas Zr/ZrN se analizaron sus propiedades mecánicas en función del número de bicapas, periodo y fracción volumétrica de las fases presentes en las muestras. Esto, con el objetivo de correlacionar las propiedades mecánicas con la microestructura del laminado. Para las propiedades mecánicas se utilizó la técnica de nanoindentación, mediante la cual, por ensayos de indentación y rayado, se calcularon propiedades mecánicas tales como; dureza, módulo elástico, desgaste y adherencia.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Caracterización estructural y morfológica

La estructura cristalina, fases cristalinas presentes y tamaño de grano de las películas monolíticas de Zr y ZrN y sistemas laminados Zr/ZrN se determinó por difracción de rayos-X. En las figuras 14 y 15 se presentan los patrones de difracción de la serie 200 y serie 100, respectivamente. Para cada serie de multicapas Zr/ZrN se seleccionaron cinco muestras representativas, las cuales se comparan con las películas monolíticas de zirconio y nitruro de zirconio con el fin de comprobar la presencia de dichas fases en los sistemas laminados. No obstante, primero se analizaron los difractogramas de las películas monolíticas de Zr y ZrN para el estudio de sus propiedades estructurales, encontrando a ambos materiales cristalinos; el Zr con estructura hexagonal y el ZrN con estructura cúbica (fcc), además cabe mencionar que no se encontró ningún óxido en los materiales.

En la película delgada de ZrN se identificaron picos de difracción localizados en 2θ : 33.8° , 39.3° y 71.4° , que corresponden a los planos cristalinos (111), (200) y (222), respectivamente. Considerando la intensidad de los picos de difracción, es evidente que existe un crecimiento preferencial en la dirección (111), tal como se ha reportado previamente (Huang et al., 2007) (Pelleg et al., 2007) (Fragiel et al., 2008). Por su parte, el patrón de difracción de la película delgada de Zr presentó una estructura cristalina hexagonal hcp- α con reflexiones en 34.8° y 73.5° , que corresponden a los planos cristalinos (200) y (004), respectivamente, con un crecimiento preferencial en la dirección (200), tal como se describe en la literatura (Pilloun et al., 2005) (Klumdong et al., 2012). La identificación de los picos de difracción se hizo a través de la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) de la International Center of Diffraction Data (ICDD), con las tarjetas 00-002-0956 y 00-005-0665.

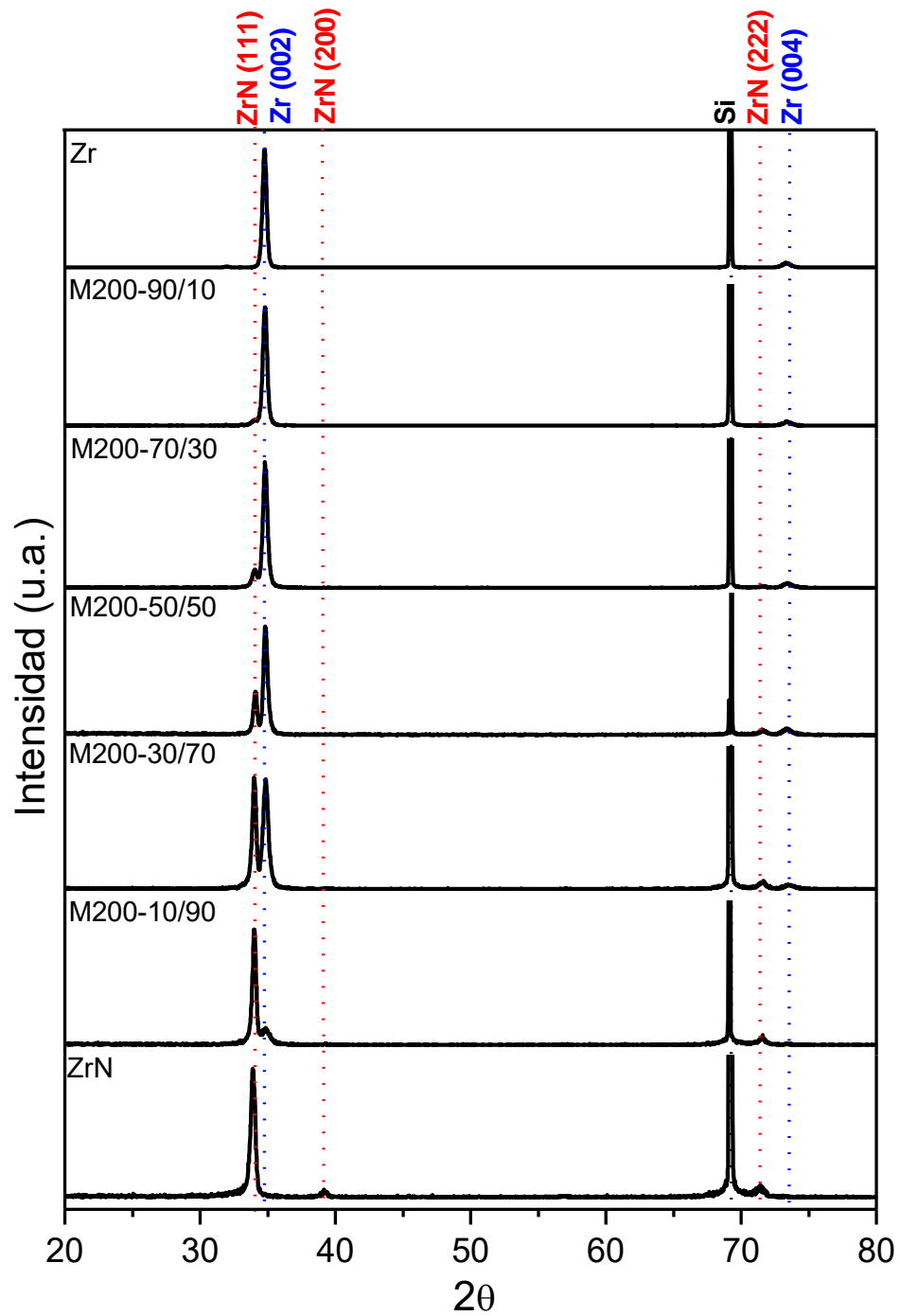


Figura 14. Patrones de difracción de películas monolíticas Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN de la serie 200.

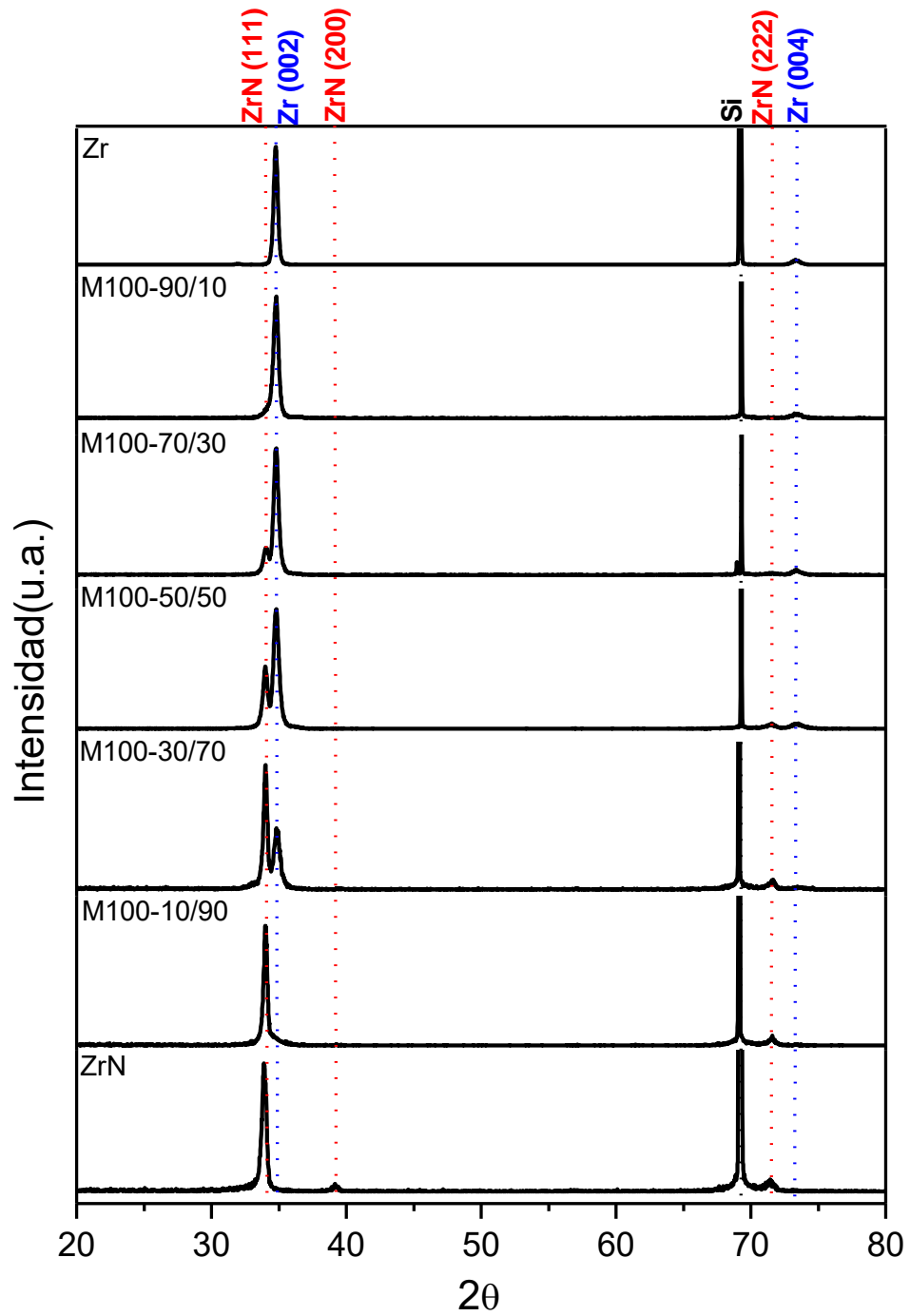


Figura 15. Patrones de difracción de películas monolíticas Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN de la serie 100.

En los patrones de difracción de sistemas multicapas Zr/ZrN se observa que ambas fases están presentes; en las gráficas de la serie 200 y serie 100 se observa un cambio en la intensidad de los picos de difracción tanto de Zr como del ZrN. Esta variación concuerda cualitativamente con el porcentaje de fracción volumétrica de fase metálica o fase cerámica presente en cada muestra. Cuando el espesor de la capa aumenta también aumenta la fracción volumétrica y, como consecuencia, se presenta un incremento en la intensidad del pico de difracción. Por ejemplo; para la muestra M100-90/10 se alcanza a apreciar a los 33.8° un pico que corresponde al pico ZrN (111), el cual va creciendo conforme aumenta la fracción volumétrica del ZrN presente en la muestra hasta llegar al ZrN puro. Y por el lado contrario, en la misma muestra M100-90/10 el pico de difracción del Zr (002) que es muy intenso disminuye conforme aumenta la cantidad de ZrN, hasta volverse nulo en el ZrN puro.

Es importante señalar que, en las películas multicapas, la reflexión del pico (200) del ZrN no se observa. Esto se debe a que las capas individuales cuentan con espesores muy delgados. Se ha reportado que el crecimiento en esta dirección ocurre en películas delgadas con un espesor mayor (Huang et al. 2014). Lo observado por XRD deja en evidencia que las películas sintetizadas están formadas por una fase cristalina de Zr y otra de ZrN, donde la intensidad de los picos de difracción están en función de la fracción volumétrica de la fase presente.

Como se mencionó al inicio, por medio de los patrones de difracción de rayos-X y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, también se calculó el tamaño de grano de todos los recubrimientos. En las películas monolíticas ZrN y Zr se obtuvo un tamaño de grano de 27 nm para ambos casos. Por su parte, los tamaños de grano de las capas individuales dentro de los sistemas Zr/ZrN estuvieron en el rango de entre 9~26 nm para el ZrN y entre 8~25 nm para el Zr. Los valores se reportan en la figura 16.

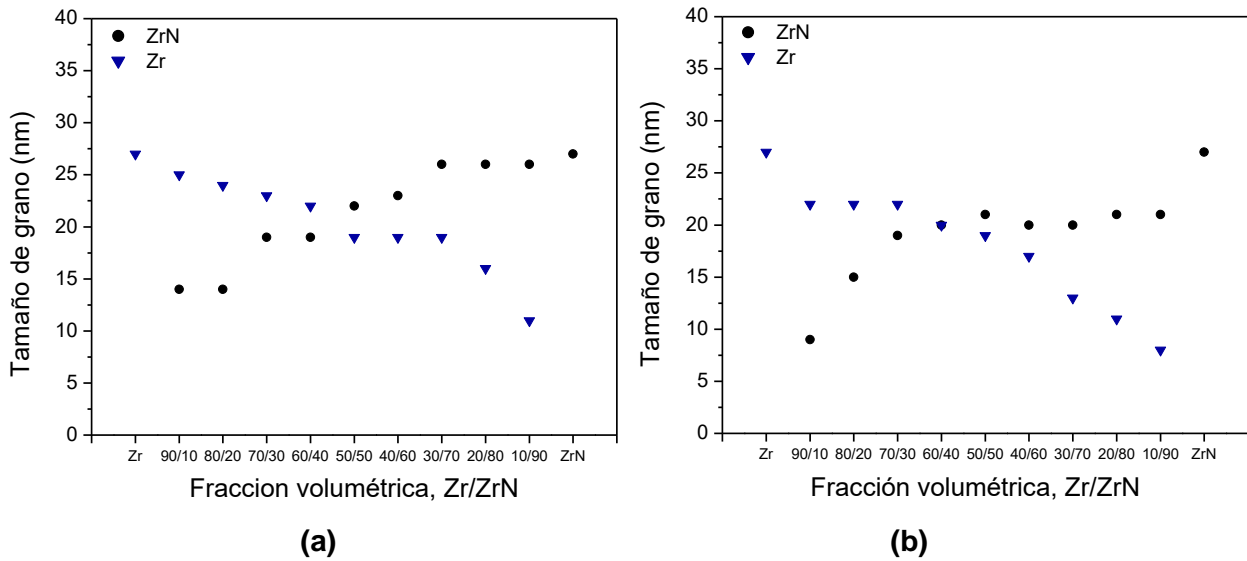


Figura 16. Tamaño de grano calculados por DXR películas monolíticas Zr, ZrN y multicapas Zr/ZrN (a) serie 200 y (b) serie 100

Conforme disminuye el espesor de las películas delgadas individuales dentro del sistema multicapas, el tamaño de grano también lo hace, por lo que el tamaño de los granos más pequeños corresponde a las capas con menor espesor. Lo anterior es totalmente predecible ya que el crecimiento del tamaño de grano está restringido por el espesor de la película delgada, en el caso de espesores muy delgados el grano no puede ser más grande que el espesor total de la película (Wang et al. 1997).

