

**FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE  
NITRURO DE VANADIO (VN) CRECIDAS POR MAGNETRON SPUTTERING RF  
PARA SU APLICACIÓN COMO RECUBRIMIENTOS DUROS**

**JHON ALEXANDER URRUTIA PALACIOS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO FÍSICA  
INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2008**

**FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE  
NITRURO DE VANADIO (VN) CRECIDAS POR MAGNETRON SPUTTERING RF  
PARA SU APLICACIÓN COMO RECUBRIMIENTOS DUROS**

**JHON ALEXANDER URRUTIA PALACIOS**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por titulo de:  
**INGENIERO FÍSICO**

**Director**  
**Dr. Carlos Alberto Rincón López**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO FÍSICA  
INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2008**

Nota de Aceptación

---

---

Director

---

Dr. Carlos Alberto Rincón López

Jurado

---

Dra. Nelly Alba de Sánchez

Jurado

---

Mg. Wayner Rivera

Fecha de sustentación: Popayán, 11 de Abril de 2008.

**A mi abuela Rosa, por su infinito amor.  
A mis padres Carmen y Rubén, por su nobleza y sabiduría.  
A mis hermanos Sebas y Sergio, por motivarme y a  
Juli mi ángel guardián, por ser mi adoración.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Ante todo a la madre naturaleza por crearnos este sitio maravilloso donde vivir, por permitirnos a nosotros los seres humanos poder explorar sus más seductores y apasionantes secretos.

A mi familia, por su amor incondicional y por darme la oportunidad de realizarme como persona. A mis amigos, que no son muchos, y que han estado siempre a mi lado inspirándome siempre y enseñándome las cosas bonitas de la vida: el arte, el cine y la música.

A mi profe el Dr. Carlos Rincón, por todo, su apoyo incondicional, sus invaluable consejos, por escucharme y por hacer parte de este equipo de dos.

Al profesor Gilberto Bolaños, a Leo y a los demás compañeros del grupo de Física de Bajas temperaturas, por sus enseñanzas y por hacerme sentir un colega.

A todos los profesores del departamento de física y en especial al profesor Luís Fernando Echeverri, por ayudarme en mi formación como profesional y por enseñarme a entender las ciencias como a mi mismo.

A los profesores, Faber Correa y Nelly de Sánchez de la Universidad Autónoma, al profesor Fabián Jurado de la Universidad Nacional, por su imprescindible ayuda en la caracterización de los recubrimientos fabricados en este trabajo.

## RESUMEN

En este trabajo se fabricaron películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN), utilizando un sistema Magnetron Sputtering R.F. a 13.56 MHz. Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio (100) y acero M2. Se fabricaron a partir de un blanco (target) de vanadio metálico, en una atmósfera compuesta por argón y nitrógeno. El flujo de nitrógeno a la cámara se varió en el rango de los 0 a 5 sccm. Los sustratos se mantuvieron a una temperatura de 450 °C durante el proceso de deposición. Una potencia de 55W se estableció entre el blanco y el sustrato.

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.

Análisis por espectroscopía de difracción rayos X (DRX), muestran que se obtuvieron las dos fases estables del sistema V-N.

La caracterización tribológica se realizó utilizando un sistema de "Pin On Disk". Con esta técnica se pudo evaluar la influencia que tiene la variación del flujo de nitrógeno en el coeficiente de fricción dinámico y el coeficiente de desgaste, en los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero M2. Los resultados del comportamiento tribológico para los recubrimientos se vieron completamente afectados por el cambio en el flujo de nitrógeno. Imágenes obtenidas por microscopía óptica del surco de desgaste, se emplearon para describir de un modo cualitativo la forma en que se desgastaron los recubrimientos.

En la caracterización mecánica se evaluaron las propiedades de Dureza y Adhesión, mediante las técnicas de Microdureza Vickers y Rayado (Scratch Test), respectivamente. Los resultados de dureza obtenidos se ven influenciados por el flujo de  $N_2$ , esto se debe a las diferentes fases que se forman dependiendo de los flujos de nitrógeno empleados en el crecimiento. La adhesión de los recubrimientos se evaluó analizando la carga crítica de adhesión en función del flujo de nitrógeno, en el que también se observó una prominente influencia. Los mecanismos de adhesión de los recubrimientos se analizaron mediante imágenes obtenidas por microscopía óptica.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>DEDICATORIA</b>	IV
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	V
<b>RESUMEN</b>	VI
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>REFERENCIAS</b>	6
<b>CAPÍTULO 1. RECUBRIMIENTOS DUROS: PROPIEDADES Y APLICACIONES</b>	9
<b>1.1 INTRODUCCION</b>	9
<b>1.2 LOS RECUBRIMIENTOS DUROS</b>	9
<b>1.3 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS</b>	13
1.3.1 Propiedades tribológicas	18
1.3.1.1 Fricción	20
1.3.1.2. Desgaste	25



1.3.1.2.1 Coeficiente de desgaste	29
1.3.2 Propiedades mecánicas	30
1.3.2.1 Dureza	30
1.3.2.1.1 Técnicas de medición de la dureza	31
1.3.2.2 Adhesión	36
<b>1.4 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS</b>	42
<b>1.5 NITRURO DE VANADIO</b>	46
<b>REFERENCIAS</b>	49
<b>CAPÍTULO 2. FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE VN</b>	53
<b>2.1 INTRODUCCION</b>	53
<b>2.2 PROCESO DE DEPOSICION POR PULVERIZACION CATODICA (SPUTTERING)</b>	55
2.2.1 Sistema magnetron sputtering R.F.	57
2.2.2 Pulverización catódica reactiva	59
<b>2.3 MECANISMO DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE LAS PELICULAS DELGADAS</b>	60

2.3.1 Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie	61
2.3.2 Adsorción/desorción de los átomos de la superficie	62
2.3.3 Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie	63
2.3.4 Nucleación y crecimiento de la película	64
<b>2.4 PROCESO DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VN</b>	<b>67</b>
2.4.1 Parámetros de crecimiento usados en la Fabricación de las Películas Delgadas de VN	72
2.4.1.1 Blanco	72
2.4.1.2 Sustratos	72
2.4.1.3 Presión de los gases argón y nitrógeno	74
2.4.1.4 Temperatura del sustrato	75
2.4.1.5 Tiempo de crecimiento	76
<b>REFERENCIAS</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 3. TECNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO</b>	<b>79</b>
<b>3.1 INTRODUCCION</b>	<b>79</b>

<b>3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b>	79
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	79
<b>3.3 CARACTERIZACION TRIBOLOGICA</b>	82
3.3.1 Coeficiente de fricción y desgaste: Pin on disk	82
<b>3.4 CARACTERIZACION MECANICA</b>	84
3.4.1 Dureza: Técnica de indentación	84
3.4.1.1 Microdureza Vickers	85
3.4.2 Adhesión: Técnica dinámica de rayado o Scratch Test	87
<b>3.5 MEDICION DE ESPESORES</b>	91
3.5.1 Perfilometría	91
<b>REFERENCIAS</b>	92
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS</b>	94
<b>4.1 INTRODUCCIÓN</b>	94
<b>4.2 INFLUENCIA DEL FLUJO DE NITRÓGENO EN EL COLOR Y EL ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS</b>	95

<b>4.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL</b>	97
<b>4.4 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES MECANICAS</b>	101
4.4.1 Dureza	101
4.4.2 Adherencia	106
<b>4.5 CARACTERIZACION TRIBOLOGICA</b>	116
<b>REFERENCIAS</b>	129
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	132
<b>RECOMENDACIONES Y PROYECCIONES</b>	135
<b>PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS</b>	136

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
<b>Tabla 1.</b> Propiedades de algunos recubrimientos duros.	16
<b>Tabla 2.</b> Propiedades generales del VN.	48
<b>Tabla 3.</b> Características y propiedades generales del Silicio.	73
<b>Tabla 4.</b> Características del acero M2 (AISI).	74
<b>Tabla 5.</b> Flujos, presiones y porcentajes de los gases utilizados, en la fabricación de las películas delgadas de VN.	75
<b>Tabla 6.</b> Resultados de las mediciones de la microdureza Vickers compuesta ( $H_C$ ) y parámetros para el cálculo de la dureza de las películas ( $H_F$ ) de VN, depositadas sobre aceros M2 utilizando el modelo de Jonsson y Hogmark.	102
<b>Tabla 7.</b> Resultados de las mediciones de Microdureza Vickers de los sustratos de acero M2.	102

**Tabla 8.** Resultados de las mediciones del coeficiente de desgaste en el ensayo de “Pin on Disk”, para recubrimientos de VN depositados sobre aceros M2 y diferentes concentraciones de N<sub>2</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Dureza Vickers de algunos materiales usados como recubrimientos duros.	12
<b>Figura 2.</b> Esquema de las zonas más importantes de un sistema recubrimiento – sustrato.	14
<b>Figura 3.</b> Esquema de dos superficies rugosas en contacto y áreas reales de contacto.	20
<b>Figura 4.</b> Los tres mecanismos básicos de la fricción dinámica: adhesión, erosión y deformación de asperezas.	22
<b>Figura 5.</b> Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto.	26
<b>Figura 6a.</b> Ilustración de una forma de desgaste abrasivo. Una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda.	28

<b>Figura 6b.</b> Ilustración de una forma de desgaste abrasivo. Partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies.	28
<b>Figura 7.</b> Relación entre la dureza y el calor de sublimación por unidad de volumen molar (i.e.: parámetro de energía cohesiva/longitud de enlace).	32
<b>Figura 8.</b> Indentador Vickers y su respectiva impronta.	33
<b>Figura 9.</b> Indentador Knoop y su impronta.	34
<b>Figura 10.</b> Indentador Brinell y su impronta.	35
<b>Figura 11.</b> Clasificación de los diferentes mecanismos de falla provocados por un indentador esférico en un sistema capa-sustrato.	41
<b>Figura 12.</b> Herramientas con una diversidad de recubrimientos duros crecidos por PVD.	45
<b>Figura 13a.</b> Estructura del sistema V-N: cúbica centrada en las caras.	47
<b>Figura 13b.</b> Estructura del sistema V-N: hexagonal simple.	47
<b>Figura 14.</b> Clasificación de las técnicas de fabricación de películas delgadas.	53
<b>Figura 15.</b> Espesor de las películas y rangos de temperatura típicos de cada técnica.	54
<b>Figura 16.</b> Interacción de iones con la superficie.	56



<b>Figura 17.</b> Esquema de un sistema de pulverización catódica.	58
<b>Figura 18.</b> Esquema de un sistema magnetron sputtering R.F.	60
<b>Figura 19.</b> Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de fase de vapor.	61
<b>Figura 20.</b> Esquema de las etapas iniciales de la llegada de átomos a una superficie y de los procesos adsorción – desorción y difusión simultanea en la superficie.	63
<b>Figura 21a.</b> Modelo de Frank Van der Merwe.	65
<b>Figura 21b.</b> Modelo de Volmer-Weber.	65
<b>Figura 21c.</b> Modelo mixto de Stranski-Kastranov	65
<b>Figura 22.</b> Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la estructura de películas delgadas.	67
<b>Figura 23.</b> Sistema Magnetron Sputtering Balzers BAE 250.	68
<b>Figura 24.</b> Lector de presión del manómetro Pirani.	68
<b>Figura 25.</b> Horno calefactor.	69
<b>Figura 26.</b> Controladores de flujo o fluxometros.	70

<b>Figura 27.</b> Controlador digital de los fluxómetros.	70
<b>Figura 28.</b> Fuente de Radiofrecuencia.	71
<b>Figura 29.</b> Sintonizador o red de acople de impedancias.	71
<b>Figura 30.</b> Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.	80
<b>Figura 31.</b> Equipo de Pin on disk MICROTTEST MT10.	84
<b>Figura 32.</b> Geometría utilizada por Jonson y Hogmark, para explicar la contribución del sustrato y de la película en su modelo de dureza.	86
<b>Figura 33.</b> Microdurómetro INDENTEC ZHV.	87
<b>Figura 34a.</b> Esquema de la prueba de rayado.	89
<b>Figura 34b.</b> Grafica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada.	89
<b>Figura 35.</b> Scratch Tester MICROTTEST MTR2.	90
<b>Figura 36.</b> Perfilómetro Ambios Technology XP2.	91
<b>Figura 37.</b> Taza de deposito vs. flujo de N <sub>2</sub> , para recubrimientos de VN depositados sobre sustratos de acero M2.	96

<b>Figura 38.</b> Perfil trazado por el perfilómetro para el cálculo del espesor de un recubrimiento de VN depositados sobre sustratos de acero M2.	97
<b>Figura 39.</b> Espectro de rayos X para una serie de muestras crecidas a flujos de N <sub>2</sub> de: 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 sccm.	98
<b>Figura 40.</b> Espectros de rayos X para una serie de muestras crecidas a flujos de N <sub>2</sub> de: 3.0, 4.0 y 5.0 sccm.	99
<b>Figura 41.</b> Grafica de la influencia de la variación del flujo de N <sub>2</sub> en la microdureza Vickers compuesta (H <sub>C</sub> ) de las películas de VN.	103
<b>Figura 42.</b> Grafica de la influencia de la variación del flujo de N <sub>2</sub> en la microdureza Vickers de la películas (H <sub>F</sub> ) delgadas de VN.	103
<b>Figura 43.</b> Grafica de la influencia de la variación del flujo de N <sub>2</sub> en la microdureza Vickers de las películas delgadas (H <sub>F</sub> ) de VN, medida en GPa.	105
<b>Figura 44.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento Vs. carga) para una muestra fabricada a 0 sccm (vanadio puro).	107
<b>Figura 45.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento (μ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 0,5 sccm.	108
<b>Figura 46.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento (μ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 1,0 sccm.	108
<b>Figura 47.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento (μ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 1,5 sccm.	109

<b>Figura 48.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 2,0 sccm.	109
<b>Figura 49.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 3,0 sccm.	110
<b>Figura 50.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 4,0 sccm.	110
<b>Figura 51.</b> Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 5,0 sccm.	111
<b>Figura 52.</b> Grafica de la influencia de la variación del flujo de N <sub>2</sub> sobre la Carga Crítica de Adhesión (Lc) y la Carga Critica Menor (Lc <sub>m</sub> ), de las películas de VN.	112
<b>Figura 53a.</b> Micrografía del surco producido en la prueba de rayado, de una película de VN crecida a 0 sccm.	114
<b>Figura 53b.</b> Micrografía del surco producido en la prueba de rayado, de una película de VN crecida a 1,0 sccm.	114
<b>Figura 53c.</b> Micrografía del surco producido en la prueba de rayado, de una película de VN crecida a 1,5 sccm.	114
<b>Figura 54a.</b> Micrografía del surco producido en la prueba de rayado, de una película de VN crecida a 2,0 sccm.	115

<b>Figura 54b.</b> Micrografía del surco producido en la prueba de rayado, de una película de VN crecida a 3,0 sccm.	115
<b>Figura 54c.</b> Micrografía del surco producido en la prueba de rayado, de una película de VN crecida a 5,0 sccm.	115
<b>Figura 55.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra crecida sin flujo de N <sub>2</sub> (vanadio puro).	117
<b>Figura 56.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 0,5 sccm.	117
<b>Figura 57.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 1,0 sccm.	118
<b>Figura 58.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 1,5 sccm.	118
<b>Figura 59.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 2,0 sccm.	119
<b>Figura 60.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 3,0 sccm.	119
<b>Figura 61.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 4,0 sccm.	120
<b>Figura 62.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de N <sub>2</sub> de 5,0 sccm.	120

- Figura 63.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de  $N_2$  en el coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ), para películas delgadas de VN. 123
- Figura 64a.** Imagen obtenida por microscopía óptica de la huella de desgaste para una película de VN crecida a 0 sccm (vanadio puro). 125
- Figura 64b.** Imagen obtenida por microscopía óptica de la huella de desgaste para una película de VN crecida a 1,0 sccm. 125
- Figura 64c.** Imagen obtenida por microscopía óptica de la huella de desgaste para una película de VN crecida a 2,0 sccm. 125
- Figura 64d.** Imagen obtenida por microscopía óptica de la huella de desgaste para una película de VN crecida a 3,0 sccm. 125
- Figura 64e.** Imagen obtenida por microscopía óptica de la huella de desgaste para una película de VN crecida a 4,0 sccm. 125
- Figura 64f.** Imagen obtenida por microscopía óptica de la huella de desgaste para una película de VN crecida a 5,0 sccm. 125
- Figura 65.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de  $N_2$  sobre el coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ), para películas delgadas de VN crecidas sobre sustratos de acero M2. 128
- Figura 66.** Grafica del coeficiente de desgaste Vs. coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ), para películas delgadas de VN crecidas sobre

sustratos de acero M2.

128

## INTRODUCCION

Los recubrimientos duros y superduros son resistentes tanto al desgaste como a la corrosión y están siendo usados para incrementar la vida útil de muchas piezas de uso industrial, como por ejemplo: herramientas de corte, piñones, rodamientos y componentes de maquinaria [1]. Los recubrimientos en general, son usados en una gran variedad de industrias cuyas propiedades específicas requieren de una superficie ampliamente modificada. Las aplicaciones pueden incluir recubrimientos protectores, metalúrgicos, barreras térmicas, celdas solares, recubrimientos ópticos, biomédicos, semiconductores, sensores, barreras de difusión en circuitos integrados, decorativos, etc [1].

Muchas industrias han hallado que se pueden realizar grandes ahorros utilizando recubrimientos que mejoran las propiedades superficiales de los materiales para producir mejores herramientas y productos. Estos ahorros provienen de la productividad incrementada, reducción del tiempo de manufactura, mejoramiento de la calidad, eliminación de costos de garantía y eliminación de desechos [1].

El termino "recubrimiento duro" comprende un espectro de materiales comprendido desde el carbono tipo diamante (diamond like carbon, DLC) con durezas del orden de los 60 GPa, compuestos refractarios tales como carburos o nitruros con durezas entre los 20 y 30 GPa, a metales y aleaciones con durezas de aproximadamente 10 GPa. Los carburos y nitruros de metales de transición en particular, han logrado un alto éxito a nivel comercial. El complejo enlace de estos materiales el cual resulta en una mezcla de enlaces covalentes, iónico y metálico, produce un conjunto de propiedades únicas las cuales han servido para un uso



extensivo en la industria [1].

Los nitruros de metales de transición del grupo IVA, VA y VIA están siendo objeto de estudio y a partir de esto se establece una relación entre sus propiedades, aplicaciones y técnicas de fabricación [2]. Dentro de este grupo de metales de transición, existen algunos que han sido muy poco estudiados en combinación con el nitrógeno y un ejemplo de esto es el vanadio.

El vanadio es un elemento metálico blanco plateado de número atómico 23. Ocupa el lugar 19 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre (0,015% de la corteza terrestre). Fue descubierto en 1801, en México, por Andrés Manuel del Río, pero se pensó que era una forma de cromo. En 1830 aproximadamente, el químico sueco Nils Gabriel Sefström lo reconoció como un nuevo elemento [3].

Las mayores reservas se hallan en Sudáfrica (42.2%), Rusia (39.2%) y China (12.7%). La concentración de vanadio geogénico en el agua oscila, según el lugar, entre 0.2 y 100  $\mu\text{g/l}$  en el agua dulce y entre 0.2 y 29  $\mu\text{g/l}$  en el agua de mar. Nunca se encuentra en estado puro, sino que existe combinado en varios minerales, carbones y petróleos, sobre todo en los petróleos de México y Venezuela, donde la ocurrencia natural del vanadio en el carbón y petróleo crudo, varía de 1 a 1.500 mg/kg (OMS, 1987) [3].

El vanadio tiene un punto de fusión de 1890 °C, un punto de ebullición de 3380 °C y una densidad relativa de 5.96 g/cm<sup>3</sup>, su masa atómica es 50.941 uma [3].

Debido a su dureza y gran resistencia a la tracción, el vanadio se emplea (en un 90%) como elemento de aleación como el ferrovanadio (en un 80%) y en níquel-vanadio y el cromo-vanadio (10% restante). Los aceros de cromo-vanadio se utilizan para fabricar muelles y en mecanismos de transmisión y otras piezas de los motores. Las aleaciones de titanio-vanadio se usan para vainas de proyectiles, bastidores de motores a reacción y componentes de reactores nucleares. Como catalizador, el vanadio ha sustituido en gran medida al platino en la fabricación de ácido sulfúrico y se utiliza a menudo como revelador fotográfico, como agente reductor y como agente desecante en varias pinturas. El metal en estado puro se utiliza como cubierta para barras radioactivas. Se aplica también como catalizador, especialmente el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la producción de ácido sulfúrico [3].

Por otra parte, hoy en día la investigación en materia de recubrimientos duros es muy amplia. Se explora en nitruros o carburos de metales de transición: TiC, TiN, WC, CrN, entre otros [4,5,6]; recubrimientos con enlaces tipo covalente, como: Carbono tipo diamante (o DLC por sus siglas en inglés), B<sub>4</sub>C, SiC, c-BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [6, 7]; en recubrimientos ternarios tipo carbonitruro de titanio: TiCN, o nitruro de titanio aluminio TiAlN [8, 9]; carburos o nitruros refractarios embebidos en una matriz de carbono duro: WC-C [10, 11, 12]; multicapas de dos cerámicos ejemplo: TiN/NbN o multicapas de metal-cerámico: Cr/CrN [13,14,15]; superredes compuestas de centenares de capas con espesores de los nanómetros [16]; entre otros

recubrimientos. En este sentido, el espectro de recubrimientos investigados es muy amplio como también su perspectiva de aplicación.

Muchos de los recubrimientos se realizan en condiciones de laboratorio especiales y usando tecnologías como: pulverización catódica asistida con campo magnético, evaporación por arco catódico, ablación láser o deposición por láser pulsado, con una alta reproducibilidad a escala industrial [17].

Para la implementación de cualquier tipo de recubrimiento habrá de tenerse en cuenta dos propiedades generales: la calidad y el desempeño. Ellas dependen, de las técnicas implementadas para el crecimiento, de las propiedades del sustrato, de los parámetros del proceso de deposición y del material usado para el recubrimiento.

La variación de los parámetros de deposición puede generar una amplia gama de propiedades (mecánicas, tribológicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, de resistencia a la corrosión, etc.) o hacer que estas varíen su magnitud para beneficio o detrimento del material. Por esto, es importante analizar y caracterizar las diferentes propiedades del recubrimiento y relacionarlas con los parámetros de fabricación utilizados. De esta manera se establecen parámetros óptimos y reproducibles para una aplicación específica.

Este documento se presenta como trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Físico. En este proyecto se evaluaron los efectos del flujo de nitrógeno,

sobre la estructura cristalina, propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento duro Nitruro de Vanadio (VN), depositado sobre sustratos de silicio y acero M2 AISI utilizando el proceso de magnetron sputtering reactivo.

En el capítulo 1, se describen las propiedades y aplicaciones de los recubrimientos duros, así como una enunciación de las características del VN, material objeto de este estudio.

En el capítulo 2, se explica el proceso de fabricación de películas delgadas de VN, crecidas sobre sustratos de Silicio (100) y aceros M2 AISI, por el método de pulverización catódica reactiva.

En el capítulo 3, se presenta y se describe la técnica de caracterización estructural de las películas, como también las técnicas de caracterización de algunas propiedades mecánicas y tribológicas.

En el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas y su respectivo análisis.

En el capítulo 5, se presentan las conclusiones del trabajo realizado, recomendaciones y proyecciones para trabajos futuros en el área de los recubrimientos duros.

## REFERENCIAS

[1] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films", Second Edition, Academic Press, United States (2002).

[2] P. Patsalas, et al. Surface and Coating Technology, V-125, Issues 1-3, pag. 335-340, (2000).

[3] J. Morales. "Efecto del sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ )", Trabajo de grado (Ingeniero Físico), Universidad del Cauca, Popayán (2007), pag. 1-3.

[4] A. Stricker, et al. Diamond and Related Materials, V-8, pag. 500-503, (1999).

[5] A. Lousa, et al. Diamond and Related Materials, V-10, pag. 1347-1351, (2001).

[6] N. Alba de Sánchez, et al. Physica B, V-337, pag. 318-322, (2003).

[7] G. Pengtao et al. Applied Surface Science, V-173, pag. 84-90, (2001).

[8] A. Lousa et al. Diamond and Related Materials. V-9, pag. 502-505, (2003).

[9] K. Hee Lee et al. Journal of Vacuum Science Technology, V-19, (2005).

[10] A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, J. S. Zabinski. Thin Solid Films, V-298, pag. 107-115, (1997).

[11] A. A. Voevodin, J. M. Schneider, C. Rebhloz, A. Matthews, Tribology International, V-29, 559-570 (1996).

[12] C. Rincón, G. Zambrano, A. Carvajal, P. Prieto, H. Galindo, E. Martínez, Surface and Coating Technology, V-148, pag. 277-283, (2001).

[13] V. Imbeni, C. Martini, E. Lanzoni, G. Poli, I. M. Hutchings, Wear, V-251, pag. 997, (2001).

[14] S. Paldey, S. C. Deevi, Materials Science Engineering. Structural Materials: Microstructural Properties, Process OO, (2002).

[15] W. D. Münz, D. B. Lewis, P.Eh. Hovsepian, C. Schönjahn, A. Ehasarian, J. Smith, Surface Engineering, V-17 pag. 15, (2001).

[16] J. Musil, Surface and Coating Technology, V-125 pag. 322 (2000).

[17] I. Petrov, P. Losbichler, D. Bergstrom, J. E. Greene, W. D. Münz, T. Hurkmans, Thin Solid Films, V-302, pag. 179 (1997).

# **CAPITULO 1**

## **RECUBRIMIENTOS DUROS: PROPIEDADES Y APLICACIONES**

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se explican las propiedades y aplicaciones de los recubrimientos duros producidos mediante técnicas de vacío asistidas por plasma. Las aplicaciones mecánicas y tribológicas de este tipo de recubrimientos constituyen uno de los campos de mayor actualidad en el desarrollo de esta área. Los logros iniciales alcanzados en la reducción del desgaste de dos piezas en contacto, ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales y estructuras en película delgada, capaces de soportar las complejas demandas impuestas sobre las piezas mecánicas durante su funcionamiento en los modernos procesos tribológicos (alta temperatura, ambiente agresivo, cargas elevadas, tensiones de cizalla, etc.). En este capítulo también se profundizará en las propiedades principales que debe tener un recubrimiento duro.

### **1.2 LOS RECUBRIMIENTOS DUROS**

Un recubrimiento se considera un material que se sobrepone a otro con la finalidad de mejorar las propiedades físicas superficiales (mecánicas, tribológicas, eléctricas, ópticas y magnéticas) del material base [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, cuyas características son:

- Capas finas o muy finas de espesor perfectamente controlado [2].
- Amplió espectro en la composición de los recubrimientos, desde metales y aleaciones, hasta cerámicos [2].
- Optimización de las propiedades deseadas (adherencia, dureza, estabilidad química, parámetros ópticos, eléctricos y magnéticos) [2].

Los materiales masivos o en bloque, a los que estamos acostumbrados tienen unas propiedades características que suelen referirse a la “unidad de volumen”, suponiendo de forma implícita que las propiedades estudiadas son independientes de la cantidad de volumen del material. Esta suposición es válida siempre que las dimensiones estén dentro de límites macroscópicos; sin embargo, esta hipótesis deja de ser válida en el momento en que una de las dimensiones se hace pequeña, ya que al aumentar considerablemente la relación superficie/volumen del material, las propiedades de este cambian con respecto a las del material masivo [1].

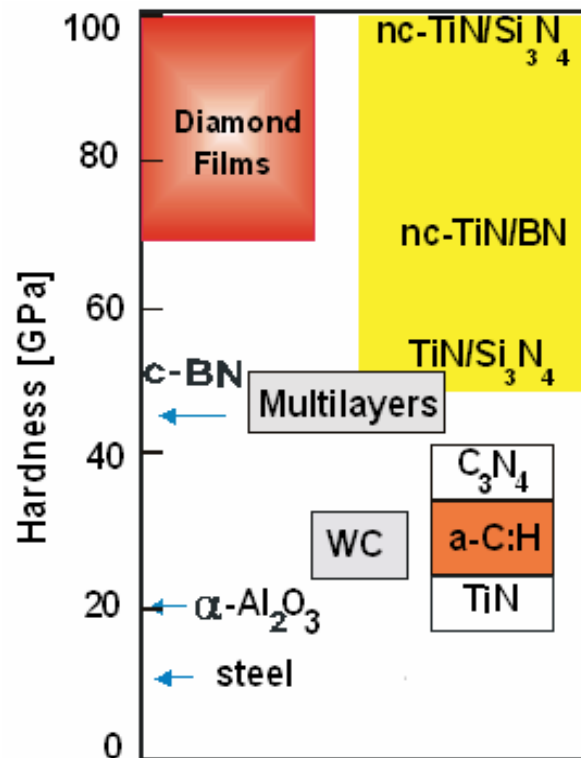
El origen de estos cambios está relacionado, tanto con la naturaleza del enlace de las películas delgadas, como con la microestructura y morfología de las capas, derivadas de las técnicas de fabricación. Por un lado, en el volumen de un cristal perfecto o incluso en el de un material amorfo, los átomos están sujetos a fuerzas de enlace en todas las direcciones, provenientes de los átomos próximos; sin embargo, esto no ocurre en los átomos de la superficie. Existe en este caso una asimetría en la direccionalidad de las fuerzas de enlace, lo cual hace que los estados de energía de los átomos en la superficie sean diferentes a los del interior; debido a ello, muchas de las propiedades

físico-químicas de los átomos de la superficie (distancia interatómica, reactividad química, etc.) son también diferentes [1].

