



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE VANADIO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
Y TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS TiAlN.**

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

OMAR ULISES HERNÁNDEZ LARIOS

TUTOR

Dra. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

AÑO 2021





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: OJEDA RAMÍREZ BALBINA** _____

VOCAL: **Profesor: RAMÍREZ LEDESMA ANA LAURA** _____

SECRETARIO: **Profesor: RODIL POSADA SANDRA ELIZABETH** _____

1er. SUPLENTE: **Profesor: GONZÁLEZ GONZÁLEZ DIEGO ENRIQUE** _____

2° SUPLENTE: **Profesor: RUÍZ RAMÍREZ AGUSTÍN** _____

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESOR DEL TEMA:

SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA _____

SUSTENTANTE (S):

OMAR ULISES HERNÁNDEZ LARIOS _____

Agradecimientos

A la Facultad de Química, por darme una formación con pensamiento crítico y analítico.

Al Instituto de Investigación en Materiales, por abrirme las puertas, ampliar mi conocimiento y tener un acercamiento en el ámbito científico.

A la Dra. Sandra Rodil Posada no solo por la oportunidad y confianza brindada al permitirme integrar a su equipo de trabajo, el cual es sumamente reconocido por la generación de conocimiento e innovación en México, sino también, por las enseñanzas, apoyo y particularmente el tiempo que me acompañó durante la elaboración de este trabajo de pregrado.

Al grupo PLASNAMAT, por darme el ejemplo de dedicación y entrega.

Al proyecto SECTEI 201/2019 por el financiamiento para la investigación de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para incentivar el apoyo a la investigación.

CONTENIDO

RESUMEN	5
1 INTRODUCCIÓN	7
2 OBJETIVOS.....	9
2.1 OBJETIVOS GENERALES	9
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	9
3 MARCO TEÓRICO	10
3.1 TRIBOLOGÍA.....	10
3.1.1 <i>Fricción</i>	10
3.1.2 <i>Desgaste</i>	11
3.1.3 <i>Lubricación</i>	11
3.2 TÉCNICAS PVD PARA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	12
3.2.1 <i>Pulverización catódica (Magnetron Sputtering)</i>	12
3.2.2 <i>Evaporación por arco catódico</i>	15
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	17
3.3.1 <i>SEM/ EDS</i>	17
3.3.2 <i>XRD</i>	19
3.3.3 <i>Perfilometría</i>	20
3.3.4 <i>Nanoindentación</i>	21
3.3.5 <i>Ball on disk</i>	23
3.4 RECUBRIMIENTOS	25
3.5 RECUBRIMIENTOS DUROS, NITRUROS METÁLICOS DE TRANSICIÓN.....	27
3.5.1 <i>Nitruro de Titanio</i>	27
3.5.2 <i>Nitruro de Aluminio</i>	27
3.5.3 <i>Nitruro de Vanadio</i>	28
3.5.3.1 <i>V₂O₅</i>	29
4 RESULTADOS DE LA REVISIÓN.....	30
4.1 ESTUDIOS DE RECUBRIMIENTOS TIALN	30
4.2 ESTUDIOS DE RECUBRIMIENTOS TIALVN	41
5 DISCUSIÓN	51
5.1 MICROESTRUCTURA.....	51
5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	52
5.3 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS	54
5.4 OXIDACIÓN	55
6 CONCLUSIÓN	57
7 REFERENCIAS.....	58

Índice de Figuras

Figura 1 Proceso de pulverización catódica.[5].....	13
Figura 2 Sistema Magnetron Sputtering.[6]	14
Figura 3 Proceso realizado mediante la técnica de arco catódico.[5]	16
Figura 4 Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. [10].....	18
Figura 5 Esquema del funcionamiento EDS. [11]	19
Figura 6 Esquema de la Difracción de rayos X en una estructura cristalina con la configuración θ - 2θ . [5].....	20
Figura 7 Representación del funcionamiento del perfilómetro. [13].....	21
Figura 8 Curva típica generada por nanoindentación. [14]	22
Figura 9 Geometría de un nanoindentador Berkovich. [12]	23
Figura 10 Representación de una curva mediante la prueba ball on disk.	24
Figura 11; Lado izquierdo imágenes de la superficie TiAlVN, lado derecho imágenes transversales de los recubrimientos TiAlVN; producidos a diferentes relaciones de gas Ar:N ₂ . [55].....	51
Figura 12; Dureza obtenida de recubrimientos Ti _{0.56} Al _{0.44} N, Ti _{0.50} Al _{0.44} V _{0.06} N, y Ti _{0.40} Al _{0.50} V _{0.10} N en función de la temperatura de recocido.[56]	53
Figura 13; Micrografías de la superficie de un recubrimiento TiAlVN después de un recocido a 650 °C durante 1.5 h; (a) visión general; (b) secciones detalladas; (1) recubrimiento probablemente con Al ₂ O ₃ , TiO ₂ entre otros óxidos, (2) Al, V que contiene óxido se sugiere AlVO ₄ , (3) V que contiene óxido como el V ₂ O ₅ . [47].....	55
Tabla 1 Revisión de recubrimientos TiAlN.....	31
Tabla 2 Revisión de recubrimientos TiAlVN	42

RESUMEN

Dentro de los procesos de corte y conformado de materiales metálicos, las industrias han optado por recurrir a las mejoras de sus herramientas con ayuda de recubrimientos, para que sus procesos sean eficientes; elevando las velocidades de corte, la precisión, el rendimiento; alargando la vida útil y reduciendo costos. Por esa razón es que, en este trabajo de investigación, se han recopilado los estudios elaborados en los últimos años, que involucran el efecto que ocasiona el vanadio en las propiedades mecánicas y tribológicas, en uno de los principales recubrimientos duros utilizados para el fin ya mencionado, tratando de reducir el coeficiente de fricción e incrementando la temperatura de trabajo.

La recopilación de datos se hizo mediante bases de artículos científicos, seleccionando solo aquellos que involucraban las propiedades mecánicas y tribológicas; asimismo, el tipo de técnica para la síntesis del material, en este caso, pulverización y arco catódicos que suelen ser los más reconocidos y comúnmente utilizados en la industria.

En los estudios consultados, en su mayoría se presenta la caracterización de material por técnicas como: microscopía electrónica de barrido, pruebas de composición química EDS, identificación de fases por XRD, medición de espesores por perfilometría, pruebas mecánicas por nanoindentación y por último pruebas tribológicas mediante ball on disk.

La presentación de los estudios se hace con un pequeño resumen y ordenados de forma cronológica para observar el avance obtenido a través de los años. Recordando primeramente los trabajos relacionados con los recubrimientos duros TiAlN, posteriormente, seguidos de los estudios más destacados con la incorporación de vanadio.

Finalmente, al hacer la revisión correspondiente, se concluye de manera general que las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos duros TiAlN presentan una mejora al añadir hasta un 25 % de V. En cuanto a la dureza y módulo elástico, superan valores de 40 GPa y 600 GPa en algunos casos, respectivamente. De acuerdo con las propiedades tribológicas, el coeficiente de fricción mantuvo valores aceptables (0.7-0.9) trabajando a temperatura ambiente y hasta los 500 °C. En cambio, al trabajar a 700 °C se mostraron resultados significativos con un coeficiente de fricción de hasta 0.2.

Sin embargo, la presencia de V desfavorece la resistencia a la oxidación, ayudando a la formación de óxidos lubricantes principalmente V_2O_5 , pero a su vez formando óxidos que perjudican las propiedades tribológicas del recubrimiento, como son: TiO_2 , $AlVO_4$, Al_2O_3 ; además, incrementan su presencia con temperaturas superiores a los 900 °C.

1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de la existencia de la humanidad, la metalurgia ha sido de gran importancia para la evolución de las culturas y desarrollo de nuevas tecnologías, esto es reflejado en la actualidad con sociedades vinculadas y exigentes de materiales metálicos.

Es importante resaltar, que la mayoría de los metales sufren cambios fisicoquímicos que degradan y modifican sus propiedades durante el uso, orillándolos a ser inservibles o incluso destruidos.

Por ello, el uso, investigación y desarrollo de recubrimientos duros se ha vuelto trascendental en los últimos años. La aplicación principal de los recubrimientos duros suele ser para la protección de la degradación de los metales base, pero existen otros usos importantes de los cuales destacan, integrar o modificar propiedades diferentes de un metal único o simplemente darle un acabado superficial con fines decorativos.

Hoy en día, la industria del mecanizado busca un mayor rendimiento en sus herramientas y extender la vida útil para disminuir el costo de operación, ya que se encuentran sometidas a condiciones agresivas en cuanto a fricción y desgaste, por lo que una capa de material extra ha sido de gran interés. Esta capa debe presentar una mayor tenacidad, bajo coeficiente de fricción, estabilidad térmica, y una buena resistencia a la oxidación.

Existen diversos tipos de recubrimientos especiales, que tienen la capacidad de disminuir el desgaste por efecto de corrosión o incluso por abrasión. Estos recubrimientos duros se pueden obtener mediante varias técnicas de depósito físico en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés), como el depósito por haz de iones, el depósito por arco catódico y la pulverización reactiva, tal es el caso de los recubrimientos duros como son TiAlN y CrAlN, los cuales logran prolongar la vida útil de piezas sometidas a trabajos mecánicos e interactuando con medios corrosivos.

Sin embargo, por su elevado coeficiente de fricción (0.9 - 1.2), las propiedades tribológicas siguen siendo un factor por mejorar.

Además, para la industria del mecanizado, el aumento en las durezas no ha sido suficiente y se continúa buscando mejoras que ayuden en el trabajo a altas temperaturas y que eviten el desgaste; por esta razón se busca el desarrollo de recubrimientos agregando diferentes elementos que disminuyan el coeficiente de fricción, tratando de evitar el uso de lubricantes, contribuyendo al cuidado del medio ambiente y creciendo como industrias socialmente responsables. De esta manera, es que en los últimos años el vanadio incorporado dentro de los recubrimientos duros ha sido de gran interés, debido a la formación de óxidos con planos cristalográficos fácilmente deslizables, generando un efecto lubricante tanto sólido como líquido.[1] Debido a las mejoras en las propiedades de estos recubrimientos, cada día incrementa el interés en su estudio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Generales

Conocer el avance de los recubrimientos TiAlVN obtenidos por técnicas PVD mediante una revisión bibliográfica.

2.2 Objetivos Particulares.

- Resumir los estudios principales de recubrimientos TiAlVN.
- Recopilar resultados obtenidos de investigaciones recientes de las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos TiAlVN.
- Identificar el efecto en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos TiAlN al añadir V.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Tribología

El término tribología se deriva del griego tribos, que significa frotamiento o rozamiento y logos, que quiere decir estudio. Dicho de otro modo, es la ciencia que estudia la fricción, lubricación y desgaste de un sistema de superficies en interacción.[2] Factores como el diseño, los materiales de las superficies en contacto, el sistema de aplicación del lubricante, el medio circundante y las condiciones de operación, son analizados por esta rama de estudio. La tribología está involucrada con piezas en movimiento como, por ejemplo: rodamientos, embragues, frenos, sellos, engranes y levas. Además, permite dar solución a asuntos relacionados con equipos y procesos industriales como: turbinas, motores, compresores, procesos de mecanizado y de corte, etc.

3.1.1 Fricción

Se le llama fricción a la fuerza que se opone al movimiento entre dos cuerpos en contacto.

Existen dos tipos de fricción, la fricción estática, que es la que se da entre los cuerpos de contacto con micro desplazamientos antes de generar el movimiento y la fricción dinámica o cinética, que es la que se produce cuando ya existe un movimiento relativo. La fricción transforma la energía cinética en calor, asimismo, interviene en los procesos de deformación dando lugar al desgaste de las superficies en contacto.

3.1.2 Desgaste

El desgaste, es un proceso que se define como la remoción de partículas en la superficie de una pieza de trabajo, sometida bajo fuerzas de fricción entre cuerpos en movimiento. Incluso, en algunos casos también se ven involucradas las fuerzas de impacto o fenómenos corrosivos. Características como: la forma de la pieza, el contacto entre cuerpos, la carga normal, la velocidad relativa de deslizamiento, distancia del recorrido, temperatura, reactividad química, propiedades mecánicas y las condiciones ambientales logran modificar la tasa de desgaste. Ahora bien, existen diversos mecanismos de desgaste, por ejemplo, el desgaste adhesivo, abrasivo, por erosión, por fatiga, o por corrosión.[3]

3.1.3 Lubricación

La lubricación tiene el propósito de separar superficies con movimiento relativo entre sí, consiguiendo el menor desgaste posible, es decir, se intenta que el rozamiento entre los cuerpos durante el deslizamiento sea lo más pequeño posible. Para conseguir esto, se requiere de una capa de lubricante con suficiente espesor para evitar el contacto de las superficies. Existen lubricantes que pueden clasificarse de manera general como: líquidos, por ejemplo, agua o comúnmente aceites sintéticos o naturales, pero también puede utilizarse aire, o incluso pueden ser sólidos, ya sea en polvos o recubrimientos, de los cuales pueden ser nitruros, carburos y sulfuros metálicos obtenidos mediante técnicas de depósito físicas o químicas.[2, 3]

3.2 Técnicas PVD para obtención de recubrimientos

Los depósitos físicos en fase vapor o PVD por sus siglas en inglés (Physical Vapor Deposition), se llevan a cabo por medio de un material sólido llamado blanco, el cual es calentado hasta la evaporación o bien, es bombardeado con partículas energéticas para posteriormente ser condensado sobre una superficie conocida como sustrato. A menudo requieren de alto o ultra alto vacío para evitar la interacción y posible contaminación del ambiente, además, el blanco puede interactuar con gases por ejemplo N_2 , O_2 , C_2H_2 , CH_4 , y así elaborar compuestos como nitruros, óxidos o carburos. Dentro de los procesos PVD se han desarrollado varias técnicas como son: evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica o sputtering, arco catódico y láser pulsado. Las técnicas más utilizadas son el sputtering y el arco catódico por ello se hará una breve mención.