En la figura 16 se observa el comportamiento del crecimiento del tamaño de grano en función del aumento en el espesor de la capa. Para espesores muy delgados se presentan tamaños de grano muy pequeños, inclusive apenas el grosor de la capa (capas de 10 nm). Conforme crece el espesor, también crece el tamaño de grano. Sin embargo, podemos notar que en las películas multicapas al tratarse de un apilamiento de capas muy delgadas, el tamaño de grano permaneció más pequeño que en las películas monolíticas. El análisis del grano es muy importante en el estudio de los materiales, ya que su tamaño y forma tienen un efecto directo en el comportamiento mecánico del material, el cual se discutirá en la sección IV.2.1.

Por otro lado, la topografía de los recubrimientos se analizó por microscopía de fuerza atómica (AFM). De igual modo, se corroboraron los resultados del tamaño de grano calculado por XRD. Como AFM es una técnica superficial, el tamaño de grano obtenido por esta técnica es exclusivo del ZrN, ya que es la capa externa. En las figuras 17 (a) y (b) se presenta imágenes topográficas de las muestras con una relación Zr/ZrN de 50/50 de la serie 200 y 100, respectivamente.

Las imágenes fueron tomadas sobre un área de escaneo de 500 X 500 nm, y se puede observar, en ambos casos, superficies lisas con topografía homogénea. El detalle morfológico se puede apreciar en las imágenes de tres dimensiones, en donde se observan granos de tamaño y forma uniforme. En ambas muestras se calculó un tamaño de grano de entre 20 y 30 nm, lo cual se asemeja a los valores reportados anteriormente por XRD. Por su parte, la rugosidad de la superficie de todas las muestras analizadas varió entre 2 y 6 nm. Con estos valores obtenidos podemos establecer que la topografía de las muestras está formada por superficies lisas y con topografía homogénea. De modo que, las observaciones hechas por AFM indican que la topografía de todas las muestras son muy similares en ambas series y no se ve afectada por el número de bicapas, el periodo o la variación de la fracción volumétrica Zr:ZrN.

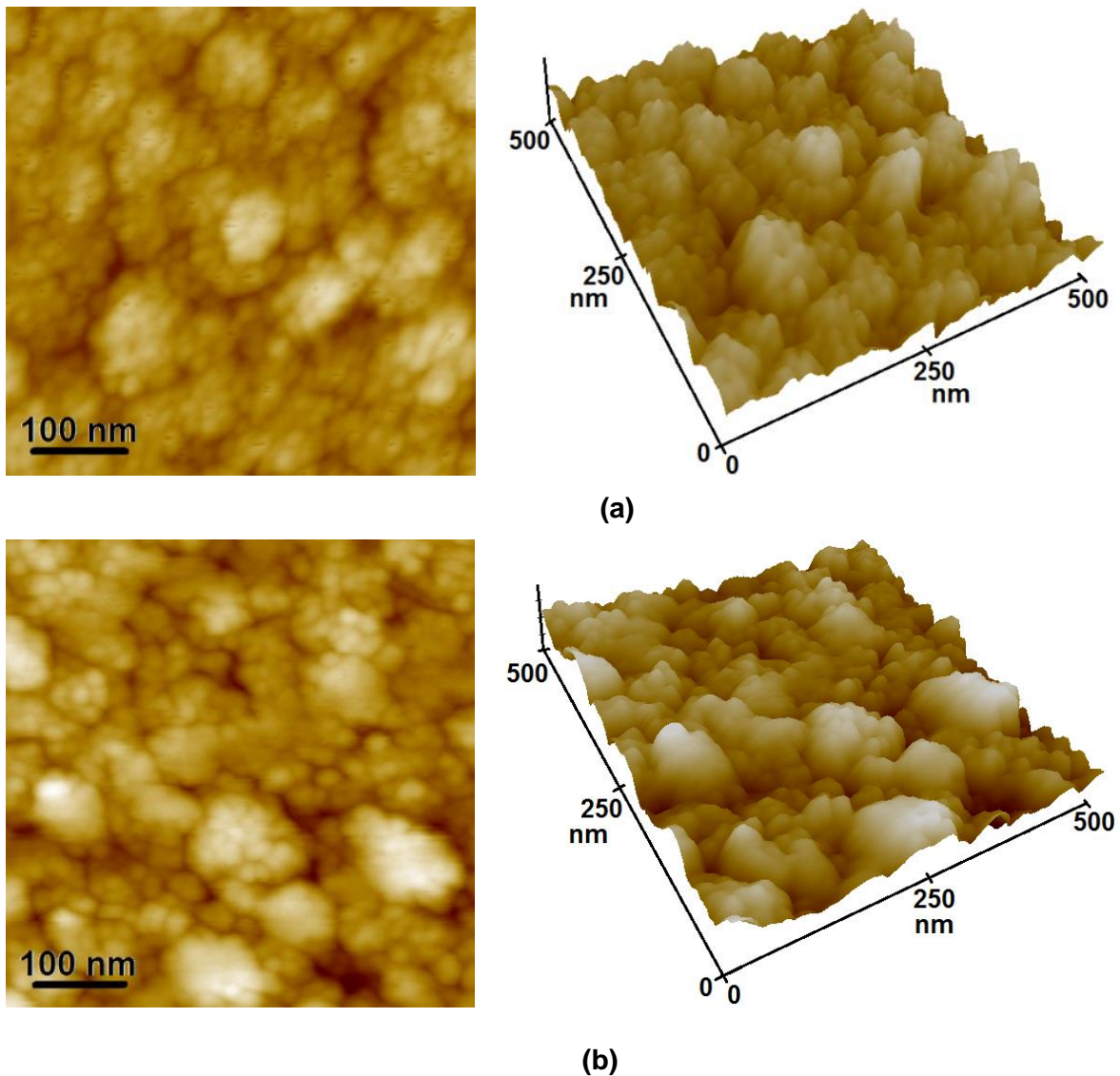
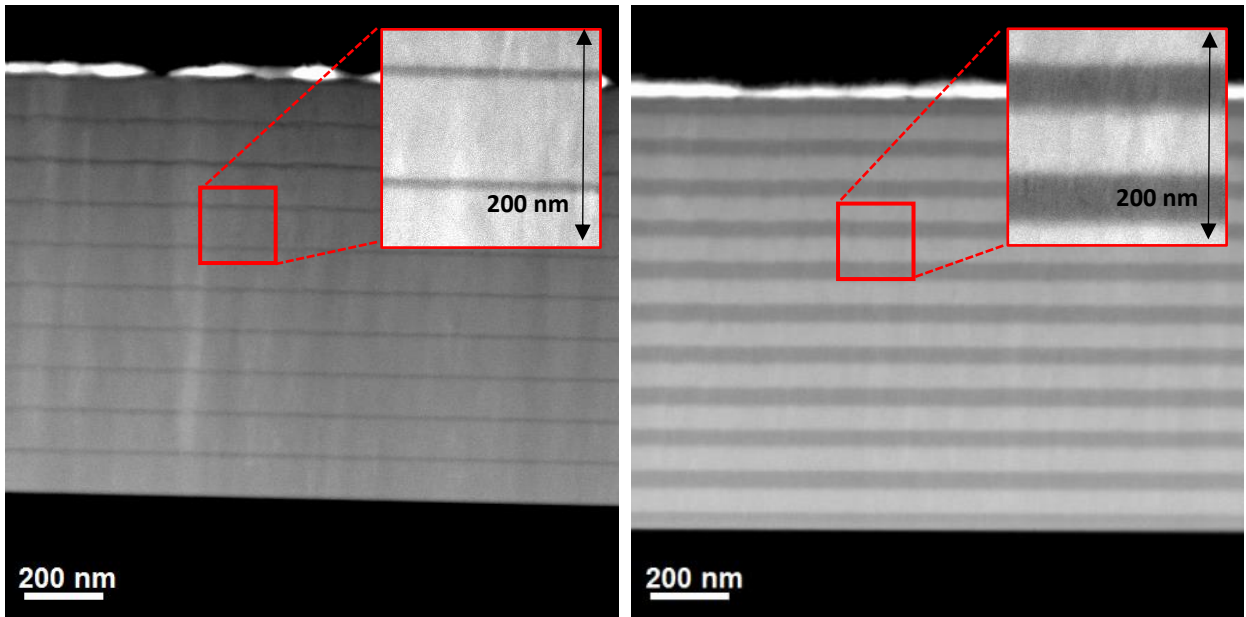


Figura 17. Imágenes de AFM en dos y tres dimensiones de muestras representativas de los sistemas laminados Zr/ZrN (a) M200-50/50 y (b) M100-50/50

Con el fin de comprobar la formación y apilamiento de las bicapas Zr/ZrN y validar los espesores en los sistemas multicapas, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para este análisis se seleccionaron tres muestras representativas; los extremos y el centro de la serie 100, que corresponden a las muestras: M100-90/10, M100-50/50 y M100-10/90. Se seleccionó la serie 100 debido a que cuenta con los espesores más delgados, lo que nos ayudará a medir los grosores directamente para validar el buen control de la técnica de crecimiento, de manera más eficiente.

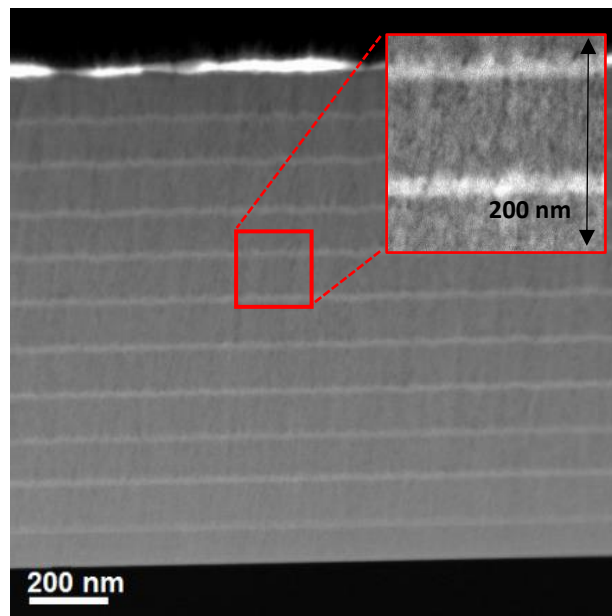
En la figuras 18 se presentan micrografías de la sección transversal de las muestras; (a) M100-90/10, (b) M100-50/50 y (c) y M100-10/90. Para observar más detalles morfológicos de las capas, en cada una de las figuras se insertó un recuadro con una imagen de mayor amplificación. En todas las muestras se observa una buena formación del sistema laminado Zr/ZrN con un apilamiento de diez bicapas, en donde, las capas más claras pertenecen a la fase metálica de Zr, mientras que las capas más oscuras corresponden a la fase cerámica de ZrN. En las imágenes se aprecian interfases bien definidas entre la fase cerámica y metálica, además se observa que los recubrimientos laminados Zr/ZrN están formados por capas lisas y con una buena homogeneidad en ambas fases. En las micrografías también podemos observar que no existe ningún desprendimiento en la interfase de las capas, lo que sugiere que existe una buena adhesión entre las capas metálicas y cerámicas.

En la figura 18 (a) que corresponde a la muestra M100-90/10, se observa que todas las capas son homogéneas y los espesores constantes a lo largo de toda la muestra. Se calcularon espesores de 90 ± 5 nm para el Zr y de 10 ± 2 nm para el ZrN. La figura 18 (b) pertenece a la muestra M100-50/50, en la cual se calcularon espesores de 50 ± 5 nm para el Zr y 47 ± 5 nm para el ZrN. Por último, en la figura 18 (c) se presenta la muestra M100-10/90, donde se calculó un espesor de 12 ± 2 nm para el Zr y de 88 ± 5 nm para el ZrN. Los espesores medidos de las tres muestras, indican que, la tasa de depósito calculada durante la etapa de síntesis fue efectiva para ambas fases. Con esto, podemos confirmar que todas las muestras sintetizadas para esta investigación cuentan con los espesores establecidos en el diseño de los experimentos. Otra evaluación importante que podemos señalar de las micrografías es el hecho de que no se observa ningún desprendimiento entre las capas, lo que nos indica que existe una buena adhesión entre las capas metálicas y cerámicas, así como también una buena adhesión con el sustrato.



(a)

(b)



(c)

Figura 18. Micrografías de TEM de la sección transversal de las muestras (a) M100-90/10, (b) M100-50/50 y (c) M100-10/90

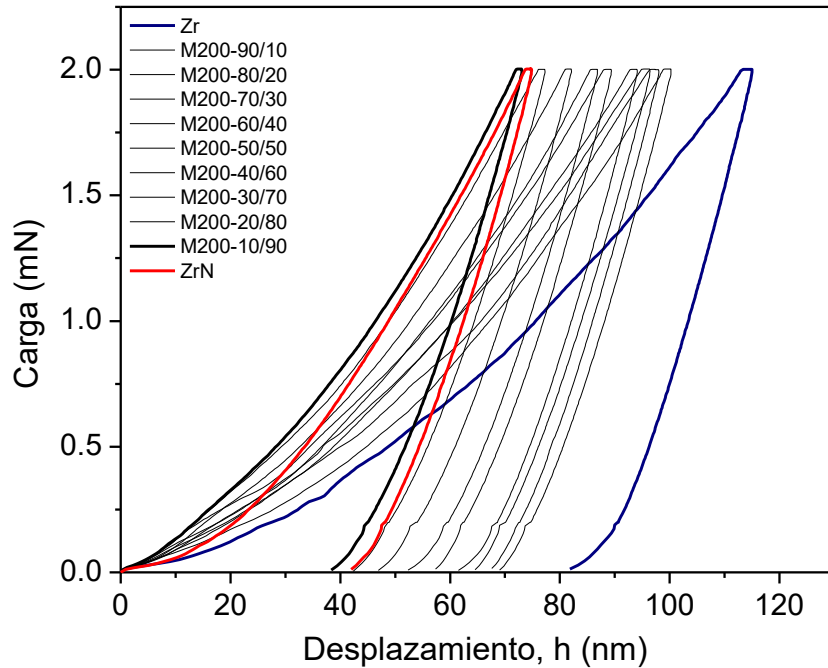
IV.2 Caracterización de las propiedades mecánicas

