

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DEL SISTEMA Ti(C, N)  
EMPLEANDO UN BLANCO BINARIO PARA POSIBLES APLICACIONES  
INDUSTRIALES SOBRE ACEROS M2**



**DIANA ROCÍO CHANTRE VELASCO  
JORGE IVÁN POSADA PARRA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION  
INGENIERÍA FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA DE BAJAS TEMPERATURAS  
POPAYÁN  
2010**

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DEL SISTEMA Ti(C, N)  
EMPLEANDO UN BLANCO BINARIO PARA POSIBLES APLICACIONES  
INDUSTRIALES SOBRE ACEROS M2**

**DIANA ROCÍO CHANTRE VELASCO  
JORGE IVÁN POSADA PARRA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial  
para optar el título de Ingeniero Físico**

**DIRECTOR: DR. CARLOS ALBERTO RINCÓN LÓPEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA DE BAJAS TEMPERATURAS  
POPAYÁN  
2010**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

**Director** \_\_\_\_\_  
**Dr. CARLOS ALBERTO RINCÓN LÓPEZ**

*Clara E. Goyes J.*  
**Jurado** \_\_\_\_\_  
**Dra. CLARA EUGENIA GOYES**

**Jurado** \_\_\_\_\_  
**Msc. JORGE WASHINGTON CORONEL**

**Fecha de sustentación: Popayán, 13 de agosto de 2010**

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por su inmensurable amor y bendecir cada segundo de mi existencia.

A mis Padres, quienes sin escatimar esfuerzo alguno, han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme con amor, con la ilusión de convertirme en una persona de provecho; por todo el tiempo que les robé pensando en mi, Por lo que soy, por lo que ha sido y por lo que será... Infinitas Gracias.

A mis hermanitas por ser el motor que con ternura mueve mi constancia y esfuerzo para seguir adelante.

A mi familia, por ser quienes con sus sonrisas y palabras me han apoyado incondicionalmente cada uno de los días de mi vida.

A mi Pato, compañero, amigo y Amor, por su cariño, constancia, compañía y entrega, por ser quien dibuja siempre una sonrisa en mis labios, en mis sueños y en mi corazón.

A mis amigos, Juana, Daniel, Yami, Juancho, Paula y Oscar por ser quienes incondicionalmente tienen con paciencia una palabra, una sonrisa y un abrazo para brindarme.

Al profe Carlos, quien como un verdadero maestro, no solo nos brindo sus conocimientos sino que también con su ejemplo y apoyo, me permitió aprender de la constancia, dedicación y paciencia con la que se debe emprender un trabajo.

A los profesores: Gilberto y Jorge Washington, por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Al Departamento de física y a cada uno de los profesores, en especial al profe Luis Fernando Echeverri, por la educación personal y profesional recibida.

A las personas que con amabilidad nos atendieron en los laboratorios de la Universidad del Quindío, la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad del Valle, por su tiempo e indispensable apoyo en la caracterización de los recubrimientos.

A todos y cada unos de ustedes Gracias.

Diana Chantre Velasco

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia, a mi madre por su eterno e inigualable amor, por ser como ser y por alentarme siempre a seguir adelante. A mis hermanas, en especial a Francly, por dárme todo, por creer en mí y por apoyarme siempre.

A Diana, por ser mi luz y mi vida. Por brindarme su inmensurable amor, por apoyar todas mis locas y apresuradas ideas y por dedicar su vida a hacerme feliz.

A Carlos Alberto Rincón, quien más que un profesor es un amigo. Por todo su esfuerzo, tiempo y dedicación. Por apoyar nuestras propuestas y por querer transmitirnos todo su conocimiento.

A la Dra. Clara Eugenia Goyes y al Msc. Jorge Washington Coronel por sus valiosos aportes y por enriquecer enormemente el presente trabajo.

A la Universidad del Cauca, al Departamento de Física y a sus docentes por toda la formación integral brindada. Especialmente al profe Echeverri, un verdadero maestro, quien siempre ha querido lo mejor para nosotros sus estudiantes.

Al grupo de Física de Bajas Temperaturas y a todos sus integrantes por toda la colaboración prestada y en especial a su director el Dr. Gilberto Bolaños Pantoja por su gran orientación y sobre todo por confiar en nosotros.

A mis amigos, Lina, Daniel y Diego, por apoyarme en todo momento y por nunca dejar de hacerme reír. A todos mis compañeros de estudio, por compartir sus ideas y por ayudarme en los momentos importantes de la carrera.

Al Laboratorio de Fabricación de Nuevos Materiales Semiconductores de la Universidad del Quindío, al Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales

de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, al Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales de la Universidad del Valle y a todos sus integrantes por su tiempo dedicación y colaboración.

A todos, simplemente infinitas gracias.

Jorge Iván Posada Parra

## RESUMEN

En este trabajo de grado, se elaboraron recubrimientos compuestos nanoestructurados del sistema Ti(C, N) empleando un blanco binario de titanio/grafito en un equipo de pulverización catódica asistido con campo magnético y un plasma reactivo de N<sub>2</sub>. Igualmente, se estudiaron los efectos que tienen los parámetros de crecimiento sobre las propiedades, calidad, y desempeño de los recubrimientos duros; para ello, se variaron la potencia de ignición para el plasma, la temperatura del sustrato y el flujo de gases de argón y nitrógeno.

Inicialmente, se analizó la composición química y estructural de los recubrimientos compuestos aquí producidos, para ello, se empleó la técnica de difracción de rayos X, para determinar la orientación preferencial; la espectroscopía Raman, para determinar el comportamiento de la concentración de los enlaces sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup> y la espectroscopía de energía dispersiva, para evaluar el porcentaje de los elementos más relevantes.

Para evaluar la morfología de los recubrimientos compuestos de TiCN, se empleó microscopía de fuerza atómica, y gracias a esta, se pudo determinar el tamaño de grano y la rugosidad de las capas.

Finalmente, se estudiaron las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos y se midió su dureza, módulo de elasticidad, coeficiente de fricción y coeficiente de desgaste; igualmente se comparó el desempeño



tribológico y mecánico de los recubrimientos con los diferentes parámetros de crecimiento.

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b><u>CAPITULO 1. RECUBRIMIENTOS DUROS: GENERALIDADES Y PROPIEDADES</u></b> .....	<b>5</b>
<b>1.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2. ¿QUÉ SON LOS RECUBRIMIENTOS DUROS?</b> .....	<b>6</b>
<b>1.3. CLASES DE RECUBRIMIENTOS DUROS</b> .....	<b>7</b>
1.3.1. Recubrimientos duros en monocapa .....	8
1.3.2. Recubrimientos duros en multicapa .....	9
1.3.3. Recubrimientos compuestos nanoestructurados.....	10
<b>1.4. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS</b> .....	<b>11</b>
1.4.1. Consideraciones sobre la adherencia y la fuerzas interfaciales ..	13
1.4.2. Propiedades de los enlaces en los materiales que forman un recubrimiento duro .....	15
1.4.3. Propiedades tribológicas de los recubrimientos duros .....	18
1.4.3.1. Definición de tribología.....	18
1.4.3.2. Fricción .....	20
1.4.3.2.1. Leyes de fricción .....	20
1.4.3.3. Desgaste .....	25
1.4.3.3.1. Tipos de desgaste .....	26
1.4.3.3.2. Coeficiente de desgaste .....	29
1.4.4. Propiedades mecánicas de los recubrimientos duros .....	30
1.4.4.1. Dureza .....	30
1.4.4.2. Módulo de elasticidad .....	33
1.4.4.3. Adhesión .....	36
1.4.4.3.1. Factores que afectan la adhesión.....	37
<b>1.5. EL CARBONITRURO DE TITANIO COMO RECUBRIMIENTO DURO</b> .....	<b>38</b>

<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>40</b>
--------------------------	-----------

**CAPITULO 2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS  
COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE TiCN .....** **42**

**2.1. INTRODUCCIÓN .....** **43**

**2.2. PROCESOS DE DEPOSICIÓN PARA LA ELABORACIÓN DE LOS  
RECUBRIMIENTOS DUROS? .....** **43**

2.2.1. Proceso de deposición física en fase vapor (PVD) .....45

2.2.1.1. Proceso de pulverización catódica (Sputtering) .....45

2.2.1.1.1. Pulverización catódica por radiofrecuencia .....46

2.2.1.1.2. Pulverización catódica con magnetron.....46

**2.3. MECANISMO DE CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN .....** **47**

2.3.1. Modos de crecimiento y nucleación .....49

2.3.1.1. Modo Frank - Van der Merwe.....50

2.3.1.1. Modo Volmer - Weber .....50

2.3.1.1. Modo Stranski - Krastanov .....50

2.3.2. Modelos de zonas de crecimiento .....50

2.3.2.1. Modelo de estructuras de zonas Movchan y Demchishin  
.....51

2.3.2.1. Modelo de estructuras de zonas de Thornton .....52

**2.4. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE  
TiCN .....** **53**

2.4.1. Parámetros de crecimiento empleados en la elaboración de los  
recubrimientos de TiCN .....56

2.4.1.1. Blanco binario.....56

2.4.1.2. Sustratos .....57

2.4.1.3. Potencia de ignición para el plasma .....59

2.4.1.4. Temperatura del sustrato .....59

2.4.1.5. Presión y flujo de gases de argón y nitrógeno.....60

<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>62</b>
--------------------------	-----------

**CAPITULO 3. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN  
DE LOS RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE TiCN .....** **64**

<b>3.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>65</b>
<b>3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL .....</b>	<b>65</b>
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD) .....	65
3.2.1.1. Principio de funcionamiento de la XRD .....	66
3.2.1.2. Equipo de difracción de rayos X empleado .....	67
3.2.2. Espectroscopía Raman .....	68
3.2.2.1. Principio de funcionamiento de la espectroscopía Raman .....	68
3.2.2.2. Equipo de espectroscopia Raman empleado .....	69
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	70
3.2.3.1. Principio de funcionamiento de la SEM .....	71
3.2.3.2. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) .....	72
3.2.3.3. Equipo de microscopía electrónica de barrido empleado .....	72
<b>3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA .....</b>	<b>73</b>
3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	73
3.3.1.1. Principio de funcionamiento de la AFM .....	74
3.3.1.2. Equipo de microscopía de fuerza atómica empleado .....	75
<b>3.4. MEDICIÓN DE ESPESORES .....</b>	<b>76</b>
3.4.1. Perfilometría .....	76
3.5.1.1. Equipo de perfilometría empleado .....	77
<b>3.5. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA .....</b>	<b>78</b>
3.5.1. Ensayo pin on disk .....	78
3.5.1.1. Principio de funcionamiento del ensayo pin on disk .....	78
3.5.1.2. Equipo de pin on disk o tribómetro empleado .....	79
<b>3.6. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA .....</b>	<b>80</b>
3.6.1. Nanoindentación dinámica .....	80
3.6.1.1. Principio de funcionamiento de la nanoindentación dinámica .....	80
3.6.1.2. Equipo de nanoindentación dinámica empleado .....	81
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>83</b>

<b><u>CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS</u></b> .....	<b>85</b>
<b>4.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>86</b>
<b>4.2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL</b> .....	<b>87</b>
4.2.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD) .....	87
4.2.2. Análisis por espectroscopia Raman .....	90
4.2.3. Análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	93
<b>4.3. ANÁLISIS DE LAS TASAS DE CRECIMIENTO</b> .....	<b>97</b>
<b>4.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO</b> .....	<b>99</b>
4.4.1. Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	99
<b>4.5. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS</b> .....	<b>103</b>
4.5.1. Análisis por el ensayo pin on disk .....	103
4.5.1.1. Análisis del coeficiente de fricción .....	103
4.5.1.2. Análisis del coeficiente de desgaste.....	107
<b>4.6. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS</b> .....	<b>111</b>
4.6.1. Análisis por nanoindentación dinámica.....	111
4.6.1.1. Análisis de dureza .....	113
4.6.1.2. Análisis del módulo de elasticidad .....	115
4.6.1.3. Análisis comparativo de la dureza y del módulo de elasticidad de un recubrimiento de TiCN con uno de TiC .....	117
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>120</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>122</b>
<b>TRABAJOS FUTUROS</b> .....	<b>126</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.1.</b> Herramienta de corte protegida con diversos recubrimientos duros .....	<b>7</b>
<b>Figura 1.2.</b> Recubrimiento duro en arquitectura monocapa .....	<b>8</b>
<b>Figura 1.3.</b> Recubrimiento duro en arquitectura multicapa.....	<b>9</b>
<b>Figura 1.4.</b> Recubrimiento compuesto nanoestructurado .....	<b>11</b>
<b>Figura 1.5.</b> Representación esquemática de un sistema recubrimiento-sustrato .....	<b>12</b>
<b>Figura 1.6.</b> Energía de enlace para diferentes tipos de unión interfacial .....	<b>14</b>
<b>Figura 1.7.</b> (a) Esquema de dos superficies rugosas en contacto, (b) puntos reales de contacto entre las dos superficies .....	<b>19</b>
<b>Figura 1.8.</b> Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo sobre una superficie .....	<b>21</b>
<b>Figura 1.9.</b> Mecanismos básicos de la fricción dinámica .....	<b>22</b>
<b>Figura 1.10.</b> Ilustración de las dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizándose sobre una más blanda y (b) partículas abrasivas libres atrapadas en la superficie .....	<b>28</b>
<b>Figura 1.11.</b> Relación entre: la dureza y el calor de sublimación sobre el volumen molar .....	<b>32</b>
<b>Figura 1.12.</b> Comportamiento elástico de un material sometido a esfuerzos de tensión .....	<b>33</b>
<b>Figura 1.13.</b> Esquema de la recuperación elástica de la red cristalina después de haber sido sometida a esfuerzos de tensión .....	<b>35</b>

<b>Figura 2.1.</b> Sistema de Pulverización catódica asistida con campo magnético .....	<b>47</b>
<b>Figura 2.2.</b> Etapas del proceso de crecimiento de recubrimientos duros en forma de película delgada .....	<b>48</b>
<b>Figura 2.3.</b> Modos de crecimiento y nucleación, (a) Modo Frank-van der Merwe, (b) Modo Volmer-Weber y (c) Modo Stranski- Krastanov .....	<b>49</b>
<b>Figura 2.4.</b> Modelos de zonas de crecimiento: (a) Movchan - Demchishin, (b) Thornton .....	<b>53</b>
<b>Figura 2.5.</b> Equipo de pulverización catódica Balzers BAE 250 (Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas - Universidad del Cauca) .....	<b>54</b>
<b>Figura 2.6.</b> Blanco binario de Titanio/grafito empleado para la producción de recubrimientos compuestos de TiCN .....	<b>56</b>
<b>Figura 2.7.</b> Aceros AISI M2 sobre los cuales se depositaron los recubrimientos compuestos de TiCN .....	<b>58</b>
<b>Figura 2.8.</b> Esquema del sistema de pulverización catódica empleado para la fabricación de recubrimientos compuestos de TiCN .....	<b>61</b>
<b>Figura 3.1.</b> Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido .....	<b>66</b>
<b>Figura 3.2.</b> Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance (Laboratorio de Fabricación de Nuevos materiales semiconductores - Universidad del Quindío) .....	<b>68</b>
<b>Figura 3.3.</b> Equipo de espectroscopía Raman LabRam HR-800 (Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales ) .....	<b>70</b>
<b>Figura 3.4.</b> Fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie .....	<b>71</b>

<b>Figura 3.5.</b> Equipo de microscopía electrónica de barrido ESEM XL30 TMP (Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales). .....	<b>73</b>
<b>Figura 3.6.</b> Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica .....	<b>74</b>
<b>Figura 3.7.</b> La fuerza en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra .....	<b>75</b>
<b>Figura 3.8.</b> Equipo de microscopía de fuerza atómica Multitarea Auto Probe CP (Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales) .....	<b>76</b>
<b>Figura 3.9.</b> Equipo de profilometría Ambios Technology XP2 (Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - Universidad del Valle) .	<b>77</b>
<b>Figura 3.10.</b> Equipo de pin on disk Csem (Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - Universidad del Valle) .....	<b>79</b>
<b>Figura 3.11.</b> Proceso físico involucrado en la indentación de un recubrimiento sobre un sustrato .....	<b>80</b>
<b>Figura 3.12.</b> Equipo de nanoindentación dinámica Nanovea (Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - Universidad del Valle) .	<b>81</b>
<b>Figura 4.1.</b> Espectro XRD de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 80 W.....	<b>87</b>
<b>Figura 4.2.</b> Espectros XRD de tres recubrimientos de TiCN crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm de N <sub>2</sub> , una potencia de 50 W y una temperatura de 380 °C.....	<b>88</b>
<b>Figura 4.3.</b> Espectros XRD de dos recubrimientos de TiCN crecidos con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y potencias de ignición diferentes. ....	<b>89</b>



<b>Figura 4.4.</b> Espectro Raman Raman de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 50 W. ....	<b>90</b>
<b>Figura 4.5.</b> Espectro Raman de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 50 W. ....	<b>91</b>
<b>Figura 4.6.</b> Espectro Raman Raman de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 50 W. ....	<b>91</b>
<b>Figura 4.7.</b> Grafica de la relación I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> en relación con flujo de nitrógeno aplicado .....	<b>92</b>
<b>Figura 4.8.</b> Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 50 W .....	<b>94</b>
<b>Figura 4.9.</b> Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 50 W .....	<b>94</b>
<b>Figura 4.10.</b> Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 50 W .....	<b>95</b>
<b>Figura 4.11.</b> Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 80 W .....	<b>96</b>
<b>Figura 4.12.</b> Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento de TiC crecido con una potencia de 80 W .....	<b>97</b>
<b>Figura 4.13.</b> Espesor de los recubrimientos de TiCN en función de la presión de trabajo de 1x10 <sup>-3</sup> mbar .....	<b>98</b>

<b>Figura 4.14.</b> Espesor de los recubrimientos de TiCN en función de la presión de trabajo de $1 \times 10^{-2}$ mbar .....	<b>98</b>
<b>Figura 4.15.</b> Imagen 3D de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W .....	<b>99</b>
<b>Figura 4.16.</b> Imagen 3D de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W .....	<b>100</b>
<b>Figura 4.17.</b> . Imagen 3D de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W .....	<b>100</b>
<b>Figura 4.18.</b> Imagen 3D de un recubrimiento de TiC crecido con una potencia de ignición para el plasma de 80 W. ....	<b>102</b>
<b>Figura 4.19.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de $N_2$ y una potencia de ignición para el plasma de 50 W .....	<b>104</b>
<b>Figura 4.20.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de $N_2$ y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.....	<b>103</b>
<b>Figura 4.21.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de $N_2$ y una potencia de ignición para el plasma de 50 W .....	<b>104</b>
<b>Figura 4.22.</b> Grafica del coeficiente de rozamiento en función del flujo de nitrógeno aplicado .....	<b>106</b>
<b>Figura 4.23.</b> Micrografías a 100X de aumento de las huellas de desgaste producidas por el ensayo pin on disk para recubrimientos de TiCN crecidos con una potencia de 50 W y un flujo de: (a) 0.5, (b) 1.5, (c) 2.5 sccm de $N_2$ .....	<b>107</b>

<b>Figura 4.24.</b> Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de ignición de 50 W .....	<b>107</b>
<b>Figura 4.25.</b> Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de ignición de 50 W. ....	<b>108</b>
<b>Figura 4.26.</b> Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de ignición de 50 W .....	<b>110</b>
<b>Figura 4.27.</b> Comportamiento del coeficiente de desgaste en función del flujo de nitrógeno aplicado .....	<b>109</b>
<b>Figura 4.28.</b> Curvas de carga y descarga de cinco recubrimientos diferentes. ....	<b>111</b>
<b>Figura 4.29.</b> Dispersión de durezas para recubrimientos crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm y una potencia de ignición de 50 W .....	<b>112</b>
<b>Figura 4.30.</b> Dispersión del módulo de elasticidad, para recubrimientos crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm y una potencia de ignición de 50 W .....	<b>112</b>
<b>Figura 4.31.</b> Grafica de la dureza en función del flujo de nitrógeno aplicado en la elaboración de los recubrimientos de TiCN .....	<b>113</b>
<b>Figura 4.32.</b> Grafica de la dureza en función de la potencia de ignición aplicada en la elaboración de los recubrimientos de TiCN .....	<b>115</b>
<b>Figura 4.33.</b> Grafica del módulo de elasticidad en función del flujo de nitrógeno aplicado en la elaboración de los recubrimientos de TiCN .....	<b>116</b>
<b>Figura 4.34.</b> Grafica del módulo de elasticidad en función de la potencia de ignición aplicada en la elaboración de los recubrimientos de TiCN .....	<b>116</b>

**Figura 4.35.** Comparación de dureza entre un recubrimiento de TiCN y uno de TiC .....118

**Figura 4.36.** Comparación del módulo de elasticidad entre un recubrimiento de TiCN y uno de TiC .....118

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.1.</b> Propiedades por enlace de algunos recubrimientos duros .....	<b>16</b>
<b>Tabla 1.2.</b> Propiedades de los diferentes grupos de materiales duros .....	<b>17</b>
<b>Tabla 1.3.</b> Propiedades del carbonitruro de titanio como recubrimiento duro .....	<b>39</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Características del acero AISI M2 .....	<b>59</b>
<b>Tabla 2.2.</b> Diseño experimental de los recubrimientos de TiCN crecidos sobre los sustratos de acero AISI M2 .....	<b>60</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Relación de intensidades entre los picos D y G de los recubrimientos de TiCN producidos.....	<b>92</b>
<b>Tabla 4.2.</b> Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 50 W. ....	<b>93</b>
<b>Tabla 4.3.</b> Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 50 W. ....	<b>94</b>
<b>Tabla 4.4.</b> Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 50 W. ....	<b>95</b>
<b>Tabla 4.5.</b> Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N <sub>2</sub> y una potencia de 80 W .....	<b>96</b>

<b>Tabla 4.6.</b> Valores porcentuales de los elementos más relevantes de u recubrimiento de TiC crecido con una potencia de 80 W .....	<b>97</b>
<b>Tabla 4.7.</b> Datos promedio de las imágenes 3D en función el flujo de nitrógeno .....	<b>101</b>
<b>Tabla 4.8.</b> Datos promedio de las imagen 3D del recubrimiento de TIC ...	<b>102</b>
<b>Tabla 4.9.</b> Valor medio de fricción de los recubrimientos en función del flujo de nitrógeno .....	<b>106</b>
<b>Tabla 4.10.</b> Valor medio del coeficiente de desgaste en función del flujo de nitrógeno .....	<b>109</b>
<b>Tabla 4.11.</b> Valor medio de la dureza y del módulo de elasticidad en función del flujo de nitrógeno aplicado para la deposición de recubrimientos compuestos de TiCN .....	<b>113</b>
<b>Tabla 4.12.</b> Valor medio de la dureza y del módulo de elasticidad en función del la potencia de ignición aplicada para la deposición de recubrimientos compuestos de TiCN .....	<b>115</b>
<b>Tabla 4.13.</b> Valor medio de la dureza y del módulo de elasticidad de un recubrimiento compuesto de TiCN y uno de TiC, crecidos con una potencia de ignición de 80w .....	<b>118</b>

# **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, son diversos los métodos que se están explorando para preparar compuestos nanoestructurados como el carbonitruro de titanio TiCN; un cerámico considerado de gran interés tecnológico por sus posibles aplicaciones en microelectrónica, tecnología espacial, implantes biomédicos y tecnología de semiconductores, entre otras. El interés por el TiCN, se debe a que éste material presenta unas excelentes características; entre las que se destacan su alta dureza, baja fricción, alta resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica, alta conductividad eléctrica, alta temperatura de fusión y su novedosa aplicación como lubricante sólido.

Una de las aplicaciones que se ha empezado a explorar fuertemente para el carbonitruro de titanio es su uso como recubrimiento duro en herramientas de corte, lo cual puede mejorar hasta en un 800% la vida útil de estas, dependiendo de su aplicación. Esto se debe a que el TiCN combina la resistencia a la abrasión del carburo de titanio con la tenacidad y baja fricción del nitruro; adicionalmente, el compuesto de TiCN como material tribológico ofrece una alta resistencia a materiales abrasivos, adhesivos o difíciles de tornearse tales como, acero, cobre, hierro forjado, aleaciones de aluminio, de níquel - cromo y de titanio.

Para poder elaborar un buen recubrimiento ternario de compuestos nanoestructurados como el carbonitruro de titanio, que pueda desempeñarse bien en diferentes ambientes de desgaste sin lubricantes, es necesario desarrollar un excelente manejo de los parámetros de crecimiento, ya que las propiedades mecánicas y tribológicas están directamente relacionadas con estos. Para éste propósito, resulta de gran interés saber cuáles son los parámetros de crecimiento más apropiados para obtener un material óptimo con



unas características específicas de dureza y tenacidad, que permitan una mejora notable en las diferentes etapas de los procesos donde se utilizan herramientas de corte.

Por otro lado, los recubrimientos ternarios son elaborados principalmente por métodos como: pulverización catódica con multiblancos, plasmas químicos o sistemas híbridos, los cuales para su implementación requieren de una alta inversión económica.

En dicho sentido, en éste trabajo de grado se realiza el estudio de un método novedoso y de menor costo para crecer recubrimientos ternarios, tales como, el carbonitruro de titanio. Dicho método se emplea por primera vez en la Universidad del Cauca y está basado en un estudio realizado por el director de éste trabajo de grado, el cual tiene una patente en España. Éste método, se basa en un sistema convencional de pulverización catódica asistida con campo magnético, el cual para éste caso, emplea un único blanco binario de titanio/grafito. Éste método promete dar mejoras significativas a los procesos de pulverización catódica convencionales, mejorando la pureza y la calidad de los recubrimientos, con los mismos costos. Ya que no se hace necesario recurrir a sistemas móviles, ni a sistemas de deposición simultáneos.