3.2.1 Pulverización catódica (Magnetron Sputtering)

Esta técnica consiste en impactar iones altamente energéticos y acelerados hacia la superficie del blanco (cátodo) con el fin de arrancar los átomos del material. Los iones son producidos por el plasma de un gas inerte, comúnmente Ar, transfiriendo su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco y a los electrones secundarios, que a su vez dentro del plasma colisionan con átomos de Ar produciendo nuevos iones Ar^+ que nuevamente son acelerados hacia el blanco, manteniendo este proceso repetidamente. Para mejorar la técnica se adicionan magnetrones, con un polo en el eje central del cátodo y otro mediante imanes alrededor, generando un campo magnético, que concentra al plasma cerca del blanco y aumenta la eficiencia

de ionización del plasma, esto provoca que el bombardeo de iones sea mayor, por consiguiente, la remoción de átomos del blanco también lo será, logrando entonces, un incremento en la tasa de depósito (espesor obtenido por unidad de tiempo de depósito). Ahora bien, los átomos arrancados del blanco llegan al sustrato (ánodo) donde finalmente logran depositarse. Cabe mencionar, que los átomos pulverizados son transportados hacia el sustrato debido a las diferencias de presión y temperatura entre el blanco y el sustrato.[4] La figura 1 y 2 representan el proceso y el sistema donde se lleva a cabo la técnica, respectivamente.

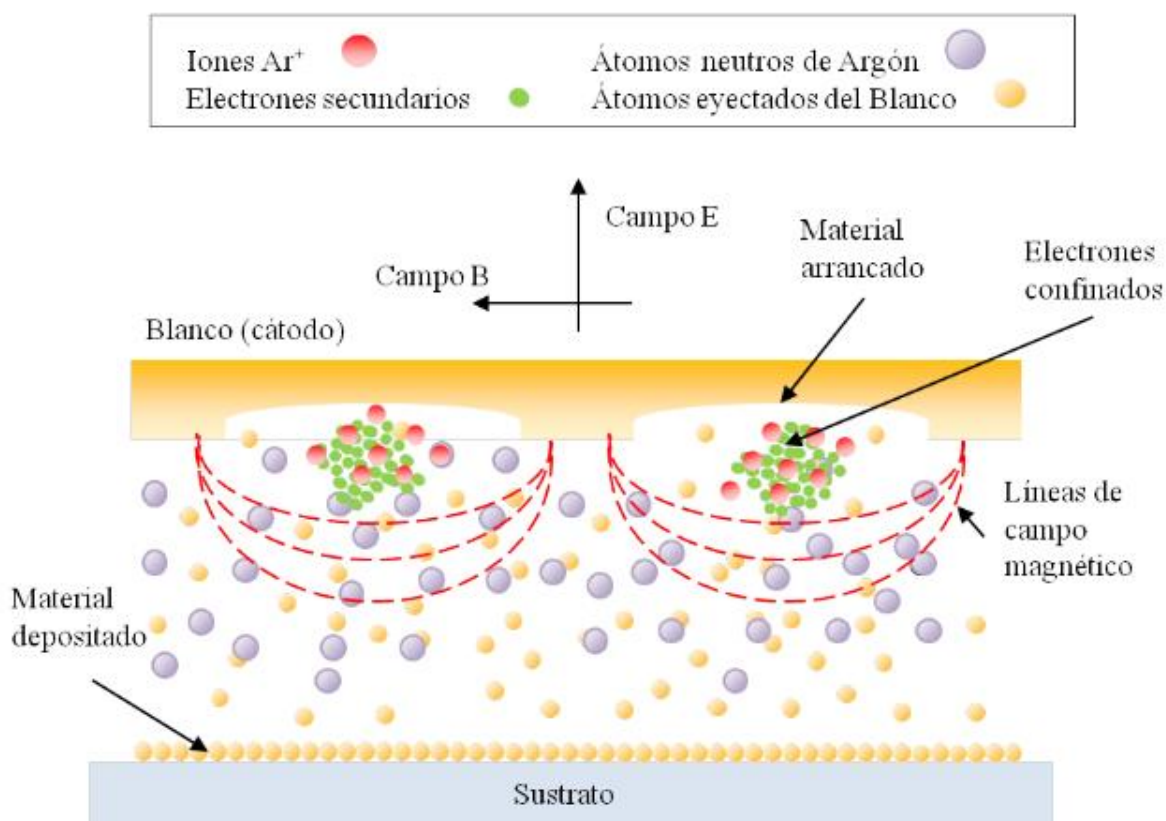


Figura 1 Proceso de pulverización catódica.[5]

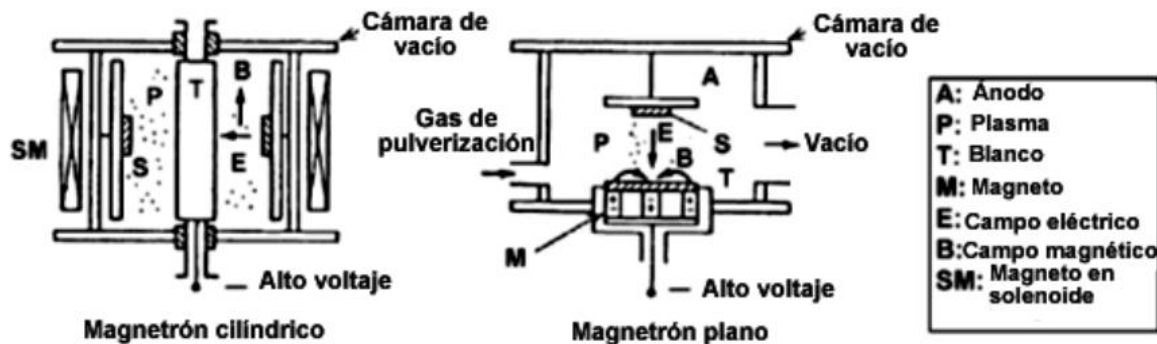


Figura 2 Sistema Magnetron Sputtering.[6]

Esta técnica puede ser asistida por distintas fuentes de poder, por ejemplo, corriente directa (DC), o radio frecuencia (RF). Normalmente en materiales conductores se utiliza una fuente DC, el plasma se comporta uniformemente abarcando un área más grande alrededor del blanco, produciendo buenas tasas de depósito. Por otra parte, se dispone de una fuente RF cuando el blanco es de un material aislante o se genera una capa semiconductor en su superficie, hay que tomar en cuenta que la tasa de depósito en este sistema disminuye. [7]

Existen diversas variables controlables, por ejemplo: el tamaño de los blancos, la distancia que separa al blanco y al sustrato, la presión, el flujo de los gases, la temperatura, tipos de sustrato, etc. Sin embargo, los parámetros que mayor impactan en los recubrimientos son:

Presión: la presión base (P_b) es la presión mínima alcanzada antes del proceso de pulverización y la presión de trabajo (P_t) es la presión del gas (Ar) con el que se hace el plasma. Esta es importante ya que al ser disminuida provoca un incremento en el camino libre medio de los átomos e iones, es decir, existen menos colisiones de los átomos pulverizados ayudando a mantener su trayectoria hacia el sustrato.

Potencia: Es una variable directamente proporcional a la pulverización, aun así, el incrementar la potencia puede producir efectos adversos.

Voltaje de Polarización: Se aplican para alterar el flujo y la energía de las partículas cargadas al incidir en el sustrato o pieza a recubrir. El aplicar polarizaciones ha logrado modificar las propiedades de los recubrimientos.

Temperatura: Es uno de los parámetros más influyentes puesto que, favorece la difusión de los átomos, provocando cambios en la microestructura. La energía para modificar la temperatura puede aplicarse durante el depósito o posterior a este, por medio de algún tratamiento térmico, logrando en algunos casos desaparecer los esfuerzos residuales y los defectos microestructurales.[7]

3.2.2 Evaporación por arco catódico.

La técnica de evaporación por arco catódico (CAE-PVD por sus siglas en inglés) se distingue por una alta velocidad de evaporación y buena adherencia en los recubrimientos. Esta técnica aplica un arco en la superficie del cátodo (blanco), originando la sublimación del material creando pequeños huecos también llamados "spot", sin embargo, cierta parte del material se desprende como diminutas gotas o partículas sólidas, suscitando un punto en contra en esta técnica puesto que las macropartículas generadas ocasionan una rugosidad superior en comparación a los recubrimientos depositados mediante MS. Sin embargo, se han utilizado filtros magnéticos para atenuar dichos defectos.[8]

El arco se genera entre electrodos ligeramente separados por medio de una corriente eléctrica, que pasa a través de un gas a alto vacío o mediante un ambiente gaseoso de baja o alta presión.

El proceso ocurre cuando una corriente eléctrica de alta densidad y bajo voltaje atraviesa en el vacío entre los electrodos, vaporizando las superficies y creando el plasma. Este efecto se representa en la figura 3.

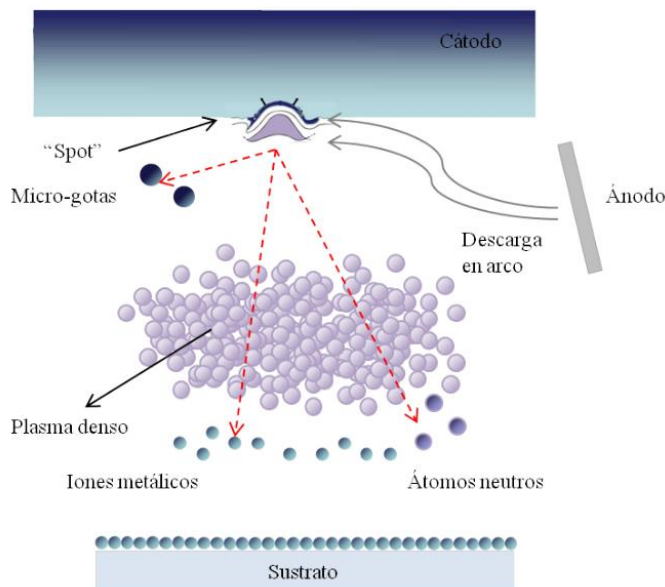


Figura 3 Proceso realizado mediante la técnica de arco catódico.[5]

Para mantener la estabilidad del arco se aplican corrientes de 10-50 A cuando se usan materiales con bajo punto de fusión, por ejemplo, el cobre o titanio, en cuanto a los materiales refractarios suelen utilizarse de 300-400 A. También hay que considerar que, en el caso de que la densidad de corriente llegue a ser muy alta, el arco puede dividirse en varios puntos.

El arco se activa y se desactiva por periodos muy cortos de tiempo, moviéndose mediante un campo magnético débil a zonas cercanas al hueco producido anteriormente, el campo puede ser diseñado para marcar la trayectoria del arco. Dicho movimiento, además, puede ser afectado por la presión y composición del gas o por el tipo de material o impurezas del blanco.[7]

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 SEM/ EDS

Una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales, es la microscopía electrónica de barrido (SEM), gracias a la capacidad de proveer información topográfica, morfológica, química y cristalográfica. Su funcionamiento se basa en recorrer la superficie de una muestra, mediante un haz de electrones cuyo diámetro se establece con lentes electromagnéticas, formadas por el paso de corriente a través de unas bobinas. Cuanto más pequeño sea el diámetro, la imagen será más detallada. Cuando el haz de electrones penetra la muestra, se producen distintos tipos de señales, (rayos X, electrones secundarios y retrodispersados, entre otras) que son recabados por diferentes detectores. Los electrones secundarios son utilizados para formar la imagen topográfica basada en contrastes de intensidad. El microscopio electrónico de barrido alcanza resoluciones de 3-4 nm y aumentos que van de los 10 X hasta los 300000 X como máximo. [9] La figura 4 ejemplifica a grandes rasgos el funcionamiento del SEM.

