

**INFLUENCIA DE LA OXIDACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
Y TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS DE VN
DEPOSITADOS POR MAGNETRÓN SPUTTERING R.F.**

MAYERLIN SALGADO PIAMBA



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2018**

**INFLUENCIA DE LA OXIDACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS
Y TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS DE VN
DEPOSITADOS POR MAGNETRÓN SPUTTERING R.F.**

MAYERLIN SALGADO PIAMBA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniera Física.

Director

DR. CARLOS ALBERTO RINCÓN LÓPEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2018**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director _____

Dr. Carlos Alberto Rincón López

Jurado _____

Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado _____

Dra. Claudia Villaquirán Raigoza

Fecha y lugar de sustentación: Popayán, 13 de Septiembre de 2018

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Álvaro y Nor Nelly y a mis hermanas, Nathalya y Jenniffer por su amor, apoyo, consejos, ánimos y su confianza en mí en todo momento, enseñándome que siempre hay que luchar por los sueños y metas que se desean cumplir.

A mis cuñados, Álvaro y Mauricio, y a mi sobrina, Isabell Sofía, por alentarme, apoyarme y alegrarse conmigo en cada una de las etapas de mi vida.

A Leonardo García, por ser mi colega y compañero, y brindarme su colaboración, paciencia y consejos durante todo este proceso.

A mi director Dr. Carlos Alberto Rincón, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación con él, compartir sus conocimientos y sobre todo por su gran voluntad y compromiso durante este proceso.

Al Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN) del SENA, nodo Cali, en especial al Dr. César Amaya, por su contribución y apoyo en la realización de los recubrimientos duros y en este trabajo de investigación.

A los integrantes del laboratorio Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM) de la Universidad del Cauca, y en especial a su director Dr. Gilberto Bolaños y a mis dos colegas Alfredo Mamian, Néstor Gutiérrez, por su colaboración en el proceso de oxidación de los recubrimientos.

Al laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la Universidad del Valle, por permitirme el uso de sus instalaciones y en especial a su director Dr. Héctor Sánchez y a los jóvenes investigadores MSc. Carolina Ortega y Christian Ortiz, por su colaboración en la realización de las pruebas mecánicas y tribológicas de los recubrimientos.

Al Dr. Julio Caicedo, docente de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle, por su colaboración en la obtención de las imágenes y las concentraciones de los compuestos por microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS)

Al laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del Tecnoparque, SENA, nodo Cali, en especial al Dr. Juan Manuel Carmona, por toda su colaboración en la toma de las imágenes de AFM y de los espectros de espectroscopia Raman.

Al Dr. William Aperador, director del grupo de investigación VOLTA, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, por su contribución y ayuda en la toma de los patrones de difracción (DRX).

RESUMEN

En este trabajo se crecieron recubrimientos duros de nitruro de vanadio (VN), utilizando un Magnetrón Sputtering R.F., los cuales fueron depositados sobre sustratos de silicio (100) y acero AISI 316. Posteriormente los recubrimientos pasaron por un proceso de oxidación dentro de la cámara de Sputtering con presiones Ar/O₂ diferentes, con el fin de obtener fases de óxidos de vanadio que puedan influenciar en las propiedades mecánicas y tribológicas del material.

Por medio de los patrones de difracción y espectroscopia Raman, se observó la fase hexagonal β -V₂N del nitruro de vanadio y la aparición de fases de óxidos de vanadio tales como VO₂, V₂O₅ y V₆O₁₃. Los resultados de rayos X, evidenciaron que estos procesos de oxidación produjeron una amorfización de los recubrimientos. De igual manera, se observó que el proceso de oxidación cambió la morfología de los recubrimientos, obteniéndose variaciones en los tamaños de grano y rugosidades superficiales con respecto al recubrimiento de VN, a medida que las condiciones de oxidación variaron. La topografía de la superficie y la concentración de elementos de los recubrimientos, fueron observadas a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento se vieron influenciadas por la presencia de oxígeno dentro del material; los valores de dureza y módulo de elasticidad, obtenidos se encuentran en los rangos 10.73 a 16.84 GPa y 172.91 a 371.36 GPa respectivamente, valores para el coeficiente de fricción se encuentran aproximadamente entre 0.4 y 0.7 dependiendo de las condiciones de oxidación.

Se logró obtener una sinergia entre la dureza del recubrimiento de VN y los bajos coeficientes de fricción otorgados por los óxidos de vanadio, en la muestra oxidada al 50% de O₂.

Palabras claves: nitruro de vanadio, óxidos de vanadio, recubrimientos duros, oxidación, pulverización catódica.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
Referencias	2
CAPÍTULO I: LOS RECUBRIMIENTOS DUROS Y SUS APLICACIONES INDUSTRIALES	3
1.1. RECUBRIMIENTOS DUROS	3
1.2. TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE RECUBRIMIENTOS DUROS	5
1.2.1. CVD (Deposición química por vapor)	5
1.2.2. PVD (Deposición física por vapor)	6
1.2.2.1. Bombardeo con partículas (Sputtering).....	7
1.3. APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS.....	9
Referencias.....	11
CAPÍTULO II: EL NITRURO DE VANADIO (VN).....	13
2.1. CARACTERÍSTICAS Y GENERALIDADES DE LOS NITRUROS	13
2.2. PROPIEDADES DEL VANADIO, NITRURO DE VANADIO Y ÓXIDOS DE VANADIO.....	14
2.2.1. Propiedades del Vanadio	14
2.2.2. Propiedades de los Óxidos de Vanadio.....	15
2.2.3. Propiedades del Nitruro de Vanadio.....	17
2.3. APLICACIONES	19
2.4. EL NITRURO DE VANADIO ACTUALMENTE	20
Referencias.....	23
CAPÍTULO III: MÉTODOS EXPERIMENTALES	26
3.1. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS DE VN.....	26
3.2. OXIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS.....	29
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL ...	30
3.3.1. Espectroscopia Raman	30
3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	31
3.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	32
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32

3.4.2.	Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	33
3.4.3.	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	34
3.5.	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA Y MECÁNICA	35
3.5.1.	Ensayo de Nanoindentación	35
3.5.2.	Ensayo de Rayado (Scratch).....	36
3.5.3.	Ensayo de desgaste (Tribómetro)	37
	Referencias	39
	CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
4.1.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	41
4.1.1.	Espectroscopia Raman	41
4.1.2.	Difracción de Rayos-X.....	43
4.2.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	46
4.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	46
4.2.2.	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	48
4.3.	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA Y MECÁNICA	53
4.3.1.	Ensayo de Nanoindentación	53
4.3.2.	Ensayo de Rayado (Scratch).....	57
4.3.3.	Ensayo de desgaste (Bola sobre Disco).....	59
	Referencias	63
	CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
	RECOMENDACIONES	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escala de dureza y coeficiente de fricción de los recubrimientos duros más utilizados	5
Figura 2. Esquema del proceso CVD	6
Figura 3. Arreglo típico para bombardeo de partículas.	8
Figura 4. Estructura cristalina VO ₂ a) Fase tipo Rutilo b) Fase tipo monoclinica.....	16
Figura 5. Estructura cristalina del V ₂ O ₅ : a) Fase α b) Fase β.....	16
Figura 6. Estructura cristalina del V ₆ O ₁₃	17
Figura 7. Estructura cristalina del sistema V-N. (a) FCC (b) HCP.....	19
Figura 8. Equipo Magnetron Sputtering R.F. del laboratorio de Recubrimientos duros del Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria – ASTIN, SENA Cali.	26
Figura 9. Probetas pulidas tipo espejo.....	28
Figura 10. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman	30
Figura 11. Espectrómetro Smart Raman DXR™ de Thermo Scientific™ del laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del TecnoParque – Nodo Cali del SENA.....	31
Figura 12. Ilustración esquemática de la emisión de electrones, rayos X y de fotones por la incidencia del haz de electrones en la muestra	32
Figura 13. Microscopio electrónico de barrido <i>Jeol JSM-6490LV</i> de la Universidad del Valle.....	33
Figura 14. Microscopio de fuerza atómica modelo MFP-3D del laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del Tecnoparque Nodo-Cali del SENA.....	34
Figura 15. Esquemático del ensayo de rayado.....	36
Figura 16. Tribómetro C-SEM Pin-on-Disk del laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI), Univalle.	38
Figura 17. Espectros Raman del VN y de los recubrimientos de VN oxidados a diferentes presiones de oxígeno.....	41
Figura 18. Difractograma de VN de la literatura, después del ensayo de tribología a diferentes temperaturas	43
Figura 19. Difractograma de VN.....	44
Figura 20. Difractogramas de VN y VN Ar _{80%} -O ₂ -20%.....	44
Figura 21. Difractogramas de VN, VN Ar _{80%} -O ₂ -20% y VN Ar _{50%} -O ₂ -50%	45
Figura 22. Difractogramas de los recubrimientos de VN y VN oxidados a diferentes presiones de oxígeno	45
Figura 23. Imágenes de las superficies tomadas por SEM a aumentos X100 y X500.	47
Figura 24. Concentraciones de compuestos presentes en las diferentes muestras.....	48
Figura 25. AFM 5 μm – Tomada en el modo altura	49
Figura 26. AFM 5 μm – Tomada en el modo altura	50
Figura 27. AFM 5 μm – Imágenes de la simulaciones tridimensionales de las áreas escaneadas.....	51

Figura 28. Curva de comportamiento del tamaño de grano y la rugosidad para cada muestra	52
Figura 29. Imágenes AFM para una ventana de $2\mu\text{m}$	53
Figura 30. Curvas de nanoindentación de las diferentes muestras en estudio	54
Figura 31. Comportamiento de cada una de las muestras con respecto a la dureza y el módulo de elasticidad.....	55
Figura 32. Gráfica del comportamiento de la dureza con respecto al tamaño de grano para las distintas muestras.....	56
Figura 33. Comportamiento de la resistencia al desgaste y resistencia a la deformación plástica para las distintas muestras.....	57
Figura 34. Comportamiento de las muestras de V y V/VN en la prueba de rayado.....	58
Figura 35. Imagen óptica de huella de rayado del V y V/VN.....	59
Figura 36. Coeficiente de fricción en función del desplazamiento para las diferentes muestras	60
Figura 37. Valores del coeficiente de fricción en estado estable para las distintas muestras	62
Figura 38. Gráfica del coeficiente de fricción frente a la resistencia al desgaste y a la deformación plástica para las diferentes muestras	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de procesos por deposición física de vapor (PVD)	7
Tabla 2. Propiedades físicas del Vanadio.....	14
Tabla 3. Propiedades físicas del Nitruro de Vanadio	19
Tabla 4. Parámetros de crecimiento utilizados para las monocapas de VN.....	21
Tabla 5. Temperaturas máximas de corte en (°C)	22
Tabla 6. Condiciones de crecimiento del VN por PLD	22
Tabla 7. Características y propiedades generales del Silicio	27
Tabla 8. Composición química porcentual del AISI 316 según Norma AISI.....	27
Tabla 9. Características AISI 316.....	28
Tabla 10. Condiciones de oxidación.....	29
Tabla 11. Condiciones de medición AFM	35
Tabla 12. Condiciones para el ensayo de Nanoindentación.	36
Tabla 13. Condiciones prueba de desgaste bola sobre disco.....	38
Tabla 14. Cálculo de áreas bajo la curva de los picos de los espectros Raman	42
Tabla 15. Valores de resistencia al desgaste y resistencia a la deformación.....	57

INTRODUCCIÓN

El nitruro de vanadio en forma de películas delgadas es un recubrimiento duro sólido que se ha enfocado en aplicaciones de protección y lubricación a alta temperatura durante décadas, lo que ha mejorado las propiedades mecánicas y tribológicas (dureza, módulo de elasticidad, coeficiente de fricción, etc.) de películas comunes. Además se han formado en la superficie de éstos recubrimientos, óxidos lúbricos de vanadio en la pista de desgaste durante el proceso de fricción a temperaturas elevadas (por causa de su contacto con el medio ambiente), a menudo denominadas fases Magnéli que muestran planos cristalográficos de corte fácil con fuerza de enlace reducida, que podrían desempeñar un papel de lubricación en la fricción a alta temperatura ^[1].

En la industria mundial, algunos procesos de mecanizado requieren altas velocidades y profundidad de corte elevadas, ocasionando desgaste adhesivo superficial de la herramienta por las temperaturas alcanzadas durante la fricción, reduciendo la vida útil de la pieza, lo cual ocasiona el decremento de la calidad de la pieza y la capacidad de producción, por esta razón, es necesaria la búsqueda de nuevos materiales que puedan mejorar las propiedades superficiales de las herramientas, con el fin de aumentar su vida útil y reducir costos para la industria.

Existen muchas técnicas para obtener estos tipos de recubrimientos como: Deposición asistida por haz de iones (IBAD), deposición física de vapor mediante haz de electrones (EBPVD), deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) entre otras; dentro de las más utilizadas se encuentra la técnica de pulverización catódica por Magnetron Sputtering R.F. que consiste en un proceso de bombardeo iónico que consigue la deposición en fase vapor sobre un sustrato. En esta técnica, los iones formados en el plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico ^[2].

En este trabajo se evaluó la influencia del oxígeno en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de nitruro de vanadio (VN) depositadas sobre acero inoxidable AISI 316 y silicio por magnetron Sputtering R.F. con el fin de obtener una sinergia entre las propiedades de alta dureza del nitruro de vanadio y los bajos coeficientes de fricción de los óxidos de vanadio que pueda ser útil en trabajos arduos en la industria y como un posible material para implantes de cadera gracias a la lubricación sólida que puede presentar debido a la existencia de dichas fases lúbricas de óxido de vanadio.

El objetivo principal de la investigación fue identificar el efecto de la oxidación en el comportamiento de las propiedades tribológicas y mecánicas de los recubrimientos duros de VN crecidos por Magnetron Sputtering R.F.

Para lograrlo, el primer paso fue hacer un estudio teórico sobre los recubrimientos duros y sus aplicaciones, información que se detalla en el capítulo I.

Ya que la investigación se enfocó en el proceso de oxidación del nitruro de vanadio, el capítulo II contiene la información relevante sobre este material.

En el capítulo III se consigna la información experimental en la que se basa la obtención de los recubrimientos, el proceso de oxidación, las caracterizaciones estructurales y morfológicas y las técnicas de caracterización mecánicas y tribológicas.

Los resultados con su respectivo análisis se encuentran en el capítulo IV.

Finalmente se reportan las conclusiones obtenidas a lo largo de la investigación y las recomendaciones.

Referencias

- [1] H. Guo, Bo Li, J. Wang, W. Chen, Z. Zhang, W. Wang, J. Jia. Microstructures, mechanical and tribological properties of VN films deposited by PLD technique, RSD Advances 40 (2016) 33403-33408.
- [2] A. Ruden. Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizados por Magnetron Sputtering Reactivo DC. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2011.

CAPÍTULO I: LOS RECUBRIMIENTOS DUROS Y SUS APLICACIONES INDUSTRIALES

En este capítulo se expone una revisión del tema de los recubrimientos duros a partir de su definición. Se describen las técnicas más comunes de deposición, partiendo del fenómeno físico implicado en cada una de las etapas realizadas por los distintos equipos utilizados en ellas. Posteriormente se muestra el impacto que tienen los recubrimientos duros en diferentes aplicaciones, desde el uso de un recubrimiento decorativo en partes de un automóvil, hasta la mejora de las propiedades tribológicas que influyen en la ampliación de la vida útil de la herramienta utilizada, así como de su mejora en propiedades tales como resistencia al desgaste, corrosión, dureza, etc.

1.1. RECUBRIMIENTOS DUROS

Se entiende por recubrimientos duros aquellas películas delgadas con las que se recubren las superficies de muchas piezas de uso técnico con la finalidad de proporcionarles mejores propiedades. Presentan espesores pequeños, desde algunos nanómetros hasta unas cuantas micras ^[1]. Los recubrimientos duros surgieron a partir de la demanda de materiales más resistentes y de mejores propiedades para aplicaciones en procesos industriales en condiciones de desgaste, ambientes corrosivos y expuestos a altas temperaturas ^[2], a los cuales se les mejora su eficiencia y rendimiento desde la modificación de las propiedades superficiales del material base (tales como mayor dureza, bajos coeficientes de fricción, mayor resistencia al desgaste, etc.) y el entendimiento de los mecanismos que se generan en el maquinado de las piezas, ya que de éstos se derivan la mayoría de las fallas ^[1].

Dado lo anterior resulta imprescindible caracterizar mecánica y tribológicamente los recubrimientos con el fin de mejorar sus propiedades y consecuentemente su desempeño en su funcionamiento. Para optimizar determinadas propiedades, es necesario diseñar adecuadamente el proceso de depósito, seleccionando algunos parámetros ^[1].

Los progresos en la ciencia de materiales y en las tecnologías de vacío han permitido el desarrollo de procesos avanzados de recubrimientos en forma de película delgada, dando resultados con las siguientes características:

- Capas finas o muy finas de espesor perfectamente controlado ^[3].

- Amplio espectro en la composición de los recubrimientos, desde metales y aleaciones, hasta cerámicos [3].
- Optimización de las propiedades deseadas (adherencia, dureza, estabilidad química, parámetros ópticos, eléctricos y magnéticos) [3].

Estas características están directamente relacionadas con la microestructura y la morfología que compone la película. Las condiciones de crecimiento de una capa generalmente impiden que se alcance una situación de equilibrio en los átomos que alcanzan la superficie durante la etapa de formación. Esto es debido, a que el proceso de condensación de los átomos, normalmente se realiza en condiciones de supersaturación, lo cual implica que los átomos se acomodan en la superficie antes de alcanzar las posiciones de mínima energía. Resultan así, en un gran número de casos, compuestos cuya composición y estructura de enlace es metaestable y por lo tanto, muy diferente a lo que se obtiene por los métodos ordinarios de síntesis del material en bloque [3].

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo para el mejoramiento en la producción y caracterización de recubrimientos duros, buscando que estos posean excelentes propiedades físicas (mecánicas y tribológicas) y químicas. Los materiales más utilizados se enmarcan dentro de los carburos, nitruros y boruros, en combinación con metales de transición, porque comúnmente forman uniones de tipo covalente, que poseen alta energía de enlace.

Algunos materiales tales como: carburo de tungsteno (WC), carburo de titanio (TiC), nitruro de boro (BN), nitruro de titanio (TiN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de circonio (ZrN), nitruro de cromo (CrN), nitruro de titanio aluminio (TiAlN), carburo de boro (B₄C), carbono amorfo duro tipo diamante (Diamond Like Carbon -DLC), son materiales que combinan elevada dureza, bajo coeficiente de fricción y alta estabilidad química, y como consecuencia, pueden ser aplicados en forma de películas delgadas, permitiendo una fuerte reducción del desgaste en piezas de usos industriales. En la Figura 1 se muestra algunos de los materiales más importantes usados como recubrimientos duros y superduros, resaltando su dureza y coeficiente de fricción [3].

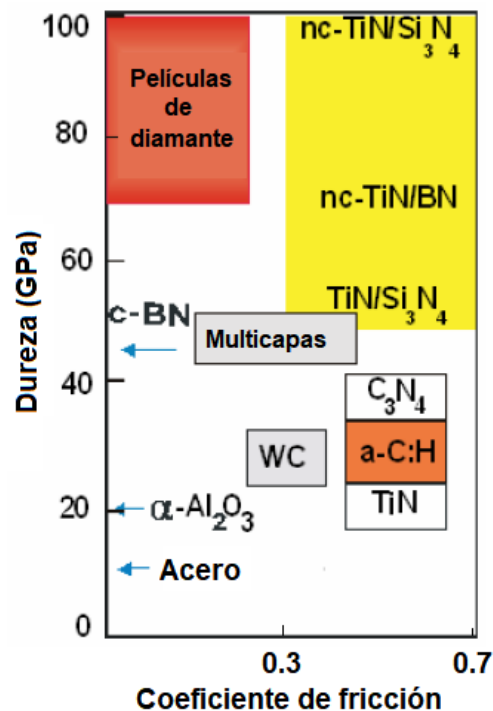


Figura 1. Escala de dureza y coeficiente de fricción de los recubrimientos duros más utilizados [3].

1.2. TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE RECUBRIMIENTOS DUROS

Para la obtención de los recubrimientos existen varios tipos de técnicas de crecimiento, entre las más comunes se encuentran: deposición física por vapor (PVD) y deposición química por vapor (CVD); cada una de ellas involucra múltiples procesos que permiten el crecimiento del material sobre un sustrato.

1.2.1. CVD (Deposición química por vapor)

La deposición química de vapor implica la interacción entre una mezcla de gases y la superficie de un sustrato calentado, lo que provoca la descomposición química de algunas de las partes del gas y la formación de una película sólida en el sustrato. Las reacciones ocurren en una cámara de reacción sellada. El producto de la reacción (ya sea un metal o un compuesto) forma un núcleo y crece en la superficie del sustrato para formar el recubrimiento. La mayoría de las reacciones de CVD requieren calor. Sin embargo, dependiendo de los productos químicos implicados, las reacciones pueden ser provocadas por otras fuentes de energía, tales como la luz ultravioleta o un plasma [4].

Por lo general, los recubrimientos depositados son más gruesos que los obtenidos utilizando PVD. Un ciclo común de CVD es largo, y consiste en (a) tres horas de calentamiento; (b) cuatro horas de recubrimiento, y (c) seis a ocho horas de enfriamiento a temperatura ambiente. El espesor del recubrimiento depende de las velocidades de flujo de los gases empleados, el tiempo y la temperatura [5].