Éste trabajo tiene como propósito determinar en el efecto que tienen los parámetros de crecimiento sobre las propiedades de los recubrimientos compuestos de TiCN. Los parámetros de crecimiento que se estudian son: las presiones parciales de argón y nitrógeno; al igual que la temperatura del sustrato y la potencia de ignición del plasma.

Inicialmente en el capítulo 1, se habla de las generalidades de los recubrimientos duros, se detallan sus propiedades y se nombran las bondades que presenta el carbonitruro de titanio como recubrimiento duro. En el capítulo 2, se describe el funcionamiento del equipo empleado para la fabricación de los recubrimientos compuestos, se detallan los parámetros estudiados, e igualmente se explica como es el proceso de nucleación y crecimiento de los recubrimientos duros. Posteriormente, en el capítulo 3, se describen cada una de las técnicas de caracterización empleadas, su principio de funcionamiento y el equipo empleado para cada una de ellas. En el capítulo 4, se detallan los resultados obtenidos y se hace un análisis respectivo para cada uno de ellos; finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y se recomiendan algunos trabajos futuros.

# **1. RECUBRIMIENTOS DUROS: GENERALIDADES Y PROPIEDADES**

## **1.1. INTRODUCCIÓN**

Las nuevas tendencias en ingeniería mecánica están conduciendo a nuevas demandas sobre componentes mecánicos. La reducción de la fricción para incrementar la eficiencia de motores, el mejoramiento de la integridad de herramientas y engranajes, y la reducción de lubricantes peligrosos son del mayor interés en el diseño de maquinaria. Estas mejoras suponen un considerable ahorro económico y energético al alargar la vida media de los materiales sin necesidad de su reparación o cambio. Una manera de enfrentar estas tendencias es mejorar las propiedades de la superficie aplicando una capa delgada, como un recubrimiento duro, de baja fricción y bajo desgaste sobre los componentes mecánicos, el cual puede además, modificar enormemente propiedades como la dureza y la tenacidad.

En éste capítulo, se hace una breve introducción a los recubrimientos duros; se definen, se distinguen y se presentan los conceptos y ecuaciones fundamentales de tribología, incluyendo la fricción y las formas de desgaste. Posteriormente, se hace una descripción de los fundamentos teóricos de las propiedades mecánicas, tales como, dureza, módulo de elasticidad y adhesión. Finalmente, se detallan las propiedades que presenta el carbonitruro de titanio como recubrimiento duro.

## **1.2. ¿QUE SON LOS RECUBRIMIENTOS DUROS?**

Un recubrimiento duro, figura 1.1, es una capa protectora que se sobrepone a la superficie de una pieza de uso técnico con el fin de proporcionarle mayor dureza y mayor resistencia al desgaste; ésta capa también puede aportar otras propiedades de vital importancia para aplicaciones específicas, como: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir

propiedades ópticas en la superficie, o producir colores y texturas con una finalidad decorativa [1].



Figura 1.1. Herramienta de corte protegida con diversos recubrimientos duros.

### **1.3. CLASES DE RECUBRIMIENTOS DUROS**

Hoy en día, la fabricación de recubrimientos duros se basa en el diseño de estructuras diminutas conocidas como películas delgadas, cuyo espesor puede variar desde los nanómetros, hasta unas pocas micras; éstas estructuras están conformadas por uno o varios materiales de composición metálica o cerámica, entendiéndose por composición cerámica, a las diferentes fases de los óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también del aluminio, el boro y el silicio. Todos estos compuestos presentan en mayor o menor medida, elevadas durezas combinadas con estabilidad térmica, química y resistencia a la corrosión [1].

Un recubrimiento duro en forma de película delgada puede estar constituido por una sola capa de espesor perfectamente controlado, tener una estructura multicapa para combinar propiedades de dos o más materiales diferentes, o bien ser nanoestructurados. En la mayoría de los casos, tanto la estructura monocapa, como la multicapa y la nanoestructurada incluyen una o varias capas intermedias, según sea la estructura, para aumentar la adhesión o reducir las tensiones residuales.

### 1.3.1. Recubrimientos duros en monocapa

Los recubrimientos duros de una sola fase o monocapa se emplearon hasta hace aproximadamente 10 años para mejorar las propiedades mecánicas, ópticas, tribológicas y químicas de las diferentes herramientas de uso técnico; son recubrimientos con composición química y estructura homogéneas, que presentan como gran limitante para su buen funcionamiento la presencia de esfuerzos intrínsecos desarrollados durante su deposición [2]. En la figura 1.2, se muestra la arquitectura de un recubrimiento monocapa.

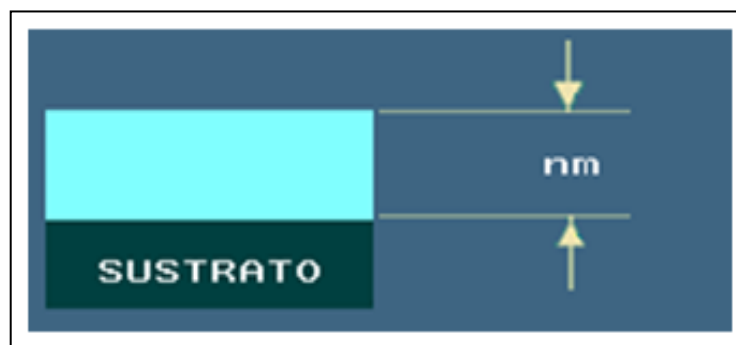


Figura 1.2. Recubrimiento duro en arquitectura monocapa.

### 1.3.2. Recubrimientos duros en multicapa

Los recubrimientos duros en multicapa son compuestos que presentan una elevada dureza, sobre todo si los espesores de cada una de sus capas son nanométricos, esto es, entre 5 y 10 nm. Como se ha mencionado las capas individuales de éste tipo de estructura pueden ser metálicas, nitruros, carburos u óxidos de diferentes materiales, o una combinación de ellas; destacando que las multicapas de metales presentan una dureza relativamente baja, mientras que las multicapas de nitruros son materiales súper duros, con una dureza en el intervalo de 45 a 55 GPa. Para ejemplificar las bondades de éste tipo de recubrimientos se pueden citar multicapas de TiN/NBN que presenta una dureza de 52 GPa, mientras que la dureza de un recubrimiento monocapa de TiN es 21 GPa y la de uno de NBN es solo de 14 GPa [2].

En esta clase de recubrimientos, figura 1.3, la primera capa en contacto con el sustrato tiene como función principal promover una buena adherencia, las capas intermedias son las encargadas de brindar la dureza y la resistencia mecánica, en tanto que la capa externa, reduce la fricción, la abrasión y la reacción química con el entorno [3].

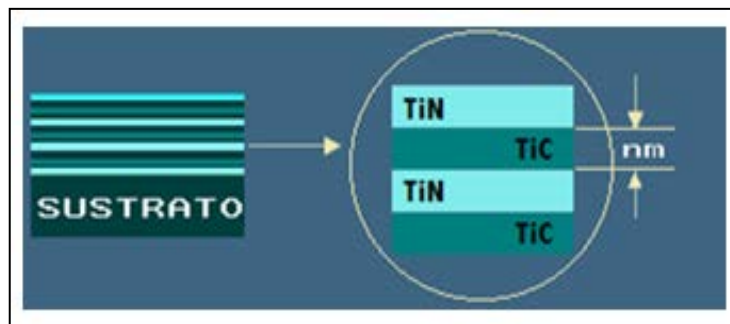


Figura 1.3. Recubrimiento duro en arquitectura multicapa.

### **1.3.3. Recubrimientos compuestos nanoestructurados**

Los recubrimientos compuestos nanoestructurados, son estructuras que tienen dentro de la matriz del recubrimiento formada por materiales duros, otras componentes con dimensiones nanométricas como metales, carbono y sólidos lubricantes [2]. La diferencia entre esta clase de recubrimientos y los convencionales, es que estos últimos, están compuestos de granos cristalinos separados por fronteras de grano cuyo tamaño puede variar alrededor de 100 nm a varios cientos de milímetros para monocristales. El número de átomos en el grano siempre es considerablemente mayor que el de las regiones de frontera. Así entonces, el comportamiento de estos materiales está determinado por el volumen de los granos, en los cuales las dislocaciones juegan un papel decisivo. Las propiedades de estos materiales dependen de su composición, estructura y de los procesos tecnológicos usados para su obtención.

Por otro lado, los materiales nanoestructurados, con tamaño de grano de alrededor de 10 nm o menos, exhiben propiedades completamente nuevas, debido a que el número de átomos en los granos es comparable o menor a los que existen en las regiones de frontera. El comportamiento de estos materiales es determinado principalmente por procesos en las regiones de frontera. Bajo estas condiciones no existen dislocaciones, debido a que las fronteras de grano previenen su formación. Aquí, el llamado “deslizamiento de frontera de grano”, que es un nuevo mecanismo de deformación, reemplaza la actividad de las dislocaciones, que es el proceso de deformación dominante en los materiales convencionales [2].

En particular, para los recubrimientos compuestos nanoestructurados, han dado resultados muy satisfactorios los carbonitruros de titanio con varias



composiciones Ti(C, N) y los nitruros de titanio - aluminio (Ti, Al)N. Por ejemplo, se ha observado que en el caso del (Ti, Al)N el incremento en el tiempo de vida de la pieza de trabajo es mucho mayor para altas velocidades de corte en comparación con el TiN en condiciones estándares. Estas investigaciones se han extendido a un gran número de elementos como Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Al y Si; empleando en la mayoría de los casos como metal base el titanio y en algunas aplicaciones específicas el cromo [2]. En la figura 1.4, se muestra la arquitectura de un recubrimiento compuesto nanoestructurado.

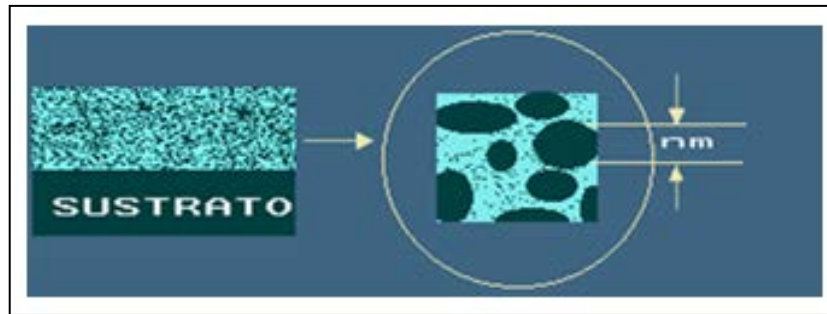


Figura 1.4. Recubrimiento compuesto nanoestructurado.

#### 1.4. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

En los procesos de fabricación de recubrimientos duros, existe una gran variedad de materiales que pueden ser empleados para recubrir las herramientas de corte, para ello es de vital importancia tener algunos criterios de selección, que conduzcan al material más apropiado para una labor específica.

Antes de introducirse en los criterios de selección, es fundamental reconocer la representación esquemática de las diferentes zonas de un sistema recubrimiento - sustrato, figura 1.5.



Figura 1.5. Representación esquemática de un sistema recubrimiento - sustrato.

**La superficie:** es la capa externa del recubrimiento, su función principal es ofrecer uniformidad y estabilidad, debido a su contacto con el ambiente de trabajo. Además, debe de ofrecer otras propiedades según sea su aplicación, por ejemplo: en contactos móviles puede ser necesario una baja rugosidad de la superficie para disminuir el coeficiente de rozamiento o el desgaste [4].

**El recubrimiento:** es la zona que debe reunir unas excelentes características de composición y microestructura, ya que a partir de estas, se determinan propiedades tales como: tamaño de grano, dureza, tensiones internas, resistencia mecánica, resistencia a la fractura, estabilidad térmica y conductividad térmica. Generalmente, en la mayoría de aplicaciones mecánicas, la dureza y la resistencia mecánica, son requisitos indispensables para el buen desempeño de un recubrimiento duro [4].

**La interfase:** en ésta región, las propiedades del recubrimiento deben de adaptarse bien a las del sustrato, en lo que se refiere a 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 [4].

**El sustrato:** depende únicamente de su aplicación, en unos casos como papel activo, como por ejemplo en este trabajo de investigación que se emplea el acero M2, y en otros procesos puede ser solo empleado como el soporte de la película [4].

#### **1.4.1. Consideraciones sobre la adherencia y las fuerzas interfaciales**

La adherencia es la habilidad que tiene un recubrimiento para permanecer unido al sustrato en condiciones de servicio y sin degradación en el tiempo. Desde el punto de vista funcional, es una propiedad fundamental que puede ser analizada desde las diferentes fuerzas interfaciales que surgen dentro de un sistema recubrimiento - sustrato y de sus energías por enlace atómico.

La figura 1.6, muestra la energía de enlace para diferentes tipos de unión interfacial, en ella se puede observar que los enlaces covalentes son los más intensos; este tipo de enlaces poseen energías interfaciales del orden de los 10 eV, son direccionados y producen una fuerte adhesión al sustrato; también se ven las energías de los enlaces iónicos, las cuales pueden tener valores entre 1 y 10 eV, este tipo de enlaces se producen por la transferencia electrónica entre el material del sustrato y el recubrimiento. Por último se aprecia el enlace

metálico, este posee energías de enlace entre 0.1 y 1 eV aproximadamente, y aparece regularmente sobre sustratos de aceros [3].

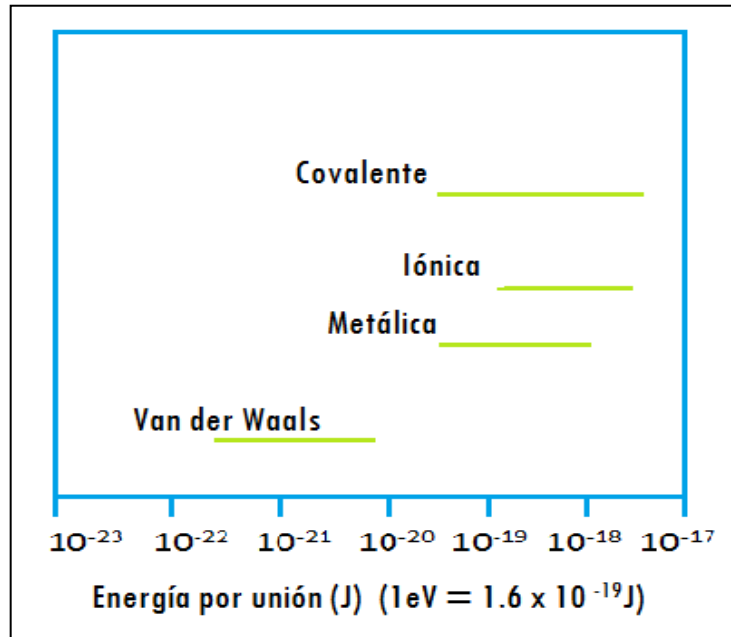


Figura 1.6. Energía de enlace para diferentes tipos de unión interfacial.

Estrictamente, la adherencia es una propiedad asociada a la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, y depende de las fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico entre ambos materiales. Sin embargo considerando el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento - sustrato bajo el efecto de fuerzas externas en condiciones de trabajo, las tensiones inducidas por la deformación del conjunto pueden producir fallas cohesivas y por lo tanto fracturas tanto en el recubrimiento como en el sustrato, con la eventual propagación en la interfase. Las fallas cohesivas dependen de las propiedades estructurales de los materiales del recubrimiento y del sustrato, y entre ellas, de aquellas que determinan el comportamiento elastoplástico del sistema. En consecuencia, una falla de la unión recubrimiento - sustrato, puede resultar

tanto en fallas de adherencia a nivel interfacial, como en fallas cohesivas del recubrimiento o del sustrato, que dan lugar a un desprendimiento del primero [3].

#### **1.4.2. Propiedades de los enlaces en los materiales que forman un recubrimiento duro**

Los materiales duros con los que se elaboran los recubrimientos pueden estar divididos en tres grupos diferentes, dependiendo del tipo de enlace. La tabla 1.1, muestra la clasificación de algunos de estos materiales y sus respectivas propiedades.

**Materiales con enlace tipo metálico:** 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 los grupos VIIA y VIIIA [5]. Se usan ampliamente para incrementar el tiempo de vida de las herramientas de corte, mejorando su comportamiento al desgaste. Estos materiales generalmente cristalizan en una estructura cubica centrada en las caras y puede tener durezas hasta de 30 GPa, puntos de fusión de 400<sup>0</sup>C, módulos de elasticidad entre 400 y 800 KN/mm<sup>2</sup> y coeficientes de expansión térmico entre 6 y 12x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [3].

**Materiales con enlace tipo covalente:** están formados por elementos y compuestos de peso atómico bajo [6]. Presentan una alta rigidez en su estructura, debido a su alto grado de direccionalidad en los enlaces y a sus pequeñas distancias interatómicas, esto los convierte en perfectos candidatos para recubrimientos de elevadas durezas, como por ejemplo, el diamante que

presenta una dureza de 80 GPa y el nitruro de boro cubico de 50 GPa. Los materiales con este tipo de enlaces poseen coeficientes de expansión térmico bajos, entre  $1$  y  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , módulos de elasticidad altos y alta estabilidad química [3].

Tabla 1.1. Propiedades por enlace de algunos recubrimientos duros [6].

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)	COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (10 <sup>4</sup> /K)
<b>MATERIALES DUROS METÁLICOS</b>						
TiB <sub>2</sub>	4.50	3225	3000	560	7	7.8
TiC	4.93	3067	2800	470	52	8.0- 8.6
TiN	5.40	2950	2100	590	25	9.4
ZrC	6.63	3445	2560	400	42	7.0-7.4
ZrN	7.32	2982	1600	510	21	7.2
WC	15.72	2767	2350	2350	17	3.8 - 3.9
<b>MATERIALES DUROS COVALENTES</b>						
B <sub>4</sub> C	2.52	2450	3 - 4000	441	0.5x10 <sup>8</sup>	4.5 - 5.6
BN(cubico)	3.48	2730	5000	660	10 <sup>18</sup>	3.2
C (diamante)	3.52	3800	8000	910	10 <sup>20</sup>	1.0
SiC	3.22	2760	2600	480	10 <sup>5</sup>	5.3
<b>MATERIALES DUROS IÓNICOS</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.98	2047	2100	400	10 <sup>18</sup>	8.4
Al <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	3.68	1894	-	13	10 <sup>20</sup>	0.8
TiO <sub>2</sub>	4.25	1867	1100	205	-	9.0

**Materiales con enlace tipo iónico:** se forman principalmente por compuestos óxidos, que presentan un enlace perfectamente iónico. La estructura cristalina del material masivo puede ser muy variada, dependiendo del método y de la temperatura de deposición, y está formada por una red de aniones con radio iónico elevado y cationes intercalados de pequeño tamaño. Poseen durezas relativamente bajas, entre 7 y 20 GPa, módulos de elasticidad bajos y coeficientes de expansión térmica altos [6].

Tabla 1.2. Propiedades de los diferentes grupos de materiales duros.

ENLACE	DUREZA	FRAGILIDAD	PUNTO DE FUSIÓN	COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA	ADHERENCIA A SUSTRATO METÁLICO
Metálico	Media	Baja	Alta	Media	Alta
Iónico	Baja	Alta	Baja	Alto	Medio
Covalente	Alta	Media	Media	Bajo	Baja

Como se puede observar en la tabla 1.2, los diferentes tipos de enlaces que se forman en los materiales duros empleados para fabricar recubrimientos, muestran unas ventajas y unas desventajas con respecto a sus aplicaciones. Comparando esto y otras aplicaciones relevantes, se puede establecer que: los materiales con enlace tipo covalente son apropiados para ser empleados como recubrimientos duros sometidos a altas cargas; sin embargo su adhesión sobre sustratos metálicos es baja, así que altas tensiones de compresión conducen a una delaminación del recubrimiento si el sistema se usa para maquinación. De igual manera se establece que los materiales con enlace tipo metálico son muy versátiles como capas intermedias, por ejemplo en la elaboración de recubrimientos en multicapa; por último se puede concluir que los materiales

con enlace tipo iónico son apropiados para formar la superficie, debido a su alta estabilidad y a su baja tendencia a interactuar con el medio externo.

### **1.4.3. Propiedades tribológicas de los recubrimientos duros**

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros son muy importantes para determinar la aplicación final de estos, y generalmente son muy diferentes a las propiedades tribológicas de los materiales macizos que conforman las piezas a recubrir. Igualmente, los procesos de caracterización empleados para medir este tipo de propiedades son diferentes, en comparación con los procesos de caracterización clásicos empleados por la ingeniería metalúrgica tradicional. Por ello, es muy importante definir y distinguir estas propiedades y sus procedimientos de caracterización, con el fin de reconocer el recubrimiento deseado. El interés de éste trabajo de investigación, es el estudio las propiedades de fricción y de desgaste y sus respectivos procesos de caracterización.

#### **1.4.3.1. Definición de tribología**

La palabra tribología se deriva de la raíz griega *tribos*, que significa frotar, y hoy en día se define como la ciencia y la tecnología de dos superficies interactuando en movimiento relativo y practicas relacionadas. Una definición más precisa, la define como el arte de aplicar análisis operacional a problemas de gran relevancia económica, es decir, fiabilidad, mantenimiento y desgaste de equipo técnico, en campos que pueden ir desde las aplicaciones domesticas, hasta la ingeniería de aeronaves [7].



La figura 1.7, ejemplifica el esquema de dos superficies nominalmente planas puestas en contacto, en ella se puede observar como la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto; a la suma de las áreas de todos los puntos en contacto se le conoce como área real de contacto, o simplemente área de contacto, y para la mayoría de los materiales ésta será solo una pequeña fracción del área aparente nominal de contacto, lo cual ocurriría si las superficies fueran perfectamente lisas [1].

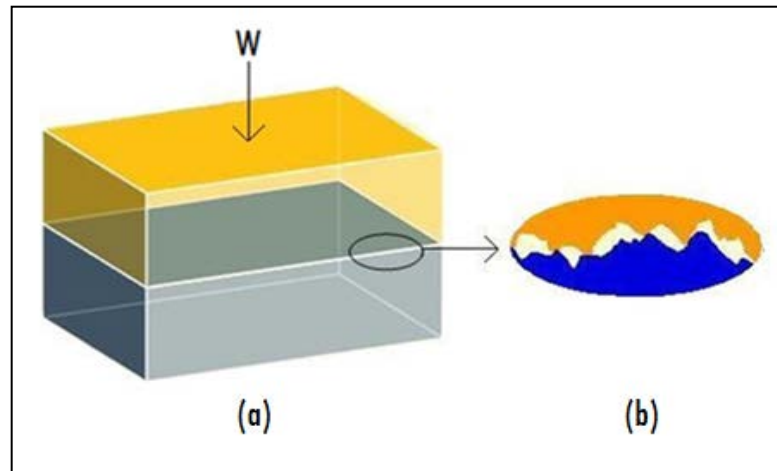


Figura 1.7. (a) Esquema de dos superficies rugosas en contacto, (b) puntos reales de contacto entre las dos superficies.

Inicialmente en la figura 1.7, el contacto entre dos superficies ocurre entre pocos puntos que soportan la carga normal  $W$ , pero cuando la carga se incrementa, el número de asperezas en contacto aumenta y el área de los contactos también, para así poder soportar la carga incrementada. En la región de los puntos de contacto ocurre una deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada; el modo de esta deformación superficial puede ser elástico, plástico o bien 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 puedan estar en el rango elástico, las tensiones residuales pueden exceder el límite elástico y el contacto cederá plásticamente [1].

### **1.4.3.2. Fricción**

La fricción se define como la resistencia tangencial al movimiento que experimenta un cuerpo al moverse relativamente con respecto a otro [9]. La fuerza tangencial resistiva que actúa en dirección totalmente opuesta a la dirección del movimiento se conoce como fuerza de fricción cinética o dinámica  $F_k$  y la fuerza tangencial que es requerida para iniciar el movimiento se denomina fuerza de fricción estática  $F_s$ , la cual es siempre mayor o igual a la fuerza de fricción cinética.

#### **1.4.3.2.1. Leyes de la fricción**

Básicamente el coeficiente de fricción cinético o dinámico entre dos superficies se define como:

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (1.1)$$

Donde  $F$  es la fuerza de fricción tangencial y  $W$  es la fuerza normal o carga, figura 1.8. El primero en introducir este concepto fue Leonardo da Vinci, pero sus cuadernos permanecieron 200 años sin publicar; por ello las leyes de fricción básicas conocidas hoy en día son las dos leyes de Amontons, físico francés que redescubrió los postulados de fricción de da Vinci en 1969 [1].

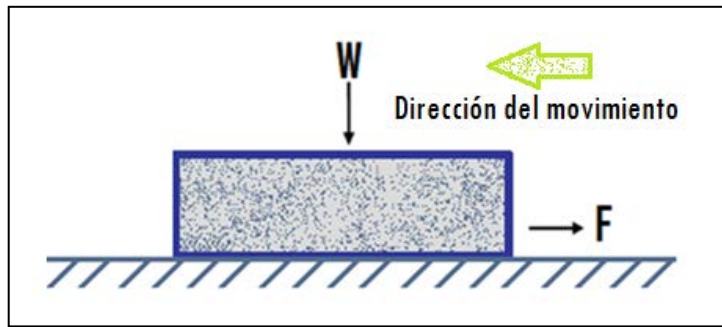


Figura 1.8. Diagrama de cuerpo libre, que ilustra el deslizamiento de un cuerpo sobre una superficie.