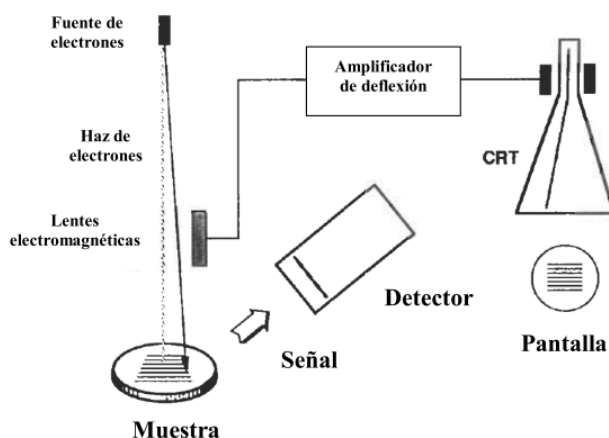


Figura 4 Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. [10]

EDS

El microscopio electrónico de barrido a menudo es acompañado de una técnica llamada espectrometría por dispersión de energía de rayos X, mejor conocida como EDS. Es aplicada normalmente en los siguientes casos:

- 1) Estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido.
- 2) Análisis de la distribución de elementos químicos en una muestra heterogénea. Puede hacerse en un punto determinado, a lo largo de una línea, o tomando un área en particular.
- 3) Determinar la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato.

El espectrómetro funciona de la siguiente manera: cuando la muestra interactúa con el haz de electrones emite un fotón de rayos X, el cual pasa al detector, transformándose en un pulso de carga que, a su vez, es convertido en un pulso de voltaje y después en una señal digital (Figura 5). La energía de los rayos X es característica de los átomos involucrados, por lo que permite dar un análisis cualitativo, mientras que la cantidad recibida logra cuantificar los átomos presentes.[9]

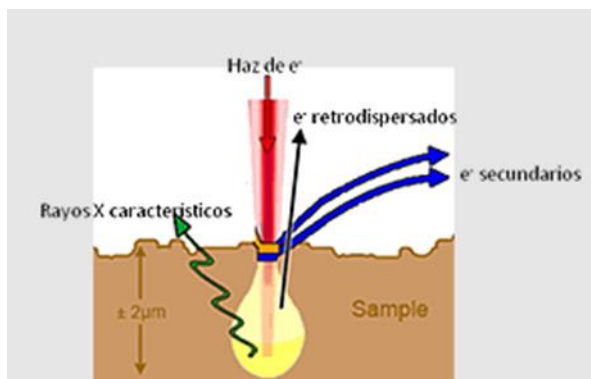


Figura 5 Esquema del funcionamiento EDS. [11]

3.3.2 XRD

La difracción de rayos X, es una técnica no destructiva recurrentemente utilizada en la identificación de las fases cristalinas, tamaños de grano, composición de fase, orientación preferida, estructura de defectos y estados de deformación dentro de los materiales. Se hace incidir al material un haz de rayos X con longitud de onda (λ) conocido, mediante el tipo de filamento utilizado, usualmente cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), la cual se difracta al encontrar los planos atómicos en su trayectoria y se analiza la intensidad difractada en función del ángulo formado por la radiación incidente y la reflejada (figura 6). La técnica se desarrolla bajo la ley de Bragg, explica que los rayos X que inciden sobre una muestra cristalina, lograra producir difracción de estos al cumplir la siguiente ecuación:

Ecuación 1 Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, d_{hkl} es la distancia entre planos atómicos del material, n es el orden de difracción y θ es el ángulo de difracción.[10]

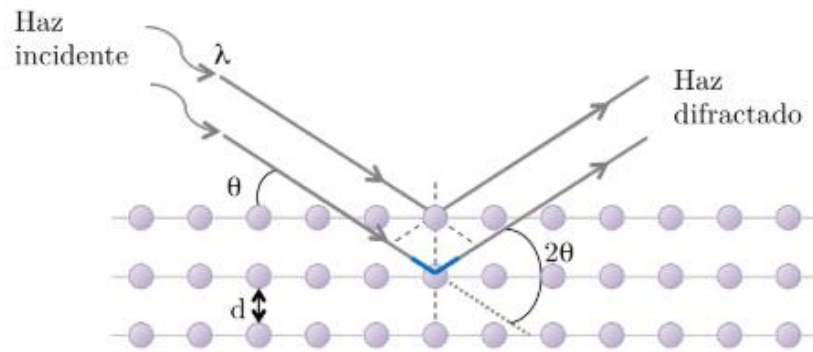


Figura 6 Esquema de la Difracción de rayos X en una estructura cristalina con la configuración θ - 2θ . [5]

Los resultados se muestran en una gráfica de intensidad en función del ángulo de incidencia (2θ) o también llamada difractograma. La información es comparada con una base de datos para lograr identificar el material o la fase de investigación.

Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- Posición de los picos expresada en valores de θ , 2θ . Con la cual permite determinar el sistema cristalino, parámetros reticulares y tensiones.
- Intensidad de pico: Permite determinar la distribución de los átomos dentro de la celda unitaria proporcionando un análisis estructural, además, se puede determinar las cantidades de fases presentes, así como el grado de cristalinidad.
- Perfil de pico: Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada. Con la geometría del perfil es posible determinar el tamaño de los cristalitos y micro deformaciones.

3.3.3 Perfilometría

Esta técnica puede determinar rugosidades, desgaste, tensiones, pero principalmente se usa para conocer los espesores de los recubrimientos. La perfilometría mecánica o de contacto, consiste en desplazar una punta de diamante a través de la superficie

del sustrato, hasta atravesar una zona libre de recubrimiento, ejerciendo una carga entre 0.1 y 50 mgf. Posteriormente el movimiento entre crestas y valles se cuantifica mediante un detector electromagnético. La velocidad y longitud de barrido, además de la carga aplicada, pueden ser modificados en cada prueba. Por otro lado, la elaboración de varios perfiles de desplazamientos sucesivos y paralelos logran crear una imagen tridimensional de la superficie. El uso de las agujas puede variar para las distintas aplicaciones, por ejemplo, en la caracterización de zanjas profundas y estrechas, cuyos radios van desde 50 nm hasta 25 μm y ángulos de apertura de entre 45 ° y 60°.[5, 12] La figura 7 logra ejemplificar el uso de la técnica.

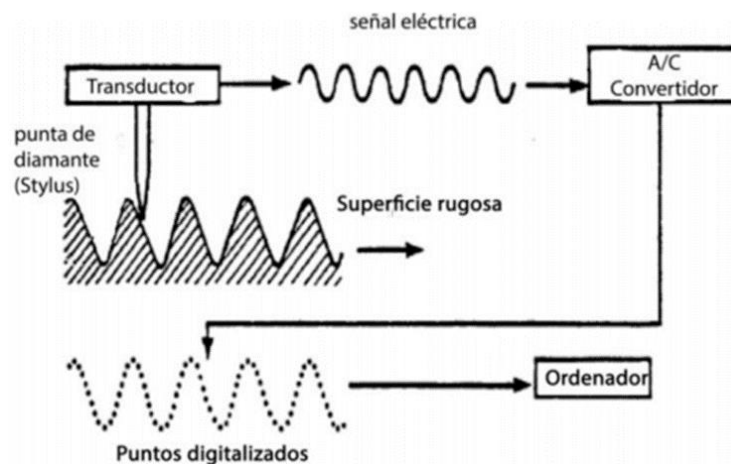


Figura 7 Representación del funcionamiento del perfilómetro. [13]

3.3.4 Nanoindentación

La indentación, es un ensayo que consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material. Es una técnica para determinar la dureza de los materiales. Cuando se aplican cargas de entre 15 gf y 2 Kgf se conoce como microindentación y se analiza la huella dejada en la muestra utilizando

microscopía óptica. Adicionalmente, se le llama nanoindentación cuando el tamaño de la huella plasmada no logra ser analizada mediante microscopía óptica, las cargas suelen ser más bajas ($1 \mu\text{N}$ - 300 mN) y por lo tanto la penetración del indentador es mínima. Con esto se pueden analizar películas delgadas, ya que se puede evitar la aportación del sustrato cuidando la profundidad de penetración que no exceda el 10% del espesor del recubrimiento. Además, la resolución de estos equipos es de $0.2 \mu\text{N}$ en la carga y 2 nm en los desplazamientos.[14]

Se hace de manera muy superficial, penetrando al recubrimiento en la escala de los nm , y a diferencia de los ensayos de dureza a gran escala, el estudio de la huella remanente se hace mediante la curva generada (figura 8), relacionando la carga aplicada con el desplazamiento del indentador, con la cual, se puede obtener información de dureza, propiedades elásticas y fluencia de la película o recubrimiento.[14]

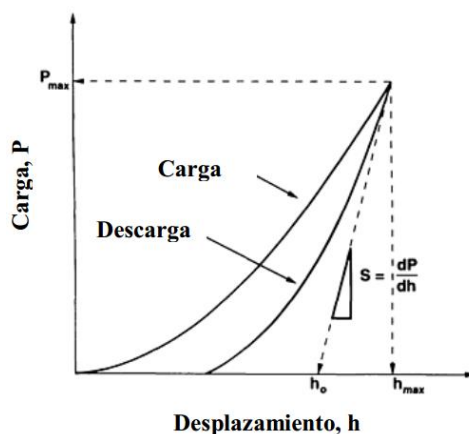


Figura 8 Curva típica generada por nanoindentación. [14]

El indentador más utilizado en este tipo de prueba es el llamado Berkovich, el cual es un indentador de diamante con forma piramidal y tres lados como se observa en la figura 9.

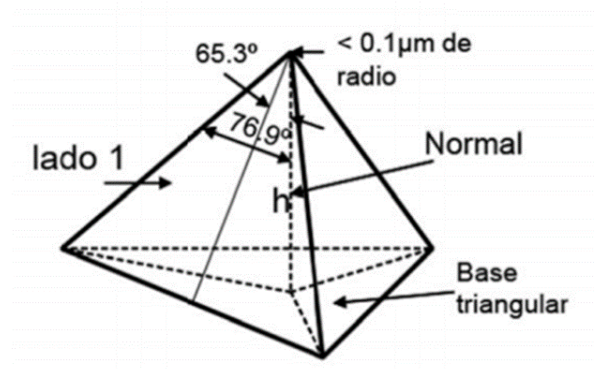


Figura 9 Geometría de un nanoindentador Berkovich. [12]

La carga es controlada gracias a un instrumento submicronico de indentación, con ayuda de una bobina y un imán de montaje. En cuanto al desplazamiento generado, se hace por medio de sensores de capacitancia.[12]

3.3.5 Ball on disk

Ball on disk, es la prueba que se utiliza para determinar el comportamiento tribológico de los recubrimientos, donde puede o no existir lubricación. El ensayo consiste en colocar una muestra plana en una plataforma que gira a velocidad constante, haciendo contacto con una bola de material variable, la cual puede estar fija. Esta bola se mantiene en un ciclo sobre una pista de desgaste circular. A lo largo de la prueba, se aplica una carga normal y se mide constantemente la fuerza tangencial de fricción mediante un sensor, haciendo un registro con cada ciclo y el tiempo de duración de la prueba. En la figura 10 se observa una curva representativa de un ensayo de fricción. La bola es usada generalmente de materiales como acero, Al_2O_3 ó WC-Co. Algunas veces se trabaja bajo cierta humedad o incluso con temperaturas variables.[15]

Durante la prueba, existen eventos de transiciones cuando se genera el deslizamiento sin una lubricación dentro de los mecanismos de fricción, además de un cambio en las condiciones de la superficie. Estas transiciones se describen a continuación:

Tiempo de ajuste inicial: Existe una amplia variación (creciente o decreciente) en el coeficiente de fricción. Aquí puede haber un ajuste entre las superficies debido al desgaste de los desniveles o se puede producir nuevas capas de materiales, por ejemplo, la generación de óxidos.

Estabilización: El sistema se estabiliza proporcionando un coeficiente de fricción promedio.

Periodo de transición: El sistema pierde estabilidad y comienza a incrementar el coeficiente de fricción.

Finalmente, el coeficiente puede presentar fluctuaciones debido a las partículas de desgaste generadas durante la prueba.

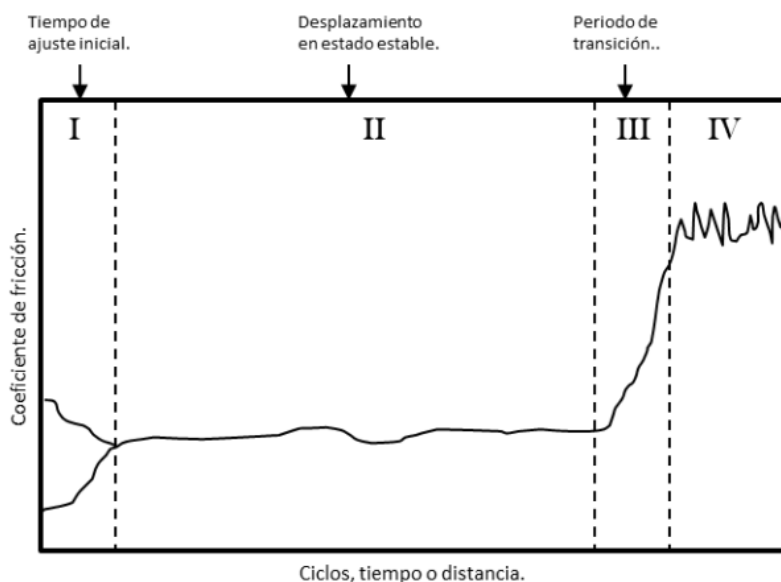


Figura 10 Representación de una curva mediante la prueba ball on disk.