Por otro lado, existe otra razón para explicar el diferente comportamiento de las capas delgadas: la microestructura y morfología del material que compone la película. Las condiciones de crecimiento impuestas 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. Resulta 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 masivo [1].

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo para el mejoramiento en la producción y caracterización de recubrimientos duros, para 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 disociación de enlace [3]. 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 Zirconio (ZrN), Nitruro de Cromo (CrN), Nitruro de Titanio Aluminio (TiAlN), Carburo de Boro (B<sub>4</sub>C), 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 aplicados en forma de películas delgadas, permiten una dramática reducción del desgaste en piezas de usos industriales [4]. En la figura 1 se muestra

algunos de los materiales más importantes usados como recubrimientos duros y superduros.



**Figura 1.** Dureza Vickers de algunos materiales usados como recubrimientos duros [5].

Con los recubrimientos duros mejoramos la resistencia al desgaste en matrices y herramientas para mecanizar, cortar y en general dar forma a otros materiales. De esta forma se mejora la productividad de manera extraordinaria, además de ahorrar costos de producción y mejorar la calidad de los productos terminados. Además, con estos se puede resolver el problema de maximizar la dureza de la superficie y optimizar la resistencia al desgaste sin sacrificar las propiedades mecánicas del material en bloque [3]. Un buen recubrimiento debe

ser compatible con el sustrato, exhibiendo una buena adherencia y minimas tensiones residuales [4].

### 1.3 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

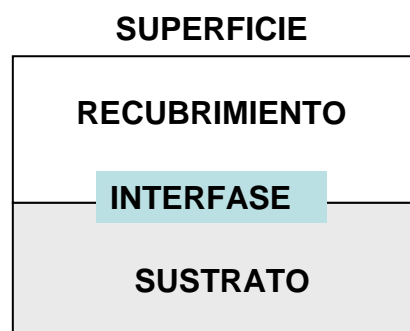
La producción a gran escala y los ambientes hostiles de operación en los procesos modernos de manufactura y maquinación, exigen una serie de características especiales que deben poseer los materiales duros con los que se recubrirán las herramientas de maquinaria.

Pero, para que el recubrimiento cumpla su objetivo se deben tener en cuenta ciertos factores estructurales que pueden afectar el desempeño del recubrimiento. En la figura 2 se representa esquemáticamente las diferentes zonas que se deben tener en cuenta en un sistema recubrimiento-sustrato:

- **La Superficie:** Es la capa más externa del recubrimiento y debe ofrecer, además de uniformidad, estabilidad debido a su contacto con el ambiente, y algunas otras propiedades especiales requeridas en su diseño. Por ejemplo: en contactos móviles puede ser necesario una baja rugosidad de la superficie para disminuir el coeficiente de rozamiento o el desgaste, u otro tipo de aplicación como el mejoramiento de la resistencia a la corrosión, que suele ser también una propiedad determinante en algunas piezas [1].
- **El Recubrimiento:** Este debe reunir muy buenas características de composición, microestructura y morfología, ya que a partir de estas se

derivan propiedades, tales como: el tamaño de grano, la dureza, las tensiones internas, la resistencia mecánica, la tenacidad a la fractura, y la estabilidad y conductividad térmica. A partir de las propiedades mencionadas se determina la función que ha de realizar el recubrimiento. En muchas de las aplicaciones mecánicas, la dureza y la resistencia mecánica del recubrimiento son un requisito indispensable para su aplicación y buen desempeño [1].

- **La Interfase:** Esta zona juega un papel fundamental en la utilización práctica de la película. En esta región, las propiedades del recubrimiento deben adaptarse bien a las del sustrato, en lo que se refiera a la afinidad química, coeficiente de dilatación y ausencia de tensiones, ya que estos factores determinan la adherencia de la capa así como otras propiedades relacionadas con la compatibilidad del conjunto [1].
- **El Sustrato:** Se selecciona en función de la aplicación, en unos casos como papel activo, ya que puede hacer parte de la aplicación del recubrimiento y en otros puede ser solo un soporte de la película [1].



**Figura 2.** Esquema de las zonas más importantes de un sistema recubrimiento – sustrato.

En general, los recubrimientos duros deben exhibir las siguientes propiedades:

- Alta dureza superficial.
- Bajo coeficiente de fricción.
- Alta resistencia al desgaste.
- Buena Adherencia.
- Alta resistencia a la fatiga.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Baja reactividad química.
- Estabilidad térmica a altas temperaturas.
- Eléctricamente estable.
- Ópticamente atractivo.

Las propiedades de los materiales siempre dependen del tipo de interacción química entre los átomos. Desde el punto de vista clásico, los materiales duros están divididos en materiales duros con enlaces de tipo: metálico, iónico y covalente. Algunos materiales usados como recubrimientos y sus propiedades se presentan en la tabla 1 [6].

**Materiales con enlace tipo metálico.** Especialmente en la tecnología de las películas delgadas, los materiales duros metálicos tienen un amplio campo de aplicación. Estos materiales son principalmente carburos, nitruros, silicatos y boruros de metales de transición de los grupos IIIA, IVA, VA y VIA, también de los primeros periodos de grupos VIIA y VIIIA [6]. Su estructura cristalina esta formada por una red de cationes con radio iónico elevado y con aniones intercalados de pequeño tamaño (iones nitruro, carburo y boruro), y por ello a menudo se les conoce como compuestos intersticiales.

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de Fusión (°C)	Dureza (HV)	Modulo de Young (kN/mm <sup>2</sup> )	Resistividad Eléctrica (μΩ/cm)	Coefficiente de Expansión Térmica (10 <sup>-6</sup> /K)
<b>Materiales duros metálicos</b>						
<b>TiB<sub>2</sub></b>	4.50	3225	3000	560	7	7.8
<b>TiC</b>	4.93	3067	2800	470	52	8.0 - 8.6
<b>TiN</b>	5.40	2950	2100	590	25	9.4
<b>ZrC</b>	6.63	3445	2560	400	42	7.0 - 7.4
<b>ZrN</b>	7.32	2982	1600	510	21	7.2
<b>VN</b>	6.11	2177	1560	460	85	9.2
<b>CrN</b>	6.12	1050	1100	400	640	2.3
<b>WC</b>	15.72	2767	2350	720	17	3.8 - 3.9
<b>Materiales duros covalentes</b>						
<b>B<sub>4</sub>C</b>	2.52	2450	3-4000	441	0.5×10 <sup>6</sup>	4.5 - 5.6
<b>BN(cúbico)</b>	3.48	2730	5000	660	10 <sup>18</sup>	3.2
<b>C(diamante)</b>	3.52	3800	8000	910	10 <sup>20</sup>	1.0
<b>SiC</b>	3.22	2760	2600	480	10 <sup>5</sup>	5.3
<b>Materiales duros iónicos</b>						
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.98	2047	2100	400	10 <sup>18</sup>	8.4
<b>Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub></b>	3.68	1894	-	13	10 <sup>20</sup>	0.8
<b>TiO<sub>2</sub></b>	4.25	1867	1100	205	-	9.0
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	5.76	2677	1200	190	10 <sup>16</sup>	7.6 - 11

**Tabla 1.** Propiedades de algunos recubrimientos duros.

Debido al elevado radio iónico de los cationes metálicos, existe un cierto solapamiento entre sus orbitales atómicos, por lo que el enlace atómico es

mezcla de iónico y metálico-covalente. Este hecho confiere a estos materiales propiedades muy específicas, como alta conductividad eléctrica y brillo metálico. Pero también, poseen alta dureza y elevada estabilidad química a temperatura ambiente, lo cual los hace especialmente adecuados en muchas aplicaciones mecánicas ya que conjugan en un solo material las propiedades requeridas (dureza, estabilidad y adherencia a los metales) [7].

**Materiales con enlace covalente.** El grupo de materiales cerámicos con enlace predominantemente covalente esta formado por elementos y compuestos de peso atómico bajo. La estructura cristalina del diamante, nitruro de boro y carburo de silicio es cúbica, presentando todos ellos una distancia de enlace corta y por tanto una energía de enlace muy elevada. Este hecho confiere a estos compuestos elevada dureza y alta estabilidad química [7]

**Materiales con enlace iónico.** Este grupo esta formado fundamentalmente por compuestos óxidos, que presentan enlace preferentemente iónico. La estructura cristalina del material masivo puede ser muy variada, dependiendo del método y de la temperatura de deposición, y esta formada por una red de aniones con radio iónico elevado y cationes intercalados de pequeño tamaño. La energía de enlace es alta, pero menor que la de los materiales covalentes, ya que el solapamiento de orbitales atómicos es pequeño. Las propiedades mecánicas de estos compuestos son relativamente buenas y algunos de ellos, como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tienen dureza elevada cuando son depositados en capa delgada. Sin embargo, el uso de los recubrimientos óxidos se debe en la mayoría de los casos a su elevada estabilidad química, sobre todo en atmósfera de oxígeno, incluso a altas temperaturas lo que les hace excelentes protectores contra la corrosión aunque su conductividad térmica sea baja [7].



### **1.3.1 Propiedades tribológicas**

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros son en general, algunas de sus características más importantes. En sus aplicaciones, usualmente se recubren piezas que poseen propiedades tribológicas muy inferiores a las de los recubrimientos, como son las de los materiales macizos que han de ser tratados.

Por otro lado, también son bastante distintos los procedimientos utilizados para la caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros en película delgada, cuando se comparan con los procedimientos de caracterización clásicos empleados en la ingeniería metalúrgica convencional.

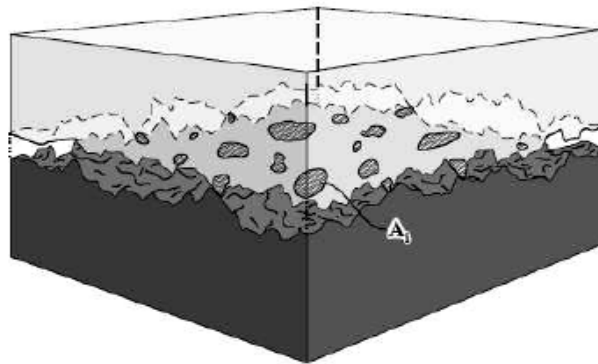
Los diccionarios definen tribología como la ciencia y la tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo y prácticas relacionadas. La tribología estudia condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico, es decir, fiabilidad, mantenimiento, y desgaste de equipo técnico. Las interacciones superficiales en una interfase tribológica son altamente complejas, y su entendimiento requiere conocimiento de varias disciplinas [8].

El rápido desarrollo de la tribología sin lubricación se debe a la investigación y el estudio de los recubrimientos duros en la última década. Este interés se debe en gran parte a la funcionalidad y disponibilidad de ciertos procesos (específicamente, procesos asistidos por plasma) para crecer recubrimientos, con los cuales se han podido alcanzar propiedades inimaginables.

Aunque los principios fundamentales de la mayoría de estos procesos han sido conocidos desde varios años atrás, los requerimientos para la explotación a escala industrial solo se han podido satisfacer en los últimos años [8].

La producción industrial a gran escala ha originado la necesidad de reducir o controlar la fricción y el desgaste, para que esto permita aumentar la vida útil de la maquinaria, fabricar motores más eficientes, conservar las fuentes de energía y aumentar la confiabilidad en el funcionamiento. Actualmente, existe un considerable conocimiento teórico acerca de las propiedades mecánicas y tribológicas de superficies recubiertas y hay un consenso muy general de los mecanismos físicos y químicos básicos que ocurren [8].

Cuando dos superficies nominalmente planas son puestas en contacto, la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto, figura 3. La suma de las áreas de todos los puntos en contacto constituye el área real de contacto o simplemente el área de contacto, y para la mayoría de los materiales esta será solo una pequeña fracción del área aparente (nominal) de contacto, la cual ocurriría si las superficies fueran perfectamente lisas. El área real de contacto es una función de la textura superficial, propiedades del material y las condiciones de carga [8].



**Figura 3.** Esquema de dos superficies rugosas en contacto y áreas reales de contacto.

Inicialmente el contacto entre dos superficies ocurrirá en pocos puntos que soportan la carga normal  $W$ , cuando la carga normal incrementa, el número de asperezas en contacto aumenta y el área de los contactos crece también para soportar esa carga. En la región de los puntos de contacto ocurre deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada. El modo de la deformación superficial puede ser elástico, plástico o viscoelástico. Las tensiones locales en los puntos de contacto son mucho más altas que las tensiones nominales calculadas según el área nominal de contacto. Aunque las tensiones nominales pueden estar en el rango elástico, las tensiones locales pueden exceder el límite elástico y el contacto cederá plásticamente [8].

### 1.3.1.1 Fricción

Tradicionalmente la fuerza de fricción se define como la resistencia al movimiento que se experimenta cuando un cuerpo desliza sobre otro. Experimentalmente se observa que existe una fuerza de fricción estática  $F_s$ , la cual es la fuerza tangencial requerida para iniciar el movimiento y una fuerza de

fricción cinética  $F_k$ , que es la fuerza tangencial requerida para mantener un movimiento relativo. Se ha observado que la fuerza de fricción estática es mayor o igual a la fuerza de fricción cinética. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema.

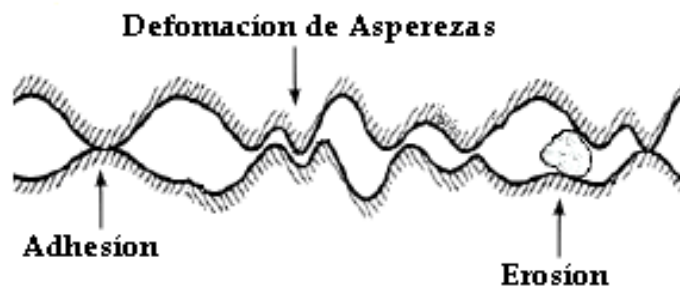
**Leyes de la Fricción.** Leonardo da Vinci fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal. La descripción de relación inicia con [8]:

$$F = \mu \cdot W \quad (1.1)$$

Donde  $F$  es la fuerza de fricción,  $W$  es la carga normal sobre el contacto y  $\mu$  es una constante conocida como el coeficiente de fricción estático  $\mu_s$  o coeficiente de fricción cinético  $\mu_k$ . Existen dos leyes básicas de fricción que se cumplen en un amplio rango de aplicaciones. Estas leyes son conocidas como las leyes de Amontons, después que el físico francés Guillaume Amontons las enunciara en 1699. La primera indica que los coeficientes son independientes de la carga normal y la segunda plantea que la fuerza de fricción es independiente del área aparente entre los cuerpos en contacto, (pero no de área real de contacto) por este motivo un paralelepípedo de cualquier peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras [8].

A estas dos leyes se añade una tercera ley, que es con frecuencia atribuida a Coulomb (1785). Esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o el coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza [8].

Suh y Sin (1981) mostraron que las propiedades mecánicas de los materiales afectan más el comportamiento de la fricción que las propiedades químicas, cuando el contacto se da sin un aumento considerable de la temperatura en la interfaz de los cuerpos. Ellos establecieron que la fricción cinética es el producto de tres mecanismos básicos: (a) uno debido a la adhesión, (b) uno debido a la erosión y otro (c) debido a la deformación de asperezas. En la figura 4, se puede observar los diferentes mecanismos de la fricción cinética propuestos por estos autores.



**Figura 4.** Los tres mecanismos básicos de la fricción dinámica: adhesión, erosión y deformación de asperezas.

Los estudios subsiguientes de la fricción cinética por Landheer y Gee (1991) y Suh y Kim (1991) mostraron que estos mecanismos de fricción por deslizamiento son los más relevantes y cualquiera de ellos puede dominar el comportamiento de la fricción, dependiendo de las condiciones del contacto tribológico. Estos últimos autores demostraron además que la fricción a escala microscópica es el resultado del rompimiento de los enlaces de átomos individuales, ocasionados por la fuerte adhesión o por la misma erosión de asperezas, como también de deslizamientos de los planos cristalográficos en presencia de defectos.

La cronología o los periodos por los que atraviesa un ensayo tribológico también influye en el comportamiento de la fricción. Esencialmente un contacto por deslizamiento parte de un periodo transitorio de acoplamiento del par tribológico, seguido de un estado estable y termina con un periodo de rompimiento o destrucción. Desde un punto de vista práctico es importante tener un control del periodo inicial para obtener un comportamiento óptimo en el estado estacionario, puesto que el estado estacionario representa la mayor parte de la vida útil del par tribológico.

Los contactos por deslizamiento en el estado transitorio atraviesan varias etapas en las que aparecen diferentes mecanismos de fricción, hasta que se alcanza el estado estable. Suh y Sin (1981) identificaron 5 diferentes etapas por las que atraviesa un contacto en el estado transitorio, estas son:

Etapa 1. En esta primera etapa de movimiento la fuerza de fricción es atribuida en gran parte a la erosión de asperezas de la superficie. Debido a la contaminación de las superficies, la adhesión no juega un papel importante. Sin embargo, la deformación de asperezas genera un proceso de pulido.

Etapa 2. El proceso de desgaste por pulido en la etapa 1, remueve la contaminación de la superficie resultando esto en un leve incremento del coeficiente de fricción debido a un incremento en la adhesión.

Etapa 3. El coeficiente de fricción aumenta debido a un rápido incremento en el número de partículas producidas por el desgaste que quedan atrapadas entre las superficies en deslizamiento, promoviendo así altas tasas de desgaste. La

deformación de asperezas continúa y los efectos de la adhesión se incrementan debido a las grandes áreas interfaciales erosionadas.

Etapa 4. El número de partículas producidas por el desgaste puede permanecer constante debido a que el número de partículas que entra y sale de la interfase es el mismo. La contribución a la fricción por la adhesión también permanece constante debido a la continua deformación de asperezas. Cuando dos materiales poseen las mismas características y se deslizan uno con respecto al otro o cuando los mecanismos de la etapa 5 no son tan significativos entonces, esta etapa, representa el estado estable de fricción. Por lo tanto el coeficiente de fricción cinético permanece aproximadamente constante.

Etapa 5. Esta es una etapa adicional que surge cuando un material blando se mueve con respecto a otro mas duro. En este caso las asperezas del material mas duro pueden ser removidas gradualmente y se crea una superficie suave con acabado de espejo. La fuerza de fricción decrece, debido al decremento de la formación de asperezas y la erosión, porque las partículas desgastadas no pueden anclarse fácilmente en la superficie pulida.

Las etapas mencionadas anteriormente son validas para una amplia gama de materiales, contactos y condiciones experimentales. Estas etapas pueden cambiar para casos cuando, por ejemplo, entre las superficies se transfiere material o cuando haya un aumento considerable en la temperatura de la interfase. Es importante enfatizar que  $\mu$  en general es una constante independiente de la velocidad de deslizamiento pero su valor depende ciertamente de las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental) [9].

### **1.3.1.2. Desgaste**

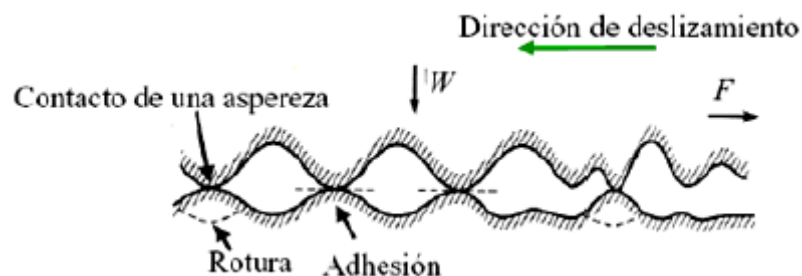
El desgaste se define como el proceso de remoción de material de una superficie sólida, como resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a la otra que esta en contacto. En el proceso continuado de desgaste, el material puede ser removido de la superficie y expulsado, transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste. En el caso de la transferencia de material desde una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la interfase sería cero, aunque una de las superficies sería desgastada. En un proceso de contacto tribológico la fuerza de fricción también está asociada a la evolución del desgaste, sin embargo, su relación no es bien entendida [8].

Algunas veces se asume que interfases de alta fricción exhiben altas tasas de desgaste. Esto no es necesariamente verdad, por ejemplo, las interfases entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste, mientras que las interfaces entre materiales cerámicos exhiben moderada fricción pero bajo desgaste. Sin embargo, esto no es una regla general [8].

El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica, ocurre mediante remoción gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros distintos. En el proceso de desgaste, se distinguen los mecanismos principales que solo tienen en común la remoción de material desde el roce de superficies. Los más comunes son: adhesivo y abrasivo.



**Desgaste Adhesivo.** En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantánea entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. Los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas abrasivas libres, un esquema de este tipo de desgaste se presenta en la figura 5 [8].



**Figura 5.** Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto.

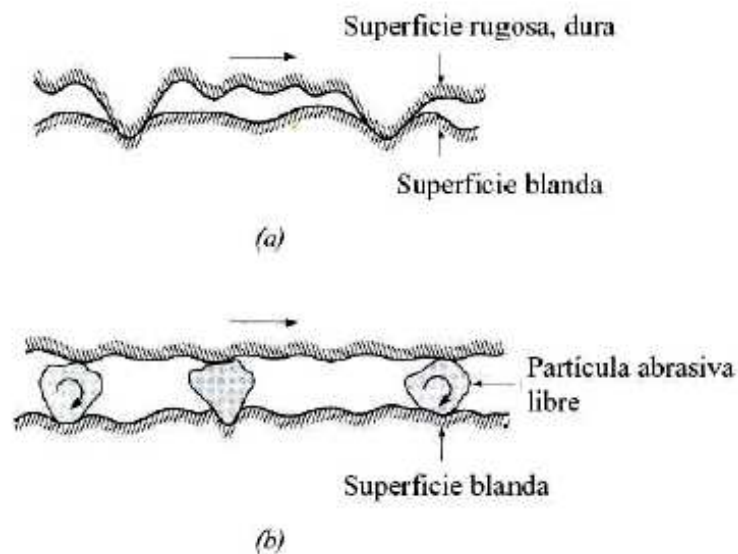
El volumen en desgaste adhesivo  $Vol$  es generalmente proporcional a la carga aplicada  $W$  y a la distancia de deslizamiento  $x$  y usualmente es inversamente proporcional a la dureza  $H$  de la superficie que es desgastada, por tanto el volumen desgastado está dado por [8]:

$$Vol = \frac{kWx}{H} \quad (1.3)$$

Donde  $k$  es un coeficiente de desgaste adimensional que depende de los materiales en contacto y su limpieza.

El análisis de Archard para justificar la expresión 1.3 sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado sea independiente del área aparente  $A_a$  y que sea directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al aumentar la distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento. En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación 1.3, con una  $k$  constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a  $H$  [8].

**Desgaste Abrasivo.** Este tipo de desgaste sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras, se deslizan sobre una superficie mas blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. Las dos situaciones del desgaste abrasivo son presentadas en la figura 6. En el primer caso (figura 6a), la superficie mas dura de las dos que rozan (abrasión de un cuerpo sobre otro) produce abrasión en la superficie mas blanda y en el segundo caso (figura 6b), la parte dura es un tercer cuerpo, generalmente pequeñas partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto [8].



**Figura 6.** Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: **(a)** una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y **(b)** partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies.

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

La mayoría de superficies metálicas y algunas cerámicas muestran clara evidencia de flujo plástico causado por abrasión durante el deslizamiento. En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste ocurre por fractura en vez de flujo plástico, en estos casos, el surco desgastado presenta un significativo agrietamiento [8].

De forma similar a la ecuación deducida por Archard para el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo de contactos plásticos se puede cuantificar de acuerdo a la expresión 1.4:

$$Vol = \frac{K_{abr} \cdot W \cdot S}{H} \quad (1.4)$$

Donde  $K_{abr}$ , es un coeficiente de desgaste adimensional que puede incluir los efectos de distribución geométrica de las asperezas,  $W$  es la carga normal aplicada,  $S$  es la longitud de la traza de abrasión y  $H$  es la dureza del material más blando [8].

Aparte de los mecanismos de desgaste por adhesión y abrasión, se dan también otros tipos de desgaste en circunstancias específicas, que pueden esquematizarse en: desgaste por fatiga, desgaste por impacto, desgaste químico, desgaste por cavitación y desgaste por vibraciones.

#### **1.3.1.2.1. Coeficiente de Desgaste**

Para propósitos de diseño y desarrollo de materiales, es necesario contar con un parámetro cuantitativo universal para el desgaste. Utilizar como parámetro el volumen del material removido no es muy útil e ilustrativo, debido a las diferentes condiciones de los ensayos. La ecuación de Holm (Holm 1946; y Archard, 1953) usada frecuentemente para determinar la relación del material desgastado es mucho más práctica y general, y se cuantifica de la siguiente forma [8]:

$$K = \frac{\Delta m}{W \cdot S} \quad (1.5)$$

Donde K, es el coeficiente de desgaste (usualmente expresado en unidades de  $\mu\text{g} / \text{Nm}$ ),  $\Delta m$  es la cantidad de material removido, W es la carga normal aplicada y S es la longitud del camino recorrido por el par tribológico en el ensayo. Existe un argumento físico claro en el que Holm se basó para hacer válida esta relación y es el siguiente: “El material removido o desgastado se divide entre la energía mecánica necesaria para generar el contacto y producir el desgaste”. La energía utilizada para tal motivo puede describirse como el producto de la carga normal, la velocidad y el tiempo en que se aplica la carga, que es lo mismo que el producto de la carga y la distancia que aparece en la ecuación. Esta relación más práctica y general, hace que se puedan comparar y utilizar datos experimentales producidos en diferentes condiciones de contacto [8].

### **1.3.2 Propiedades Mecánicas**

#### **1.3.2.1 Dureza**

La dureza de un material puede definirse conceptualmente como su resistencia a una deformación plástica superficial localizada, producida por otro material más duro [10]. La dureza de un recubrimiento es una propiedad importante por cuanto condiciona su comportamiento tribológico y esta determinada por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura [10, 11].

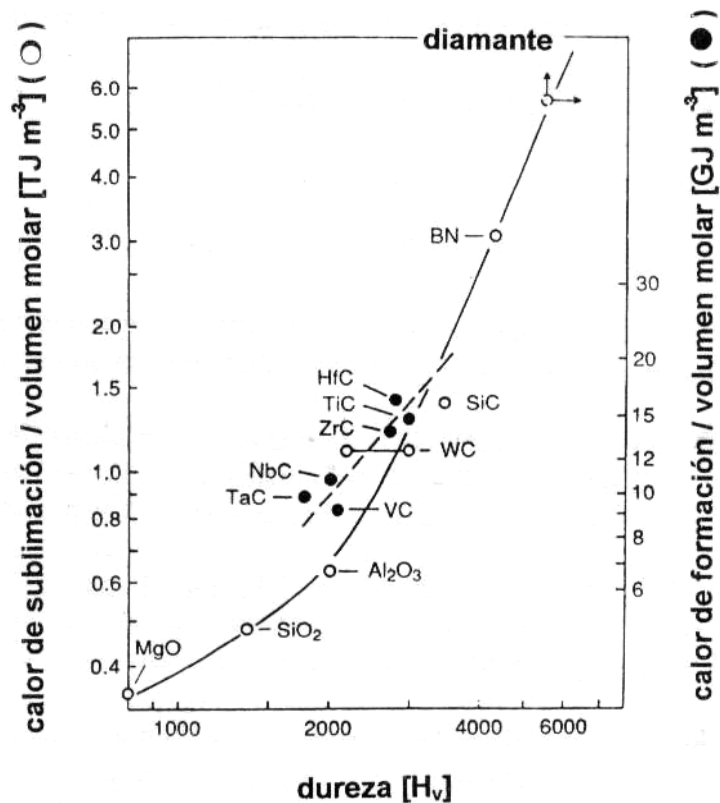
Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza del material [11]. El diamante que es el material de mayor dureza, tiene precisamente uniones covalentes puras. En general, la dureza disminuye al disminuir el porcentaje de uniones covalentes frente a uniones iónicas o metálicas presentes en el material [11]. Un parámetro de merito de la relevancia de las fuerzas interatómicas es el cociente entre el calor de sublimación (o el calor de formación) y el volumen molar, que da una medida de la relación: energía cohesiva del material / longitud de enlace. Cuanto mayor es este parámetro, tanto mayor es la dureza, como se ilustra en la figura 7 [10].

En cuanto a los efectos de la microestructura, los siguientes aspectos son dominantes [10,11]: tamaño de grano y estructura de bordes de grano, estructuras metaestables, impurezas y textura. En líneas generales, puede decirse que la dureza del recubrimiento esta directamente relacionada con la mayor o menor facilidad de deslizamiento de dislocaciones en la microestructura.

#### **1.3.2.1.1 Técnicas de medición de la dureza**

La medición de la dureza de un recubrimiento se basa en producir una deformación plástica del material superficial utilizando un indentador de una geometría bien definida al que se aplica una carga bien conocida  $F$  (Kgf). Si la superficie de la impronta es  $S$  ( $\text{mm}^2$ ), la dureza se define por [11]:

$$H = \frac{F}{S} \quad (1.6)$$



**Figura 7.** Relación entre la dureza y el calor de sublimación y por unidad de volumen molar (i.e.: parámetro de energía cohesiva/longitud de enlace) [10].