IV.2.1 Nanoindentación

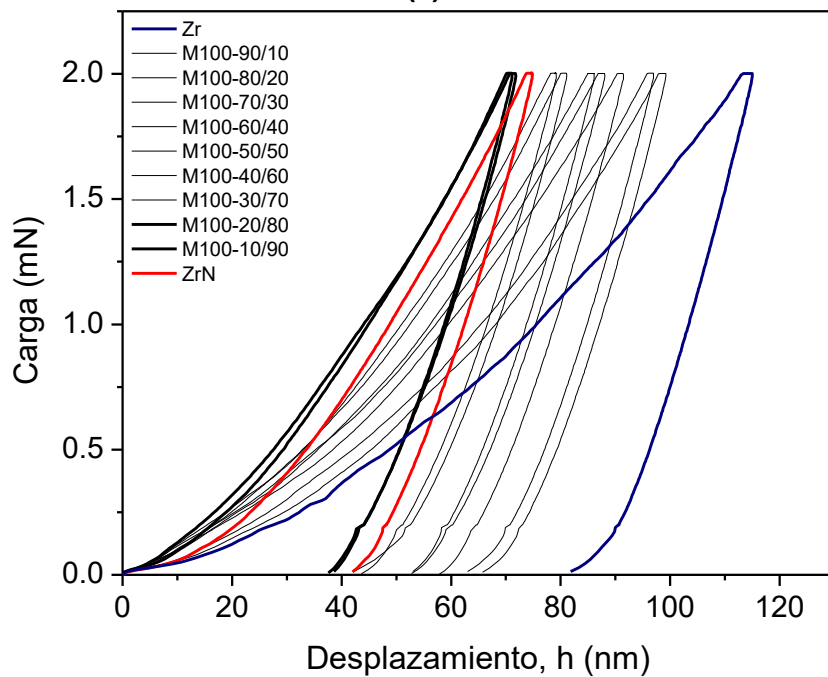
Por medio de ensayos de nanoindentación se calcularon la dureza (H), módulo elástico (E), recuperación elástica (We) y la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2). El análisis de las curvas de indentación Carga-Desplazamiento ($P-h$) se realizó de acuerdo al método propuesto por Oliver y Pharr (Oliver et al, 1992), el cual permite obtener de forma cuantitativa dichas propiedades a partir de los parámetros de las curvas P-h. Las figuras 19 (a) y (b) muestran las gráficas de Carga-Desplazamiento de la serie 100 y serie 200, respectivamente. En ambas figuras se presenta una curva representativa de cada una de las muestras que componen la serie, así como la curva representativa del Zr y ZrN. De esta forma, se puede apreciar claramente el comportamiento de las propiedades mecánicas de las películas multicapas Zr/ZrN, en comparación con las películas monolíticas. En la figura 19, podemos observar que la curva que corresponde a la película monolítica de Zr (curva azul) tiene la forma típica de los metales. En el caso de la película de ZrN y todos los sistemas laminados Zr/ZrN, se presenta la curva típica de los materiales cerámicos. Esto incluso en las multicapas que solo tienen el 10% de fracción volumétrica de fase cerámica. Del conjunto de las curvas Carga-Desplazamiento podemos observar que en un material metálico laminado, al incorporar tan solo el 10% de fracción volumétrica cerámica, es posible cambiar su comportamiento mecánico.

En los ensayos de nanoindentación para películas delgadas (al tratarse de espesores muy delgados), es importante tener en cuenta el efecto del sustrato sobre el recubrimiento. En el caso donde la indentación de un recubrimiento tenga influencia del sustrato, el valor calculado de la dureza será erróneo. Por esto, es importante tener en consideración en la estimación de la dureza de una película delgada, tanto el espesor total de la película como la profundidad de penetración de la punta de indentación durante el ensayo. Se ha observado que si la profundidad de penetración es menos del 15% del espesor total de la película, la influencia del sustrato es despreciable (Fisher-Cripps, 2004). Dado que en este estudio el espesor total de todas las películas multicapas Zr/ZrN fue de 1 μm y la profundidad de penetración máxima impresa en los ensayos de nanoindentación fue < 120 nm, podemos considerar que no existe alguna

influencia del sustrato en los valores de dureza calculados durante los ensayos. Los valores de dureza y módulo elástico para la serie 200 y serie 100 se presentan en las Tablas V y VI respectivamente.



(a)



(b)

Figura 19. Curvas Carga-Desplazamiento con una carga máxima de 2 mN de las películas monolíticas del Zr, ZrN y películas multicapas Zr/ZrN de la (a) serie 200 y (b) serie 100

Tabla V.**Propiedades mecánicas de las películas monolíticas y multicapas Zr/ZrN de la serie 200.**

Muestra	Tamaño de grano Zr (nm)	Tamaño de grano ZrN (nm)	Dureza, H (Gpa)	Módulo elástico, E (Gpa)	H^3/E^2 (Gpa)	We (%)
Zr	27	---	6.1	112.1	0.018	29.2
M200-90/10	25	14	10.2	186.5	0.031	31.5
M200-80/20	24	14	11.1	204.3	0.033	30.7
M200-70/30	23	19	11.6	213.8	0.034	32.4
M200-60/40	22	19	12.9	221.0	0.044	34.4
M200-50/50	19	22	14.9	228.2	0.064	36.8
M200-40/60	19	23	15.9	238.5	0.071	38.7
M200-30/70	19	26	18.4	265.7	0.088	43.7
M200-20/80	16	26	21.3	278.7	0.124	44.8
M200-10/90	11	26	24.5	321.8	0.142	47.2
ZrN	---	27	21.1	336.6	0.083	42.8

Tabla VI.**Propiedades mecánicas de las películas monolíticas y multicapas Zr/ZrN de la serie 100.**

Muestra	Tamaño de grano Zr (nm)	Tamaño de grano ZrN (nm)	Dureza, H (Gpa)	Módulo elástico, E (Gpa)	H^3/E^2 (Gpa)	We (%)
Zr	27	---	6.1	112.1	0.018	29.2
M100-90/10	22	9	10.8	189.2	0.035	32.8
M100-80/20	22	15	12.1	220.5	0.036	33.4
M100-70/30	22	19	13.1	220.9	0.046	36.0
M100-60/40	20	20	15.2	228.5	0.067	38.8
M100-50/50	19	21	16.0	247.5	0.067	39.6
M100-40/60	17	20	19.3	273.6	0.096	43.3
M100-30/70	13	20	19.8	277.8	0.101	44.3
M100-20/80	11	21	25.1	328.0	0.147	47.3
M100-10/90	8	21	25.5	334.0	0.149	48.1
ZrN	---	27	21.1	336.6	0.083	42.8

Las figuras 20 y 21 muestran la variación de la dureza y el módulo elástico en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN, respectivamente. Para efectos de comparación, ambas series se presentan en la misma gráfica. Los valores obtenidos para la serie 100 fueron mayores que los valores de la serie 200. Las propiedades mecánicas aumentaron al disminuir el periodo, tal como se ha documentado en la literatura para capas delgadas (Was et al., 1994), (Bemporad et al., 2006), (Kot et al., 2008), (Tekaya, et al., 2013). Como se puede ver, los valores de dureza están estrechamente relacionados con el contenido de fases presentes; para altos porcentajes de fracción volumétrica de la fase metálica, la dureza y módulo elástico tienden a parecerse a la del Zr, pero conforme aumenta el contenido de fase cerámica tiende a ser como la del ZrN.

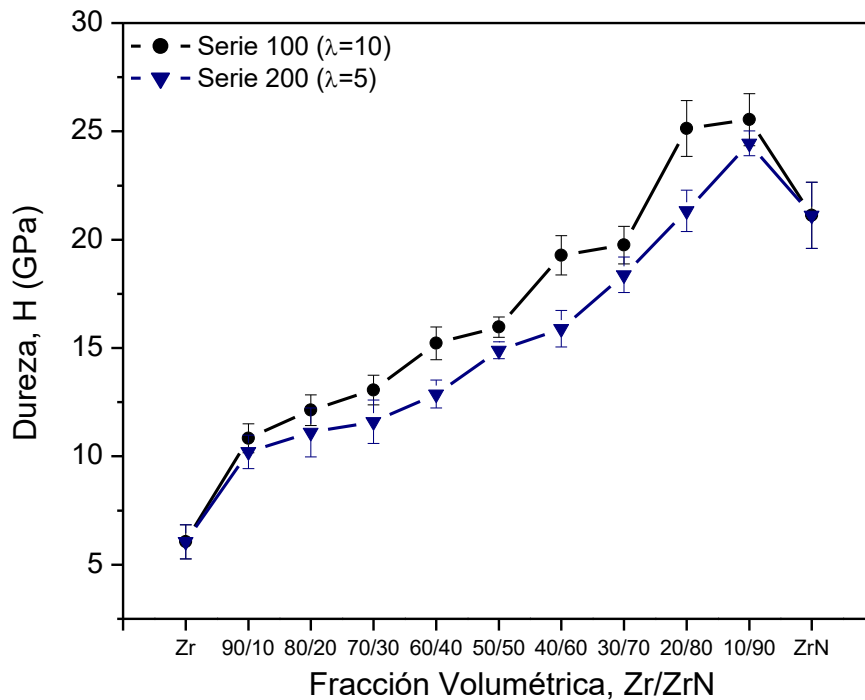


Figura 20. Variación de la dureza (H) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.

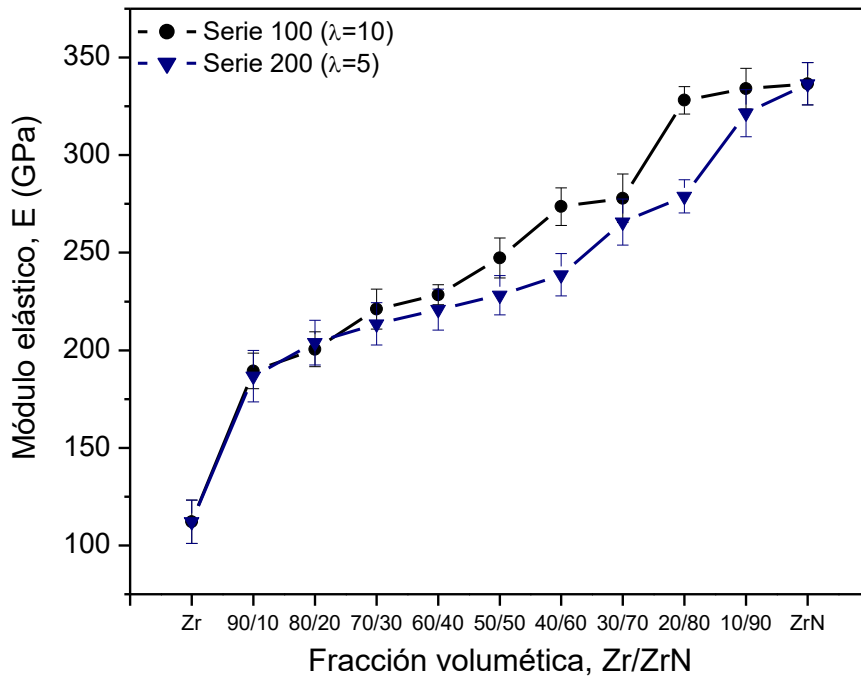


Figura 21. Variación del módulo elástico (E) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.

En general, la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos multicapas presentaron una dependencia lineal con respecto al porcentaje de fracción volumétrica Zr/ZrN. Sin embargo, en el caso de la dureza, los sistemas laminados con fracción volumétrica de 10% se comportaron de forma diferente. En las muestras de ambas series con ZrN-10% y Zr-10%, se puede ver un aumento importante en comparación con la dureza de las películas monocapas ZrN y Zr, respectivamente. Podemos atribuir este aumento en la dureza a la estructura de las multicapas, ya que la presencia de la interfase Zr/ZrN y el tamaño de grano juegan un papel muy importante en el incremento de la dureza de los sistemas laminados. De acuerdo a la teoría de Koehler, es posible el reforzamiento al introducir discontinuidades en un material laminado, las interfases ayudan a obstaculizar el movimiento de las dislocaciones, aumentando así la resistencia del material. Estos mecanismos de endurecimiento son más evidentes en los sistemas Zr/ZrN con ZrN-10% y Zr-10%.

En recubrimientos monocapas las fracturas pueden viajar libremente de la superficie hasta el sustrato. Sin embargo, en los recubrimientos multicapas la presencia de la interfase Zr/ZrN actúa como una barrera que puede detener a la fractura o hacerla cambiar de dirección. Además, obstaculiza el movimiento de las dislocaciones, incrementando así la resistencia y dureza. Por otro lado, el tamaño de grano también tiene un efecto importante en la dureza del material, tal como se ha demostrado la dureza aumenta cuando disminuye el tamaño de grano, de acuerdo con la teoría de Hall-Petch. Esto se debe al aumento del área de las fronteras de grano, las cuales también actúan como barreras al movimiento de las dislocaciones (Liu, et al., 2013). En la Tabla V y VI se presentan los tamaños de grano de todos los recubrimientos multicapas, como se puede ver el tamaño de grano del Zr y ZrN fue mayor en las películas monolíticas que en los materiales laminados. Las capas individuales dentro del sistema laminado con espesores delgados tienen tamaños de grano muy pequeños, lo que contribuye al incremento en la dureza y resistencia de los sistemas laminados. Los recubrimientos con contenido volumétrico entre 10 y 20 % de Zr presentaron un incremento significativo en la dureza, aumentando entre 16-21 % en comparación con la dureza del ZrN monolítico.

En los materiales laminados es importante optimizar la fracción volumétrica de la fase metálica, de forma que se maximice la resistencia del material sin sacrificar la dureza. Los resultados obtenidos en este trabajo, sugieren que adicionar una fracción volumétrica de fase metálica entre el 10 y 20% es una buena forma para optimizar la dureza de los sistemas multicapas, obteniendo los mejores resultados con el 10% de fracción volumétrica del metal. Aunque la alta dureza es una de las propiedades mecánicas más importantes de un material, aun así es solo un parámetro que describe su resistencia a la abrasión o al rayado. En los recubrimientos delgados protectores, también es de gran importancia que tengan una alta resistencia a la deformación plástica, en especial cuando el material estará bajo condiciones de contacto (Musil, 2000). Para evaluar el endurecimiento y la resistencia de los recubrimientos laminados es importante considerar otros parámetros, tales como: la recuperación elástica (W_e) (Oliver et al., 1992) y la resistencia a la deformación plástica H^3/E^2 (Tsui, et al. 1995), los cuales describen de una forma óptima el comportamiento mecánico de los materiales. En el caso de un material con mayor elasticidad, al aplicar una carga sobre él, éste será capaz

de distribuir dicha carga en un área de mayor superficie, lo que reducirá la concentración de esfuerzos residuales en algún punto específico. Por lo tanto, se necesitará aplicar una carga mayor antes de que el material comience a ceder, inclusive se ha encontrado que la resistencia de los recubrimientos en contra de las fracturas incrementa cuando se incrementa la relación H^3/E^2 (Musil, et al., 2007). Dado lo anterior, los resultados obtenidos por nanoindentación de los recubrimientos Zr/ZrN, también serán analizados en términos de We y H^3/E^2 .