3.4 Recubrimientos

El uso de recubrimientos ha sido de gran ayuda para diversas industrias, ya sea para el sector automotriz, aeroespacial, mecánico, inclusive se encuentran involucrados dentro del sector salud donde se han aplicado para el recubrimiento de prótesis.[16-20]

La razón por la cual los recubrimientos han sido de suma importancia es porque ayudan a proteger la integridad del material base, prolongando la vida útil e inclusive en algunos casos es posible modificar las propiedades para las piezas recubiertas.

Para considerar un material como recubrimiento, en este tendrían que predominar los fenómenos de superficie sobre las propiedades del material en bulto al cual se le denomina sustrato. Por otro lado, se pueden clasificar según el rango de espesores obtenidos después del depósito, según este valor se puede clasificar como una película delgada a los espesores menores a $1\ \mu\text{m}$ y cuando el espesor es superior, se le conoce como recubrimiento. Aunque también hay otra clasificación, basada en el método de depósito, que considera que cuando el material es depositado por agregación de átomo por átomo (PVD, CVD), se consideran películas delgadas. Por su parte, los recubrimientos serían cuando se agregan partículas con la composición dada del mismo recubrimiento (por ejemplo, pintura y proyección térmica). A continuación, se utilizará la primera nomenclatura de recubrimientos considerando que tienen espesores mayores a 1 micra.

Existen diversas técnicas para la obtención de recubrimientos, entre las cuales destacan los métodos de depósito física en fase vapor (PVD), por ejemplo, la depósito por magnetrón sputtering o por arco catódico comúnmente utilizadas debido a la facilidad de manipulación de los parámetros de depósito, con lo cual se pueden

obtener variaciones en la composición química, microestructura, rugosidad, esfuerzos residuales, dando como resultado una modificación en las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

En las últimas décadas, se han buscado recubrimientos con materiales que proporcionen una alta dureza, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, propiedades muy solicitadas dentro de la industria de las herramientas de corte y conformado. Entre los cuales destacan los nitruros de metales de transición.

3.5 Recubrimientos duros, Nitruros metálicos de transición

Se les conoce como recubrimientos duros aquellas capas de espesor controlado, que presentan durezas superiores a los 10 GPa, estos materiales pueden variar en su composición, estructura cristalina y sus enlaces químicos, también pueden presentarse como metales y sus aleaciones, cerámicos o compuesto metal-cerámico. Los nitruros metálicos de transición mantienen un alto impacto a nivel industrial. Entre los más utilizados son los referentes a Ti, Cr, Al, ideales en las superficies de herramientas de corte o mecanizado, sin olvidarse del ZrN o TaN. Todos estos nitruros presentan la característica de formar redes cristalinas del tipo intersticial debido a la diferencia de radios atómicos entre los metales y el nitrógeno.

3.5.1 Nitruro de Titanio

Es un recubrimiento ampliamente estudiado y de aplicación universal, debido a sus buenas propiedades mecánicas y su llamativo acabado superficial. Presenta un punto de fusión de alrededor de 3000 °C, una dureza de 20 GPa y buena adherencia, quizá una de las desventajas de este material sea la temperatura de oxidación (500 °C), por esta razón es que se ha estudiado compuestos ternarios como lo son AlTiN o TiCN basados en TiN.[21]

3.5.2 Nitruro de Aluminio

Es un material cerámico con punto de fusión superior a los 2000 °C, dureza de 13.73 GPa y una densidad de 3.3 g/cm³. Presenta estructura cristalina hcp del tipo wurtzita o bien fcc, considerada con una mayor dureza y resistencia debido a su densidad de empaquetamiento.

Tiene aplicaciones en elementos sometidos en ambientes abrasivos, como lo son algunas partes de motores, bombas mecánicas, aspas de turbinas, etc. También es

muy conocido en el campo de la electrónica debido a sus propiedades físicas, buena estabilidad química y térmica.[22]

3.5.3 Nitruro de Vanadio

El nitruro de vanadio es un recubrimiento que presenta propiedades interesantes, tales como: dureza elevada, alto punto de fusión y resistencia química. Por otro lado, se mencionan aplicaciones como: recubrimientos protectores, películas resistentes a la abrasión y corrosión o simplemente como material decorativo.[23]

También, se han desarrollado recubrimientos donde el VN se ve involucrado para combinar propiedades lubricantes con materiales de alta dureza y tolerantes a altas temperaturas., como es el caso de: TiN/VN, TiAlN/VN y CrAlVN del VN.[24]

Se ha reportado que las herramientas recubiertas por nitruro de vanadio pueden mejorar el acabado final del producto, además, disminuye la temperatura de operación de la herramienta y favorece la vida útil. Estos recubrimientos aumentan la resistencia al desgaste, la tenacidad en el filo y la resistencia a fractura. Por otro lado, se logra mejorar la transferencia energética del proceso, debido a, la formación de óxido de vanadio los cuales actúan como lubricantes logrando disminuir el coeficiente de fricción y el desgaste.[25]

Presentan una fase cristalina cúbica con orientación en los planos (111), (220) y (200) este último con mayor intensidad en su pico de difracción. Por otra parte, la dureza oscila entre 17 y 24 GPa, con un coeficiente de fricción de 0.4 aproximadamente el cual puede disminuir a altas temperaturas.[23-27]

Este material al oxidarse genera diversos óxidos lubricantes como son: V_2O_5 , VO_2 , y V_6O_{13} siendo el más estable y con mejores resultados el V_2O_5 protegiendo al recubrimiento del desgaste.[27]

3.5.3.1 V_2O_5

Por su parte, el V_2O_5 en películas delgadas ha sido sugerido, estudiado y empleado como un lubricante a altas temperaturas. Este óxido fase α -ortorrómbico presenta uniones débiles y una estructura cristalina que permiten desplazamientos de planos cristalográficos que favorecen como lubricante sólido, además, una temperatura de fusión de 680 °C y temperatura de ebullición de 1750 °C, permitiendo actuar como lubricante líquido a altas temperaturas. Durante el enfriamiento la solidificación de los óxidos se da aproximadamente a 630 °C.[27, 28]

La preparación de estas películas a temperatura ambiente se caracteriza por ser amorfas y aproximadamente a los 80 °C su crecimiento es cristalino, además con el aumento de la temperatura su morfología es de placas. [29]

4 RESULTADOS DE LA REVISIÓN

4.1 Estudios de recubrimientos TiAlN

Los recubrimientos TiAlN comenzaron a desarrollarse por la década de los 90's, tratando de resolver la oxidación formada por encima de temperaturas de 500 °C de los recubrimientos TiN.[30]

El Al añadido logra formar una capa densa de Al_2O_3 , evitando la difusión de oxígeno al interior del sustrato, sin embargo, su alta dureza (25 GPa) convierte al material en frágil y quebradizo, sin mencionar su alto coeficiente de fricción. Se han hecho estudios tratando de mejorar la adherencia, y la resistencia al desgaste agregando multicapas de TiN/TiAlN [31] que pueden alargar el tiempo de vida de las herramientas recubiertas.

A continuación, se presentan los estudios cronológicamente realizados en los últimos años, y se observa en la tabla 1 el resumen de las características y resultados obtenidos.

Tabla 1 Revisión de recubrimientos TiAlN

Autor Año	Técnica	Composición (%wt)	T (°C)	t (min)	Presión de Trabajo (Pa)	Espesor (µm)	Sustrato	Dureza (GPa)	Modulo young (GPa)	Cof
Hsieh, J. 1998	MSD	-	-	-	0.4	-	-	25	-	1.2 (TA, Al ₂ O ₃)
Yang Q. 2004	MSD	Ti y Al	-	-	0.13	6	Ti-6Al-4V	31-40	348-382	-
Ma L.W. 2006	EAC	Ti(0.5)Al(0.5)	250	40	0.7	1.1	acero V820	25-30	-	-
Quesada F. 2006	MS	Ti(60)Al(40)	230	-	-	-	-	2500 HK	-	-
Barshilia H.C. 2008	MSD	Ti y Al	350	-	0.4	4	Si, Acero, HSS,	35	-	0.6
Devia D.M. 2011	MST	Ti(0.5)Al(0.5)	-	60	0.4	1	acero AISI O1	24-32	244-282	-
Wang Q. 2011	EAC MS	-	-	-	0.8	3-5	WC	29.5	390	0.3 (en agua, TA con SiC, 1000 m)
Aihua L. 2012	EAC	Ti,Cr, TiAl,AlCr	500	-	-	1.2	WC YG6	31	-	0.77 (SiC)
Zhou W. 2014	MS	Ti(0.5)Al(0.5)	-	240	0.25-0.30	-	WC-Co	23	-	-
Ait-Djafer A.Z. 2015	MS	Ti(0.5)Al(0.5)	-	60	2.6,4.0,5.3	1	Si-Vidrio- Acero	25	479	-
Elmkhah H. 2016	HIPIM S	Ti(67)Al(33)	300	120	0.66	-	Si, acero aisi 304	31	260	0.63 (Al ₂ O ₃)
Zhang K. 2018	EAC	-	200	100	1.5	-	YG6 (WC + 6%Co)	35-40	430-460	0.8 (TA, AISI 316)

MS (magnetron sputtering), EAC (Evaporación por Arco catódico), TA (Temperatura ambiente)

En el 2004, el TiAlN fue objeto de estudio para determinar la resistencia a la erosión provocada por partículas sólidas que chocan con las turbinas de los aviones, provocando daño estructural y aerodinámico. Encontrando que el contenido de Al superior al 25 % at. provoca variación en la forma y tamaño de grano, además puede presentarse la fase wurtzita (w-AlN) afectando la dureza del material. Se ha demostrado que, a mayor velocidad y mayor ángulo de choque, la rapidez de erosión aumenta. Además, con la influencia de la polarización del sustrato de -40 V hasta -70 V, al parecer logra incrementar la dureza de 32 hasta 41 GPa, debido a, una microestructura más densa, disminuyendo la penetración de las partículas sólidas impactadas a alta velocidad reflejando una baja tasa de erosión.[32]

Para identificar la deformación y el tipo de fractura L.W. Ma et al. en 2006 realizaron una investigación comparando el recubrimiento TiN y el recubrimiento ternario TiAlN con espesores de 0.7 y 1.1 μm respectivamente. Utilizaron la técnica de nanoindentación con indentador de diamante esférico, y cargas de entre 5 y 500 mN para estimar el comportamiento mecánico. La dureza fue obtenida a partir de las curvas de fuerza - desplazamiento por un indentador Berkovich con cargas de entre 4 y 50 mN, sin embargo, la profundidad de penetración resultó mayor en el recubrimiento TiN dejando en evidencia una mejora en la dureza (~30 GPa) al adicionar Al. Posterior a la indentación, se observaron grietas en el contorno de la huella, nuevamente arrojando mejores resultados el compuesto ternario al ser apenas perceptibles estas grietas, manteniendo la adherencia y la menor deformación. De acuerdo con este estudio la deformación ocurre principalmente por cizalla debido al crecimiento columnar en los límites de grano.[33]

En otro trabajo de investigación, en el 2006 por Quesada et al. se evaluaron las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, utilizando la técnica magnetrón sputtering r.f. a dos relaciones diferentes de presiones ($P_N/P_{total} = 0.05$ y 0.1), arrojando fases como Ti_2Al_3N y Ti_3AlN con diferentes orientaciones (111), (200), (020) y mayores velocidades de desgaste, dando como resultado una mayor homogeneidad de los recubrimientos obtenidos a una relación de presión igual a 0.1 mejorando la resistencia a la corrosión, al desgaste y por supuesto la dureza.[34]

Por otra parte, el recubrimiento TiAlN presenta una baja conductividad térmica, permitiendo en herramientas de corte, velocidades de trabajo más altas. Por lo que Harris C. Barshilia et al. [35] estudio este tipo de recubrimiento para evaluar el rendimiento en brocas de acero de alta velocidad. Argumenta que la polarización del sustrato impacta positivamente en la dureza, debido al constante bombardeo iónico a la película produciendo una nucleación continua, impidiendo el crecimiento de granos grandes. Reportó una dureza de 36 GPa, un coeficiente de fricción (COF) de 0.6, una alta resistencia a la oxidación (aproximadamente a 800 °C) y una buena adherencia del recubrimiento. Al evaluar el desempeño de las brocas recubiertas, se determinó que el acabado de la superficie, la reducción de la acumulación del material perforado en los bordes de corte y la vida útil fueron mejoradas. El rendimiento del recubrimiento de TiAlN se atribuyó a la formación de una capa protectora de alúmina amorfa producida por trioxidación. Se informó que TiAlN promueve la difusión rápida de Al a la superficie a lo largo de los límites del grano. Esto ayuda en la formación de una capa de Al_2O_3 amorfa que reduce la adherencia del material taladrado a la broca. “El

alto rendimiento de los recubrimientos de TiAlN depositados por bombardeo pulsado se atribuye a una microestructura densa, alta dureza, alta resistencia al desgaste, alta resistencia a la oxidación y adhesión mejorada” fue lo reportado en su estudio.