La primera ley de Amontons, indica que los coeficientes son independientes de la carga normal  $W$ , y la segunda ley plantea que la fuerza de fricción es independiente del área aparente entre los cuerpos en contacto (pero no del área real de contacto). Por este motivo, un paralelepípedo de cualquier peso experimentara la misma fuerza fricción, sin importar sobre cuál de sus caras este apoyado.

A estas dos leyes, se le suma una tercera ley, que es con frecuencia atribuida al físico francés Charles Coulomb (1785); esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o el coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento después de iniciado el movimiento [6].

El modelo de Coulomb, que pretende explicar la fricción como una interacción puramente cinética del movimiento microscópico entre las superficies, fue abandonado desde que se conoce la fricción como un proceso que incluye mecanismos de disipación de energía.

En 1950, Bowden y Tabor propusieron que para materiales dúctiles en deslizamiento, en los puntos de contacto individual (puntas de asperezas) se generan altas presiones que causan soldadura local y que ésta es cortada subsecuentemente por el deslizamiento relativo entre las superficies, lo cual se conoce como mecanismo de adhesión [1].

Luego, después de los conceptos establecidos por: Rabinowicz (1965), Kragelesky (1957 y 1965), Rigney y Hirth (1979), Heilmann y Rigney (1981), surgió el concepto de fricción establecido por Suh y Sin (1981), quienes 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 [9].

Suh y Sin, establecieron además que la fricción cinética es el producto de tres mecanismos básicos, como se ilustra en la figura 1.9: el primero debido a la adhesión, el segundo presentado por la erosión y el tercero, debido a la deformación de asperezas [9].

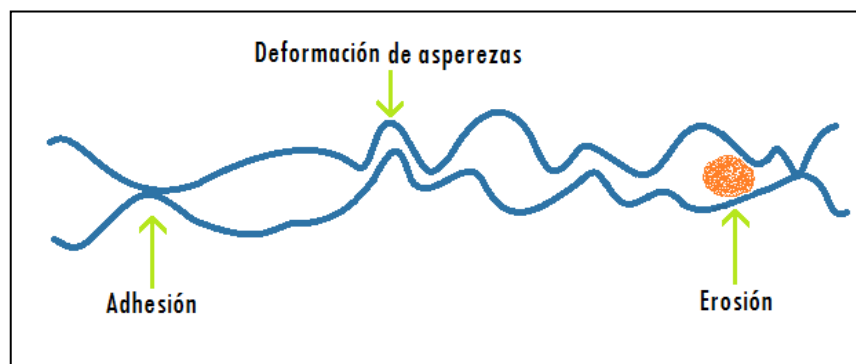


Figura 1.9. Mecanismos básicos de la fricción dinámica.

En un estudio más detallado de los mecanismos microscópicos de fricción, Suh y Kim (1981) demostraron 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 [9].

Las etapas por las que atraviesa un ensayo tribológico también influyen considerablemente 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 [9].

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 [6].

**Etapas 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 permanece aproximadamente constante.

**Etapa 5.** Esta es una etapa adicional que surge cuando un material blando se mueve con respecto a otro más duro. En este caso las asperezas del material más 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 anteriormente mencionadas son validas para un amplio número de materiales, contactos y condiciones experimentales. Igualmente estas etapas pueden variar, por ejemplo cuando entre las superficies se transfiere material o cuando haya un aumento considerable en la temperatura de la interfase.

#### **1.4.3.3. Desgaste**

El desgaste se define como el proceso de remoción de material de una superficie solida, y se presenta como el resultado del movimiento relativo de esta superficie con respecto a otra. En el proceso continuo de desgaste, el material puede ser removido y expulsado de la superficie, puede resultar transferido a la otra superficie o bien puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste [6].

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 comprendida. Algunas veces se asume que interfases de alta fricción presentan altas tasas de desgaste, pero esto no es necesariamente cierto, por ejemplo, las interfases entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste; mientras que las interfases entre materiales cerámicos presentan moderada fricción, pero una tasa de desgaste muy baja [1].

El desgaste bien puede ser un proceso productivo, por ejemplo en lápices, maquinado y pulido de piezas con abrasivos mediante desgaste controlado; o improductivo, el cual ocurre en casi todas las aplicaciones de maquinaria donde

es importante mantener indefinidamente la forma de las piezas y su integridad superficial, por ejemplo en ejes, cojinetes, retenes y engranajes.

#### **1.4.3.3.1. Tipos de desgaste**

En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que solo tienen en común la remoción de material desde el roce de las superficies. Los mecanismos más comunes y los descritos en este trabajo, son los que producen el desgaste adhesivo y el desgaste abrasivo, aunque también existen mecanismos que originan desgaste por fatiga, por impacto, químico, por cavitación y por vibraciones o *fretting*.

**Desgaste adhesivo.** Para este tipo de desgaste, en los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, ocurre una adhesión instantánea entre las asperezas de cada superficie; con el movimiento los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. Estos fragmentos resultantes, tal y como se menciona en el apartado anterior, pueden quedar adheridos, ser transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y convertirse en partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, provocando como resultado una huella de desgaste muy suave.

El volumen en un desgaste adhesivo  $V$  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:



$$V = \frac{kWx}{H} \quad (1.2)$$

Donde  $k$  es un coeficiente de desgaste. Esta relación de volumen fue observada inicialmente por Holm (1946) y luego fue justificada por Archard 1953 [1].

El análisis de Archard para justificar ésta expresión de volumen sugiere dos reglas sencillas de desgaste: la primera, que el volumen desgastado es independiente del área aparente  $A_a$ , y la segunda, que dicho volumen es directamente proporcional a la carga aplicada. 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 con la ecuación 1.2 de desgaste adhesivo con una constante  $k$  para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a  $H$ , esta situación se presenta de manera muy satisfactoria con los pares metal-metal; por otro lado también se observa y se puede justificar una dependencia del desgaste con el módulo elástico de los materiales y con su rugosidad, en el sentido de que un mayor módulo elástico y una mayor rugosidad disminuyen el desgaste. Sin embargo, fuera de los contactos metal-metal, en el caso de los materiales extremadamente duros y frágiles, la resistencia a la fractura puede afectar mucho el desgaste y estas reglas no se cumplen.

En muchas combinaciones de materiales, el desgaste para cargas muy elevadas deja de ser constante y puede aumentar linealmente con la carga

(presión), o puede presentar abruptamente cualquier aumento o disminución para algunas cargas críticas; esto puede ser explicado por la rotura o formación de capas de óxido o bien por la introducción de nuevos mecanismos de desgaste inducidos por la presión [1].

**Desgaste abrasivo.** Este tipo de desgaste, sucede cuando asperezas de una superficie dura, o bien partículas libres duras se deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. En la figura 1.10, se presentan las dos formas como puede ocurrir el desgaste abrasivo; en la figura 1.10a, la superficie más dura produce abrasión en la superficie más blanda y en la figura 1.10b, 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 en ambas superficies del contacto.

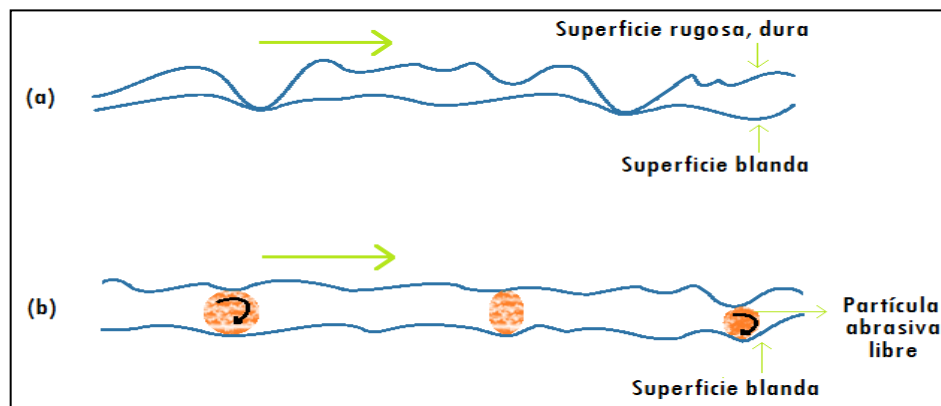


Figura 1.10. Ilustración de las dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizándose sobre una más blanda y (b) partículas abrasivas libres atrapadas en la superficie.

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

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

$$V = \frac{k_{abr}Wx}{H} \quad (1.3)$$

Donde  $k_{abr}$  es un coeficiente de desgaste,  $W$  es la carga normal aplicada,  $x$  es la longitud de la tasa de abrasión y  $H$  es la dureza del material más blando [1].

#### **1.4.3.3.2. 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 diferencias de las condiciones en los ensayos. La ecuación de 1.2, usada frecuentemente para determinar la relación del material desgastado es mucho más práctica y general, y se puede cuantificar de la siguiente forma:

$$K = \frac{V}{Wx} \quad (1.4)$$

Donde  $K$  es el coeficiente de desgaste y representa el valor de la constante  $k$  dividido por la dureza  $H$  (usualmente expresado en unidades de  $(m^3/Nm)$ ),  $V$  es el volumen de desgaste,  $W$  es la carga normal aplicada y  $x$  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 [6].

#### **1.4.4. Propiedades mecánicas de los recubrimientos duros**

Al igual que las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, las propiedades mecánicas son muy importantes para determinar si el producto final cumple o no con su objetivo. Análogamente, los procesos de caracterización empleados para medir este tipo de propiedades son diferentes en comparación con los procesos de caracterización convencionales, por ello, también se hace necesario definir y distinguir estas propiedades y sus procedimientos de caracterización.

##### **1.4.4.1. Dureza**

Desde el punto de vista científico, el concepto de dureza puede presentar diferentes designaciones. Por ejemplo, para un metalúrgico, la dureza representa la resistencia de un material a ser penetrado por otro directamente en contacto; para un ingeniero mecánico, la dureza significa una medida de

resistencia al desgaste o también de resistencia al cizallamiento; mientras que para un geólogo, este término puede significar resistencia al rayado [8].

Para la línea de los recubrimientos duros, la dureza de un material puede definirse como la resistencia que éste presenta ante la deformación plástica superficial local producida por otro material más duro, como por ejemplo, un indentador [3].

La dureza de un recubrimiento duro, es una propiedad que está determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura [3].

Desde el punto de vista de fuerzas interatómicas, una alta energía cohesiva, una longitud de enlace pequeño, y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material. 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 [3]. Un parámetro relevante 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, mayor es la dureza, figura 1.11 [10].

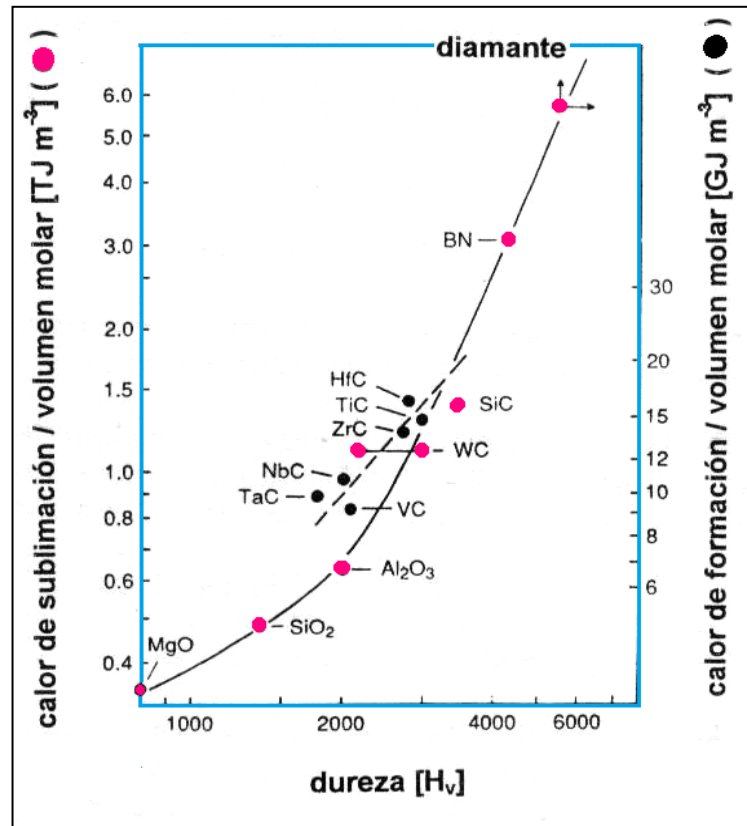


Figura 1.11. Relación entre la dureza y el calor de sublimación sobre el volumen molar (i.e: parámetro de energía cohesiva / longitud de enlace) [10].

En cuanto a los efectos de la microestructura, los aspectos dominantes son: el tamaño de grano y la estructura de borde de grano, las estructuras metaestables, las impurezas y la textura. En líneas generales, puede decirse que la dureza del recubrimiento está directamente relacionada con la mayor o menor facilidad de deslizamiento de dislocaciones en la microestructura resultante [3].

Por otro lado la medida de la dureza de un material depende de parámetros asociados con el método de ensayo y con la geometría del indentador. (Brinell,

Vickers, Knoop, etc.), así que la dureza no es una propiedad intrínseca del material en bloque como si lo son otras propiedades mecánicas, como el módulo elástico, el límite de fluencia y la resistencia a la fractura.

#### 1.4.4.2. Módulo de elasticidad

El módulo elástico o módulo de Young es una propiedad mecánica intrínseca del material relacionada con el tipo de enlaces químicos entre los átomos y las moléculas que lo componen. En general, este parámetro depende de la temperatura, pero no de los tratamientos térmicos o mecánicos que el material haya sufrido [8].

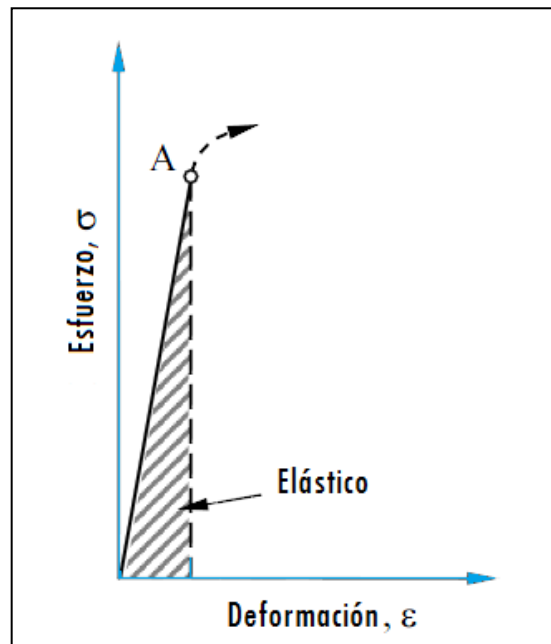


Figura 1.12. Comportamiento elástico de un material sometido a esfuerzos de tensión.

En la mayoría de los sólidos como materiales cristalinos, metales, cerámicos, amorfos, la relación entre esfuerzo y deformación en la zona elástica es lineal. La figura 1.12, representa el comportamiento entre la deformación y el esfuerzo para un sólido sometido a tracción, un comportamiento similar sucede cuando los esfuerzos son de compresión. La pendiente de la parte lineal de la curva esfuerzo vs deformación, es el módulo de elasticidad o módulo de Young  $E$  con unidades de GPa, el cual está regido por la relación:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.5)$$

Donde  $\sigma$  (tiene unidades de fuerza/área GPa) es el esfuerzo uniaxial de tensión y  $\varepsilon$  (adimensional) es la relación de deformación en la dirección del esfuerzo. Para tensiones superiores a una tensión crítica el material empieza a deformarse plásticamente y la relación esfuerzo - deformación deja de ser lineal y el material empieza a deformarse plásticamente.

El comportamiento en la zona elástica de los materiales ocurre cuando las tensiones entre los átomos no sobrepasan un determinado valor límite, los átomos del cristal experimentan pequeños desplazamientos alrededor de la posición de equilibrio, todo lo cual crea un estado inestable, que tiende a recuperar la estabilidad tan pronto cesa la causa que lo produjo. Por tanto, después de la deformación transitoria, la red cristalina recupera su forma original, dando lugar a las deformaciones elásticas, como se muestra en la figura 1.13 [1].



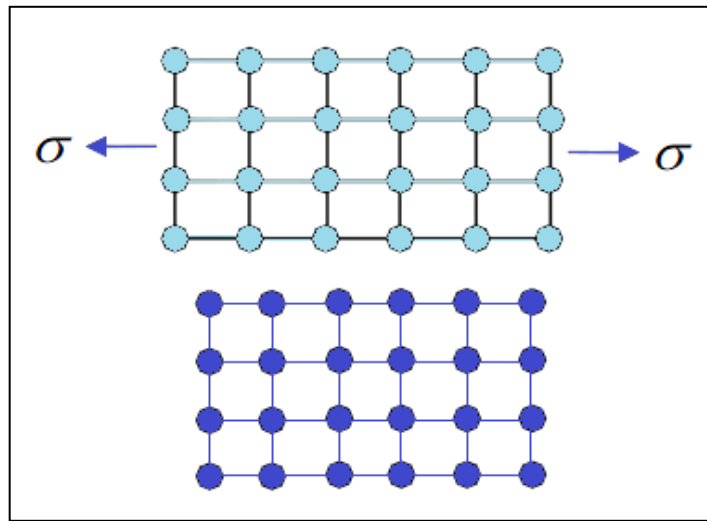


Figura 1.13. Esquema de la recuperación elástica de la red cristalina después de haber sido sometida a esfuerzos de tensión.

En algunos materiales, el módulo medido como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación no es totalmente fiable, debido a que la deformación aparentemente elástica en este rango casi lineal, recibe pequeñas contribuciones desde la inelasticidad, fluencia y otros factores. En estos casos, los módulos correctos son medidos dinámicamente mediante pequeños esfuerzos adicionales oscilatorios de amplitud variable y con frecuencias de oscilación ajustables a voluntad.

El módulo elástico se puede obtener a partir de las medidas de indentación dinámica con diversos tipos de indentadores. En los ensayos de indentación efectuados con indentadores piramidales para la medida de la dureza, el módulo elástico del material se puede deducir de la pendiente de la curva de descarga alrededor de la penetración máxima o también a partir de la curva de carga, si el sistema superpone pequeñas oscilaciones a la carga aplicada en cada punto [1].

### 1.4.4.3 Adhesión

El término adhesión se refiere a la interacción que ocurre entre dos superficies que permanecen unidas debido a las fuerzas interfaciales que se desarrollan entre ellas. Esta propiedad, puede ser medida de tres maneras diferentes, según sea su conceptualización, estas son: adhesión fundamental, adhesión termodinámica y adhesión práctica.

**Adhesión fundamental:** es la suma de la energía asociada a todas las interacciones intermoleculares interfaciales entre los materiales en contacto. Si se conoce el tipo de interacción entre las moléculas del material del recubrimiento y del sustrato y el número de moléculas por unidad de área de contacto, entonces se puede calcular la adhesión fundamental.

**Adhesión termodinámica:** es el intercambio de energía libre implicado cuando se forma o se separa una interfaz de manera abrupta, y se expresa como:

$$W_a = \gamma_S + \gamma_R - \gamma_{SR} \quad (1.6)$$

Donde  $W_a$  es la energía de adhesión,  $\gamma_S$  es energía libre de la superficie del sustrato sin recubrir,  $\gamma_R$  es la energía libre de la superficie del material del recubrimiento, y  $\gamma_{SR}$  es la energía libre de la interficie una vez formada la adhesión.

**Adhesión práctica:** es la fuerza de adhesión por unidad de área necesaria para separar dos superficies. Esta 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 recubrimiento - sustrato como son las macro-tensiones residuales en el recubrimiento y en el sustrato que puedan proporcionar alguna componente de fuerza perpendicular a la interficie.

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 aún idénticos) se ponen en contacto sólido generando 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) [1].

#### **1.4.4.3.1. 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 (deformación cóncava = compresión de la capa y deformación convexa = extensión de la capa) o bien deformación por aplastamiento del sustrato. Además de los esfuerzos externos aplicados, diversos efectos propios de la capa pueden debilitar la adhesión de ésta al sustrato, por ejemplo: curvaturas por rugosidad, microdefectos en el sustrato o en el recubrimiento, etc.

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 y procesos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato [6].

### **1.5. EL CARBONITRURO DE TITANIO COMO RECUBRIMIENTO DURO**

Actualmente, uno de los compuestos más utilizado como recubrimiento duro, es el carbonitruro de titanio TiCN, un material ternario de alta tecnología comúnmente empleado en microelectrónica, en la tecnología de semiconductores, en implantes biomédicos y en diversas industrias de tecnología espacial; su gran aceptación radica principalmente, en que este compuesto combina la resistencia a la abrasión del carburo de titanio TiC con la tenacidad y baja fricción del nitruro. Entre otras bondades del recubrimiento de TiCN, se encuentra su elevada dureza y alto módulo de elasticidad, su buena resistencia a la corrosión, su buena conductividad eléctrica y térmica y su gran resistencia a materiales abrasivos, adhesivos, o difíciles de tornearse, tales como: hierro forjado, aleaciones de aluminio, herramientas de acero, cobre, aleaciones

de níquel - cromo y aleaciones de titanio [11]. En la tabla 1.3, se muestran algunas de las propiedades del carbonitruro de titanio como recubrimiento duro.

Tabla 1.3. Propiedades del carbonitruro de titanio como recubrimiento duro [12].

CARACTERÍSTICA	VALOR
Dureza (Vickers Hk 0.05)	3000-3300
Microdureza (GPa)	32
Carga crítica (N)	90
Temperatura de oxidación (°C)	650
Coefficiente de fricción (Comparado con Cr pulido)	0.57
Máxima temperatura de trabajo (°C)	400
Color	Azul, gris o violeta

Adicionalmente, dependiendo de la técnica de crecimiento, los recubrimientos compuestos nanoestructurados de TiCN pueden presentar mezclas de fases cristalinas a escalas nanométricas de TiC y TiN, embebidas en una matriz de carbono amorfo tipo diamante DLC (*Diamond Like Carbon*), la cual puede presentar efectos de lubricante sólido; igualmente, estas fases pueden ser modificadas durante el proceso de crecimiento, para lograr un compromiso entre propiedades mecánicas y tribológicas.

## REFERENCIAS

- [1] M. Gómez. "Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros". Tesis posdoctoral, Universitat de Barcelona, 2005.
- [2] F. Espinoza, et. al. "Nuevos Materiales Superduros". Publicación, Avance y perspectiva, volumen 21, Octubre de 2002.
- [3] C. Rincón, "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral, Universidad del Valle, 2003.
- [4] J. Albella. "Ciencia y Tecnología de Capas Delgadas" capítulo de Introducción. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2003.
- [5] O.Knotek and A. Schrey, " Handbook of Thin Films Process Technology". Hard and protective materials, introduction. Institute of Physics Publishing, 1996.
- [6] A. Urrutia. "Fabricación y Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (Vn) Crecidas por Magnetron Sputtering Rf para su Aplicación como Recubrimientos Duros ". Trabajo de grado programa de ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007.
- [7] M. Arroyave. "Nanocaracterización Estructural y Mecánica de Recubrimientos Duros de TiN y ZrN Producidos por Descarga de Arco Pulsado ". Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2004.
- [8] E. Martínez. "Caracterización Mecánica y Tribológica de Materiales en Capa Fina". Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, 2000.

[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, INC. SanDiego,1992.

[11] J. C. Caicedo, C. Amaya, M. E. Gomez, F. Correa, J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto."Dependencia de las Propiedades Mecánicas de  $TiC_{1-x}N_x$  con el Voltaje Bias". Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales. S1(4): 1487-1492, 2009.

[12] F. Novoa. "Protección Contra el Desgaste". Recubrimientos Duros PVD, Sadosa S.A. de C.V., Mexico D.F.

## **2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE TiCN**



## **2.1. INTRODUCCIÓN**

Actualmente, una de las técnicas más empleada para depositar recubrimientos de compuestos ternarios es la técnica de pulverización catódica con multiblancos. En estos sistemas, por ejemplo, si se quiere depositar titanio y grafito en un ambiente de Ar y N<sub>2</sub>, para crecer películas delgadas o recubrimientos de TiCN se deben girar los blancos, de tal forma que el proceso comience con un solo elemento a pulverizar; lo que hace que el equipo requiera de ciertas partes móviles e incremente en forma considerable los costos de producción. Es por ello que el propósito de este trabajo es implementar un método novedoso, el cual consiste en trabajar con un blanco binario de titanio/grafito, que promete dar mejoras significativas a los procesos de pulverización catódica convencionales, mejorando la pureza de los recubrimientos, con los mismos costos.

Es así como en este capítulo se describe con detalle el proceso de fabricación de los recubrimientos compuestos de carbonitruro de titanio mediante técnicas convencionales de pulverización catódica asistidas por plasma. Primero, se describe brevemente las diferentes técnicas de deposición en fase vapor y se destaca el sistema empleado en este trabajo: la pulverización catódica por radiofrecuencia; posteriormente se habla de los mecanismos de nucleación y crecimiento y finalmente se resaltan los parámetros de crecimiento empleados.