Existen varias geometrías de indentadores utilizadas usualmente en la medición de dureza de recubrimientos duros, que dan lugar a estos tipos de unidades de dureza:

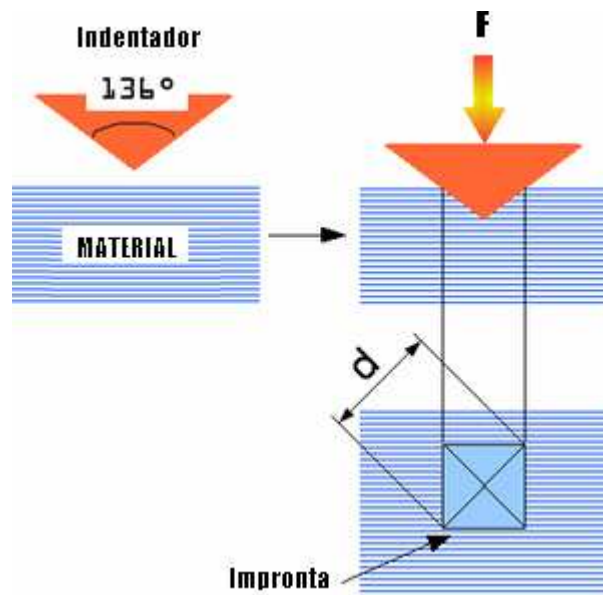
- **Dureza Vickers.** Se utiliza un indentador de diamante de forma piramidal de base cuadrada, con un ángulo  $\alpha=136^\circ$  medido entre dos caras opuestas por el vértice y se toma en cuenta la superficie total de la impronta, según se ilustra en la figura 8. En esas condiciones, la superficie  $S$  de una impronta de diagonal  $d$  esta dada por:

$$S = \frac{d^2}{2} \operatorname{sen}(\alpha/2) \quad (1.7)$$

Para  $\alpha=136^\circ$ , la dureza Vickers  $H_v$  resulta:

$$H_v = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (1.8)$$

La dureza puede calcularse de la ecuación precedente conociendo la fuerza aplicada y midiendo la diagonal de la impronta resultante con un microscopio [11].



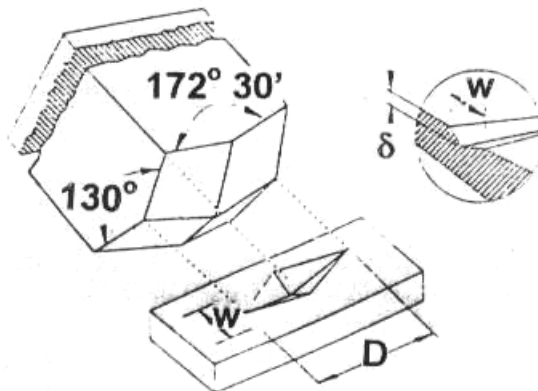
**Figura 8.** Indentador Vickers y su respectiva impronta.



- **Dureza Knopp.** Se utiliza un indentador de diamante con forma de pirámide de base rómbica, según se ilustra en la figura 9 tomándose la superficie S como el área proyectada de la impronta. En este caso, la dureza Knopp  $H_k$  esta dada por:

$$H_k = 14.229 \frac{F}{D^2} \quad (1.9)$$

Donde D es la diagonal de la impronta [11].



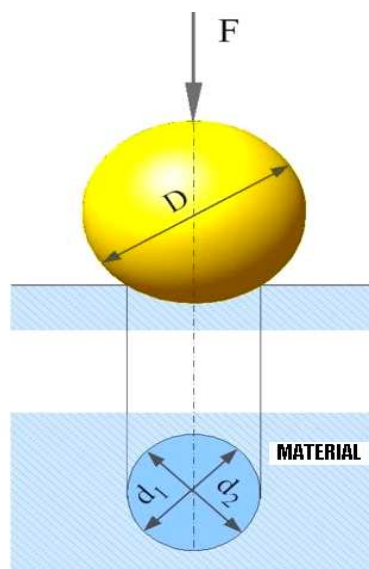
**Figura 9.** Indentador Knoop y su impronta [9].

- **Dureza Brinell.** El indentador usado es una bola de acero templado (figura 10). Este ensayo de dureza se usa para materiales de baja dureza y muestras delgadas. En prueba normal se utiliza una bola de acero de 10 milímetros de diámetro, con una fuerza de 3000 Kgf. El valor medido es el diámetro del casquete en la superficie del material.

Para determinar el valor de la dureza Brinell  $H_B$  se utiliza la siguiente expresión:

$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1.10)$$

Donde, P es la carga utilizada, D es el diámetro del indentador y d es el diámetro de la huella en la superficie [11].



**Figura 10.** Indentador Brinell y su impronta.

- **Dureza Rockwell.** En este ensayo se usan dos diferentes tipos de indentadores y cargas de diferentes escalas, lo que permite ensayar cualquier tipo de material. El primer indentador es esférico usualmente de acero endurecido y el otro cónico hecho de diamante con un ángulo

de  $120^\circ \pm 0.5^\circ$  y vértice redondeado, formando un casquete esférico de radio 0.20 mm, que se emplea para medir materiales mas duros.

Los resultados de dureza Rockwell se expresan siempre con un número de escala, que indica el indentador y la carga utilizada [12].

### 1.3.2.2 Adhesión

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas fuerzas son de diferente magnitud según sea su origen: químico, electrostático, fuerzas de Van der Waals, capilaridad o combinaciones de estas [8].

**Origen de las fuerzas de adhesión.** La adhesión puede ser evaluada de tres maneras diferentes: adhesión fundamental, adhesión termodinámica y adhesión práctica. La adhesión fundamental sería la suma de todas las interacciones intermoleculares interfaciales entre los materiales en contacto. Si se conociera la interacción entre las moléculas del material del recubrimiento y del sustrato y el número de moléculas por unidad de área de contacto, entonces se podría calcular la adhesión fundamental. Otra manera de evaluar la adhesión sería mediante métodos termodinámicos, de esta manera la consecuencia de la adhesión sería un cambio en la energía libre total cuando una interfase es formada (o separada), por medio de la ecuación:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_R - \gamma_{SR} \quad (1.11)$$

Donde,  $W_A$  es la energía de adhesión y  $\gamma_S$  y  $\gamma_R$  representan las energías libres de la superficie del sustrato sin recubrir y de la superficie del material del recubrimiento, respectivamente,  $\gamma_{SR}$  es la energía libre de la interfase una vez formada la adhesión [8].

La adhesión práctica se entiende como la fuerza de adhesión necesaria para separar dos superficies. La fuerza de adhesión tiene su origen en los enlaces moleculares entre el recubrimiento y el sustrato. También existen otras fuerzas que tienden a unir o separar el recubrimiento-sustrato como son las macrotensiones residuales en el recubrimiento y en el sustrato, que pueden proporcionar alguna componente de fuerza perpendicular a la interfase [8].

Un aspecto a considerar es la diferencia entre adhesión y cohesión. La cohesión representa las fuerzas de unión atómica dentro de un material; o sea, las fuerzas que existen en el volumen del material uniendo un átomo a otro o una molécula a otra y evitando que el sólido se separe en partes. Así por ejemplo, para fracturar en dos partes un material cristalino en volumen y formar dos pedazos, con dos nuevas superficies, es necesario vencer las fuerzas cohesivas del cristal. Sin embargo, cuando dos materiales disímiles (o aun idénticos) se ponen en contacto sólido con una interfase, la unión de la superficie de un sólido a la superficie del otro resulta en la formación de uniones adhesivas; las fuerzas de adhesión son, en general, superiores a las de cohesión, pero en algunos casos esta relación puede ser inversa; cuando se evalúa la adhesión entre dos superficies se distingue entre fallas adhesivas (fractura en la interfase) y fallas cohesivas (fractura en el volumen de uno de los materiales) [8].

La adhesión es causada por atracciones interatómicas, por tanto la adhesión se considera que tiene naturaleza química o bien física. Una interacción química involucra la formación de enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces metálicos o enlaces por puente de hidrogeno; mientras que una interacción física involucra fuerzas de Van der Waals o bien fuerzas electrostáticas, siendo mucho mas débiles que las de interacción química [8].

**Factores que afectan la adhesión.** Existen diferentes causas responsables de las fallas de adhesión de las capas delgadas como: esfuerzos de tracción por encima de la capa en el caso de piezas adheridas sobre la capa y cavitación en líquidos; esfuerzos de compresión por debajo de la capa debido a corrosión del sustrato, etc. y por esfuerzos de compresión o tracción laterales en la capa tales como deformación por flexión del sustrato o bien deformación por aplastamiento del sustrato. Además de los esfuerzos externos aplicados, diversos efectos propios de la capa pueden debilitar la adhesión de esta al sustrato, por ejemplo: curvaturas por rugosidad, microdefectos en el sustrato o en el recubrimiento, etc. [8].

Un recubrimiento es útil si su adhesión a la superficie del sustrato es buena. La mala adhesión permite desconchado y fallas adhesivas. Las principales causas de una mala adhesión son: falta de afinidad química entre el sustrato y la capa; falta de contacto, lo cual puede ser causado por la presencia de un cuerpo extraño (gas, líquido) entre las superficies en unión; tensiones residuales en el recubrimiento; procesos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato [8].

Entre los procedimientos recomendados para obtener una buena adhesión recubrimiento sustrato se tienen:

- Escoger un par recubrimiento-sustrato con afinidad química probada.
- Una buena limpieza previa al depósito, para evitar las regiones sin contacto interfacial real.
- Depositar a temperaturas elevadas, para mejorar la desorción de gases y la movilidad superficial de los átomos condensados.

Comúnmente la adhesión se cuantifica como la fuerza de adhesión  $W$  por unidad de área requerida para separar dos superficies en contacto, según esto la adhesión tendría unidades de presión, lo cual permite tener en cuenta la fuerza normal aplicada y las condiciones a las cuales se ha aplicado [8].

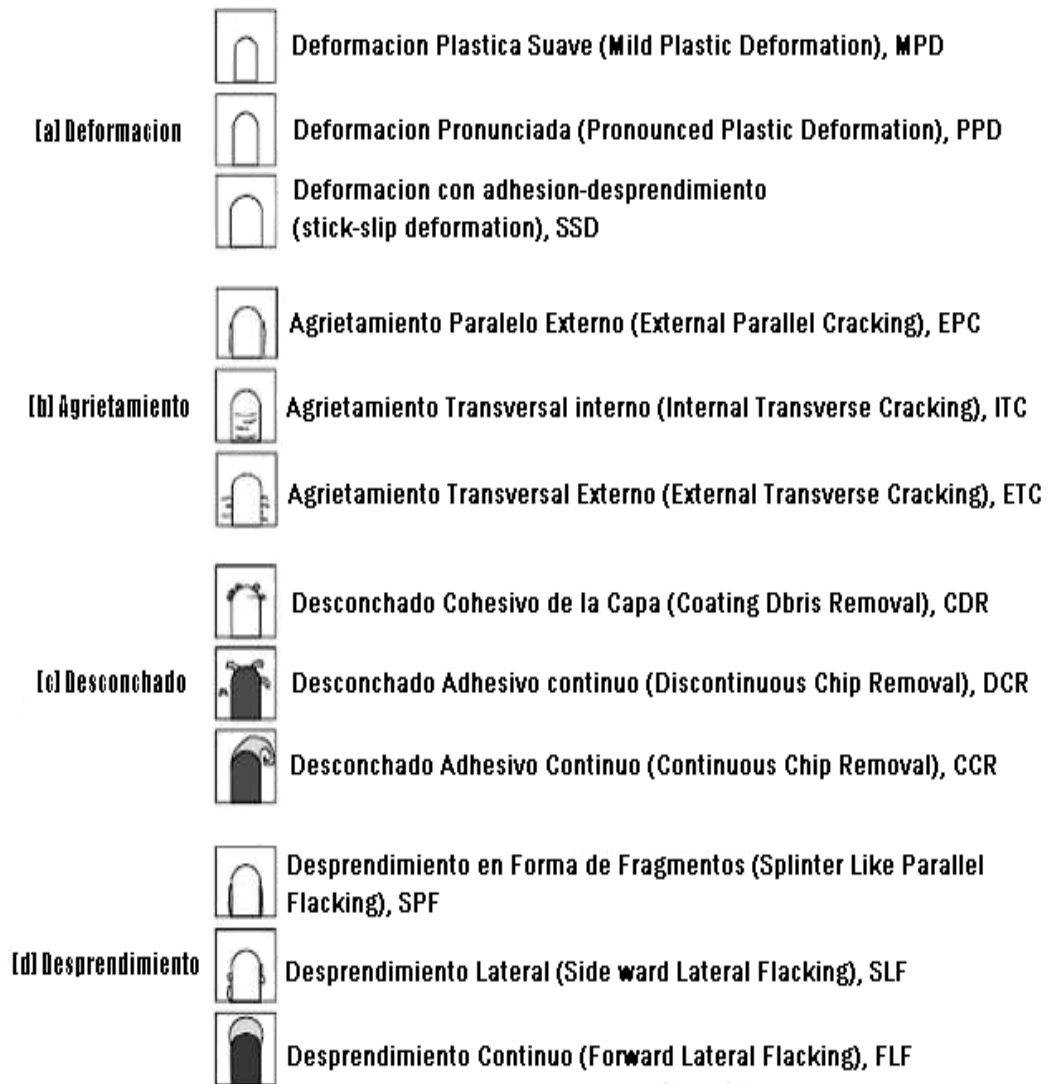
Existen varias técnicas para evaluar la adhesión de un recubrimiento al sustrato. Estas técnicas son relativamente empíricas, resultan reproducibles cuando se aplican sobre materiales similares y en una serie análoga de combinaciones recubrimiento-sustrato, dan resultados útiles cuando el método de prueba emplea condiciones y esfuerzos similares a los que se encuentran en la aplicación práctica de cada recubrimiento [8].

**Mecanismos de falla en el sistema película-sustrato durante una prueba de Rayado.** Es posible que la falla del sistema película-sustrato, con el consecuente desprendimiento de la capa, se produzca en la interfase, en el volumen de la capa o en el volumen del sustrato. Si la falla se produce en la interfase será de tipo adhesivo, mientras que si se produce en el volumen de los materiales es de tipo cohesivo. Los modos de falla en pruebas de rayado para recubrimientos duros pueden ser separados en cuatro categorías [11, 12]:

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

Para recubrimientos y sustratos dúctiles la prueba se domina por la deformación plástica y no se observa agrietamiento pero si se puede observar deslizamiento de la capa sobre el sustrato. Para recubrimientos duros sobre sustratos blandos la deformación del sustrato es predominantemente plástica, mientras que el recubrimiento puede deformarse plásticamente o fracturarse cuando es curvado en la traza creada por la deformación plástica del sustrato. Recubrimientos blandos sobre sustratos más duros tienden a deformarse plásticamente y puede ocurrir alguna extrusión entre la punta y el sustrato, en

esta situación ocurre un adelgazamiento del recubrimiento debido a la deformación plástica y el sustrato se fractura de una manera significativa. Para recubrimientos duros sobre sustratos duros la deformación plástica es mínima y la fractura domina la respuesta al rayado [10].



**Figura 11.** Clasificación de los diferentes mecanismos de falla provocados por un indentador esférico en un sistema capa-sustrato. Las partes oscuras son las zonas del sustrato que han quedado descubiertas [10].



Las características observadas en la traza de rayado residual se pueden comparar con los patrones de referencia previamente publicados a fin de establecer los diferentes modos de falla o fractura. La figura 11 muestra una clasificación de los tipos de falla que se encuentran en un ensayo de rayado [13]. Cuando se aplican pequeñas cargas se produce una deformación elástica y plástica sin causar daño aparente en la capa, figura 11a. Cuando la carga es aumentada se puede originar la aparición de grietas (11b) debido a las tensiones inducidas con el indentador. Estas grietas pueden causar el desconchado del sistema bien sean de origen adhesivo o cohesivo, figura 11c. Cuando hay un aumento muy acusado de las fuerzas de fricción (cargas mayores), es probable que ocurra el desprendimiento de la capa, figura 11d.

#### **1.4 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS**

En la actualidad, los recubrimientos fabricados por PVD y CVD son la solución más viable en lo que se refiere a problemas de desgaste, especialmente en componentes de maquinaria que sufren desgaste abrasivo severo [3].

Desde el punto de vista mecánico, quizás las aplicaciones más importantes de los recubrimientos duros están relacionadas con la tribología, es decir con los fenómenos asociados al comportamiento de los materiales cuando son utilizados en contactos móviles. Es en esta ciencia de recubrimientos tribológicos, donde se ha conseguido indudables avances en el control de los mecanismos de fricción y desgaste de la superficie de un material y han llevado a un considerable aumento del tiempo de vida de las piezas y herramientas mecánicas. El uso de recubrimientos protectores abre la posibilidad del diseño a medida de un material, en el cual sus propiedades específicas pueden estar aplicadas donde más se necesite. Así, mientras el sustrato puede ser diseñado

con la resistencia y tenacidad requeridas, el recubrimiento ha de ser responsable de la resistencia al desgaste, a los choques o a la fatiga de todo el conjunto [7].

Los recubrimientos duros aplicados sobre sustratos rígidos más blandos, han demostrado ser altamente beneficiosos en la reducción del desgaste ocasionado por la abrasión y rayado. Desarrollados en la década de los 70 y de los 80, su aplicación mas importante ha sido en herramientas de corte, rodamientos, juntas, etc. En las que los recubrimientos duros ofrecen una buena protección contra el desgaste al reducir los efectos de difusión y abrasión de un material sobre otro [7].

En general, los materiales empleados en estas aplicaciones son de naturaleza cerámica, es decir, se trata de elementos y compuestos con altas propiedades de estabilidad química y térmica, elevada dureza y resistencia mecánica [7].

Los recubrimientos duros son utilizados en aplicaciones mecánicas diversas sobre componentes de ingeniería, tales como cojinetes, rodamientos, ruedas dentadas, bielas, pistones, válvulas, rotores, etc. Con objeto de reducir la fricción y el desgaste y con ello el tiempo de vida. Los sectores tecnológicos más beneficiados son, entre otros, el automotor, aeroespacial, transporte, electrónica, construcción y medicina y en general, la industria metalúrgica. Los recubrimientos duros se usan de forma predominante en herramientas de corte y de conformado para proteger la superficie, debido a las severas condiciones de trabajo a que esta sometida la herramienta (alta temperatura y ambientes agresivos), obteniéndose así mejoras considerables en el tiempo de vida [7].

Actualmente, una de las aplicaciones mas emergentes de los recubrimientos es el área de los implantes biomédicos, en los que es preciso combinar las características mecánicas (resistencia a la fractura, dureza, etc.) con otros requerimientos específicos de mejora de la resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y no toxicidad [7].

Este tipo de recubrimientos son usados para incrementar la eficiencia de corte, la vida operacional de herramientas y para mantener la tolerancia dimensional en diversas aplicaciones, como en la industria del plástico [4]. Los recubrimientos duros sirven como protección ante la corrosión, debido a que estos materiales son estables químicamente, y aíslan al material base del ambiente químicamente agresivo, evitando de esta manera que sea corroído [6].

También estas películas tienen bajo coeficiente de fricción, lo cual hace que en muchas aplicaciones la lubricación externa ya no sea necesaria, porque entre las piezas en contacto la generación de calor por fricción es mínima [6].

De los compuestos iniciales obtenidos por PVD, quizás el de mayor uso en la industria, haya sido desde sus orígenes el nitruro de titanio (TiN). Si bien continua representando un porcentaje importante del total de los recubrimientos PVD, su rendimiento ha sido mejorado en cierto numero de aplicaciones por otros materiales como nitruros, carbonitruros y carburos que se han desarrollado como nuevos compuestos con características propias [13].

Las investigaciones actuales en el campo de los recubrimientos duros se centran hacia el desarrollo de materiales con mejores propiedades, los

llamados superduros y ultraduros, que tienen aplicación como barreras térmicas, de difusión, antidesgaste y resistentes a la corrosión, como por ejemplo en los siguientes campos:

- Motores de combustión interna.
- Componentes y piezas que trabajen a altas temperaturas.
- Rodamientos de altas exigencias.
- Recubrimientos de herramientas para la conformación metálica y del plástico.
- Recubrimientos de herramientas de corte con arranque de viruta.
- Recubrimientos de válvulas, boquillas y componentes aeronáuticos.
- Piezas de desgaste en maquinas y equipos.

En la figura 11 se muestran diferentes herramientas con recubrimientos duros producidos por técnicas PVD.



**Figura 12.** Herramientas con una diversidad de recubrimientos duros crecidos por PVD, por ejemplo: TiN, TiCN, TiCN - MP, TiAlN, AlTiN, CrN,  $CB_C$  y TiAlCN.

## 1.5 NITRURO DE VANADIO

En general los nitruros son un grupo de compuestos inorgánicos, formados por nitrógeno y otro elemento más electropositivo, a excepción de los halógenos y el hidrógeno. Los nitruros de elementos como el boro, titanio, circonio, vanadio, aluminio y silicio son duros y estables a alta temperatura y resultan resistentes frente a los agentes químicos [15].

El nitruro de vanadio (VN) se encuentra en usos similares a los del nitruro de titanio (TiN) en herramientas de corte. En ciertas aplicaciones específicas el VN se desempeña mejor que el TiN, pero en general hay una pequeña ventaja del TiN, debido a que el VN según las condiciones de fabricación puede llegar a presentar baja adherencia al acero. Capas intermedias son normalmente utilizadas para mejorar este problema [16].

Se ha probado que el VN tiene mejor resistencia a la corrosión que el TiN, y debido a que sus propiedades ópticas recientemente descubiertas, el VN ha empezado a ser más atractivo que el TiN en muchas aplicaciones [17].

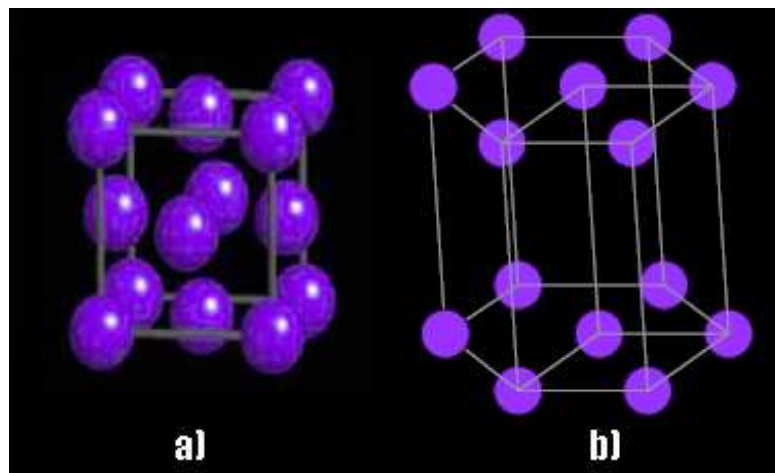
El VN es usualmente fabricado por varias técnicas, tales como: magnetron sputtering reactivo D.C. o R.F, deposición por arco en vacío, deposición por láser pulsado, ablación láser y deposición química por vapor [18,19].

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. [19], el VN muestra que los enlaces en este compuesto son principalmente covalentes; este carácter del enlace ayuda a explicar la alta dureza de este compuesto. Por otro lado, 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.

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema V-N [21], existen dos fases intermedias con un amplio rango de homogeneidad, estas son: la hexagonal h.c.p.  $V_2N$  y la cúbica f.c.c. VN, así como otras fases metaestables.

La estructura cristalina de las dos fases del sistema V-N se pueden observar en la figura 13.



**Figura 13.** Estructura cristalina de las dos fases del sistema V-N: **(a)** cúbica centrada en las caras y **(b)** hexagonal simple.

La estructura cristalina de la fase estequiométrica VN, es una estructura cúbica f.c.c. con un parámetro de red igual a 4.140 Å. En la tabla 2 se pueden observar algunas propiedades del VN. Es importante destacar la alta densidad que posee el material, esto se traduce a escala microscópica en un mayor empaquetamiento cristalino. Esto hace que el material en película delgada según sus parámetros de crecimiento, alcance durezas cercanas a los 36 GPa, parámetro óptimo para que el VN sea considerado un recubrimiento duro [22].

Actualmente se está estudiando el Nitruro de Vanadio en película delgada dada su perspectiva como nitruro de metal de transición. Se estudian las propiedades físicas y su relación con los parámetros de deposición. Este material refractario y superconductor con temperatura de transición de 2 a 9K según el contenido de nitrógeno presenta unas interesantes propiedades ópticas en el rango de los 200 a 1100nm [23]. Sus propiedades estudiadas tienen aplicaciones, tales como: recubrimientos resistentes al desgaste, barreras de difusión y contactos ohmicos estables para dispositivos semiconductores, recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos decorativos y protectores para herramientas quirúrgicas [24,25,26,27,28].

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>6.11</b>
<b>Punto de Fusión (°C)</b>	<b>2177</b>
<b>Dureza (HV)</b>	<b>1560</b>
<b>Modulo de Young (kN/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>460</b>
<b>Resistividad Eléctrica ( μΩ/cm)</b>	<b>85</b>
<b>Coefficiente de Expansión Térmica (10<sup>-6</sup>/K)</b>	<b>9.2</b>

**Tabla 2.** Propiedades generales del VN.

## REFERENCIAS

- [1] J. L. Albella. Ciencia y Tecnología de Capas Delgadas, capítulo de Introducción, págs 25–41. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, (2003).
- [2] P. Pineda, D.F. Arias, A. Pulzara, A. Devia, Y. Arango, and M. Arroyave. “Crecimiento y caracterización de recubrimientos en bicapa de Zr/ZrN”, Revista Colombiana de Física, 34:119–122, (2002).
- [3] G. Bejarano. “Multicapas de nitruro de boro para el mejoramiento del desempeño de las herramientas de corte”, PhD tesis, Escuela de Ingeniería de Materiales, Univalle, (2005).
- [4] C. Rincón, G. Zambrano, A. Carvajal, P. Prieto, H. Galindo, E. Martínez, Surface Coating Technology. 148, 277-283 (2001).
- [5] Stan Veprek. J. Vac. Sci. Technol. A 17(5) Sep/Oct 1999.
- [6] O. Knotek and A. Schrey. “Hard and protective materials, introduction, Handbook of thin films process technology”, Institute of Physics Publishing, (1996).



- [7] J.M. Albella. “Aplicaciones Mecánicas de los Recubrimientos”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, capítulo 21, paginas 543– 569. (2003).
- [8] M. Gómez. “Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros”, PhD tesis, Universitat de Barcelona, (2005).
- [9] K. Holmberg, A. Matthews. “Coatings Tribology”, Tribology Series. D. Dawson editorials. London (1994).
- [10] M. Ohring. “The Material Science of Thin Films”, Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [11] P. B. Bozano. “Análisis sobre la dureza de recubrimientos superficiales antidesgaste producidos en fase de vapor”, departamento de materiales, CNEA, Buenos Aires (1993).
- [12] B. W. Mott. “Micro-indentation hardness testing”, Butter Worths Sci. Pubs., London (1956).
- [13] J. L. Albella. “Deposición mediante pulverización catódica (“Sputtering”)”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, capítulo 5, paginas 147–168 (2003).

[14] D. Mattox. "Application of vacuum coating", disponible [online]:<http://www.kolzer.com>, 2004.

[15] Microsoft Corporation. Encarta 2007.

[16] W. Sproul, M. Graham, M. Wong, P. Rudnik, and K. Legg. "Hard and protective materials: ZrN. In Handbook of thin films process technology", Institute of Physics Publishing, capitulo X (1996).

[17] C. Wen-Jun, Y. Ge-Ping, and H. Jia-Hong. "Corrosion resistance of ZrN films on aisi 304 stainless steel substrate", Surface & Coatings Technology, 167, 59-67, (2003).

[18] V. Imbeni, C. Martini, E. Lanzoni, G. Poli, I. M. Hutchings, Wear technology, 251- 997 (2001).

[19] S. Paldey, S. C. Deevi, Materials, Science and Engenieering. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. OO (2002) 1

[20] L. Soriano and et. Al. Solid State Comunications, V. 102, No. 4, pag. 291-296 (1997).

[21] O.N. Carlson, J.F. Smith, R.H. Nafziger. "The vanadium-nitrogen system: a review", Metallic Transitions, V. 17A, No. 10, pag. 1647-1656 (1986).

[22] X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, W. D. Sproul, Surface Coating Technology, 57-13 (1993).

[23] E. D' Anna, A. Di Cristoforo, M. Fernández. "Excimer Laser deposition of vanadium nitride thin films", Applied Surface Science, V-186, pag. 496-501, (2002).

[24] Ivan P. Parkin and et. al. Journal of Materials Chemistry, V. 11, pag. 3120-3124. (2001).

[25] M. Krishna and et. al. International Journal of Modern Physics B, Volume 13, Issue 07, pag. 833-839 (1999).

[26] Z. N. Dai and et. al. Thin Solid Films. V. 347, Issues 1-2., pag. 117-122 (1999).

[27] M. Y. Liao and et. al. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. V. 22, Issue 1, pag. 146-150 (2004).