En 2009, Chen et al. investigaron las propiedades de control de la temperatura, aclarando que era un parámetro importante para el diseño de satélites artificiales, dado que, son sometidos a cambios drásticos de temperatura. Recubrió silicio con TiAlN a diferentes relaciones de $N_2/Ar = 0.1, 0.3, 0.6, 1.0$, de los cuales, los recubrimientos a bajas relaciones de N_2/Ar presentaron una estructura cúbica y un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [200]. Cuando la proporción de N_2/Ar fue de 100% se presentó la separación de fases (hexagonal-AlN y cubica TiAlN). Nuevamente como en otros estudios de depósitos PVD, se mostró el crecimiento de película columnar, sin embargo, al aumentar el flujo de N_2 , el recubrimiento se vuelve más denso y compacto con granos en forma piramidal, disminuyendo así la rugosidad de la superficie. Declara que “La fase hexagonal AlN interrumpe el crecimiento columnar de TiAlN cúbico.” Concluyendo que muestra buena estabilidad térmica, dando un visto bueno de estos recubrimientos para satélites en el control de temperatura.[36]

Con el paso del tiempo han surgido modificaciones en las técnicas PVD, tal es el caso del magnetrón sputtering triodo donde en una publicación de Devia et al. aportó la influencia del voltaje de polarización en los recubrimientos. Encontrando que a medida que aumenta la polarización, el contenido de Al y N también lo hacen, dado que existe una mayor movilidad de átomos causada por el aumento de bombardeo de iones, debido al incremento en la tensión de polarización, causando una variación al límite

de solubilidad, ya que los átomos de menor peso en este caso de Aluminio adquieren mayor movilidad dentro de la red fcc del TiN. Sin embargo, el espesor se ve afectado al disminuir, este comportamiento se relaciona con el proceso re-sputtering en el recubrimiento. Sus resultados en los patrones XRD en función de la polarización mostraron orientaciones en planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) correspondientes a los recubrimientos TiAlN con una estructura fcc. Siguiendo la publicación, relaciona proporcionalmente el tamaño del grano y la rugosidad de la superficie con el aumento de la polarización del sustrato. En cuanto a los valores de dureza, oscilan entre los 32 y 19 GPa influenciados por las polarizaciones, disminuyendo a medida que aumenta el voltaje de polarización, causando una relajación de los esfuerzos por la movilidad de átomos Al dentro de la red.[37]

En el 2011 Qianzhi Wang et al. desarrollaron una investigación entre recubrimientos duros como CrN, TiCN y TiAlN comparando las propiedades tribológicas, utilizando la técnica Magnetron Sputtering y como sustrato WC. Para las pruebas tribológicas usaron la técnica ball on disk con bolas de SiC en agua. El recubrimiento TiAlN presentó una estructura fcc con una orientación preferencial (111), (200) y una dureza de 29.5 GPa. Al inicio de las pruebas tribológicas a una carga de 3 N y una velocidad de deslizamiento de 0.1 m/s el coeficiente de fricción de TiAlN fue el más alto (0.3) en comparación con los recubrimientos CrN y TiCN los cuales fueron 0.23 y 0.27 respectivamente, sin embargo, al aumentar la distancia de deslizamiento el coeficiente de fricción TiAlN disminuyó hasta 0.236. Se puede decir que mientras la carga normal este por debajo de los 6 N, se mantiene el mismo comportamiento de disminuir el coeficiente de fricción al aumentar la carga, pero al ir más allá de los 6 N el COF aumenta. También mostró resultados en los que la tasa de desgaste del

recubrimiento TiAlN fue más alta que los otros recubrimientos con valores de entre 2.3×10^{-6} a 6.8×10^{-6} mm^3/Nm . Dando un comportamiento de disminución lineal al incrementar la carga y la velocidad de deslizamiento. La huella de desgaste del recubrimiento TiAlN mostró surcos de desgaste profundos. Las observaciones fueron que existían diferentes mecanismos de desgaste en agua de los distintos recubrimientos. Existió desgaste mecánico y triboquímico debido a la reacción con el agua lo que indujo un alto coeficiente de fricción, es decir existe mayor impacto por la capacidad antioxidante en el agua que por sus propiedades mecánicas.[38]

En el 2012, Aihua et al. utilizando la técnica de evaporación por arco catódico depositó diferentes recubrimientos nitrurados (TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN) con el fin de evaluar y comparar las propiedades de fricción y desgaste, encontrado que el coeficiente de fricción (COF) es elevado al aumentar la concentración de aluminio en el recubrimiento. La prueba de desgaste realizada por ball on disk con bolas de SiC, en la cual se observaron huellas de desgaste más lisas para recubrimientos con menor proporción de Al, por lo cual, el valor de la tasa de desgaste fue menor, coherente con el COF en TiAlN comparado con recubrimientos CrAlN con un contenido de Aluminio elevado. También es mencionado el desgaste abrasivo y oxidativo relacionados al mecanismo de desgaste, al igual que la existencia de fracturas parciales y micro-poros. El aluminio al tenerlo en grandes proporciones y al ser un metal muy reactivo, además de incrementar la temperatura por las altas velocidades de deslizamiento produce fuertes enlaces en la interfase produciendo fragilidad en el recubrimiento. Concluyendo en el estudio que el recubrimiento TiAlN presenta una tasa de desgaste baja en comparación con el recubrimiento en mayor proporción de aluminio. [39]

Por otro lado, es bueno mencionar la variación de los recubrimientos a causa del origen del blanco utilizado para el depósito, debido a que pueden fabricarse por diferentes técnicas ya sea por fundición o mediante pulvimetalurgia; es decir, el proceso de obtención y la calidad de los blancos para la formación de las películas puede afectar el comportamiento de la pulverización catódica, consecuentemente la estructura y las propiedades de los recubrimientos obtenidos. Los blancos obtenidos mediante polvos generalmente presentan una microestructura uniforme, con baja densidad y altas impurezas en comparación con los obtenidos por fundición.

Wuping Zhou et al. (2014) encontró que la tasa de depósito decrece al aumentar el flujo de nitrógeno (hasta 60 sccm), debido al envenenamiento de los blancos, cuya tasa comparada con recubrimientos libres de nitrógeno se vio afectada hasta un 50 % utilizando blancos compactados y un 40 % en blancos preparados por fundición. Sin embargo, el rendimiento de la pulverización entre los objetivos favorece al obtenido por polvos mejorando la tasa de depósito hasta 1.2 veces más en comparación con el obtenido por fundición. En cuanto a la fase se refiere, a mayor contenido de nitrógeno y altas temperaturas se exhibe una fase estable Ti_2AlN (103) cuyos picos de difracción se ven ligeramente desplazados hacia ángulos de difracción más bajos, en los recubrimientos producidos por blancos de fundición, indicando esfuerzos compresivos. También reportó una mayor cantidad de macropartículas en los recubrimientos depositados por blancos de fundición. En contraste, la topografía fue favorecida con blancos pulvimetalúrgicos, donde la rugosidad es 1.15 veces mayor en los recubrimientos obtenidos por blancos de fundición. De acuerdo con la fuerza de adherencia, los resultados son ligeramente mejores en los recubrimientos

producidos por blancos con polvos, mostrando menor cantidad de grietas. Sin embargo, en la prueba de dureza Vickers los resultados favorecieron a los recubrimientos obtenidos por blancos de fundición, lo cual se atribuye a la formación de una capa más densa y una mezcla en el crecimiento del tipo columnar y equiaxial y un tamaño de grano más pequeño. [40]

Más tarde Ait-Djafer et al. realizó un estudio con el fin de investigar el efecto de la presión y el voltaje de polarización del sustrato en la microestructura, morfología, dureza y comportamiento electroquímico. Sus resultados mostraron un recubrimiento denso, uniforme, compacto y con crecimiento columnar con diferentes orientaciones entre las cuales destacan (100), (111), (200), (110), (220), (311) con estructuras (fcc) en TiN y (fcc, hcp) en AlN, el cual aclara que la fase hcp disminuye o incluso desaparece al aumentar negativamente la polarización del sustrato. También aclara que, el tamaño de grano crece al aumentar la presión total, además la dureza y el módulo de Young se ven afectados de manera favorable a polarizaciones más negativas y presiones bajas pasando de 13.05 GPa a 25.75 GPa y de 311 GPa a 479 GPa respectivamente con polarizaciones que van de 0 V a -60 V. En cuanto a las propiedades electroquímicas, se mostró una mejora en la resistencia a la corrosión en el recubrimiento TiAlN con una densidad de corriente de 127.686 (A/cm²). [41]

En el 2016 Elmkhah et al. da a conocer, la influencia de la polarización en la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos TiAlN utilizando la técnica HIPIMS. Dicha técnica ha tenido mejoras como la densidad en el recubrimiento, buena adherencia, mayor dureza, y superficies más homogéneas. Al aumentar la polarización negativamente, el contenido de Al disminuye, el autor lo

atribuye al efecto re-sputtering por el fuerte choque de los iones a voltajes de polarización muy negativos; reporta que los iones de alta energía expulsan de manera selectiva a los átomos de Al, dado que estos átomos son más pequeños y ligeros que los átomos de Ti. Sus resultados de difracción de rayos X mostraron una estructura (fcc) con orientaciones mixtas de (111), (200) y (222). A polarizaciones más negativas, el tamaño de la estructura granular aumenta, debido a la movilidad por el bombardeo de iones, los cuales promueven la migración de pequeños granos hacia los límites de grano. También, la dureza se vio favorecida al incrementar la polarización, reportando el valor máximo de dureza en 31 GPa a una polarización de -150 V, cuya tensión residual se ve involucrada nuevamente con la polarización, acompañando a los buenos resultados en las propiedades mecánicas. Sin embargo, la rugosidad se elevó con polarizaciones altas (-200 V), debido al constante bombardeo de iones mejorado de la técnica, por consiguiente, el coeficiente de fricción aumentó alcanzando valores de hasta 0.63. Al final, establece que el voltaje de polarización mantiene un efecto muy importante en el bombardeo iónico del sustrato, provocando el fenómeno de re-sputtering, afectando significativamente la composición, microestructura, y las propiedades de los recubrimientos TiAlN.[42]

Más tarde Yang Wei et al. en 2017 evaluó los efectos de este recubrimiento sobre sustratos de Ti(C,N). El revestimiento tuvo un crecimiento columnar dada la técnica usada (HIPIMS) con un tamaño de grano pequeño. Sus resultados de adherencia fueron buenos, con una carga crítica de 70 N en comparación con un recubrimiento multicapa de TiAlN/CrAlN el cual parece ser más frágil. El recubrimiento TiAlN posee mayor plasticidad dado que existe buen deslizamiento de los límites de grano y tener enlaces covalentes Al-N, pero afectando la dureza por una menor energía de unión

entre los electrones. Por lo tanto, al estar bajo una carga, el recubrimiento y el sustrato produce una deformación plástica y no la formación de grietas, gracias a una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.[43]

Al año siguiente Kedong Zhang et al. estudió la adhesión y el comportamiento tribológico de estos recubrimientos, dando una textura superficial al sustrato mediante irradiación láser a micro y nano escala. Aclara que, en la fuerza adhesiva de los recubrimientos se ven relacionados factores como la composición química, la topografía de la superficie del sustrato y el estado de tensiones presentes en el sistema sustrato-recubrimiento. Por tanto, una superficie del sustrato texturizada puede evitar un deslizamiento de la capa de recubrimiento, incrementando la adherencia. Concluyendo así, que las texturas a multiescalas (nano y micro) favorecen la adhesión de los recubrimientos, de igual forma mejora las propiedades tribológicas.[44]

4.2 Estudios de recubrimientos TiAlVN

Los recubrimientos TiAlN son bien conocidos como recubrimientos duros, sin embargo, en los últimos años, el interés por mejorar propiedades u optimizar procesos, añadiendo elementos de aleación ha sido el objetivo. Por consiguiente, estudios se han realizado en recubrimientos TiAlN añadiendo V, ya sea en forma de multicapa TiAlN/VN o bien como una solución sólida TiAlVN con el fin de reducir el coeficiente de fricción relativamente alto (0.8-1.0).[45]

En la tabla 2 se resumen los parámetros y propiedades principales obtenidos de los diferentes trabajos de investigación publicados en los últimos años, los cuales se destacan de manera cronológica más adelante.