## **2.2. PROCESOS DE DEPOSICIÓN PARA LA ELABORACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS**

De las diferentes técnicas de recubrimientos duros que se han desarrollado, las que se han incorporado a la industria y en los trabajos de investigación con mayor interés, dado que son capaces de producir capas finas con gran

resistencia y adhesión, son los procesos de deposición en fase vapor: CVD (*Deposición Química en Fase Vapor*) y PVD (*Deposición Física en Fase Vapor*). En estos procesos se busca condensar el vapor del material a depositar sobre la superficie del sustrato, en forma de película delgada. La diferencia entre ambas, radica principalmente en que la CVD, emplea gases reactivos como la fuente de especies para el recubrimiento, mientras que en la PVD, las especies para formar el recubrimiento son evaporadas o atomizadas desde un sólido dentro de la cámara. Una variación de las técnicas de deposición clásica, son las técnicas asistidas por plasma PAPVD (*Deposición Física en Fase Vapor Asistida por Plasma*) y PACVD (*Deposición Química en Fase Vapor Asistida por Plasma*). Estas técnicas son mucho más eficientes que las convencionales, ya que la condición de no equilibrio del plasma, permite generar especies reactivas a bajas temperaturas y aumentar la velocidad de deposición, por la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato [2]; igualmente la presencia del plasma permite obtener valores de temperatura y densidad muy elevados, los cuales son imposibles de obtener mediante procesos químicos y procesos industriales convencionales [3]. Otra ventaja de la asistencia del plasma, sobre todo en las técnicas de deposición física, es la posibilidad de depositar compuestos de aleaciones, estructuras y composiciones multicapa, y la capacidad de variar las características del recubrimiento continuamente, generando así un concepto de un recubrimiento graduado funcionalmente [1].

Definir el proceso de deposición que se va a emplear es de vital importancia, ya que de éste y de los parámetros de crecimiento depende la consecución del recubrimiento deseado; por ello, es indispensable describir el proceso de deposición y sus principales características.

### **2.2.1. Proceso de deposición física en fase vapor (PVD)**

Los procesos PVD, son procesos de deposición atomísticos que hacen uso de medios físicos para obtener directamente las especies de un material, al cual se le denomina blanco; dichas especies se evaporan y se depositan sobre un sustrato, que es el material a recubrir. En estos procesos físicos, no es necesario recurrir a reacciones químicas para sintetizar el material, lo que demanda menos temperatura que un proceso CVD convencional; en contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por un medio físico, se hace necesario generar un alto vacío para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia entre el blanco y el sustrato [4].

Entre los procesos de deposición física en fase vapor, sobresalen tres métodos, cada uno con un sistema de evaporación diferente. Por ejemplo si el sistema de evaporación se produce por el calentamiento de un haz de electrones, sobre un crisol que contiene el metal, el método se denomina Ion - Plating, por otra parte, si la evaporación se produce por efecto de un arco eléctrico que se desplaza sobre el metal (cátodo), se denomina Evaporación por Arco, y si la evaporación se produce por bombardeo iónico sobre el metal ó cerámico, mediante un haz de iones de un gas inerte (Ar) la técnica se denomina Sputtering ó Pulverización Catódica. Destacando esta ultima por su aplicación en éste trabajo de grado.

#### **2.2.1.1. Proceso de pulverización catódica (Sputtering)**

Actualmente la Pulverización Catódica es uno de los métodos PVD más empleados para la fabricación de recubrimientos duros. Éste sistema se basa en la pulverización por bombardeo iónico del material a depositar (en este caso el blanco o cátodo no tiene por qué ser metálico). Los iones proceden de un plasma generado por la descarga luminosa (*glow discharge*) entre dos

electrodos tipo capacitivo, de los cuales el cátodo se utiliza para colocar el blanco y el ánodo para el sustrato. Los electrones del plasma acelerados por el campo eléctrico, son los encargados de mantener el plasma chocando con átomos del gas produciendo más iones y electrones. El campo eléctrico acelera los iones contra el blanco con la energía suficiente para desprender átomos de éste, los cuales son recogidos en el sustrato en el proceso de crecimiento.

#### **2.2.1.1.1. Pulverización catódica por radiofrecuencia**

Es un método que se emplea para generar la descarga que dará origen al plasma, esta técnica consiste en aplicar una corriente alterna de radiofrecuencia a los electrodos, de manera que se pueden pulverizar cualquier tipo de blancos. La radiofrecuencia permite a los electrones adquirir nuevos mecanismos de ganancia de energía, y sus oscilaciones permiten al gas alcanzar la suficiente ionización para mantener la descarga sin necesidad de emisión de electrones secundarios, aumentando por lo tanto las tasas de crecimiento de las películas. La frecuencia estándar para un sistema de Pulverización Catódica por RF es 13.56 MHz [5].

#### **2.2.1.1.2. Pulverización catódica con magnetrón**

La Pulverización Catódica con Magnetron, es una técnica que puede complementarse con la pulverización por Radiofrecuencia, y se basa en la inserción de un magnetron para aumentar la efectividad del proceso de pulverización y reducir la presión necesaria para mantener el plasma. En este sistema se superpone un campo magnético a la descarga de manera que los electrones se ven afectados por la fuerza de Lorentz generada por el campo, quedando atrapados en orbitas helicoidales, aumentando así el camino recorrido y por lo tanto tienen mayor probabilidad de chocar con los átomos

para ionizarlos, figura 2.1. Éste efecto es el que permite disminuir la presión necesaria para mantener un plasma estable, permitiendo a su vez el crecimiento de películas en un medio más libre de impurezas. Además con el magnetrón se confinan los electrones en una zona próxima al cátodo aumentando la efectividad de la pulverización, ya que ionizan principalmente los átomos cercanos al blanco.

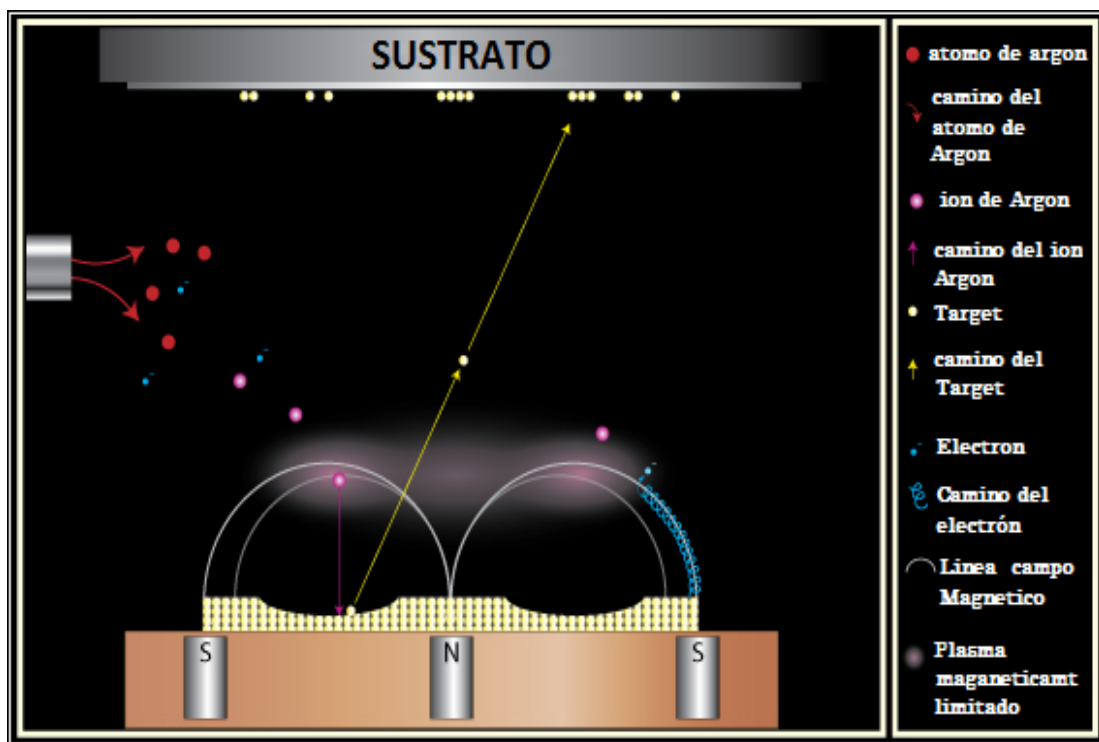


Figura 2.1. Sistema de Pulverización catódica asistida con campo magnético.

### 2.3. MECANISMO DE CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN

Los recubrimientos duros fabricados en forma de película delgada, se forman a través de procesos de nucleación y crecimiento. El mecanismo de crecimiento de estas películas es muy complejo, en el suceden una serie de etapas a nivel

microscópico que dependen unas de otras y de las condiciones en las que se realiza la fabricación. Las etapas como: la llegada de los átomos a la superficie, la adsorción, la difusión superficial, la nucleación y el crecimiento o formación de nuevas capas, son las que determinan el modo de crecimiento de las películas delgadas, su morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada [2]. En la figura 2.2, se muestran las diferentes etapas que se producen en un proceso de crecimiento.

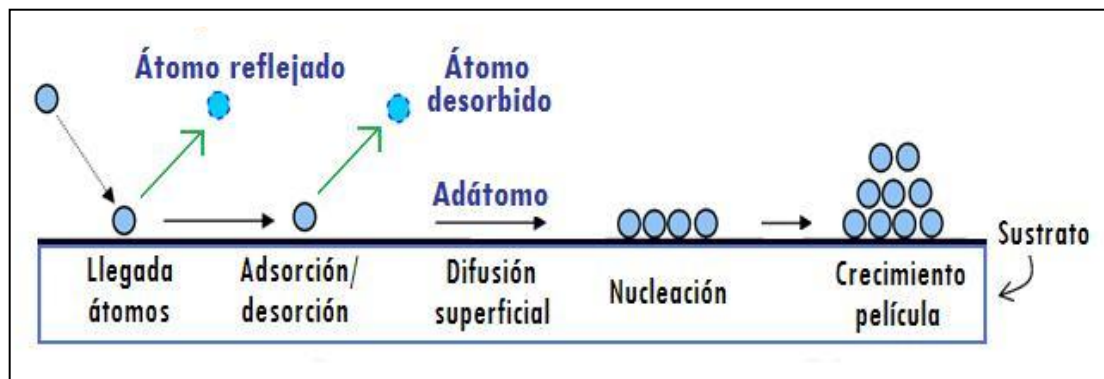


Figura 2.2. Etapas del proceso de crecimiento de recubrimientos duros en forma de película delgada [6].

El proceso comienza con la pulverización de las partículas que llegan a la superficie del sustrato y son físicamente absorbidas. Inicialmente estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el sustrato y se mueven e interactuarán con otras especies [4]. La movilidad de los átomos al llegar a la superficie depende de la energía de enlace del átomo al sustrato y de la temperatura del sustrato, por ejemplo, el movimiento de los átomos en la superficie es mayor cuando hay altas temperaturas en el sustrato y bajas energías de enlace. En este caso los conglomerados que se forman no son termodinámicamente estables, por lo que son desabsorbidos de la superficie.

En el caso que los conglomerados sean termodinámicamente estables, se dice que han superado la barrera de la nucleación y comienzan a crecer. Estos crecimientos del núcleo sobre la superficie del sustrato por la difusión de átomos a la superficie, se producen hasta que el crecimiento de las islas es lo bastante grande para que se fusionen entre si y comienzen a crecer verticalmente por efecto de la llegada de especies pulverizadas o provenientes del plasma, esta etapa ocurre cuando las islas crecen hasta llegar a un punto en el que entran en contacto y continúan su crecimiento hasta convertirse en una película continua.

### 2.3.1. Modos de crecimiento y nucleación

De acuerdo a los parámetros y condiciones de crecimiento de las películas delgadas, se pueden distinguir tres modos de crecimiento y nucleación, figura 2.3.

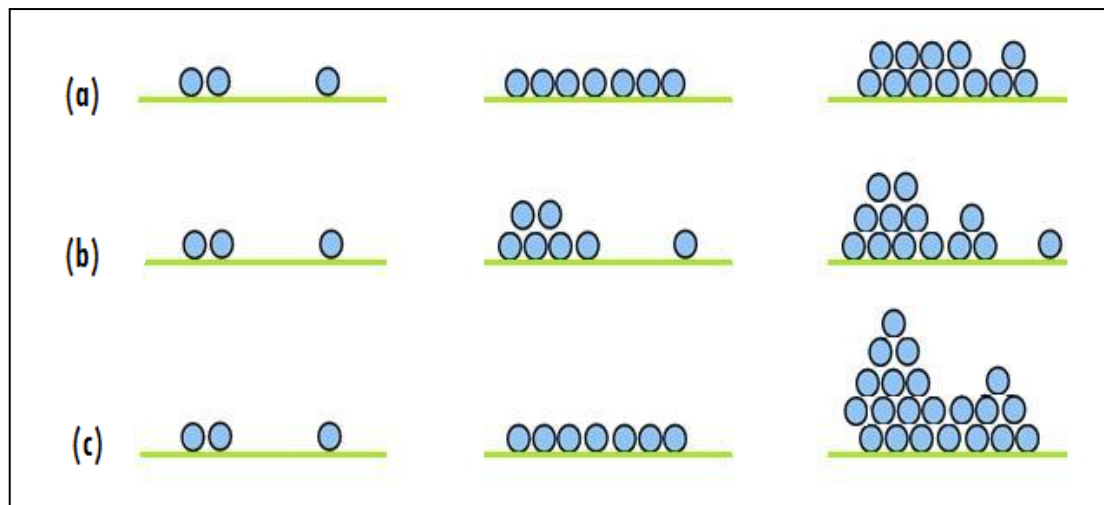


Figura 2.3. Modos de crecimiento y nucleación, (a) modo Frank-van der Merwe, (b) modo Volmer-Weber y (c) modo Stranski – Krastanov [4].

### **2.3.1.1. Modo Frank - Van der Merwe**

Se presenta cuando las películas crecen capa por capa. Éste modo de crecimiento ocurre cuando las desigualdades en la red son pequeñas y la energía de enlace entre los átomos pulverizados es igual o menor que la energía de enlace de los átomos pulverizados con el sustrato, por lo que los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada.

### **2.3.1.2. Modo Volmer - Weber**

Es el modo en el cual, los átomos pulverizados están ligados más fijamente a otros que al propio sustrato, en éste, el crecimiento se inicia en forma de islas que se unifican para acabar formando una capa, como por ejemplo, el crecimiento de películas metálicas en sustratos aislantes.

### **2.3.1.3. Modo Stranski - Krastanov**

También denominado modo de crecimiento capa más isla. Ocurre cuando las películas crecen por la mezcla de los dos modos anteriores.

En la mayoría de casos las películas son formadas por coalescencia de islas. Cuando éstas islas crecen juntas, se forman varios defectos y bordes de grano, éstos al unirse entre sí con orientaciones aleatorias, producen al final una película policristalina [2].

## **2.3.2. Modelos de zonas de crecimiento**

Las microestructuras de las películas depositadas por la técnica en fase de



vapor son frecuentemente columnares y están determinadas por varios elementos y/o parámetros que se presentan en el proceso de elaboración, tales como: el material de la película, la temperatura del sustrato, la presión de gas residual, el ángulo de incidencia y quizás el más importante de todos, la energía de condensación de los átomos [4].

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  $T$ , de la temperatura de fusión  $T_m$  y de la presión de deposición. El modelo establecido, finalmente consiste en cuatro zonas [6].

#### **2.3.2.1. Modelo de estructuras de zonas Movchan y Demchishin**

Éste fue el que originalmente clasificó a metales y óxidos depositados. El modelo identifica tres zonas estructurales en función de la temperatura  $T$  del sustrato, figura 2.4 a.

**Zona 1:** fue identificada como la zona de baja temperatura para regiones donde ( $T/T_m < 0.25 - 0.3$ ), donde  $T_m$  es la temperatura de fusión del material de la película. La microestructura en la Zona 1, consiste en columnas angostas con puntas redondas y es determinada por las condiciones de baja movilidad de los átomos. En esta zona los adátomos (o átomos adsorbidos) quedan atrapados en el punto de llegada porque tienen poca energía para desorberse o difundirse. Además se generan efectos de sombreado en la superficie, producidos por la rugosidad de regiones elevadas [7].

**Zona 2:** ( $0.25 - 0.3 < T/T_m < 0.45$ ), es caracterizada por una estructura granular lisa. 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. Su estructura es también de tipo columnar, densa y está formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación  $T/TF$ , llegando a alcanzar el espesor de la capas [7].

**Zona 3:** ( $T/T_m > 0.45$ ), es caracterizada por el crecimiento a temperaturas elevadas. A éstas temperaturas, la movilidad de los adátomos resulta en una difusión por el material sólido. La morfología de las capas evoluciona de granos de tipo columnar (en el lado de  $T$  bajas) a tipo equiaxial ( $T$  altas) [7].

El modelo de zonas de Movchan y Demchishin fue más tarde modificado por Thornton, quien introdujo la influencia de la presión del gas de trabajo, proporcionando una descripción útil a la evolución de la microestructura en el caso de la deposición por pulverización catódica.

#### **2.3.2.2. Modelo de estructuras de zonas de Thornton**

Éste modelo introduce una Zona T o zona de transición, la cual ocurre entre las zonas 1 y 2 y consiste en una región densamente compuesta por granos fibrosos, figura 2.4 b.

**Zona T:** en ésta, 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 adatomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre materiales vecinos con energía superficial más alta. Finalmente se tiene una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas [7].

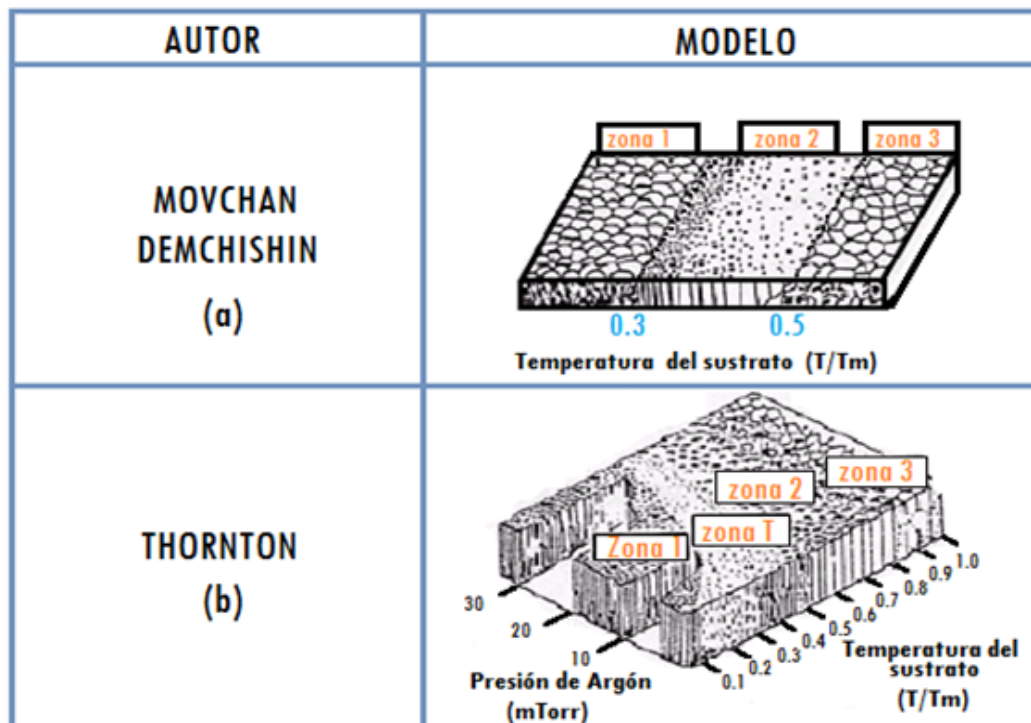


Figura 2.4. Modelos de zonas de crecimiento: (a) Movchan - Demchishin, (b) Thornton [4].

## 2.4. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiCN

Los recubrimientos compuestos nanoestructurados de TiCN que se elaboraron en éste trabajo de grado, se crecieron en el Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca. El equipo que se empleó, fue un

sistema de pulverización catódica Balzers BAE 250 asistido con magnetrón y plasma reactivo de  $N_2$ , figura 2.5; éste equipo de pulverización cuenta con una cámara de vacío en forma de campana, la cual está hecha de acero y donde ocurre todo el proceso de fabricación. Para dicho proceso es indispensable que la cámara se encuentre en alto vacío durante todo el tiempo de deposición, y para lograr la presión de vacío requerida, se empleó un sistema en serie de bombas, que cuenta con: una bomba mecánica SIEMENS que alcanza un pre - vacío de hasta  $8 \times 10^{-2}$  mbar y otra bomba turbo molecular PFEIFFER que alcanza un alto vacío de  $1 \times 10^{-5}$  mbar, solo si es antecedida por la boba mecánica. Para la medición de este vacío, se emplearon dos manómetros Pirani, que se encuentran ubicados estratégicamente dentro de la cámara.



Figura 2.5. Equipo de pulverización catódica Balzers BAE 250 (Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas - Universidad del Cauca).

Una vez la cámara alcanzó una presión de alto vacío adecuada, se procedió a calentar el sustrato a una temperatura determinada, la cual se debe de mantener igualmente durante todo el proceso de deposición; el calentamiento del sustrato, contribuye de manera inminente al ordenamiento de los átomos del mismo y por consiguiente ayuda a alcanzar una mejor calidad del material depositado. Este calentamiento se obtuvo suministrando corriente a un horno, que alcanza temperaturas cercanas a los 1000°C.

Con respecto a los flujos de argón y nitrógeno empleados en la fabricación de los recubrimientos compuestos, se tiene, que éstos atraviesan dos controladores de flujo automáticos o fluxómetros de marca MKS. Estos dispositivos permiten controlar el flujo de masa a la cámara hasta los 20 centímetros cúbicos estándar por minuto (o sccm por sus siglas en ingles). El control de los fluxómetros se hizo mediante un dispositivo digital MKS 247 de cuatro canales, que hace parte del mismo sistema de pulverización.

Como fuente de ignición del plasma se empleó un generador de radiofrecuencia RFX 600<sup>a</sup> de Advanced Energy, que alcanza una potencia máxima de 600 W. Para aplicar la potencia del generador de radiofrecuencia al blanco binario de titanio/grafito y desprender la mayor cantidad de átomos posibles se utilizó un sintonizador o red de acople de impedancias ATX 600 de la misma serie del generador. Éste consta 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 radiofrecuencia dispone de un despliegue que permite verificar la potencia suministrada, la potencia aplicada al blanco y la potencia reflejada; una vez se logro el acople de impedancias y la potencia reflejada fue de 0 Watts, se pudo empezar con el proceso de deposición del material.

### **2.4.1. Parámetros de crecimiento empleados en la elaboración de los recubrimientos de TiCN**

En este trabajo de grado, los parámetros con los cuales se estudió la producción de recubrimientos compuestos nanoestructurados de carbonitruro de titanio fueron: la potencia de ignición para el plasma, la temperatura del sustrato, el flujo de gases y la presión total en la cámara. Antes de describir estos parámetros, es fundamental describir el tipo de blanco empleado y los diferentes sustratos, ya que de estos factores depende en un gran porcentaje la rentabilidad del recubrimiento.

#### **2.4.1.1. Blanco binario**

Con respecto al blanco empleado en la elaboración de los recubrimientos duros de éste trabajo, cabe resaltar que hace parte de una nueva técnica de crecimiento de películas delgadas, la cual tiene una patente en España y fue desarrollada por el director de éste trabajo en su tesis de doctorado [8].

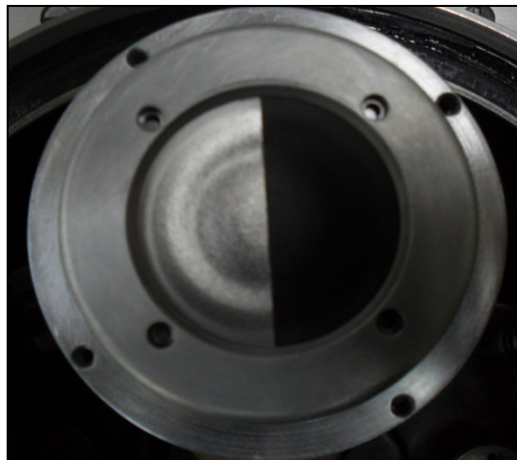


Figura 2.6. Blanco binario de Titanio/grafito empleado para la producción de recubrimientos compuestos de TiCN.

El blanco, es un blanco binario de forma circular, de 5 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, compuesto de mitad titanio (con 99.7% de pureza) y mitad grafito (con 99.999% de pureza), figura 2.6.

Con la utilización de este único blanco, el crecimiento de películas delgadas para formar recubrimientos compuestos de TiCN, depende únicamente de la variación del flujo de nitrógeno en la mezcla de Ar/N<sub>2</sub>. Lo que convierte al proceso de pulverización catódica por radiofrecuencia convencional, en un proceso óptimo, capaz de crecer cualquier tipo de recubrimiento, sin necesidad de recurrir a equipos móviles o sistemas híbridos, que aumentan considerablemente los costos de producción.

#### **2.4.1.2. Sustratos**

Para el completo desarrollo de este trabajo se utilizaron tres tipos de sustratos: vidrio común, silicio en la orientación (100) y aceros AISI M2. Trabajos realizados previamente en el Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas muestran que los sustratos de vidrio y silicio permiten crecer películas con excelentes características estructurales y morfológicas; la ventaja de utilizar éste tipo de sustratos es que sobre ellos se pueden realizar un gran número de caracterizaciones del material fabricado, además, sirven como una plataforma de experimentación para obtener las características óptimas y deseadas para un buen desempeño y calidad.

Por su parte, los aceros AISI M2 son aceros rápidos aleados al tungsteno y molibdeno, particularmente empleados en herramientas de corte en las que se requiere mantenimiento de filo y gran tenacidad con buena resistencia al

desgaste y mantenimiento de dureza al rojo, tales como: cortadores, buriles, brocas, punzones, fresas y peines de roscar.