Las reacciones de CVD se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas según que la reacción se produzca en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir. Las reacciones homogéneas dan lugar a la formación de partículas de diámetro muy pequeño (decenas o centenas de nanómetros) que se depositan por gravedad sobre el sustrato y otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida. Las reacciones heterogéneas son las que dan lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor, como se puede ver en la Figura 2 [6].

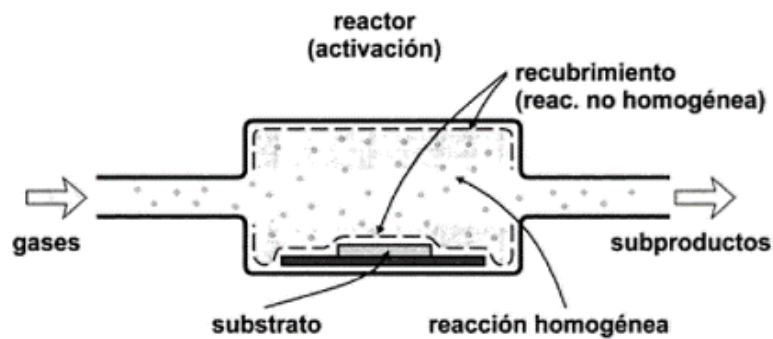


Figura 2. Esquema del proceso CVD [6].

1.2.2. PVD (Deposición física por vapor)

Se refiere a una familia de procesos de recubrimiento termofísico, en los cuales se convierte un material a su fase vapor en una cámara de vacío y se condensa sobre una superficie de sustrato como una película delgada. La PVD se usa en el recubrimiento de una amplia variedad de materiales: metales, aleaciones, cerámica, compuestos inorgánicos e incluso ciertos polímeros. Los sustratos posibles incluyen metales, vidrio y plástico [4].

Todos los procesos de deposición física de vapor consisten en los siguientes pasos:

1. Síntesis del vapor del recubrimiento [4].
2. Transporte del vapor al sustrato [4].
3. Condensación de los vapores sobre la superficie del sustrato [4].

Por lo general, la secuencia anterior se realiza dentro de una cámara de vacío, por esta razón se debe evacuar la cámara antes del proceso de deposición física de vapor real. Se requiere realizar el vacío de la cámara al nivel de 10^{-3} a 10^{-8} Pa [4].

Existen varios procesos de PVD que pueden ser agrupados en tres tipos principales, en la Tabla 1 se presenta un resumen de cada uno de ellos.

Tabla 1. Resumen de procesos por deposición física de vapor (PVD)

Proceso de PVD	Características y materiales de recubrimiento
Evaporación al vacío	Características: El equipo tiene un costo relativamente bajo y es sencillo: el crecimiento de compuesto es difícil; la adhesión del recubrimiento no es tan buena. Materiales: Ag, Al, Au, Cr, Cu, Mo, W.
Bombardeo con partículas	Características: Mejor descarga de energía y adhesión del recubrimiento que la evaporación al vacío; pueden recubrirse compuestos, velocidades de crecimiento más lentas y un control del proceso más difícil que la evaporación al vacío. Materiales: Al ₂ O ₃ , Au, Cr, Mo, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , TiC, TiN.
Chapeado iónico	Características: Mejor cobertura y adhesión del recubrimiento entre los procesos de PVD, control de proceso más complejo, velocidades de crecimiento más altas que el bombardeo con partículas. Materiales: Ag, Au, Cr, Mo, Si ₃ N ₄ , TiC, TiN.

Fuente [4].

En esta investigación se utilizó el proceso PVD bombardeo con partículas más conocido como Sputtering.

1.2.2.1. Bombardeo con partículas (Sputtering)

Si la superficie de un sólido se bombardea mediante partículas atómicas de energía suficientemente alta, los átomos individuales de la superficie pueden adquirir suficiente energía debido a la colisión, de modo que se proyecten de la superficie mediante transferencia de cantidad de movimiento. Éste es el proceso

conocido como bombardeo con partículas, o sputtering por su nombre en inglés [4].

La forma más conveniente de emplear partículas de alta energía es con un gas ionizado, como el argón, energizado mediante un campo eléctrico para formar un plasma. Como un proceso de PVD, el bombardeo con partículas involucra el bombardeo de material de recubrimiento catódico con los iones de Argón, (Ar^+), lo que provoca que los átomos de la superficie escapen y se depositen en un sustrato, formando una película delgada sobre la superficie. El sustrato debe colocarse cerca del cátodo y, por lo general, se calienta para mejorar la unión de los átomos del recubrimiento. En la Figura 3 se muestra un arreglo típico [4].

El bombardeo con partículas puede aplicarse casi a cualquier material, elementos metálicos y no metálicos, aleaciones, cerámicas y polímeros. Las películas de aleaciones y compuestos pueden bombardearse con partículas sin cambiar sus composiciones químicas [4].

En el sputtering reactivo, el gas inerte se reemplaza con gas reactivo (como oxígeno) en cuyo caso los átomos se oxidan y los óxidos se depositan. Los carburos y nitruros también se depositan mediante chisporroteo reactivo. Es posible depositar así mismo recubrimientos muy delgados de polímeros sobre los sustratos metálicos y poliméricos con un gas reactivo, provocando polimerización del plasma. El sputtering de radiofrecuencia (RF) se utiliza para materiales no conductivos, como aisladores eléctricos y dispositivos semiconductores [5].

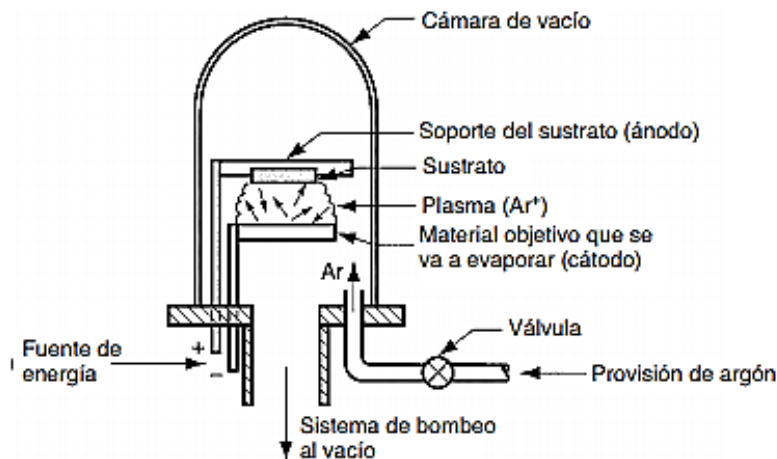


Figura 3. Arreglo típico para bombardeo de partículas [4].

1.3. APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

El uso de superficies recubiertas para controlar la tribología en una variedad de aplicaciones es de especial interés debido a los enormes efectos negativos de la fricción y el desgaste en la superficie de los materiales. El aceite como lubricante fue la primera solución importante para el control de fricción y desgaste, pero existe una tendencia a limitar su uso debido a la contaminación y el costo. En la actualidad, los recubrimientos superficiales ofrecen una segunda solución importante para el control de la fricción y el desgaste [7].

Pueden encontrarse ejemplos de aplicaciones industriales exitosas de recubrimientos delgados, duros o blandos, en componentes de ingeniería, herramientas para cortar, equipos electrónicos, bienes de consumo e instrumentos especiales. Ejemplos de productos tribológicos recubiertos en producción en masa son hojas de afeitar recubiertas con PVD, cabezales de lectura de almacenamiento magnético, insertos de herramientas, taladros, rodamientos, inyectores de combustible diésel, anillos de pistón, moldes de discos CD / DVD, cuchillos y lentes ópticas [7].

En componentes de ingeniería tales como cojinetes de deslizamiento, rodamientos, engranajes, sellos, levas y empujadores, pistones, cilindros, válvulas, inyectores, émbolos, rotores, bombas y transmisiones, se utilizan recubrimientos duros y blandos para reducir el desgaste, aumentar la vida útil de los componentes y reducir la fricción. Los sectores industriales en los que se utilizan tales mejoras incluyen las industrias automotriz, aeronáutica y de otros transportes, la electrónica, las industrias de fabricación de bienes de consumo y metales, así como las industrias química, alimenticia, farmacéutica, médica y de embalaje [7].

En los componentes expuestos a la erosión de partículas (como las palas de la turbina y los componentes del compresor) o al rayado (como las lentes ópticas), se usan recubrimientos duros para proteger contra el desgaste. En los instrumentos donde el desgaste de un componente crítico (como una junta o deslizador), influye en la precisión o la funcionalidad, tanto los recubrimientos duros como blandos se utilizan para prolongar la vida útil y conservar la precisión. Este tipo de aplicaciones se encuentran, por ejemplo, en computadoras e instrumentos aeroespaciales [7].

Una área nueva y de rápido crecimiento para aplicaciones de recubrimiento son los componentes biomédicos, donde las características mejoradas no corrosivas,

no tóxicas y bio-compatibles se combinan con alta resistencia mecánica y resistencia a la fractura ^[7] son detallados a continuación:

- *Recubrimiento decorativo / funcional*

La reducción de peso es un elemento de alta prioridad para aumentar el rendimiento de la gasolina en los automóviles. Por lo tanto, los artículos metálicos pesados, como las parrillas, se reemplazan por plástico liviano y se recubren con cromo por pulverización para dar la apariencia a la que el consumidor está acostumbrado ^[8].

Otra aplicación extensa son las películas de polímero recubiertas de aluminio para aislamiento térmico, aplicaciones decorativas y de embalaje ^[8].

Una aplicación de rápido crecimiento es el uso de un revestimiento dorado de nitruro de titanio resistente al desgaste en bisel de reloj, bandas de reloj y artículos similares. Una nueva aplicación son las películas de carbón negro resistentes al desgaste ^[8].

- *Corrosión de alta temperatura*

Las palas y paletas utilizadas en el extremo de la turbina de un motor de turbina de gas están sometidas a altas tensiones en un entorno altamente corrosivo de oxígeno, sulfuro y gases que contienen cloro. Un material único o monolítico, como una aleación de alta temperatura, es incapaz de proporcionar ambas funciones. La solución es diseñar la aleación mayor por sus propiedades mecánicas y proporcionar la resistencia a la corrosión por medio de un recubrimiento superpuesto de una aleación M-Cr-Al-Y donde M representa Ni, Co, Fe o Ni + Co. El recubrimiento es depositado en producción por evaporación de haz de electrones y en el laboratorio por bombardeo iónico o plasma. Con el futuro uso potencial de combustibles sintéticos, se deberá realizar una investigación considerable para modificar tales composiciones de recubrimiento para los diferentes ambientes corrosivos, así como también contra la erosión del material particular en esos combustibles ^[8].

- *Corrosión ambiental*

Los recubrimientos de aluminio con iones de espesor grueso se utilizan en diversas piezas de aviones y naves espaciales, así como en sujetadores: (a) para reemplazar recubrimientos de cadmio galvánico que sensibilizan las piezas de alta resistencia a la fragilización por hidrógeno o (b) para evitar la corrosión galvánica que ocurriría cuando el titanio o las piezas de acero tienen contacto con el aluminio o (c) para proporcionar una buena soldabilidad ^[8].

- *Fricción y desgaste*

Los recubrimientos lubricantes de película seca de materiales tales como oro, MoS₂, WSe₂ y otros materiales laminares se depositan en cojinetes y otras piezas deslizantes, mediante pulverización catódica o iónica para reducir el desgaste. Dichos lubricantes son especialmente importantes para las piezas críticas utilizadas en aplicaciones de larga duración, ya que los lubricantes orgánicos convencionales son altamente susceptibles a la degradación irreversible y a la fluencia durante un largo tiempo [8].

- *Herramientas de corte*

Las herramientas de corte están hechas de acero de alta velocidad o carburos cementados. Están sujetos a degradación por desgaste abrasivo y por desgaste adhesivo. En este último modo, las altas temperaturas y fuerzas en la punta de la herramienta, promueven la formación de micro-gránulos entre la viruta de acero de la pieza de trabajo y el acero en la herramienta de acero de alta velocidad o la fase de aglutinante de cobalto en el carburo cementado. Una falla posterior rompería la micro-soldadura y causaría la formación de cráteres y el desgaste de la superficie de la herramienta. Una capa delgada de un compuesto refractario como TiC, TiN, Al₂O₃ evitaría la formación de micro-gránulos mediante la introducción de una barrera de difusión. Son posibles mejoras en la vida útil de la herramienta por factores de 300 a 800%, así como reducciones en las fuerzas de corte [8].

- *Usos biomédicos*

Las piezas para implantes, como las válvulas cardíacas, están hechas de carbono pirolítico mediante técnicas de CVD. Las partes metálicas se recubren con carbono por ionización para obtener compatibilidad biológica [10].

Referencias

[1] Gomez B., Maryory A. Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros. Tesis de doctorado. Barcelona, España. Universitat de Barcelona, 2005.

[2] González H, Andrés G. Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno. Tesis de Maestría. Medellín, Colombia. Universidad de Antioquia, 2008.

- [3] Urrutia P., Jhon A. Fabricación y caracterización de películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) crecidas por Magnetron Sputtering RF para su aplicación como recubrimientos duros. Tesis de Pregrado. Popayán, Colombia. Universidad de Cauca, 2008.
- [4] Groover, Mikell P. Fundamentos de manufactura moderna: Materiales, procesos y sistemas. Mc Graw Hill, Tercera edición, 2007.
- [5] Albella, José M. Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. VV.AA, Primera edición, 2003.
- [6] Vásquez V., Alfonso J. & De Damborenea G., Juan J. Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. CSIC – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Primera edición, 2000.
- [7] Holmberg, Kenneth & Matthews, Allan. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Elsevier, Segunda edición. 2009.
- [8] Bunshah, Rointan F. Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, Technology and Applications. Noyes Publications, Segunda edición. 1994.

CAPÍTULO II: EL NITRURO DE VANADIO (VN)

En este capítulo se describirá las características y generalidades de los nitruros, también se dará información acerca de las principales características del vanadio, de los óxidos de vanadio y del nitruro de vanadio, adicionalmente para el compuesto de estudio se muestran las posibles fases en las que se presenta este material, se describen algunas de sus aplicaciones, tanto en el sector industrial como investigativo y finalmente se expone lo que se tiene en el ámbito investigativo acerca del VN a nivel nacional e internacional.

2.1. CARACTERÍSTICAS Y GENERALIDADES DE LOS NITRUROS

En el campo de los recubrimientos duros, los nitruros de metales de transición son compuestos de gran interés, debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, como el alto punto de fusión, la conductividad, la buena estabilidad química además de ser considerados como materiales duros. Debido a estas propiedades, los nitruros de metales de transición poseen una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, como recubrimientos duros resistentes al desgaste y a la corrosión, superconductores y en componentes microelectrónicos ^[1].

El nitrógeno, el componente principal en la formación de los nitruros, es uno de los elementos más versátiles en la naturaleza, puede formar compuestos con la mayoría de elementos, sin embargo, un material se considera como nitruro cuando el nitrógeno forma un compuesto con otro elemento de igual o menor electronegatividad ^[2].

Existen características generales que definen la naturaleza de los nitruros, la diferencia de electronegatividad de los elementos tiene un papel importante en la estructura y la formación de enlaces. Pueden ser iónicos (nitruros tipo sal), covalentes (nitruros covalentes) y una combinación de enlaces metálicos y covalentes (nitruros intersticiales) ^[2].

También la formación de nitruros se ve influenciada por el tamaño de los elementos que lo constituyen. Sólo los metales de transición de los grupos IV, V y VI poseen una red suficientemente grande para que los átomos de nitrógeno se ajusten y formen compuestos intersticiales estables ^[2].

2.2. PROPIEDADES DEL VANADIO, NITRURO DE VANADIO Y ÓXIDOS DE VANADIO

2.2.1. Propiedades del Vanadio

El vanadio es un elemento del grupo transicional V, se encuentran en el sol, agua, aire, plantas y animales. Es el veintiún elemento más abundante en la corteza terrestre, su contenido promedio es de 0.014%. En el agua es mucho menos abundante pero se encuentra en organismos marinos, donde la concentración de vanadio tiene niveles mayores a 1g por kg de peso [3].

Este elemento no se encuentra en estado puro. Pequeñas cantidades de vanadio pueden encontrarse en rocas de fosfatos y en algunos minerales de hierro. La mayoría es recuperado de dos minerales: vanadinita, compuesto de plomo y cloro, más algo de óxido de vanadio, y carnotita, un mineral que contiene uranio, potasio, y un óxido de vanadio. Debido a sus cuatro estados de oxidación y su habilidad de actuar como un metal y un no metal, el vanadio se combina químicamente con más de 55 diferentes elementos [4].

Este metal tiene un aspecto plateado con un brillo gris azulado. Se ha descrito como muy duro y quebradizo. Tiene una densidad de 5.6 y funde a 1900 °C, no se oxida al aire ambiental, ni le ataca el agua fría. Calentado en atmósferas de oxígeno, origina, sucesivamente, una serie de óxidos de distintos colores: primero forma V_2O o VO, pardos; luego V_2O_3 , negro; continuando por V_2O_4 , azul y terminando en V_2O_5 , rojizo. Puede haber diferentes mezclas de dichos óxidos, con coloraciones distintas a las descritas [5].

A continuación se podrán ver las propiedades físicas de este elemento:

Tabla 2. Propiedades físicas del Vanadio [2].

Masa atómica	50.9425 uma
Punto de fusión	1900 °C
Punto de ebullición	3450 °C
Densidad	6110 kg/m ³
Potencial normal de reducción	-0.24 V VO ²⁺ V solución ácida
Conductividad térmica	30.70 J/m s °C
Conductividad eléctrica	39.4 (mΩ.cm) ⁻¹
Calor específico	501.60 J/kg K
Calor de fusión	17.6 kJ/mol
Calor de vaporización	459.0 kJ/mol
Calor de atomización	514.0 kJ/mol de átomos

Estados de oxidación	-1, +1, +2, +3, +4, +5
1ª Energía de ionización	650.3 kJ/mol
2ª Energía de ionización	1413.5 kJ/mol
3ª Energía de ionización	2828 kJ/mol
Afinidad electrónica	50.7 kJ/mol
Radio atómico	1.34 Å
Radio covalente	1.22 Å
Radio iónico	V ⁺² = 0.86 Å V ⁺³ = 0.74 Å V ⁺⁵ = 0.59 Å
Volumen atómico	8.78 cm ³ /mol
Polarizabilidad	12.4 Å
Electronegatividad (Pauling)	1.63
Reactividad	
Con aire:	Suave; con calor → V ₂ O ₅ ; VN
Con H ₂ O	No reacciona

2.2.2. Propiedades de los Óxidos de Vanadio

El fenómeno de oxidación se da al ceder electrones desde el elemento que se oxida hacia al elemento oxidante, esto ocurre cuando un átomo inestable pierde un electrón, lo que permite que el átomo forme un compuesto nuevo con otro elemento [6].

La oxidación en los metales y sus aleaciones por reacción química directa del oxígeno, se debe a la formación de óxidos estables. En algunos metales, el recubrimiento del óxido es tenaz y proporciona protección ante un ataque adicional del ambiente. En otros, el recubrimiento tiende a agrietarse y no los protege [7].

Normalmente las reacciones de formación de óxidos están termodinámicamente favorecidas, por ello se hace necesario propiciar la oxidación en un medio cálido y también seco para evitar la corrosión del material.

Como se dijo anteriormente, el vanadio reacciona fácilmente calentado en atmósferas de oxígeno, debido al carácter mixto del ion vanadio que da lugar a un número extenso de fases y compuestos posibles, formando una serie de óxidos con distintas estequiometrias, conocidos como fases Magnéli (V_nO_{2n-1}), las cuales son unos tipos de materiales óxidos lubricos con planos cristalográficos cortantes tipo grafito, con planos cristalográficos unidos por enlaces de Van der Waals, en donde se produce un efecto de cizallamiento debido a la reducción de

la fuerza de enlace, exhibiendo una buena estabilidad térmica e influenciando significativamente en las propiedades tribológicas [8,9].

Los óxidos que más se han investigado son VO_2 , V_2O_5 y V_6O_{13} , cada uno con aplicaciones diferentes. Para el caso del VO_2 es ampliamente utilizado como posible componente para ventanas inteligentes, debido a sus propiedades particulares de tipo óptico y eléctrico cerca de la región de transición metal-aislante [10]; el V_2O_5 es usado como catalizador en la síntesis orgánica y el V_6O_{13} ha despertado gran interés tecnológico, ya que sus propiedades lo mantienen como un potencial candidato a material de cátodo en baterías de iones de litio [11].

A continuación se muestran las estructuras cristalinas para los óxidos VO_2 , V_2O_5 y V_6O_{13} .

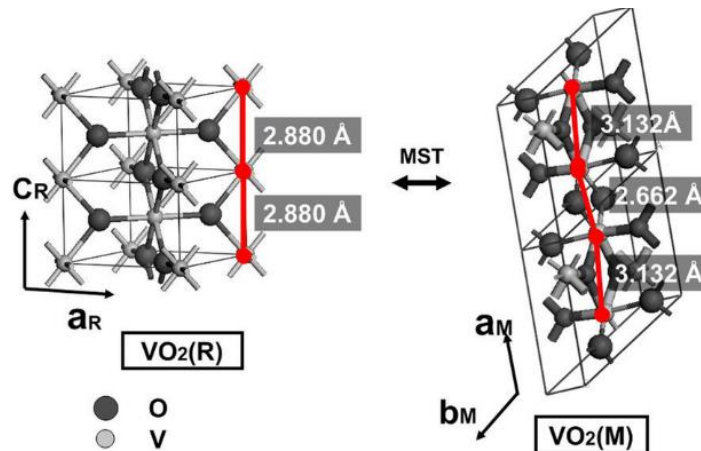


Figura 4. Estructura cristalina VO_2 a) Fase tipo Rutilo b) Fase tipo monoclinica [12].