En las figuras 22 y 23 se presenta la variación la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) y la recuperación elástica (We) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN, respectivamente. Como se puede ver en la gráfica, tanto H^3/E^2 como We presentaron también una dependencia lineal con respecto al porcentaje de fracción volumétrica Zr/ZrN. Sin embargo, a altos porcentajes de fase cerámica existe un crecimiento considerable en comparación con el ZrN monolítico. Los resultados indican que en los sistemas laminados Zr/ZrN existe un aumento de hasta 12% en la recuperación elástica y más del 79% en la resistencia a la deformación plástica en comparación con el valor de la película del ZrN monolítico. Al igual que H , los mejores valores de H^3/E^2 y We fueron en aquellas multicapas Zr/ZrN con 10 y 20% de fase metálica. Los valores obtenidos de la resistencia a la deformación plástica y la recuperación elástica para la serie 200 y serie 100 se presentan en las Tablas V y VI, respectivamente (página 62).

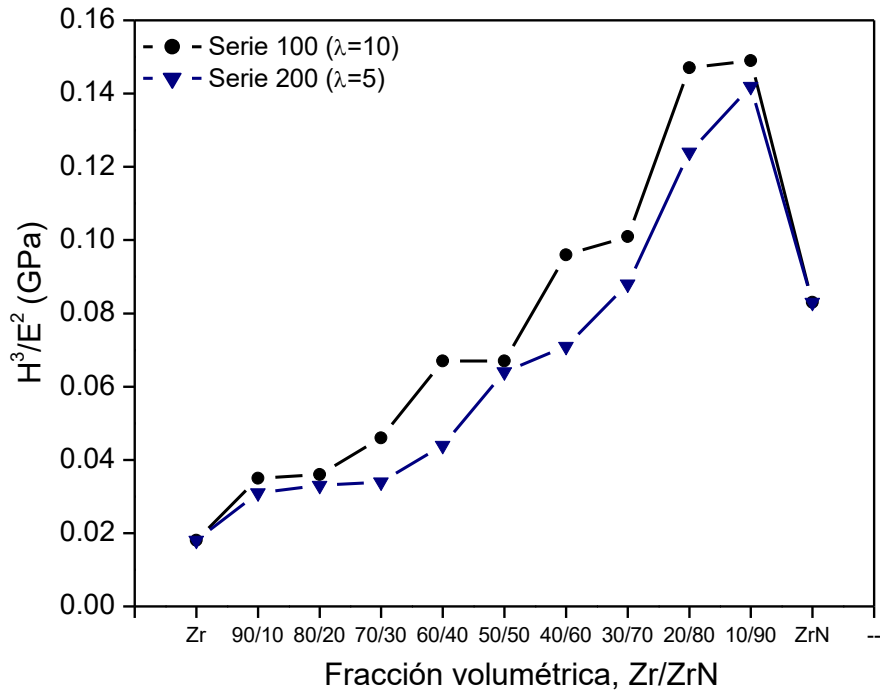


Figura 22. Variación de la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.

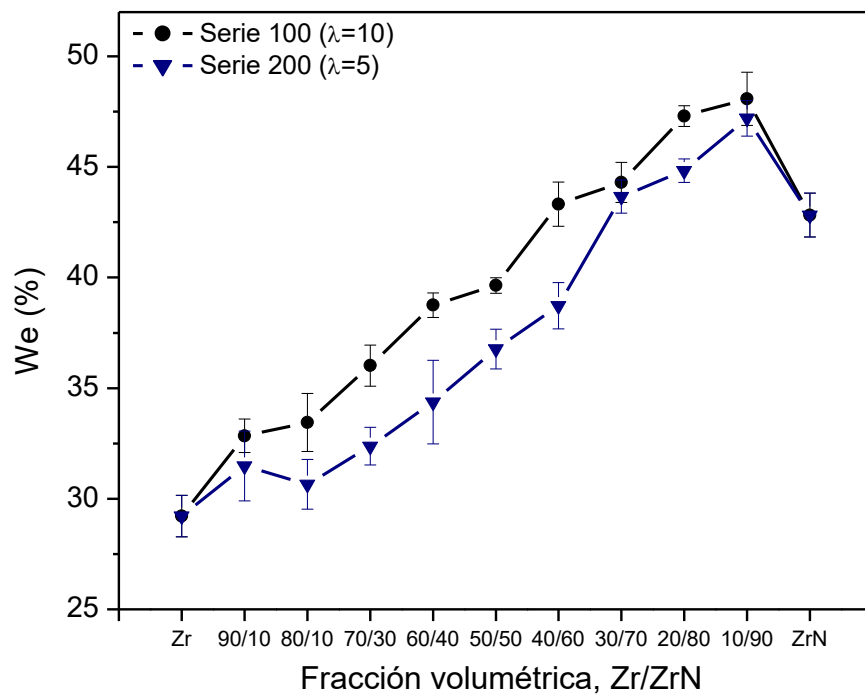


Figura 23. Variación de la recuperación elástica (We) en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN.

Durante el ensayo de indentación, el área de contacto sufre deformación por la acumulación de estrés residual. El estrés residual son aquellos esfuerzos que quedan dentro del material una vez eliminadas todas las fuerzas exteriores y, en el caso donde se excede el límite plástico, comienza la formación de micro-grietas. La distribución del estrés está directamente relacionada con el comportamiento mecánico del material. Si el material es capaz de absorber la energía y distribuirla de forma uniforme, será necesario aplicar una carga más grande para que el material falle por la acumulación de estrés residual, aumentando así la resistencia y retrasando la fractura. En el caso de los sistemas laminados metal/cerámico con capas metálicas gruesas, la fase metálica tiende a deformarse por su alta plasticidad, mientras que la fase cerámica por su alta fragilidad, es más propensa a la acumulación de estrés y formación de micro-grietas. Por el contrario, en los sistemas laminados con capas metálicas muy delgadas, la fase metálica favorece a la concentración de estrés en la interfase metal/cerámico, lo que ocasiona un retraso en la fractura, ya que primero ocurre un desprendimiento o delaminación entre las capas antes de la formación de grietas. La formación y propagación de las grietas a través de la interfase metal/cerámico y no a través de las capas propicia un reforzamiento en el compuesto (Verma, et al., 2014).

En general, los sistemas multicapas presentaron un comportamiento lineal de las propiedades mecánicas en función del porcentaje de fase metálica y cerámica del compuesto. Sin embargo, es evidente que en sistemas multicapas con bajos porcentajes de fase metálica ocurren mecanismos de endurecimiento y reforzamiento. La presencia de la fase metálica aporta ductilidad al sistema, haciéndolo menos susceptible a la fractura frágil al incrementar la relación H^3/E^2 .

IV.2.2 Rayado por nanoindentación

Por medio de los ensayos de rayado, se hizo una valoración relativa y cualitativa del desgaste, la resistencia al rayado y la adherencia de los sistemas multicapas Zr/ZrN. El análisis de la morfología y dimensiones de la huella de rayado remanente, tales como; profundidad, volumen o deformación, son importantes para entender el comportamiento a la deformación elasto-plástica del material. El análisis de la deformación, tanto elástica como plástica permite determinar de manera efectiva algunas propiedades mecánicas de los materiales, tales como; dureza, resistencia al rayado, desgaste y adherencia (Jardret et al., 1998) (Amanov et al., 2013).

Para las pruebas de rayado de los recubrimientos multicapas Zr/ZrN se seleccionaron 3 muestras representativas de cada serie: los extremos (con fracciones volumétricas Zr/ZrN de 10/90 y 90/10) y el centro (fracción volumétrica Zr/ZrN de 50/50), además de las películas monolíticas de Zr y ZrN. Al igual que en las pruebas de nanoindentación, para estudiar la evolución de las propiedades mecánicas, los sistemas laminados fueron comparados con los materiales monolíticos. En la figura 24 se presentan las gráficas de la profundidad de la indentación en función de la distancia de rayado, así como la imagen de AFM correspondiente de las películas monolíticas Zr y ZrN. Las figuras 25 y 26 corresponden a las tres muestras seleccionadas de la serie 200 y serie 100, respectivamente. En todas las imágenes se presentan marcas de rayado de 7 μm de longitud, que fueron producidas con una carga constante de 9 mN. Las flechas representan la dirección de deslizamiento de la punta de indentación durante la prueba de rayado.

En las imágenes de AFM presentadas se puede ver el daño ocasionado por el indentador durante la prueba de rayado, en donde la morfología residual refleja la deformación plástica producida durante la prueba. Los surcos de rayado son mucho mayores en la película monolítica de Zr que en el ZrN, lo que indica que la cantidad de deformación plástica que ocurre debajo del indentador es mucho mayor en metales que en cerámicos. De la misma manera, se observa en los sistemas laminados Zr/ZrN que los recubrimientos con alto porcentaje de fracción volumétrica metálica presentaron huellas de rayado mayores que los sistemas laminados con alto porcentaje de fase cerámica.

En las gráficas del perfil de rayado se observa la profundidad de penetración y apilamientos. El principal interés en determinar la profundidad de penetración es estimar la resistencia que pone el material a ser rayado. Como se sabe por lo observado en nanoindentación, un material con baja profundidad de penetración indica mejor oposición del material a ser rayado o deformado. En el caso de los apilamientos, es importante su análisis, ya que están relacionados directamente con algunas propiedades mecánicas, como el endurecimiento por deformación y el comportamiento elástico.

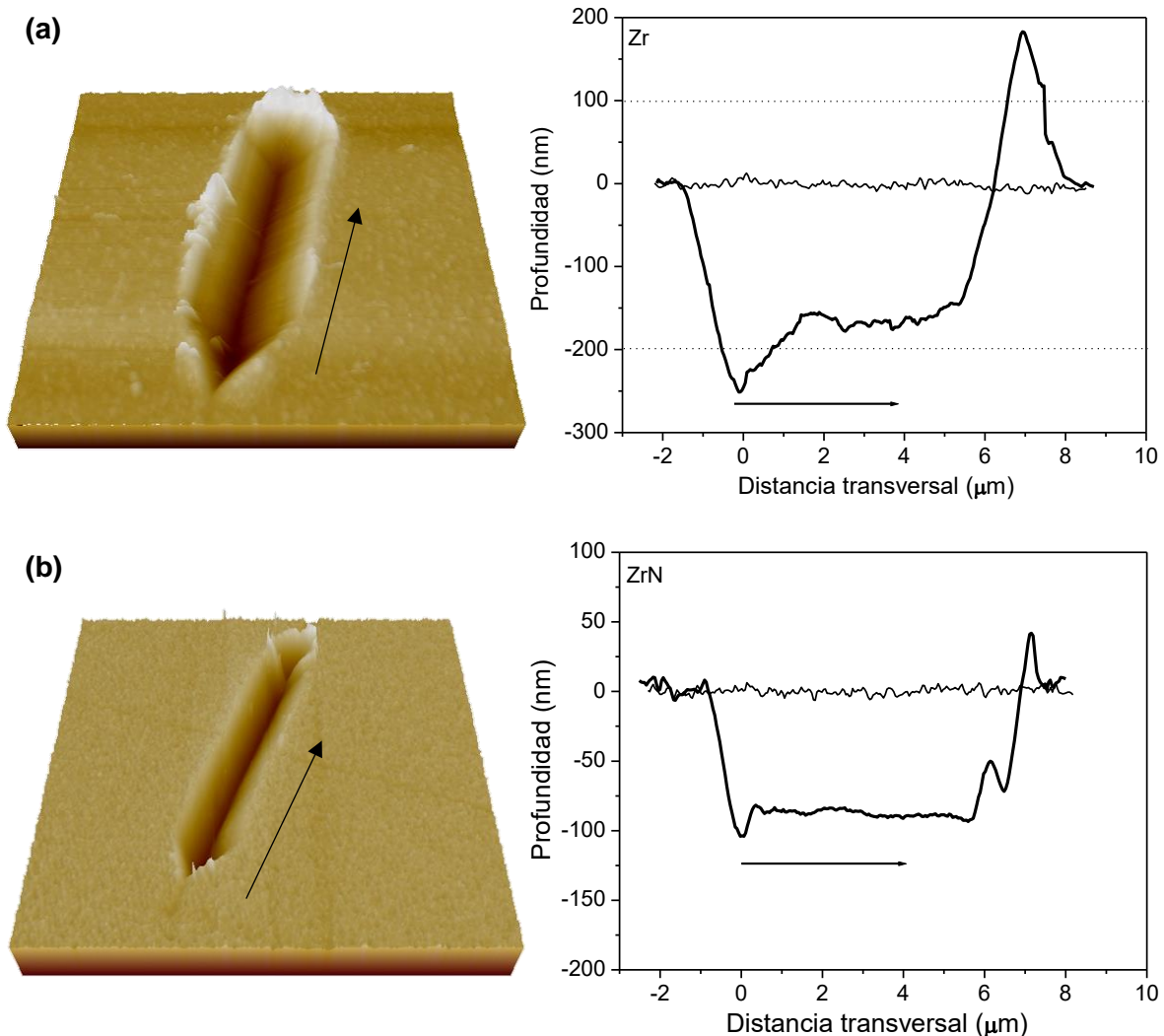


Figura 24. Imágenes de AFM de la huella de rayado y graficas de la profundidad de indentación en función de la distancia de rayado de las películas monolíticas (a) Zr y (b) ZrN