Específicamente los sustratos de acero AISI M2 utilizados para el desarrollo de este trabajo, fueron discos de 2.5 cm de diámetro por 2.5 mm de espesor, pulidos previamente al espejo, figura 2.7; lo cual consiste en pasar lijas de diferentes calibres por los aceros, para posteriormente hacer un pulido en suspensión de agua de polvo de alúmina de 0.5  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano.



Figura 2.7. Acero AISI M2 sobre el cual se depositaron los recubrimientos compuestos de TiCN.

La composición química porcentual del acero AISI M2 es: 0.85% C, 0.30% Si, 0.30% Mn, 4.14% Cr, 5.0% Mo, 1.5% V y 6.40% W [8]. En cuanto a sus características, algunas de ellas son descritas en la tabla 2.1.



Tabla 2.1. Características del acero AISI M2 [6,9].

CARACTERÍSTICA	VALOR
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	8.1
Módulo de Elasticidad (10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup> )	217.0
Conductividad Térmica (W/m°C)	19.0
Resistencia eléctrica específica (Ωmm <sup>2</sup> /m)	0.54
Calor específico (J/g°C)	0.46
Dilatación a 100°C (10 <sup>-6</sup> m/m°C)	11.5
Coefficiente de expansión térmica (10 <sup>-6</sup> /K)	14.0
Dureza (GPa)	10.0

#### 2.4.1.3. Potencia de ignición para el plasma

Anteriormente se especifico que el sistema empleado para la fabricación de los recubrimientos, cuenta con un generador de radiofrecuencia y un sintonizador de impedancias, gracias a esto, se trabajó con dos valores de potencia: uno de 50 W y el otro de 80 W. Estos dos valores se tomaron para realizar un estudio más detallado de la incidencia de la potencia del plasma en la calidad de los recubrimientos, el valor de estas potencias se pudo establecer gracias a estudios anteriores, los cuales indicaban que potencias inferiores a 40 W no generaban una buena pulverización del material, y que por su parte, altas potencias generaban aglomeraciones visibles en el sustrato.

#### 2.4.1.4. Temperatura del sustrato

Con respecto a la temperatura empleada para calentar el sustrato, se tiene que para este análisis, se trabajo con dos temperaturas, una de 300°C y una de 380°C, esto, igualmente con el fin de estudiar el comportamiento de los recubrimientos a diferentes parámetros, los valores se establecieron de acuerdo a estudios previos, en los cuales se pudo comprobar que a temperaturas

inferiores el recubrimiento no presentaba unas óptimas condiciones de adherencia, por el contrario temperaturas muy elevadas provocaban ciertas incidencias en el sustrato que impedían realizar algunas medidas de caracterización, además no se quería coincidir con las temperaturas de tratado para el acero.

#### 2.4.1.5. Presión y flujo de gases de argón y nitrógeno

El sistema de pulverización catódica empleado para la fabricación de los recubrimientos duros de éste trabajo, cuenta con unos controladores de flujo, que permitieron llevar a la cámara con argón a una presión inicial de  $2 \times 10^{-1}$  mbar para la ignición del plasma, una vez encendido y estable el plasma se procedió a introducir el nitrógeno, el cual tuvo un flujo de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm, para los diferentes recubrimientos, siempre procurando que la presión final fuera de  $1 \times 10^{-2}$  mbar; esta presión se estableció como la presión estándar para la elaboración de recubrimientos de TiCN, ya que a presiones muy bajas o muy altas la eficiencia de pulverización no era la más adecuada. Para presiones muy bajas, se tiene que la deposición era muy lenta, mientras que para presiones altas, era imposible realizar el proceso de pulverización.

Tabla 2.2. Diseño experimental de los recubrimientos de TiCN crecidos sobre los sustratos de acero AISI M2.

RECUBRIMIENTO	FLUJO DE N <sub>2</sub> (sccm)	PRESIÓN TOTAL (mbar)	POTENCIA (W)	TEMPERATURA (°C)
TiCN	0.5	$1 \times 10^{-2}$	50	380
TiCN	1.5	$1 \times 10^{-2}$	50	380
TiCN	2.5	$1 \times 10^{-2}$	50	380
TiCN	1.5	$1 \times 10^{-2}$	80	300
TiC	0	$1 \times 10^{-2}$	80	300

En la figura 2.8, se representa esquemáticamente todo el sistema de pulverización catódica empleado para la elaboración de recubrimientos duros. En resumen se puede decir que por medio de éste sistema, se crecieron recubrimientos compuestos de carbonitruro de titanio; teniendo en cuenta que la distancia entre el cátodo y el ánodo, es decir, la distancia entre el blanco binario de titanio/grafito y el sustrato fue de 5 cm y que el tiempo de deposición empleado fue de 2 horas por recubrimiento. Igualmente, se establece que para tal proceso de fabricación, se variaron ciertos parámetros influyentes en el crecimiento, con el fin de realizar un estudio más detallado, entre estos parámetros se encuentran: la potencia de ignición para el plasma, la temperatura del sustrato, la presión y el flujo de gases de argón y nitrógeno. En la tabla 2.2 se muestra el diseño experimental de los recubrimientos de TiCN crecidos sobre los sustratos de acero AISI M2.

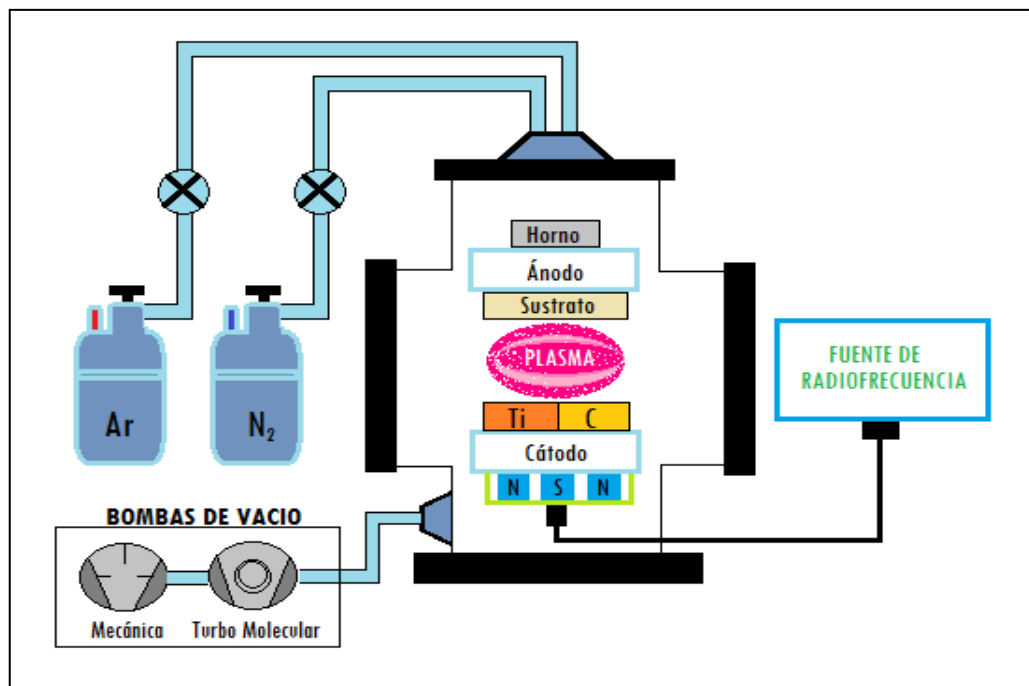


Figura 2.8. Esquema del sistema de pulverización catódica empleado para la fabricación de recubrimientos compuestos de TiCN.

## REFERENCIAS

[1] M. Gómez. “Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros”. Tesis posdoctoral. Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada I Òptica. Diciembre de 2005.

[2] B. Segura. “Producción y Caracterización de Recubrimientos en Multicapas de TiN/DLC en Películas Delgadas”. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. Manizales 2003.

[3] Y. Arango. “Implementación de una Fuente de Arco Pulsado para la Producción de Recubrimientos Duros de TiN”. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. Manizales 2004.

[4] D. Arias. “Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado”. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. Manizales 2003.

[5] M. Venugopalan, et. al. “Thin Films From Free Atoms and Particles”, Edit. Kenneth J. Klabunde, Academic Press, Inc. Orlando. 1985.

[6] A. Urrutia. “Fabricacion y Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (Vn) Crecidas por Magnetron Sputtering Rf para su Aplicación como Recubrimientos Duros ”. Trabajo de grado programa de ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007.

[7] J. L. Albella." Mecanismos de Nucleación y Crecimiento de Capas Delgadas", Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, capítulo 3, paginas101–124 (2003).

[8] C.Rincón, "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral, Universidad del Valle, 2003.

[9] Aceros SISA. "Aceros SISA M2", disponible [online]: <http://www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20M2.pdf>, revisado el 14 abril de 2010.

### **3. TECNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE TiCN**

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Determinar las diferentes fases presentes, en las capas que forman un recubrimiento duro, al igual que valores como su tamaño de grano, rugosidad, coeficiente de fricción, coeficiente de desgaste, dureza, módulo de elasticidad, entre otros; es de vital importancia para determinar la aplicación final de los mismos. Ya que la mayoría de las propiedades deseadas no se pueden obtener de forma simultánea; en dicho sentido, éste capítulo, se describen las técnicas de caracterización y los principios de funcionamiento de cada una de las pruebas empleadas para el análisis y estudio de los recubrimientos compuestos nanoestructurados de TiCN.

Inicialmente, se describen las técnicas de caracterización química y estructural utilizadas y sus respectivos equipos de análisis, posteriormente, se describen la técnica empleada para la caracterización morfológica y su respectivo equipo; al igual que la empleada para medir las propiedades tribológicas; finalmente, se describe el equipo empleado para la medición de las propiedades mecánicas y se detalla su respectiva técnica.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL**

#### **3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva, empleada para obtener información muy importante de los materiales cristalinos; entre éste tipo de información se puede encontrar: las fases presentes, la proporción relativa entre ellas, las orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica),

las tensiones residuales, las microdeformaciones, el tamaño del cristalito y el parámetro de red [1].

### 3.2.1.1. Principio de funcionamiento de la XRD

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 continúa hacia la siguiente capa y así sucesivamente, hasta que el haz no encuentra donde seguirse dispersando; tal y como se muestra en la figura 3.1. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz [2].

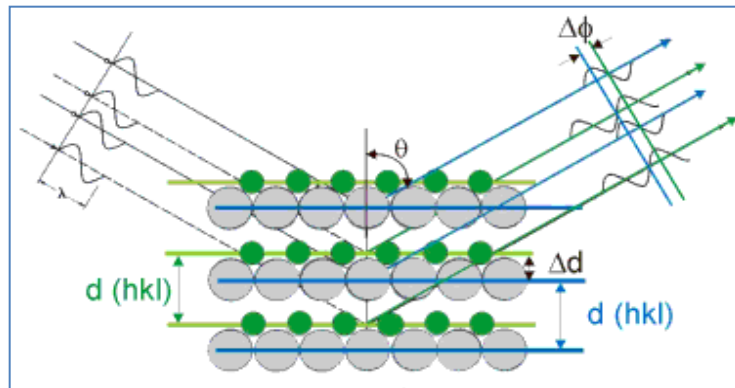


Figura 3.1. Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

Ésta técnica de difracción está gobernada por la ley de Bragg, la cual postula que cuando un haz de rayos X difunde en un arreglo cristalino puede ser difractado si se cumple que:



$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente. Si no se cumple ésta ley, la interferencia generada es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Por otro lado, la forma de los picos de difracción generados para la técnica de XRD 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. Mientras que 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 [3].

### **3.2.1.2. Equipo de difracción de rayos X empleado**

En éste trabajo de grado, el análisis de XRD de los recubrimientos de TiCN, se realizó en el Laboratorio de Fabricación de Nuevos Materiales Semiconductores de la Universidad del Quindío y para ello se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance. El modo de trabajo fue el de ángulos acoplados Bragg - Brentano  $\theta - 2\theta$ , con un goniómetro vertical, un detector de centello (NaL), un tubo con ánodo de Cu y un monocromador de grafito a la entrada del detector, figura 3.2. Los espectros fueron tomados haciendo barridos con pasos de  $0.02^\circ$  a 3 segundos, en un rango de  $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ .



Figura 3.2. Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance (Laboratorio de Fabricación de Nuevos Materiales Semiconductores - Universidad del Quindío).

### **3.2.2. Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica no destructiva de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su clara identificación [4]. Éste tipo de espectroscopía es la más convencional para caracterizar materiales que contengan carbono, ya que el análisis del espectro vibracional permite diferenciar las distintas estructuras del carbono, tales como el grafito, el diamante, los fullerenos y el carbono amorfo [5].

#### **3.2.2.1. Principio de funcionamiento de la espectroscopía Raman**

Básicamente, el análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra, cuyas características moleculares se desean determinar, para así, posteriormente

examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias,  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ , son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente [4].

#### **3.2.2.2. Equipo de espectroscopía Raman empleado**

El análisis por espectroscopía Raman para ese trabajo fue realizado en el Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales. Para ello se empleó un equipo Horiba Jobin Yvôn micro – Raman LabRam HR-800, que contiene un laser de estado sólido de longitud de onda  $\lambda = 473 \text{ nm}$  y una rendija de  $1000 \mu\text{m}$ , figura 3.3. Éste estudio se realizó entre  $200 \text{ cm}^{-1}$  y  $2000 \text{ cm}^{-1}$  con un objetivo de 50X.

Como complemento a las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente, se realizó un análisis de la composición química de los recubrimientos compuestos de TiCN por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), la cual será explicada junto con la microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que la EDS se mide con el equipo allí empleado.



Figura 3.3. Equipo de espectroscopía Raman LabRam HR-800 (Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales).

### **3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la observación y la caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de un microscopio SEM se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los diferentes tipos de materiales. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [6].

### 3.2.3.1 Principio de funcionamiento de la SEM

La microscopía electrónica de barrido se basa en el fenómeno que todo punto de la superficie de una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía (20 - 30 keV) da origen a un conjunto de señales, como electrones secundarios, rayos X, electrones retrodifundidos, cátodo luminiscencia y electrones Auger, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego ampliadas convenientemente [1]. En la figura 3.4, se muestran los fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie.

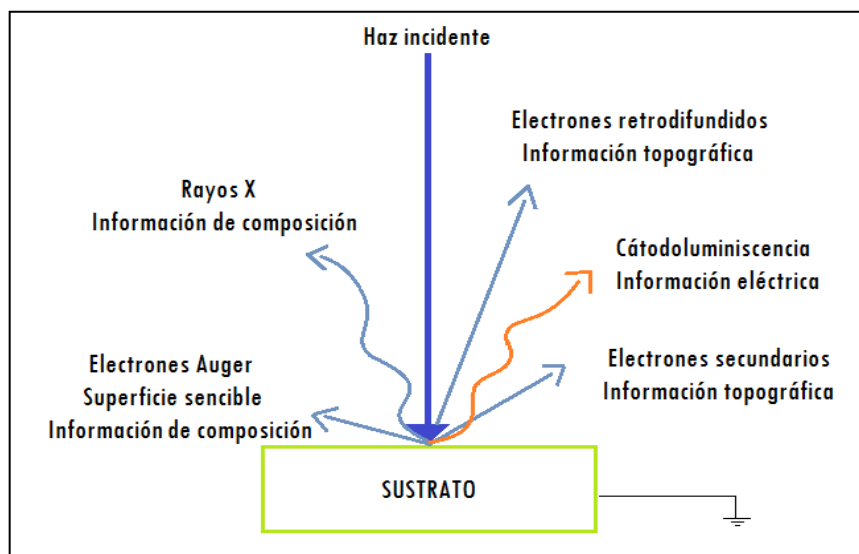


Figura 3.4. Fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie.

Si con alguna de estas señales ampliadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. Las zonas claras y oscuras sobre la pantalla constituyen así la imagen que proporciona el SEM. Cada una de las imágenes

correspondientes a las diferentes señales genera algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada. El modo de operación más utilizado es el denominado emisor. La señal que se detecta en éste modo corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra.

### **3.2.3.2. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)**

Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) también puede obtenerse información sobre la composición química de un material a partir de los rayos X emitidos en toda clase de muestras en  $1 \mu\text{m}^3$ . Con la técnica de EDS se mide directamente la energía de los rayos X resultantes de la interacción de los electrones de alta energía incidentes con los átomos de la muestra en el volumen referido. A través del conocimiento de la energía de los fotones emitidos se identifican las especies químicas (elementos) en la región enfocada. Para ello, se dispone de un detector de forma que cada fotón de rayos X que incide sobre él libera su energía a través de la ionización de los átomos que lo constituyen, de éste modo, los electrones producidos dan origen a un pulso de tensión cuya intensidad es proporcional a la energía de la radiación que se está detectando [7].

### **3.2.3.3. Equipo de microscopía electrónica de barrido empleado**

El análisis de la concentración de elementos presentes en los recubrimientos fabricados en este trabajo de grado, se realizó en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales; para ello se empleó un microscopio de barrido electrónico ambiental ESEM XL30 TMP, el cual tiene un rango de aumento de 6X a 1200000X y una cámara para muestras de 284 mm de diámetro, con una presión de análisis de 1.9 Torr, figura 3.5. El

estudio se realizó con un aumento de 50 a 800x y una energía de 15 KeV para el haz.

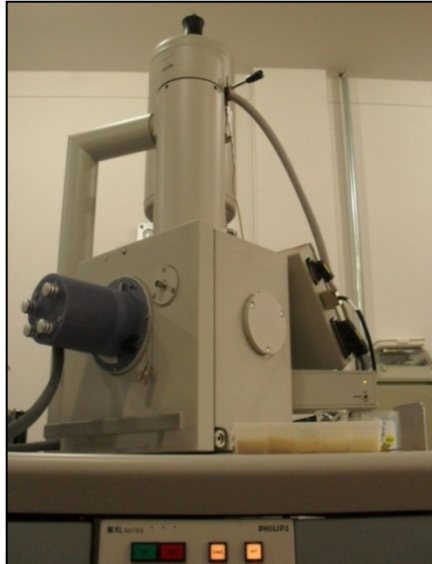


Figura 3.5. Equipo de microscopía electrónica de barrido ESEM XL30 TMP (Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales).

### **3.3. CARACTERIZACIÓN MORFÓLOGICA**

#### **3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica AFM, al igual que la microscopia de efecto túnel, permite obtener imágenes con resoluciones del orden de los Å. Sin embargo, la microscopía de fuerzas presenta como gran ventaja, el poder trabajar con materiales aislantes, ya que en el proceso de recorrido no se producen efectos eléctricos, lo que hace que su campo de aplicación sea mucho más amplio [3].

### 3.3.1.1. Principio de funcionamiento de la AFM

En la técnica de microscopía de fuerza atómica, se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras y cuyo radio de curvatura es aproximadamente de  $100 \text{ \AA}$ . La punta está en la parte final de un cantilever cuya longitud oscila entre  $100 \text{ mm}$  y  $200 \text{ micras}$ . Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que se deflecte el cantilever, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador se genera una imagen topográfica de la superficie [1]. La figura 3.6 se representa esquemáticamente el funcionamiento de un AFM.

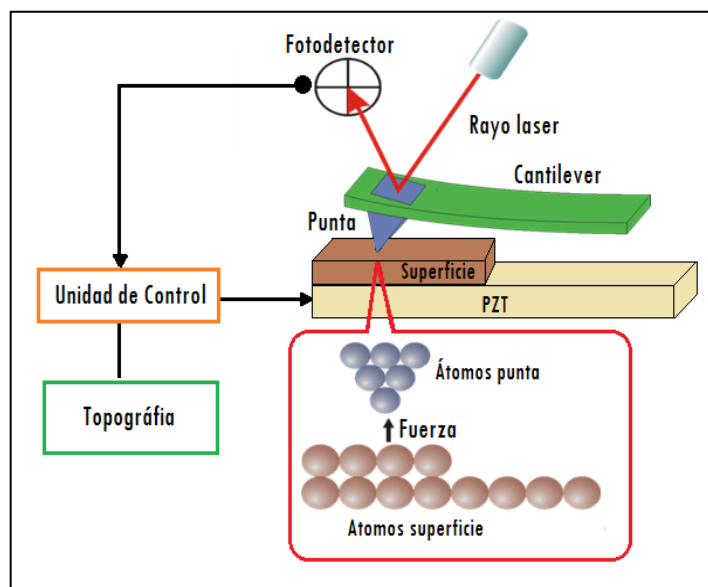


Figura 3.6 Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

La fuerza más común asociada a la microscopía de fuerza atómica es la fuerza de Van der Waals. En la figura 3.7 se observa la dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia que hay entre la punta y la superficie de la muestra. En el régimen de fuerza repulsiva la distancia entre la punta y la



muestra está entre 10 Å y 100 Å, y en el régimen de fuerza atractiva, la distancia entre la punta y la muestra está entre 100 Å y 1000 Å. En el régimen de fuerza repulsiva se trabaja con microscopia de fuerza atómica en modo contacto (AFM-C) y en la atractiva se emplea el modo no contacto (AFM-NC).

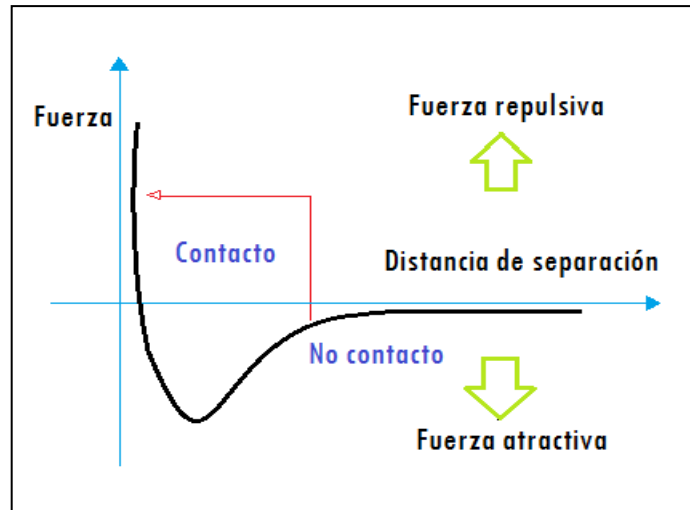


Figura 3.7. La fuerza en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra.

### 3.3.1.2. Equipo de microscopía de fuerza atómica empleado

El análisis morfológico por medio de la técnica de AFM para los recubrimientos aquí producidos, fue realizado en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales. El equipo que se empleó, fue un Multitarea Auto Probe CP, fabricado por Park Scientific Instrument, constituido por dos escáneres piezoeléctricos de PZT, por un sistema de detección de posición, el cual es asistido por un laser rojo (632 nm) y fotodetectores de 2 y 4 campos, figura 3.8. El estudio se realizó en áreas de un

1  $\mu\text{m}^2$ , con un tiempo de barrido de 1 segundo por micra, y la punta empleada fue una microlever de Nitruro de Silicio.



Figura 3.8. Equipo de microscopía de fuerza atómica Multitarea Auto Probe CP (Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales).

### **3.4. MEDICIÓN DE ESPESORES**

#### **3.4.1. Perfilometría**

La perfilometría es una técnica de caracterización de superficie, que se emplea para medir espesores. Éste ensayo consiste en registrar el movimiento bidimensional de un cantiléver que se desplaza muy lentamente sobre la superficie de una muestra. La precisión de cada medida registrada en este tipo de ensayos puede ser del orden de los Å, lo que permite evaluar las superficies más relevantes y las características topográficas de las muestras, incluyendo medidas de rugosidad.

#### 3.4.1.1. Equipo de profilometría empleado

En este trabajo de grado, la medición de los espesores y las tasas de desgaste de los recubrimientos elaborados, se efectuó en el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales de la Universidad del Valle, para éste procedimiento se empleó un profilómetro Ambios Technology XP2, que cuenta con una resolución de 10 Å hasta 100  $\mu\text{m}$ , figura 3.9.



Figura 3.9. Equipo de profilometría Ambios Technology XP2 (Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - Universidad del Valle).

El estudio de los espesores se realizó con la ayuda de pequeños escalones producidos intencionalmente con barras de silicio. En cuanto a las condiciones ambientales, se tiene que la temperatura era de 19.5 °C y la humedad 45 %.

## **3.5. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA**

### **3.5.1. Ensayo pin on disk**

Para la obtención del coeficiente de fricción cinético y el coeficiente de desgaste se emplean mecanismos de caracterización basados en la aplicación de una carga normal sobre una superficie en movimiento, con el fin de desgastar la superficie del sustrato, midiendo así, la fuerza tangencial de fricción. La técnica de pin on disk es el método más empleado para determinar estas propiedades tribológicas a temperatura ambiente.

#### **3.5.1.1 Principio de funcionamiento del ensayo pin on disk**

En el método de pin on disk, una billa o bola de 5 a 10 mm de diámetro se mantiene fija en la parte inferior de un eje sometida a cargas de 1 a 10 N, mientras que la muestra gira respecto a un eje paralelo que sostiene la bola, obteniéndose así, una huella de la trayectoria.

En estos equipos de caracterización un sensor de fuerza es el que permite determinar la fuerza de fricción y puesto que la normal es conocida, se puede determinar el coeficiente de fricción  $\mu_k$  [8]. Para determinar el coeficiente de desgaste se suele recurrir a un perfilómetro, el cual mide la profundidad de las huellas y el área promedio de las mismas.

### 3.5.1.2. Equipo de pin on disk o tribómetro empleado

La caracterización tribológica de los recubrimientos duros producidos en éste trabajo, se realizó en el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales de la Universidad del Valle.