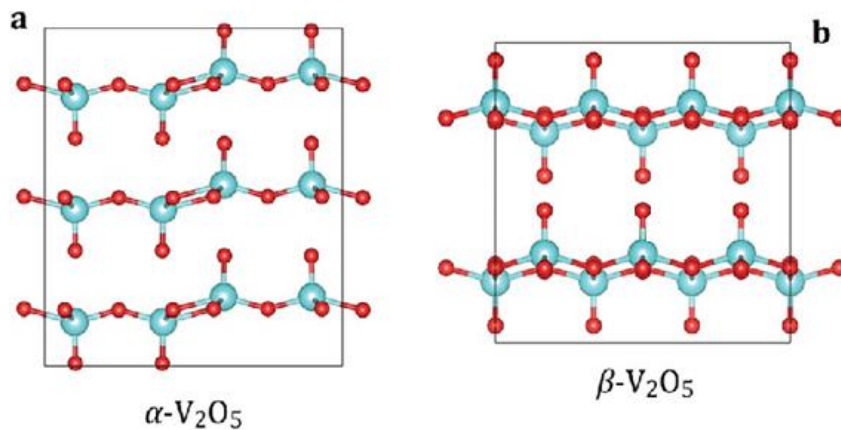


Figura 5. Estructura cristalina del V_2O_5 : a) Fase α b) Fase β [13].

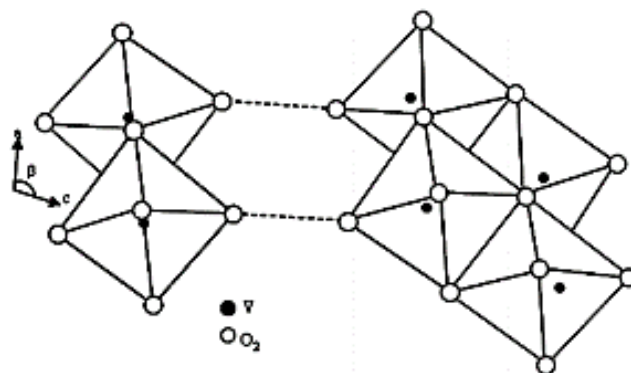


Figura 6. Estructura cristalina del V_6O_{13} [13].

2.2.3. Propiedades del Nitruro de Vanadio

El nitruro de vanadio es un compuesto binario formado a partir del nitrógeno y el vanadio. Es uno de los nitruros de metales de transición más comunes, por lo general en este tipo de compuestos, los átomos de nitrógeno ocupan los intersticios octaédricos en los retículos del metal, en un empaquetamiento compacto. Este compuesto forma uno de los enlaces dobles más estables, siendo el molibdeno el elemento mejor dotado para la formación de éstos enlaces [14,15]. Su aparición fue parte del resultado de múltiples experimentaciones a lo largo de la historia, en la búsqueda de mejorar las propiedades superficiales de los materiales utilizados en tareas arduas como el corte, el maquinado pesado, entre otras.

Desde tiempos inmemoriales las técnicas de endurecimiento superficial se han practicado; los herreros antiguos empleaban el carbono y el nitrógeno para endurecer la superficie de sus aceros. Al carbono lo tomaban de la leña y lo metían al acero al rojo vivo por contacto, y la introducción del nitrógeno se realizaba por contacto con la orina de animales, o la sangre de los esclavos en el acero candente. Después de la segunda mitad del siglo XX, la metalurgia recurrió a la física de los plasmas para lograr el endurecimiento termoquímico de las superficies de los acero, mediante cámaras de plasma se podía obtener una nitruración iónica de éstos [16].

A partir de ello, los metales de transición jugaron un papel significativo ya que al ser expuestos a procesos de nitruración, sus propiedades tribológicas y/o mecánicas tales como dureza, desgaste, módulo de elasticidad, deformación plástica, coeficiente de fricción, tuvieron cambios favorables para su uso en variadas tareas.

Como se ha explicado en el capítulo anterior, existen múltiples maneras para la obtención de películas delgadas y en cada uno de estos casos se evidencia que las condiciones en las cuáles se realizan, influyen directamente en las propiedades del material, y también en otros factores como: la estequiometría, la estructura cristalográfica, entre otras, que también afectan ya sea de manera positiva o negativa en las características del compuesto.

En investigaciones anteriores, la estructura cristalográfica de películas de VN formadas por magnetrón, usando un target compuesto, se ve influenciada fuertemente por el parámetro de flujo de argón (Ar). Otros parámetros que influyeron en su cristalografía fue la presión de trabajo, la potencia RF, deficiencia de nitrógeno, los cuales propiciaban la formación de composiciones amorfas o estequiométricas dependiendo del caso ^[17].

Los parámetros de crecimiento y de fabricación de las películas son de gran importancia en la obtención de un material de alta calidad, que satisfaga las necesidades requeridas, por ello diferentes trabajos de investigación se han dedicado a estudiar la influencia de los parámetros como:

- ✓ El flujo de N_2 ^[18], donde al aumentarse el flujo de nitrógeno se evidenció un cambio en las propiedades tribológicas y mecánicas del material.
- ✓ El voltaje de polarización del sustrato, que logró una reducción del tamaño del cristalito y grano ^[19]
- ✓ La presión parcial de N_2 ^[20], que influyó en obtener recubrimientos más densos, con mayor dureza y más tensión residual.

En particular las propiedades físicas de las películas delgadas de VN, son explicadas usando su estructura electrónica y los mecanismos fundamentales de enlace en su estequiometría. Según la estructura de bandas calculadas por L. Soriano et al. ^[21], el VN muestra unos enlaces que son principalmente covalentes; este carácter del enlace ayuda a explicar la alta dureza de este compuesto. Además, el cálculo de la estructura de bandas muestra que el nivel de Fermi queda al interior de la banda 3d del metal de transición. Esta banda parcialmente llena, genera la conductividad metálica observada en este nitruro. La alta estabilidad de este compuesto es consecuencia que los estados 3d del metal de transición llenan los estados de enlace 2p del nitrógeno ^[18].

El nitruro de vanadio presenta dos fases las cuales son: La cúbica FCC (VN) que presenta una estructura cristalina tipo NaCl, con un parámetro de red de 0.4126 nm; y la hexagonal HCP (V_2N) que presenta como parámetros de red: $a = 0.2835$ nm y $c = 0.4541$ nm ^[22].

La estructura cristalina de las dos fases del compuesto VN se observa en la figura 7:

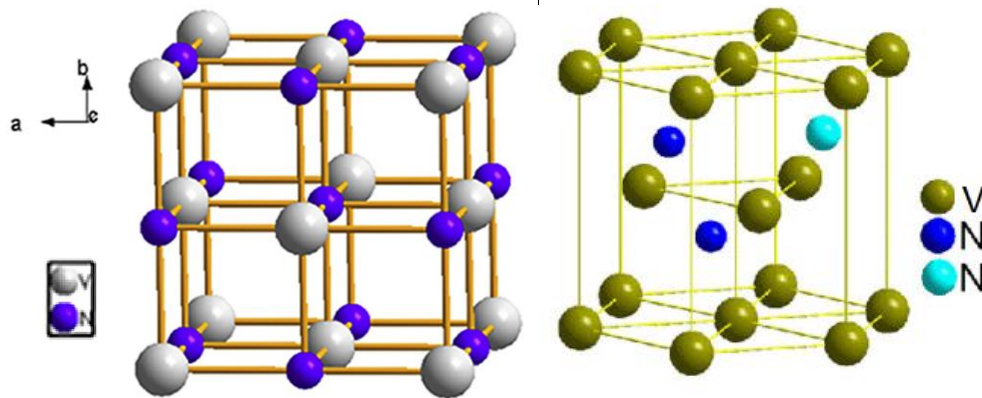


Figura 7. Estructura cristalina del sistema V-N. (a) FCC (b) HCP [23, 24].

En la tabla 2 se resumen las características más relevantes del VN:

Tabla 3. Propiedades físicas del Nitruro de Vanadio [16].

Composición (VN)	VN _{0.72} hasta VN _{1.0}
Peso molecular (VN)	64.95
Color	Café
Densidad Rayos X	6.8 g/cm ³
Punto de fusión	2177 °C
Temperatura de Debye	420 K
Calor específico (Cp)	38.0 J/mol·K
Conductividad térmica (K)	11.29 W/m·°C
Expansión térmica	8.7 x 10 ⁻⁶ /°C
Resistividad eléctrica	85 μΩ·cm
Temperatura de transición de superconductividad	8.2 K
Dureza Vickers	14.2 GPa
Módulo de elasticidad	357 GPa

2.3. APLICACIONES

Los nitruros basados en metales de transición, tales como el nitruro de vanadio (VN) presentan gran número de propiedades interesantes entre las que se encuentran dureza elevada, alto punto de fusión, buena resistencia química, buena conductividad eléctrica y diversas aplicaciones como recubrimientos protectores, barreras de difusión en microelectrónica, películas resistentes a la corrosión y abrasión, superconductores y recubrimientos decorativos. En particular el VN que pertenece a la familia de los recubrimientos refractarios, ha

mostrado un potencial en diversas aplicaciones tales como barrera de difusión en interconexiones de Cu y Si para dispositivos microelectrónicos [25].

Este material también es utilizado en el estudio de superconductividad; en estudios recientes, el nitruro de vanadio exhibe una capacitancia de 1340 – 1350 F/g [26, 27] y una alta conductividad eléctrica ($\sigma = 1.67 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) [27], haciendo de este material una gran promesa para su uso como ánodo de alta energía, lo que podría mejorar el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de energía.

Otras propiedades como alta conductividad térmica, excelente estabilidad a la oxidación, permiten entrar en el campo de aplicaciones como catalizador industrial.

2.4. EL NITRURO DE VANADIO ACTUALMENTE

El nitruro de vanadio tiene múltiples aplicaciones como se describió anteriormente, a continuación se mostrará el resumen de un trabajo antecedente del VN realizado en la Universidad del Cauca, después se dará como ejemplo dos investigaciones actuales a nivel nacional e internacional acerca del material de estudio:

- **Universidad del Cauca**

En el año 2008, J.A. Urrutia realizó un trabajo de investigación titulado *Efecto de la variación del flujo de nitrógeno sobre las propiedades físicas de películas delgadas de nitruro de vanadio crecidas por pulverización catódica R.F.* [18], en el cual se fabricaron películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN), utilizando un sistema Magnetron Sputtering R.F. Se depositaron sobre sustratos de silicio (100) y acero M2, variando el flujo de nitrógeno dentro de la cámara de 0 a 5 sccm. Se evaluó el efecto que tiene la variación del flujo de nitrógeno, en la estructura cristalina y las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de VN.

La estructura cristalina, las orientaciones preferenciales y las propiedades tanto mecánicas como tribológicas de las películas de VN fabricadas en este trabajo, se vieron ampliamente influenciadas por la variación del flujo de nitrógeno, aplicado en el proceso de deposición [18].

Se obtuvieron las dos fases estables del sistema V-N: la hexagonal HCP (V_2N) y la cúbica FCC (VN), ambas con diferentes orientaciones preferenciales que fueron variando con respecto a la variación del flujo de nitrógeno. La

caracterización tribológica realizada con el tribómetro, mostró claramente la influencia que tiene la variación del flujo de nitrógeno en el coeficiente de fricción dinámico y el coeficiente de desgaste, también se observó un buen comportamiento tribológico para los recubrimientos fabricados a bajos flujos de nitrógeno, estos exhiben valores medios del coeficiente de fricción en estado estable y alta resistencia al desgaste ^[18].

- **Nacional**

En la Universidad Militar Nueva Granada en conjunto con la Universidad Santo Tomás. Se realizó una investigación titulada *Análisis del Mecanizado en herramientas de acero rápido recubiertas con nitruro de vanadio* ^[28] en el año 2016 a cargo de J. D. Villarreal-López, W. A. Aperador-Chaparro, J. R. Cortes-Lizarazo,, en la cual se obtuvo un recubrimiento de nitruro de vanadio en forma de monocapas sobre herramientas de acero rápido ASSAB 17, mediante la técnica de deposición física fase vapor (PVD) usando el método por magnetrón sputtering de acuerdo a los parámetros mostrados en la Tabla 4. Las herramientas son usadas para el mecanizado por arranque de viruta en probetas de acero UNS G1020 para operaciones de cilindrado.

Los resultados fueron contundentes, justificados en el incremento del desempeño en el arranque de material, en la mejor transferencia energética en el corte y en el mejoramiento del acabado superficial en las probetas ^[28].

Se realizaron cambios progresivos en los parámetros de corte, unos para desbaste y otros para pulido, tomando datos de temperatura sobre la herramienta, la probeta y el material removido para su posterior análisis y comparación con los datos obtenidos del mismo proceso realizado con herramientas sin ningún recubrimiento.

Tabla 4. Parámetros de crecimiento utilizados para las monocapas de VN ^[28].

Blanco	V (99.99%)
Densidad de potencia (W/cm ²)	5.1
Relación N ₂ /Ar (%)	20/80
Flujo N ₂ (sccm)	10
Presión de trabajo (mbar)	1.2 x 10 ⁻²
Voltaje de polarización (V)	-30
Temperatura (°C)	250
Distancia Blanco – Sustrato (cm)	7
Tasa de crecimiento (nm/h)	180

Además se hizo la caracterización morfológica del recubrimiento mediante microscopio electrónico de barrido, con una resolución cerca de 500µm a las herramientas de corte en donde se tomaron imágenes antes y después del mecanizado con el fin de compararlas.

Se cuantificó la rugosidad de cada probeta mediante el uso del rugosímetro Mitutoyo referencia sj-310, esta característica es fundamental para observar el aumento de la vida útil de la herramienta de corte y la reducción en los tiempos y costos de producción, en donde se observa que el mejor comportamiento lo presenta el VN con respecto al material sin recubrir, ya que los recubrimientos duros aumentan la propiedad de autolubricación del elemento sobre el cual fue depositado [26]. En la tabla 5 se observa algunos resultados de este trabajo.

Tabla 5. Temperaturas máximas de corte en (°C) [28]

Medición	Tipo de Herramienta	
	Nitruro de Vanadio	Sin recubrimiento
Herramienta	42.91	71.7
Probeta	46.59	47.65
Material removido	88.39	115.8

En el análisis de las temperaturas máximas de corte observadas en la Tabla 5 se determina que las herramientas recubiertas presentan las temperaturas más bajas, lo que indica que la transferencia energética se da desde la herramienta a la probeta, notándose un favorecimiento en la vida útil de la herramienta con el recubrimiento.

- **Internacional**

En China, un grupo de científicos realizaron una investigación utilizando el nitruro de vanadio como material de estudio, la cual se titula *Microstructures, mechanical and tribological properties of VN films deposited by PLD technique*[9], que consistió en la obtención de películas de VN mediante la técnica de deposición PLD (Deposición por láser pulsado), donde se analizó la microestructura, las propiedades mecánicas y tribológicas del VN, en la tabla 6 se presentan las condiciones de deposición:

Tabla 6. Condiciones de crecimiento del VN por PLD [9]

Blanco	V (99.99%)
Sustratos	Si, Incontel 718
Láser	Láser excimer KrF
Temperatura de crecimiento	Temperatura ambiente y 300°C

Energía de irradiación del láser pulsado	300 mJ
Frecuencia del pulso	10 Hz
Número de pulsos por muestra	36000 pulsos
Distancia Blanco – Sustrato	50 mm
Presión de trabajo	0.3 Pa
Flujo de N ₂	90 ml/min

En la caracterización se evidenció que el VN depositado a 300°C presentaba la fase FCC más clara que el VN a temperatura ambiente, produciendo una estructura más densa y compacta, lo cual influyó en las propiedades del material, el cual obtuvo valores más altos de dureza y módulo de Young.

Además ambas películas de VN exhibieron un decrecimiento en los coeficientes de fricción a elevadas temperaturas debido posiblemente a la formación de una serie de óxidos de vanadio que se presentó en la superficie del material.

Referencias

- [1] Cervantes V., David. Películas delgadas de nitruro de vanadio como recubrimiento anticorrosivo sintetizadas por pulverización catódica reactiva DC a magnetrón. Tesis de Maestría. Baja California, México. Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada. 2009.
- [2] González C., Juan M. Producción de películas de nitruro-titanio-aluminio-vanadio (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato por la técnica PAPVD. Tesis de Maestría. Manizales, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 2007.
- [3] Roussel, A. M., Anderson, R. A., Favrier, A. E. Trace elements in man and animals 10. Kluwer Academic Publishers. 2002.
- [4] Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. Química analítica cualitativa. Thomson. 18.ª edición. 2008.
- [5] Krebs, Robert E. The history and use of our earth's chemical elements. Greenwood Press. Segunda edición. 2006.
- [6] Oxidación y corrosión, (2018). Bloque 1-Materiales. [Online] Obtenido de: https://www.edu.xunta.gal/centros/iescamposanalberto/aulavirtual2/pluginfile.php/10330/mod_resource/content/0/Tema2_Oxidacion.pdf (Fecha de consulta: 24/04/18)

- [7] Bilurbina L., Liesa F., Iribarren J. I., Corrosión y proyección. Edicions UPC. Primera edición, 2003.
- [8] N. Fateh, G.A. Fontalvo, G. Gassner, C. Mitterer. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behavior of TiN and VN coatings, *Wear* 262 (2007) 1152-1158.
- [9] H. Guo, Bo Li, J. Wang, W. Chen, Z. Zhang, W. Wang, J. Jia. Microstructures, mechanical and tribological properties of VN films deposited by PLD technique, *RSD Advances* 40 (2016) 33403-33408.
- [10] Wu, Z. P., Nashiyama, I., Naramoto, H. Fundamentos de la aplicación de películas delgadas de dióxido de vanadio como posibles componentes de ventanas inteligentes. *Materiales de construcción*, Vol. 49, n°253, enero/febrero/marzo 1999.
- [11] Pitre A, C. S., Rúa, A. J., Goenaga J., G. A., Fernández, F. E. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de V_6O_{13} por Sputtering Magnetron dc. *PROSPECTIVA* [en línea] 2008, 6 (Enero-Junio): [Fecha de consulta: 7 de agosto de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=496250973011>> ISSN 1692-8261.
- [12] Li, Y., Ji, S., Gao, Y., Luo, H., Kanehira, M. Core-shell $VO_2@TiO_2$ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. (2013). *Scientific reports* (3:1370) DOI: 10.1038/srep01370
- [13] Sahana, Moodakare & Shivashankar, Srinivasrao. Metalorganic chemical vapor deposition of highly oriented thin film composites of V_2O_5 and V_6O_{13} : Suppression of the metal–semiconductor transition in V_6O_{13} . *Journal of Materials Research*. 19. (2004). DOI: 10.1557/JMR.2004.0394.
- [14] Valle Bourrouet, Grettel. *Química descriptiva de los elementos de transición: Una revisión de los compuestos binarios*. Serie Química. Primera edición. 2004.
- [15] Austuc, Didier. *Química organicometalica*. Reverté ediciones. 2004.
- [16] Paíno Plaza, Alejandro. *Estudio técnico-económico de una acería de horno eléctrico de arco con el uso de chatarra como materia prima*. Tesis de maestría. Barcelona, España. Universitat politècnica de Catalunya BarcelonaTech. 2004.
- [17] Liao, M. Y., Gotoh, Y., Tsuji, H., Ishikawa, J. Crystallographic structure and composition of vanadium nitride films deposited by direct sputtering of a compound target. *Vacuum Science & Technology*. Vol. 22. Febrero, 2004.

- [18] Urrutia P., Jhon A. Fabricación y caracterización de películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) crecidas por Magnetron Sputtering RF para su aplicación como recubrimientos duros. Tesis de Pregrado. Popayán, Colombia. Universidad de Cauca, 2008.
- [19] Caicedo, J. C., Zambrano, G., Aperador, W., Escobar – Alarcon, L., Camps, E. Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films. *Applied surface science* 258. 2011. 312-320.
- [20] Qiu, Y., Zhang, S., Li, B., Wei –Lee, J., Zhao, D. Influence of nitrogen partial pressure and substrate bias on the mechanical properties of vn coatings. *Procedia Engineering*. Vol. 36. 2012. 217-225.
- [21] L. Soriano and et. Al. *Solid State Communications*, V. 102, No. 4, pag. 291-296 (1997).
- [22] Pierson, Hugh O. *Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing and applications*. Noyes Publications. 1996.
- [23] Gajbhiye, N. S., Ningthoujam, R.S. Low temperatura synthesis, crystal structure and termal stability studies of nanocrystalline VN particles. *Materials Research Bulletin*. Vol. 41 (9), Septiembre 2006, Págs. 1612-1621.
- [24] Gogotsi, Y.G., Andrievski, R. A. *Materials science of carbides, nitrides and borides (NATO Science Series)*. Springer. Primera edición (1999).
- [25] Posso, A. Yate, L., Caicedo, J. C., Ipaz, L., Romero, S., Escobar – Alarcon, L., Camps, E., Zambrano, G. Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) depositadas por Magnetron Sputtering D.C. *Revista Colombiana de Física*, vol. 41, No. 1, Enero 2009. 17-19.
- [26] Hanumantha, P. J., Datta, M. K., Kadakia, K. S., Hong, D. H., Chung, S. J., Tam, M. C., Poston, J. A., Manivannan, A., Kumta, P. N. A simple low temperature synthesis of nanostructured vanadium nitride for supercapacitor applications. *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 160. 2013. 2195-2206.
- [27] Lu, X., Yu, M., Zhai, T., Wang, G., Xie, S., Liu, T., Liang, C., Tong, Y., Li, Y. High energy density asymmetric quasi-solid-state supercapacitor based on porous vanadium nitride nanowire anode. *Nano Letters* 13(6). 2013. 2628–2633.
- [28] J. D. Villarreal-López, W. A. Aperador-Chaparro, J. R. Cortes-Lizarazo, “Análisis del Mecanizado en herramientas de acero rápido recubiertas con nitruro de vanadio”, *Respuestas*, vol. 21, no. 2, 2016. 103-111.