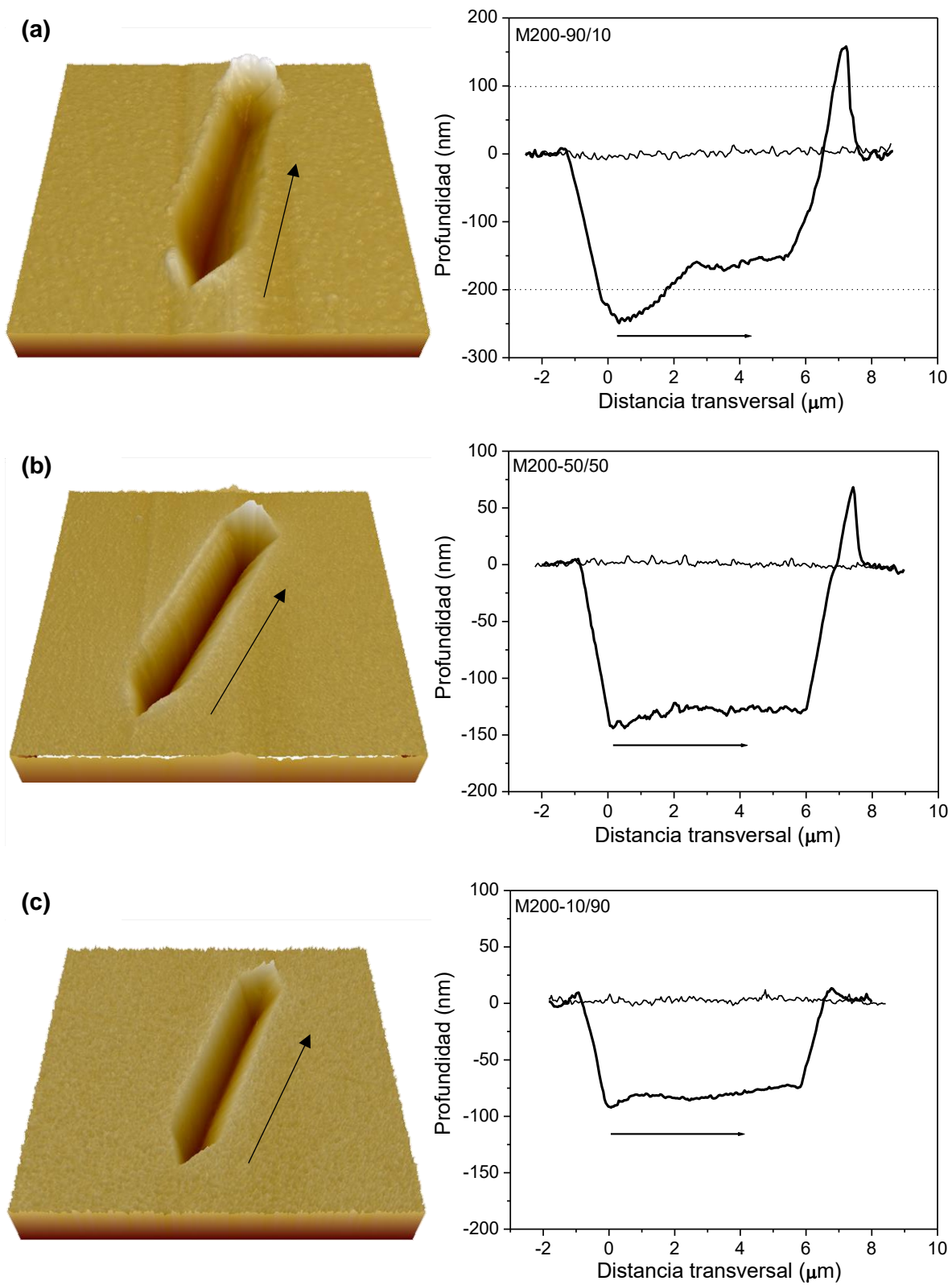
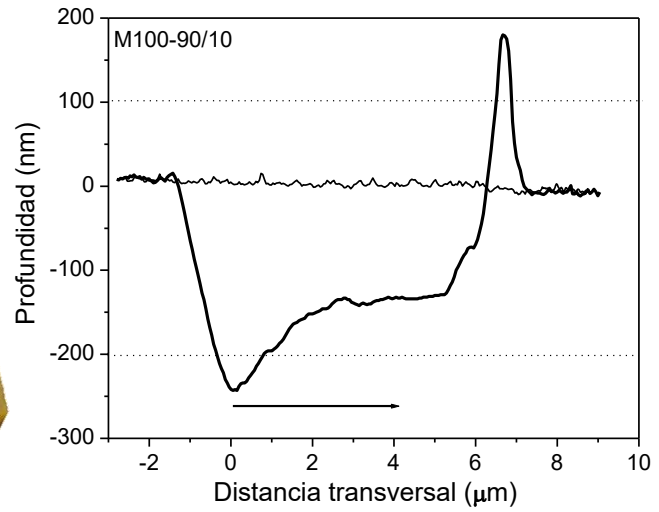
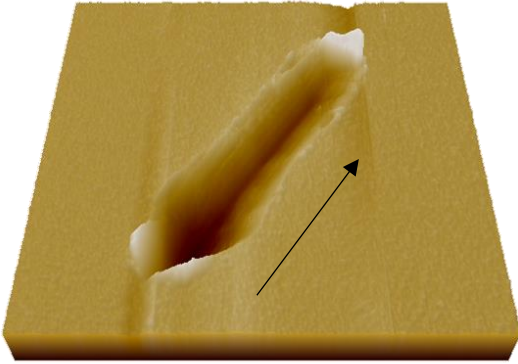
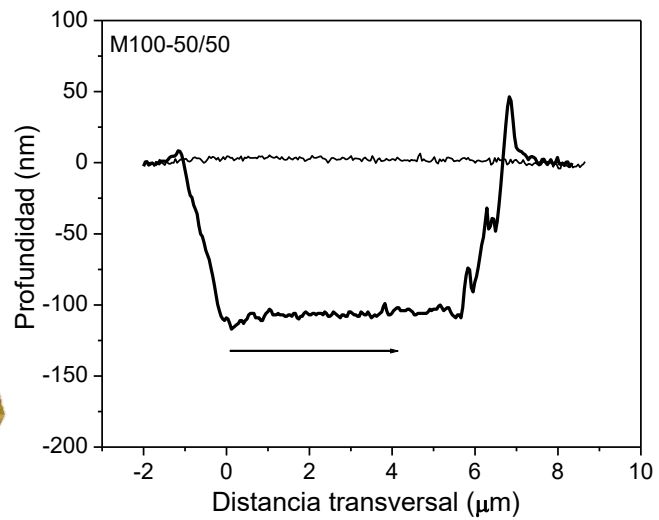
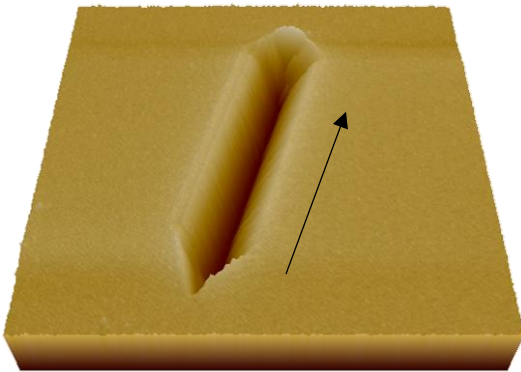


Figura 25. Imágenes de AFM de la huella de rayado y graficas de la profundidad de indentación en función de la distancia de rayado de la serie 200; (a) M200-90/10, (b) M200-50/50 y (c) M200-10/90.

(a)



(b)



(c)

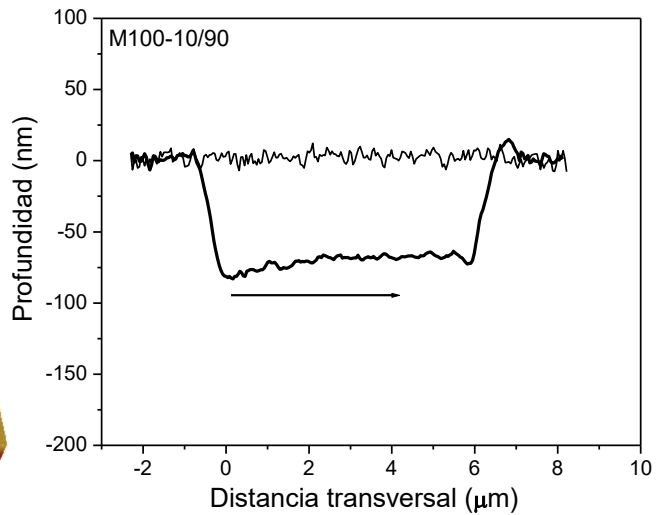
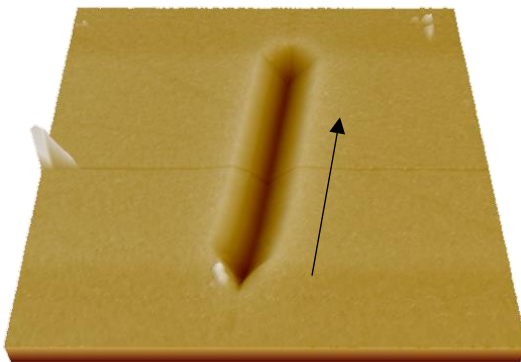


Figura 26. Imágenes de AFM de la huella de rayado y graficas de la profundidad de indentación en función de la distancia de rayado de la serie 100; (a) M100-90/10, (b) M100-50/50 y (c) M100-10/90.

En la figura 24, se puede ver el comportamiento que presentaron las muestras a los esfuerzos de deformación durante la prueba de rayado. En la figura 24 (a), que corresponde a la película de Zr monolítico, se puede apreciar un comportamiento dúctil característico de los materiales metálicos. A través del perfil de la huella se observan irregularidades y elevaciones en la gráfica, que se dan como consecuencia de la alta deformación que sufrió el Zr durante el rayado. En materiales metálicos, es de esperarse una alta deformación y apilamientos grandes por ser materiales blandos y con baja resistencia a la deformación plástica. En el caso de la figura 24 (b), que corresponde a la película monolítica de ZrN, se observan graficas con profundidad de rayado homogénea en todo el ensayo. El ZrN presentó una alta resistencia al rayado y a la deformación, propiedades que podemos estimar debido a la baja profundidad de penetración y bajo apilamiento. Nótese que los intervalos inferior y superior en la gráfica de la película de Zr y ZrN son mayores, para fines comparativos la línea punteada representa los intervalos de las gráficas restantes.

En las figuras 25 y 26, que corresponden a la serie 200 y 100, respectivamente, observamos un cambio importante, tanto en la profundidad de la huella remanente de rayado como en la deformación. Conforme aumenta la fracción volumétrica de la fase cerámica dentro de los recubrimientos, se observan huellas de rayado con menor profundidad y menor apilamiento. En el caso de las multicapas con fracción volumétrica metálica alta se presenta un comportamiento similar al presentado por el Zr monolítico, donde también existe una alta deformación. Sin embargo, conforme la fracción volumétrica de fase cerámica incrementa, el comportamiento de los laminados tiende a parecerse más a la fase cerámica. En el caso de los laminados Zr/ZrN con fracción volumétrica de 50/50, presentaron un comportamiento similar a la fase cerámica, con una baja profundidad de penetración y bajo apilamiento. Finalmente, en los recubrimientos con fracción volumétrica 90%-ZrN se observan las mejores propiedades, los cuales presentaron una menor profundidad de penetración máxima en comparación con el ZrN, además de un apilamiento casi nulo. Es importante destacar que la profundidad máxima de rayado disminuyó entre el 10.7% y 21.4% en los sistemas laminados Zr/ZrN al ser comparados con la película de ZrN. En general, podemos observar que conforme aumenta la fracción volumétrica de ZrN en el sistema laminado

disminuye la profundidad de penetración. A menor profundidad de penetración, mayor será la dureza y la resistencia al rayado y por lo tanto habrá menor desgaste.

En las películas monolíticas se obtuvo una profundidad residual máxima de 245 nm para el Zr, figura 24 (a), y 104 nm para el ZrN, figura 24 (b). Para la serie 200 se obtuvieron valores de 245 nm, 143 nm y 90 nm en las muestras con fracción volumétrica de ZrN-10%, ZrN-50% y ZrN-90%, respectivamente, figuras 25 (a), (b) y (c). En la serie 100 se midieron profundidades residuales máximas de 240 nm, 116 nm y 84 nm en las muestras con fracción volumétrica de ZrN-10%, ZrN-50% y ZrN-90%, respectivamente, figuras 26 (a), (b) y (c). Los valores de la profundidad residual máxima y el apilamiento se presentan en la Tabla VII. Como se puede ver en ambas series, al incrementar la fracción volumétrica de ZrN, existe una menor profundidad de rayado y menor deformación, asimismo se presenta la misma tendencia al disminuir el periodo.

Tabla VII.

Valores de profundidad residual y apilamientos del perfil de rayado y sección transversal de las películas monolíticas Zr y ZrN y, multicapas Zr/ZrN.

Muestra	Perfil de rayado		Sección transversal del rayado	
	Profundidad residual máxima de rayado (nm)	Altura del apilamiento (nm)	Ancho de rayado (um)	Profundidad de rayado (nm)
Zr	255	185	2.7	260
ZrN	112	40	1.4	109
M200-90/10	250	180	2.2	205
M200-50/50	145	70	1.9	160
M200-10/90	100	14	1.4	102
M100-90/10	250	160	1.9	188
M100-50/50	123	47	1.5	128
M100-10/90	88	12	1.3	93

Por su parte, el apilamiento producido durante el rayado es un factor importante al cual se le debe de prestar atención. La cantidad de apilamiento remanente está relacionado directamente con algunas propiedades mecánicas fundamentales, como: el endurecimiento por deformación y la relación entre el módulo elástico y el límite de cedencia (Wen et al., 2009). El endurecimiento por deformación plástica se da por la saturación de dislocaciones en materiales sometidos a esfuerzos de deformación. Esta saturación crea una resistencia a la generación de nuevas dislocaciones y a su movimiento, endureciendo así el material. En materiales con baja capacidad de endurecimiento por deformación y alta plasticidad se tendrá un mayor apilamiento. Por lo que, podemos utilizar la relación H^3/E^2 para predecir la estimación de apilamiento de un material; en donde, para materiales con una relación H^3/E^2 pequeña podemos esperar un grado de apilamiento grande.

Para determinar la altura del apilamiento de los sistemas laminados Zr/ZrN se analizó el corte trasversal de la huella de rayado. El perfil transversal se realizó en el centro del rayado, obteniendo una huella simétrica debido a la forma del indentador. Las gráficas de los materiales monolíticos Zr y ZrN se presentan en la figura 27, la serie 200 y 100 se presenta en las figuras 28 y 29, respectivamente. En las gráficas se observa claramente que conforme aumenta el contenido de fase cerámica dentro de la serie, el apilamiento remanente disminuye. Lo observado en las gráficas concuerda con los valores reportados de la relación H^3/E^2 , donde una menor altura en los apilamientos indica una menor deformación plástica. Las muestras M100-10/90 y M200-10/90 presentaron mejores propiedades mecánicas y, además, tuvieron un apilamiento prácticamente nulo. Los valores de los parámetros medidos de las huellas de rayado se presentan en la Tabla VII.

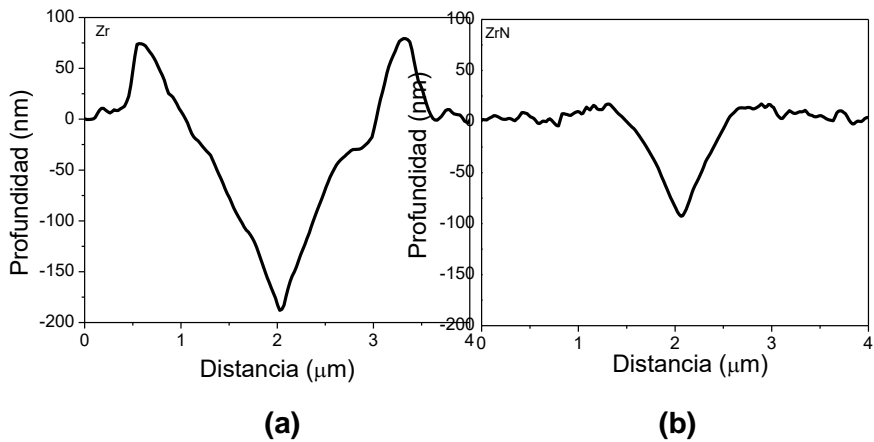


Figura 27. Corte transversal de la huella de rayado de las películas monolíticas (a) Zr y (b) ZrN.