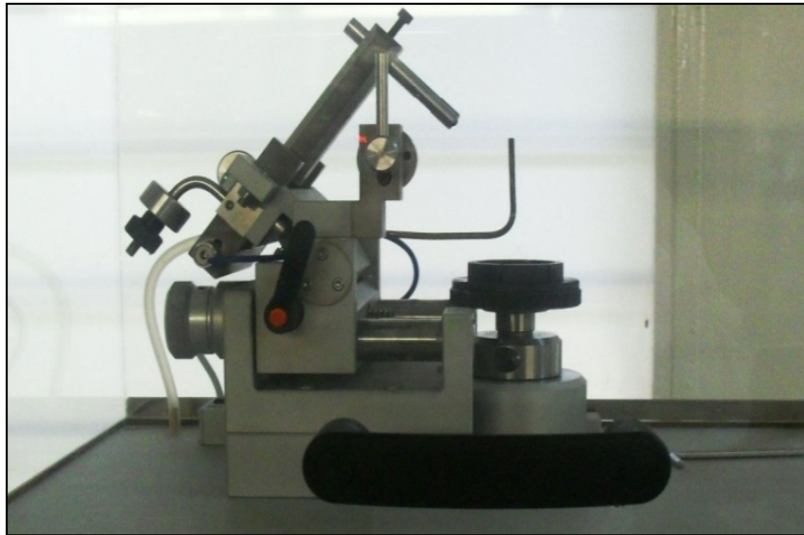


Figura 3.10. Equipo de pin on disk Csem (Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - Universidad del Valle).

Aquí se empleó un tribómetro Csem, que tiene una velocidad de rotación máxima de 500 rpm, figura 3.10. El estudio se realizó con una contraprobeta de alúmina de 6 mm de diámetro a 1N de carga, la distancia recorrida fue de 150 m y la velocidad de giro fue de 10 cm/s. En cuanto a las condiciones ambientales, se tiene que la temperatura era de 17.5 °C y la humedad 44 %.

### 3.6. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

#### 3.6.1. Nanoindentación dinámica

El ensayo de indentación a una escala nanométrica es una técnica ampliamente usada para medir propiedades mecánicas tales como: la dureza y el módulo de Young. Ésta técnica tiene gran aceptación ya que puede medir una gran variedad de propiedades mecánicas sin remover el recubrimiento de un sustrato y puede realizar ensayos en diferentes puntos de su superficie [3].

##### 3.6.1.1. Principio de funcionamiento de la nanoindentación dinámica

El método de Oliver y Pharr es el método más empleado y confiable para el estudio y medición de las propiedades mecánicas de las películas delgadas mediante nanoindentación.

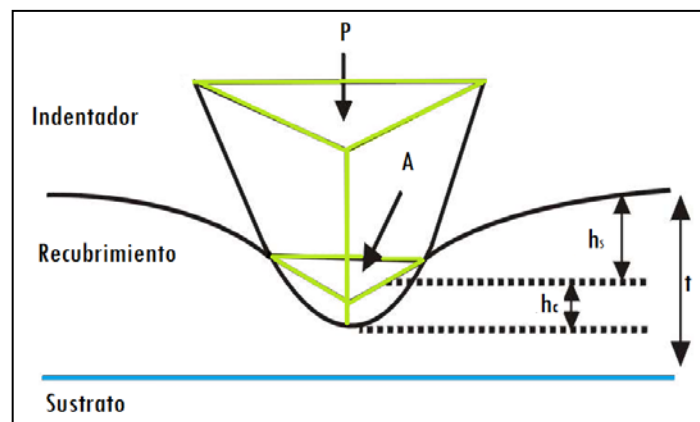


Figura 3.11. Proceso físico involucrado en la indentación de un recubrimiento sobre un sustrato.

En éste método, un indentador tipo Berkovich de diamante penetra en la película y luego es retirado mientras se mide la carga y el desplazamiento del indentador simultáneamente. Éste indentador de diamante se emplea porque con un indentador agudo se logra mejor resolución en áreas de contacto muy pequeñas y porque con éste se logra una mejor uniformidad en el área de contacto. Lo cual no se da con indentador plano, debido a la rugosidad de la superficie [3].

En la figura 3.11, se ilustra un ensayo típico de nanoindentación, de éste se puede decir que es diferente a los ensayos convencionales de compresión debido a la deformación tanto plástica como elástica al comienzo del ensayo, además, el área cambia continuamente durante la indentación, como también existe una pequeña recuperación elástica de la película.

#### **3.6.1.2. Equipo de nanoindentación dinámica empleado**

La medición de la dureza y del módulo de elasticidad para los recubrimientos compuestos realizados, se elaboró en el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales de la Universidad del Valle, para tal procedimiento se empleó un nanoindentador de la serie Nanovea, el cual trabaja con un indentador tipo Berkovich y se realizaron un promedio de 20 indentaciones por recubrimiento, figura 3.12.



Figura 3.13. Equipo de nanoindentación dinámica Nanovea (Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - Universidad del Valle).



## REFERENCIAS

[1] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. Manizales 2003.

[2] A. Urrutia. "Fabricación y Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (Vn) Crecidas por Magnetron Sputtering Rf para su Aplicación como Recubrimientos Duros ". Trabajo de grado programa de ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007.

[3] C.Rincón, "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral, Universidad del Valle, 2003.

[4] R. Perez. "Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la Identificación de Materiales Pictóricos". Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.

[5] M.Reinoso. "Deposito y caracterización de Películas de Carbono Amorfo con Incorporación de Silicio". Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2004.

[6] M.Grágeda, S.Montesinos. "Aplicaciones de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y análisis de Fractura de una Aleación de Cu - 10 Al". Universidad de Chile.

[7] B. Segura. "Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas". Tesis de maestría. Universidad Nacional de

Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. Manizales 2003.

[8] A.Talledo. "Tecnología de Alto Vacío". Asamblea Nacional de Rectores, Lima, 2004.

## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS**

#### **4.1. INTRODUCCIÓN**

El porcentaje de nitrógeno alojado en las diferentes capas del recubrimiento de TiCN y la potencia de ignición para el plasma, con las cuales estos son crecidos; son parámetros fundamentales en la elaboración y producción de recubrimientos compuestos nanoestructurados, depositados mediante la técnica de pulverización catódica asistida con magnetrón .

El aumento o disminución de estos parámetros afecta a la mayoría de las propiedades del recubrimiento. Por tal motivo, éste estudio se basa en el efecto que tiene la variación del flujo de nitrógeno y la potencia de ignición para el plasma, en la estructura de los recubrimientos compuestos de TiCN, como también en sus propiedades tribológicas y mecánicas.

En dicho sentido, en éste capítulo, se presentan los resultados y análisis de la composición química y estructural de los recubrimientos de TiCN producidos con un blanco binario de titanio/grafito; al igual que los resultados y análisis de su morfología; y los de sus propiedades tribológicas y mecánicas. Destacando que para éste análisis, se emplearon técnicas como la difracción de rayos X, la espectroscopía Raman y la espectroscopía de energía dispersiva (EDS), para el análisis estructural; la microscopía de fuerza atómica, para el análisis morfológico; la profilometría y la tribometría, para el estudio de las propiedades tribológicas; y la nanoindentación dinámica para la dureza y el módulo de elasticidad.

## 4.2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

### 4.2.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Por medio de la Difracción de rayos X, se identificaron las diferentes fases de TiCN presentes en los recubrimientos compuestos elaborados. En el análisis se observó que la orientación más intensa se produjo para los planos (200) en el ángulo  $2\theta = 42.580^\circ$  seguida por la orientación (111) en el ángulo  $2\theta = 36.655^\circ$ , tal y como lo reporta la literatura [1, 2, 3]. En la figura 4.1, se muestra un difractograma para una muestra de TiCN crecida con 1.5 sccm de  $N_2$  y una potencia de ignición para el plasma de 80 W.

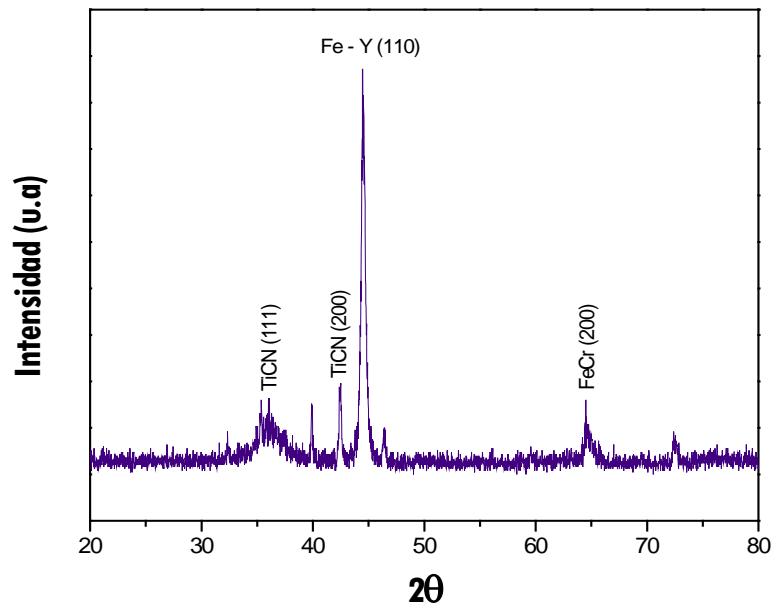


Figura 4.1. Espectro XRD de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de  $N_2$  y una potencia de 80 W.

El hecho de que la orientación preferencial sea la (200) y no la (111) se puede explicar a partir de las investigaciones realizadas por Pelleg junto a sus colaboradores, y confirmadas por Oh y Je [4]. Éste modelo se emplea para explicar el cambio de orientación preferencial comúnmente observado con la variación de los espesores de los recubrimientos. Dichos investigadores sugieren que la orientación preferencial es determinada por la competición entre dos parámetros termodinámicos, la energía libre de superficie y la energía de deformación. Ellos sostienen que a pequeños espesores, la película muestra una orientación preferencial correspondiente a aquel con la más baja energía de superficie. Presentándose una orientación preferencial en la dirección (200), que es la que menor energía de superficie posee de las orientaciones encontradas. Su argumento se basa en la cantidad de enlaces rotos. Al aumentar el espesor de la película, la energía de deformación comenzaría a ser mayor que la energía de superficie, porque la energía de deformación en las películas se incrementa con el espesor, mientras que la energía de superficie no varía con el espesor de la película [3, 4].

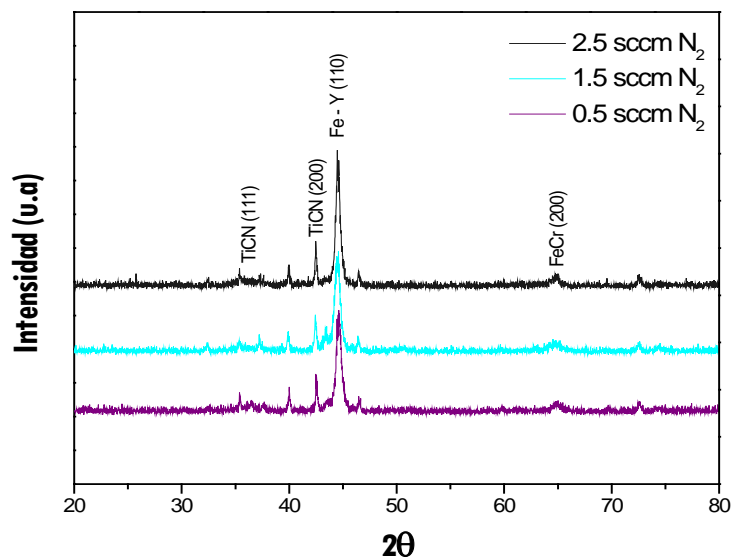


Figura 4.2. Espectros XRD de tres recubrimientos de TiCN crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm de  $N_2$ , una potencia de 50 W y una temperatura de 380 °C.

En la figura 4.2, se puede observar que a pesar de que los flujos de nitrógeno fueron diferentes para algunas muestras, las intensidades de los picos fueron prácticamente las mismas, lo cual indica que el porcentaje de nitrógeno alojado en los recubrimientos no fue muy variante, esto se puede corroborar por medio del análisis de SEM que se estudiará en el ítem 4.2.3.

En contraparte, en la figura 4.3, se muestran dos difractogramas de recubrimientos crecidos con 1.5 sccm de  $N_2$  a diferentes potencias; en estos, se puede observar como a mayor potencia, se presenta un pico ensanchado y con mayor intensidad en la orientación (111) y una leve disminución de intensidad en la orientación (200). El ensanchamiento puede ser provocado por microtensiones en la estructura cristalina del material, provenientes de imperfecciones en la red [3]; mientras que la variación de intensidad de los picos puede ser explicada por el modelo Pelleg, ya que un aumento en la potencia provoca un aumento en el espesor del recubrimiento [4].

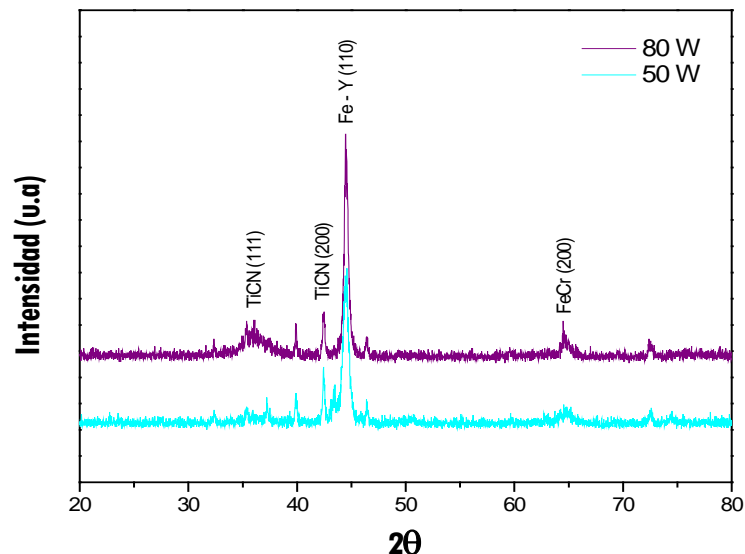


Figura 4.3. Espectros XRD de dos recubrimientos de TiCN crecidos con un flujo de 1.5 sccm de  $N_2$  y potencias de ignición diferentes.

#### 4.2.2. Análisis por espectroscopía Raman

En las figuras 4.4 a 4.6, se presentan los espectros Raman de los recubrimientos compuestos de TiCN en función del flujo de nitrógeno aplicado para su deposición. En estos espectros, se observan los picos característicos G (grafito) y D (disorder), típicos en las vibraciones moleculares de las películas delgadas de a – CN<sub>x</sub>, ubicados entre 1200 cm<sup>-1</sup> y 1700 cm<sup>-1</sup> [5]. Estos picos, con sus respectivas intensidades, área, ancho y posición, fueron analizados después de realizar un ajuste con dos gaussianas por espectro, el cual, es el más empleado para éste análisis.

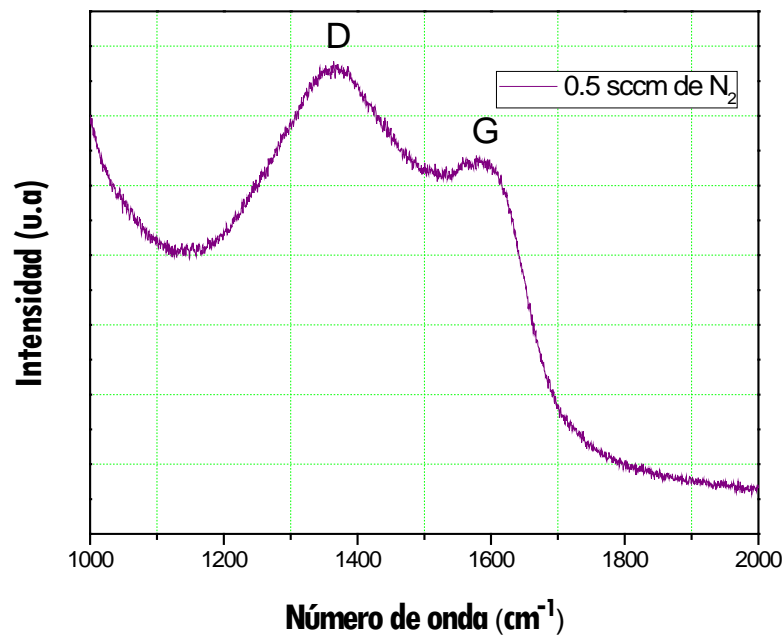


Figura 4.4. Espectro Raman de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.



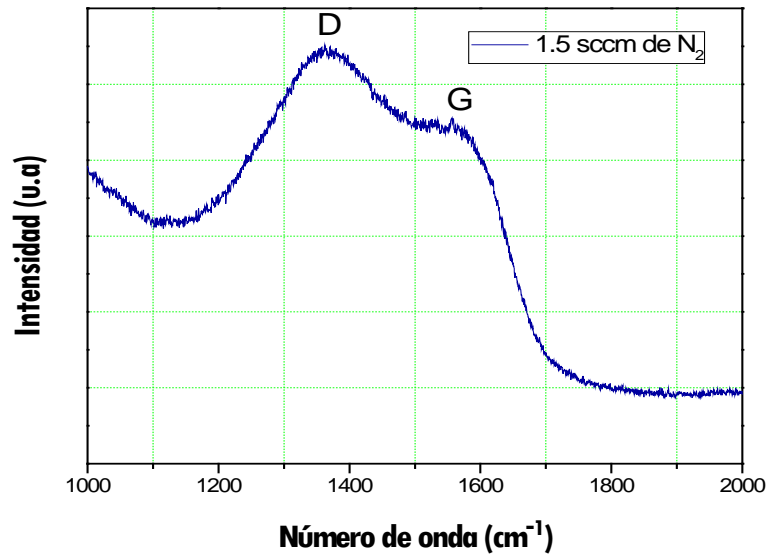


Figura 4.5. Espectro Raman de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.



Figura 4.6. Espectro Raman de un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

Un análisis posterior al ajuste mencionado, demuestra que a medida que incrementa el flujo de nitrógeno, la relación de áreas  $I_D/I_G$  aumenta, tal y como se reporta en la tabla 4,1. Lo cual se puede corroborar con la literatura de capas de  $a - CN_x$ , crecidas mediante técnicas PVD [5].

Tabla 4.1. Relación de intensidades entre los picos D y G de los recubrimientos de TiCN producidos.

FLUJO DE N <sub>2</sub> (sccm)	ANCHO DEL PICO D	ANCHO DEL PICO G	RELACIÓN $I_D/I_G$
0.5	191.65	158.31	0.7024
1.5	203.57	155.05	0.9825
2.5	239.72	141.20	1.0812

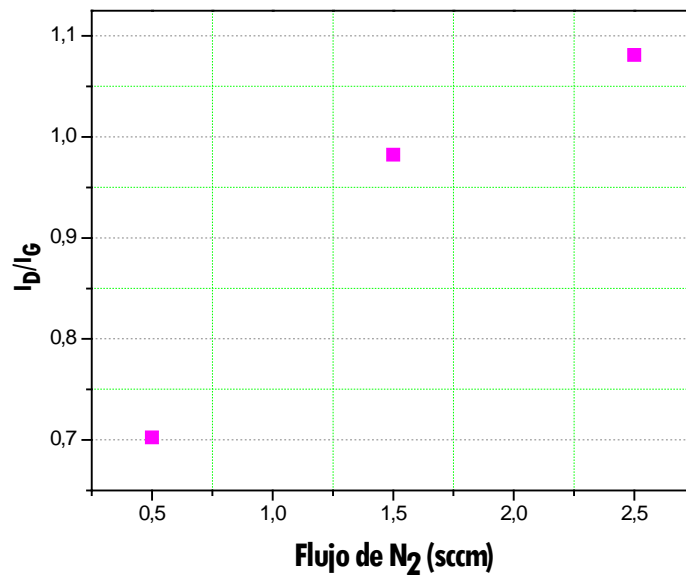


Figura 4.7. Grafica de la relación  $I_D/I_G$  en función del flujo de nitrógeno aplicado.

Por otro lado, un análisis realizado por Ferrari y sus colaboradores sugiere que el comportamiento del pico G, está directamente relacionado con el tamaño o con el número de dominios  $sp^2$  [6, 7], por tanto, se demuestra que un aumento en la concentración de nitrógeno favorece a la formación de enlaces  $sp^3$  y a la disminución de enlaces  $sp^2$  [5]. La figura 4.7, muestra el comportamiento creciente que presenta la relación de intensidades  $I_D/I_G$  con respecto al flujo de nitrógeno aplicado, para la elaboración de los recubrimientos compuestos de TiCN.

#### 4.2.3. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Como se mencionó en el capítulo 3, el análisis de los elementos presentes en los recubrimientos compuestos de TiCN y el porcentaje de cada uno de ellos, se realizó por medio de un SEM, empleando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Gracias a ésta técnica, se comprobó que el porcentaje de nitrógeno en cada uno de los recubrimientos aumentó conforme al flujo establecido, pero con una tasa de cambio relativamente baja, con valores aproximados de 2% de diferencia. En las tablas 4.2 a 4.5, se reporta el valor porcentual de los elementos más relevantes de tres recubrimientos de TiCN crecidos con diferentes flujos de nitrógeno y una potencia de ignición de 50 W y en las figuras 4.8 a 4.11 se muestran sus espectros EDS y micrografías SEM.

Tabla 4.2. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de  $N_2$  y una potencia de 50 W.

ELEMENTO	PORCENTAJE DE PESO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	19,79	36,43
N	17,87	28,21
Ti	28,64	13,22

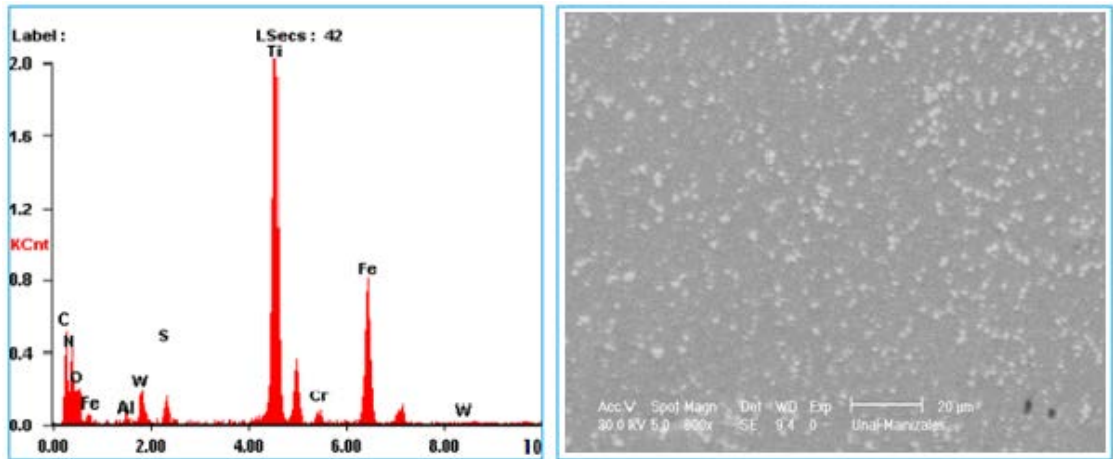


Figura 4.8. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 50 W.

Tabla 4.3. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 50 W.

ELEMENTO	PORCENTAJE DE PESO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	21,95	40,81
N	20,11	32,06
Ti	19,80	09,23

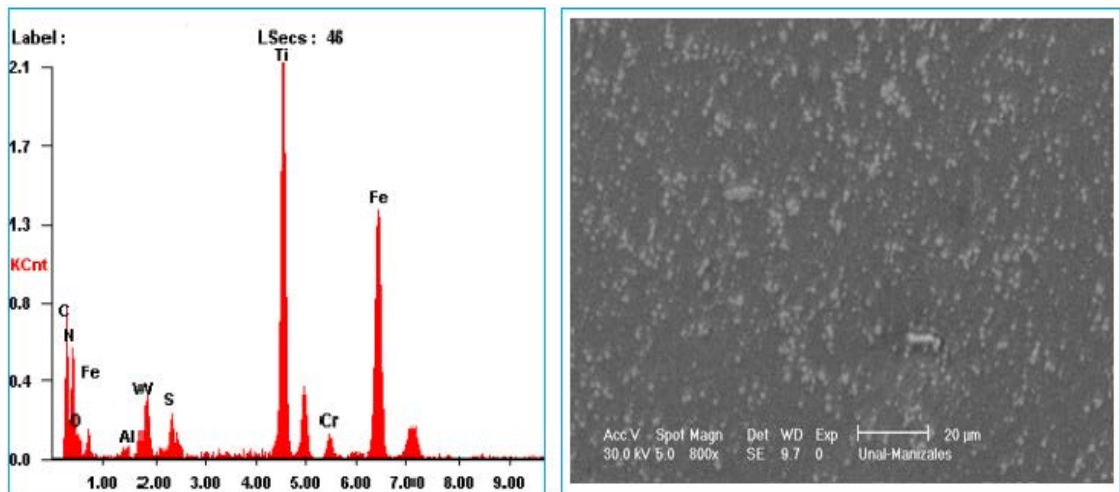


Figura 4.9. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 50 W.

Tabla 4.4. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 50 W.