Tabla 2 Revisión de recubrimientos TiAlVN

Autor	Tecnica	Composicion (%wt)	ΔV (V)	T (°C)	t (min)	Pt (Pa)	Espesor (μm)	Sustrato	Dureza (GPa)	Modulo Youngh (GPa)	Cof
Kutschej, K (2004)	UMS	Al/Ti (xT=1, 1.5, 2) V (5 at.%) Al/Ti (xT=2) y V= (2, 5, 10 y 25 at.%)	-	400	60	0.2	3	HSS AISI M2 (DIN 1.3343)	46	470	0.6– 0.85 (alúmina, TA, 100 m)
Kutschej, K (2005)	UMS	Al/Ti de 2 y V= 25 at.%	-	400	60	0.2	4	HSS AISI M2 (DIN 1.3343), Si	-	-	0.95 (T=500°C) - 0.55 (T=650°C)- 0.27-0.45 (70 y 200 m T=700 °C) alúmina
Pfeiler M. (2007)	EAC	Ti16.5Al67V 16.5	-40, -80, -120 y -160	450	-	-	-	carburo cementado o	27.6 (a -40 V)- 38 (a-120 V)	349-480 (-40 y -80 V)	0.85 (-40V) y 1.0 (-160 V) TA 300 m alúmina
Pfeiler M. (2009)	EAC	Ti33-xAl67Vx x= 0, 16.5, 20 y 25 en% at	-40	450	-	-	-	carburo cementado o y Si	27.5 (con 16.5 % V)	250-350	0.7-0.8 TA y 0.9-1.0 en 500 °C 300 m alúmina
Tillmann W. (2013)	MS	TiAl, V	-140	TA	-	0.58	4	HSS DIN 1.3343	40-48	550-620	0.72 - 0.54 TA - 500°C WC/Co
Tillmann W. (2013)	MS	TiAl, V	-50, -100, -150	TA	-	0.6	4.6 a 3.9	HSS HS6-5-2C	29-43	445 - 560	0.43 - 0.57 WC/Co

Wang C. (2014)	MS	Ti puro, Ti-6Al y Ti-6Al-4V	-	300	60	0.8	2	HSS AISI M2	HV1560 (TiN), HV1640 (TiAlN) y HV1690 (TiAlVN)	-	-
Pfeiler-Deutschmann (2015)	EAC	Ti16.5Al67V16.5 y Ti50Al50	-40, -120	-	-	3.2	-	carburo cementado	35-40	550	0.7-0.9 (TA) y 0.9 - 1.0 (T= 500 y 700 °C) 300 m alúmina
Chen Y. (2018)	EAC	-	-60	550	-	-	2.6	carburo cementado WCCo	28-35	-	-
Phuong D.D. (2018)	MS	Ti60Al30V10	-	25	30	0.66	-	WC-Co y Si	32.5	370	0.43-0.58 Acero 500 m
Xu Yu X. (2018)	EAC	Ti0.50Al0.50, - Ti0.45Al0.50V0.05 y Ti0.35Al0.55V0.10	-40	550	20	-	2.5-3	acero, tungsteno	29 - 34	-	-
Abdallah B. (2019)	MS	TiAl6V4	-	TA	-	0.53	-	acero inoxidable 304 y Si	25.3	-	-
Mei H. (2020)	HIPIMS	Al67Ti33-VCu	-100	200	180	0.6	0.8 a 2.5	acero inoxidable 316L y carburos cementados YT14	41.1 (con 2.6 %at.Cu)	501 (con Cu=2.6 at%)	-

MS (magnetron sputtering), EAC (Evaporación por Arco catódico), TA (Temperatura ambiente)

Por su parte, los recubrimientos multicapa TiAlN/VN han sido estudiados con el fin de tratar de explicar la cinética de oxidación. Demostrando con pruebas termogravimétricas que estos recubrimientos comienzan a oxidarse a temperaturas superiores a los 550 °C, exhibiendo estructuras monofásicas del tipo B1 NaCl. Los recubrimientos estudiados fueron tratados térmicamente a 600 °C, mostrando óxidos como V_2O_5 , TiO_2 (rutilio) y $AlVO_4$. La formación del V_2O_5 surge a 550 °C, se puede decir que el VN se oxida directamente a una variedad de compuestos dentro del sistema V-O, con V_2O_5 como fase dominante.[46]

En el año 2004 Kutschej et al. realizó una investigación con el fin de presentar el efecto de V añadido al TiAlN, resultando en una solución sólida a concentraciones bajas de Al con estructura fcc. En cuanto al contenido de V, conforme aumenta, se va perdiendo la estabilidad de la estructura, promoviendo la aparición de fases como V_2O_5 , VO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 con el incremento de la temperatura. De acuerdo con las propiedades mecánicas, reportaron un incremento en la dureza de hasta 46 GPa, permaneciendo constante hasta una temperatura de 500°C y una disminución (35 GPa) a los 700 °C. El COF se identificó en el rango de 0.6 y 0.85 con la prueba ball on disk probados contra alúmina a temperatura ambiente, sin embargo, al aumentar el contenido de V a 25 % el COF baja drásticamente (0.27) a 700 °C, explicable por la aparición de V_2O_5 . [1]

Al siguiente año, el mismo autor publicó acerca de la influencia de los óxidos formados del recubrimiento en el comportamiento tribológico, identificando el inicio de la oxidación entre 550 y 600 °C detectando principalmente V_2O_5 , pero también se detectaron especies como $AlVO_4$, Al_2O_3 y TiO_2 nuevamente. Vale la pena destacar

que el COF disminuye de 0.95 (500 °C) a 0.7 (600 °C) y posteriormente a 0.55 (650 °C). También realizó pruebas ball on disk a 700 °C, cuya superficie de los recubrimientos se oxidó totalmente, además, la formación de V_2O_5 fue la principal después de 14 m de desplazamiento, revelando un COF de 0.27; conforme la distancia aumentaba se distinguían fases como TiO_2 , Al_2O_3 , $AlVO_4$. Finalmente, hasta los 1000 m de recorrido esta última especie fue la predominante, dando como resultado un desgaste abrasivo y un COF de 0.45. Por último, concluye que “siempre que V_2O_5 sea la fase de óxido predominante en la pista de desgaste, el coeficiente de fricción será bajo.”[47]

Por su parte, Pfeiler et al. (2007) informa que la formación de recubrimiento TiAlVN a una polarización de -40 V produce una mezcla de estructuras fcc y hcp, aunque al aumentar la polarización la fase hcp va desapareciendo, considera que puede tener relación con la movilidad de los átomos y la disminución del contenido de Al a polarizaciones altas, como describen diversos autores cuya zona de transición de fase fcc a fcc + hcp oscila entre 63 y 65 % de Al. Además del efecto ocasionado con el V agregado, el cual reduce la formación de la fase hcp. También el aumento de polarización causa una mayor tensión residual compresiva (-0.4 GPa a -40 V hasta -1.5 GPa a -80 V), así como un aumento en la dureza (de 27.6 GPa a -40 V hasta 38 GPa a -120 V) y módulo de Young (de 349 GPa a -40 V hasta 532 GPa a -120 V) produciendo una menor cantidad de desgaste, que el autor atribuye a la formación de la capa de óxidos principalmente de alúmina.[45]

En una publicación del 2009, el mismo autor agrega el efecto causado por el incremento de V (hasta un 25 % at.) en estos recubrimientos, corroborando la estructura de doble fase (hcp y fcc), sin embargo, se incrementa la proporción fcc al

añadir V, debido a la mayor solubilidad de Al en la estructura VN fcc. En cuanto a las propiedades mecánicas, establece que las tensiones residuales disminuyen, la dureza y el módulo elástico aumentan de 21 a 27 GPa y de 250 a 350 GPa respectivamente hasta un contenido de 16.5 % at. de V. De acuerdo a los COF sus resultados fueron de 0.7-0.8 a Ta y 0.9-1.0 a 500 °C.[48]

Por su parte, Tillmann et al. (2013) realizaron recubrimientos TiAlVN, sobre aceros de alta velocidad nitrurados para aumentar la dureza superficial, observando una capa densa con estructura cristalina, y una dureza de entre 40 y 50 GPa. con un módulo de Young variante de 550 y 620 GPa, además de un aumento en la resistencia al desgaste, dando los mejores resultados cuando se eleva la temperatura dentro de la cámara. Estos recubrimientos registraron una buena adherencia, y no presentaron residuos de desgaste, acumulación de material o fallo de recubrimiento a temperatura ambiente. Sin embargo, a 500 °C los residuos de desgaste se hicieron presentes. La formación del V_5O_2 se exhibió después de la prueba tribológica (ball on disk a alta temperatura) en todas las muestras, ayudando a disminuir el coeficiente de fricción, evidenciando el efecto autolubricante a temperaturas superiores a 500 °C.[49]

Posteriormente, el mismo autor estudió el impacto de la polarización en las propiedades tribológicas bajo los siguientes parámetros; la prueba utilizada fue ball on disk con tribómetro de alta temperatura con bolas de carburo cementado (WC-Co) con diámetro de 6 mm a una fuerza normal de 5 N y una velocidad de 0.4 m/s. Los resultados fueron los siguientes: El crecimiento del recubrimiento se ve afectado por el incremento de la polarización del sustrato, por la gran energía de iones impactados produciendo un proceso de re-sputtering. Sin embargo, la película es más densa y

compacta, de igual manera, con el aumento de la polarización se produce un aumento en la dureza (de 29 a 43 GPa) y módulo de Young (de 445 a 560 GPa), en cambio con un aumento de temperatura a 500 °C estos valores caen significativamente a 18 GPa y 300 GPa respectivamente. En el análisis de fase, revela que la formación del V_2O_5 comenzó a una temperatura de 575 °C y al incrementar la temperatura, la formación de este óxido va progresando. En cuanto al coeficiente de fricción existe un ligero aumento con la polarización (de 0.43 a 0.57). Finaliza dando énfasis a estudios posteriores a temperaturas altas para optimizar las propiedades.[50]

Wang et al. (2014) realizó una investigación del efecto de Al y V en la microestructura de recubrimientos TiN, utilizando como sustratos aceros de alta velocidad AISI M2 y reportó una micro dureza Vickers de HV1690 para el recubrimiento TiAlVN. Además una estructura columnar más densa y fina, mejorando la calidad superficial y las propiedades mecánicas.[51]

Citando a Pfeiler et al. (2015) manifestó que el crecimiento de recubrimientos TiAlVN a bajas polarizaciones promueven la formación de una doble fase (fcc y w-AlN) pero el incremento de la polarización negativa en el voltaje dificulta la formación de la fase wurtzita, produciendo una estructura monofásica fcc. Al inhibir la formación de la fase wurtzita las propiedades mecánicas mejoran. Por otro lado, el comportamiento de desgaste se ve controlado por la resistencia a la oxidación de los recubrimientos a alta temperatura, comenta que los óxidos formados a temperaturas entre 520 y 550 °C no son suficientes para la protección ni lubricación, al contrario, pueden ser fácilmente removidos por el cuerpo de contacto provocando más oxidación y mayor desgaste. También hace mención acerca de las capas que no presentan V dentro de las

multicapas, las cuales dificultan la difusión de V disminuyendo el proceso de desgaste. [52]

Chen et al. (2018) produjo recubrimientos TiAlN agregando un cuarto elemento (Cr, Nb, V) y haciendo un recocido en vacío por 20 minutos, con el fin de investigar las propiedades mecánicas y tribológicas. Los recubrimientos con Nb presentan mayor cantidad de macropartículas y forman la fase hexagonal AlN a una temperatura de 1100°C, mientras que en los otros recubrimientos aparece posterior a los 1000°C. La dureza de los recubrimientos TiAlVN alcanza su máximo valor a los 900°C (35 GPa) pero decrece al superar esa temperatura (30 GPa). Por último la formación de grietas a altas temperaturas es menor en recubrimientos TiAlVN que en el recubrimiento ternario TiAlN.[53]

Galviz-Gracia et al. (2018) elaboró multicapas Ti/TiAlN/TiAlVN por la técnica Magnetron Sputtering, con el fin de publicar el efecto de pequeñas variaciones en la presión (0.6, 0.8, 0.9 y 1.0 Pa) como parámetro de producción en las propiedades morfológicas, estructurales, mecánicas y tribológicas. Dentro de sus resultados, comentó que es mayor el contenido de nitrógeno y aluminio a presiones menores debido a la mayor cantidad de iones ligeros colisionados. Por otro lado, a la mayor presión reportó que el tamaño de grano y la rugosidad disminuyen. Cabe señalar que el recubrimiento fue homogéneo con la distribución de los elementos y que la variación en la presión de trabajo no fue suficiente para influir en las propiedades mecánicas y tribológicas. [54]