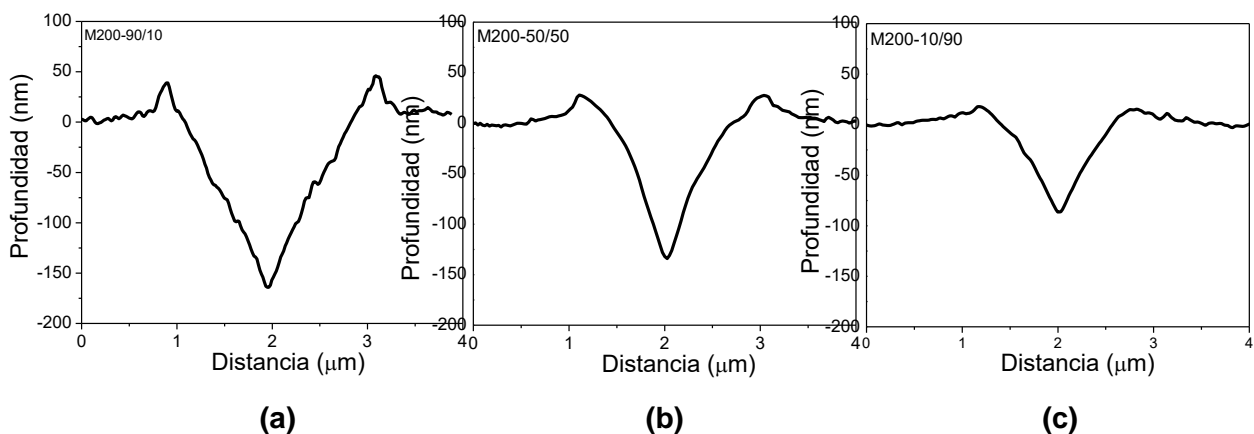


Figura 28. Corte transversal de la huella de rayado de las películas multicapas Zr/ZrN de la serie 200; a) M200-90/10, b) M200-50/50 y c) M200-10/90.

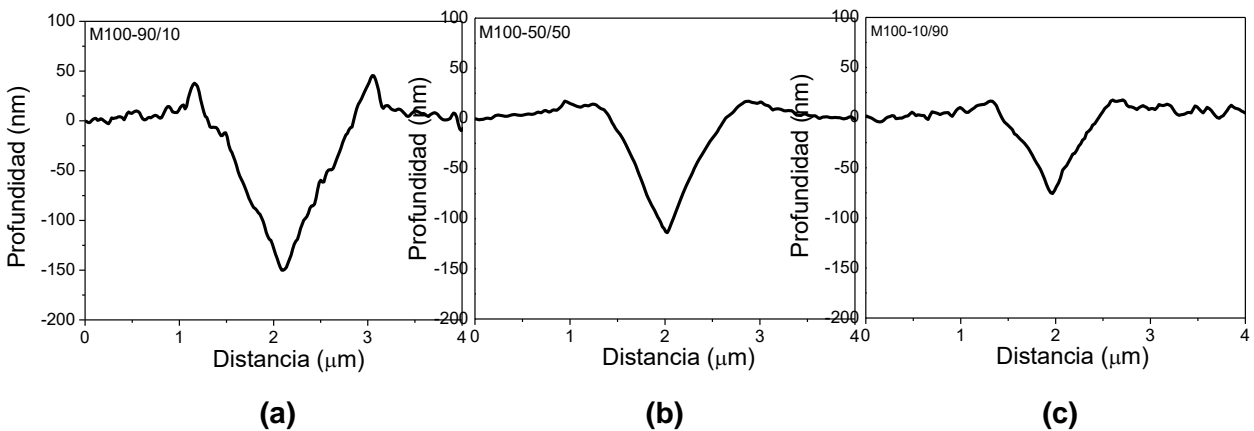


Figura 29. Corte transversal de la huella de rayado de las películas multicapas Zr/ZrN de la serie 100; a) M100-90/10, b) M100-50/50 y c) M100-10/90.

El desgaste se puede analizar en términos de pérdida de volumen, lo cual es posible haciendo un estudio detallado de las imágenes de la huella de rayado remanente (Alvarado-Rivera et al., 2007, 2010). La cuantificación del volumen del rayado nos permite analizar, de manera comparativa, el comportamiento del material frente al desgaste. En el caso de las huellas con un volumen de rayado residual pequeño, indican que el material presentó baja interacción frente al elemento de contacto (en este caso, la punta de indentación), demostrando, cualitativamente, una alta resistencia al desgaste. Este es el caso de las multicapas con una fracción volumétrica de 90%-ZrN. Por el contrario, en materiales que presentaron huellas con un volumen de rayado residual grande, revelan una alta interacción frente al elemento de contacto, indicando cualitativamente una baja resistencia al desgaste. Este es el caso de las multicapas con fracción volumétrica de 90%-Zr. En la figura 30 se observa la variación de la pérdida de volumen durante el rayado en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapas. Se puede apreciar que al aumentar la fracción volumétrica cerámica en las muestras el desgaste disminuye. Algo que debemos de notar es que al disminuir el periodo los materiales laminados también presentaron una mejor resistencia al desgaste, como ocurre en las pruebas de dureza, obteniendo los mejores resultados en las muestras con fracción volumétrica 90%-ZrN, las cuales presentaron una disminución hasta del 14% en la pérdida de volumen.

Las pruebas de rayado son una forma efectiva para estimar la adherencia en los recubrimientos y para ello, se utilizan imágenes de las huellas remanentes. Las imágenes ponen en evidencia la presencia, en caso de haberlas, de fracturas o fallas por espalación, que, como ya se mencionó, están directamente relacionadas con la adherencia de los recubrimientos (Botero et al., 2014) (Bull et al., 2006).

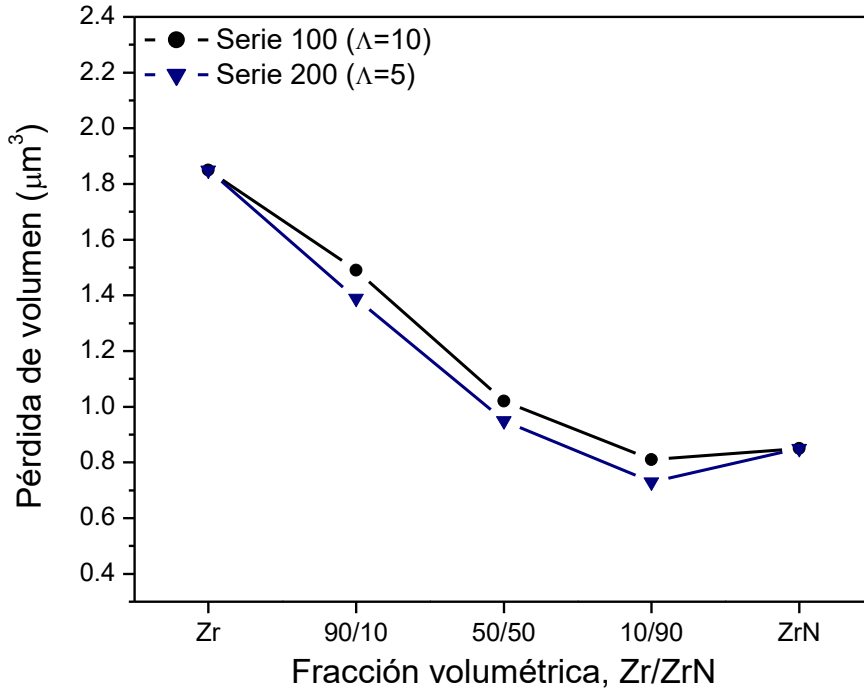


Figura 30. Variación de la pérdida de volumen durante el rayado en función de la fracción volumétrica de los recubrimientos multicapa Zr/ZrN y películas monolíticas Zr y ZrN.

La adherencia de los sistemas laminados Zr/ZrN se analizó por medio de imágenes de SEM. En las figuras 31 a 33 se presentan imágenes tomadas por SEM de las películas monolíticas Zr y ZrN y sistemas laminados Zr/ZrN. En todas las muestras se destaca una buena adherencia, tanto al sustrato como entre capas cerámicas y metálicas. No se observa ningún desprendimiento entre fases, espalación o fracturas a nivel superficial producidas por una mala adherencia. Al no observar delaminación, podemos determinar que también existe una buena unión entre la interfase metal/cerámico, lo cual es importante, principalmente en las muestras con 90%-ZrN, por ser los recubrimientos con mayor dureza.

Finalmente a modo de resumen, en las imágenes se puede observar la tolerancia de los materiales monolíticos (Zr y ZrN) y sistemas laminados (Zr/ZrN) hacia las fuerzas impuestas por el indentador. Se aprecia claramente la diferencia en los materiales con alta dureza y resistencia sobre los que tienen menor dureza y mayor ductilidad. Las

multicapas Zr/ZrN con alto porcentaje de fase metálica exhiben un surco de rayado ancho y con deformación, mientras que, las multicapas Zr/ZrN con alto porcentaje de fase cerámica presentan un surco angosto sin apilamientos. De acuerdo con los valores de las propiedades mecánicas obtenidos, aquí hacemos una valoración relativa y evidenciamos visualmente la evolución de las propiedades mecánicas en función de la fracción volumétrica metal/cerámico y en función del periodo de los sistemas laminados.

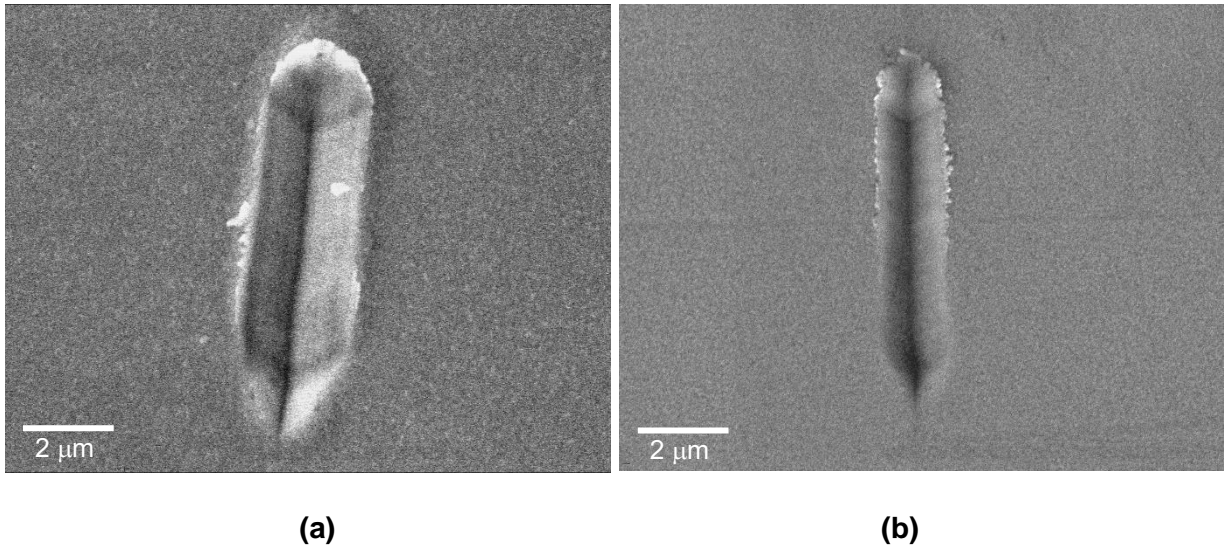
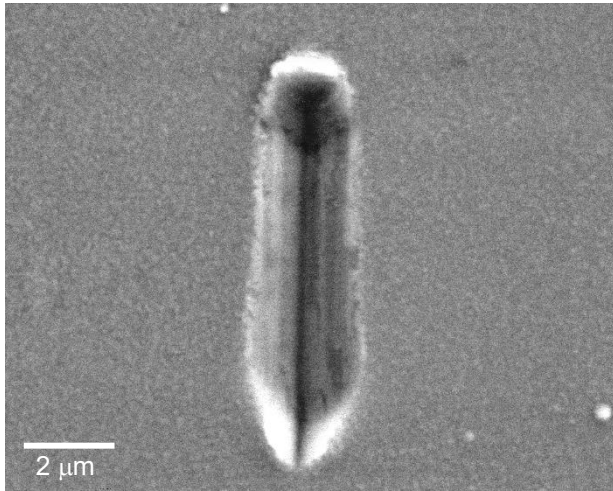
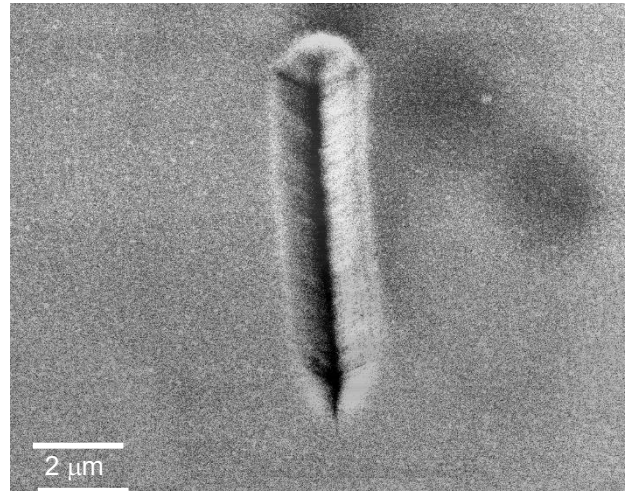


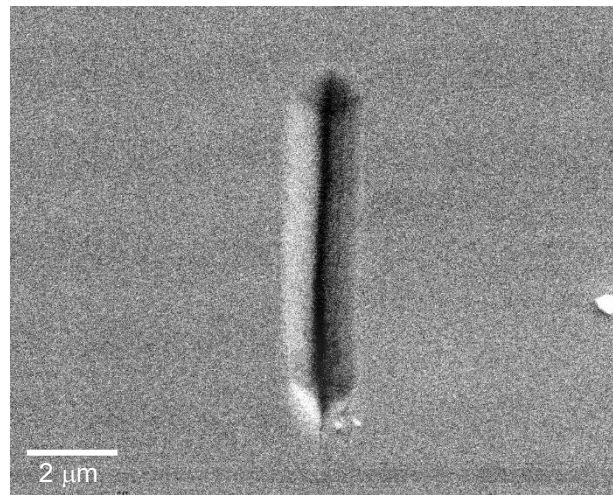
Figura 31. Imagen de SEM de las huellas de rayado de las películas monolíticas; (a) Zr y (b) ZrN.