ELEMENTO	PORCENTAJE DE PESO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	17,95	33,25
N	23,91	37,98
Ti	38,75	18,00

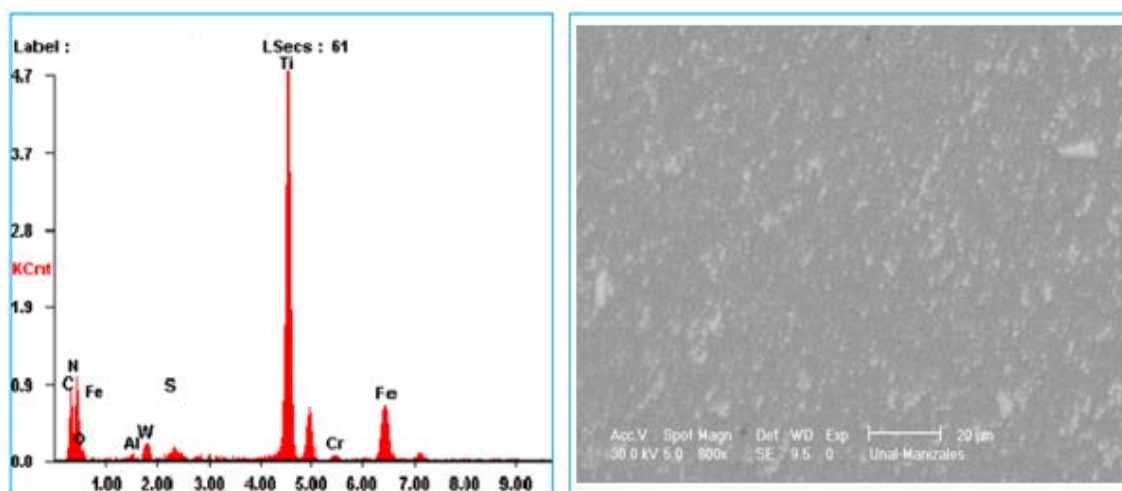


Figura 4.10. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 50 W.

En la figura 4.11, se muestra el espectro EDS y la micrografía SEM de un recubrimientos de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de nitrógeno, pero con una potencia de ignición de 80 W; en la tabla porcentual de dicho espectro, tabla 4.5, se puede apreciar que una potencia de ignición mayor, incrementó el porcentaje de nitrógeno alojado en el recubrimiento. Éste fenómeno puede explicar cómo con una mayor potencia empleada, se pueden generar algunas imperfecciones en la red y hacer variar la orientación del TiCN, tal y como se indicó con los espectros de difracción de rayos X.

Tabla 4.5. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 80 W.

ELEMENTO	PORCENTAJE DE PESO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	18,64	34,21
N	22,55	35,49
Ti	41,88	19,27

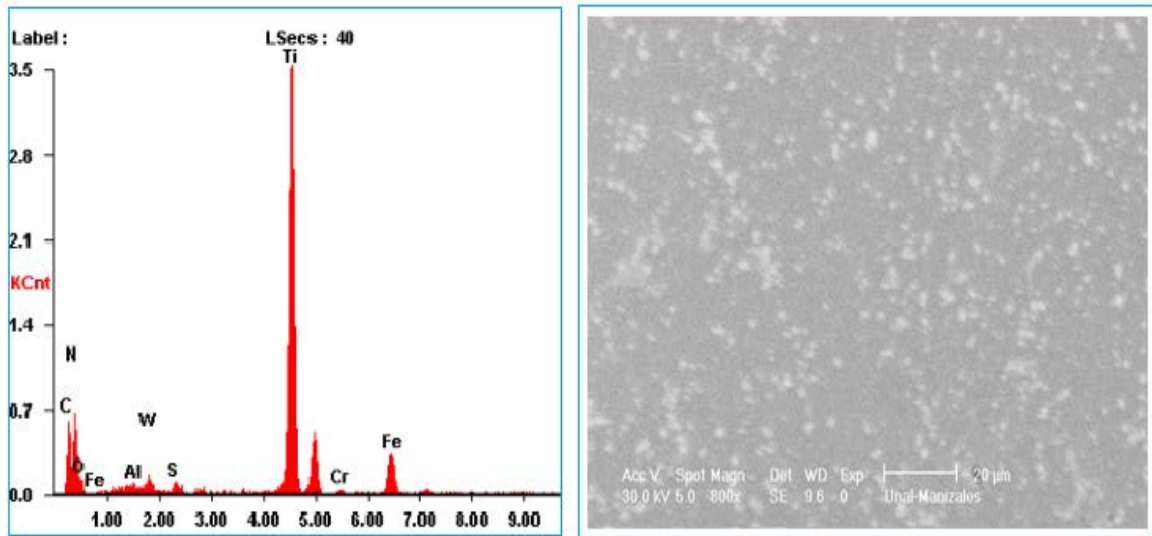


Figura 4.11. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de 80 W.

Adicionalmente, por medio de la EDS se analizó un recubrimiento de carburo de titanio elaborado para la comparación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de de TiCN. El análisis EDS para éste recubrimiento, indicó que la capa de TiC crecida, presentaba cierto porcentaje de nitrógeno, el cual se atribuye a impurezas de la cámara, ya que éste fue crecido en la parte final de este proyecto, tabla 4.6. En la figura 4.12, se ilustra el espectro EDS para el recubrimiento de TiC y su respectiva micrografía SEM.

Tabla 4.6. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento de TiC crecido con una potencia de 80 W.

ELEMENTO	PORCENTAJE DE PESO	PORCENTAJE ATÓMICO
C	20,99	41,33
N	12,87	21,73
Ti	58,31	28,79

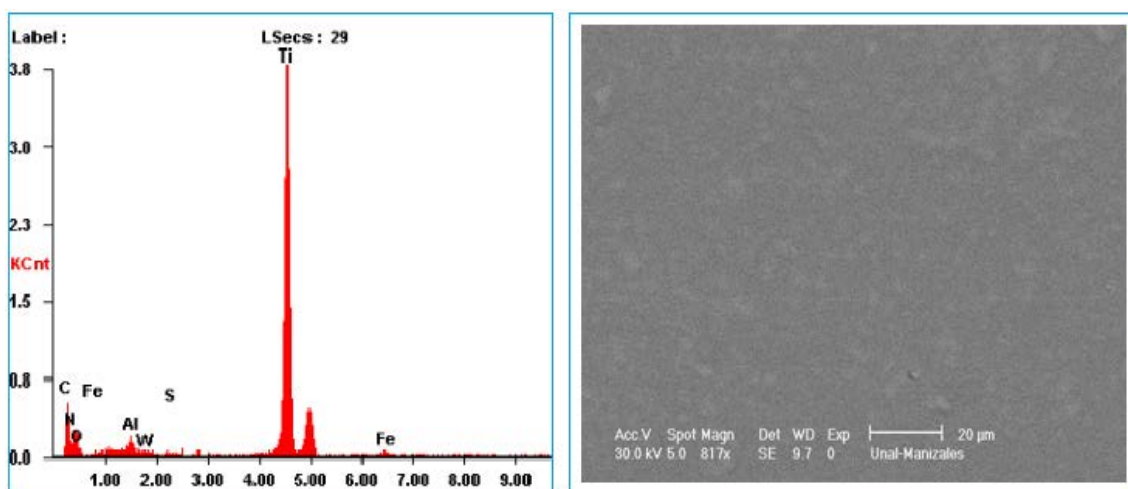


Figura 4.12. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento de TiC crecido con una potencia de 80 W.

### 4.3. ANÁLISIS DE LAS TASAS DE CRECIMIENTO

Para analizar el valor más adecuado de la presión de trabajo, se empleó un perfilómetro, el cual pudo determinar que para una hora de deposición y una presión  $1 \times 10^{-3}$  mbar, el espesor de los recubrimientos crecidos sobre un sustrato de vidrio fue de 200 nm, tal y como lo muestra la figura 4.13. Mientras que para una presión de trabajo de  $1 \times 10^{-2}$  mbar y el mismo tiempo de deposición, se obtuvo un espesor de 700 nm, figura 4.14.

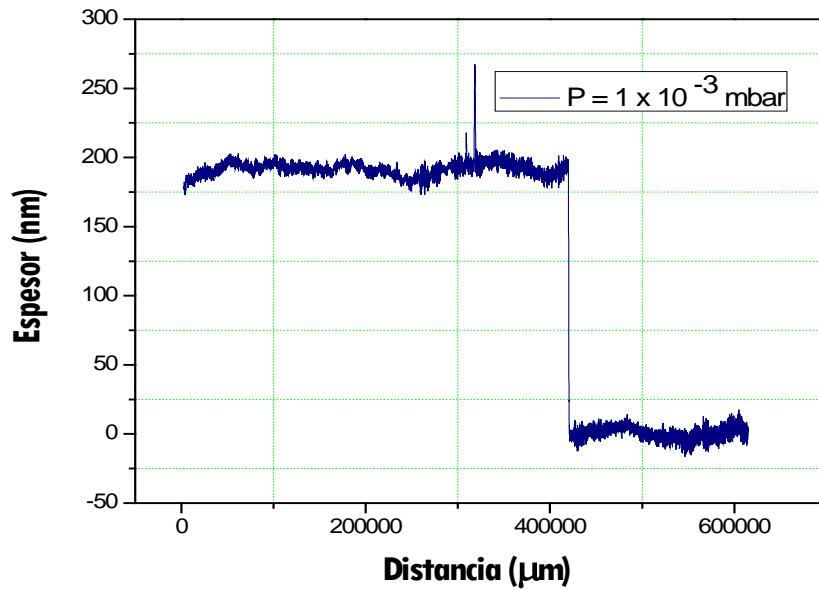


Figura 4.13. Espesor de los recubrimientos de TiCN crecidos a una presión de  $1 \times 10^{-3}$  mbar.

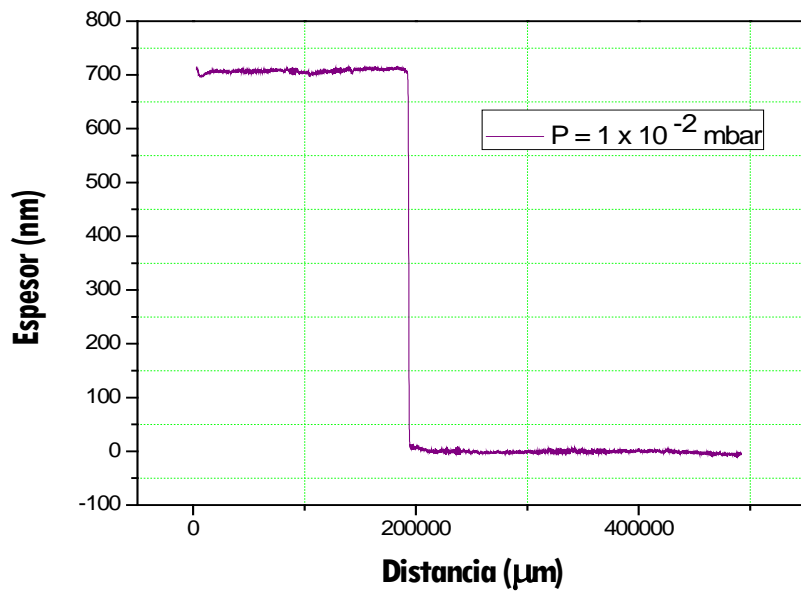


Figura 4.14. Espesor de los recubrimientos de TiCN crecidos a una presión de  $1 \times 10^{-2}$  mbar.



Éste análisis de presión de trabajo realizado sobre los sustratos de vidrio, garantizó que una presión de  $1 \times 10^{-2}$  mbar era la más apropiada, estableciendo que no se podrían obtener recubrimientos de TiCN con espesores por debajo de los 700 nm, si el tiempo de deposición era de 2 horas.

#### 4.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO

##### 4.4.1. Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM)

Por medio del microscopio de fuerza atómica se obtuvieron y analizaron datos como el tamaño de grano y la rugosidad (rms) para los diferentes recubrimientos compuestos producidos. Éste análisis también se realizó para el recubrimiento base de TiC. En las figuras 4.15 a 4.17 se muestran las diferentes imágenes 3D de los recubrimientos compuestos de TiCN.

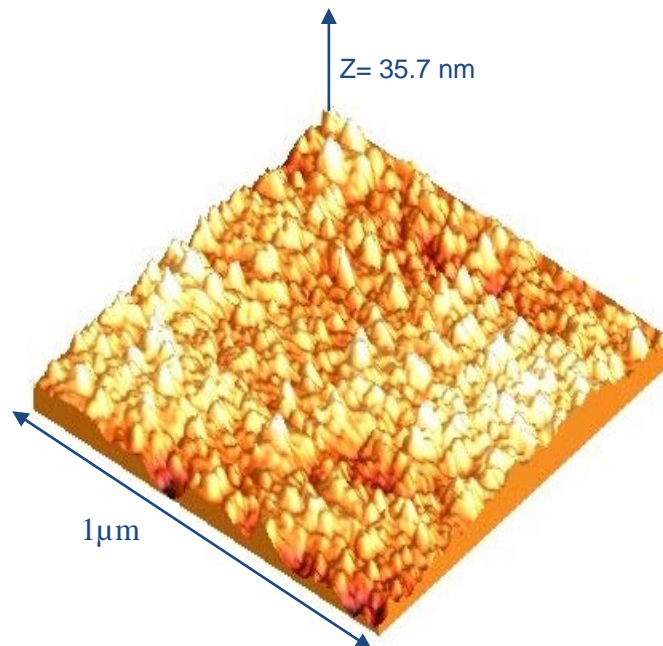


Figura 4.15. Imagen 3D de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

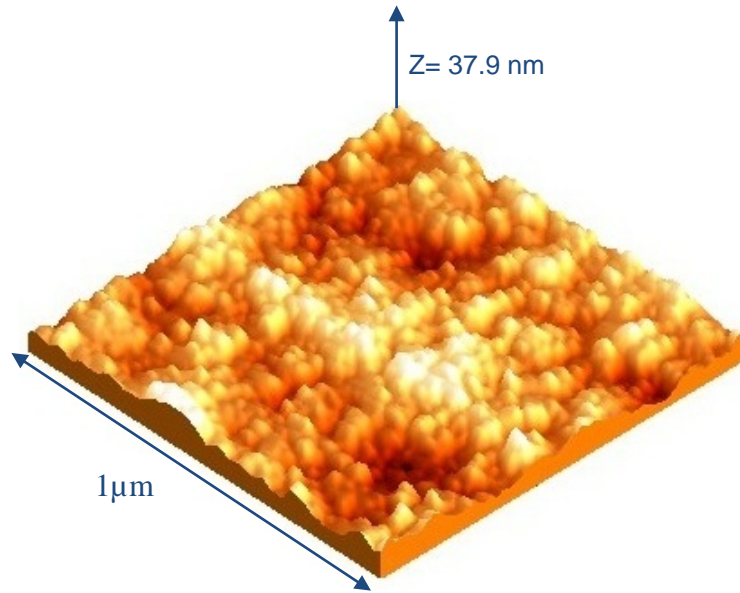


Figura 4.16. Imagen 3D de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

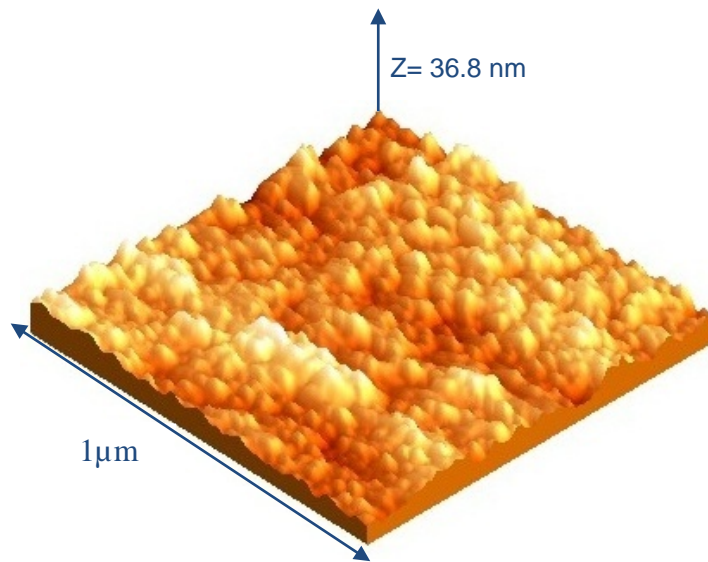


Figura 4.17. Imagen 3D de un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

Como se mencionó en el capítulo 2, el crecimiento de recubrimientos duros en forma de película delgada por medio de procesos de deposición física en fase vapor, es de forma columnar, por lo cual, puede interpretarse al conjunto de óvalos visibles en la superficie, como el remate de granos columnares, cuyo

diámetro es característico de la morfología. En la tabla 4.7, se reportan los datos promedio de de las diferentes imágenes tomadas con el AFM. Para éste análisis, fue necesario emplear programas especializados de estudio como WSxM para medir la rugosidad raíz cuadrática media y AnaCe para medir el tamaño de grano.

Tabla 4.7. Datos promedio de las imágenes 3D en función el flujo de nitrógeno.

FLUJO DE NITROGENO (sccm)	TAMAÑO DE GRANO (nm)	RUGOSIDAD (nm)
0.5	63.06	6.37
1.5	60.37	5.45
2.5	54.53	5.12

En la tabla 4.7, se observa el comportamiento decreciente que presenta el tamaño de grano en función del flujo de nitrógeno aplicado. Éste fenómeno se presenta porque al introducir más nitrógeno en la cámara, aumenta el número de partículas presentes y el número de colisiones se hace mayor, provocando así una disminución en el camino libre medio de las partículas y una disminución del momento. Al disminuir el momentum, la energía de las partículas disminuye y por tanto éstas golpean al recubrimiento en producción con menor energía, produciendo menos daño y menos aglomeraciones en la superficie [8].

En la figura 4.18, se muestra una imagen 3D para un área  $1\mu\text{m}^2$ , del recubrimiento base de TiC; un análisis igual al realizado para los recubrimientos de compuestos de TiCN, permitió determinar su tamaño de grano y su rugosidad (rms), lo cual ésta reportado en la tabla 4.8.

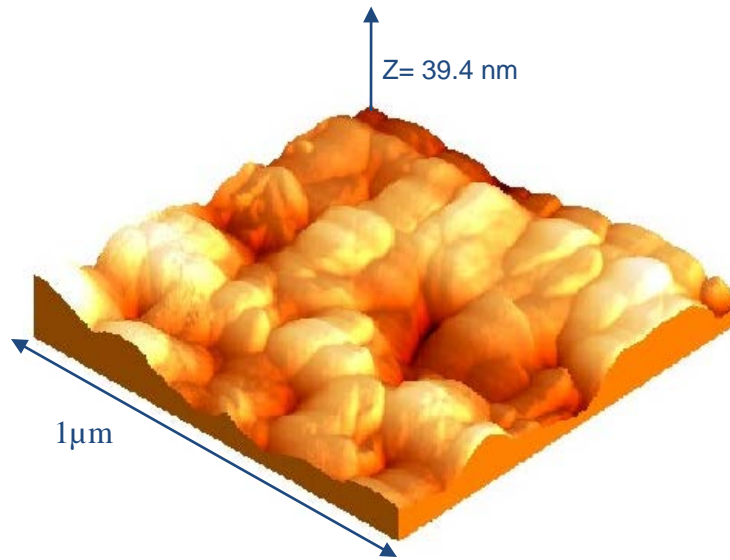


Figura 4.18. Imagen 3D de un recubrimiento de TiC crecido con una potencia de ignición para el plasma de 80 W.

Tabla 4.8. Datos promedio de la imagen 3D del recubrimiento de TIC.

RECUBRIMIENTO	TAMAÑO DE GRANO (nm)	RUGOSIDAD (nm)
TiC	80.90	6.43

Como se puede apreciar en esta tabla, éste recubrimiento presenta un tamaño de grano y una rugosidad considerablemente mayor, en comparación a los de TiCN, lo cual se ve reflejado en un alto módulo de elasticidad [9]. Éste alto valor del módulo de elasticidad, será demostrado en la prueba de nanoindentación dinámica.

## 4.5. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

### 4.5.1. Análisis por el ensayo pin on disk

Gracias al ensayo pin on disk, se pudo determinar la incidencia que tiene el flujo de nitrógeno y la potencia de ignición del plasma en el coeficiente de fricción y en el coeficiente de desgaste. Para ello, como se describió en el capítulo 3, se empleó un tribómetro Csem, con una contraprobeta de alúmina de 6 mm de diámetro a 1N de carga.

#### 4.5.1.1. Análisis del coeficiente de fricción

En las figuras 4.19 a 4.21, se muestran las graficas que describen el comportamiento del coeficiente de fricción dinámico o coeficiente de rozamiento, de los diferentes recubrimientos producidos en función de la distancia recorrida.

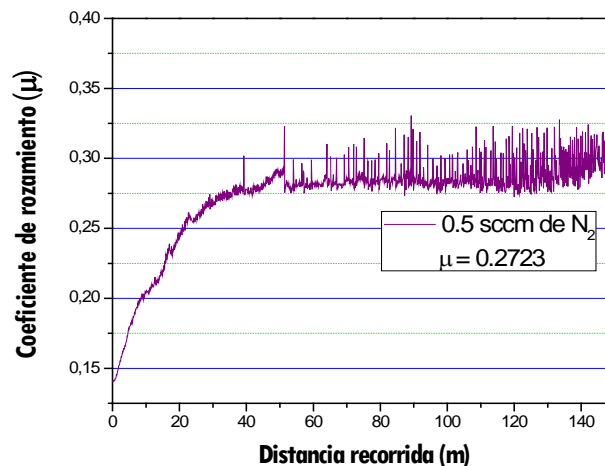


Figura 4.19. Grafica del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de  $N_2$  y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

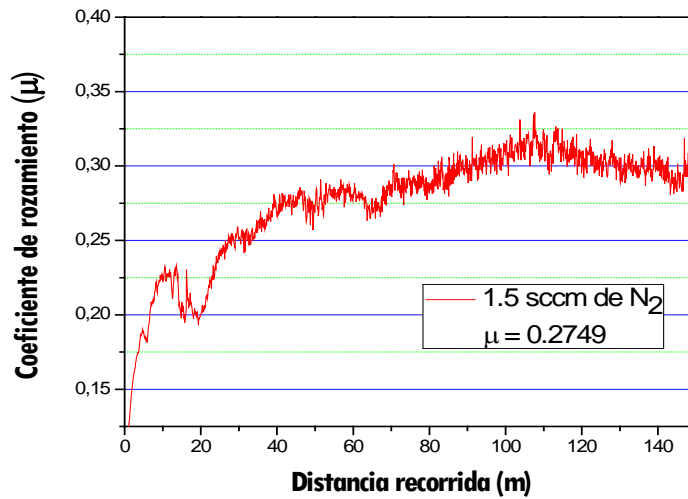


Figura 4.20. Grafica del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de  $N_2$  y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

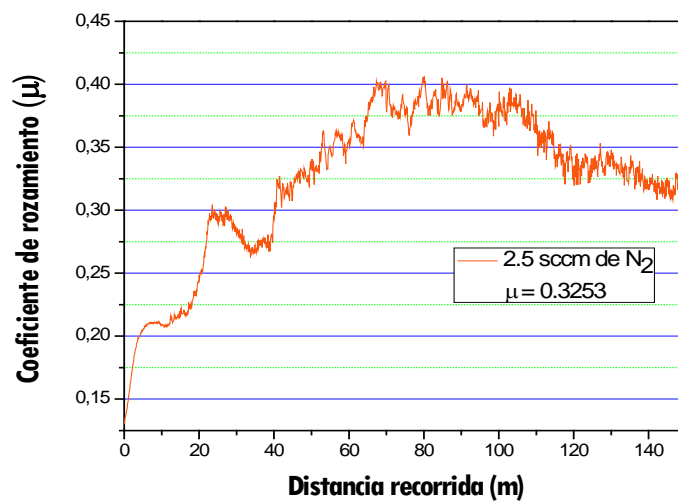


Figura 4.21. Grafica del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de  $N_2$  y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

En las graficas anteriores, se observa que todas las muestras producen una conjugación de las diferentes etapas por las que atraviesa un ensayo tribológico, previamente tratadas en el capítulo 1. En la primera etapa de acoplamiento del par tribológico o de régimen transitorio, 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. Éste tipo de contaminantes podría ser detectado a partir de análisis químicos superficiales, pero sería objeto de otros estudios. En la segunda etapa del ensayo o régimen estacionario, las medidas del coeficiente se estabilizan e inician una etapa de deslizamiento en estado estable, en ésta etapa, el número de partículas que entran y salen del surco de desgaste permanece constante generando nuevas asperezas que simultáneamente son desgastadas, el coeficiente por adherencia también contribuye, allí se genera el mayor desgaste de la película [10].

El valor medio de la fricción medida durante este periodo se considera como el coeficiente de rozamiento del par ensayado. En la tabla 4.9, se muestran los diferentes valores que adquirieron las muestras o los recubrimientos en función del flujo de nitrógeno aplicado; allí, se puede observar como aumentó el coeficiente de fricción a medida que el flujo de  $N_2$  se hacía mayor.

Tabla 4.9. Valor medio de fricción de los recubrimientos en función del flujo de nitrógeno.

FLUJO DE NITROGENO (sccm)	VALOR MEDIO DE FRICCIÓN ( $\mu$ )
0.5	0.2723
1.5	0.2729
2.5	0.3253

Los valores del coeficiente de fricción de los recubrimientos de TiCN y la curvas características de los mismos, demuestran que el comportamiento tribológico es comparable con los reportados en trabajos previos [11]; destacando que los mejores comportamientos se presentaron para los recubrimientos crecidos con flujos de 0.5 sccm de N<sub>2</sub>. En la figura 4.22, se puede apreciar como el coeficiente de fricción aumenta en función del flujo aplicado.