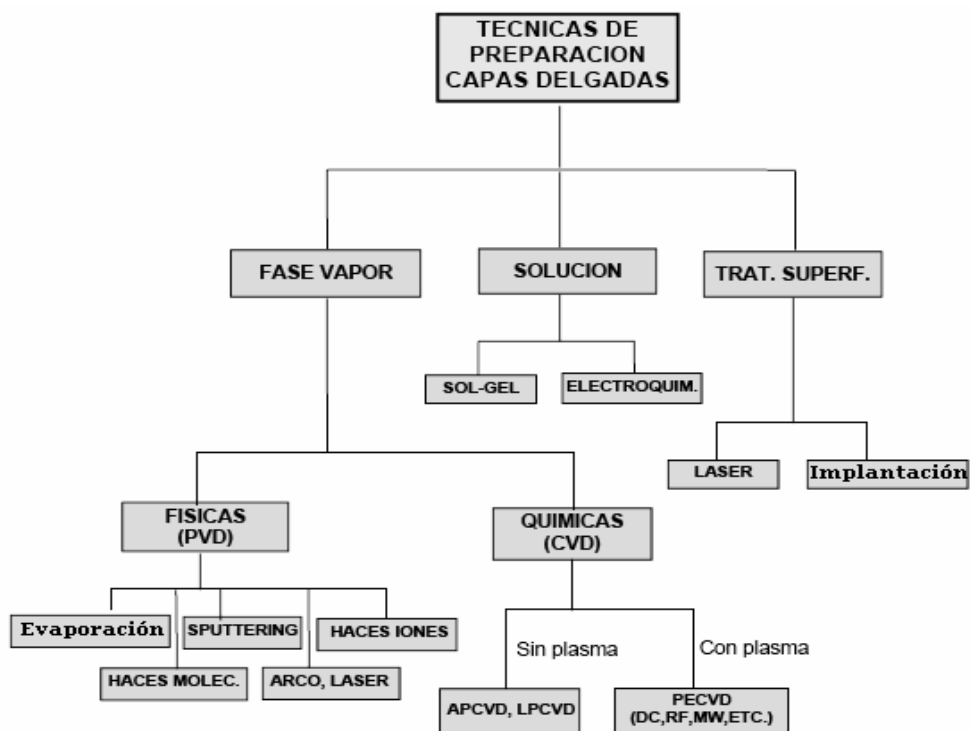
[28] J. Zasadzinski and et. al. Chemistry and Materials Science. V. 174, N. 2 (1993).

## CAPITULO 2

### FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE VN

#### 2.1 INTRODUCCION

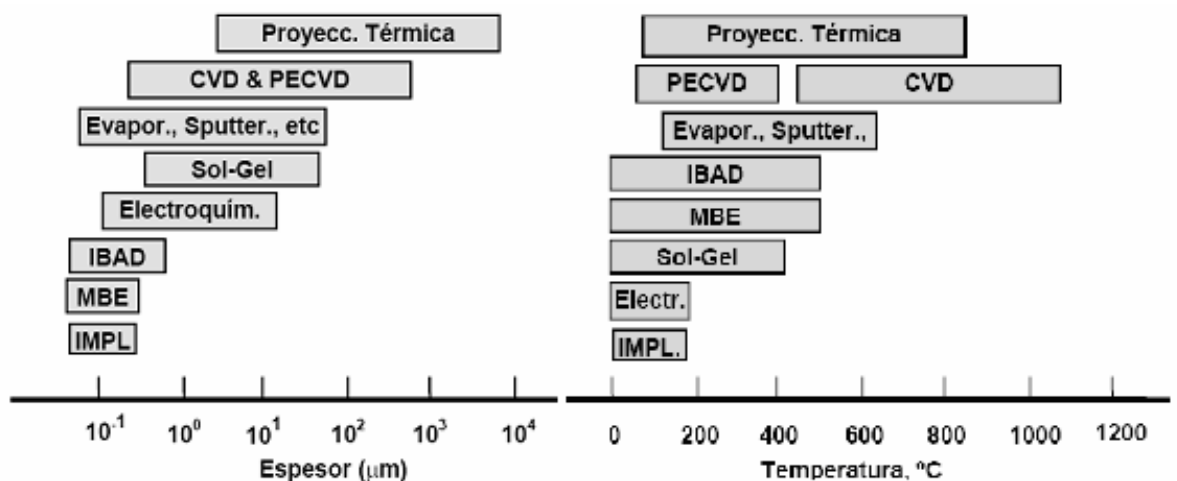
En el momento existe una gran diversidad de métodos para la fabricación de películas delgadas basados en principios físicos y químicos. Estos se pueden dividir en tres grandes grupos: deposición en fase de vapor, métodos químicos o electroquímicos y tratamientos superficiales (figura 14).



**Figura 14.** Clasificación de las técnicas de fabricación de películas delgadas [1].

La técnica escogida para la fabricación de cualquier material en película delgada se debe hacer teniendo en cuenta ciertos factores, tales como: material a ser depositado, parámetros del proceso de deposición, tipo de sustrato y sus propiedades, espesor del recubrimiento, homogeneidad de las capas y propiedades deseadas. La calidad y desempeño del recubrimiento influyen directamente sobre su aplicación. Debe tenerse en cuenta también, que con cada técnica se obtienen resultados diferentes. En la figura 15 se muestran los espesores que se pueden obtener y los rangos típicos de temperatura de cada método.

De este conjunto de técnicas, las más utilizadas son las de deposición en fase de vapor. Estas se basan en la formación de vapor del material a depositar, con el objeto de que este se condense sobre la superficie del sustrato, formando así una película delgada. En este tipo técnicas es indispensable el alto vacío en la cámara donde se va a fabricar el material, para evitar impurezas que son causadas por la interacción del vapor con el aire.



**Figura 15.** Espesor de las películas y rangos de temperatura típicos de cada técnica [1].

Según la forma de obtener el vapor esta clase se subdivide en dos:

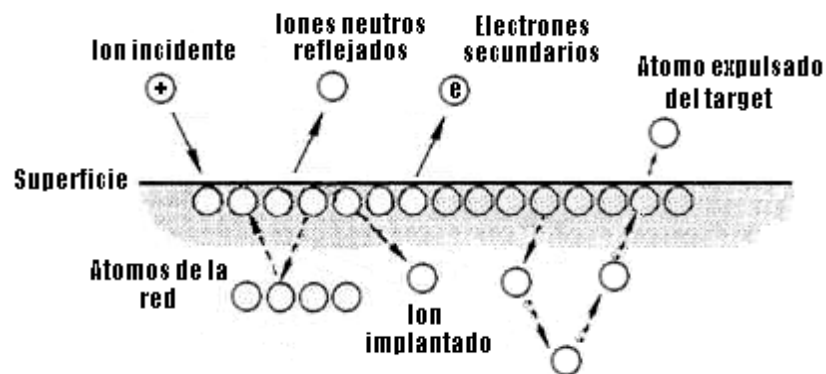
- Técnicas químicas o Chemical Vapour Deposition (CVD, por sus siglas en inglés): se parte directamente de los gases, los cuales mediante reacciones químicas originan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.
- Técnicas físicas o Physical Vapour Deposition (PVD, por sus siglas en inglés): se parte de un material sólido, el cual se convierte en vapor mediante su calentamiento o al ser bombardeado con iones energéticos (a esta subclase pertenece la técnica de pulverización catódica o magnetron sputtering, utilizada en este trabajo para la fabricación de las películas delgadas de VN y que se describirá a continuación).

## **2.2 PROCESO DE DEPOSICION POR PULVERIZACION CATODICA (SPUTTERING)**

El proceso de pulverización catódica (sputtering), se lleva a cabo cuando iones de alta energía inciden sobre la superficie de un sólido, que suele llamarse *blanco* o *target*. De modo que cuando estas partículas chocan contra la superficie del target pueden ocurrir los siguientes fenómenos (figura 16) [2]:

- El ion puede ser reflejado. Este fenómeno es la base de la técnica conocida como *Espectroscopia de Dispersión de Iones*, que permite caracterizar la superficie de un material.

- El impacto del ion con el target puede causar el desprendimiento de un electrón, llamado *electrón secundario*.
- El ion puede terminar incrustado en el target. Este fenómeno se conoce como implantación iónica y se usa ampliamente en la tecnología de semiconductores y circuitos integrados para dopar matrices de elementos con impurezas específicas.
- El impacto del ion puede ser responsable también de reordenamientos en la estructura del material que constituye el target.
- El impacto del ion puede generar una serie de colisiones sucesivas entre átomos del target, produciendo la expulsión de uno de estos átomos, este proceso de expulsión es conocido como *Pulverización Catódica o Sputtering*.



**Figura 16.** Interacción de iones con la superficie.

En el proceso de *pulverización catódica*, los átomos desprendidos del target, son trasladados hacia un material receptor llamado *sustrato*. En el sustrato el

material recibido se organiza de acuerdo con sus propiedades cristalográficas y procesos de difusión.

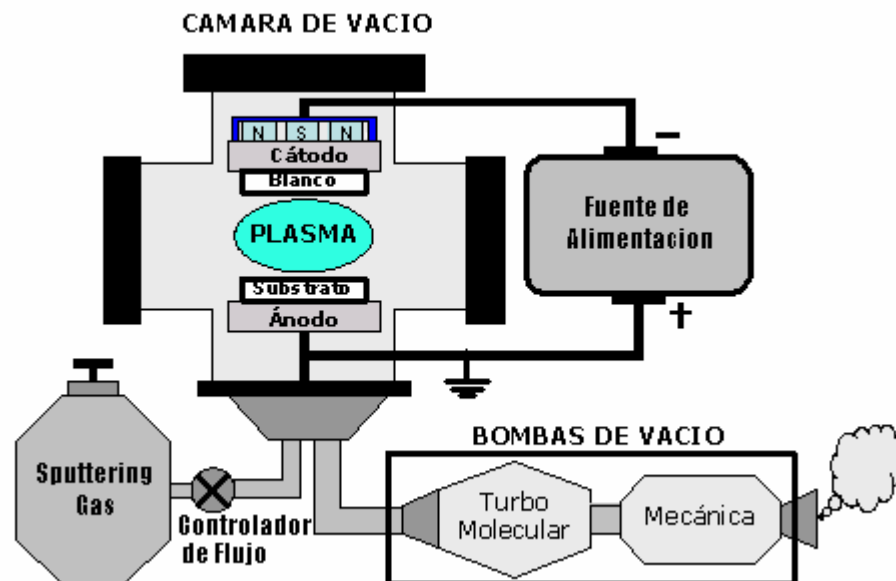
Tanto el target como el sustrato se encuentran en una cámara a la que se le realiza un vacío a una presión de  $1 \times 10^{-6}$  mbar, aproximadamente. Posteriormente se introduce en la cámara de vacío gas inerte, usualmente argón, a una presión específica. La acción de un campo eléctrico (sputtering DC), o de un voltaje alterno a frecuencias alrededor de 10 MHz (sputtering RF), acelera los electrones, que colisionan con los átomos de argón, convirtiendo a algunos de ellos en iones de argón y en más electrones para producir una descarga (figura 17), repitiendo este proceso una y otra vez es posible construir un recubrimiento de muchas capas atómicas o moleculares del material del target sobre el sustrato. Un recubrimiento tal que su espesor sea menor que  $1 \mu\text{m}$ , se llama *película delgada* [3].

En los sistemas de sputtering DC es necesario que el target sea conductor, no es conveniente utilizar blancos no metálicos debido al calentamiento resistivo que se producen por la alta tensión aplicada a los electrodos.

### **2.2.1 Sistema Magnetron Sputtering R.F.**

La técnica de sputtering R.F. se utiliza para crecer películas a partir de un target, que puede ser no metálico. Emplea una fuente de voltaje alterno (Generador de R. F), a frecuencias alrededor de 10 MHz y proporciona la potencia necesaria para la ignición y sostenimiento del plasma generado en la cámara de vacío. La frecuencia de 13.56 MHz ha sido reservada para procesos de plasma, dada por la comisión federal de comunicaciones [3].





**Figura 17.** Esquema de un sistema de pulverización catódica.

Para transmitir la potencia generada por la fuente es necesario una *red de acople de impedancias*. Este sistema permite transmitir potencia de forma correcta y sin disipación alguna, además protege el generador de R.F. La red esta compuesta por capacitores variables e inductores que se ajustan de tal forma que su impedancia sea igual a la de la carga, es decir que se produzca un acople de impedancias.

El target es bombardeado alternamente por iones y electrones presentes en la atmósfera de la cámara de vacío, provocándole desprendimiento de átomos que posteriormente se depositan sobre el sustrato (figura 18). La presencia de un sistema *magnetron* en un sputtering R.F. permite confinar los electrones cerca del target incrementando la eficiencia de la ionización, también permite que el plasma sea menos disperso de modo que los átomos pulverizados se encuentren en una distribución homogénea dentro de la cámara de vacío, de

esta manera el crecimiento es mas eficiente, aumentando las velocidades de deposición de 1 a 3 nm/min aproximadamente y reduciendo las presiones de operación del sistema ( $\approx 1\text{mTorr}$ ). Esto se logra con campos eléctricos y magnéticos que son perpendiculares entre si. Existen magnetrones cilíndricos, circulares y planares, útiles para un requerimiento específico de recubrimientos.

La aplicación de campos magnéticos para mejorar la ionización data de 1936 [2], pero su uso efectivo en sistemas de sputtering es mas reciente. Los magnetrones son originalmente dispositivos válvula que amplificaban señales de alta frecuencia, pero el nombre también se aplica actualmente a sistemas de sputtering ya que utiliza el mismo principio de campos eléctricos y magnéticos cruzados.

### **2.2.2 Pulverización Catódica Reactiva**

Se realiza introduciendo en la cámara de trabajo un gas para que reaccione con los átomos desprendidos del target, de esta forma se obtiene un compuesto determinado sobre el sustrato. Esta adición de gas al sistema de pulverización catódica se utiliza para obtener principalmente óxidos, nitruros y carburos. Para que estos compuestos puedan formarse, el flujo del gas reactivo debe ajustarse y controlarse, de manera que la reacción que ocurra dentro de la cámara entre los átomos desprendidos por el sputtering del target y el gas introducido a la cámara produzcan la relación estequiométrica deseada [4].

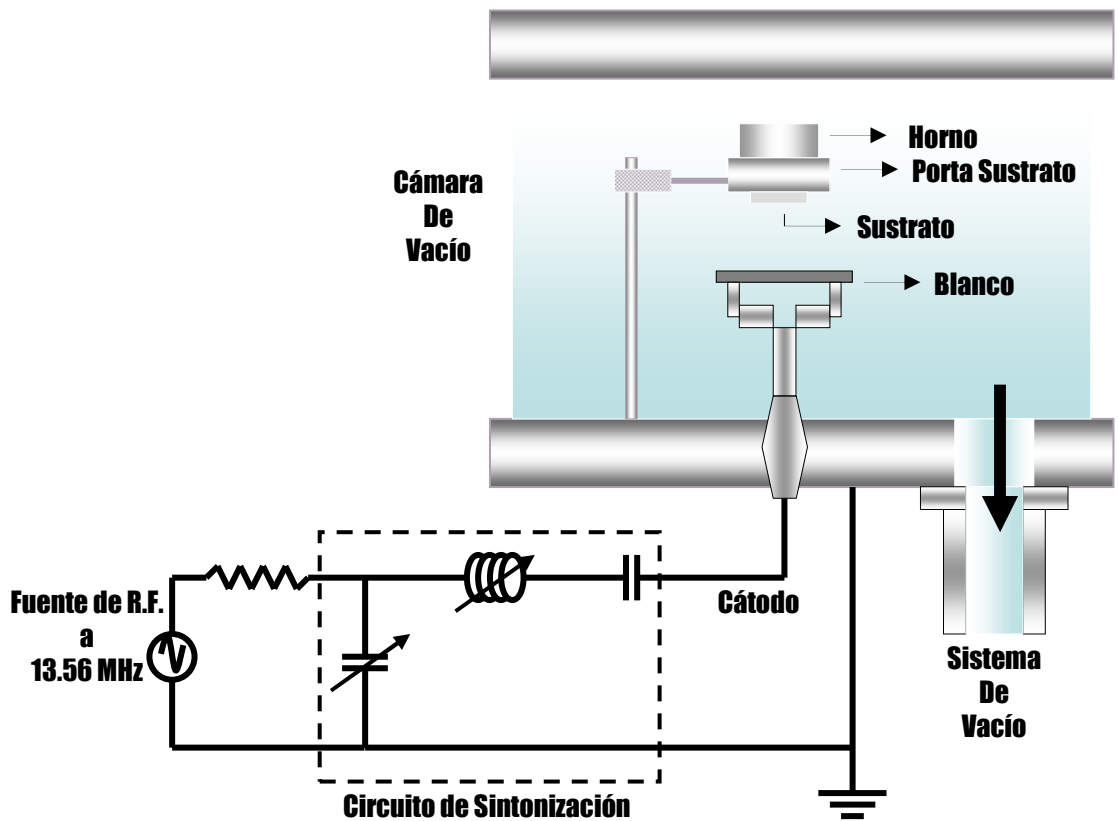
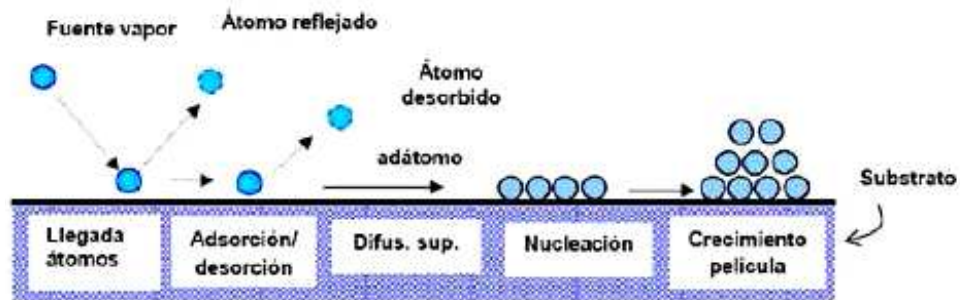


Figura 18. Esquema de un sistema magnetron sputtering R.F.

### 2.3 MECANISMO DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE LAS PELICULAS DELGADAS

Las propiedades de las películas delgadas pueden ser muy diferentes a las del material en bloque. Este comportamiento, aparentemente anómalo, es debido a la peculiar estructura de las películas delgadas, que a su vez, esta determinada por los diferentes procesos que tienen lugar en las etapas iniciales del crecimiento de la película. En la figura 19 se puede distinguir las etapas elementales en el proceso global de crecimiento de las películas delgadas [5].



**Figura 19.** Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de fase de vapor [5].

### 2.3.1 Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie

Cuando los átomos o moléculas del vapor llegan a una superficie sólida, puede ocurrir una serie de sucesos según sea la energía y el tipo de interacción adsorbente [5].

En este proceso pueden ocurrir dos situaciones extremas de interacción: la primera, cuando la “atracción” de los átomos del gas y los de la superficie es nula o muy pequeña, el tiempo de interacción entre ambos es del orden de un periodo de vibración de los átomos de la superficie, después de lo cual el átomo del gas sale de la superficie con un intercambio de energía muy pequeño; se trata de un fenómeno de reflexión “especular”. En el otro extremo, tenemos el caso en que existe una fuerte atracción de los átomos que llegan con los de la propia superficie. El átomo o molécula queda adsorbido sobre la superficie y vibrando con la misma frecuencia, aunque puede moverse en pequeñas distancias, superando la barrera de energía de potencial de los átomos de la superficie. Se trata de un proceso de difusión superficial, impulsado por la energía cinética residual de los átomos depositados o por la

activación térmica que suministra la red de átomos de la superficie. En uno de estos saltos las partículas pueden abandonar la superficie en un fenómeno de desorción y cuando esto ocurre la dirección de salida es completamente independiente de la inicial de llegada [5].

### **2.3.2 Adsorción/desorción de los átomos de la superficie**

Los átomos/moléculas que se han “acomodado” sobre la superficie, a una temperatura  $T$ , vibrarán inicialmente con una frecuencia propia, próxima a la frecuencia de vibración de la red. Eventualmente, los átomos con mayor energía de vibración pueden acabar desorbiéndose de la superficie. Se trata en definitiva, de un proceso estadístico activado térmicamente [5].

Se supone que un átomo se termaliza con la superficie (es decir, vibra con la misma frecuencia que los átomos de la superficie) después de unos pocos periodos de oscilación. A partir de entonces comienza la verdadera adsorción. Obviamente, cuanto mas alta es el valor de  $E_{ads}$  (energía de adsorción) menor es la frecuencia de desorción y el tiempo medio de residencia es mayor. Para la temperatura ocurre lo contrario, es decir temperaturas altas favorecen la desorción, ya que aumenta la energía de vibración de la red. Este proceso se representa en la figura 20 [5].



**Figura 20.** Esquema de las etapas iniciales de la llegada de átomos a una superficie y de los procesos adsorción – desorción y difusión simultánea en la superficie [5].

### 2.3.3 Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie

Durante el tiempo de residencia, las moléculas adsorbidas no permanecen en una posición fija sobre la superficie. Debido, bien sea a la energía cinética residual o a su propio estado de vibración, las moléculas pueden moverse sobre la superficie, sobrepasando las barreras de potencial interatómicas y saltando de una posición a otra. Se trata de nuevo de un proceso activado térmicamente [5].

En el proceso de difusión, los átomos o moléculas adsorbidos (denominados abreviadamente adátomos) recorren una determinada distancia hasta encontrar una posición, donde la energía de enlace es más elevada que en otros lugares. La partícula quedaría enlazada con la superficie, iniciando un “sitio de nucleación”. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos o enlaces no saturados en la superficie [5].

### 2.3.4 Nucleación y crecimiento de la película

La primera etapa es la creación de núcleos, estos se forman a través de la superficie del sustrato por difusión atómica superficial hasta crecer en islas lo suficientemente grandes que se fusionan entre si, luego la película empieza a crecer verticalmente por la llegada de especies provenientes del plasma [6].

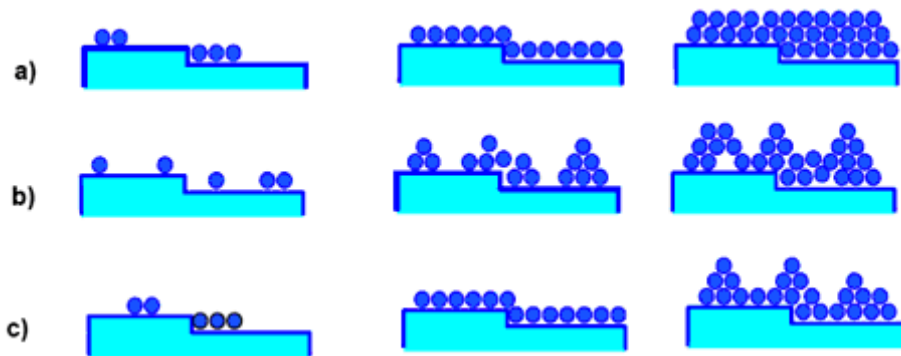
Dependiendo de las condiciones de crecimiento, hay tres estados de nucleación y crecimiento. Las películas que crecen capa por capa son conocidas como tipo *Frank-Van der Merwe* (figura 21a), en la cual los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea con la formación de una monocapa. El crecimiento continua de “monocapa en monocapa” [5].

Las películas crecientes por coalescencia de islas son conocidas como tipo *Volmer-Weber* (figura 21b), este tipo ocurre cuando los átomos eyectados son unidos más fuertemente entre ellos que con el sustrato [6].

El ultimo, es una mezcla de los otros tipos de crecimientos y se llama *Stranski-Krastanov* (figura 21c), en el cual, primero se forma una o varias monocapas y después se continua en forma de islas sobre las primeras monocapas [5,6].

En la mayoría de casos las películas son formadas por coalescencia de islas. Cuando estas islas crecen juntas, varios defectos y bordes de grano son

formados, estos coalescen con orientaciones aleatorias que producirán una película policristalina [6].



**Figura 21.** Modelos de: **(a)** Frank Van der Merwe, **(b)** Volmer-Weber y **(c)** mixto de Stranski-Kastranov [5].

Movchan y Demchishin, seguidos después por Thornton y Messier, investigaron la estructura de las películas delgadas y determinaron que la estructura de la película puede ser expresada en función de la temperatura del sustrato ( $T$ ), temperatura de fusión ( $T_F$ ) y la presión de deposición. El modelo consiste en cuatro zonas que se muestran en la figura 22 [6].

**Zona 1.** Los adatomos quedan atrapados en el punto de llegada porque tienen poca energía para desorberse o difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de pequeños núcleos, ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos están inhibidos. Además, aparecen efectos de “sombreado” en la superficie, producidos por la rugosidad y otras regiones elevadas. Se originan así estructuras alargadas de crecimiento de tipo fibroso, con muchas vías intermedias que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. Este fenómeno se favorece cuando la presión es alta, debido a la densidad de los átomos de gas, los átomos llegan a la superficie con poca



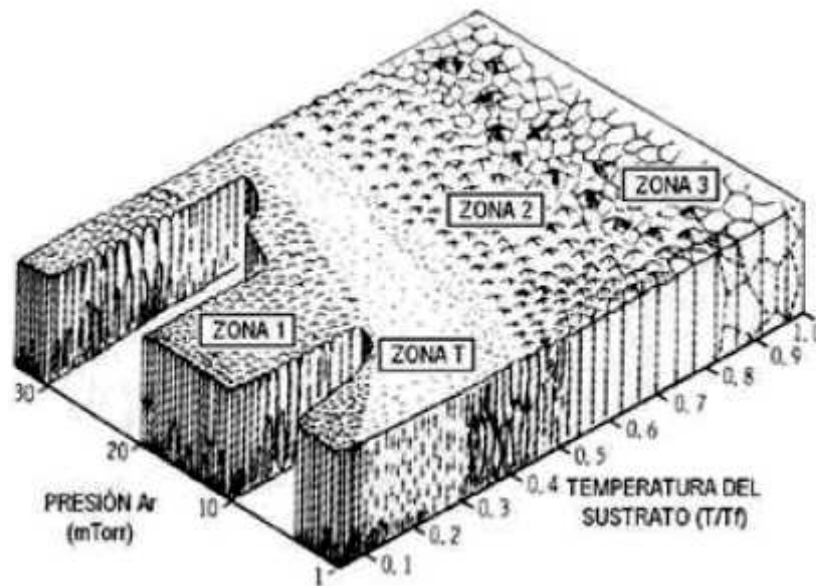
energía. Esta estructura ocurre tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos [5].

**Zona T.** Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad, existe una cierta difusión superficial. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de átomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas [5].

**Zona 2.** En esta región el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos cuyo diámetro medio aumenta con la relación  $(T/T_F)$ , llegando a alcanzar el espesor de la capa. El crecimiento competitivo de los cristales hace que tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. La superficie tiende a estar “faceteada”. Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas [5].

**Zona 3.** La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los

cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de  $T$  bajas) a tipo “equiaxial” ( $T$  altas), acercándose a la que ocurre en un material en bloque [5].



**Figura 22.** Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la estructura de películas delgadas [5].

## 2.4 PROCESO DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VN

Las películas delgadas de VN se fabricaron mediante la técnica *Magnetron Sputtering* R.F., haciendo uso de un equipo Balzers BAE 250 (figura 23), que se encuentra en el Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de La Universidad del Cauca. Este equipo cuenta con una cámara de vacío de acero en forma de campana, en donde ocurre todo el proceso de fabricación. Es indispensable que la cámara durante todo este tiempo se encuentre en alto vacío. Esta presión de vacío se alcanza con una conexión en serie de dos bombas: una mecánica que alcanza un vacío de hasta  $8 \times 10^{-2}$  mbar y otra

turbomolecular que llega a un vacío máximo de  $1 \times 10^{-5}$  mbar. El sistema de sputtering cuenta con dos manómetros pirani encargados de sensar la presión dentro de la cámara (figura 24).



**Figura 23.** Sistema Magnetron Sputtering Balzers BAE 250.



**Figura 24.** Lector de presión del manómetro Pirani.

Cuando la cámara alcanza una presión de vacío adecuada, se calienta el sustrato a una temperatura determinada, que se mantiene durante todo el proceso de deposición. El calentamiento del sustrato facilita el ordenamiento de los átomos del mismo y por consiguiente una mejor calidad del material depositado. La temperatura a la cual se calienta el sustrato esta dada por los parámetros encontrados para la fabricación de películas de VN. El calentamiento del horno se logra suministrando corriente al mismo; este horno (figura 25) se fabricó en el Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas y alcanza una temperatura cercana a los 1000 °C.



**Figura 25.** Horno calefactor.

Los flujos de argón y nitrógeno utilizados en la fabricación de las películas delgadas, atraviesan dos controladores de flujo automáticos o fluxómetros (figura 26) de marca MKS. Estos dispositivos permiten controlar el flujo de masa a la cámara, de hasta 20 centímetros cúbicos standart por minuto (o sccm por sus siglas en ingles). El control de los fluxómetros se hace mediante un dispositivo digital MKS 247 de cuatro canales (figura 27). Los controladores de flujo y el control digital de los mismos, hacen parte del sistema *magnetron sputtering* que se encuentra en Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca.



**Figura 26.** Controladores de flujo o fluxómetros.



**Figura 27.** Controlador digital de los fluxómetros.

Como fuente de ignición del plasma se utilizó un generador de radiofrecuencia RFX 600<sup>a</sup> (figura 28) de la marca Advanced Energy, que alcanza una potencia máxima de 600 W. Para aplicar la potencia del generador de radiofrecuencia al target de vanadio y desprender la mayor cantidad de átomos posible se utilizó un sintonizador o red de acople de impedancias ATX 600 (figura 29) de la

misma empresa, Advanced Energy. Este consiste de dos servomotores que mueven un conjunto de capacitores variables y permiten sintonizar el generador para que se disipe la menor cantidad de energía posible. El generador de R.F., dispone de un despliegue que permite verificar la potencia suministrada, la potencia aplicada al target y la potencia reflejada; una vez se logra el acople de impedancias y la potencia reflejada es de 0 Watts, es en ese momento donde puede empezarse con la deposición del material.



**Figura 28.** Fuente de Radiofrecuencia.



**Figura 29.** Sintonizador o red de acople de impedancias.

Los dispositivos mostrados en las figuras 28 y 29 también hacen parte del sistema *magnetron sputtering* que se encuentra en Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca.