(a)

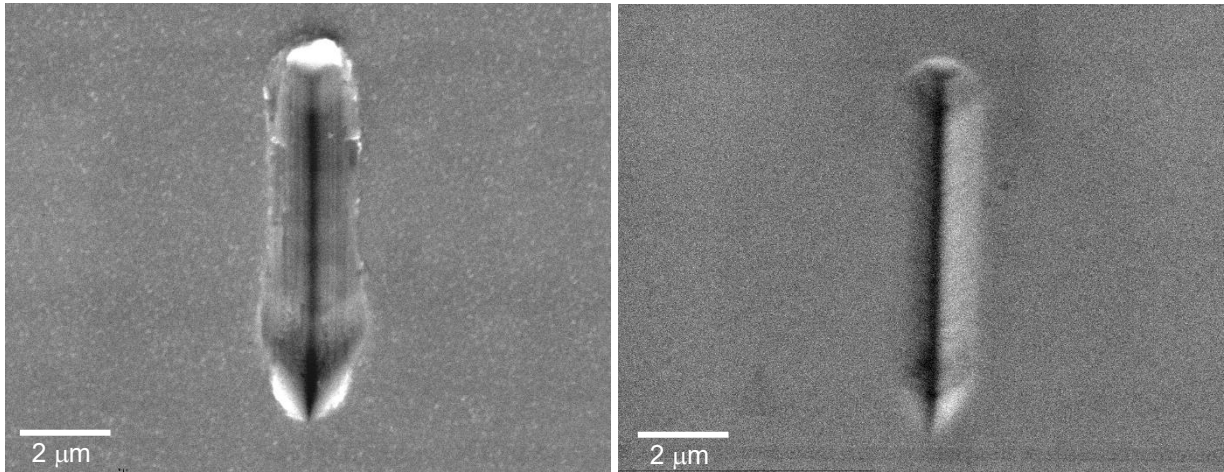


(b)



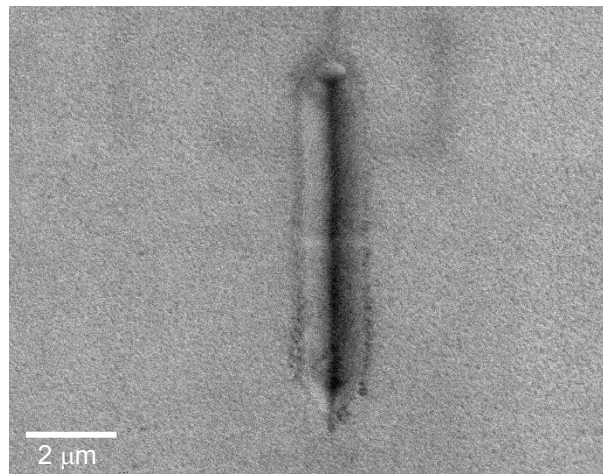
(c)

Figura 32. Imagen de SEM de las huellas de rayado de las películas multicapas de la serie 200; (a) M200-90/10, (b) M200-50/50 y (c) M200-10/90.



(a)

(b)



(c)

Figura 33. Imagen de SEM de las huellas de rayado de las películas multicapas de la serie 100; (a) M100-90/10, (b) M100-50/50 y (c) M100-10/90.

CAPITULO 5

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se investigó el efecto de la fracción volumétrica y periodo de las bicapas en las propiedades mecánicas de un sistema laminado metal/cerámico. Para ello, se seleccionaron el zirconio (Zr) como el material metálico y el nitruro de zirconio (ZrN) como el material cerámico para la síntesis de los compuestos laminados mediante la técnica de evaporación catódica reactiva DC.

En el análisis estructural, los difractogramas de rayos-X demostraron cristalinidad en ambas fases; el Zr con estructura hexagonal y crecimiento preferencial en la dirección (002) y, el ZrN con estructura cúbica (fcc) y crecimiento preferencial en la dirección (111). Por su parte, los patrones de difracción de los sistemas multicapas Zr/ZrN demostraron que ambas fases están presentes, en donde, la intensidad de los picos de difracción del Zr y ZrN depende del porcentaje volumétrico de fase metálica o cerámica presente en cada muestra. Por medio de los patrones de difracción y de la ecuación de Debye-Scherrer se calculó el tamaño de grano de todos los sistemas multicapas Zr/ZrN. En las películas monolíticas ZrN y Zr se obtuvo un tamaño de grano de 27 nm para ambos

casos. Por su parte, los tamaños de grano de las capas individuales dentro de los sistemas Zr/ZrN estuvieron en el rango de entre 9~26 nm para el ZrN y entre 8~25 nm para el Zr.

Por medio de imágenes de TEM se confirmó la formación de una estructura laminada Zr/ZrN y se determinó que los sistemas multicapas están formados por bicapas regulares y homogéneas en todas las muestras. De la misma manera, se midieron los espesores de las bicapas y capas individuales y se observaron capas lisas y homogéneas con espesores constantes que coinciden con el valor esperado de acuerdo al diseño de los experimentos.

En cuanto al estudio de las propiedades mecánicas, realizadas mediante ensayos de nanoindentación y rayado por nanoindentación, se pone en evidencia que la fracción volumétrica de ambas fases, metálica y cerámica, tiene un papel fundamental en el comportamiento mecánico de los compuestos laminados.

Las pruebas de nanoindentación indican que la dureza (H) y el módulo elástico (E), están estrechamente relacionados con el contenido de fases presentes. A altos contenidos de fracción volumétrica de fase metálica, la dureza y módulo elástico tienden a parecerse a los del Zr, pero conforme aumenta el contenido de fase cerámica tiende a ser como la del ZrN. Sin embargo, las muestras con ZrN-10% y Zr-10%, presentaron un aumento importante en la dureza, en comparación con las películas monolíticas ZrN y Zr, respectivamente. Para los sistemas laminados Zr/ZrN se encontraron los mejores valores de dureza en los recubrimientos con contenido de Zr entre 10 y 20%, aumentando entre 16-21% en comparación con el ZrN monolítico.

De la misma manera que la dureza, la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) y la recuperación elástica (We) presentaron una dependencia lineal con respecto al porcentaje de fracción volumétrica Zr/ZrN, demostrando que a altos porcentajes de fase cerámica existe un crecimiento considerable en comparación con el ZrN monolítico. Las multicapas Zr/ZrN con entre 10 y 20% de fase metálica presentaron un aumento de hasta 12% en la recuperación elástica y más del 79% en la resistencia a la deformación plástica en comparación con el valor del ZrN.

Por medio de ensayos de rayado por nanoindentación se estimó, de manera cualitativa, el desgaste, la resistencia al rayado y la adherencia de los sistemas laminados Zr/ZrN. En el análisis del desgaste, se encontró que los sistemas laminados Zr/ZrN con alto porcentaje de fase metálica presentaron huellas de rayado con mayor deformación y profundidad que aquellos con alto porcentaje de fase cerámica, lo que es predecible de acuerdo a las propiedades implícitas de los materiales. Sin embargo, los recubrimientos laminados Zr/ZrN con fracción volumétrica de 90%-ZrN demostraron un menor desgaste en comparación con el ZrN monolítico, los cuales tuvieron una disminución en la pérdida de volumen de hasta el 14%.

En cuanto a la resistencia al rayado se analizó por medio de la profundidad de las huellas de rayado. En los compuestos laminados Zr/ZrN se observó que, conforme aumenta la fracción volumétrica de ZrN en el compuesto se disminuye la profundidad de penetración. En los recubrimientos con 90%-ZrN hubo un decremento entre el 10.7-21.4% de profundidad de penetración al ser comparados con la película monolítica de ZrN.

Finalmente, de las imágenes de las huellas de rayado remanente tomadas por SEM, se destaca una buena adherencia tanto al sustrato como entre capas cerámicas y metálicas, no se observa ningún desprendimiento entre fases, espalación o fracturas a nivel superficial producidas por una mala adherencia.

En los materiales compuestos laminados es importante optimizar la fracción volumétrica de la fase metálica, de forma que, se maximice la resistencia del material sin sacrificar la dureza. Los resultados obtenidos, sugieren que adicionar una fracción volumétrica de fase metálica entre el 10 y 20% es una buena forma para optimizar la dureza, la resistencia a la deformación plástica, la recuperación elástica, la resistencia al rayado y el desgaste de los sistemas multicapas, obteniendo los mejores resultados con el 10% de fracción volumétrica del metal. La presencia de la capa metálica dentro del compuesto laminado favorece a mecanismos de endurecimiento y reforzamiento, aumentando así la dureza y resistencia del material, la presencia de la fase metálica aporta ductilidad al sistema haciéndolo menos susceptible a la fractura frágil al incrementar la relación H^3/E^2 .

BIBLIOGRAFÍA

Abadias, G., Michel, A., Tromas, C. Jaouen, C., Dub, S. N. 2007. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings. Surf. Coat. Technol. 202. 844-85 p.

Albella, J.M. 2003. Láminas delgadas y recubrimientos. CSIC. Madrid. 701 p.

Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J., Castro-Beltrán, A., Quintero-Armenta, J. M., Almaral-Sánchez, J. and Ramírez-Bon, R. 2007. Hardness and wearing properties of SiO₂-PMMA hybrid coatings reinforced with Al₂O₃ nanowhiskers. Phys. Status Solidi C. 14. 4254-4259 p.

Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J., and Ramírez-Bon, R. 2010. Nanoindentation testing of SiO₂-PMMA hybrid films on acrylic substrates with variable coupling agent content. J. Sol-Gel Sci. Techn. 54. 312-318 p.

Amanov, A., Sasaki, S., Cho, I.-S., Suzuki, Y., Kim, H.-J., Kim, D.-E. 2013. An investigation of the tribological and nano-scratch behaviors of Fe–Ni–Cr alloy sintered by direct metal laser sintering. Mater. Des. 47. 386-394 p.

Askeland, D.R., 1998. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. International Thomson. Tercera edición. México. 790 p.

ASTM, 2010. ASTM D3359-7. Standard Test Methods for measuring adhesion by Tape Test.

Auger, M.A., Araiza, J.J., Falcony, C., Sánchez, O., Albella, J.M. 2007. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique. Vacuum. 81. 1462-1465 p.

Bandyopadhyay, S., Samudrala S.K., Bhowmick A.K y Gupta S.K., 2008. Applications of atomic force microscope (AFM) in the field of nanomaterials and nanocomposites. En: Lockwood, David J. Functional Nanostructures, Processing, Characterization and Applications. Sudipta Seal. Orlando, Florida, 504-568 p.

Bemporad, E., Sebastiani, M., Pecchio, C., De Rossi, S. 2006. High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications. Surf. Coat. Technol. 201. 2155-2165 p.

Botero. C.A., Jimenez-Piqué, E., Martín, R., Kulkarni, T., Sarin, V.K., Llanes, L. 2014. Nanoindentation and nanoscratch properties of mullite-based environmental barrier coatings: Influence of chemical composition - Al/Si ratio. Surf. Coat. Technol. 239. 49-57 p.

- Bull**, S.J., Berasetegui, E.G. 2006. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribol. Int.* 39. 99-114 p.
- Bull**, S.J., Jones, A.M. 1996. Multilayer coatings for improved performance. *Surf. Coat. Technol.* 78. 173-184 p.
- Caicedo**, J.C., Amaya, C., Yate, L., Nos, O., Gomez, M.E. and Prieto, P., 2010. Hard coating performance enhancement by using $[Ti/TiN]_n$, $[Zr/ZrN]_n$ and $[TiN/ZrN]_n$ multilayer system. *Mater. Sci. Eng., B.* 171. 56-61 p.
- Chang**, R. 1999. *Química*. Sexta edición, McGraw-Hill. México, D.F. 871-901 p.
- Chieh**, Y.-C., Lo, W.-Z., Lu, F.-H. 2006. Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum. *Surf. Coat. Technol.* 200. 3336-3340 p.
- Craciun**, D., Bourne, G., Socol, G., Stefan, N., Dorcioman, G., Lambers, E., Craciun, V. 2011. Characteristics of ZrC/ZrN and ZrC/TiN multilayers grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 257. 5332-5336 p.
- Cyviene**, J., Laurikaitis, M., Dudonis, J. 2005. Deposition of nanocomposite $ZrZrO_2$ films by reactive cathodic vacuum arc evaporation. *Mater. Sci. Eng., B.* 118. 238-241 p.
- Daia**, M.B., Aubert, P., Labdi, S., Sant, C., Sadi, F.A. and Houdy, Ph. 2000. Nanoindentation investigation of Ti/TiN multilayers films. *J. Appl. Phys.* 87 (11) 7753-7757 p.
- Farhat**, Z. N. 2009. Wear resistant composite coatings. *Materials Characterization.* 60. 337-345 p.
- Fisher-Cripps**, A. 2004. *Nanoindentation*. Springer. New York. 264p.
- Flewitt**, P.E.J., Wild, R.K. 1994. *Physical Methods for Materials Characterization*. B. CANTOR. Primera edición. Philadelphia, PA, 517 p.
- Fragiel**, A., Staia, M.H., Muñoz-Saldaña, J., Puchi-Cabrera, E.S., Cortes-Escobedo, C. and Cota, L. 2008. Influence of the N_2 partial pressure on the mechanical properties and tribological behavior of zirconium nitride deposited by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Techn.* 202. 3653-3660 pp.
- Hall**, E.O., 1951. *Proc. Phys. Soc. London*, 643. 747 p.
- Hornyak**, G.L., Tibbals, H.F., Dutta J. y Moore, J.J. 2009. *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. CRS Press, Boca Raton, FL. Primera edición. 1593 p.

Hu, L., Li, D. y Fang, G. 2003. Influence of $N_2:(N_2+Ar)$ flow ratio and substrate temperature on the properties of zirconium nitride films prepared by reactive dc magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 220: 367-371 p.

Huang, J.-H., Ho, C.-H., Yu, G.-P. 2007. Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si (100) and stainless steel substrates. *Mater. Chem. Phys.* 102. 31-38 p.

Huang, J.-H., Chen, Y.-H., Wang, A.-N., Yu, G.-P., Chen, H. 2014. Evaluation of fracture toughness of ZrN hard coatings by internal energy induced cracking method. *Surf. Coat. Technol.* 258. 211-218 p.

Hübler, R., Cozza, A., Marcondes, T.L., Souza, R.B., Fiori, F.F. 2001. Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films. *Surf. Coat. Technol.* 142-144. 1078-2083 p.

Jardret, V., Zahouani, H., Loubet, J.L., Mathia, T.G. 1998. Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test. *Wear.* 218. 8–14 p.

Jeng, J.S., Chen, JS. 2009. Effects of substrate bias and nitrogen flow ratio on the surface morphology and binding state of reactively sputtered ZrN_x films before and after annealing. *Appl. Surf. Sci.* 255. 8263-5269 p.

Klumdong, P., Asanithi, P., Chaiyakun, S., Limsuwan, P. 2011. Variation of color in zirconium nitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Adv. Mater. Res.* 214. 320-324 p.