Phuong et al. (2018) también en ese año, presentaron un trabajo vinculando el flujo de los gases (Ar:N₂) con una relación variante de (12:1), (9:1), (7:1), (5:1) sobre la estructura, morfología y las propiedades mecánicas de los recubrimientos TiAlVN depositados mediante Magnetron Sputtering. Ratifica la presencia de una estructura fcc en todos sus recubrimientos, pero la presencia de VN fcc fue únicamente en la relación (12:1). La microestructura superficial fue más densa, con grano fino y el crecimiento columnar se fue difuminando conforme la relación de gas aumentaba. Por lo tanto, la rugosidad de la superficie aumenta con la disminución de la relación de los gases. Así mismo, los valores más altos de dureza y módulo elástico se reportaron a una relación de (9:1) con 32.5 GPa y 370 GPa respectivamente y cae conforme la relación de gas decrece. Además, al disminuir la relación de gas Ar:N₂ aumenta el coeficiente de fricción, debido a las características presentadas en la microestructura superficial, dicho aumento en condiciones secas fue de 0.43 a 0.58, con relaciones de gases (12:1) y (5:1) respectivamente, además en condiciones húmedas (con aceite) el coeficiente de fricción mantiene un comportamiento similar con valores de 0.073 a 0.12.[55]

Xu et al. (2018) manifiesta una estructura fcc para los recubrimientos con las siguientes composiciones: Ti_{0.56}Al_{0.44}N, Ti_{0.50}Al_{0.44}V_{0.06}N y Ti_{0.40}Al_{0.50}V_{0.10}N donde existe una transformación a fase estable del tipo wurtzita-AlN a temperaturas superiores a 1000 °C bajo un recocido, impactando negativamente en la dureza. Por otro lado, la incorporación de vanadio mejora la estabilidad térmica del recubrimiento TiAlN, sin embargo, la resistencia a la oxidación es perjudicada debido a la rápida formación de TiO₂ y sostiene que, al aumentar el contenido de vanadio, da como resultado la formación de V₂O₅. [56]

En 2019 Abdallah et al. sintetizó recubrimientos TiAlVN por la técnica Magnetron Sputtering con un blanco TiAl6V4 sobre acero inoxidable 304, realizando una evaluación de microdureza Vickers con una carga de 5 gramos por un tiempo de 15 segundos, reportando una dureza de 25.3 GPa. Por otra parte, realizó la caracterización electroquímica por diagramas de Tafel, revelando una mejora en la resistencia a la corrosión, dado que, las muestras presentaron una menor densidad de corriente ($7.58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y por consiguiente una disminución en la velocidad de corrosión, en comparación con el acero inoxidable 304 sin recubrir ($36.41 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).[57]

Recientemente Mei et al.(2020) incorporó cobre a los recubrimientos duros TiAlVN mejorando aún más la dureza y dando buenos resultados en la tenacidad. El contenido de cobre tuvo como mínimo 2.6 at. % y un máximo de 46.7 at.% con una tasa de depósito de 3.8 y 13.4 nm/min respectivamente. Ratifica la formación de una solución sólida con estructura fcc y planos cristalográficos preferenciales en (111), (200), (220) y (222), además, conforme aumenta el contenido de cobre la tensión residual disminuye, pero se forman micropartículas con mayor presencia. Cuando el cobre llegó a su máximo contenido, se reportó una estructura granular debido a la agrupación de los granos de cobre, asimismo, un incremento en la rugosidad ($R_a = 64.6 \text{ nm}$). Con respecto a la dureza, alcanzó un máximo de 41.1 GPa en el recubrimiento TiAlVN-Cu (2.6 at.%), inducido por el refinamiento de grano, sin embargo, el incremento del contenido de cobre afectó considerablemente las propiedades mecánicas llegando a un mínimo de 6.8 GPa en dureza y 190 GPa para el módulo elástico.[58]

5 DISCUSIÓN

5.1 Microestructura

El crecimiento del recubrimiento con o sin V sigue siendo columnar, esto tiene que ver más con el tipo de técnica utilizado en la elaboración, en este caso ya sea MS o Arco catódico, dado que los átomos se organizan verticalmente. Sin embargo, la microestructura se vuelve más densa y compacta con la incorporación de V, como se muestra en la figura 11 presentada por Phuong et al. en el 2018.

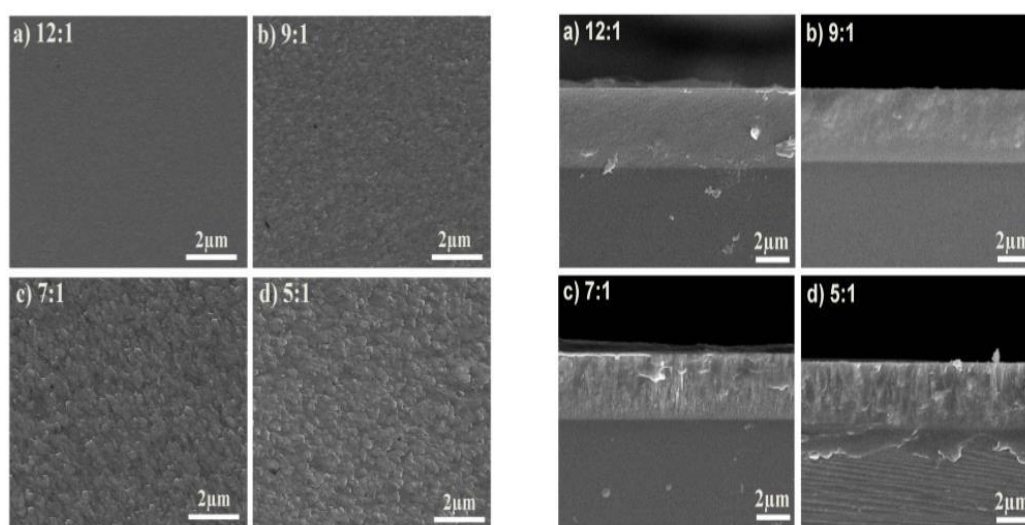


Figura 11; Lado izquierdo imágenes de la superficie TiAlVN, lado derecho imágenes transversales de los recubrimientos TiAlVN; producidos a diferentes relaciones de gas Ar:N₂. [55]

Acerca de la microestructura, el vanadio no representa alteraciones en ella, dado que puede formar una solución sólida sustitucional con estructura fcc igual que los recubrimientos TiAlN. Aun así, se ha comprobado que la adición de vanadio aumenta la solubilidad del aluminio en la red fcc, logrando disminuir o desaparecer la formación de la fase hcp AlN, la cual perjudica las propiedades mecánicas y tribológicas. Sin embargo, existen alteraciones en la red por la modificación de variables como la temperatura y el voltaje de polarización, por mencionar los de mayor dominio durante el proceso de síntesis del recubrimiento. Por eso, es necesario recordar que estos

son factores que promueven el proceso difusivo, es así como pueden provocar un reacomodo en la red, y producir una fase más estable.

La orientación de los planos, de acuerdo con los estudios recabados, tampoco presentaron alteraciones, los picos en los análisis XRD comúnmente reportados fueron los siguientes: (111), (200), (220) y (222), en menor proporción estas dos últimas orientaciones, aunque influenciadas por la aparición de V y el incremento de temperatura. Puede decirse que el V logra dar estabilidad estructural aun a altas temperaturas.

5.2 Propiedades mecánicas

El efecto en la dureza producido por la incorporación de vanadio fue ampliamente respaldado por los distintos autores, en los cuales sus resultados mostraron un incremento en esta propiedad con valores que superan los 40 GPa en algunos casos, acompañados también con buenos resultados en la elasticidad entre 250 y 350 GPa los más repetitivos, aunque incluso se mencionan valores superiores a los 600 GPa, valores muy atractivos si se comparan los 250 GPa de los recubrimientos TiAlN.

Al igual que en la microestructura, existen parámetros experimentales fuera del contenido de V que afectan las propiedades mecánicas; por ejemplo: flujo de gases, presión, además de la temperatura y el voltaje de polarización ya mencionados. No debe olvidarse que la dureza depende de factores como:

- La densidad del recubrimiento.
- Los defectos en la red.
- Los esfuerzos residuales.
- El tamaño y distribución de los granos.
- La composición de fase.

- La orientación preferencial de los planos.
- La estructura cristalina.

El caso con mayor reseña que altera la dureza es el relacionado con la aparición de la fase hcp-AlN promovido principalmente por el contenido de Al, y estimulado por la temperatura y el voltaje de polarización aplicado, este último permite la relajación de esfuerzos.

La dureza de los recubrimientos TiAlN al añadir vanadio se ejemplifica mejor con los resultados obtenidos por Xu en el 2018 mostrados en la figura 12.

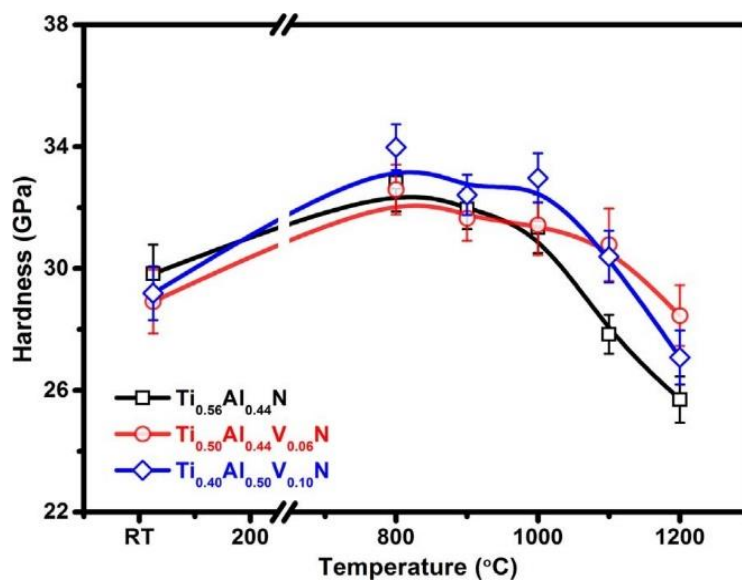


Figura 12; Dureza obtenida de recubrimientos $Ti_{0.56}Al_{0.44}N$, $Ti_{0.50}Al_{0.44}V_{0.06}N$, y $Ti_{0.40}Al_{0.50}V_{0.10}N$ en función de la temperatura de recocido.[56]

5.3 Propiedades tribológicas

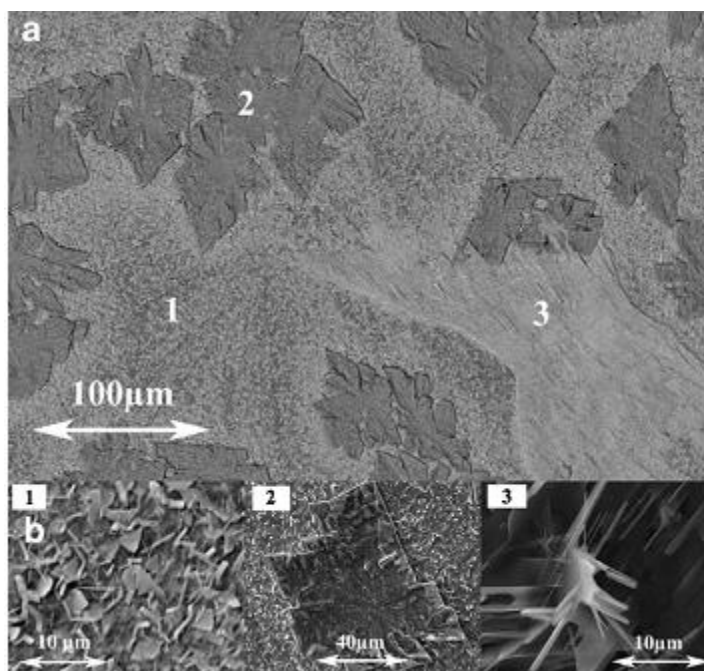
Existen diversos resultados en cuanto a la determinación de coeficiente de fricción, pero es comprensible por la complejidad de las variables dentro de estas pruebas. Sin embargo, si existe una clara tendencia en dirección al beneficio obtenido debido a la incorporación de V, aunque no es muy significativa cuando las pruebas se hacen a temperatura ambiente, por ejemplo se tiene estudios que los recubrimientos duros TiAlN presentan COF alrededor de 1.0, en contraste al añadir V los resultados se encuentran alrededor de 0.85, podría decirse que no es un gran beneficio, pero recordando que el problema real es en trabajos a altas temperaturas, se puede percibir un hallazgo importante, ya que dentro de los resultados publicados, existe una reducción del COF conforme incrementa la temperatura, esta disminución se presenta entre los 500 – 600 °C pero la caída significativa del COF se tiene a temperaturas de 700 °C cuyos valores llegan hasta 0.27 y mucho menos cuando se agrega una lubricación. Todo gracias a la formación de óxidos lubricantes involucrados con el V.