#### **2.4.1 Parámetros de crecimiento usados en la fabricación de las películas delgadas de VN**

Los parámetros más importantes y que se tuvieron en cuenta en el crecimiento de las películas son los siguientes:

**2.4.1.1 Blanco.** Estudios y trabajos previos demostraron que el uso de un blanco (*target*) de vanadio metálico es lo más adecuado para la fabricación de este tipo de recubrimientos [1]. En este trabajo se utilizó un disco de vanadio metálico de 10 cm de diámetro por 0.5 cm de espesor, con una pureza del 99.99%.

**2.4.1.2 Sustratos.** Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron dos tipos de sustratos: silicio en la orientación (100) y aceros M2 AISI. Trabajos realizados previamente en el laboratorio de bajas temperaturas mostraron que los sustratos de silicio permiten crecer películas con excelentes características estructurales y morfológicas [1]; la ventaja de utilizar este tipo de sustratos es que sobre el se pueden realizar un gran número de caracterizaciones del material fabricado, además, sirven como una plataforma para experimentar y obtener las características óptimas, deseadas para un buen desempeño y calidad del material fabricado. En la tabla 3 aparecen algunas características del silicio.

El otro tipo de sustrato empleado fue el acero M2 AISI. Este es un acero importado, se utiliza para fabricar herramientas depuse de templado y revenido presenta dureza de 60 Rockwell C; su composición química es: 0.89% C, 0.2% Si, 0.3% Mn, 4.3% Cr, 5.0% Mo, 1.9 % V, 6.4% W. En la tabla 4 aparecen algunas de sus propiedades.

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

**Tabla 3.** Características y propiedades generales del Silicio.

Se escogió como sustrato el acero M2, debido a que sobre este recae la aplicación directa del recubrimiento. Este acero, se emplea en la fabricación de un gran número de piezas industriales que son sometidas a todo tipo de desgaste y esfuerzo mecánico. Se desea saber entonces, como es el comportamiento de las propiedades mecánicas del acero una vez se ha depositado el recubrimiento.



Los sustratos específicamente fueron discos de 2,5 cm de diámetro por 2,5 mm de espesor. Se les realizó un tratamiento de pulido al espejo, que consistía en pasarlos por lijas de diferentes calibres y en última instancia un pulido con una suspensión en agua, de polvo de alúmina de 0,5  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano. Esto se hizo con el fin de eliminar todo tipo de impurezas y óxidos, además de crear una superficie uniforme para que haya una buena adherencia del recubrimiento al sustrato.

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
<b>Densidad</b> ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	8.1
<b>Módulo de Elasticidad</b> ( $10^3 \text{ N} / \text{mm}^2$ )	217.0
<b>Conductividad Térmica</b> ( $\text{W} / \text{m} \text{ } ^\circ\text{C}$ )	19.0
<b>Resistencia Eléctrica Específica</b> ( $\Omega\text{mm}^2 / \text{m}$ )	0.54
<b>Calor Específico</b> ( $\text{J} / \text{g} \text{ } ^\circ\text{C}$ )	0.46
<b>Dilatación a 100 <math>^\circ\text{C}</math></b> ( $10^{-6}\text{m} / \text{m} \text{ } ^\circ\text{C}$ )	11.5
<b>Coeficiente de Expansión Térmica</b> ( $10^{-6} / \text{K}$ )	14.0

**Tabla 4.** Características del acero M2 (AISI).

A todos los sustratos se les realizó un tratamiento de limpieza que consistió, en una inmersión sobre una solución de ácido clorhídrico al 10% durante 5 minutos y después en acetona dentro de un equipo de ultrasonido.

**2.4.1.3 Presión de los gases argón y nitrógeno.** Como se dijo anteriormente el sistema de sputtering cuenta con controladores de flujo; esto permitió variar el flujo de nitrógeno en un rango de 0 a 5 sccm. Una vez hecho el vacío, se introdujo argón a la cámara y se llegó hasta una presión de  $9 \times 10^{-3}$  mbar; con

esta presión se realizó la ignición del plasma. La introducción de nitrógeno a la cámara aumentó la presión hasta  $2.3 \times 10^{-2}$  mbar, presión correspondiente al flujo de 5 sccm. En la tabla 5 se muestran los flujos, presiones y porcentajes correspondientes, de los gases utilizados en este trabajo.

<b>Flujo de nitrógeno (sccm)</b>	<b>Presión total en la cámara (mbar)</b>	<b>Nitrógeno en la cámara (%)</b>	<b>Argón en la cámara (%)</b>
<b>0</b>	$9.0 \times 10^{-3}$	0	100
<b>0.5</b>	$9.5 \times 10^{-3}$	5.2	94.8
<b>1</b>	$9.8 \times 10^{-3}$	8.1	91.9
<b>1.5</b>	$1.1 \times 10^{-2}$	18.2	81.8
<b>2</b>	$1.4 \times 10^{-2}$	35.8	64.2
<b>3</b>	$1.6 \times 10^{-2}$	43.8	56.2
<b>4</b>	$2.3 \times 10^{-2}$	60.9	39.1
<b>5</b>	$2.6 \times 10^{-2}$	65.4	34.6

**Tabla 5.** Flujos, presiones y porcentajes de los gases utilizados, en la fabricación de las películas delgadas de VN.

**2.4.1.4 Temperatura del sustrato.** Trabajos anteriores reportan que la temperatura óptima para el crecimiento de películas delgadas de VN, se encuentra en el rango de 400 a 450°C [7,8]. Resultados experimentales demostraron que la temperatura de crecimiento óptima para los recubrimientos fue de 430°C. Una temperatura mayor o menor al rango propuesto, afecta la adherencia del recubrimiento al sustrato.

**2.4.1.5 Tiempo de crecimiento.** El tiempo de fabricación esta directamente relacionado con el espesor de la película. Para un tiempo de crecimiento de dos horas el espesor es de aproximadamente 1 $\mu$ m, medida que se corroboró con un perfilómetro. El tiempo de fabricación de dos horas se estableció como apropiado para las exigencias en la caracterización mecánica y tribológica de los recubrimientos.

En resumen, el blanco se colocó en el cañón de radiofrecuencia, donde se genera el plasma, y los sustratos se localizaron a una distancia de 2,8 cm del blanco sobre un soporte, donde se encuentra el horno, que permite controlar la temperatura del sustrato. El crecimiento se realizó en una atmósfera de argón y nitrógeno con una proporción en flujo de masa que varió desde 100% de argón para 0 sccm, hasta 34% de argón y 66% de nitrógeno para 5 sccm. El sustrato se mantuvo a una temperatura de 430 °C durante la deposición, tiempo en cual se mantuvo encendido el plasma a una potencia de 55 W. Después de terminada la deposición se cerro el flujo de gases, se apago el plasma y se espero a que el sustrato estuviera a temperatura ambiente para retirar la muestra y hacerle los respectivos análisis.

## REFERENCIAS

[1] J. Morales. “Efecto del sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ )”, Trabajo de grado (Ingeniero Físico), Universidad del Cauca, Popayán (2007).

[2] B. Chapman. “Glow Discharge Processes”, John Wiley & Sons Inc, Canada (1980).

[3] M.B. Sahana, G.N. Subbanna, S.A. Shivashankar. “Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of  $\text{VO}_2$  deposited by low pressure metal organic chemical vapour deposition”, Journal of Applied Physics, 92, 11, 6495-6504 (2002).

[4] D. Cáceres, “Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de  $\text{MgO}$  mediante la técnica de nanoindentación”, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, Mayo (2002).

[5] J. L. Albella.” Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, capítulo 3, paginas101–124 (2003).

[6] D.R. McGregor. “Grown Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Film for III-V Buffer Layer Applications”, PhD thesis, North Carolina State University (2002).

[7] E. D' Anna, A. Di Cristoforo, M. Fernández. "Excimer Laser deposition of vanadium nitride thin films", Applied Surface Science, V-186, pag. 496-501, (2002).

[8] M.Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa. "Crystallographic structure and composition of vanadium nitride thin films deposited by direct sputtering of a compound target". American Vacuum Society, A-22, pag.146-150, (2004).

## **CAPITULO 3**

### **TECNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO**

#### **3.1 INTRODUCCION**

En este capitulo se describirán las diferentes técnicas que se utilizaron para la caracterización de las películas delgadas de Nitruro de Vanadio (VN). La caracterización estructural, se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X (XRD). El análisis tribológico en el que se calculó el coeficiente de fricción y desgaste, se realizó utilizando un equipo de desgaste tipo Pin on disk. En la caracterización de las propiedades mecánicas de dureza y adherencia, un microdurómetro y un scratch tester fueron empleados respectivamente. El espesor de los recubrimientos se midió utilizando un perfilómetro.

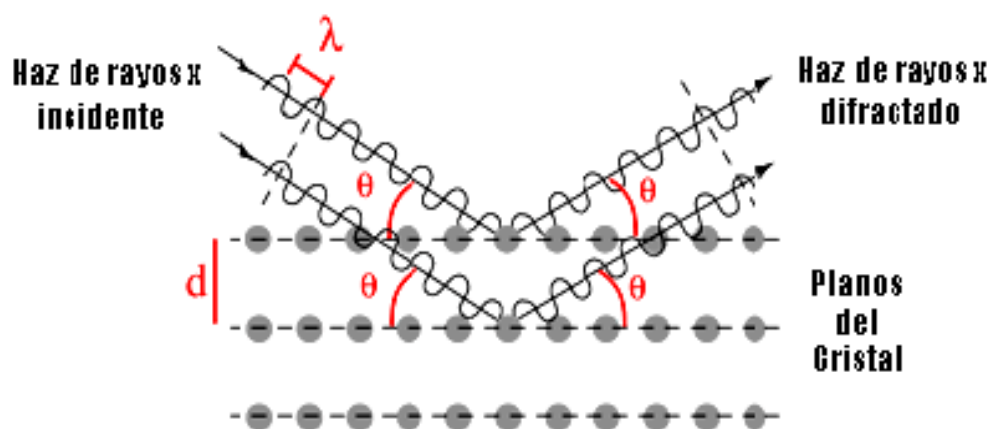
#### **3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

**3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).** La espectroscopía de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en ingles) es una técnica no destructiva cuyo uso extensivo se basa en el estudio estructural y cristalográfico de todo tipo de materiales. Cuando un haz de rayos X es dispersado por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de

dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz se dispersa por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde se dispersa y la porción no dispersada continua hacia la siguiente capa y así sucesivamente, hasta que el haz no encuentra donde seguirse dispersando (Figura 30). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Este fenómeno de difracción se encuentra gobernado por la ley de Bragg.



**Figura 30.** Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido [1].

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado, según la ecuación (3.1). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Al ser el rayo X incidente reflejado especularmente por una familia de planos en la red, a un ángulo determinado (Ángulo de Bragg), la intensidad del rayo reflejado tiene un pico máximo. La distancia interplanar puede ser determinada por la ley de Bragg, conociendo el ángulo de dispersión  $\theta$ .

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde,  $d$  es el espaciamiento interplanar del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente y  $n$  es el orden de difracción.

La forma de los picos de difracción depende del número atómico de los elementos que constituyen el material analizado, del arreglo de los átomos de la celda unitaria y de la cantidad de masa del material. Por otro lado, la intensidad de los picos depende de la sensibilidad del detector y de manera extrínseca es función del material, del tamaño de los dominios de difracción y de las tensiones internas del material [1].

Por último, este análisis se llevó a cabo en un sistema de difracción de rayos X, RIGAKU MINIFLEX 2, operado con una radiación de Cu-K $\alpha$ , de  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  a 30 kV y 15 mA. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional sede Manizales.



### **3.3 CARACTERIZACION TRIBOLOGICA**

#### **3.3.1 Coeficiente de fricción y desgaste: Pin on disk**

Las diferentes técnicas de medida del coeficiente de desgaste están basadas en la determinación del volumen de material desgastado en una muestra por la acción de una punta redondeada de un material duro, que esta sometida a carga. Esta punta se desliza repetidamente sobre la superficie de la muestra durante un periodo de tiempo estimado para el ensayo.

A diferencia de las medidas convencionales, el desgaste en este trabajo se midió por diferencia de peso. Se calculó el peso del volumen del material removido durante el ensayo. También se puede calcular mediante un examen de la marca producida en la superficie de la muestra, mediante microscopía o perfilometría. Generalmente los equipos de medida del coeficiente de desgaste llevan incorporado un sistema de medida de la fuerza que se opone al desplazamiento de la punta sobre la superficie de la muestra con lo que se obtiene también una medida del coeficiente de fricción y su variación a lo largo del proceso.

En la figura 31 se presenta el equipo de Pin On Disk utilizado. Este sistema lo conforma una plataforma giratoria de velocidad controlada, sobre la que descansa la muestra; sobre la superficie de esta descansa un vástago en posición excéntrica, cuyo extremo termina en una bola formada por un material duro (acero o alúmina). El vástago, a su vez esta unido al brazo de una palanca que regula el peso (carga) aplicado a la bola. Todo el conjunto esta soportado sobre un árbol, el cual lleva un tornillo posicionador para controlar el

desplazamiento del vástago sobre la superficie de la muestra. De este modo, el recorrido de la bola describe una circunferencia sobre la muestra en cada ciclo o giro de esta. Todo el conjunto va encerrado en una campana hermética para permitir el control del ambiente (humedad) durante el ensayo y al mismo tiempo para facilitar el control de la temperatura.

El Tribómetro utilizado en el ensayo (figura 31), fue un equipo de desgaste tipo Pin on disk MICROTTEST MT10 y como par tribológico una bola de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 5 mm de diámetro. Dicho sistema se encuentra en la Universidad Autónoma de Occidente sede Cali.

Se realizó la prueba de desgaste utilizando los siguientes parámetros: una carga de 5 N sobre la bola, distancia de 2000 m, velocidad lineal de 100 rpm y radio de la huella de 3.5 mm. En esta prueba se busco producir la falla del recubrimiento y evaluar tanto el coeficiente de fricción, como la resistencia al desgaste del sistema recubrimiento-sustrato.

Para determinar el valor del peso del material removido durante el ensayo, las muestras se pesaron y se limpiaron con acetona en un equipo de ultrasonido antes y después de ser incorporadas al tribómetro, con esto se buscaba remover contaminantes y el material desprendido durante la prueba para obtener mejores resultados.



Figura 31. Equipo de Pin on disk MICROTTEST MT10.

### 3.4 CARACTERIZACION MECANICA

#### 3.4.1 Dureza: Técnica de Indentación

Las técnicas de indentación están basadas en la medida de la deformación plástica (huella) producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga con un indentador (normalmente una punta de

diamante). La dureza esta determinada por el cociente entre la fuerza aplicada,  $F$ , y el área geométrica (no la proyección) de la huella. Para obtener el valor real de la dureza de una película que sea independiente y no influenciado por el sustrato es necesario que el espesor de la película sea al menos diez veces mayor que la profundidad de la indentación [2]. Esta exigencia es a menudo difícil de satisfacer cuando se investiga en recubrimientos duros las cuales tienen espesores del orden de las micras, como es nuestro caso. Aunque existen técnicas modernas de nanoindentación las cuales permiten el cálculo directo de la dureza y el módulo de Young simultáneamente a partir de curvas de carga y descarga, estas son de difícil acceso. Por lo tanto, la dureza de las películas fue calculada a partir de la técnica de microindentación, usando para ello un indentador Vickers el cual permite fácilmente obtener la dureza a partir de la medida de la diagonal de la indentación.

#### **3.4.1.1 Microdureza Vickers**

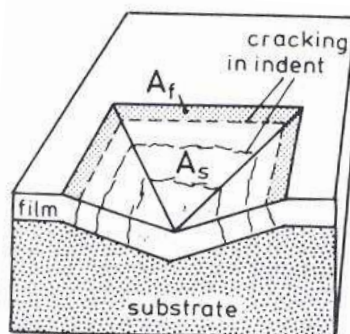
Para la medida de dureza de las películas se seleccionó la técnica de dureza Vickers, que se describió mediante la ecuación 1.7 de la sección 1.3.2.2. Cuando se ejecuta la microindentación sobre el sistema recubrimiento-sustrato debe esperarse una contribución a la dureza tanto de la película como del sustrato. Por lo tanto, para obtener la dureza de la película se utilizó el modelo de Jonsson y Hogmark el cual funciona bien a profundidades de indentación del orden del espesor de las películas [4,5]. A partir de este modelo, la dureza compuesta ( $H_C$ ) puede ser expresada a partir de la contribución a la carga de las áreas relativas del sustrato  $A_S$  y de la película  $A_F$  que participan al interior de la indentación, a partir de la conocida “ley de mezclas”:

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (3.2)$$

Donde  $H_s$  es la dureza del sustrato. La contribución a la dureza compuesta dada por la película en este modelo sólo es atribuida al área  $A_f$  que queda intacta después de la indentación, ver figura 32. Por lo tanto de acuerdo a la geometría del indentador, el valor de la dureza de la película ( $H_f$ ) se puede deducir de acuerdo a la ecuación (3.3):

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2C(t/D) - 2C^2(t/D)^2} \quad (3.3)$$

Donde  $t$  es el espesor del recubrimiento,  $D = d/7$  es la profundidad de la indentación e igual a  $d/7$  dado que el ángulo entre aristas es de  $148^\circ$  ( $d$  es la diagonal de la impronta producida por el indentador) [6]. La constante  $C$  se ajusta de acuerdo a la dureza relativa del sustrato y la película:  $C = 2 \sin^2(11^\circ)$  para recubrimientos duro sobre sustratos blandos y  $C = \sin^2(22^\circ)$  para recubrimientos y sustratos con durezas similares.



**Figura 32.** Geometría utilizada por Jonson y Hogmark, para explicar la contribución del sustrato y de la película en su modelo de dureza.

La dureza compuesta ( $H_c$ ) y la dureza del sustrato ( $H_s$ ) fueron medidas a una carga de 100gf y con un tiempo de sostenimiento de 20 segundos, en un Microdurómetro INDENTEC ZHV (figura 33). El ensayo se realizó con 5 indentaciones para obtener un promedio en cada caso. La determinación del tamaño de la indentación se efectuó usando un microscopio óptico incorporado al indentador [3]. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Materiales de la Universidad Autónoma de Occidente sede Cali.



**Figura 33.** Microdurómetro INDENTEC ZHV.

### **3.4.2 Adhesión: Técnica Dinámica de Rayado o Scratch Test**

Este ensayo consiste básicamente en rayar con un indentador de geometría Rockwell C (indentador cónico de ángulo apical  $120^\circ$  con radio de  $200\mu\text{m}$ ), mientras la muestra o el indentador se desplaza en una dirección, manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra. Este rayado puede realizarse a carga constante durante toda una raya y

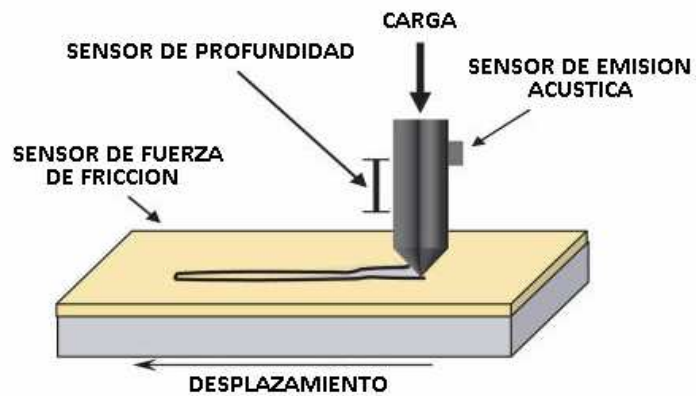
aumentando la carga en rayas sucesivas o se puede hacer aumentando la carga progresivamente en una única raya. La carga aplicada  $W$  se aumenta hasta que el surco de deformación en el sustrato causa tensiones las cuales resultan en fallas de la capa.

La carga más pequeña a la cual el recubrimiento se daña por falla adhesiva o cohesiva se llama carga crítica ( $L_c$ ) y se determina por emisión acústica, por el coeficiente de fricción o por el perfil de penetración y se debe constatar por microscopia óptica o electrónica. La definición de falla en este caso puede ser el inicio de agrietamiento alrededor del indentador, desprendimiento de la película, o la producción de un canal en el cual todo el recubrimiento ha sido removido [3].

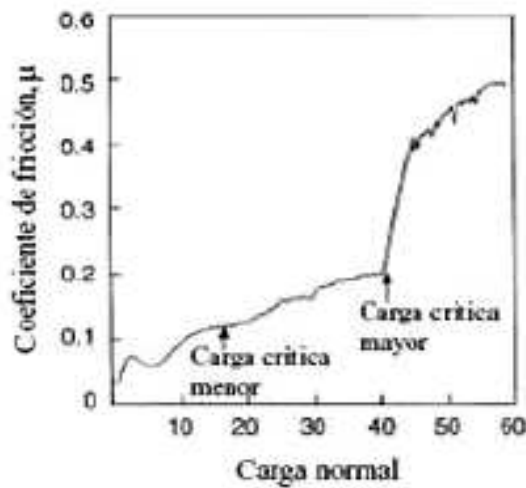
El tipo de falla del recubrimiento depende en alguna medida de la ductilidad de la película y del sustrato. La figura 34a muestra un esquema de la forma como se realiza una prueba de rayado, en la figura 34b se puede observar una grafica típica del coeficiente de fricción vs. carga aplicada. A cargas pequeñas el coeficiente de fricción corresponde al del recubrimiento y en la medida en que se aumenta la carga, la fricción empieza a aumentar como se van generando fallos en el recubrimiento. Generalmente, para recubrimientos delgados duros, aparecen microgrietas en la película durante el rayado antes de la falla de adhesión final. El punto señalado como carga crítica menor corresponde a la carga mínima a la cual ocurre la primera grieta. El punto en el que se indica la carga crítica mayor corresponde a la carga a la cual ocurre el desprendimiento completo del recubrimiento [3].

La carga critica será en general, función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos (radio de la punta del indentador,

velocidad de rayado, tasa de carga, desgaste del diamante) y extrínsecos (propiedades del substrato, propiedades de la capa, coeficiente de fricción y fuerza de fricción entre la punta del indentador y la capa, condiciones de la superficie de la capa) [7].



(a)



(b)

**Figura 34. (a)** Esquema de la prueba de rayado. **(b)** Grafica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada.



El ensayo de rayado (Scratch Test), se realizó en un equipo de marca MICROTEST MTR2 (Figura 35), utilizando un indentador tipo Rockwell C de 200 $\mu$ m de radio, carga variable de 0 a 60N, velocidad de aplicación de la carga: 1N / s, distancia: 6mm y velocidad de desplazamiento: 4.5mm / min. El software del equipo genera una grafica de coeficiente de fricción ( $\mu$ ) vs. carga o distancia, la cual es utilizada para calcular la carga crítica (Lc) a la cual el recubrimiento falla. Se capturaron imágenes (fotografías) en un microscopio óptico OLYMPUS a 5X y 10X de las huellas dejadas por el indentador, estas se utilizaron para determinar los tipos de fallas ocurridos. El microscopio óptico usado y el Scratch tester también se encuentran en la Universidad Autónoma de Occidente sede Cali.



**Figura 35.** Scratch Tester MICROTEST MTR2.

## 3.5 MEDICION DE ESPESORES

### 3.5.1 Perfilometría

La perfilometría es una técnica bastante versátil que permite determinar entre algunas de sus funciones el espesor de los recubrimientos, como fue nuestro caso. También se utiliza para estudiar la topografía de la superficie de un material, el área de la sección transversal de la huella de desgaste, la rugosidad de los recubrimientos, etc.

Se utilizó un perfilómetro Ambios Technology XP2, con una resolución de 10 Å hasta 100  $\mu\text{m}$  (figura 36), que se encuentra en el Laboratorio de Recubrimientos Duros de la Universidad del Valle.



**Figura 36.** Perfilómetro Ambios Technology XP2.

## REFERENCIAS

[1] D. Cáceres, “Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoindentación”, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, Mayo (2002).

[2] J.M. Albella. “Caracterización Mecánica de los Recubrimientos duros”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, capítulo 20, pag. 515–542 (2003).

[3] M. Gómez. “Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros”. PhD tesis, Universitat de Barcelona (2005).

[4] B. Jonsson and S. Hogmark. “Hardness measurements of thin films”. *Thin Solid Films*, 114:254–269 (1984).

[5] J. Lesage, A. Pertuz, E.S. Puchi-Cabrera, and D. Chicot. “A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests”. *Thin Solid Films*, 497:232–238 (2006).

[6] J.V. Ramana, Sanjiv Kumar, Christopher David, A.K. Ray, and V.S. Raju. “Characterization of zirconium nitride coatings prepared by dc magnetron sputtering”. *Materials Letters*, 43:73–76 (2000).

[7] N.X. Randall, G. Favaro, and C.H. Frankel. "The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method". *Surface and Coatings Technology*,137:146–151 (2001).

## **CAPITULO 4**

### **RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS**

#### **4.1 INTRODUCCION**

El contenido de nitrógeno en la cámara de vacío, que puede ser controlado mediante fluxómetros y la presión del sistema, es uno de los parámetros fundamentales en la fabricación y producción de nitruros de metales de transición por técnicas de pulverización catódica reactiva. El aumento o disminución de este parámetro afecta la mayoría de las propiedades del recubrimiento. Por este motivo, este estudio se basa en el efecto que tiene la variación del flujo de nitrógeno en la estructura de las películas, como también en sus propiedades mecánicas y tribológicas.

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis de las caracterizaciones realizadas sobre las películas delgadas de VN crecidas sobre sustratos de Si (100) y aceros M2 AISI.

La caracterización estructural de los recubrimientos se realizó utilizando la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X (sección 3.2). Las propiedades tribológicas de los recubrimientos: coeficiente de fricción y desgaste se midieron utilizando un Pin on disk (sección 3.3). Las propiedades mecánicas de dureza y adherencia se caracterizaron mediante un Microdurómetro Vickers (sección 3.4.1.1) y un Scratch Tester (sección 3.4.2)

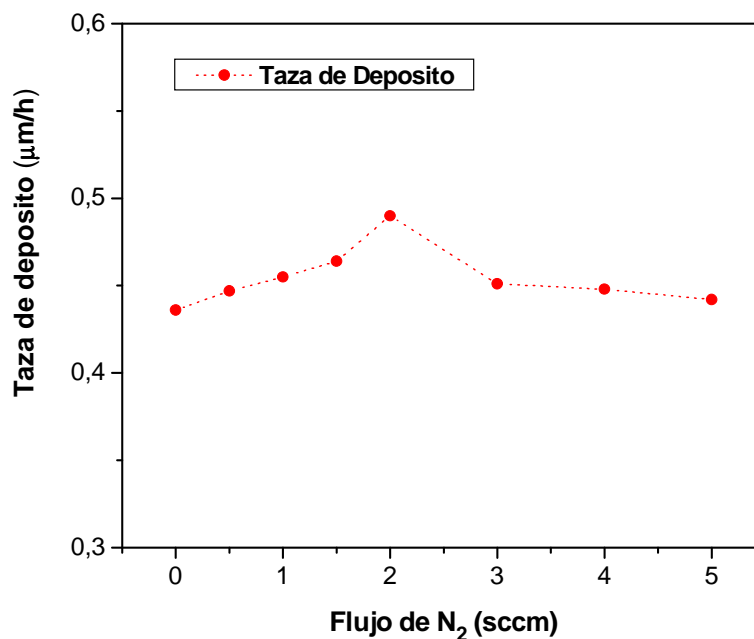
respectivamente. También se obtuvieron imágenes por microscopía óptica para analizar los modos de fallo y las características de desgaste en las películas. Adicionalmente se realizaron medidas de espesor utilizando un Perfilómetro (sección 3.5).

#### **4.2. INFLUENCIA DEL FLUJO DE NITRÓGENO EN EL COLOR Y EL ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS**

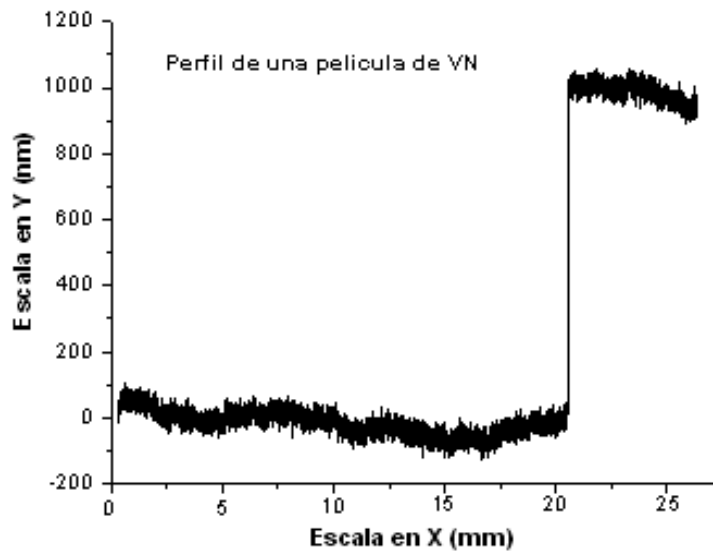
El cambio en el contenido de nitrógeno de los recubrimientos de nitruro de vanadio puede ser evaluado cualitativamente por su color. A bajas concentraciones de nitrógeno con respecto a la composición estequiométrica del VN, los recubrimientos poseen un color plateado, que va cambiando a medida que se aumenta el contenido de nitrógeno en la cámara. Entre 0.5 sccm y 2.0 sccm, el color de las películas es dorado claro, color característico del VN estequiométrico. Si se sigue incrementando el flujo de nitrógeno a 3.0 sccm la película empieza a ser dorada oscura y marrón a 4.0 y 5.0 sccm [1].