CAPÍTULO III: MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describirá el procedimiento que se usó para el crecimiento de los recubrimientos duros de VN, posteriormente se explicará cómo se llevó a cabo la oxidación de los recubrimientos a diferentes presiones de Ar/O₂ y por último se describirán cada una de las técnicas de caracterización utilizadas y bajo cuáles parámetros fueron hechas cada una de las pruebas que permitieron hacer el estudio tanto a nivel químico y estructural, como mecánico y tribológico.

3.1. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS DE VN

Para este trabajo de investigación se utilizó la técnica de crecimiento por bombardeo de partículas (Sputtering) en un equipo de pulverización catódica con radio frecuencia asistida por campo magnético (Magnetron Sputtering R.F.) de dos blancos con eje rotacional (véase Figura 8), perteneciente al laboratorio de Recubrimientos duros del Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria – ASTIN, SENA Cali.

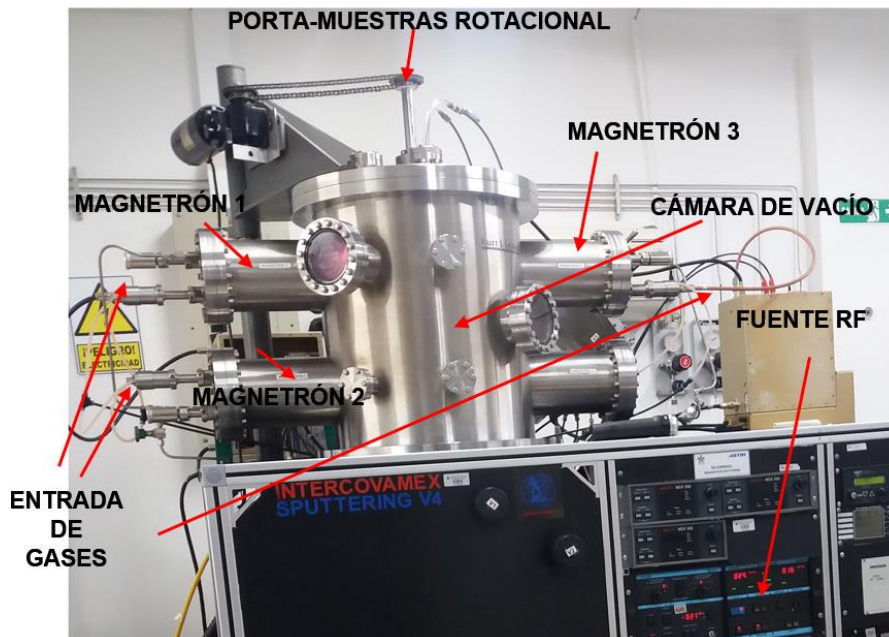


Figura 8. Equipo Magnetron Sputtering R.F. del laboratorio de Recubrimientos duros del Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria – ASTIN, SENA Cali.

Los sustratos usados fueron: Silicio orientado (100) y acero inoxidable tipo AISI 316. El Silicio es un elemento frecuentemente utilizado debido a que es extremadamente limpio, libre de impurezas y micropartículas, cualidades que son esenciales para un buen sustrato, además de ello se pueden realizar un gran número de caracterizaciones del material fabricado permitiendo ser una plataforma de experimentación para obtener características óptimas y deseadas para un buen desempeño y calidad. En la Tabla 7 se puede observar algunas de las propiedades del Silicio.

Por otro lado, el acero AISI 316 corresponde a un acero inoxidable aleado con molibdeno, en la Tabla 8 se puede observar su composición química. Esta adición le confiere mejores propiedades anticorrosivas que otros tipos de aceros como AISI 304, debido principalmente a que se disminuye de forma importante la susceptibilidad a la corrosión por picado; es utilizado en piezas y elementos de la industria textil, papel, petrolera, equipos para el desarrollo de fotografía, ejes de hélices, acoples. Ideal para ser usado en piezas y elementos expuestos a la corrosión localizada. En la Tabla 9 se muestran algunas de sus características.

Tabla 7. Características y propiedades generales del Silicio ^[1]

Características	Valor
Tipo de Red	Cúbica, tipo diamante
Parámetro de Red (m)	5.4×10^{-10}
Densidad a 298 K (g/cm^3)	2.329
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1415 – 1683
Temperatura de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	2628
Conductividad eléctrica a 298 K ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	1000
Conductividad térmica a 300 K ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	148
Gap (eV)	1.11
Calor fusión (KJ mol^{-1})	39.6
Calor de evaporación (KJ mol^{-1})	383.3
Calor de atomización (KJ mol^{-1})	452

Tabla 8. Composición química porcentual del AISI 316 según Norma AISI

C máx.	Si máx.	Mn máx.	P máx.	S máx.	Cr	Ni	Mo
0.08%	1.00%	2.00%	0.045%	0.030%	16.00%- 18.00%	10.00%- 14.00%	2.00%- 3.00%

Tabla 9. Características AISI 316 [2]

Característica	Valor
Densidad (g/cm ³)	7.95 –7.98
Punto de fusión (°C)	1390-1440
Módulo de elasticidad(N/mm ²)	193000
Conductividad térmica (W/m K)	15
Calor específico (J/ Kg K)	500
Dureza Rockwell	7085

Se escogió el acero AISI 316 porque es un acero inoxidable que presenta excelente resistencia a la corrosión, puede ser utilizado para implantes médicos incluyendo clavos, tornillos o implantes ortopédicos.

Las probetas de acero AISI 316 utilizadas fueron de diámetro de ¾” y un espesor de 5 mm, las cuales pasaron por un proceso de lijado, con lijas de tamaños de grano que iban desde la 120 hasta la 1200, posteriormente se pasó a un pulido con alúmina de 0.3 µm y paño, para así obtener el pulido tipo espejo (Figura 9).



Figura 9. Probetas pulidas tipo espejo

Antes del proceso de Sputtering las probetas pasaron por una limpieza química en un ultrasonido en dos fases, primero en alcohol isopropílico y segundo en acetona, cada una durante 15 minutos.

El blanco utilizado fue de Vanadio (V) con un diámetro de 4” y una pureza de 99.99%.

Para generar el vacío en la cámara, se utilizaron dos tipos de bombas que permiten extraer las partículas de aire que se encuentre dentro del equipo. Inicialmente se utiliza la bomba mecánica que logra extraer vacío cerca de 10⁻¹ mbar, después opera la bomba turbomolecular que alcanza el vacío deseado cerca 10⁻⁴ mbar.

El blanco también pasa por un proceso de limpieza que consiste en el bombardeo con partículas de argón (Ar) sobre su superficie para quitar cualquier tipo de impurezas que interfieran en el crecimiento.

El proceso de crecimiento inicia con una capa de acople (buffer layer) de V con el fin de garantizar una buena adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, dicho proceso fue realizado bajo las condiciones estandarizadas en el laboratorio:

- Presión de trabajo: 1.5×10^{-2} mbar
- Potencia: 400W
- Voltaje de polarización (Bias): -5V
- Flujo Ar: 50 sccm
- Válvula de conductancia: 20 %
- Tiempo total: 10 min
- Temperatura: 250 °C

Posteriormente se procede al crecimiento del recubrimiento de VN que se realizó de acuerdo con las siguientes condiciones:

- Presión de trabajo: 8.7×10^{-3} mbar
- Potencia: 400W
- Voltaje de polarización (Bias): -30V
- Flujo Ar: 50 sccm
- Flujo N₂: 10 sccm
- Válvula de conductancia: 20 %
- Tiempo total: 3 h
- Temperatura: 250 °C

3.2. OXIDACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

El proceso de oxidación de los recubrimientos de nitruro de vanadio se realizó en una cámara del Sputtering perteneciente al laboratorio FISBATEM. Se realizó inicialmente un vacío previo de 5.0×10^{-4} mbar y a continuación se estableció una presión de trabajo con una mezcla de Ar/O₂ mientras la muestra es calentada a una temperatura de 400°C durante 20 minutos.

Se realizaron tres oxidaciones con diferentes presiones de Ar/O₂ en la tabla 10 se muestran las condiciones de cada una de ellas:

Tabla 10. Condiciones de oxidación

Parámetros	Oxidación # 1	Oxidación # 2	Oxidación # 3
Presión de trabajo (mbar)	1.57	1.59	1.17
Presión de argón(Ar) (mbar)	1.23 (80%)	7.85×10^{-1} (50%)	3.20×10^{-1} (25%)
Presión de oxígeno (O ₂) (mbar)	0.34 (20%)	8.05×10^{-1} (50%)	8.60×10^{-1} (75%)
Temperatura (°C)	400	400	400
Tiempo (min)	20	20	20

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

3.3.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico [3]. El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada, la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un siguiente nivel de energía, por ello su efecto es cambiar el estado vibracional de la molécula induciendo un cambio, ya sea, en su momento dipolar o en la polarizabilidad molecular [4].

La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas tal como se puede observar en la Figura 10, donde se notan los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado [4].

Con esta técnica es posible identificar cambios en los modos vibracionales asociados a un óxido de vanadio específico.

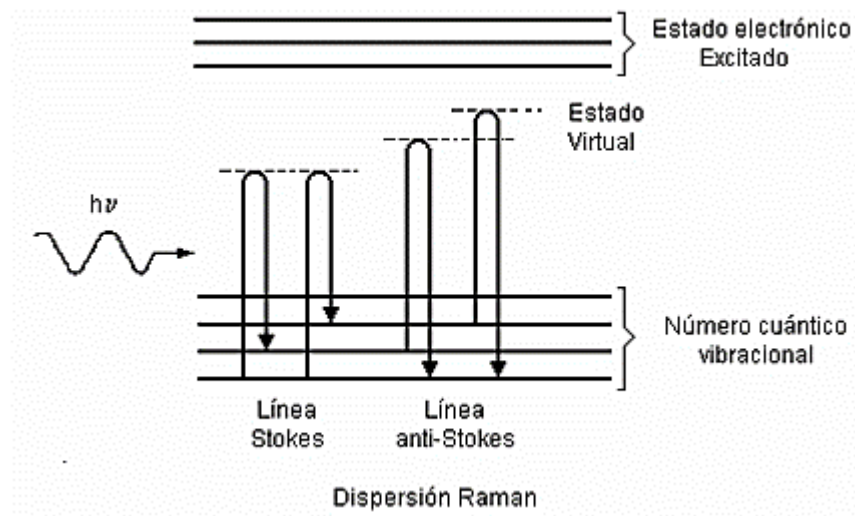


Figura 10. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman [4].

La caracterización por espectroscopia Raman para las cuatro muestras, una de VN sin oxidar y tres oxidadas a diferentes presiones de Ar/O₂, se realizó en el laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del TecnoParque – Nodo Cali del SENA, para ello se utilizó un espectrómetro Smart Raman DXR™ de Thermo Scientific™ (veáse Figura 11) bajo los siguientes parámetros:

- Láser: 532 nm
- Potencia: 10 W
- Tiempo de exposición: 5 s
- Número de exposiciones: 20
- Corrección de Fluorescencia: Polinomio de orden 6
- Tiempo de photoblinking: 2 min



Figura 11. Espectrómetro Smart Raman DXR™ de Thermo Scientific™ del laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del TecnoParque – Nodo Cali del SENA [www.thermofisher.com].

3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Gran parte del conocimiento sobre las estructuras cristalinas de los sólidos se obtiene gracias a la difracción de rayos X. Esta importante técnica se utiliza para determinar principalmente el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las distancias de planos cristalográficos [5].

La difracción de rayos X se basa en la incidencia de un haz de rayos X sobre una sustancia, donde una dispersión del haz es producida por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones de los átomos o iones del cristal en estudio, que presentan una distribución periódica dentro del cristal. Dicha dispersión genera interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados debido a las distancias entre los centros de dispersión que son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, produciéndose el fenómeno de difracción de un modo que es característico de cada sustancia cristalina. A partir de la difracción se da lugar a un patrón de intensidades que puede

interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal mediante la ley de Bragg [6,7].

Esta técnica nos proporciona intensidades de difracción, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos. Luego de determinar el orden interno del medio cristalino se establece la geometría de la celda unidad, mediante la DRX obteniéndose las dimensiones de la celda, el tipo de retículo, el sistema cristalino y los posibles grupos espaciales [8].

3.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite generar imágenes de una superficie, con una resolución alta y una apariencia tridimensional, dentro de un intervalo amplio de aumentos, lo cual facilita el estudio topográfico de una muestra. Estas imágenes se construyen aprovechando la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra, cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía, procedentes de un filamento [9].

El haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos, que barre la pantalla de observación, por lo tanto, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos, generándose así la imagen de la muestra [10].

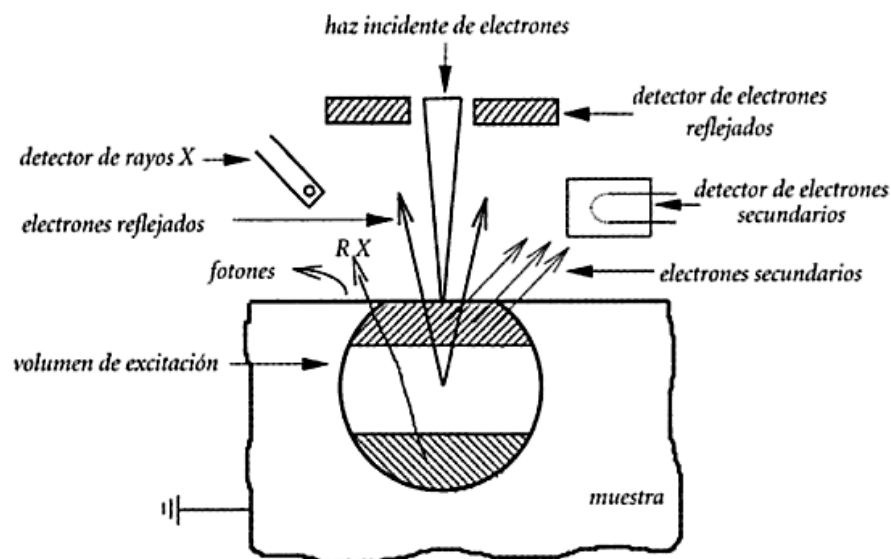


Figura 12. Ilustración esquemática de la emisión de electrones, rayos X y de fotones por la incidencia del haz de electrones en la muestra [9].

Su uso más común es el estudio topográfico de superficies, para lo cual se usan los electrones secundarios como señal debido a que su emisión varía significativamente con la inclinación local de una superficie con respecto al haz incidente, lo que permite crear un contraste topográfico en la pantalla del tubo de rayos catódicos [9].

3.4.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La técnica de análisis espectral se basa en la dispersión de energía de rayos X emitidos por un elemento excitado por electrones acelerados. Se usa generalmente en combinación con el microscopio electrónico de barrido, que en este caso cumple la función de fuente de electrones acelerados, mientras que la EDS desempeña la función de detector de la composición de los puntos o zonas de la superficie de la muestra analizada [11].

El detector consiste en un cristal semiconductor en el que la incidencia de un fotón de rayos X produce la ionización de un número de átomos de su estructura cristalina. Este número será mayor cuanto más grande sea la energía del fotón. El sistema permite reconocer las frecuencias de emisión de una gran variedad de energías, medir a qué transición de qué átomo corresponden y hacer una gráfica semicuantitativa en el monitor, en la que el usuario encuentra identificados los átomos que estén emitiendo radiación analizable en la región irradiada de la muestra y sus abundancias relativas [9].

Para la toma de las imágenes y la determinación de las concentraciones presenten en ellas, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido *Jeol JSM-6490LV* con una sonda para Microanálisis Químico *INCAPenta FETx3* perteneciente a la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle, con un aumento de X100 a X500 y una energía de 20kV para el haz.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido *Jeol JSM-6490LV* de la Universidad del Valle

3.4.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica está basada en la interacción local entre la punta de un cantilever y la superficie de una muestra que proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase, para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética ^[12].

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm, que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals ^[12].

Para la caracterización morfológica se utilizó el microscopio de fuerza atómica modelo MFP-3D (veáse Figura 14) que pertenece al laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del Tecnoparque Nodo-Cali del SENA, realizando dos barridos a las superficies de cada una de las cuatro muestras, de acuerdo con las siguientes condiciones (Tabla 11).

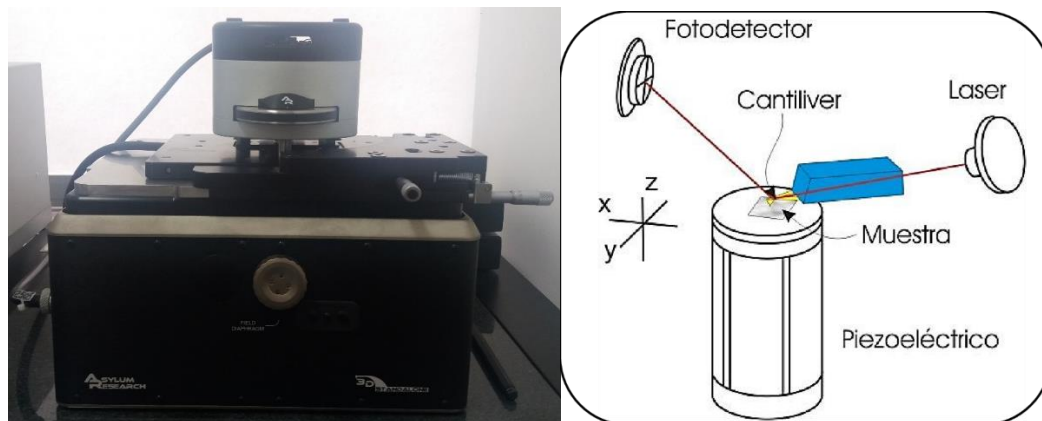


Figura 14. Microscopio de fuerza atómica modelo MFP-3D del laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del Tecnoparque Nodo-Cali del SENA

Tabla 11. Condiciones de medición AFM

Modo de análisis	No contacto
Escala de medición	5,4,3,2, 1 μm
Set point	520 mV
Frecuencia de barrido	0.48 Hz

3.5. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA Y MECÁNICA

3.5.1. Ensayo de Nanoindentación

Las pruebas de dureza de indentación convencionales implican la medición del tamaño de una impresión en la muestra en función de la carga de penetración. Esto proporciona una medida del área de contacto para una determinada carga de penetración. En una prueba de nanoindentación, el tamaño de la impresión residual a menudo es de solo unas pocas micras y esto dificulta la obtención de una medida directa utilizando técnicas ópticas. En las pruebas de nanoindentación, la profundidad de penetración debajo de la superficie de la muestra se mide a medida que se aplica la carga al penetrador. La geometría conocida del penetrador permite determinar el tamaño del área de contacto ^[13].

La resolución de estos aparatos es de unos 0.5 micronewton [μN] en la carga y 2 nm en los desplazamientos. La curva “carga contra desplazamiento” permite obtener información valiosa relacionada con la dureza, el módulo de Young y, en algunos casos, con la tenacidad a la fractura y la adhesión de las capas. Además, este ensayo integrado con técnicas acústicas permite determinar el módulo de Poisson y la fricción interna ^[14].

Cálculos adicionales se pueden realizar a partir de los valores obtenidos de dureza (H) y módulo de elasticidad (E), por medio de relaciones que permiten dar información acerca de la resistencia al desgaste y resistencia a la deformación plástica. La relación H/E es definida como índice de plasticidad, y es ampliamente usada como una medida para determinar el límite de comportamiento elástico, por lo tanto es adecuado como indicador de la resistencia al desgaste ^[15], ya que una alta dureza y un módulo de elasticidad bajo pueden otorgarle al compuesto una mayor tenacidad y así mejorar su resistencia al desgaste. La resistencia a la deformación plástica se puede calcular a partir de la relación de H^3/E^2 y puede ser aumentada con una alta dureza y un bajo módulo de Young ^[15]. Altos valores de la relación H^3/E^2 pueden ser beneficiosos para la resistencia al desgaste, ya que proporciona una mayor deformación elástica y permite que los

recubrimientos permanezcan en el límite elástico cuando se aplican sobre ellos cargas [16].

Para la realización del ensayo de nanoindentación se utilizó el equipo Nanoindentador NANOVEA del laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle; el cual incorpora el método de Oliver y Pharr. Se realizó una matriz de 3x3 indentaciones para cada una de las muestras, las cuales fueron: acero tipo AISI 316, probeta recubierta de Vanadio (V), probeta recubierta de VN y las tres probetas recubiertas de VN oxidadas a diferentes presiones de Ar/O₂, todo lo anterior realizado bajo las siguientes condiciones:

Tabla 12. Condiciones para el ensayo de Nanoindentación.