En cuanto al desgaste, también se percibe un desgaste abrasivo al igual que los recubrimientos sin V, pero el coeficiente refleja una mejora, como lo reporta Pfeiler [45] con un valor de $1.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ que es la mitad de algunos resultados para recubrimientos TiAlN. A pesar de esto, al tener mayor contenido de V ocurre una mayor oxidación a altas temperaturas (>500 °C) que como se ha mencionado aparecen óxidos que no son ni protectores, ni lubricantes, por consiguiente, se reduce la resistencia al desgaste.[48]

5.4 Oxidación

Esta es la parte medular, que involucra verdaderamente un impacto del V en los recubrimientos TiAlN, ya que la resistencia a la oxidación disminuye debido a la incorporación de V, pero sin la aparición de sus óxidos las propiedades tribológicas no se verían beneficiadas.

El V es fácilmente oxidado en la superficie a temperaturas mayores a los 550 °C formando principalmente al óxido más estable V_2O_5 , lo que, a su vez, no permite la formación de una barrera densa de Al_2O_3 que restrinja el paso de oxígeno, generando una oxidación más profunda que lleva a la formación de óxidos no deseables como el TiO_2 y $AlVO_4$ produciendo partículas de desgaste que comprometen el comportamiento tribológico. La figura 13 obtenida de Kutchej[47] muestra las regiones



generadas debido a la formación de los diversos óxidos tras un recocido de los recubrimientos TiAlVN a 650 °C.

Figura 13; Micrografías de la superficie de un recubrimiento TiAlVN después de un recocido a 650 °C durante 1.5 h; (a) visión general; (b) secciones detalladas; (1) recubrimiento probablemente con Al_2O_3 , TiO_2 entre otros óxidos, (2) Al, V que contiene óxido se sugiere $AlVO_4$, (3) V que contiene óxido como el V_2O_5 . [47]

Sin embargo, con la fusión de la especie V_2O_5 a $680\text{ }^\circ\text{C}$ se obtienen resultados prometedores para trabajos a temperaturas superiores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$, pero no más allá de los $900\text{ }^\circ\text{C}$ o $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

6 CONCLUSIÓN

Sin duda alguna, los recubrimientos duros TiAlN han sido de gran ayuda para la industria del corte y mecanizado, presentando propiedades como alta dureza, baja conductividad térmica, resistencia a la erosión, oxidación y corrosión. Pero, de acuerdo con las investigaciones realizadas en los últimos años, es posible darse cuenta de que lejos de dañar o ser un elemento perjudicial el Vanadio logra aportar mejoras a los recubrimientos TiAlN. Dichas investigaciones se realizaron con un manejo diverso de variables experimentales, por ejemplo: flujo de gases, temperatura, presión, voltaje de polarización y contenido de vanadio, aluminio, titanio.

De manera general se concluye que la incorporación de vanadio en los recubrimientos TiAlN:

- Permite una mayor solubilidad de aluminio en la red fcc, logrando una mayor estabilidad en la microestructura, formando capas más densas y compactas.
- Incrementa la dureza y el módulo elástico, con valores superiores a 30 GPa y 550 GPa respectivamente.
- En cuanto a las propiedades tribológicas, logra reducir el coeficiente de fricción a temperatura ambiente, sin embargo, es más evidente con una temperatura óptima de trabajo a 700 °C con un COF de hasta 0.2, reduciendo la tasa de desgaste. Mientras que a temperaturas superiores a 900°C las propiedades se pierden.
- Por otro lado, la resistencia a la oxidación se ve comprometida, dado que la temperatura de oxidación disminuye, formando los óxidos que permiten la reducción del coeficiente de fricción, aunque contrariamente también se generan óxidos perjudiciales como TiO_2 y $AlVO_4$ que aumentan su presencia con la temperatura manteniendo una correlación con el COF.

7 REFERENCIAS

1. Kutschej, K., et al., *A new low-friction concept for Ti1-xAlxN based coatings in high-temperature applications*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188-189**: p. 358-363.
2. Rodríguez, F.D.d.C., *Tribología: Fricción, desgaste y lubricación.*, U. Cuatitlán, Editor. 2007, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán: Cuautitlán, Izcalli. p. 25.
3. Galicia, A.L.T., *Coefficientes tribológicos para acero al carbon AISI 1045 y acero aleado AISI 4140*, in *Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Azcapotzalco*. 2011, Instituto Politécnico Nacional: México, D.F. p. 72.
4. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
5. Martínez de Olcoz Sainz, L., *Caracterización física y funcional de recubrimientos en capa fina depositados por PVD para aplicaciones avanzadas*, in *Departamento de física aplicada*. 2014, Universidad de Barcelona: Barcelona.
6. Gutiérrez, L.G.A., *Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro*, in *Departamento de Ciencias Físicas*. 2017, Universidad EAFIT: Medellín, Colombia.
7. Mattox, D.M., *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING*. 1998, United States of America: Noyes Publications. 995.
8. Almandoz, E., *Desarrollo de recubrimientos pvd cuaternarios de tipo nitruro, óxido y oxinitruro para aplicaciones de trabajo en caliente*, in *Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales*. 2017, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 311.
9. González, G. and M.E. Noguez, *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos* 1ed. 2006, México: Universidad Nacional Autónoma de México. 97.
10. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. 1992, USA: Butxetworch-Heinemann.
11. Enciclopedia Britanica, I. 2008.
12. Sánchez, S., *Películas nano-compuestas de TaN con Bismuto y ZrN con bismuto por magnetron sputtering*, in *Instituto de Investigaciones en Materiales*. 2014, Universidad Nacional Autónoma de México: México. p. 84.
13. Vorburger, T. and J. Raja, *Surface Finish Metrology Tutorial*. 1990, USA: National Institute of Standards and Technology. 159.
14. Meza, J., C. Chaves, and J. Vélez, *Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas*. Dyna, 2006. **73**.
15. Castillo, I., *Estudio tribológico de lubricantes y recubrimientos duros en el proceso de estampado*, in *Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica*. 2012, Universidad Autónoma de Nuevo León: N.L. México. p. 93.
16. Heinrich, G., et al., *CVD diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications*. Surface and Coatings Technology, 1997. **94-95**: p. 514-520.
17. Hovsepian, P.E., et al., *TiAlN/VN superlattice structured PVD coatings: A new alternative in machining of aluminium alloys for aerospace and automotive components*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(1): p. 265-272.
18. Lira-Olivares, J., S. González Rodulfo, and J. De Abreu De Abreu, *Recubrimientos metálicos y cerámicos solucionan el problema económico y ambiental de países desarrollados y en desarrollo*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2011. **31**: p. 106-121.
19. Rendón, M.E., Castaño, J. G., Restrepo, S. M. R., & E, F. E., *Materiales y técnicas utilizadas en recubrimientos bioactivos para mejorar procesos de oseointegración*. Revista Politécnica, 2012. **8**: p. 75 - 87.
20. Plaza Torres, M. and W. Aperador, *Nuevos materiales para mejorar los niveles de corrosión*. Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas, 2015. **34**: p. 0-0.
21. Olaya Florez, J.J., *Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables*. 2005, Universidad Nacional Autónoma de México: México.

22. Beltrán Ruiz, S., *Síntesis del nitruro de aluminio sobre un sustrato de aluminio 7022-T6 por medio de nitruración iónica*. 2002, Instituto Tecnológico y de estudios superiores de monterrey: (Maestría): Estado de Mexico.
23. Posso, A., et al., *Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) Depositadas por Magnetron Sputtering D.C*. Revista de la Sociedad Colombiana de Física, ISSN 0120-2650, Vol. 41, Nº. 1, 2009, pags. 17-19, 2009. **41**.
24. Qiu, Y., et al., *Influence of Nitrogen Partial Pressure and Substrate Bias on the Mechanical Properties of VN Coatings*. Procedia Engineering, 2012. **36**: p. 217-225.
25. Villarreal-López, J.D., W.A. Aperador-Chaparro, and J.R. Cortes-Lizarazo, *Análisis del mecanizado en herramientas de acero rápido recubiertas con nitruro de vanadio*. Respuestas, 2016. **21**: p. 103-111.
26. Quintero, V., et al., *Multicapas de vanadio/nitruro de vanadio crecidas por magnetron sputtering R.F*. Revista Colombiana de Física, 2011. **Vol. 43**: p. 707-711.
27. Fateh, N., et al., *The Beneficial Effect of High-Temperature Oxidation on the Tribological Behaviour of V and VN Coatings*. Tribology Letters, 2007. **28**(1): p. 1-7.
28. Gassner, G., et al., *A New Low Friction Concept for High Temperatures: Lubricious Oxide Formation on Sputtered VN Coatings*. Tribology Letters, 2004. **17**(4): p. 751-756.
29. Klünsner, T., et al., *Morphology characterization and friction coefficient determination of sputtered V2O5 films*. Thin Solid Films, 2010: p. 1416-1420.
30. Lugscheider, E., et al., *Deposition of arc TiAlN coatings with pulsed bias*. Surface and Coatings Technology, 1995. **76**: p. 700-705.
31. Hsieh, J., et al., *Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1998. **108**: p. 132-137.
32. Yang, Q., et al., *Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188-189**: p. 168-173.
33. Ma, L.W., et al., *Deformation and fracture of TiN and TiAlN coatings on a steel substrate during nanoindentation*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(11): p. 3518-3526.
34. Quesada, F., A. Mariño, and E. Restrepo, *TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 2925-2929.
35. Barshilia, H.C., K. Yogesh, and K.S. Rajam, *Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering*. Vacuum, 2008. **83**(2): p. 427-434.
36. Chen, J.T., et al., *Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **472**(1-2): p. 91-96.
37. Devia, D.M., et al., *TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage*. Applied Surface Science, 2011. **257**(14): p. 6181-6185.
38. Wang, Q., et al., *Comparison of tribological properties of CrN, TiCN and TiAlN coatings sliding against SiC balls in water*. Applied Surface Science, 2011. **257**(17): p. 7813-7820.
39. Aihua, L., et al., *Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **31**: p. 82-88.
40. Zhou, W., et al., *A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates*. Applied Surface Science, 2014. **313**: p. 10-18.
41. Ait-Djafer, A.Z., et al., *Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2015. **350**: p. 6-9.
42. Elmkhah, H., et al., *Surface characteristics for the Ti Al N coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technique at the different bias voltages*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **688**: p. 820-827.
43. Yang, W., et al., *Structure and properties of PVD TiAlN and TiAlN/CrAlN coated Ti(C, N)-based cermets*. Ceramics International, 2017. **43**(2): p. 1911-1915.

44. Zhang, K., et al., *Study on the adhesion and tribological behavior of PVD TiAlN coatings with a multi-scale textured substrate surface*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018. **72**: p. 292-305.
45. Pfeiler, M., et al., *The influence of bias voltage on structure and mechanical/tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings*. Surface and Coatings Technology, 2007. **202**(4): p. 1050-1054.
46. Zhou, Z., et al., *Oxidation behaviour of nanoscale TiAlN/VN multilayer coatings*. Surface and Coatings Technology, 2004. **177-178**: p. 198-203.
47. Kutschej, K., et al., *Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti–Al–V–N coatings*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(5-6): p. 1731-1737.
48. Pfeiler, M., et al., *The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 502-506.
49. Tillmann, W., S. Momeni, and F. Hoffmann, *A study of mechanical and tribological properties of self-lubricating TiAlVN coatings at elevated temperatures*. Tribology International, 2013. **66**: p. 324-329.
50. Tillmann, W., et al., *Influence of bias voltage on residual stresses and tribological properties of TiAlVN-coatings at elevated temperatures*. Surface and Coatings Technology, 2013. **231**: p. 122-125.
51. Wang, C.-f., S.-f. Ou, and S.-y. Chiou, *Microstructures of TiN, TiAlN and TiAlVN coatings on AISI M2 steel deposited by magnetron reactive sputtering*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014. **24**(8): p. 2559-2565.
52. Pfeiler-Deutschmann, M., et al., *Effect of wavelength modulation of arc evaporated Ti–Al–N/Ti–Al–V–N multilayer coatings on microstructure and mechanical/tribological properties*. Thin Solid Films, 2015. **581**: p. 20-24.
53. Chen, Y.H., et al., *Enhanced thermal stability and fracture toughness of TiAlN coatings by Cr, Nb and V-alloying*. Surface and Coatings Technology, 2018. **342**: p. 85-93.
54. Gálviz-García, B., et al., *Influence of Slight Pressure Variations on the Mechanical and Tribological Properties of Ti/TiAlV/TiAlVN Coatings Produced by Magnetron Sputtering*. Modern Applied Science, 2018. **12**(10).
55. Phuong, D.D., et al., *Microstructure, mechanical and tribological behavior of the TiAlVN coatings*. Acta Metallurgica Slovaca, 2018. **24**(4): p. 266-272.
56. Xu, Y.X., et al., *Thermal stability and oxidation resistance of V-alloyed TiAlN coatings*. Ceramics International, 2018. **44**(2): p. 1705-1710.
57. Abdallah, B., M. Kakhia, and W. Alsadat, *Deposition of TiN and TiAlVN thin films by DC magnetron sputtering*. International Journal of Structural Integrity, 2019. **11**(6): p. 819-831.
58. Mei, H., et al., *Effect of Cu doping on the microstructure and mechanical properties of AlTiVN-Cu nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, 2020. **402**.