Con respecto a los valores de la tasa de crecimiento de las películas, estos se encuentran entre 0.4 y 0.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ , ver figura 37. La tasa de crecimiento para la película crecida con 0 sccm fue de 0.44  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Al incrementar el flujo de  $\text{N}_2$  aparece un ligero incremento en la tasa de crecimiento obteniéndose un valor máximo de 0.49  $\mu\text{m}/\text{h}$  para un flujo de 2 sccm. Cuando el flujo de  $\text{N}_2$  aumenta por encima de 2 sccm la tasa de crecimiento de nuevo disminuye para luego mantenerse constante hasta un flujo de  $\text{N}_2$  de 5 sccm. Altas tasas de crecimiento están asociadas con una alta movilidad de los átomos en el sustrato. A flujos de  $\text{N}_2$  bajos, es posible un alto bombardeo de las partículas del plasma sobre la película por lo que la tasa de crecimiento puede disminuir.

Por otro lado, a flujos de  $N_2$  altos, la tasa de crecimiento puede ser baja puesto que el número de átomos de V que arriban al sustrato es baja, por el aumento de la presión. Se puede concluir entonces que existe una presión óptima en nuestro experimento la cual favorece una alta tasa de depósito. Las pequeñas variaciones en las tasas de crecimiento de las películas nos sugiere también que el flujo de  $N_2$  no afecta apreciablemente la superficie del blanco por procesos de contaminación con nitrógeno, como cabría esperar en muchos casos. En la figura 38 se observa la grafica de la forma del perfil obtenido por Perfilometría utilizado para calcular el espesor. Este perfil es obtenido generando un escalón en la película mediante una mascara hecha sobre el sustrato de acero.



**Figura 37.** Taza de depósito vs. flujo de  $N_2$ , para recubrimientos de VN depositados sobre sustratos de acero M2.



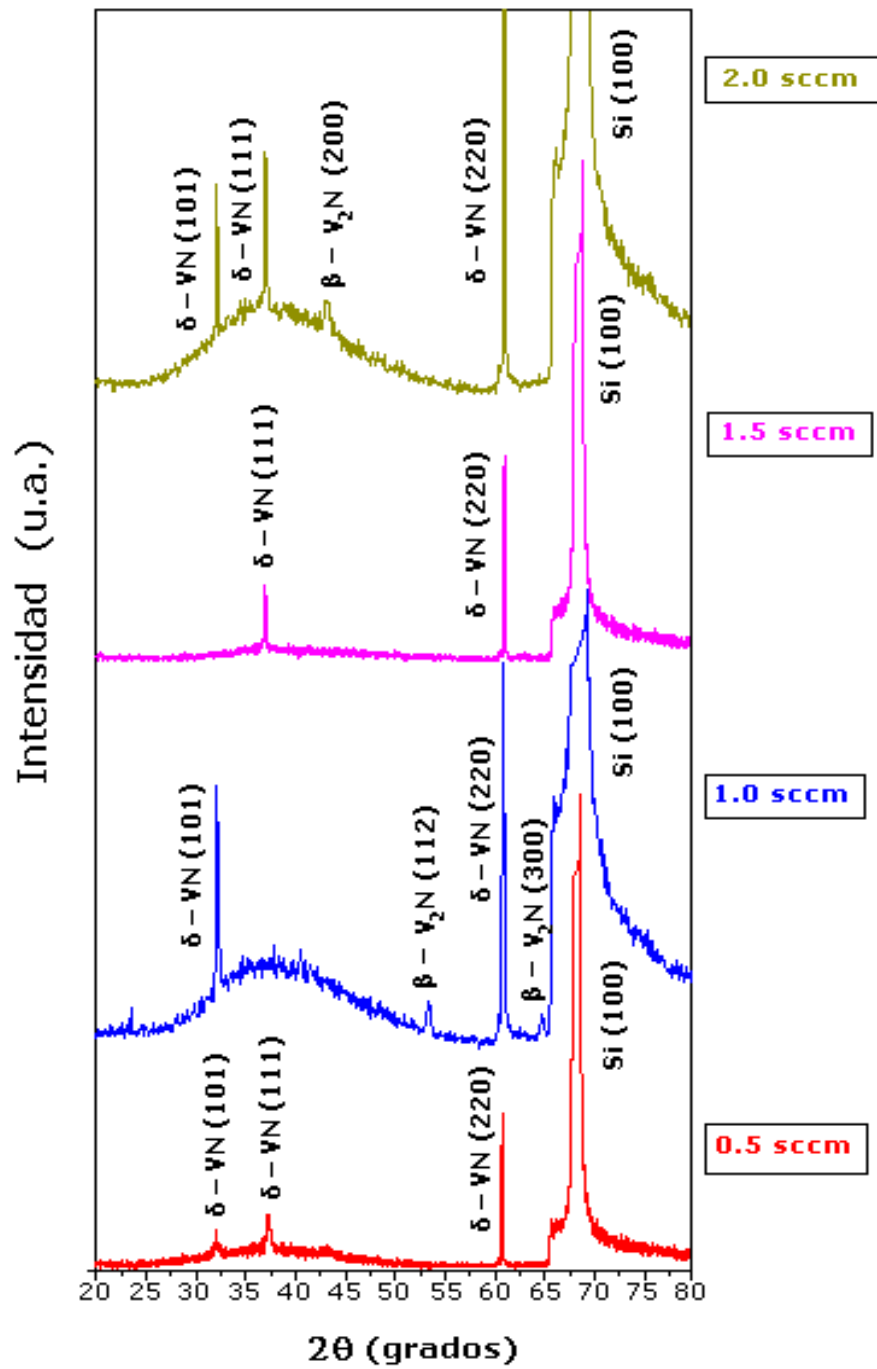
**Figura 38.** Perfil trazado por el perfilómetro para el cálculo del espesor de un recubrimiento de VN depositados sobre sustratos de acero M2.

### 4.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

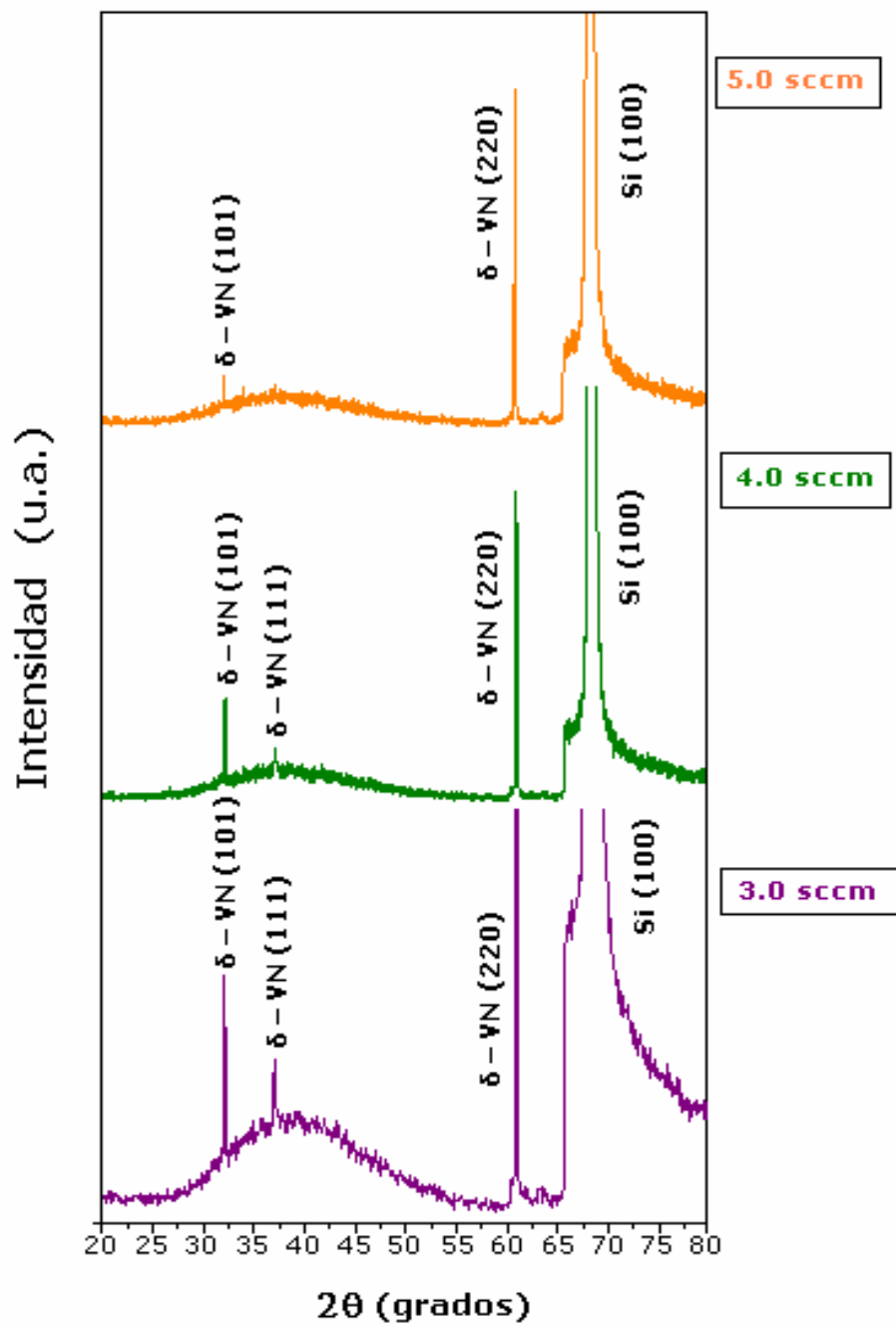
Los espectros de XRD de las películas delgadas de VN crecidas sobre Si (100), se muestran en las figuras 39 y 40. En estos se puede observar la influencia que tiene la variación del flujo de nitrógeno en las fases presentes de los recubrimientos y también en las orientaciones preferenciales de dichas fases.

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema V-N [2], existen dos fases con un amplio rango de homogeneidad: la cúbica f.c.c  $\delta$ -VN y la h.c.p  $\beta$ -V<sub>2</sub>N (sección 1.4), en este trabajo se pudieron identificar claramente cada una de ellas.





**Figura 39.** Espectro de rayos X para una serie de muestras crecidas a flujos de N<sub>2</sub> de: 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 sccm.



**Figura 40.** Espectro de rayos X para una serie de muestras crecidas a flujos de N<sub>2</sub> de: 3.0, 4.0, y 5.0 sccm.

Todas las muestras tienen en su estructura una fase  $\delta$ -VN cúbica de tipo NaCl orientada preferencialmente en la dirección (220), que es consistente en el rango de flujos nitrógeno en que se basó este estudio. La orientación (220) es una de las orientaciones que se presenta comúnmente en películas de VN depositadas sobre silicio por técnicas PVD, las otras orientaciones preferenciales asociadas a la fase  $\delta$ -VN las cuales cambian de intensidad con la variación del flujo de  $N_2$  son las (101) y (111). Estas también han sido encontradas en muchos recubrimientos duros de VN fabricados en condiciones similares [1, 3, 4, 5]. Una fase amorfa pronunciada se puede observar para las películas crecidas con bajos flujos de  $N_2$ : 1.0, 2.0 y 3.0 sccm. Las películas depositadas a 1.0 y 2.0 sccm son las únicas que presentan una mezcla de las fases cúbica  $\delta$ -VN y la hexagonal  $\beta$ - $V_2N$ , con orientaciones cristalográficas (300), (112) y (200) respectivamente y con muy baja intensidad.

La película con menor contenido de nitrógeno 0.5 sccm, presenta tres picos de baja intensidad correspondientes a las reflexiones de los planos (101), (111) y (220). El pico (111) crece a medida que el flujo de  $N_2$  aumenta, logrando un valor máximo de intensidad para el flujo de 2.0 sccm, incrementos posteriores en el flujo resultan en el decrecimiento de la intensidad de dicha orientación. Un comportamiento parecido puede observarse para el pico (101) a excepción de la película crecida a 1.5 sccm, cuyo pico no aparece. La orientación cristalográfica preferencial (220) no cambia apreciablemente con el flujo de  $N_2$ . De acuerdo a estos resultados puede concluirse que el flujo de nitrógeno o la presión del plasma afectan las diferentes orientaciones cristalográficas de las películas de VN. Esta variación en las orientaciones cristalográficas como de su intensidad, con seguridad, está asociada a la energía y a la movilidad que los átomos de V tienen cuando alcanzan el sustrato, afectando también como se vio anteriormente, las tasas de crecimiento.

Todas las medidas de DRX fueron tomadas entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$  y la intensidad esta expresada en unidades arbitrarias (u.a.). Los picos obtenidos fueron comparados e indexados según la literatura y la base de datos del centro internacional de patrones de difracción de rayos X JCPDS [6].

Por último, según el modelo de zonas de Torton y Messier (sección 2.2.4), debe esperarse que las películas de VN crecidas en este trabajo presenten las características estructurales ajustadas a la zona T. La relación  $T/T_F$  de acuerdo a las condiciones de crecimiento de las películas fue de 0.2. Por lo tanto, se espera que la estructura de las películas obtenidas sea una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas. Esta estructura columnar permitirá cambios morfológicos en la superficie la cual incidirá en el comportamiento tribológico de las películas. Esta estructura aquí señalada, podría ser corroborada por técnicas de microscopía electrónica.

## **4.4 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES MECANICAS**

### **4.4.1 DUREZA**

En la tabla 6 se muestran los resultados de las mediciones de microdureza Vickers compuesta ( $H_C$ ) y microdureza Vickers de las películas ( $H_F$ ) de VN, crecidas sobre sustratos de acero M2. En la tabla también se registra la desviación obtenida en el cálculo de estas magnitudes.

Con los datos obtenidos del ensayo de microindentación y utilizando el modelo de Johnson y Hogmark (sección 3.4.1.1) se obtuvo el valor de la dureza del

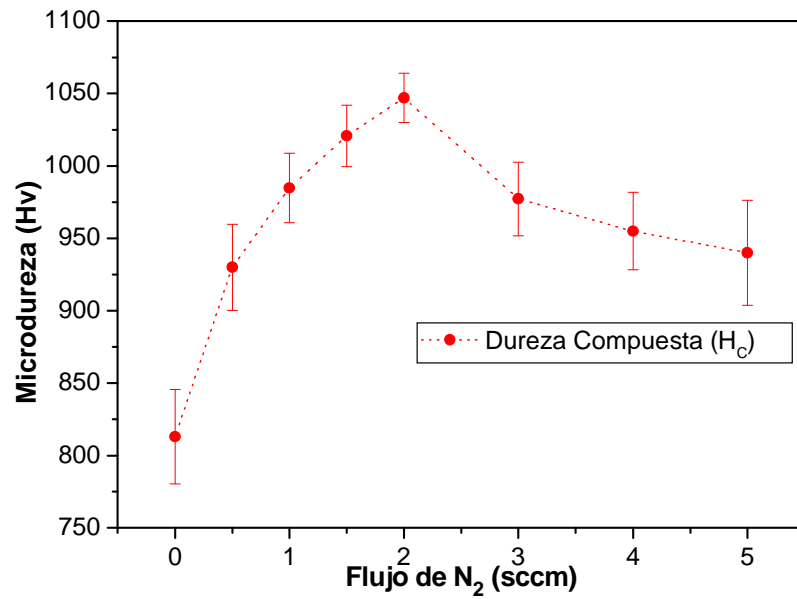
recubrimiento ( $H_F$ ). En la tabla 7 se encuentran los valores de la microdureza del sustrato, obtenida de dos microindentaciones. En las gráficas 41 y 42 se observa la variación de la microdureza Vickers compuesta y de la película respectivamente en función del flujo de  $N_2$ .

	Muestras							
	0 sccm	0.5 sccm	1.0 sccm	1.5 sccm	2.0 sccm	3.0 sccm	4.0 sccm	5.0 sccm
<b>t (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>0.873</b>	<b>0.894</b>	<b>0.911</b>	<b>0.928</b>	<b>0.980</b>	<b>0.903</b>	<b>0.897</b>	<b>0.885</b>
<b>d<sub>prom</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	4.39	5.36	5.15	5.48	6.47	5.12	5.07	4.73
<b>H<sub>C</sub> (H<sub>V</sub>)</b>	<b>813.00</b>	<b>930.00</b>	<b>984.75</b>	<b>1020.75</b>	<b>1047.00</b>	<b>977.25</b>	<b>955.00</b>	<b>940.00</b>
<b>H<sub>C</sub> (Desv)</b>	32.55	29.71	24.07	21.22	16.97	25.45	26.87	36.21
<b>H<sub>F</sub> (H<sub>V</sub>)</b>	<b>1012.79</b>	<b>1806.68</b>	<b>2116.69</b>	<b>2534.28</b>	<b>2722.71</b>	<b>2044.32</b>	<b>1905.07</b>	<b>1762.47</b>
<b>H<sub>F</sub> (Desv)</b>	31.10	26.87	19.78	18.37	12.73	22.61	26.17	30.41
<b>H<sub>F</sub> (GPa)</b>	<b>9.93</b>	<b>17.72</b>	<b>20.76</b>	<b>24.86</b>	<b>26.70</b>	<b>20.05</b>	<b>18.68</b>	<b>17.23</b>
<b>H<sub>F</sub> (Desv)</b>	3.70	3.31	2.54	2.24	1.09	2.86	2.95	3.07

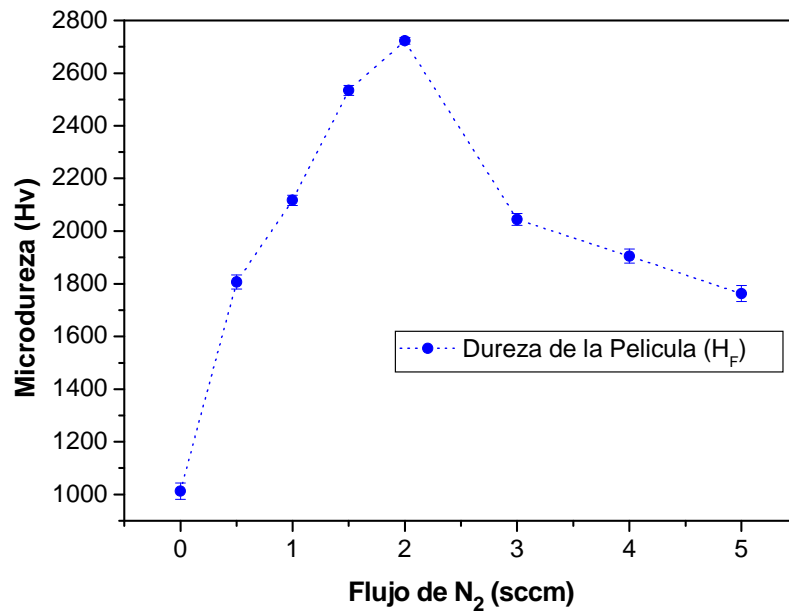
**Tabla 6.** Resultados de las mediciones de la microdureza Vickers compuesta ( $H_C$ ) y parámetros para el cálculo de la dureza de las películas ( $H_F$ ) de VN, depositadas sobre aceros M2 utilizando el modelo de Johnson y Hogmark.

ACERO M2	
<b>Hs-1 (H<sub>V</sub>)</b>	737
<b>Hs -2 (H<sub>V</sub>)</b>	800
<b>Hs -prom (H<sub>V</sub>)</b>	<b>768.5</b>
<b>Hs (Desv)</b>	44.54

**Tabla 7.** Resultados de las mediciones de Microdureza Vickers de los sustratos de acero M2.



**Figura 41.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de N<sub>2</sub> en la microdureza Vickers compuesta (H<sub>C</sub>) de las películas de VN.



**Figura 42.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de N<sub>2</sub> en la microdureza Vickers de las películas delgadas (H<sub>F</sub>) de VN.

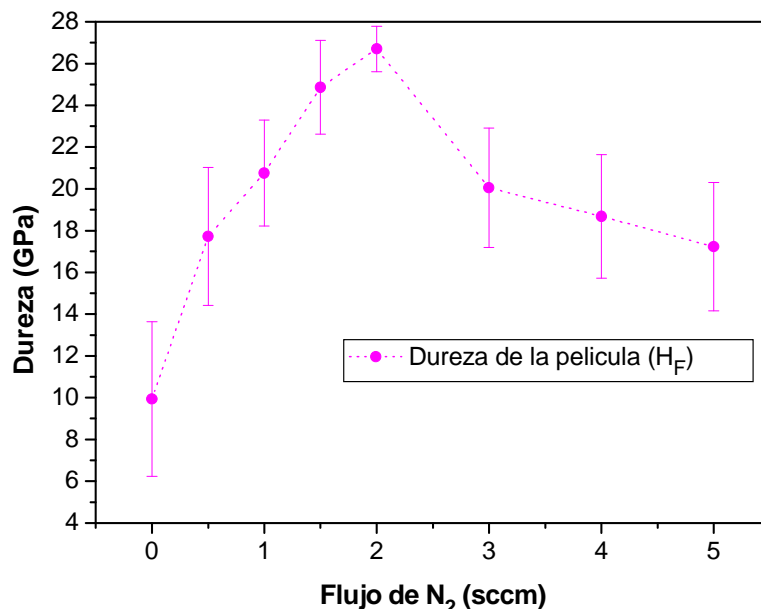
Como se observa de los resultados, todas las películas presentan una alta microdureza que varía de acuerdo al flujo de nitrógeno en la cámara. La película crecida a 0 sccm (recubrimiento de vanadio) presenta una microdureza de 1012.79 Hv, (17.72 GPa) valor que es mayor al valor de dureza obtenida para el acero M2, (9.92 GPa). El valor máximo de dureza fue obtenido para la muestra fabricada con flujo de N<sub>2</sub> de 2.0 sccm, la cual presenta una dureza de 2722.71 Hv (26.70 GPa).

En la figura 43 se ha graficado la dureza en unidades de GPa, unidad que es común en los reportes científicos. Un cambio apreciable de la dureza se puede observar cuando el flujo de nitrógeno en la cámara cambia. La película crecida a 0.5 sccm eleva su dureza a 17.72 GPa, casi el doble de la dureza de la película de Vanadio. Un aumento de la dureza se observa cuando el flujo de nitrógeno se incrementa, alcanzando un valor máximo de 26.70 GPa para la película crecida a 2 sccm. Para flujos mayores a 2 sccm la dureza disminuye de nuevo alcanzando un valor de 17.23 GPa, similar a la dureza de la película crecida con 0.5 sccm.

El cambio de dureza en las películas correlaciona bien con lo obtenido por DRX. El valor máximo de dureza se logra para la película crecida a 2 sccm cuya orientación (111) es máxima. Esta orientación esta asociada a una densidad de empaquetamiento atómico mayor que la orientación (220), como resultado de una mayor movilidad de los átomos en el sustrato. Esta alta dureza se atribuye también al hecho de que en esta película se obtiene una mezcla de las fases cúbica fcc  $\delta$ -VN y la h.c.p  $\beta$ -V<sub>2</sub>N. La otra muestra que reporta estas mismas fases es la crecida con flujo de 1.0 sccm, cuya dureza es 21169.69 Hv (20.76 GPa), pero su valor es menor que el de la película que posee las mismas fases en su estructura. Esta discrepancia podría atribuirse a dos razones; por un lado, esta película no presenta el pico (111) asociado a

una estructura cristalina densa, como también posiblemente a tensiones residuales que hacen parte del proceso de crecimiento (más comúnmente en procesos PVD). Para las películas de este trabajo, las bajas durezas están asociadas a una menor intensidad de los picos (111) y (101) y posiblemente a la fase amorfa. Por último, podemos decir que otros factores como las tensiones residuales afectan la dureza de los recubrimientos las cuales dependen del bombardeo atómico del plasma [10]. Estudios de este parámetro que incide en la dureza de los recubrimientos se podría explorar hacia un futuro.

Estas tensiones que tienen efectos importantes en las propiedades de las películas, pueden estabilizar o frustrar determinadas fases cristalinas de un material polimorfo, pueden modificar las propiedades mecánicas del recubrimiento y particularmente tienen una influencia en la adhesión del recubrimiento al sustrato.



**Figura 43.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de N<sub>2</sub> en la microdureza Vickers de las películas delgadas (H<sub>F</sub>) de VN, medida en GPa.



Observando el comportamiento de las muestras en función del bombardeo iónico, que se puede controlar indirectamente variando el flujo de N<sub>2</sub>, podemos decir que el crecimiento bajo un fuerte bombardeo iónico (bajos flujos de N<sub>2</sub>), promueve el desarrollo de una película densa de alta calidad estructural con buenas propiedades de dureza. Según los resultados obtenidos de dureza en este trabajo, el rango de flujos entre 1.0 y 3.0 sccm es el que se considera como apropiado para la obtención de recubrimientos de VN con una dureza considerablemente alta.

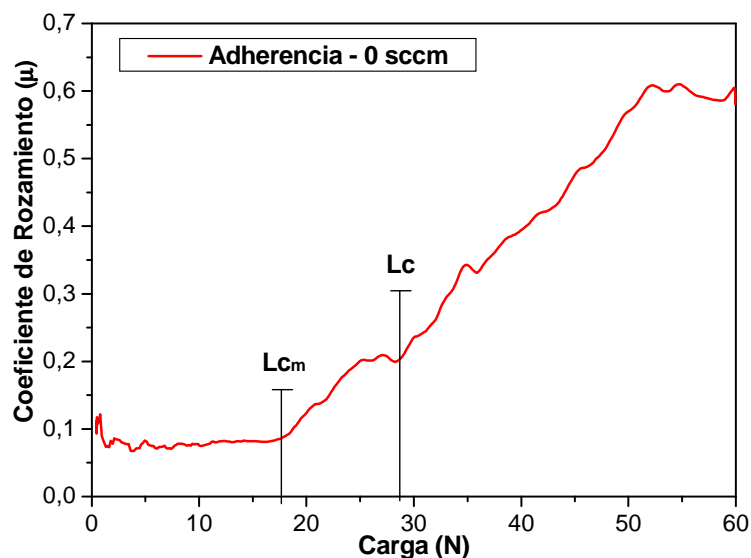
#### **4.4.2 ADHERENCIA**

En las pruebas de adhesión por rayado, una de las mayores dificultades experimentales es la definición clara y clasificación de los niveles y tipos específicos del daño progresivo. Cada recubrimiento experimenta diferentes modos de daño y fallo que pueden depender del espesor de la capa, del enlace interfacial, de la microestructura, del método de prueba y de las condiciones de ensayo. El gran inconveniente es que no existe una descripción universal de dichos fallos en los recubrimientos, más bien, existe un factor cualitativo al describir y determinar el modo en que se desprende la película del sustrato [14].

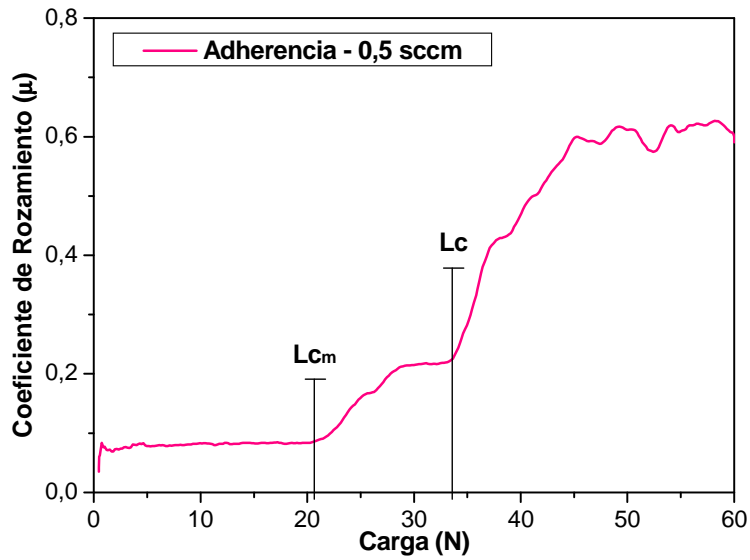
La carga a la cual el coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) tiene un cambio abrupto se considera como la carga crítica de adhesión ( $L_c$ ), y es a la cual el recubrimiento falla [14,16]. Existe una carga crítica menor ( $L_{c_m}$ ), en la que se empiezan a manifestar los primeros daños de la película. Estas primeras señales de fallo se atribuyen a fallos cohesivos en el recubrimiento que están asociados a los primeros indicios de grietas o fracturas en el recubrimiento y que podemos considerar como la resistencia a la fractura. Estos fenómenos se manifiestan

con un pequeño cambio en la pendiente de la grafica. Aunque el fallo cohesivo ocurre antes que el fallo adhesivo, este último es el que se considera como útil para cuantificar el comportamiento adherente del sistema recubrimiento-sustrato. Para mejorar la adherencia de los recubrimientos de VN a los sustratos de acero M2, se depositó una capa intermedia de vanadio (V) que en promedio, es de aproximadamente 110 nm de espesor. Estas capas intermedias o “wafer layers” como se les llama comúnmente, promueven la adherencia de la película al sustrato y mejoran la difusión de los átomos en la interfase.