Rango de carga aplicada (mN)	Carga de contacto inicial (mN)	Tipo de punta	Complianza del equipo(μm/N)	Número de puntos de la carga	Número de puntos en la descarga
0.1 – 5	0.015	Berkovich	0.0035	30	50

3.5.2. Ensayo de Rayado (Scratch)

El ensayo de rayado es un método para determinar la fuerza de adhesión de una capa recubierta. En este ensayo como se muestra en la Figura 15, un indentador es trasladado a través de un sustrato recubierto, a una velocidad constante bajo una fuerza normal aplicada (constante o progresivamente aumentando) para una distancia definida. Las tensiones se presentan en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato, y en la carga crítica ocurre la delaminación del recubrimiento [17].

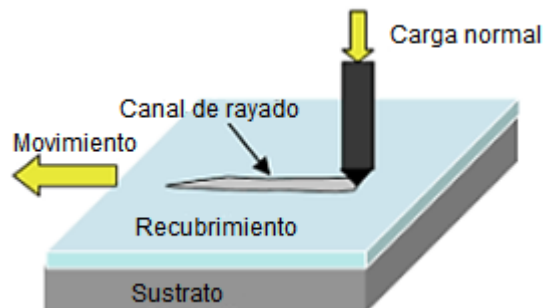


Figura 15. Esquemático del ensayo de rayado [16].

Este método cubre la determinación de la fuerza de adhesión práctica y los modos de falla mecánica en recubrimientos cerámicos duros y en delgados sobre metales o sustratos cerámicos a temperaturas ambiente ^[17]. Se utiliza tanto para medir la resistencia que opone la superficie del material a ser rayada (para clasificar el comportamiento a la abrasión de los diferentes materiales) como para determinar la adhesión entre un recubrimiento y un sustrato ^[8].

Para el ensayo de rayado se usó el equipo Nanoindentador Scratch NANOVEA del laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, se realizaron 3 rayados para las probetas de V, y la de VN sin oxidar, para observar su adherencia al sustrato de acero, todo lo anterior realizado bajo los siguientes parámetros:

- Tipo de indentador: Rockwell C
- Fuerza: 0.01 – 35 N
- Distancia: 3.5 mm

Los resultados obtenidos son analizados a partir de lo expuesto en la norma ASTM C1624 – 05 (2015) ^[17] que permite estandarizar los fenómenos ocurridos en la prueba de rayado mediante la clasificación de los distintos tipos de fallas ocurridas, tales como:

- ✓ Falla adhesiva que está definida como el desprendimiento y separación de un recubrimiento del sustrato con agrietamiento y delaminación en la interfaz de recubrimiento-sustrato ^[17].
- ✓ Falla cohesiva que es estipulada como el daño en el material y agrietamiento en el recubrimiento o en el sustrato, donde se separa y distingue desde el desprendimiento hasta la desunión adhesiva en la interfaz recubrimiento-sustrato

3.5.3. Ensayo de desgaste (Tribómetro)

La prueba tribológica es un estudio basado en el comportamiento de dos probetas (bola sobre disco) cuando interactúan entre sí. Friccionando una con la otra, a una carga aplicada, y una razón de velocidad constante, se caracteriza el coeficiente de fricción, la fuerza de fricción, la tasa de desgaste y la durabilidad ^[18].

Se carga un plano o esfera (muchos materiales posibles) en forma de indentador sobre la muestra de prueba con una fuerza conocida con precisión. El penetrador (bola en nuestro caso) está montado sobre una palanca rígida, diseñada como

un transductor de fuerza sin fricción. A medida que la muestra se mueve en un movimiento de rotación, las fuerzas de fricción resultantes que actúan entre la bola y la muestra se miden mediante deflexiones muy pequeñas del brazo, utilizando un sensor de deformación. Los valores de tasa de desgaste tanto para el pin como para la muestra, también se pueden calcular a partir del volumen de material perdido durante una ejecución de fricción específica. A través del software, la prueba se inicia a una velocidad especificada, durante un tiempo especificado, y la fuerza de fricción se registra a lo largo del tiempo ^[19].

Para la prueba de desgaste se usó el equipo C-SEM Pin-on-disk (Figura 16) Tribómetro del laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle; se realizó la prueba utilizando como bola alúmina de radio de 6mm para cada una de las probetas: acero tipo AISI 316, probeta recubierta de Vanadio (V), probeta recubierta de VN y las tres probetas recubiertas de VN oxidadas a diferentes presiones de Ar/O₂, de acuerdo a las siguientes condiciones:

Tabla 13. Condiciones prueba de desgaste bola sobre disco

Radio (cm)	Carga (N)	Distancia (m)	Velocidad lineal (cm/s)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
4	5	100	6.66	18.1	54

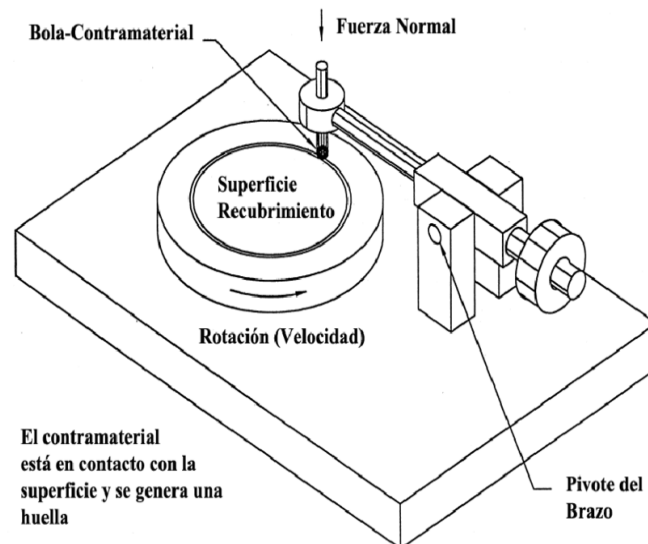


Figura 16. Tribómetro C-SEM Pin-on-Disk del laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI), Univalle.

Referencias

- [1] Urrutia P., Jhon A. Fabricación y caracterización de películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) crecidas por Magnetron Sputtering RF para su aplicación como recubrimientos duros. Tesis de Pregrado. Popayán, Colombia. Universidad de Cauca, 2008.
- [2] Ficha técnica del Acero inoxidable – *Carbone Stainless Steel*.
- [3] Gutierrez V., Otero J. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones.
- [4] Pérez J. L., Murillo R., Gómez R. Espectroscopías Infrarroja y Raman. Universidad Nacional Autónoma de México. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- [5] Atkins, Jones. Principios de Química: Los caminos del descubrimiento. Editorial Médica Panamericana S.A. Tercera Edición. 2007.
- [6] Curia, Maria V. Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V. Tesis de doctorado. La Plata, Argentina. Universidad Nacional de La Plata. 2010.
- [7] Sanfeliu M., T., Jordán, M., Boix, A. Contaminación y medio ambiente: Santiago (Chile) – Castellón (España), 1998 -2002. Publicaciones de la Universitat Jaume I. 2005.
- [8] Cortes H. F., Martínez P. N., Valencia H. A. Fundamentos de cristalografía. Ediciones Elizcom. 2006.
- [9] Vásquez G., Echeverría O. Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias. Primera edición. 2000.
- [10] Prin, J. L., Hernández, G., Rojas D.G., B. Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. i. el microscopio electrónico de barrido (MEB). Rev. Iberoam. Polim., 11(1), 26-42 (2010).
- [11] Giannini, Cristina, Roani, Roberta. Diccionario de restauración y diagnóstico. Editorial Nerea. 2008.
- [12] Cruz Mary, Castellón-Urbe Jesús. Microscopio de fuerza atómica. Encuentro en investigación en Ingeniería Eléctrica. 2005.
- [13] Fischer-Cripps, Anthony C. Nanoindentation (Mechanical Engineering Series). Springer. New York. 2002.

- [14] Meza, Juan Manuel. Técnicas de indentación aplicadas al estudio de propiedades mecánicas de recubrimientos cerámicos de Nitruro de Titanio. Tesis de Maestría. Medellín, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 2004
- [15] Arias M, Diego F. Modelamiento de los esfuerzos residuales en películas delgadas de multicapas. Tesis de Doctorado. Medellín, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 2011.
- [16] Devia N, Diana M. Mecanismos de desgaste en herramientas de conformado con recubrimientos de TiAlN por medio de sistemas PAPVD. Tesis de Doctorado. Medellín, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. 2012.
- [17] ASTM C1624 – 05 (2015). Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.
- [18] García, E.J., De los Santos, J., Soto, J.L., De los Santos V., H. A., Abreu, C. E. Diseño de Elementos de una máquina de Pin-on-Disk. 11th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. 2013.
- [19] Murray, Camille. ASTM G99 Tip's Perspective Continuous Wear Contact. NANOVEA. 2013. <http://nanovea.com/App-Notes/astm-g99-wear-test.pdf>

CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.1.1. Espectroscopia Raman

En la figura 17 se presentan los espectros Raman de los recubrimientos de VN y aquellos oxidados. Para el ajuste de los espectros se usó una herramienta de software con un ajuste de pico tipo lorentziano y de esta manera se encontró la posición central de los diferentes modos vibracionales presentes en las muestras, y por lo tanto los grupos funcionales u óxidos presentes en las muestras.

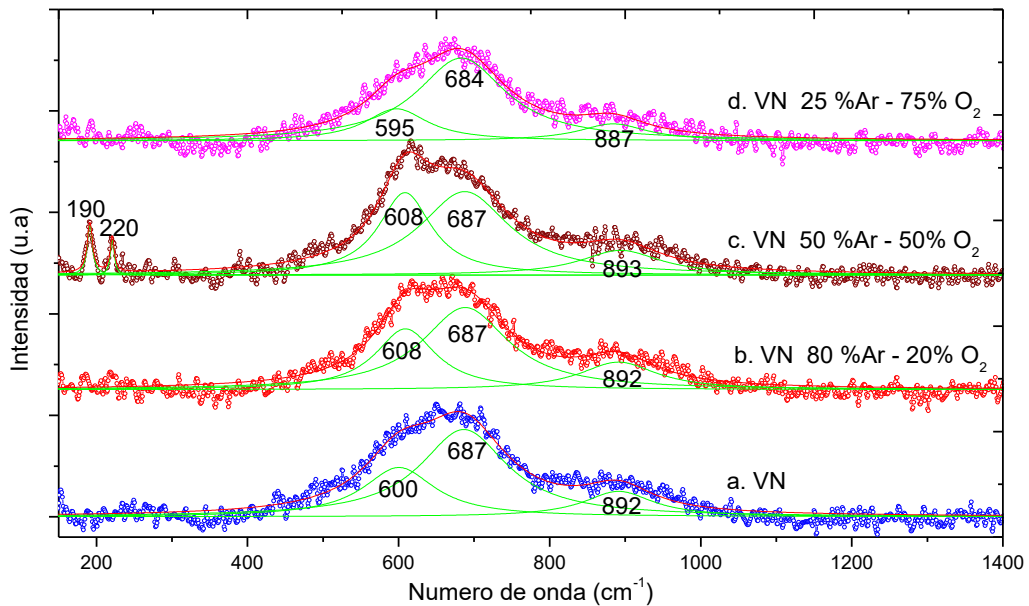


Figura 17. Espectros Raman del VN y de los recubrimientos de VN oxidados a diferentes presiones de oxígeno

Para el espectro de la figura 17.a, que corresponde al recubrimiento de VN, se observan bandas de óxidos como consecuencia del contacto natural con el medio ambiente. Tres bandas diferentes se centran aproximadamente en 600, 687, 892 cm^{-1} . La banda centrada $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ es asignada a la fase monoclinica del VO_2 ^[1]. Según la literatura, esta banda se asigna a los modos de tensión de los enlaces puente de V-O-V. Por otro lado, las bandas 687 y 892 cm^{-1} se asocian con el V_2O_5 , donde la banda situado $\sim 687 \text{ cm}^{-1}$ es asignado al modo de tensión doblemente coordinado del $\text{V}_2 - \text{O}$ que resulta de la vibración de los oxígenos

compartidos en la esquina común de dos pirámides [2], y la banda $\sim 892\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la fase amorfa del V_2O_5 [3].

Los espectros b, c y d corresponden a los recubrimientos duros de VN oxidados. Se observan en ellos igualmente las bandas asociadas con vibraciones de los compuestos de VO_2 y V_2O_5 alrededor de $600, 687, 892\text{ cm}^{-1}$. El espectro correspondiente al recubrimiento oxidado a 50% de O_2 presenta dos bandas extras de VO_2 a 190 y 220 cm^{-1} , correspondiente al modo simétrico A_g [3]. Las relaciones de área de las bandas principales, que da una relación cualitativa de la concentración de estos compuestos en la muestra se pueden observar en la tabla 14.

De acuerdo con los datos en la tabla, se puede observar que no se genera un cambio en las concentraciones de VO_2 y V_2O_5 para la película oxidada bajo una presión de O_2 del 20%, con respecto a la película de VN. Para la película de VN que es oxidada a una presión de O_2 de 50%, las condiciones de oxidación favorecen la concentración de VO_2 , ya que se puede notar que la banda de $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ es más alto que en las otras películas, mostrando una relación de concentración aproximadamente de 0.5 (1:2) entre VO_2 y V_2O_5 . Finalmente el recubrimiento oxidado a una presión de 75% de O_2 presenta un crecimiento preferencial para el V_2O_5 en comparación a las otras películas. Este recubrimiento presenta la banda más alta para este óxido de vanadio, además presenta una reducción en la fase de VO_2 , lo que podría asociarse con una reacción química que transformó el VO_2 inicial en V_2O_5 [4]. Para el área de la banda a 892 cm^{-1} se nota valores muy cercanos, observándose un bajo valor para el recubrimiento oxidado a 50% de presión de oxígeno.

Tabla 14. Cálculo de áreas bajo la curva de los picos de los espectros Raman

Recubrimiento	Área bajo la curva (u.a.) ²			Relación de áreas entre las bandas 600/687
	VO_2 ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$)	V_2O_5 ($\sim 687\text{ cm}^{-1}$)	V_2O_5 ($\sim 892\text{ cm}^{-1}$)	
VN	596.70 (25.5%)	1562.15 (66.7%)	182.65 (7.8%)	0.382
VN Ar ₈₀ – O ₂ -20	492.52 (25.7%)	1298.88 (67.8)	124.63 (6.5%)	0.379
VN Ar ₅₀ – O ₂ -50	682.05 (31.2%)	1395.32 (63.9)	107.81 (4.9%)	0.489
VN Ar ₂₅ – O ₂ -75	351.73 (16.6%)	1618.47 (76.2%)	152.88 (7.2%)	0.217

Como se observa, excepto para la banda a 892 cm^{-1} (V_2O_5), una mayor área bajo la curva para la película oxidada al 50% de O_2 , se podría interpretar que esta película presenta una mayor oxidación.

4.1.2. Difracción de Rayos-X

En las figura 19, 20, 21 y 22 se pueden observar los difractogramas de rayos-X para los recubrimientos de VN y los recubrimientos de VN oxidados a diferentes atmósferas de Ar/O₂. Los DRX presentan ruido y una fuerte diferencia en la línea base, lo que hace difícil el análisis. Sin embargo, es posible hacer un análisis comparativo de los resultados para la película de VN y las películas oxidadas de acuerdo a los óxidos encontrados en la espectroscopia Raman. Los difractogramas no presentan picos debido a que el proceso de oxidación produjo una amorfización en los recubrimientos de VN siendo un obstáculo para la observación de las distintas fases presentes.

En la figura 18 se puede observar el difractograma en el cual se basó el análisis.

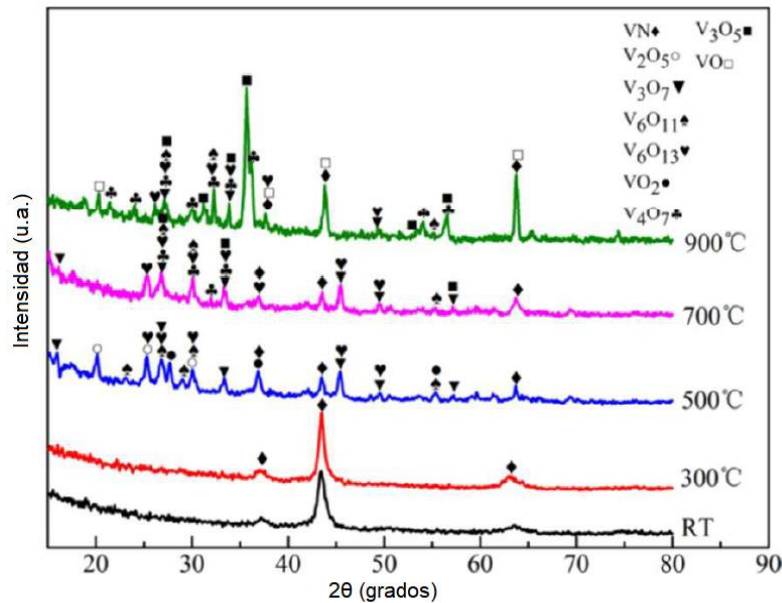


Figura 18. Difractograma de VN de la literatura, después del ensayo de tribología a diferentes temperaturas [5].

Para el espectro de rayos X del recubrimiento de VN (Figura 19) se pueden relacionar los picos correspondientes algunos óxidos de vanadio, esto puede ser atribuido a que la muestra estuvo expuesta al ambiente por varios días antes de la toma de los difractogramas, y se sabe que el VN es de fácil oxidación. Se relacionan dos picos diferentes centrados aproximadamente en 42° y 56°. El pico centrado en 42° es asignado al plano (002) del óxido de vanadio V₂O₅ [6], también se asocia para esta muestra un pico localizado en 56° que es referenciado según la literatura [7] al plano (006) del óxido V₆O₁₃, el cual presenta una estructura monoclinica.

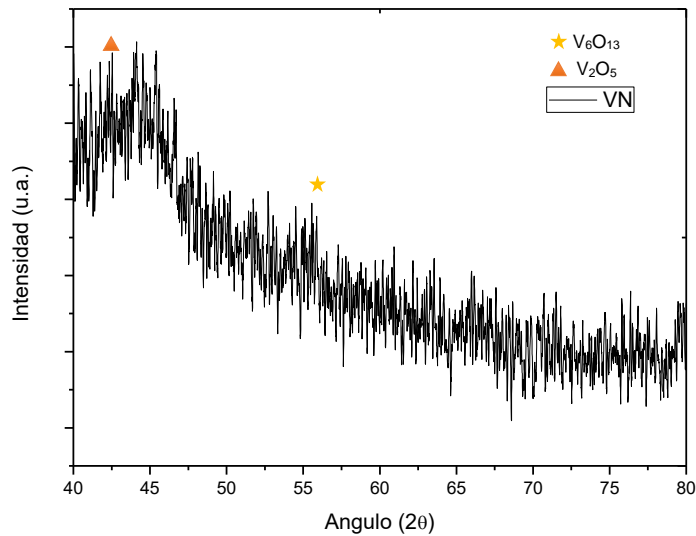


Figura 19. Difractograma de VN

El perfil del difractograma para la película oxidada al 20% de O_2 es similar al del VN como se puede observar en la figura 20. Se relaciona nuevamente para esta muestra los algunos picos de óxidos tales como, V_2O_5 y V_6O_{13} , además la condición de oxidación desapareció el pico de 56° , permitiendo la aparición de una preferencia a la orientación cristalográfica centrada alrededor de 47° asignada al plano (005) del V_6O_{13} [7], una nueva fase de óxido de vanadio aparece centrada en el pico de 52° la cual es asociada al plano (220) del VO_2 [8].

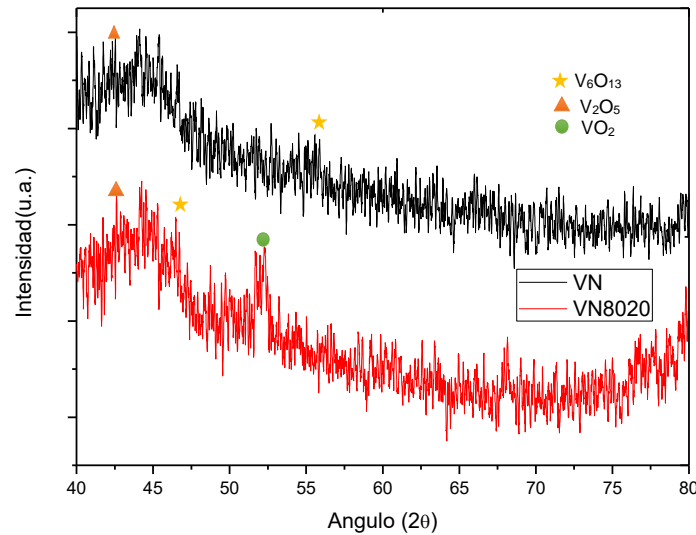


Figura 20. Difractogramas de VN y VN $Ar_{80\%}-O_2-20\%$

El recubrimiento oxidado a una presión del 50% de O₂ (Figura 21) presenta una mayor intensidad en el pico VO₂ ya descrito anteriormente.