Klumdong, P., Buranawong, A., Chaiyakun, S., Limsuwan, P. 2012. Variation of color in zirconium nitride thin films prepared at Ar flow rates with reactive dc magnetron sputtering. *Procedia Eng.* 32. 916-921 p.

Koehler, J. S., 1970. Attempt to design a strong solid. *Phys. Rev. B*, 2. 547-551 p.

Konuma, Mitsuharu, 1992. *Film Deposition by Plasma Techniques.* Springer-Verlag. New York, USA. Primera edición. 224 p.

Kot, M., Rakowski, W.A., Major, L., Major, R., Morgiel, J. 2008. Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coating produced by laser ablation. *Surf. Coat. Technol.* 202. 3501-3506 p.

Krawitz, A.D. 2001. *Introduction in materials science and engineering.* WILEY. New York, N.Y. 408 p.

- Kulakov**, O.B., Doktorov, A.A., Diakova, S.V., Denisov-Nikolskiy, Y.I., Grötz, K.A. 2005. Experimental study of osseointegration of zirconium and titanium dental implants. *Morfologiya*.127. 52-55 p.
- Kusano**, E., Kitagawa, M., Nanto, H. and Kinbara, A. 1998. Hardness enhancement by compositionally modulated structure of Ti/TiN multilayer films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (3). 1272-1276 p.
- Kusano**, E., Kitagawa, M., Satoh, A., Kobayashi, T., Nanto, H., and Kinbara, A. 1999. Hardness of compositionally nano-modulated TiN films. *NanoStruct. Mater.*12. 807-810 p.
- Larijani**, M.M., Tabrizi, N., Norouziyan, Sh., Jafari, A. y Lahouti, S. 2006. Structural and mechanical properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering with varying N₂/Ar ratio and substrate temperature. *Vacuum* 81: 550-555 p.
- Lee**, J. H., Kim, W. M., Lee, T. S., Chung, M. K., Cheong, B. K. and Kim, S. G. 2000. Mechanical and adhesion properties of Al/AlN multilayered thin films. *Surf. Coating Tech.* 133-134. 220-226 p.
- Liu**, X., Yuan, F., Wei, Y., 2013. Grain size effect on the hardness of nanocrystal measured by the nanosize indenter. *Appl. Surf. Sci.* 279. 159-166 p.
- Lotfian**, S., Mayer, C., Chawla, N., Llorca, J., Misra, A., Baldwin, J.K., Molina-Aldareguía, J.M. 2014. Effect of layer thickness on the high temperature mechanical properties of Al/SiC nanolaminates. *Thin Solid Films.* 571. 260-267 p.
- Martin-Gago**, J.A. 2003. La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas. En: Albella, J.M. Láminas delgadas y recubrimientos. CSIC. Madrid. 495-513 p.
- Milosev**, I., Strehblow, H.-H., Navinsek, B. 1997. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation. *Thin solid films.* 303. 246-254 p.
- Mori**, T., Fakuda, S. and Takemura, Y. 2001. Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering. *Surf. Coating Tech.* 140. 122-127 p.
- Musil**, J. 2000. Hard and superhard nanocomposites coatings. *Surf. Coat. Technol.* 125. 322-330 p.
- Musil**, J., Jirout, M. 2007. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surf. Coat. Technol.* 201. 5148-5152 p.

- Naddaf**, M., Abdallah, B., Ahmad, M., A-Kharroub, M. 2016. Influence of N₂ partial pressure on structural and microhardness properties of TiN/ZrN multilayers deposited by Ar/N₂ vacuum arc discharge. *Nucl. Instrum. Methods, B.* 381. 90-95 p.
- Nose**, M., Zhou, M., Honbo, E., Yokota, M., Saji, S. 2001. Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 142-144. 211-217 p.
- Oliver**, W.C., Pharr, G.M. 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7. 1564-1583 p.
- Pelleg**, J., Bibi, A., Sinder, M. 2007. Contact characterizations of ZrN thin films obtained by reactive sputtering. *Physica B.* 393. 292-297 p.
- Petch**, N.J., 1953. *J. Iron Steel Inst.*, 173. 25 p.
- Pilloud**, D., Pierson, J.F., Rousselot, C., Palmino, F. 2005. Substrate effect on the formation of ω -phase in sputtered zirconium films. *Scripta Mater.* 53. 131-1036 p.
- Prieto**, C., Andrés, A. 2003. Técnicas de difracción de rayos X. En: Albella, J.M. Láminas delgadas y recubrimientos. CSIC. Madrid. 389-415 p.
- Rizzo**, A., Signore, M.A., Penza, M., Tagliente, M.A., De Riccardis, F., Serra, F. 2006. RF sputtering deposition of alternate TiN/ZrN multilayer hard coatings. *Thin Solid Films.* 515. 500-504 p.
- Safi**, I., 2002. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering on thin films: a review. *Surface and Coatings Technology.* 127. 203-219 p.
- Saldaña**, L., Méndez-Villas, A., Jiang, L., Multigner, M., Gónzales-Carrasco, J.L., Perez-Prado, M.T., González-Martín, M.L., Munuera, L., Vilaboa, N. 2007. In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium. *Biomaterials.* 28. 4343-4354 p.
- Sherepo**, K.M., Parfenov, A.B., Zusmanovich I.S. 1992. Application of zirconium alloys to endoprostheses and osteosynthesis appliances. *Biomed. Eng.* 26. 238-240 p.
- Shih**, K.K., Dove, D.B. 1992. Ti/Ti-N, Hf/Hf-N and W/W-N multilayer films with high mechanical hardness. *Appl. Phys. Lett.* 61. 654-656 p.
- Sneddon**, I.N. (1965). The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* 3. 47–56 p.

- Subramanian**, B., Ananthakumar, R., Vidhya, V. S. and Jayachandran, M. 2011. Influence of substrate temperature on the materials properties of reactive DC magnetron sputtered Ti/TiN multilayered thin films. *Mater. Sci. Eng., B.* 176. 1-7 p.
- Tekaya**, A., Benameur, T., Labdi, S., Aubert, P. 2013. Effect of Ti/TiN multilayer protective nanocoatings on Zr-based metallic glasses mechanical performance. *Thin Solid Film.* 539. 215-221 p.
- Tsui**, T.Y., Pharr, G.M., Oliver, W.C., Bhatia, C.S., White, R.L., Andres, S., Andres, A., Brown, I.G. 1995. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings from magnetic disks. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 383. 447-452 p.
- Tung**, H-M., Huang, J.-H., Tsai, D.-G., Ai, C.-F., Yu, G.-P. 2009. Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment. *Mater. Sci. Eng., A.* 500. 104-108 p.
- Verhoeven**, J.D., 1986. Scanning Electron Microscopy. En: Whan, E.R. ASM Handbook, volume 10, Materials Characterization. ASM International, USA. Novena edición. 490-515 p.
- Verma**, N., Jayaram, V. 2012. The influence of Zr layer thickness on contact deformation and fracture in a ZrN–Zr multilayer coating. *J. Mater. Sci.* 47. 1621-1630 p.
- Verma**, N., Jayaram, V. 2013. Detailed investigation of contact deformation in ZrN/Zr multilayer-coating—understanding the role of volumetric fraction, bilayer spacing, and morphology of interfaces. *J. Mater. Res.* 28. 3146-3156 p.
- Verma**, N., Jayaram, V. 2014. Role of interface curvature on stress distribution under indentation for ZrN/Zr multilayer coating. *Thin Solid Film.* 571. 283-289 p.
- Wang**, B.T., Zhang, P., Liu, H.-Y., Li, W.-D., Zhang, P. 2011. First-principles calculations of phase transition, elastic modulus, and superconductivity under pressure for zirconium. *J Appl. Phys.* 109. 063514-7 p.
- Wang**, X., Kolitsch, A. and Möller, W., 1997. Roughness improvement and hardness enhancement in nanoscale Al/AlN multilayered thin films. *Appl Phys. Lett.* 71. 1951-1953 p.
- Was**, G.S., Jones, J.W., Kalnas, C.E., Parfitt, L.J., Goldiner, M. 1994. Role of ion beam assisted deposition in the synthesis and fracture of metal-ceramic multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 65. 77-83 p.

- Wang**, B.-T., Zhang, P., Liu, H.-Y., Li, W.-D., Zhang, P. 2011. First-principles calculations of phase transition, elastic modulus, and superconductivity under pressure for zirconium. *J. Appl. Phys.* 109. 063514 p.
- Wen**, S.P., Zong, R.L., Zeng, F., Guo, S., Pan, F. 2009. Nanoindentation and nanoscratch behaviors of Ag/Ni multilayers. *Appl. Surf. Sci.* 255. 4558-4562 p.
- Wirth**, R. 2009. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem. Geol.* 261. 217-229 p.
- Wu**, Z.G., Zhang, G.A., Wang, M.X., Fan, X.Y., Yan, P.X., and Xu, T. 2006. Structure and mechanical properties of Al/AlN multilayer with different AlN layer thickness. *Appl. Surf. Sci.* 253. 2733-2738 p.
- Xia**, H., Duclos, S.J., Ruoff, A.L., Vohra, Y.K. 1990. New high-pressure phase transition in zirconium metal. *Phys. Rev. Lett.* 64. 204-207 p.
- Xin**, Y., Liu, C., Huo, K., Tang, G., Tian, X. y Chu, P.K., 2009. Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy. *Surf Coating Tech.*, 203. 2554-2557 p.
- Yashar**, P.C., Sproul, W.D. 1999. Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum* 55. 179-190 p.
- Zhang**, G. A., Wu, Z. G., Wang, M. X., Fan, X. Y., Wang, J. and Yan, P. X. 2007. Structure evolution and mechanical properties enhancement of Al/AlN multilayer. *Appl. Surf. Sci.* 253. 8835-8840 p.

ANEXOS

00-002-0956

Sep 4, 2009

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zr N Weight %: N13.31 Zr86.69 Atomic %: N50.00 Zr50.00
 Compound Name: Zirconium Nitride

Radiation: CuK α λ : 1.542 Reference: General Electric Company, Wembley, England, UK. Private Communication

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225) AuthCellVol: 94.82 Z: 4.000 Author's Cell [AuthCell-a: 4.56 AuthCellVol: 94.82] Dcalc: 7.371
 SS/FOM: F 9.0 = 5(0.194; 9.0) Reference: The Structure of Crystals, 1st Ed.

Space Group: Fm-3m (225) Z: 4 Molecular Weight: 105.23
 Crystal Cell [XtlCell-a: 4.56 XtlCell-b: 4.56 XtlCell-c: 4.56 XtlCell.a: 90 XtlCell.b: 90 XtlCell.y: 90 XtlCellVol: 94.82]
 Reduced Cell [RedCell-a: 3.224 RedCell-b: 3.224 RedCell-c: 3.224 RedCell.a: 60 RedCell.b: 60 RedCell.y: 60 RedCellVol: 23.7]

Pearson: cF8.00 Prototype Structure: Na Cl Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Last Modification Date: 01/24/2006
 Cross-Ref PDF #'s: 04-004-2860

Database Comments: General Comments: Indexed by NBS. Unit Cell: Becker, Ebert, Z. Phys., 31 269 (1925) report similar pattern, but with a=4.63. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-002-0956 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l						
33.9282	2.64	100	1	1	1	56.7814	1.62	80	2	2	0	71.4006	1.32	40	2	2	2	94.3781	1.05	40	3	3	1	111.8404	0.93	50	4	2	2
39.3113	2.29	100	2	0	0	67.8592	1.38	70	3	1	1	85.0146	1.14	20	4	0	0	98.0816	1.02	50	4	2	0						

00-005-0665

Aug 1, 2014 1:38 PM (supervisor)

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zr Empirical Formula: Zr Weight %: Zr100.00
Atomic %: Zr100.00 Compound Name: Zirconium

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5405Å Intensity: Diffractometer Reference: Swanson, Fuyat. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 II, 11 (1953).

SYS: Hexagonal SPGR: P63/mmc (194)
Author's Cell [AuthCell a: 3.232Å AuthCell b: 3.232Å AuthCell c: 5.147Å AuthCell Vol: 46.56Å³ AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 23.28] Dcalc: 6.506g/cm³
SS/FOM: F(25) = 37.7(0.026, 26) Reference: Ibid.

Space Group: P63/mmc (194) Molecular Weight: 91.22
Crystal Data [XtlCell a: 3.232Å XtlCell b: 3.232Å XtlCell c: 5.147Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00° XtlCell γ : 120.00° XtlCell Vol: 46.56Å³
XtlCell Z: 2.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 1.5925]
Reduced Cell [RedCell a: 3.232Å RedCell b: 3.232Å RedCell c: 5.147Å RedCell α : 90.00° RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 46.56Å³
]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 7440-67-7 Pearson: hP2.00 Prototype Structure: Mg Prototype Structure (Alpha Order): Mg
Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Explosive, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, NBS Pattern, Primary Pattern Last Modification Date: 01/24/2009
01-072-5842 (Deleted), 04-001-0119, 04-002-3114, 04-002-4626, 04-002-9867, 04-003-1384, 04-003-2042, 04-003-4129, 04-003-5041, 04-003-5464,
Cross-Ref PDF #s: 04-003-5528, 04-004-2980, 04-004-2996, 04-004-4286, 04-004-5064, 04-004-6395, 04-004-6798, 04-004-7512, 04-004-8479, 04-004-8950, 04-006-2780,
04-007-4199, 04-008-1382, 04-008-1477

Database Comments: Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Hf; <0.01% Ti, Fe; <0.001% Mg, Cu, Si, Al, Ag, Ca. Color: Bluish black. General Comments: Zr becomes BCC at 850 C. Component of pyrotechnic boom powders. Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-005-0665 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*						
31.9594	2.798000	33	1	0	0		68.5366	1.368000	18	1	1	2		96.0632	1.036000	6	2	1	1		122.8550	0.877100	3	3	0	2
34.8396	2.573000	32	0	0	2		69.5811	1.350000	12	2	0	1		99.8952	1.006300	3	1	1	4		127.8130	0.857700	1	0	0	6
36.5103	2.459000	100	1	0	1		73.5265	1.287000	4	0	0	4		103.8800	0.978300	2	2	1	2		136.5420	0.829200	2	2	0	5
47.9947	1.894000	17	1	0	2		77.5768	1.229600	4	2	0	2		105.7630	0.966000	4	1	0	5		139.8520	0.820100	2	1	0	6
56.9348	1.616000	17	1	1	0		82.4440	1.188900	3	1	0	4		108.7990	0.947400	2	2	0	4							
63.5393	1.463000	18	1	0	3		90.5445	1.084200	4	2	0	3		111.3510	0.932700	3	3	0	0							
66.8155	1.399000	3	2	0	0		93.3549	1.058800	2	2	1	0		117.6480	0.900300	5	2	1	3							