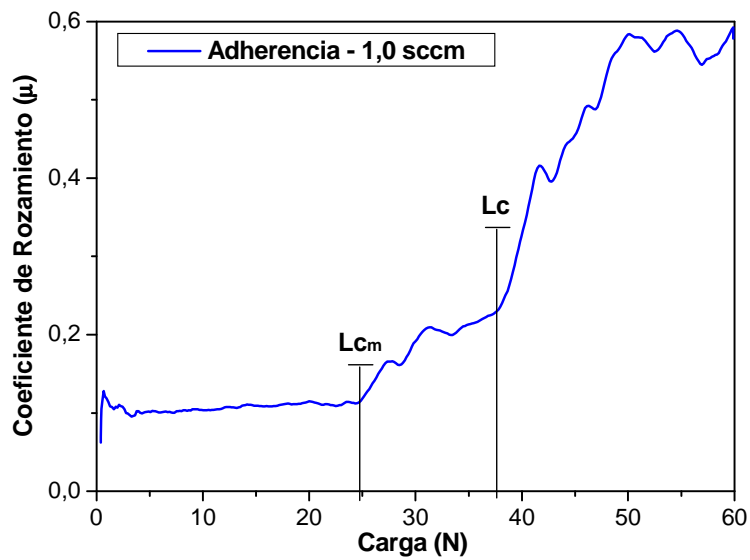
En las figuras 44 a 51, se presentan los resultados de la prueba de rayado (Scratch Test) con carga variable, realizados a los recubrimientos de VN depositados sobre sustratos de acero M2, variando el flujo de N<sub>2</sub>.



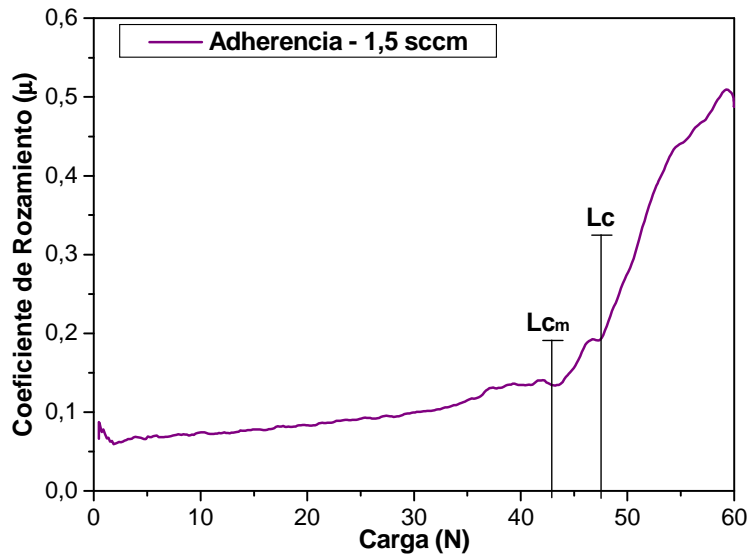
**Figura 44.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento Vs. carga), para una muestra fabricada a 0 sccm (vanadio puro).



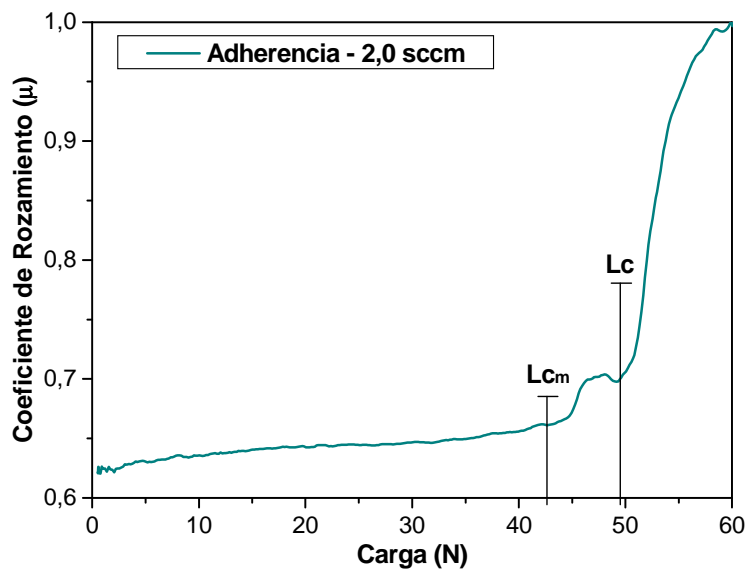
**Figura 45.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 0,5 sccm.



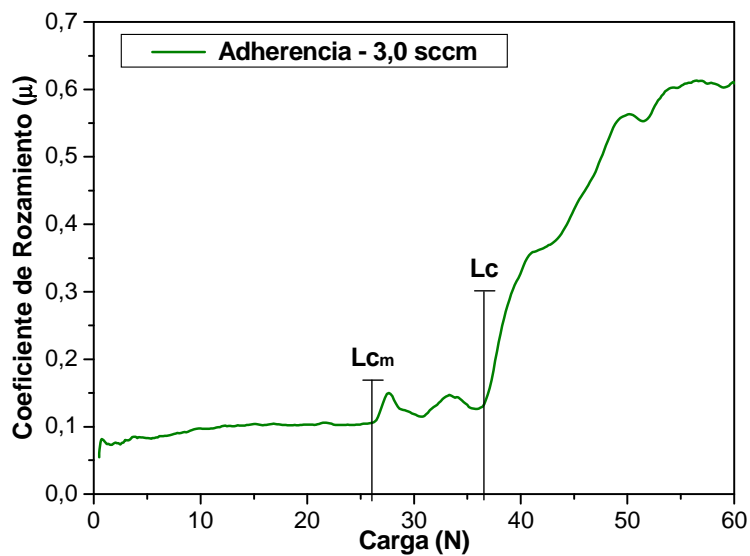
**Figura 46.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 1,0 sccm.



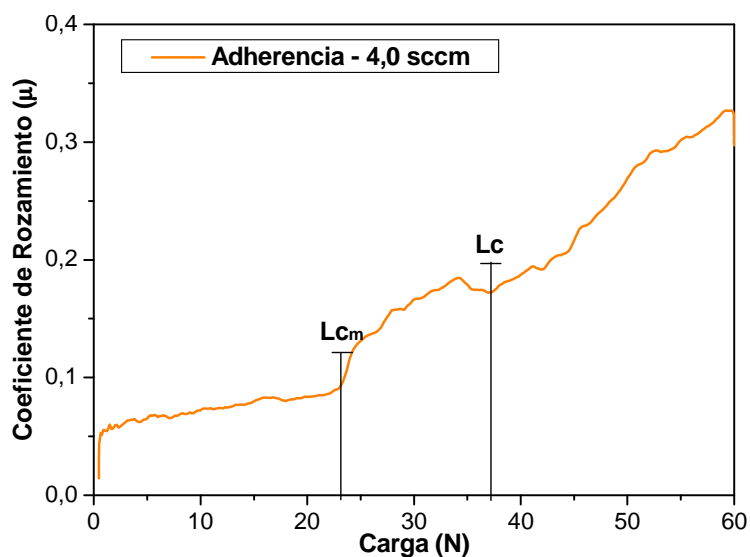
**Figura 47.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 1,5 sccm.



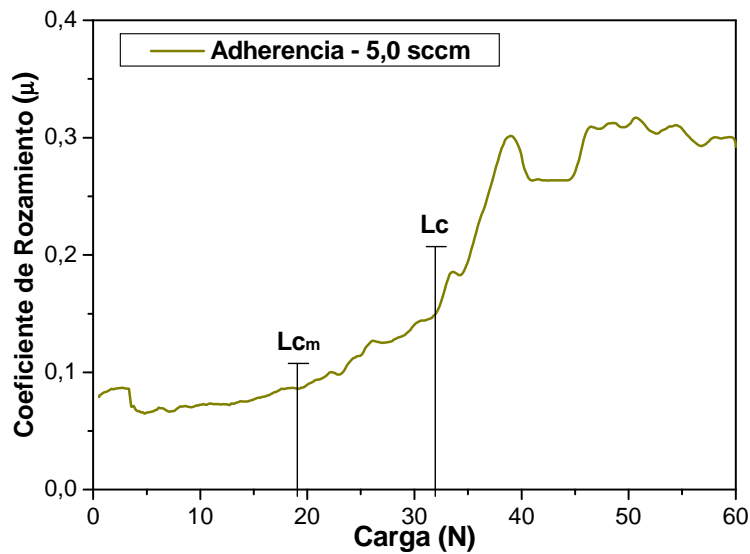
**Figura 48.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 2,0 sccm.



**Figura 49.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 3,0 sccm.



**Figura 50.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 4,0 sccm.

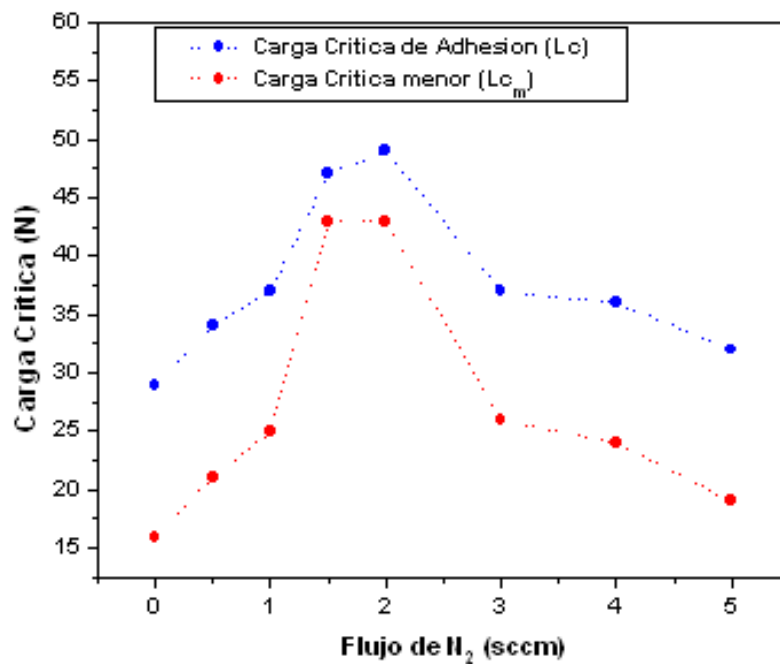


**Figura 51.** Grafica de la prueba de rayado (Coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. carga) para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 5,0 sccm.

En la figura 52, se muestra la variación de la carga crítica de adhesión ( $L_c$ ) y la carga crítica menor ( $L_{c_m}$ ) en función de los flujos de  $N_2$ . En esta, se aprecia claramente la influencia que tiene la variación del flujo de  $N_2$  sobre la carga crítica de adhesión. Un análisis de la gráfica confirma que la variación de este parámetro de crecimiento condiciona el comportamiento adherente de las películas.

De la grafica anterior podemos deducir, que para la mayoría de las películas su adherencia al sustrato es bastante bueno. La adherencia de las películas correlaciona bien con la dureza. A mayores dureza mayor adherencia y viceversa. Un comportamiento similar se obtiene para valores de carga asociados con el fallo cohesivo o de fractura. Los recubrimientos crecidos en el rango de flujos de 1.0 a 2.0 sccm, muestran resultados de adherencia por encima de los 35 N. Los mejores resultados se dan para las muestras

fabricadas con flujos de  $N_2$  de 1.5 y 2.0 sccm, las cuales reportan una carga crítica de adhesión de: 47 y 49N respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir muy seguramente a las durezas obtenidas en estas películas como a la capa de vanadio aplicada entre el recubrimiento y el sustrato. Otro parámetro importante que influye en las propiedades obtenidas es la temperatura de crecimiento, la cual fue de 430 °C. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura para recubrimientos de VN depositados en las mismas condiciones [10].



**Figura 52.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de  $N_2$  sobre la carga crítica de adhesión ( $L_c$ ) y la carga crítica menor ( $L_{c_m}$ ), de las películas de VN.

Para finalizar, de acuerdo a la discusión previa, se puede decir que, una alta movilidad de los átomos de V promueve alta dureza como también una alta adherencia en las películas.

Desde un punto de vista global, podemos relacionar los mejores resultados obtenidos en las mediciones de adherencia y dureza. Estos resultados coinciden para los recubrimientos crecidos con los mismos flujos. Por lo tanto, podemos concluir que las mejores propiedades mecánicas se dan para los recubrimientos fabricados con flujos específicos de: 1.0, 1.5 y 2.0 sccm.

Por otra parte, como un complemento a la técnica de rayado (en donde se analiza el comportamiento del coeficiente de fricción Vs. carga, para evaluar la adherencia de la película al sustrato), se hace indispensable utilizar las imágenes producidas por un microscopio (óptico en este caso), para identificar los diferentes mecanismos de falla en los recubrimientos. En las figuras 53 y 54, se encuentran las imágenes del surco de rayado para algunas muestras de VN crecidas sobre sustratos de acero M2.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica muestran el surco de rayado dividido en tres etapas: inicio, intermedio y final. Se puede observar en las primeras fotografías (primera columna de izquierda a derecha), la deformación plástica del sustrato debido a la aplicación inicial de la carga.

Esta indentación inicial genera en el recubrimiento las primeras señales de fallo. Se observa en la mayoría de las muestras un agrietamiento transversal interno (o conformal cracking), el cual se produce debido a que la película trata de acomodarse a la forma del surco de rayado. El agrietamiento es evidente para todas las muestras, excepto para la muestra que se creció con flujo de  $N_2$  de 1,5 sccm. Un fallo adhesivo con desprendimiento severo de la película se puede observar para la película crecida con 5 sccm en esta primera fase del ensayo.





(a)



(b)

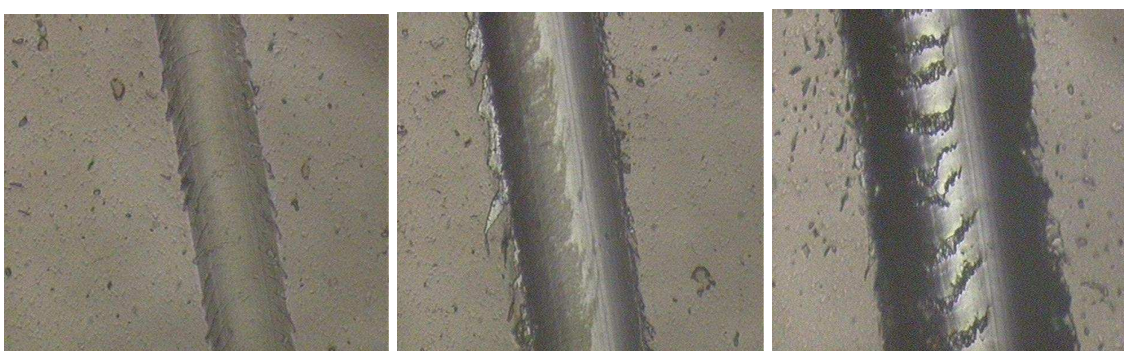


(c)

**Figura 53.** Micrografías del surco producido en la prueba de rayado, para películas de VN crecidas a diferentes flujos de  $N_2$ : **(a)** 0 sccm, **(b)** 1.0 sccm y **(c)** 1.5 sccm.



(a)



(b)



(c)

**Figura 54.** Micrografías del surco producido en la prueba de rayado, para películas de VN crecidas a diferentes flujos de  $N_2$ : **(a)** 2.0 sccm, **(b)** 3.0 sccm y **(c)** 5.0 sccm.

A medida que la carga aplicada aumenta y se acerca a la carga crítica de la película, aparece otro mecanismo de falla común en los recubrimientos duros

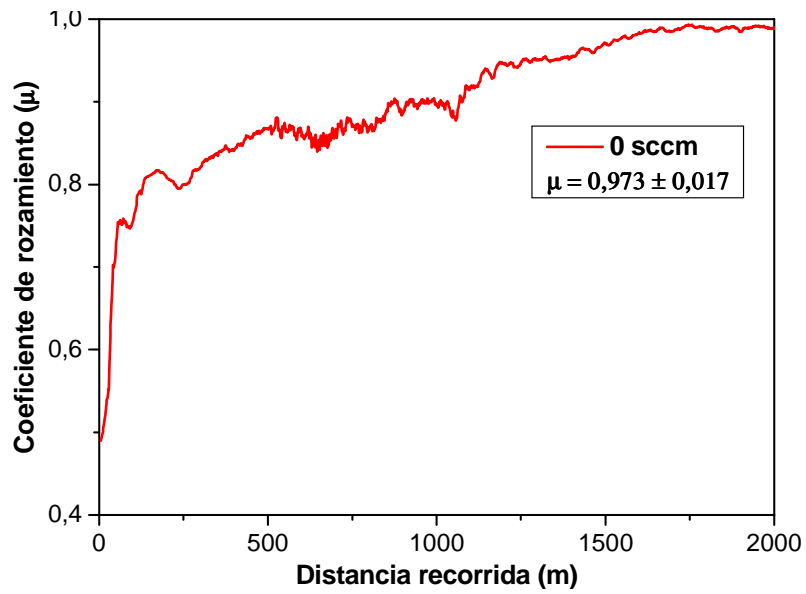
denominado, adhesivo-cohesivo [18]. Este mecanismo esta relacionado con la carga critica menor ( $L_{cm}$ ) y ocurre como respuesta a los esfuerzos de compresión en la película generados delante del indentador en movimiento y que se hace evidente por el deshojamiento del recubrimiento fuera del surco de desgaste. Este mecanismo se puede observar para los recubrimientos crecidos con flujos de 1.5, 2.0 y 3.0 sccm, y es mucho mas evidente para la muestra crecida a 5.0 sccm.

Finalmente, cuando las cargas son relativamente altas (que en magnitud sobrepasan la carga crítica de los recubrimientos) y el indentador ya ha removido toda la película, se genera la deformación plástica del sustrato, que es bastante obvia por las grietas que se ven al final del surco.

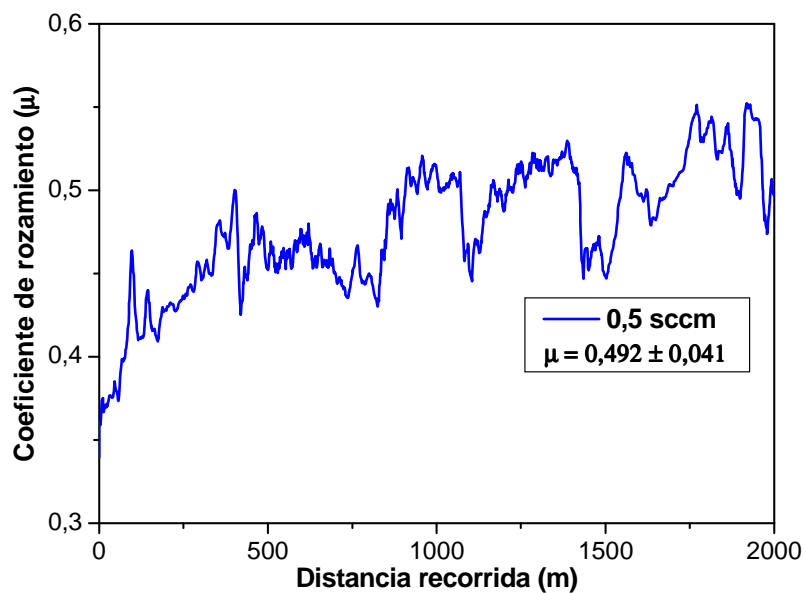
#### **4.5 CARACTERIZACION TRIBOLOGICA**

En esta prueba se evaluó la incidencia que tiene la variación del flujo de  $N_2$  en el crecimiento de las películas de VN y su relación con el coeficiente de fricción y de desgaste. Para esto se realizó una prueba con un sistema Pin On Disk, utilizando un tribómetro MICROTTEST MT10 (Figura 32) y como par tribológico una bola de alúmina ( $Al_2O_3$ ) de 5mm de diámetro.

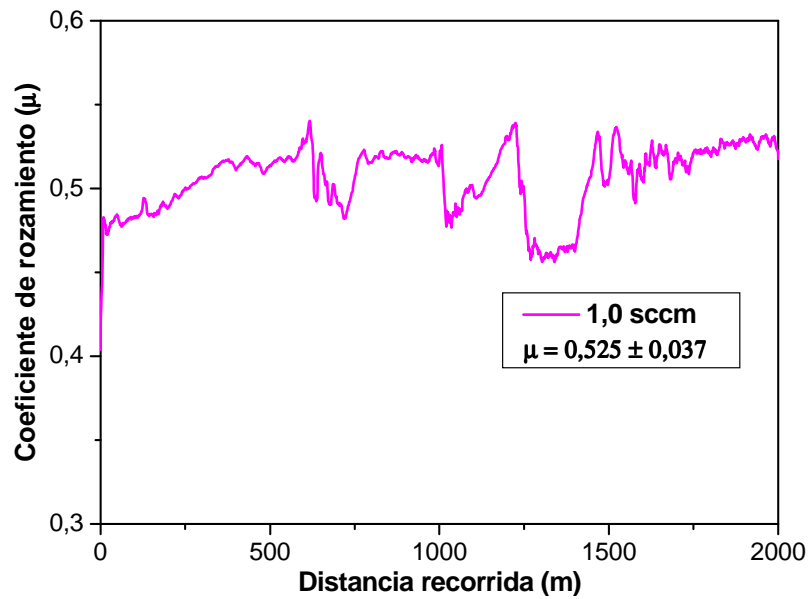
En la figuras 55 a 62, se muestran la graficas de Coeficiente de Rozamiento Vs. distancia recorrida (m), para recubrimientos de VN crecidos con diferentes flujos de  $N_2$ , sobre sustratos de acero M2.



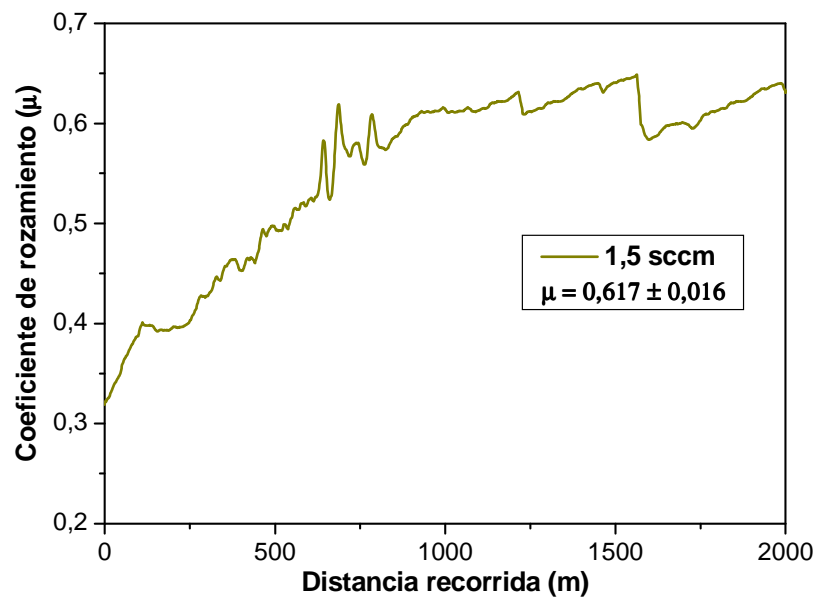
**Figura 55.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra crecida sin flujo de  $N_2$  (vanadio puro).



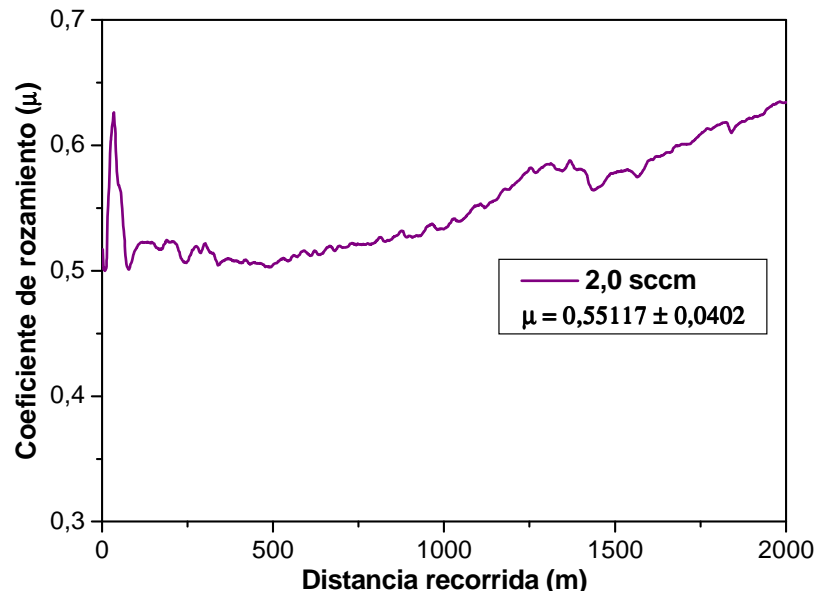
**Figura 56.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 0,5 sccm.



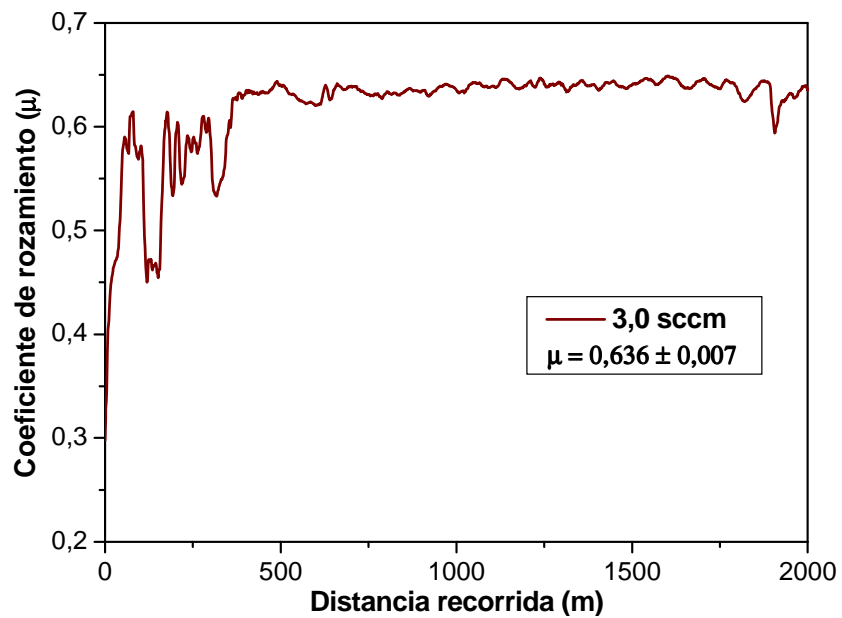
**Figura 57.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 1,0 sccm.



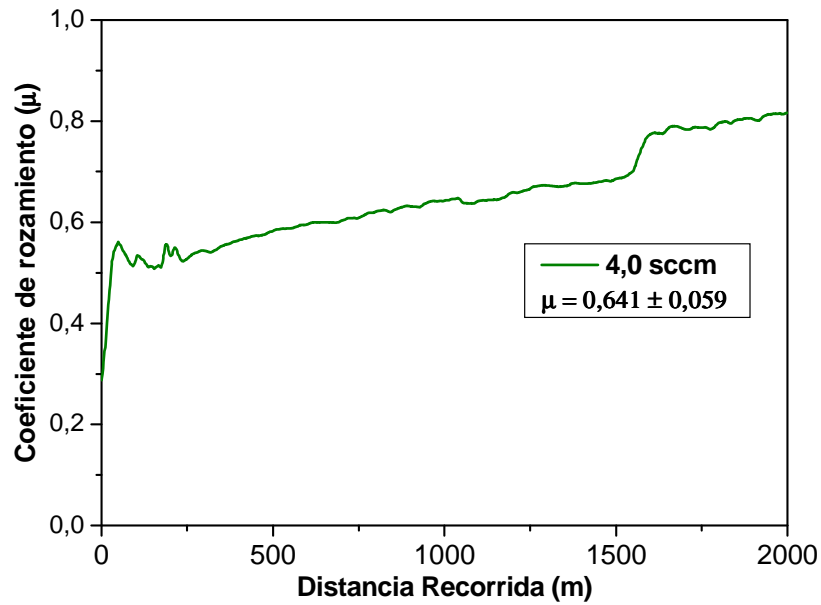
**Figura 58.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 1,5 sccm.



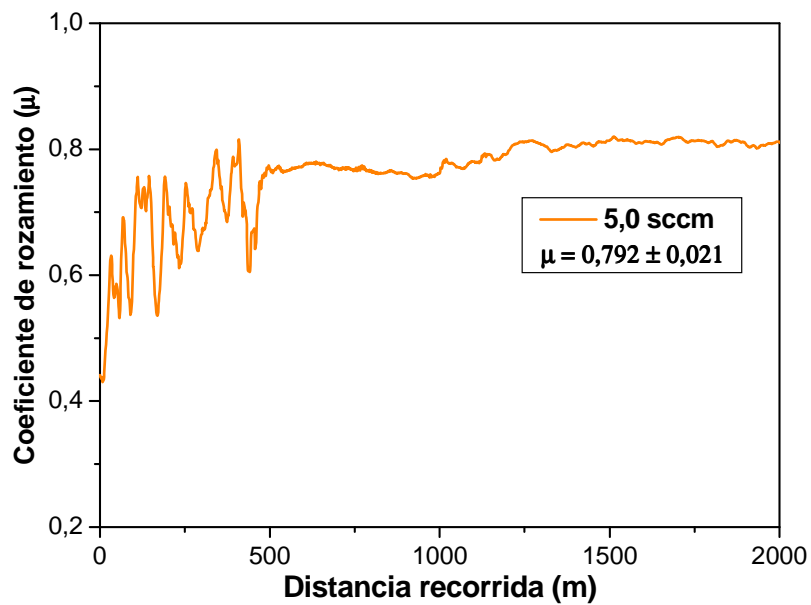
**Figura 59.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 2,0 sccm.