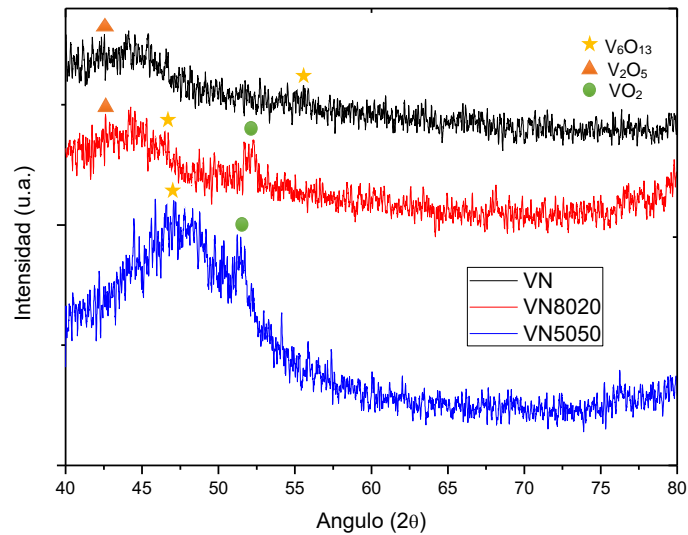


Figura 21. Difractogramas de VN, VN Ar_{80%}-O₂-20% y VN Ar_{50%}-O₂-50%.

El recubrimiento oxidado a una presión de 75% de O₂ (Figura 22) presenta un bajo registro de picos muy seguramente a una mayor amorfización en la película por el alto proceso de oxidación al que fue sometido.

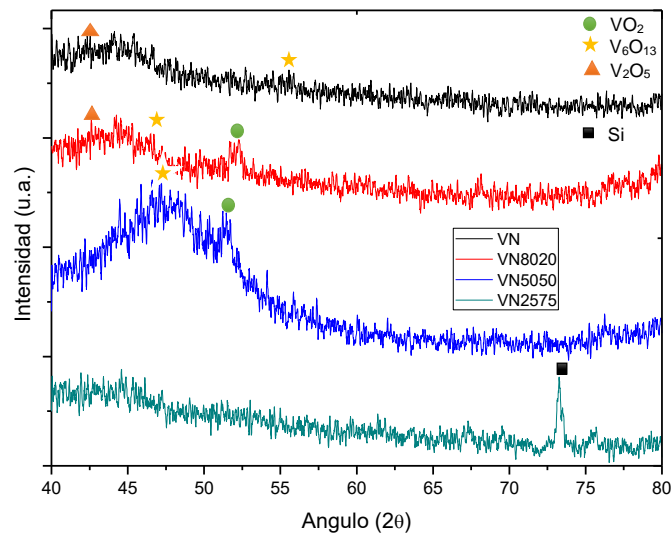
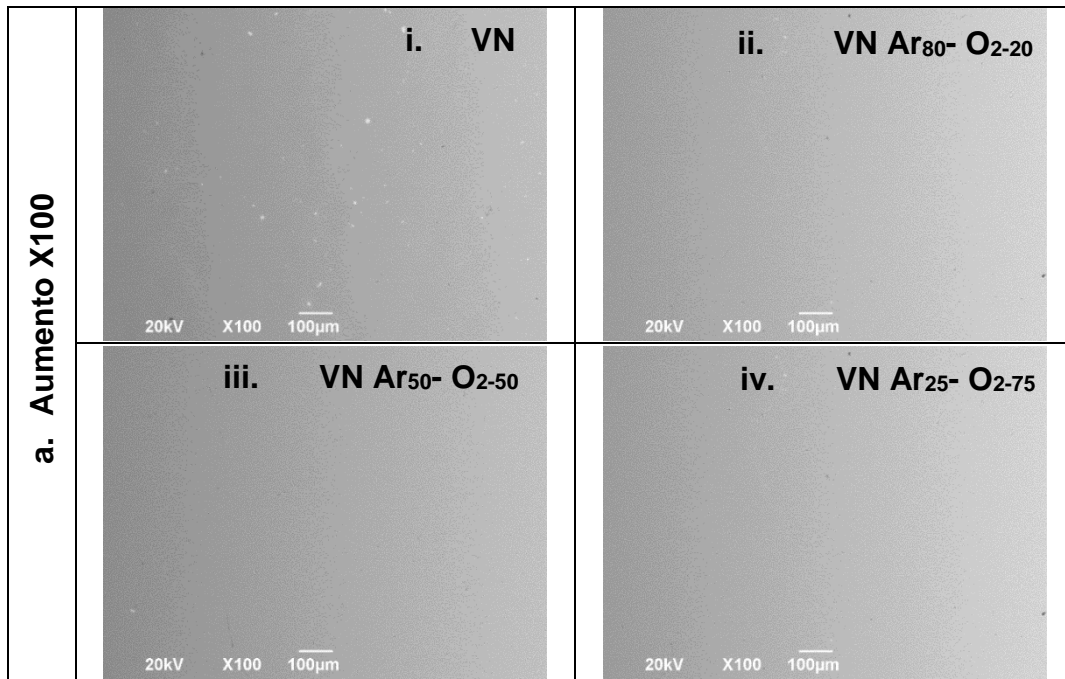


Figura 22. Difractogramas de los recubrimientos de VN y VN oxidados a diferentes presiones de oxígeno

4.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

4.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La morfología de la superficie que fue observada por SEM, se presenta a continuación en la figura 23. Se tomaron dos series de imágenes SEM con aumentos de x100 y x500. Se puede observar para las distintas imágenes recubrimientos muy homogéneos y compactos sin crecimientos aislados por zona con superficies suaves, libres de defectos como micropartículas (doplets), microgrietas y microfracturas, esto como consecuencia de un buen pulido previo con lijas, el sometimiento del sustrato al voltaje polarización, de un mejoramiento en la adherencia al sustrato debido a la capa de acople de vanadio y muy seguramente de un bajo esfuerzo de compresión o tensión en el proceso de crecimiento que no permitió que la película se delaminara o fracturara; todo esto apropiado para las aplicaciones futuras de los recubrimientos.



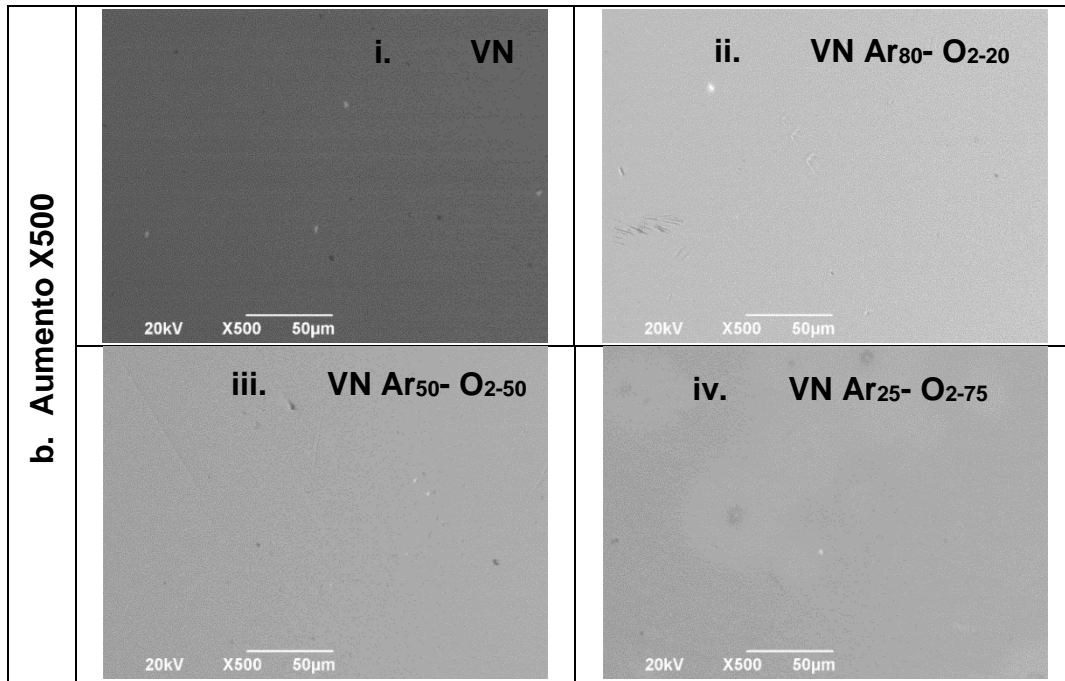


Figura 23. Imágenes de las superficies tomadas por SEM a aumentos X100 y X500.

La técnica SEM permitió adicionalmente, usando EDS, obtener la concentración de los elementos básicos de los recubrimientos: vanadio, nitrógeno y oxígeno. Para obtener los resultados se estudiaron cuatro ventanas o regiones por muestra, con áreas que oscilan entre 4 nm² y 8 nm². La figura 24 muestra las diferentes concentraciones de estos elementos en porcentaje de peso. Se observa una relación V:N aproximada de 1:2 de porcentaje en peso entre el vanadio y el nitrógeno. La muestra de VN sin oxidar presenta un porcentaje en peso de O₂ similar a la muestra de VN oxidada a una presión de O₂ de 20% como se observó en los espectros Raman y los DRX de las películas. Además se nota un cambio en la concentración de O₂ entre la película oxidada al 20% y la oxidada al 50%, en donde las concentraciones cambian de 7.58 % peso a 10.96% peso, respectivamente. La concentración de O₂ para las muestras restantes oxidadas (VN oxidadas al 50% y 75% de O₂) no se percibe una diferencia sustancial entre ellas, pasando de concentración 10.96 % en peso a 11.78% en peso, de lo que se puede inferir que estas condiciones de oxidación favorecen la concentración de este elemento en las muestras. Los demás elementos presentes en los resultados de EDS, tales como cromo, hierro y níquel hacen parte de la composición del acero tipo AISI 316.

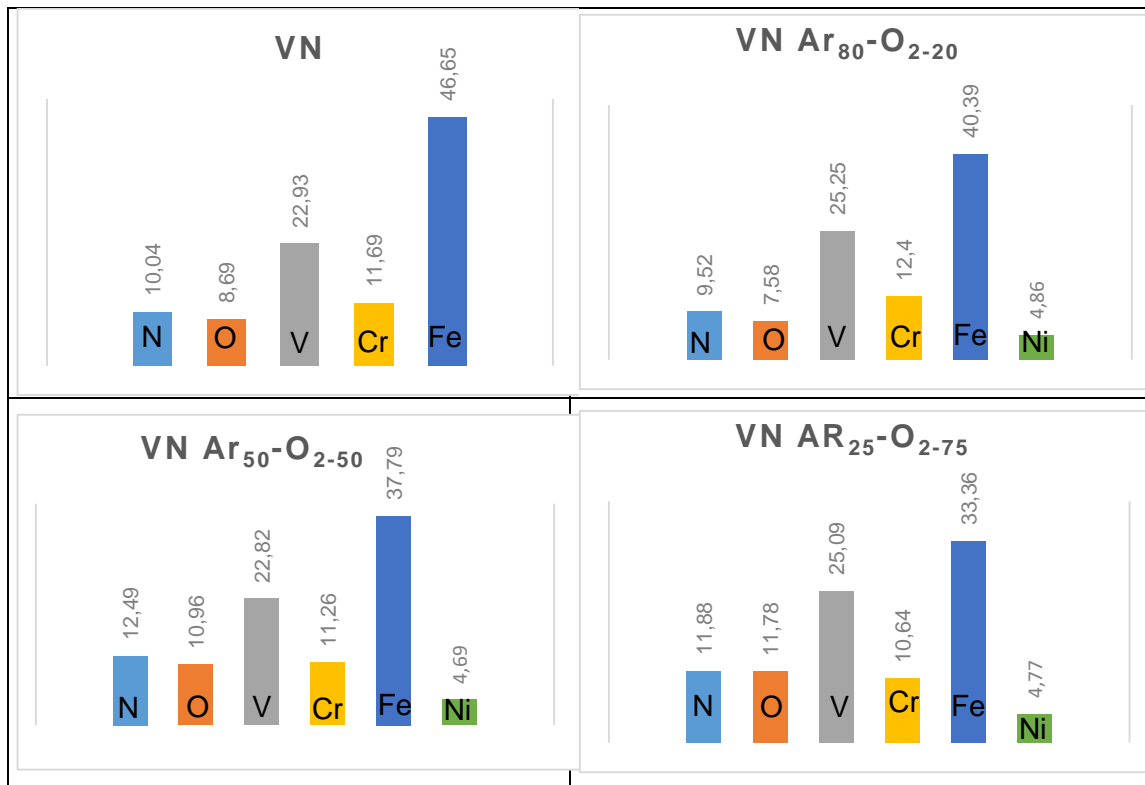


Figura 24. Concentraciones de compuestos presentes en las diferentes muestras

4.2.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El equipo de AFM puede registrar las superficies (imágenes) de los recubrimientos en modo de altura y modo de amplitud, con el primero se estudia la topografía de la superficie; las nanoestructuras y los rasgos morfológicos finos se pueden apreciar en el modo amplitud.

En las figura 25 y 26 se muestran las imágenes 2D tomadas por AFM para las películas de estudio, en los diferentes modos y con ajuste de áreas de observación de $25 \mu\text{m}^2$.

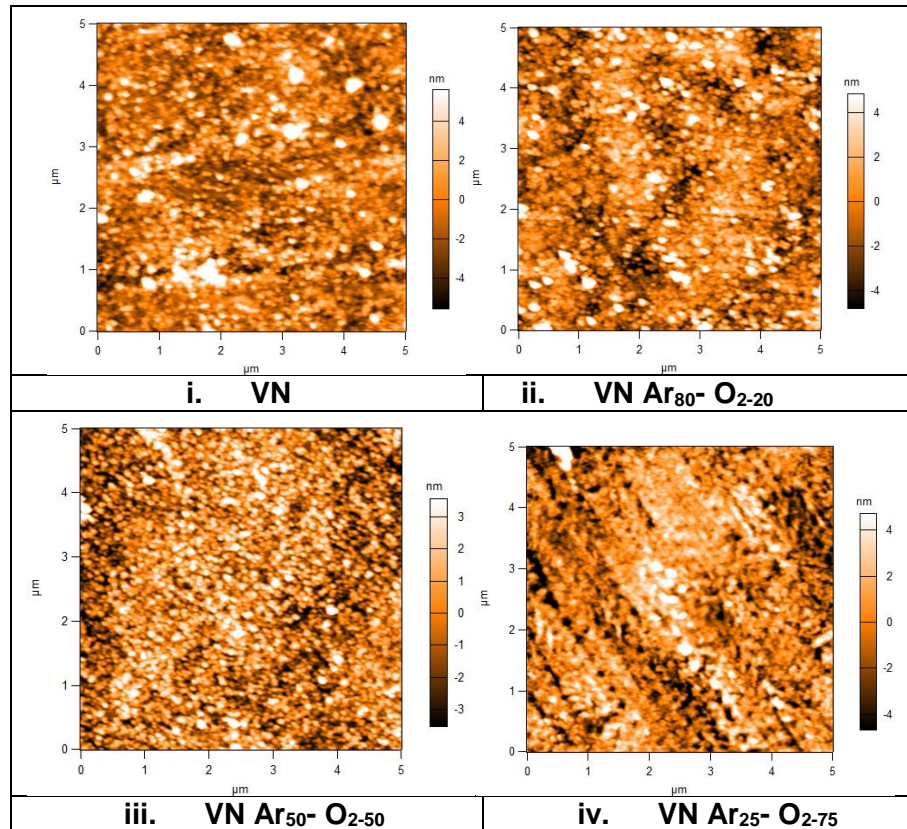


Figura 25. AFM 5 μm – Tomada en el modo altura

Para las imágenes tomadas en el modo altura (Figura 25), se puede observar que antes del proceso de oxidación existían partículas que sobresalían de la superficie, posiblemente por la presencia de óxidos de vanadio dentro del material, como se observaron en el DRX y Raman. Se notan en las muestras oxidadas a una presión del 20% y 75% de O₂, formación de canales y picos de alturas similares en algunas partes de las micrografías, menos altos que en el VN, posiblemente por el bombardeo que recibieron las superficies en el proceso de oxidación. Para la muestra oxidada a una presión del 50% de O₂, se observan una mayor cantidad de granos en forma de islas que presentan alturas muy parecidas y de menor valor que para las demás muestras, mostrando una mayor homogeneidad en su superficie.

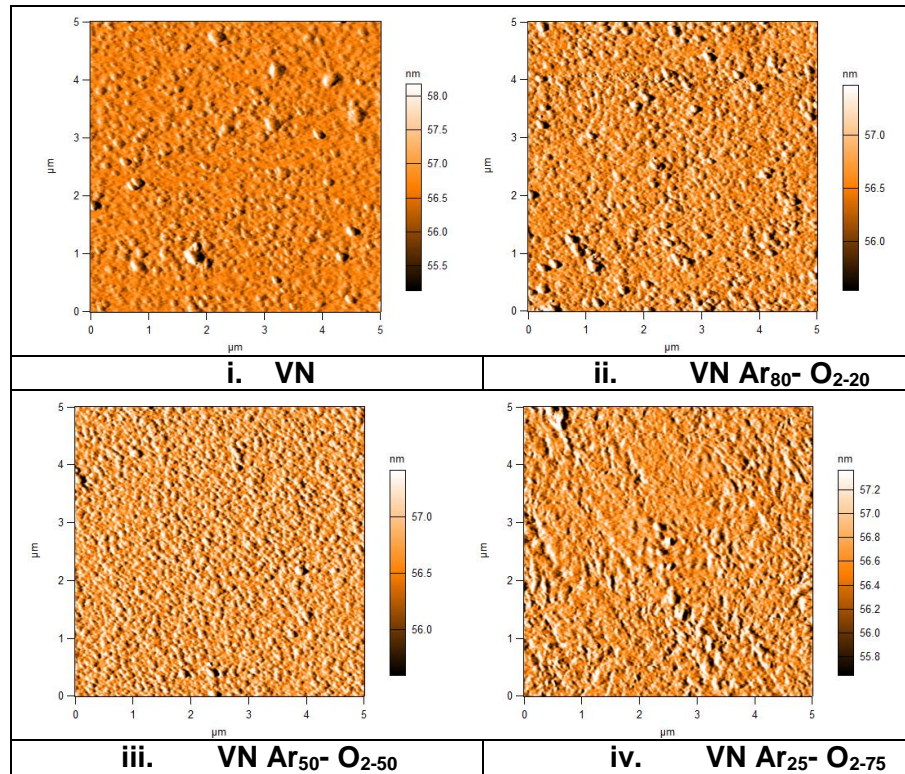


Figura 26. AFM 5 μm – Tomada en el modo altura

En las imágenes observadas en el modo amplitud (Figura 26), se puede notar en la muestra de VN sin oxidar, granos aislados que sobresalen de la superficie, de tamaños grandes con respecto a las otras muestras. Para la muestra oxidada a una presión del 20% de O_2 , se observa que aumenta la formación de granos a lo largo de la superficie con crecimiento aislado, con respecto a la muestra sin oxidar, seguramente debido al proceso de oxidación que fue sometida la muestra. En la muestra oxidada a una presión del 50% de O_2 se nota una superficie granular a lo largo de toda la micrografía, con granos de dimensiones similares, mostrando que la condición de oxidación cambió por completo la superficie del VN y produjo un crecimiento granular homogéneo en ella.

Las imágenes 3D (Figura 27) muestran la simulación tridimensional de las imágenes tomadas en modo altura, donde se puede observar mejor las alturas de los granos existentes en la superficie de las muestras, además se puede observar que existe un cambio en la distribución y tamaño de grano a medida que las condiciones de oxidación variaron.

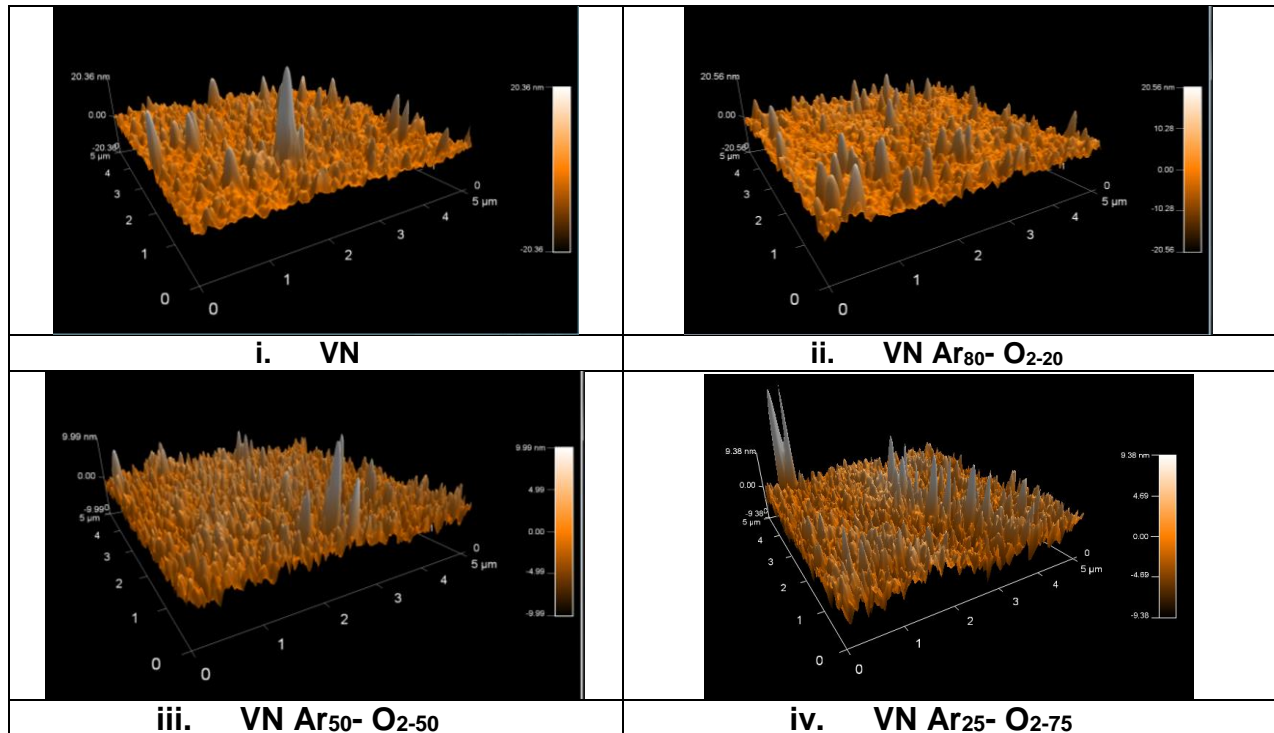


Figura 27. AFM 5 μm – Imágenes de la simulaciones tridimensionales de las áreas escaneadas

Los análisis topográficos (rugosidad media, área de partícula y circularidad) fueron realizados a través de software Igor Pro 6.36, para cada una de las imágenes escaneadas. Los valores de tamaño de grano se calcularon asumiendo las partículas como círculos y utilizando los valores de área de partícula y circularidad.