**Figura 60.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 3,0 sccm.



**Figura 61.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 4,0 sccm.



**Figura 62.** Grafica del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) Vs. distancia recorrida (m), para una muestra de VN crecida con flujo de  $N_2$  de 5,0 sccm.

Como se puede ver en las graficas, este ensayo permite determinar el coeficiente de rozamiento dinámico de los recubrimientos en función de su recorrido. Se observa que en la mayoría de las muestras se produce una conjugación de las etapas comunes discutidas anteriormente en un ensayo tribológico, en este caso de Pin on disk.

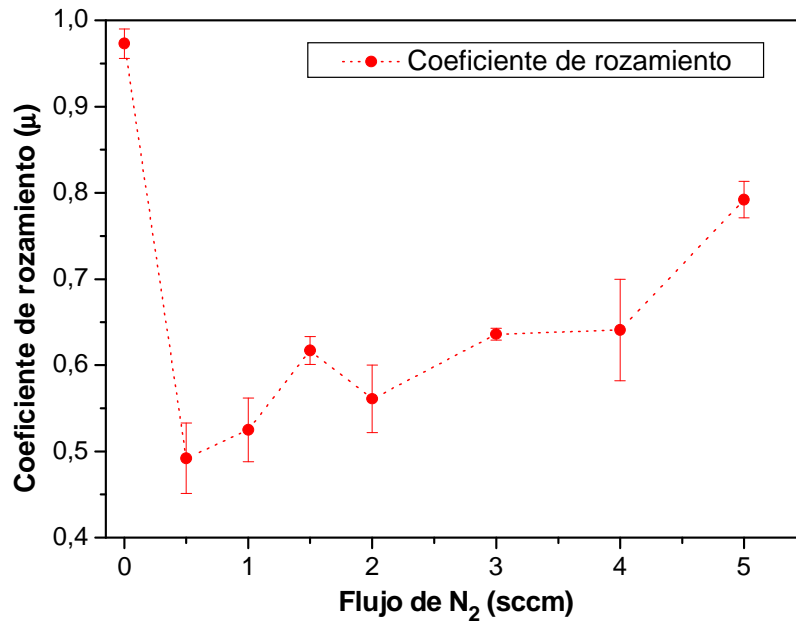
En la primera etapa de acoplamiento del par tribológico o de régimen transitorio, que se desarrolla entre los 0 y 100m aproximadamente, existe una variación en la que el coeficiente de rozamiento aumenta. En esta etapa el coeficiente de fricción cambia principalmente por efectos de asperezas y de erosión de partículas desprendidas de la película que aparecen como un tercer cuerpo. Como resultado de este acoplamiento, las asperezas superficiales son desgastadas o deformadas. La adherencia también contribuye en esta etapa. Es posible que en el ensayo se genere también otro tipo de componentes adheridos o formados en la superficie tales como: óxidos o contaminantes los cuales podrían también ser desgastados. Este tipo de contaminantes podría ser detectado a partir de análisis químicos superficiales, pero sería objeto de otros estudios. En la segunda etapa del ensayo o régimen estacionario, las medidas del coeficiente se estabilizan e inician una etapa de deslizamiento en estado estable, en esta etapa el número de partículas que entran y salen del surco de desgaste permanece constante generando nuevas asperezas que simultáneamente son desgastadas, el coeficiente por adherencia también contribuye en allí se genera el mayor desgaste de la película. El valor medio de la fricción medida durante este periodo se considera como el coeficiente de rozamiento del par ensayado. Las diferencias en el coeficiente de fricción para las películas en este periodo de deslizamiento pueden atribuirse a diferencias en la estructura de la película e irregularidades en la superficie [7].



Las graficas demuestran que el comportamiento tribológico de las películas es bastante bueno. Los mejores comportamientos se dan para los recubrimientos crecidos con flujos de  $N_2$  de 0.5 a 2.0 sccm, que reportan valores de coeficientes en estado estable entre los 0.49 y 0.55 respectivamente. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura para contactos cerámico-cerámico en las mismas condiciones [8,9]. Estos resultados también son similares para el grupo de compuestos denominados nitruros de metales de transición [10, 11, 12, 13]. Este grupo del que hace parte el VN esta compuesto por: ZrN, HfN, NbN, CrN, TiN, entre otros. El TiN que es el más investigado y el más utilizado a nivel industrial, tiene un comportamiento tribológico similar al del VN.

Por otra parte, los resultados exhibidos en la etapa inicial indican que no puede establecerse una relación entre la etapa transitoria y el flujo de  $N_2$ . Se observa que en la mayoría de las películas, el coeficiente de rozamiento tarde o temprano alcanza un estado estable. Es evidente que para los recubrimientos crecidos con flujo de 0.5 y 1.0 sccm, el coeficiente de rozamiento no alcanza dicho estado. Esto se puede atribuir al tipo de desgaste que se da en el ensayo y a las partículas desprendidas en el transcurso del mismo, que pueden quedar atrapadas dentro del recorrido y que actúan como un tercer cuerpo acelerando el desgaste. También las irregularidades de la superficie y las diferencias en la estructura de la película influyen en la inestabilidad del coeficiente de rozamiento.

En la grafica de la figura 63, se muestra el coeficiente de rozamiento del estado estable. Se puede observar la influencia que tiene la variación del flujo de  $N_2$  en el coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ).



**Figura 63.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de N<sub>2</sub> en el coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) por deslizamiento, para películas de VN, crecidas sobre sustratos de acero M2.

El coeficiente de rozamiento para la película crecida a 0 sccm de flujo de nitrógeno presenta un coeficiente cercano a 1. Para la película crecida con un flujo de nitrógeno de 0.5 sccm, el coeficiente de rozamiento cae a la mitad y se aprecia que los valores obtenidos a partir de este flujo tienen un comportamiento ascendente. Para flujos menores a 3.0 sccm los recubrimientos exhiben valores del coeficiente de rozamiento entre 0.5 a 0.6; para flujos mayores la tendencia del coeficiente de rozamiento a aumentar es evidente.

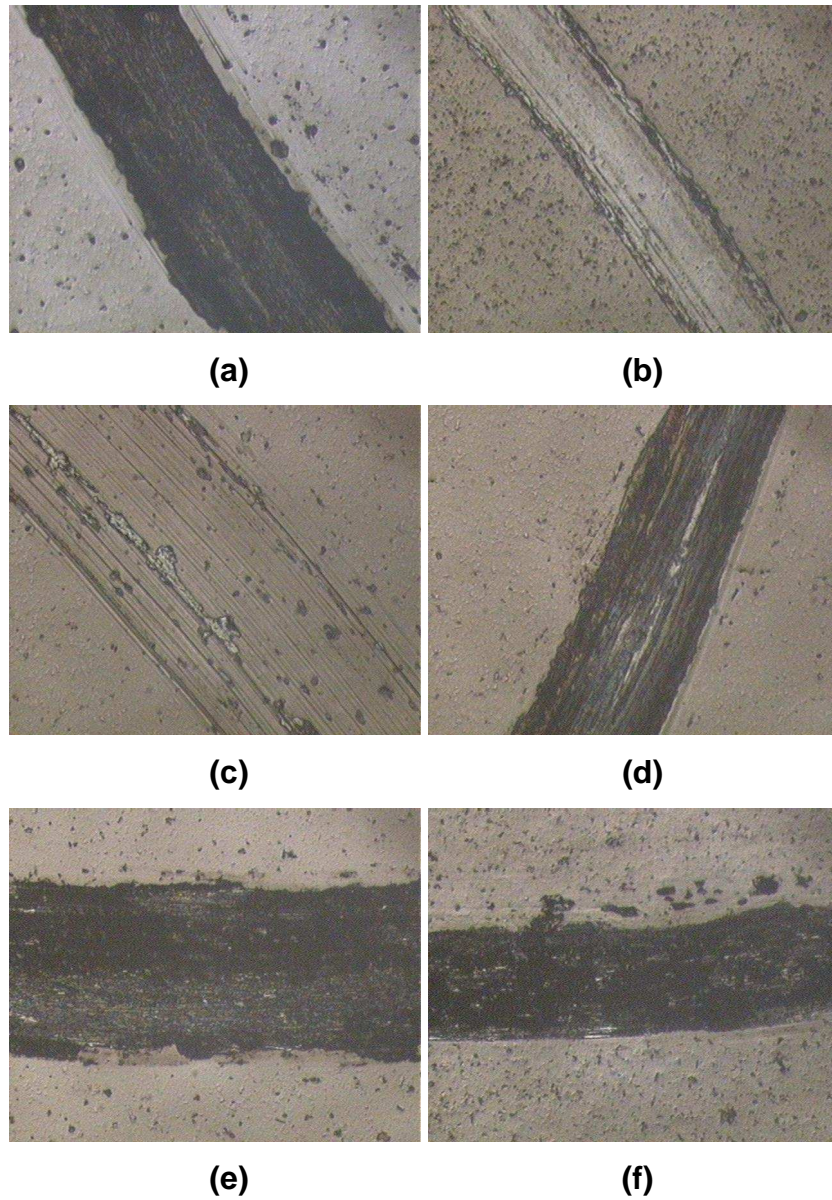
Un análisis más detallado de la rugosidad y el efecto que tiene la variación del flujo de N<sub>2</sub> sobre esta característica de las películas, permitiría correlacionar el comportamiento del coeficiente de rozamiento con este parámetro, así como

análisis de morfología de la superficie por AFM. Sin embargo, podríamos decir que esta variación del coeficiente de rozamiento puede estar muy relacionada con el aumento de la relación N/V en las películas al incrementarse el flujo de N<sub>2</sub>. Análisis iniciales realizados por Espectroscopia Auger (AES) de esta relación, para películas preliminares crecidas con el objetivo de ajustar parámetros óptimos para este estudio, mostraron que esta relación se incrementa con el aumento del flujo de N<sub>2</sub>. Valores de 0.69 a 1.08 fueron encontrados cuando el flujo de N<sub>2</sub> aumento de 1.0 a 5.0 sccm. Se puede decir entonces que al incorporarse sucesivamente el nitrógeno en la red del Vanadio se modifica la superficie de la película incrementándose el coeficiente de rozamiento.

De otro lado, el desgaste fue analizado a partir imágenes de microscopia óptica. La clase de desgaste, que primordialmente sucede en este tipo de ensayos, es el adhesivo, en donde el material de alguno de los componentes del par tribológico es transferido al otro, en este caso, del recubrimiento a la bola. El material que se desprende, genera pérdida de masa y forma una partícula libre que puede tener dos tipos de comportamiento: (1) sale del recorrido y no interfiere en el ensayo o (2) queda atrapada en el surco y empieza a actuar como tercer cuerpo, convirtiéndose en una partícula abrasiva la cual podrá acelerar el desgaste del sistema [7]. En la figura 64, se encuentran el registro de las imágenes obtenidas por microscopía óptica del surco de desgaste producido por la bola de alúmina al final del ensayo para algunos recubrimientos.

En las imágenes de la figura 64, se puede ver las diferentes morfologías de las huellas producidas por la bola de alúmina en su recorrido. En la mayoría de los surcos se aprecian rasgos característicos de desgaste por abrasión-adhesión, pues se observa una apreciable remoción del recubrimiento al final del ensayo.

Se observa de forma clara como cambia la forma de la huella a medida que el flujo de N<sub>2</sub> aumenta.



**Figura 64.** Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las huellas de desgaste para una serie de películas de VN crecidas sobre aceros M2 a diferentes flujos de N<sub>2</sub>. **(a)** 0 sccm, **(b)** 1.0 sccm, **(c)** 2.0 sccm, **(d)** 3.0 sccm, **(e)** 4.0 sccm y **(f)** 5.0 sccm.

Las películas de VN depositadas a 1.0 y 2.0 sccm son las menos afectadas, ya que presentan un surco angosto y con baja presencia de desgaste por abrasión y por adhesión. Los recubrimientos mas afectados son los que se depositaron a flujos de 0, 4.0 y 5.0 sccm, en los que el recubrimiento fue desgastado en su mayoría y se pueden observar rasgos del sustrato sobre el que fueron depositados. Este desgaste severo probablemente fue causado por partículas removidas de la misma película, que debido a su alta dureza generaron abrasión sobre la superficie. El recubrimiento depositado a 3.0 sccm presenta un desgaste de termino medio y se puede observar en el todavía vestigios de la película.

Aunque no se observa una uniformidad en las huellas dejadas por la bola de alúmina sobre los recubrimientos de VN crecidos sobre los sustratos de acero M2, dichas huellas no pueden ser comparables totalmente, debido a que el mecanismo de desgaste (abrasivo-adhesivo) propio del ensayo de pin on disk, depende también de la compatibilidad y del acoplamiento entre los componentes del par tribológico [14].

En la tabla 8 se encuentran los resultados de las mediciones para el cálculo del coeficiente de desgaste. El coeficiente se calculó utilizando la ecuación de Holm (ecuación 1.5, sección 1.3.1.2.1), que relaciona la cantidad de material removido con los parámetros utilizados en el ensayo tribológico.

Los sustratos de acero M2 recubiertos con VN, se pesaron antes y después del ensayo de Pin on Disk para calcular la masa del material removido durante la prueba. Para hacer mas precisa la medida y eliminar impurezas, las muestras se sometieron a una etapa de limpieza antes y después del ensayo. El mismo procedimiento fue seguido para la bola de alúmina y se determinó que no hubo

un desgaste significativo en ella. Esto nos confirma que el desgaste fue exclusivo de los recubrimientos.

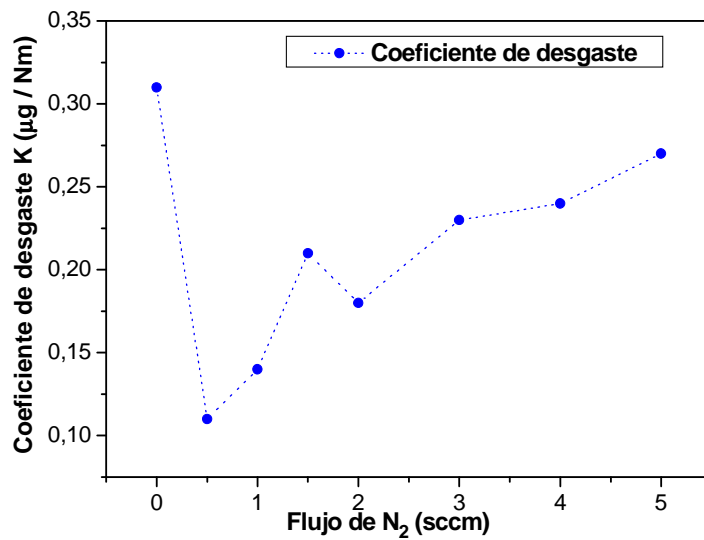
	<b>Muestras</b>							
	<b>0 sccm</b>	<b>0.5 sccm</b>	<b>1.0 sccm</b>	<b>1.5 sccm</b>	<b>2.0 sccm</b>	<b>3.0 sccm</b>	<b>4.0 sccm</b>	<b>5.0 sccm</b>
<b>M inicial (gr)</b>	11,4407	12,7420	11,4913	11,3618	11,4673	12,7404	12,6012	12,3879
<b>M final (gr)</b>	11,4376	12,7409	11,4899	11,3597	11,4655	12,7381	12,5988	12,3852
<b>K (µg/Nm)</b>	0,31	0,11	0,14	0,21	0,18	0,23	0,24	0,27

**Tabla 8.** Resultados de las mediciones del coeficiente de desgaste en el ensayo de “Pin on Disk”, para recubrimientos de VN depositados sobre aceros M2 y diferentes concentraciones de N<sub>2</sub>

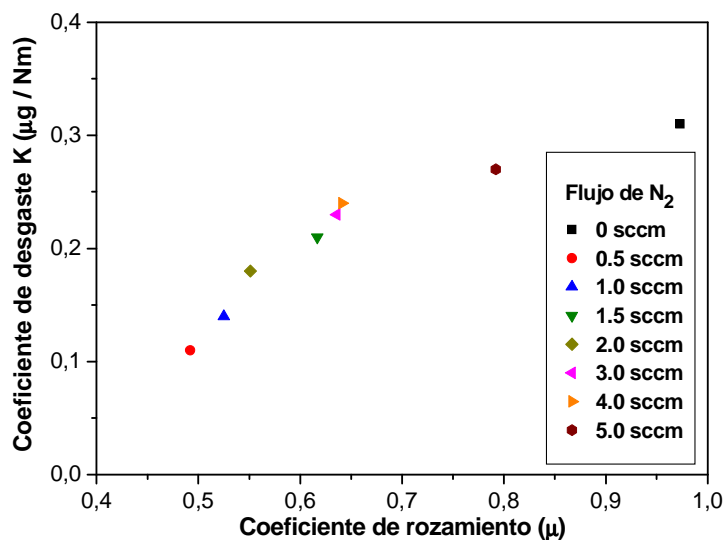
En la figura 65, se encuentra la grafica del coeficiente de desgaste en función del flujo de N<sub>2</sub>. Una comparación de las graficas de las figuras 63 y 65, evidencia un comportamiento similar del coeficiente de fricción y de desgaste, respecto al flujo de N<sub>2</sub>. Esto confirma el hecho de que flujo de N<sub>2</sub> también influye en el desgaste de las películas. De esta manera encontramos que a flujos de N<sub>2</sub> entre 0.5 y 2.0 sccm, los recubrimientos exhiben su mejor comportamiento en cuanto a desgaste y fricción. Así, los recubrimientos fabricados con estos parámetros de flujo (sumado a los otros parámetros del proceso PVD), podrían ser los óptimos para ser usados como recubrimientos antidesgaste.

La figura 66 muestra la grafica de los datos del coeficiente de fricción y de desgaste con relación al flujo de N<sub>2</sub>. A partir de la grafica podemos confirmar la

regla de que a bajos coeficientes de fricción hay poco desgaste y viceversa, aunque no es una regla general, se cumple para los recubrimientos fabricados en este trabajo.



**Figura 65.** Grafica de la influencia de la variación del flujo de N<sub>2</sub> sobre el coeficiente de desgaste (K), para películas delgadas de VN crecidas sobre sustratos de acero M2.



**Figura 66.** Grafica del coeficiente de desgaste Vs. coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ), para películas delgadas de VN crecidas sobre sustratos de acero M2.

## REFERENCIAS

- [1] E. D' Anna, A. Di Cristoforo, M. Fernández. "Excimer Laser deposition of vanadium nitride thin films", *Applied Surface Science*, V-186, pag. 496-501, (2002).
- [2] O.N. Carlson, J.F. Smith, R.H. Nafziger. "The vanadium-nitrogen system: a review", *Metallic Transitions*, V. 17A, No. 10, pag. 1647-1656 (1986).
- [3] M.Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa. "Crystallographic structure and composition of vanadium nitride thin films deposited by direct sputtering of a compound target". *American Vacuum Society*, A-22, pag.146-150, enero (2004).
- [4] Z.N. Daia, A. Miyashita, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto. "Crystalline and nearly stoichiometric vanadium nitride thin film by PLD". *Thin Solid Films*, V-347, pag. 117-120 (1999).
- [5] H. Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Guemmaz, J.C. Parlebas. "Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films". *Catalysis Today*, V-113, pag. 270-274 (2006).
- [6] JCPDS Powder Diffraction File (JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1998).



- [7] M. Gómez. "Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros". PhD tesis, Universitat de Barcelona (2005).
- [8] K. Holmberg, A. Matthews. "Coatings Tribology". Tribology series N. 28, D. Dawson editions. Elsevier, Amsterdam (1994).
- [9] O. Wallstrand, M. Larsson, P. Hedenqvist. "Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings". Surface and Coatings Technology, V. 111, pag. 247-254 (1999).
- [10] X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, W. D. Sproul, Surface Coating Technology, 57-13 (1993).
- [11] M. Muñoz. "Efecto de los parámetros del proceso en las propiedades del Nitruro de Circonio depositado por magnetron sputtering reactivo". Trabajo de grado (Ingeniero de materiales) Universidad del Valle. Cali (2007).
- [12] Y.M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe. "Sliding wear behaviour of polycrystalline of TiN/CrN multilayers against an alumina ball". Surface and Coating Technology, V. 130, pag. 9-14 (2000).
- [13] U. Wiklund, O. Wanstrand, M. Larsson, S. Hogmark. "Evaluation of new multilayered physical vapour deposition coatings in sliding contact". Wear, V.236, pag. 88-95 (1999).

[14] ASTM International. C 1624–05 Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, (2005).

[15] O. Salas, K. Kearns, S. Carrera, and J.J. Moore. "Tribological behavior of candidate coatings for al die casting dies". Surface & Coatings Technology, V. 172, pag.117–127, (2003).

[16] R. F. Bunshah. "Handbook of Hard Coatings". Noyes Publications, (2001).

[17] M. Ohring. "Materials Science of Thin Films". Deposition & Structure. Academic Press, (2001).

[18] P.J. Burnett, D.S. Rickerby. "The relationship between hardness and scratch adhesion". Thin Solid Films, V.154, pag. 403-416 (1983).

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

Se fabricaron de manera reproducible películas delgadas de Nitruro de Vanadio sobre sustratos de silicio (100) y acero M2. La fabricación se hizo en una atmósfera de argón y nitrógeno a una presión de cámara de  $9 \times 10^{-3}$  mbar, que varió hasta  $2.3 \times 10^{-2}$  mbar a medida que se fue aumentando el flujo de nitrógeno de 0 a 5 sccm. Se estableció una potencia 55 W R.F. entre el blanco y el sustrato. La temperatura de los sustratos permaneció constante durante todo el proceso de crecimiento a 430 °C.

Los parámetros con los que se crecieron las películas, se establecieron a partir de una previa investigación científica basada en la experimentación y documentación con artículos, trabajos de pregrado y doctorado relacionados con el material depositado.

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.

Los análisis por espectroscopía de difracción rayos X (DRX), muestran que se obtuvieron las dos fases estables del sistema V-N: la hexagonal h.c.p.  $V_2N$  y la cúbica f.c.c. VN, ambas con diferentes orientaciones preferenciales que fueron

variando con respecto a la variación del flujo de nitrógeno. La fase predominante fue la cúbica f.c.c. VN, con la orientación preferencial (220) que estuvo presente en todos los recubrimientos. Una orientación adicional asociada a una alta densidad atómica (111), cambió en intensidad con el flujo de nitrógeno. Este pico fue intenso para la película crecida con un flujo de 2.0 sccm, seguramente fue el causante de su alta dureza.

La caracterización tribológica realizada por pin on disk, mostró claramente la influencia que tiene la variación del flujo de nitrógeno en el coeficiente de fricción dinámico y el coeficiente de desgaste, en los recubrimientos de VN depositados sobre sustratos de acero M2.

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. El rango de flujos considerado como bajo fue de 0.5 a 2.0 sccm, que reportaron coeficientes de fricción en estado estable entre 0.49 y 0.55 respectivamente. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura para recubrimientos del mismo tipo, fabricados en las mismas condiciones.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica del surco de desgaste, confirmaron que el desgaste fue mayoritariamente de tipo adhesivo. Se obtuvo una correlación directa entre el coeficiente de fricción y el coeficiente de desgaste, relación que aunque no es general se cumple en este caso.

En la caracterización mecánica realizada, también es clara la dependencia que tiene la variación del flujo de  $N_2$ , sobre la dureza y la adherencia de los

recubrimientos al sustrato. Los resultados de dureza en los recubrimientos es inmejorable, la máxima dureza de los recubrimientos fue de 2722.71 Hv (26.70 GPa) que fue reportada por el recubrimiento crecida con flujo de N<sub>2</sub> de 2.0 sccm, el cual tenía en su estructura una mezcla de las fases: V<sub>2</sub>N y VN. Los recubrimientos depositados en el rango de flujos de 1.0 a 3.0 sccm, reportaron durezas por encima de los 2000 Hv (19.8 GPa). Este mismo rango de flujos reportó también los mejores comportamientos de adherencia al sustrato. La carga crítica de adhesión (Lc) para este rango estuvo por encima de los 35 N, en donde la mejor adherencia resultó para la película crecida con flujo N<sub>2</sub> de 2.0 sccm con 49 N.

Los mecanismos de falla observados en las imágenes obtenidas por microscopia óptica, son típicos de los recubrimientos crecidos por técnicas PVD. Los mecanismos que se identificaron fueron: el de agrietamiento transversal interno (o conformal cracking), que se manifestó al comienzo del ensayo. Después, este mismo se transformó en un fallo adhesivo-cohesivo que ocasionó serios desprendimientos del recubrimiento y que finalmente llevaron a una deformación plástica del sustrato.

La conclusión general acerca de los recubrimientos fabricados en este trabajo es que aquellos recubrimientos crecidos con flujos de Nitrógeno entre 1.0 y 2.0 sccm presentan las mejores propiedades. Estos recubrimientos exhiben unas inmejorables propiedades de dureza y adherencia al sustrato, como también unas aceptables propiedades tribológicas de coeficiente de fricción y desgaste. Estos recubrimientos podrían ser utilizados en aplicaciones industriales, como por ejemplo, herramientas de corte.

## RECOMENDACIONES Y PROYECCIONES

Para seguir conociendo más las propiedades de este inexplorado compuesto, se recomienda en primera instancia, realizar variaciones de los demás parámetros de crecimiento empleados en el proceso, como son: tipos de sustrato, potencia R.F. entre el recubrimiento y el sustrato y temperatura de crecimiento. También se podría pensar en utilizar un blanco de VN y hacer el crecimiento solo utilizando argón y comparar resultados. Se podrían realizar caracterizaciones de factores como las tensiones residuales en los recubrimientos que afectan considerablemente la dureza, además de sus propiedades anticorrosivas, y una exploración más a fondo sus propiedades eléctricas y ópticas.

Un tipo de recubrimiento que se podría explorar hacia el futuro sería el crecimiento de multicapas metal-cerámico V / VN, variando el periodo de las capas, usando como VN aquellas películas que presentaron los mejores resultados en este trabajo.

## PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS

Presentado en el XXII Congreso Nacional de Física  
Ibagué, 22-27 Octubre de 2007

### EFFECTO DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO DE NITRÓGENO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO CRECIDAS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA R.F.

Urrutia<sup>1</sup>, C. Rincón<sup>1</sup>, G. Bolaños<sup>1</sup>, W. De La Cruz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Laboratorio de Bajas Temperaturas, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.*

<sup>1</sup>*Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM. Cali. Colombia*

<sup>2</sup>*Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, C.P. 22860, Baja California, México*

#### RESUMEN

Se crecieron películas delgadas de nitruro de vanadio usando un sistema de pulverización catódica reactiva R.F. asistida con campo magnético, las películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100) y de vidrio. El blanco utilizado fue un disco de vanadio de 2 pulgadas de diámetro con una pureza de 99.99%. La temperatura del sustrato fue de 723 K durante el proceso de depósito. La potencia del plasma fue de 55 Watts para todos los depósitos y el flujo de nitrógeno fue variado en el intervalo de 0 a 5 sccm. Las concentraciones atómicas de las muestras fueron obtenidas por espectroscopia de electrones Auger (AES). Los resultados de AES mostraron que las muestras están constituidas por vanadio, nitrógeno e impurezas de oxígeno. Además, que un incremento en la presión parcial de nitrógeno en el sistema produce un incremento en la concentración de nitrógeno de las películas. La espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) revela que el vanadio se encuentra en dos ambientes químicos diferentes (óxido de vanadio y nitruro de vanadio). Medidas de resistencia en función de la temperatura indican que las películas presentan un comportamiento metálico. Medidas de transmitancia de las películas en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo fueron correlacionadas con la concentración de nitrógeno en la película.

**Palabras claves:** nitruro de vanadio, pulverización reactiva, transmitancia, Auger, XPS.

**Presentado en el XIII Congreso Latinoamericano de Superficies y sus  
Aplicaciones (CLACSA)**

**Santa Marta, 3-7 de Diciembre de 2007**

**VANADIUM NITRIDE FILMS GROWN BY REACTIVE R.F.  
MAGNETRON SPUTTERING**

Urrutia<sup>1</sup>, C. Rincón<sup>1</sup>, G. Bolaños<sup>1</sup>, W. De La Cruz<sup>2</sup>

*<sup>1</sup>Departamento de Física, Laboratorio de Bajas Temperaturas,  
Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.*

*<sup>1</sup>Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM. Cali. Colombia*

*<sup>2</sup>Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional  
Autónoma de México, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, C.P.  
22860, Baja California, México*

**ABSTRACT**

Vanadium nitride thin films were deposited by reactive magnetron sputtering R.F on silicon (100) and glass substrates. The sputtering target used in this study was a 2-inch diameter vanadium disk with purity of 99.99%. The substrate temperature was 723K during the deposition process. The sputtering plasma power was 55W for all deposits and the nitrogen flux was varied in the 0 to 5 sccm range. Auger spectroscopy (AES) results showed that the samples are formed by vanadium, nitrogen and oxygen impurities. In addition, an increase in the partial pressure of nitrogen in the system produces an augment of the nitrogen concentration in the films. X-photoelectron spectroscopy (XPS) reveals that the vanadium was in two different chemical environments (vanadium oxide and vanadium nitride). The films crystallize dominantly in  $\delta$ -VN<sub>x</sub> phase for every range flows investigated. At low flows an additional phase is present,  $\beta$ -V<sub>2</sub>N. Resistance measurement as a temperature function showed that all films have metallic behavior. Transmittance measurements in the ultraviolet, visible and infrared range were correlated whit the nitrogen concentration in the films.

**Keywords:** vanadium nitride, magnetron sputtering, transmittance, Auger, XPS