Como se observa en la figura 28, el tamaño de grano crece desde un valor 167.03 nm para el VN, a valores muy similares, tales como 216.78 nm y 221.70 nm correspondientes a las muestras oxidadas a presión de 20% y 50% de O₂, respectivamente, hasta un valor de tamaño de grado de 348.94 nm para el recubrimiento oxidado a 75% de O₂, evidenciando que el tamaño de grano aumentó a medida que también aumentaba la cantidad de oxígeno en la atmósfera que fue expuesta cada una de las muestras. Para los valores de rugosidad media este decreció 1.87 nm para el VN a un valor de 1.71 nm correspondiente al recubrimiento oxidado a 75% de O₂, seguido de un valor de 1.37 nm para el recubrimiento oxidada a 50% de O₂, finalmente aumentando a una valor de 1.73 para la oxidada 75% de O₂.

Se observa que la oxidación cambió la morfología de la superficie y que para obtener valores de rugosidad bajos es necesario tener una buena proporción de Ar en la mezcla de gases que fueron expuestos los recubrimientos. Además se nota que la película que presenta mayor uniformidad, es la muestra oxidada a una presión de O₂ del 50%, obteniéndose para este recubrimiento una menor rugosidad en su superficie que en las demás muestras, lo que podría influir en su valor de coeficiente de fricción. Estos cambios de rugosidad obedecen a las diferentes distribuciones y tamaños de grano.

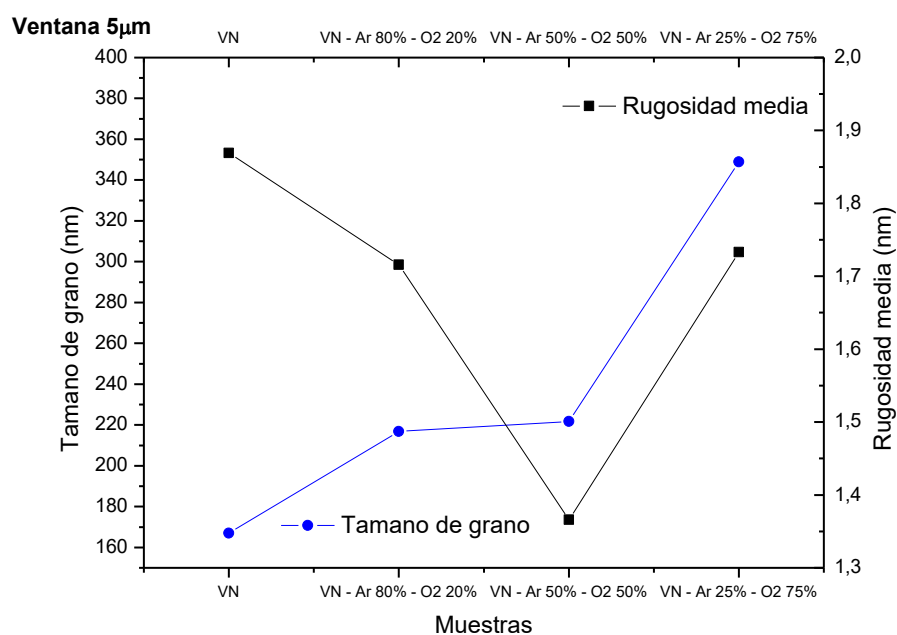


Figura 28. Curva de comportamiento del tamaño de grano y la rugosidad para cada muestra

La figura 29 muestra las distintas imágenes de AFM para el área de observación de 4 µm² en las que se puede apreciar mejor la formación de granos descrita anteriormente.

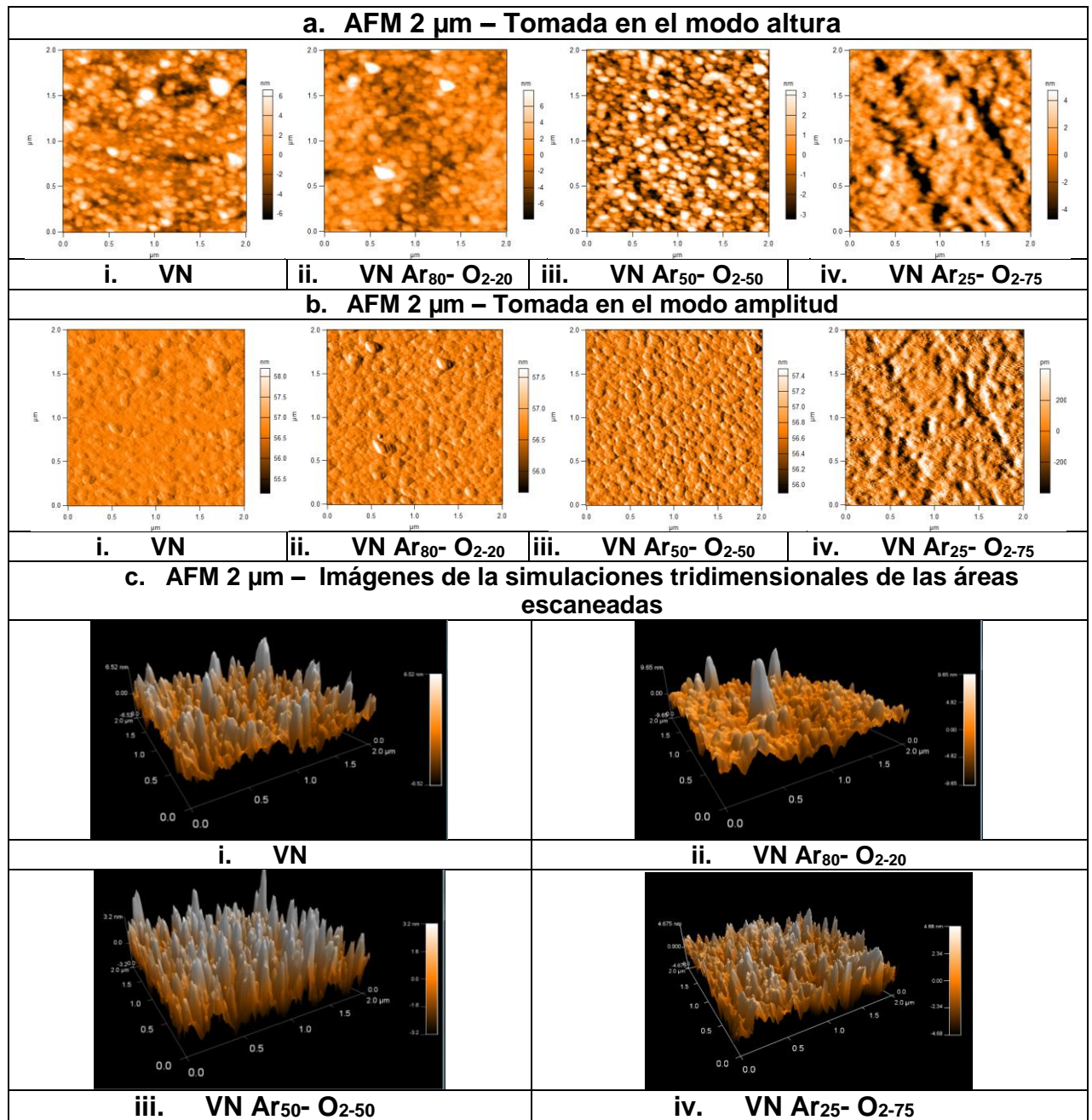


Figura 29. Imágenes AFM para una ventana de 2 μm

4.3. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA Y MECÁNICA

4.3.1. Ensayo de Nanoindentación

Los resultados de la dureza y el módulo de Young se realizan a partir de los datos en la gráfica de carga y descarga que son presentados en la figura 30 usando el

método de Oliver y Pharr. En esa gráfica se puede observar diferentes curvas de carga y descarga, cada una correspondiente a los recubrimientos de VN sin oxidar y oxidados a diferentes presiones de O₂, además se muestran las curvas generadas para el acero utilizado, AISI 316, y para el recubrimiento de V (capa de acople) con el fin de realizar comparaciones.

En la figura 30 se puede observar que el acero AISI 316 y el V tiene una recuperación elástica en menor medida cuando se realiza la descarga del indentador, comparado con los recubrimientos cerámicos de VN. También se nota que el recubrimiento de VN oxidado a una presión de 50% de O₂ presenta la mayor recuperación elástica, ya que muestra un mayor corrimiento hacia la izquierda de la curva en la parte de descarga del indentador (menor área bajo la curva). Además se puede distinguir en dicha figura que la penetración del indentador sobre la muestra de VN y de VN oxidado a presión de O₂ del 50% difieren, esto debido a que el VN presenta una dureza un poco mayor que el otro recubrimiento oxidado, mostrando que el recubrimiento oxidado sigue teniendo la dureza del VN, a pesar de la oxidación. Para el caso del V y las muestras oxidadas a presiones de O₂ de 20% y 75%, se presentan penetraciones similares, lo que implica que también presenten valores de dureza cercanos.

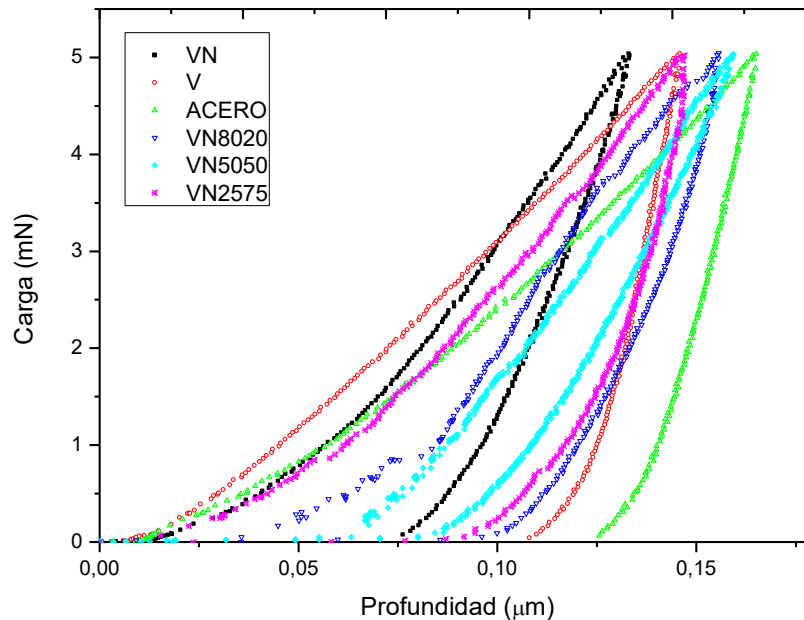


Figura 30. Curvas de nanoindentación de las diferentes muestras en estudio

Los valores de dureza y módulo de Young obtenidos para los diferentes recubrimientos se pueden observar en la figura 31. Los valores de dureza

obtenidos para cada uno de los recubrimientos fueron de 10.73 GPa para el caso del AISI 316 hasta 16.84 GPa para la muestra de VN, este valor es típico de este recubrimiento y es similar a valores reportados por otros autores [9]. Los valores de módulo de Young se encontraron en el rango de 172.914 GPa para el VN oxidado a presión de O₂ de 50% hasta 371.36 GPa para el recubrimiento de V. Además se observa que el VN oxidado a presión de O₂ de 50% presenta una dureza de 16.3 GPa cercana al VN y un módulo de Young de 172.914 GPa, el cual sería el más bajo de todas las muestras, presentando mayor plasticidad que los demás recubrimientos, esto a causa de la inexistencia de una estructura cristalina compacta dentro del material, como se dijo anteriormente en el DRX. Estas muestras perdieron su forma cristalina debido al proceso de oxidación, lo que ocasiona que el material no presente rigidez y los enlaces internos no sean tan fuertes en comparación con el VN.

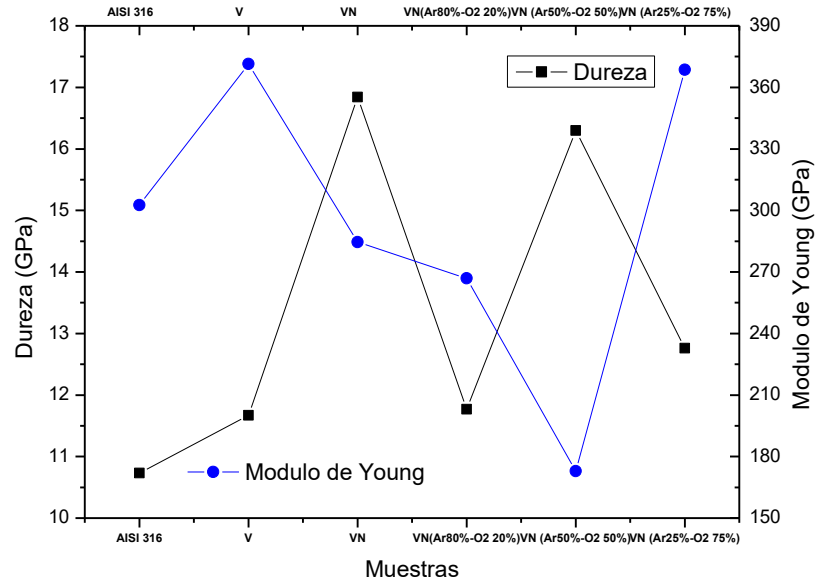


Figura 31. Comportamiento de cada una de las muestras con respecto a la dureza y el módulo de elasticidad

Una relación muy utilizada en la metalurgia y en el estudio de las propiedades mecánicas de los recubrimientos duros es la ley de Hall-Petch que relaciona el tamaño de grano con la dureza del material. Para conocer que tanto ajusta nuestros resultados con esta relación se realizó una gráfica entre la dureza y el tamaño de grano obtenido en los ensayos de AFM. Esta relación se muestra en la figura 32. Observamos que a medida que el tamaño de grano disminuye, la dureza aumenta mejorando las propiedades mecánicas del material, a excepción de la muestra de VN oxidada a una presión de 20% de O₂ que presenta un

tamaño de grano pequeño pero a su vez una dureza con un bajo valor, alejándose del comportamiento predicho por la ley de Hall-Petch.

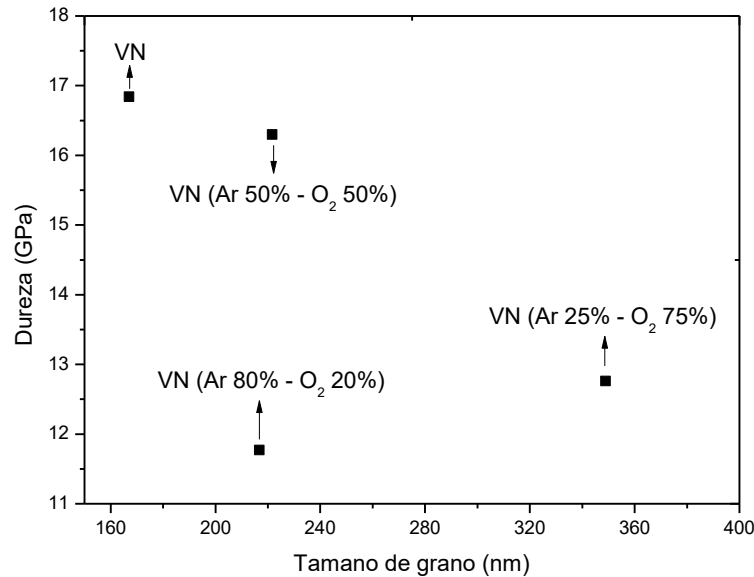


Figura 32. Gráfica del comportamiento de la dureza con respecto al tamaño de grano para las distintas muestras

En la tabla 15 se reportan los valores de resistencia al desgaste y la resistencia a la deformación plástica, calculados para el acero AISI 316, el V, el VN y los recubrimientos oxidados. Se puede observar que el acero y el recubrimiento de V tienen un comportamiento muy similar en ambas resistencias, esto debido a que son materiales tipo metálicos, y a partir de ello se puede decir que presentan un comportamiento predominante plástico, ya que al ser sometidos a un contacto con carga, su límite elástico es superado dejando una huella permanente en sí mismo, similar a la formada a la máxima profundidad de indentación con carga máxima aplicada, como es explicado también por autores como Guerra, J. L.^[10]. También se nota que el recubrimiento de VN mejora la resistencia al desgaste y la resistencia a la deformación plástica con respecto al recubrimiento de V, donde se evidencia un mejoramiento en las propiedades mecánicas, a causa de su carácter cerámico. Finalmente se observa que el proceso de oxidación influyó en la resistencia al desgaste y la resistencia a la deformación plástica, puesto que se nota un cambio con respecto a los valores obtenidos para el recubrimiento de VN.

Tabla 15. Valores de resistencia al desgaste y resistencia a la deformación

Recubrimiento	Resistencia al desgaste (H/E)	Resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) (GPa)
AISI 316	0.0355	0.0135
V	0.0314	0.0115
VN	0.0592	0.0590
VN Ar ₈₀ – O ₂ -20	0.0441	0.0228
VN Ar ₅₀ – O ₂ -50	0.0943	0.1448
VN Ar ₂₅ – O ₂ -75	0.0346	0.0153

Estos resultados pueden observarse en la figura 33. Se puede evidenciar el comportamiento de las dos relaciones anteriormente descritas para cada una de las muestras que fueron nanoindentadas. Se nota que la mejor resistencia al desgaste y a la deformación plástica con respecto a las demás muestras la presenta VN oxidada a una presión de O₂ de 50%.

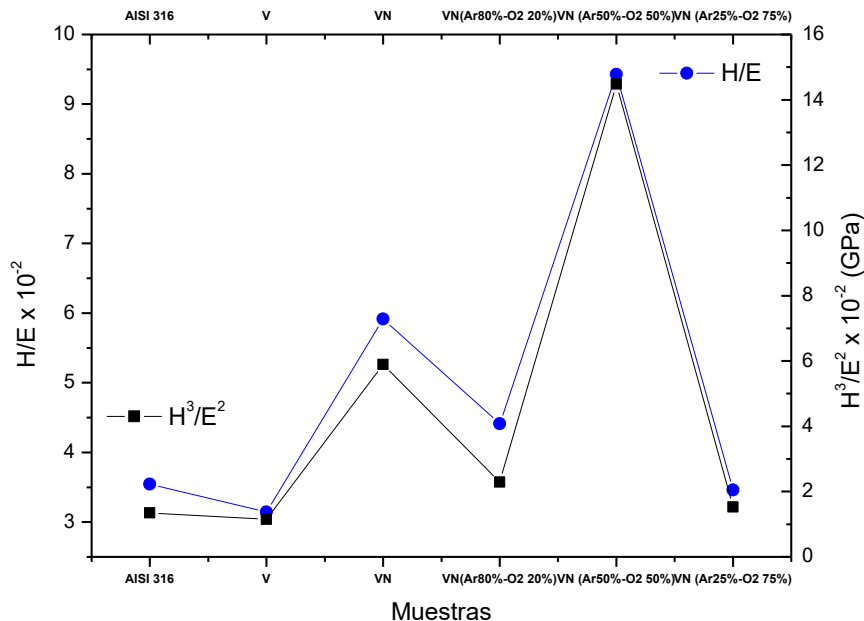


Figura 33. Comportamiento de la resistencia al desgaste y resistencia a la deformación plástica para las distintas muestras

4.3.2. Ensayo de Rayado (Scratch)

Para estudiar la adherencia del recubrimiento de V/VN se usó la técnica de rayado o Scratch. Esta técnica no fue aplicada a los recubrimientos oxidados debido a que no se contaba con las probetas suficientes para realizar esta prueba. Se realizó un ensayo de rayado al recubrimiento de V para efectos de

comparación con el recubrimiento de V/VN. Se usó la norma ASTM C 1624–05. 2009 ^[11] como se mencionó anteriormente.

En todos los ensayos se obtuvo un comportamiento similar para las curvas de coeficiente de fricción dinámico en función del desplazamiento. En la figura 34 se muestra uno de los ensayos. Se puede observar que los dos recubrimientos no presentan fallas adhesivas ni cohesivas en el rango de fuerza utilizado para cada ensayo, puesto que no se evidencia cambios abruptos en el coeficiente de fricción mostrando una excelente adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, esto es útil para aplicaciones industriales. Los ensayos para V/VN y V muestran un crecimiento neto progresivo del coeficiente de fricción dinámico, a medida que aumenta la carga, hasta registrar un valor estable alrededor de 0.18 y 0.19, respectivamente. Los ensayos registran cambios suaves del coeficiente de fricción a medida que avanza el ensayo, debido a que no se producen suficientes restos por delaminación a causa de las fallas cohesivas o adhesivas del recubrimiento, como se notó en las imágenes ópticas que se realizaron después del ensayo de rayado, las cuales se pueden observar en la figura 35.

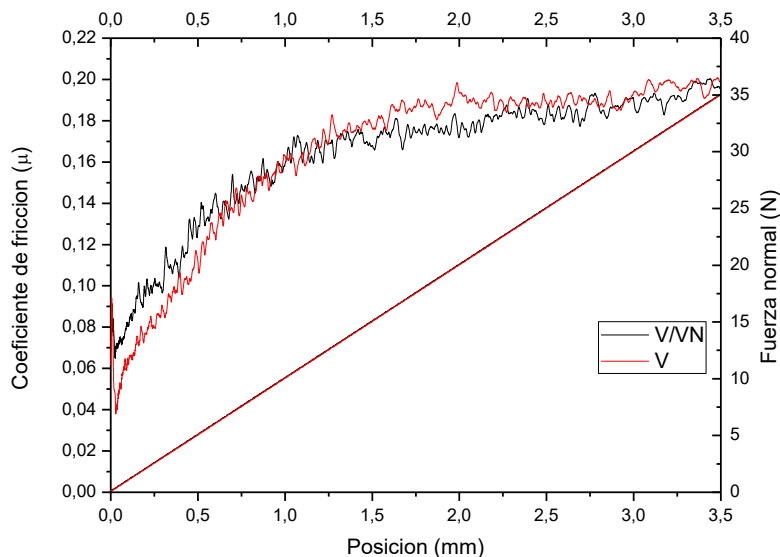


Figura 34. Comportamiento de las muestras de V y V/VN en la prueba de rayado.

En estas imágenes se puede evidenciar para ambos recubrimientos dos tipos de daños como se describe en la norma. Al comienzo del ensayo se observó una falla cohesiva tipo *Buckling Spallation* ^[11], que se da por la formación de grietas ocasionada por la adaptación del recubrimiento al surco generado por el indentador. Estas grietas poseen forma de arco que abren hacia la dirección del rayado ^[9] que para el caso del V se empiezan a notar mucho antes que para el

recubrimiento de V/VN. Al final del ensayo se observa una falla adhesiva tipo *Recovery Spallation*^[11] (desprendimiento de la película), este tipo de falla es característico de recubrimientos duros sobre sustrato dúctil, presenta regiones de recubrimiento desprendido a ambos lados de la ruta de rayado, lo cual se da por la recuperación elástica y delaminación del recubrimiento.

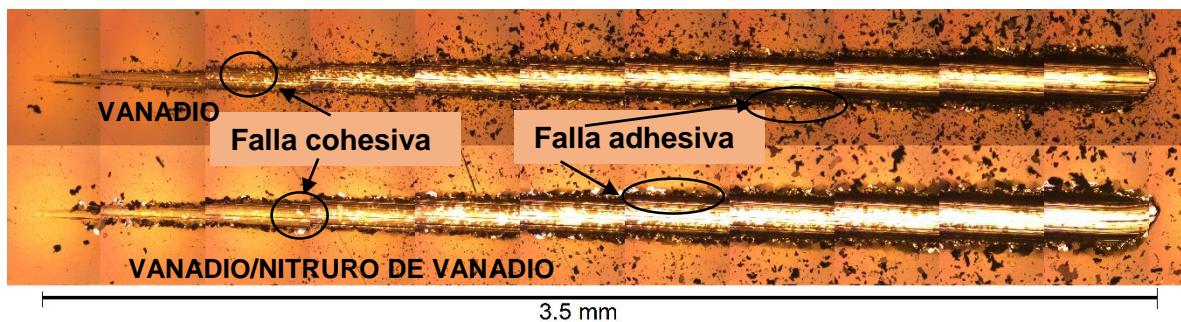


Figura 35. Imagen óptica de huella de rayado del V y V/VN

4.3.3. Ensayo de desgaste (Bola sobre Disco)

El comportamiento del coeficiente de fricción dinámico de los recubrimientos en estudio, se puede observar en la figura 36. Se observan diferentes comportamientos del coeficiente de fricción en función del desplazamiento mientras avanza el ensayo, cada uno correspondiente a los recubrimientos de VN, VN oxidados a diferentes presiones de O_2 , además del V y del acero AISI 316.

Se puede distinguir que en la mayoría de las muestras se produce una conjugación de las etapas de acoplamiento del par tribológico (régimen transitorio) y la del régimen estacionario. Además de ello se nota un cambio abrupto en el coeficiente de fricción una vez entra en contacto la bola sobre la muestra para los recubrimientos oxidados a diferentes presiones de O_2 .

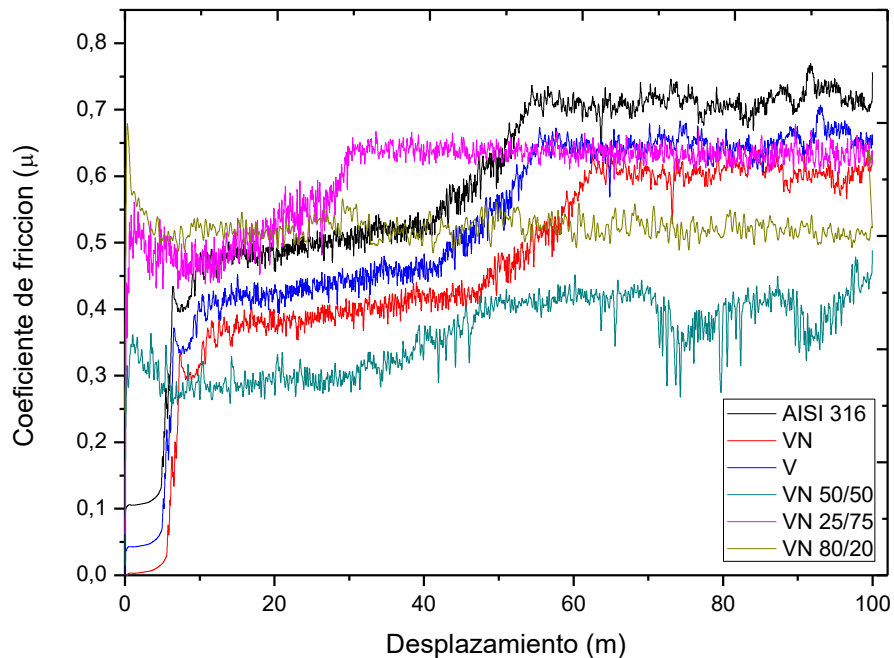


Figura 36. Coeficiente de fricción en función del desplazamiento para las diferentes muestras

La curva para el AISI 316 presenta un coeficiente de fricción inicial cercano a 0.1, posteriormente se observa un incremento del coeficiente de fricción a los pocos metros de recorrido debido al pulimiento inicial de la superficie, eliminando partículas e impurezas, logrando un primer estado de estabilización entre 10 y 40 m, a causa de un asentamiento que se produce por la disminución de la rugosidad inicial de la superficie. Después se nota un nuevo cambio en el coeficiente de fricción que se debe muy seguramente a la pérdida de integridad estructural del acero y a la entrada de partículas metálicas en el surco, generado por el desgaste, incrementando el coeficiente de fricción. Finalmente el acero se estabiliza después de los 60 m de distancia recorrida hasta el final del ensayo donde posiblemente el número de partículas que entran y salen del surco de desgaste permanece constante, generando nuevas asperezas que son simultáneamente desgastadas.

Para los recubrimiento de V y VN se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente donde nuevamente se distinguen dos cambios abruptos en el COF y dos estados estacionarios. Para el caso del recubrimiento de V se presentó un coeficiente de fricción inicial cercano a 0.05, pero el VN no exhibió un coeficiente de fricción inicial. Una vez la formación y remoción de partículas se estabiliza, se alcanzan valores de COF inferiores a los obtenidos para el par

acero/bola, seguramente debido a la formación de una película de transferencia en el contrapar. El valor del coeficiente de fricción dinámico en estados estable para estos dos recubrimientos es menor que para el par acero/bola, resultado que nos muestra el efecto tribológico de un recubrimiento.

Los recubrimientos oxidados muestran diferentes comportamientos del coeficiente de fricción entre sí. Para la muestra oxidada al 20% de O_2 se observa que obtiene su pico más alto al comienzo del ensayo, en el momento en que la bola entra en contacto con la muestra, cercano a 0.7, posteriormente se nota un decrecimiento del coeficiente de fricción a causa de la remoción de asperezas superficiales que lograron un emparejamiento de la rugosidad en la superficie, permitiendo una estabilización del coeficiente de fricción, con valor aproximado de 0.5, en los primeros metros de desplazamiento alrededor de los 10m hasta el final de la prueba. En esta muestra se observa que el coeficiente de fricción es menor con respecto al VN, evidenciando que el proceso de oxidación mejoró el coeficiente de fricción, gracias al contenido de óxidos de vanadio dentro de la estructura de este material. Para el recubrimiento de VN oxidado al 75% de O_2 , se observa un coeficiente de fricción inicial cerca de 0.55 que se mantiene hasta un desplazamiento de 20m, después se nota un cambio en el coeficiente de fricción muy similar a los ocurridos para las muestras de V y acero AISI 316, el cual se estabiliza a los pocos metros y se mantiene hasta el final de la prueba. Este recubrimiento presenta un valor de COF muy parecido al del recubrimiento de V, debido a que ambos presentan valores para las resistencias al desgaste y a la deformación plástica muy cercanos entre sí. Finalmente se observa el recubrimiento de VN oxidado a una presión de 50% de O_2 , que presenta un coeficiente inicial de 0.35, el cual se mantiene hasta un desplazamiento de 35 m, posteriormente se nota un cambio en el COF, no tan trascendente como en las otras muestras, debido al mejoramiento de las propiedades mecánicas para este recubrimiento (que presentó la mayor resistencia al desgaste y a la deformación plástica) con esto se impide la formación de partículas de desgaste que entran en contacto con la bola y la superficie, como un tercer cuerpo, aumentando en gran medida el coeficiente de fricción. Esta muestra logra estabilizarse a los pocos metros del cambio, manteniéndose en este valor de COF hasta el final de la prueba, a pesar de presentar algunas inestabilidades y variaciones en el coeficiente de fricción. Su coeficiente de fricción fue el más bajo a causa de la mayor presencia de óxidos de vanadio dentro de su estructura, lo que no solo mejora sus propiedades mecánicas, sino también su resistencia al desgaste y su resistencia a la deformación plástica.

Los valores del coeficiente de fricción en la zona estable para cada una de las muestras, se puede observar en la figura 37. Se puede notar que el coeficiente de fricción disminuye desde un valor de 0.71 para el acero AISI 316 hasta un valor de 0.40 para el recubrimiento de VN oxidado a una presión de 50% de O₂ y nuevamente aumenta a un valor de 0.64 para el recubrimiento de VN oxidado a una presión de 75% de O₂. Dicho comportamiento está correlacionado con las rugosidades obtenidas a partir de la prueba de AFM, donde se observa una conducta similar mostrando que la difusión del oxígeno dentro del material permitió cambiar las características superficiales de la película, lo cual influyó directamente en la prueba de desgaste.

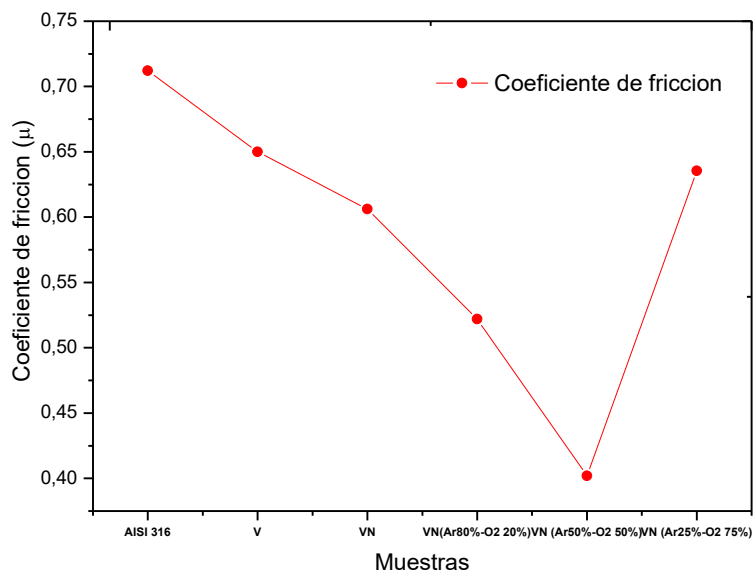


Figura 37. Valores del coeficiente de fricción en estado estable para las distintas muestras

Otros factores importantes que influyeron en los valores de coeficiente de fricción fueron la resistencia al desgaste y la resistencia a la deformación plástica que se describieron anteriormente, donde se nota que existe una correspondencia entre el coeficiente de fricción y dichas relaciones. En la figura 38 se puede observar el comportamiento de las distintas muestras con respecto al coeficiente de fricción y las resistencias al desgaste y la deformación plástica. En la gráfica se puede observar que ambas resistencias presentan comportamiento muy similares, donde los valores más bajos conllevan a valores altos de coeficiente de fricción, ya que estos materiales presentan fallas y fracturas rápidamente, ocasionando el incremento del coeficiente a medida que el recubrimiento se va

desgastando, demostrando la importancia de tener un material que presente valores altos en estas resistencias para así obtener valores de coeficiente de fricción bajos.

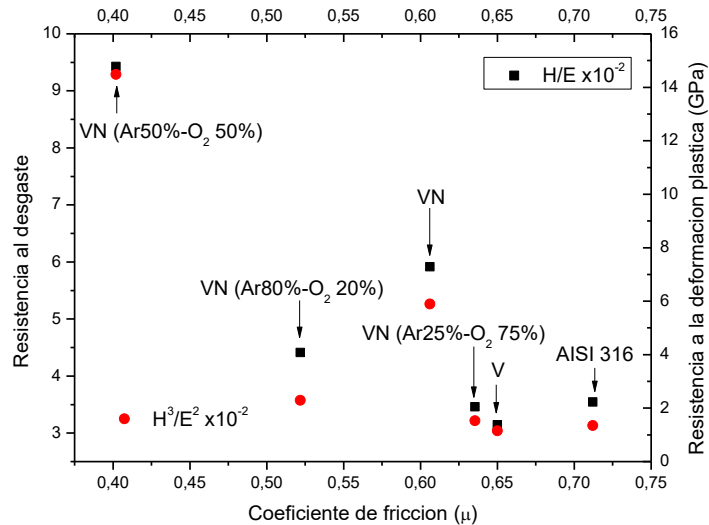


Figura 38. Gráfica del coeficiente de fricción frente a la resistencia al desgaste y a la deformación plástica para las diferentes muestras

Referencias

- [1] Vernadou, D., Louloudakis, D., Spanakis, E., Katsarakis, N., Koudoumas, E. Thermochromicamorphous VO₂ coatings grown by APCVD using a single-precursor. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 128 (2014) 36–40.
- [2] Sieradzka, K., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Kiriakidis, G., Aperathitis, E. Structural and optical properties of vanadium oxides prepared by microwave-assisted reactive magnetron sputtering *Optica Applicata*, Vol. XLI, No. 2, 2011
- [3] Sieradzka, K., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Prociow, E. L., Mazur, M., Berlicki, T. Optical and structural properties of V₂O₅ thin films. *International students and young scientists workshop "Photonics and Microsystems"* 2010.

- [4] Mun, Y., Liu, M., Zhao, Y. Carbon doping to improve the high temperature tribological properties of VN coating. *Tribology International* 97 (2016) 327–336.
- [5] H. Guo, Bo Li, J. Wang, W. Chen, Z. Zhang, W. Wang, J. Jia. Microstructures, mechanical and tribological properties of VN films deposited by PLD technique, *RSD Advances* 40 (2016) 33403-33408.
- [6] Escobar A., L., Camps, E., Haro-Poniatowski, E., Camacho L., M. A., Julien, C. Aplicación de películas delgadas de V_2O_5 depositadas por ablación láser en micro-baterías de estado sólido. *Memorias Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN*.
- [7] Pitre A, C. S., Rúa, A. J., Goenaga J., G. A., Fernández, F. E. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de V_6O_{13} por Sputtering Magnetron dc. *PROSPECTIVA* [en línea] 2008, 6 (Enero-Junio): [Fecha de consulta: 7 de agosto de 2018] Disponible en: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=496250973011>> ISSN 1692-8261.
- [8] Morales, J. J., Bolaños, G. Análisis estructural por DRX en películas delgadas de Dióxido de Vanadio crecidas en diferentes sustratos por Magnetron Sputtering R.F. *Journal de ciencia e ingeniería*. Vol. 01, No. 1, Agosto de 2009, 42-44.
- [9] Urrutia P., Jhon A. Fabricación y caracterización de películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) crecidas por Magnetron Sputtering RF para su aplicación como recubrimientos duros. Tesis de Pregrado. Popayán, Colombia. Universidad de Cauca, 2008.
- [10] Guerra B., José L. Produccion y caracterizacion de recubrimientos de TiSiN obtenidas por la tecnica de magnetron sputtering reactivo. Tesis de Pregrado. Cali, Colombia. Universidad del Valle. 2012.
- [11] ASTM C1624 – 05 (2015). Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. Posterior al proceso de oxidación a diferentes presiones de O_2 , se evidenció la formación de óxidos de vanadio en los patrones de difracción y espectros Raman de las muestras oxidadas, tales como VO_2 , V_2O_5 y V_6O_{13} , también conocidos como óxidos de vanadio tipo Magnéli. Los resultados de rayos X, evidencian que estos procesos de oxidación producen una amorfización de los recubrimientos.
2. Factores como un buen pulido previo, un sometimiento del sustrato a un voltaje de polarización, una capa de acople para mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato, influyeron en la obtención de recubrimientos homogéneos, libres de defectos, sin delaminaciones y fracturas, como se pudo constatar por análisis de microscopia de fuerza atómica AFM y microscopia electrónica de barrido SEM.
3. Se observó que la difusión del oxígeno dentro de la estructura interna de los recubrimientos de VN generó cambio en el tamaño de grano y la rugosidad superficial, dados por las imágenes AFM, donde se observó un incremento del tamaño de grano a medida que aumentó la presión de O_2 dentro de la cámara. Además se notó que una cierta presión de Ar en el proceso de oxidación es necesaria para la obtención de valores de rugosidad superficial bajos, debido al bombardeo ocasionado por el Ar que logra una mejor homogeneidad de la superficie del material.
4. Los valores de dureza y módulo de elasticidad cambiaron a medida que las condiciones de oxidación variaron, mostrando que el proceso de oxidación interviene directamente en las propiedades mecánicas de los recubrimientos. El recubrimiento oxidado a una presión de 50% de O_2 presentó una dureza similar al recubrimiento de VN, pero su módulo de elasticidad disminuyó muy probablemente a causa de la presencia de mayores óxidos de VO_2 , V_2O_5 , y V_6O_{13} y su amorfización en su estructura, óxidos que no se presentan enlaces internos tan fuertes como en el recubrimiento de VN. De acuerdo con la literatura, los valores en las

propiedades mecánicas de esta muestra pueden otorgarle una característica adicional que sería una mayor tenacidad con respecto a las demás muestras oxidadas o al VN.

5. Los valores de la resistencia al desgaste y de resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos oxidados, cambiaron con respecto a valores del recubrimiento del VN. Los valores más altos de estas propiedades fueron obtenidos para el recubrimiento oxidado a una presión de 50% de O_2 muy seguramente debido a la formación de las fases de óxidos de VO_2 , V_2O_5 y V_6O_{13} y su proceso de amorfización.
6. Se notó la gran influencia del proceso de oxidación en las propiedades tribológicas de los recubrimientos ya que estas cambiaron dependiendo de las condiciones de oxidación, incluso se logró obtener un mejoramiento en dichas propiedades para el recubrimiento oxidado a una presión de 50% de O_2 gracias a la sinergia entre el VN y los óxidos de vanadio que permitió obtener coeficientes de fricción más bajos a causa de la aparición de fases de óxidos de vanadio y altos valores de dureza concedidos por el recubrimiento de VN. Los bajos coeficientes de fricción dinámicos de este recubrimiento son asociados a mayor concentración de la fase VO_2 y su combinación con las fases V_2O_5 y V_6O_{13} encontrados por Raman y rayos x, los cuales le confieren por sus estructuras tipo Magnéli, una mejor lubricación en seco.
7. Los valores de dureza y módulo de elasticidad, así como los valores más altos de la resistencia al desgaste y de la resistencia a la deformación plástica, y el menor valor del coeficiente de fricción fueron obtenidos para el recubrimiento oxidado a una presión de 50% de O_2 hace a este recubrimiento óptimo o favorable para aplicaciones en procesos industriales y lubricación en seco.

RECOMENDACIONES

Se recomienda que para estudios posteriores se analice la adherencia al sustrato de los recubrimientos oxidados, ya que al incorporar estas nuevas fases de óxido de vanadio que muestran planos de cizallamiento cristalográficos fáciles con fuerza de unión reducida puede verse influenciada esta propiedad.

Realizar estudios sobre el comportamiento de la resistencia a la corrosión para posibles aplicaciones de los recubrimientos oxidados en el ámbito de los biomateriales, ya que este compuesto puede ser utilizado en el sector de prótesis e implantes debido a la disminución del coeficiente de fricción otorgado por los óxidos de vanadio que adicionalmente pueden actuar como auto-lubricantes.

Efectuar el proceso de oxidación realizando variaciones en la temperatura del sustrato, usando los parámetros de oxidación que mostraron una mayor cantidad de óxidos de vanadio dentro de la muestra, para así observar el efecto de la temperatura en la formación de fases de óxidos de vanadio tipo Magnéli y en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de VN oxidados.