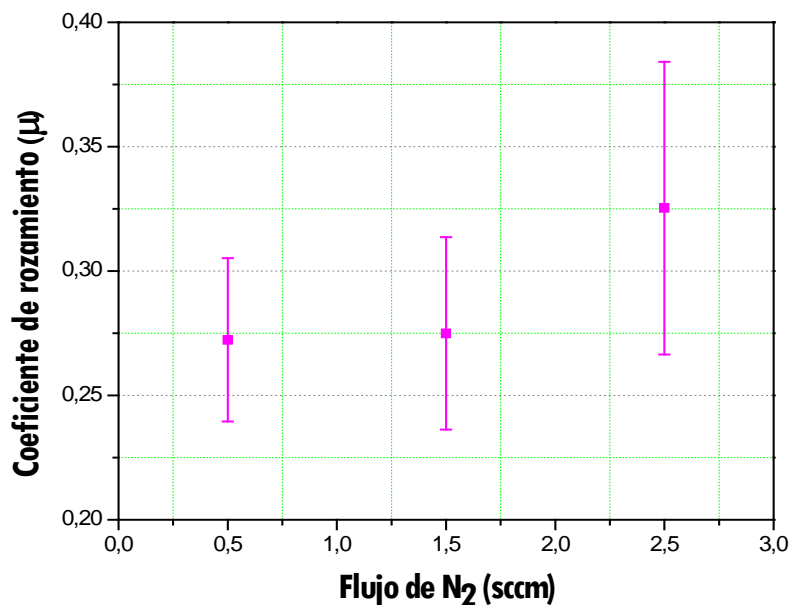


Figura 4.22. Grafica del coeficiente de rozamiento en función del flujo de nitrógeno aplicado.



#### 4.5.1.2. Análisis del coeficiente de desgaste

Para el análisis del coeficiente de desgaste, se debe tener en cuenta que la clase de desgaste, que sucede principalmente en este tipo de ensayos, es el adhesivo, en donde el material de alguno de los componentes del par tribológico es transferido al otro, en este caso, del recubrimiento a la bola. El material que se desprende, genera pérdida de masa y forma una partícula libre que puede tener dos tipos de comportamiento: (1) sale del recorrido y no interfiere en el ensayo o (2) queda atrapada en el surco y empieza a actuar como tercer cuerpo, convirtiéndose en una partícula abrasiva la cual podrá acelerar el desgaste del sistema [10].

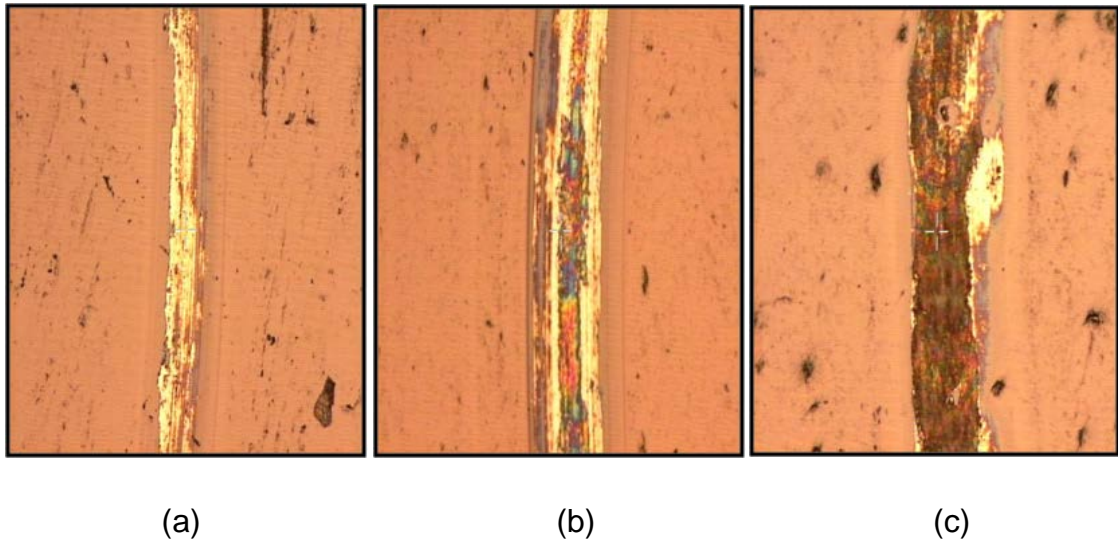


Figura 4.23. Micrografías a 100X de aumento de las huellas de desgaste producidas por el ensayo pin on disk, para recubrimientos de TiCN crecidos con una potencia de 50 W y un flujo de: (a) 0.5, (b) 1.5 y (c) 2.5 sccm de  $N_2$ .

El valor del coeficiente de desgaste medido en este trabajo, se realizó en conjunto con el perfilometro, ya que por medio de éste, se midió el área y el

volumen de desgaste, producido por la contraprobeta de alúmina en el ensayo pin on disk, figura 4.23. En las figuras 4.24 a 4.26, se muestran las graficas más representativas de profundidad de desgaste en función del flujo de nitrógeno aplicado para la deposición de los recubrimientos.

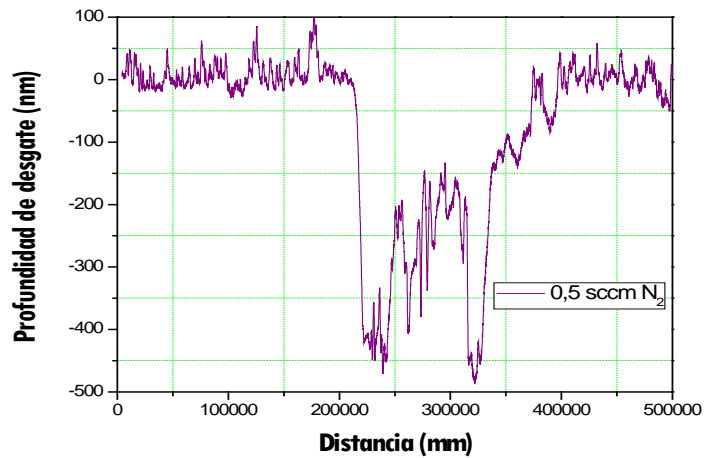


Figura 4.24. Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición de 50 W.

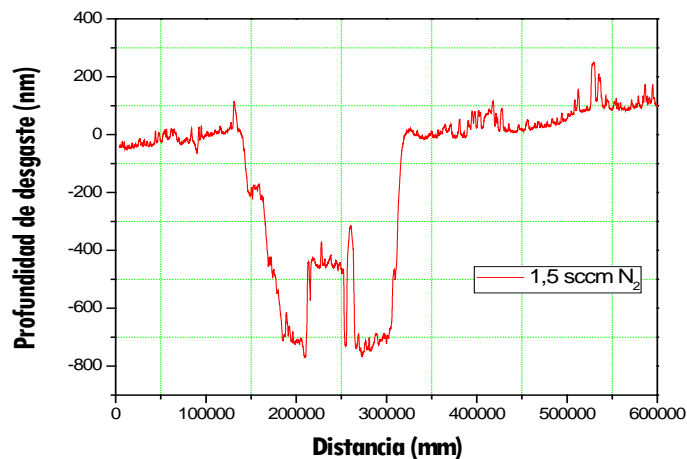


Figura 4.25. Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición de 50 W.

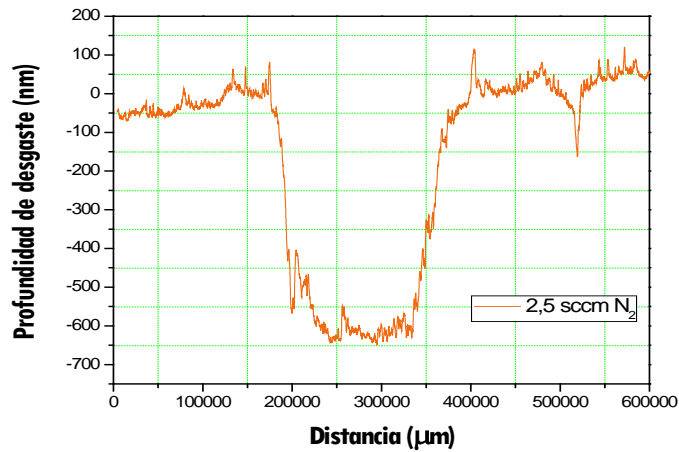


Figura 4.26. Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición de 50 W.

Para obtener el valor medio del coeficiente de desgaste, se realizaron cuatro graficas diferentes de profundidad de desgaste para cada recubrimiento de TiCN producido y se promedió el valor del área de desgaste para cada uno de ellos; posteriormente se aplicó la ecuación (1.4) y se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 4.10. En la figura 4.27, se muestra el comportamiento del coeficiente de desgaste en función del flujo aplicado.

Tabla 4.10. Valor medio del coeficiente de desgaste en función del flujo de nitrógeno.

FLUJO DE NITROGENO (sccm)	VALOR MEDIO DEL COEFICIENTE DE DESGASTE (m <sup>3</sup> /Nm)
0.5	3.34 x 10 <sup>-12</sup>
1.5	7.31 x 10 <sup>-12</sup>
2.5	7.50 x 10 <sup>-12</sup>

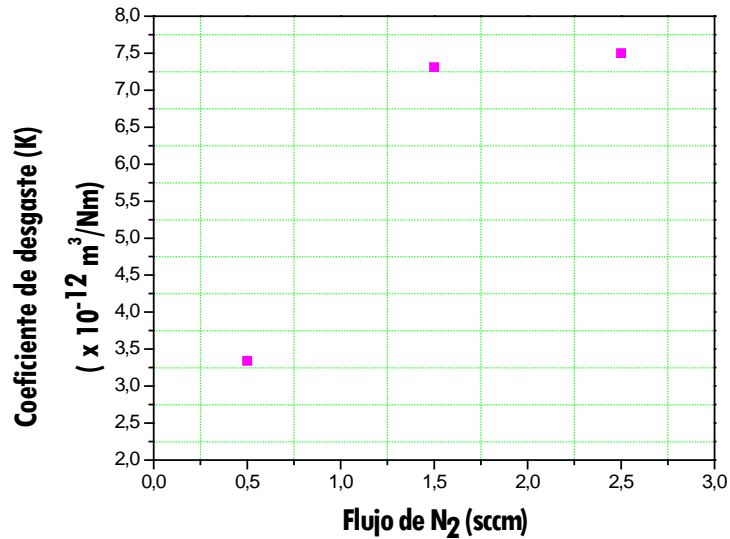


Figura 4.27. Comportamiento del coeficiente de desgaste en función del flujo de nitrógeno aplicado.

Como se puede apreciar, al igual que lo sucedido con el coeficiente de fricción, al aumentar el flujo de nitrógeno aumenta el coeficiente de desgaste; lo cual indica que el mejor comportamiento de los recubrimientos aquí producidos, para cualquier aplicación tribológica se presentó para un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub>. De estos valores, también se puede decir que se obtuvieron valores satisfactorios, similares a los reportados por la literatura para otra clase de recubrimientos duros con énfasis tribológico [11].

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

## 4.6. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

### 4.6.1. Análisis por nanoindentación dinámica

La nanoindentación dinámica, permitió hacer un amplio análisis de las durezas y de los módulos de elasticidad de los recubrimientos compuestos de TiCN aquí producidos. Para dicho análisis, se trabajó con un indentador de punta de diamante tipo Berkovich, a diferentes profundidades de penetración, siempre procurando no superar el 10% del espesor de la muestra. En la figura 4.28, se muestran las curvas de carga y descarga de cuatro muestras diferentes de TiCN y una de TiC, penetradas con una carga de 4.98 mN. A partir de éstas, se realizó el estudio de dureza y módulo de elasticidad, en función del flujo de nitrógeno y de la potencia de ignición para el plasma; igualmente, se comparó el desempeño mecánico que presentaron los recubrimientos de TiCN con el de TiC.

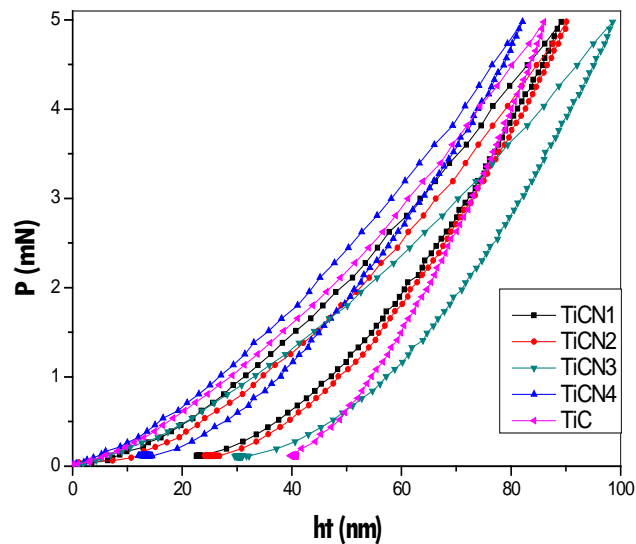


Figura 4.28. Curvas de carga y descarga de cinco recubrimientos diferentes.

En las figuras 4.29 y 4.30, se muestra la dispersión de durezas y del módulo de elasticidad en función de la profundidad de penetración del indentador, para recubrimientos crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm de nitrógeno y una potencia de ignición para el plasma de 50 W.

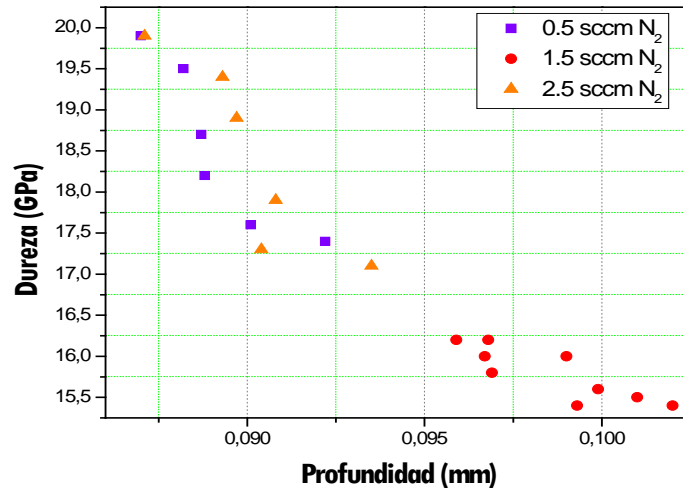


Figura 4.29. Dispersión de durezas para recubrimientos crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm y una potencia de ignición de 50 W.

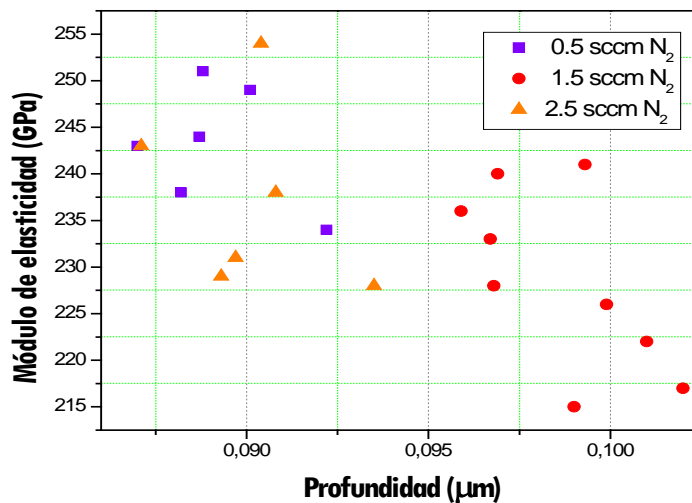


Figura 4.30. Dispersión de módulos de elasticidad para recubrimientos crecidos con flujos de 0.5, 1.5 y 2.5 sccm y una potencia de ignición de 50 W.

Tabla 4.11. Valor medio de la dureza y del módulo de elasticidad en función del flujo de nitrógeno aplicado para la deposición de recubrimientos compuestos de TiCN.

FLUJO DE NITRÓGENO (sccm)	DUREZA (GPa)	MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPa)
0.5	18.55	243.16
1.5	15.78	228.66
2.5	18.41	237.16

#### 4.6.1.1. Análisis de dureza

En las figura 4.31, se muestra el comportamiento que presentaron las propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiCN.

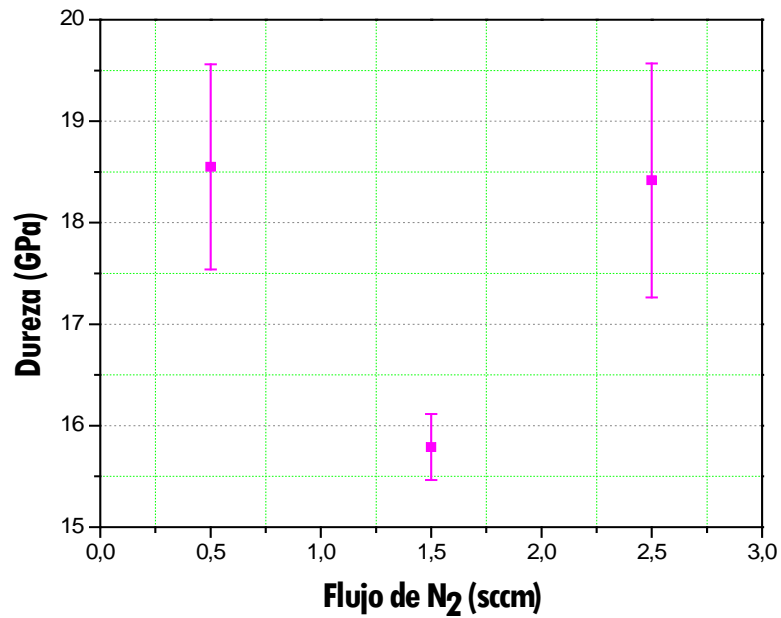


Figura 4.31. Grafica de la dureza en función del flujo de nitrógeno aplicado en la elaboración de los recubrimientos de TiCN.

En ella, se puede apreciar que dicho comportamiento no fue decreciente con respecto al flujo, tal y como sucedió con las propiedades tribológicas; aquí, se observa un comportamiento de carácter oscilatorio, inicialmente con una dureza de 18.55 GPa, luego con un descenso a 15.78 GPa y finalmente con un repunte 18.41 GPa. De lo cual se puede decir, que a una potencia de 50 W los mejores recubrimientos producidos en éste trabajo, para aplicaciones mecánicas son los crecidos a 0.5 sccm de N<sub>2</sub>, el cual incrementa en casi en un 85 % la dureza del acero AISI M2.

Por otro lado, en la tabla 4.12 y en la figura 4.32, se muestra el comportamiento mecánico que presentaron dos recubrimientos compuestos crecidos con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> a diferentes potencias de ignición, en éstas, se puede ver como una potencia de 80 W alcanzó un valor superior a los 24 GPa, lo cual incrementó la dureza del acero AISI M2 en un 140 %.

Tabla 4.12. Valor medio de la dureza y del módulo de elasticidad en función del la potencia de ignición aplicada para la deposición de recubrimientos compuestos de TiCN.

FLUJO DE N <sub>2</sub> (sccm)	POTENCIA (W)	DUREZA (GPa)	MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPa)
1.5	50	15.78	228.66
1.5	80	24.32	250.75



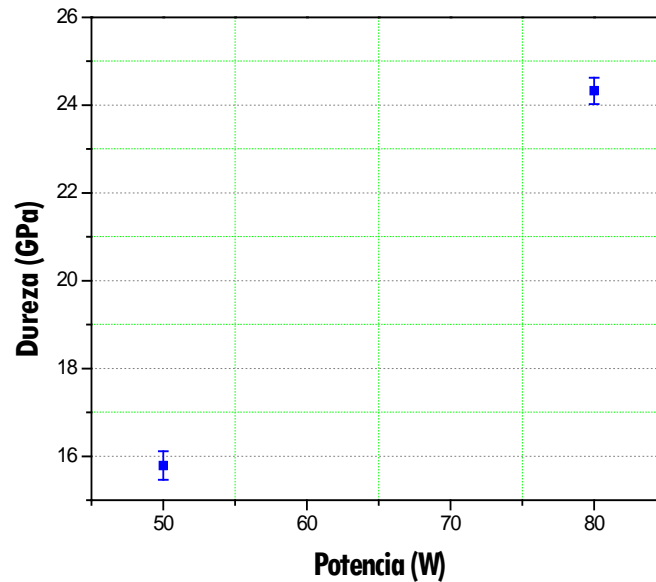


Figura 4.32. Grafica de la dureza en función de la potencia de ignición aplicada en la elaboración de los recubrimientos de TiCN.

Éste análisis indica, que con los datos obtenidos no se puede establecer un comportamiento de la dureza, como sucedió con el análisis tribológico. Se establece entonces, que una baja potencia de ignición para el plasma y un bajo contenido de nitrógeno puede favorecer la dureza; pero al aumentar dicha potencia, esta relación puede cambiar y se pueden presentar resultados más favorables con una inserción de flujo mayor.

#### 4.6.1.2. Análisis del módulo de elasticidad

Un análisis similar al descrito anteriormente, se realizó para el módulo de elasticidad, aquí, al igual que el comportamiento de la dureza, el módulo de elasticidad presentó un comportamiento totalmente oscilatorio en función del contenido de nitrógeno alojado en la capa, figura 4.33.

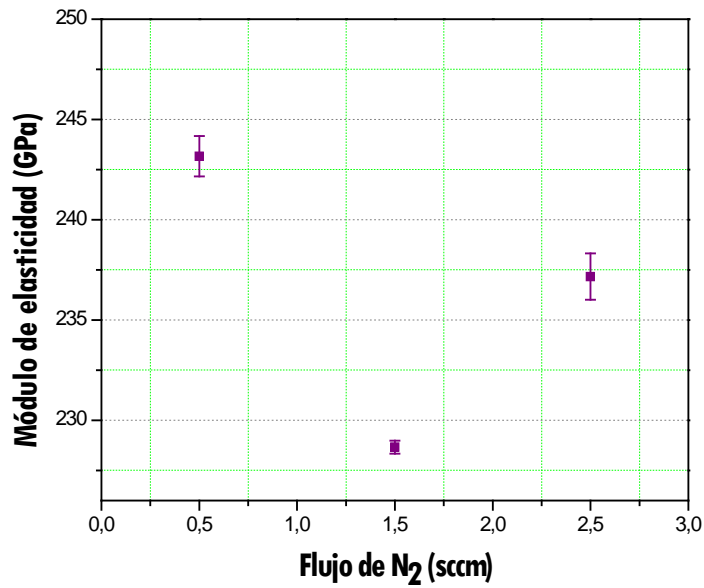


Figura 4.33. Grafica del módulo de elasticidad en función del flujo de nitrógeno aplicado en la elaboración de los recubrimientos de TiCN.

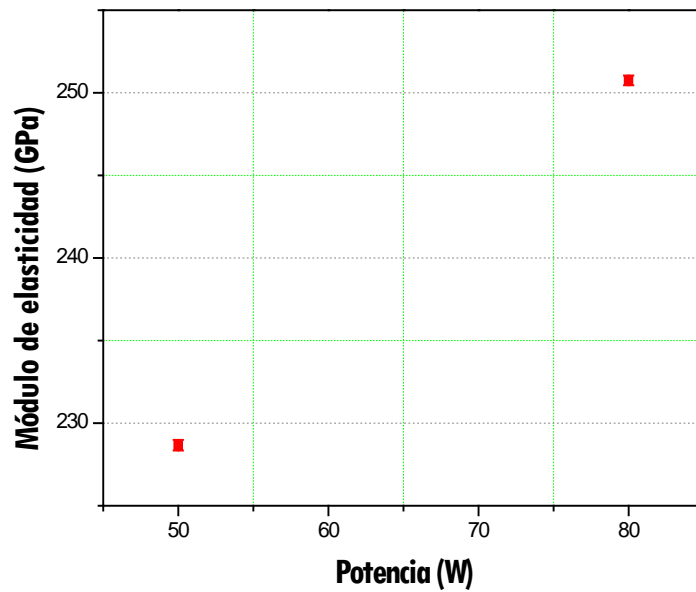


Figura 4.34. Grafica del módulo de elasticidad en función de la potencia de ignición aplicada en la elaboración de los recubrimientos de TiCN.

Análogamente, para un recubrimiento crecido con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 80 W se elevó el módulo de elasticidad a un valor de más de 250 GPa, incrementado ésta propiedad del acero AISI M2 en un 25 %, figura 4.34.

#### 4.6.1.3. Análisis comparativo de la dureza y del módulo de elasticidad de un recubrimiento de TiCN con uno de TiC

Como análisis comparativo, se analizó el recubrimiento base TiC crecido con una potencia de ignición para el plasma de 80 W y una temperatura para el sustrato de 300°C; con un recubrimiento compuesto de TiCN crecido con las mismas condiciones. De dicho análisis, se pudo establecer que la inserción del nitrógeno para formar un recubrimiento ternario, favoreció notablemente la dureza, tal y como se muestra en la tabla 4.13, en ésta, se aprecia que el valor de la dureza para el recubrimiento de TiCN fue superior con casi 7 GPa de diferencia.

Tabla 4.13. Valor medio de la dureza y del módulo de elasticidad de un recubrimiento compuesto de TiCN y uno de TiC, crecidos con una potencia de ignición de 80w.

RECUBRIMIENTO	DUREZA (GPa)	MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPa)
TiCN	24.32	250.75
TiC	17.46	314.4

En contraste, el valor del módulo de elasticidad para el recubrimiento base de TiC presentó un valor de 314.4 GPa, un valor incremental para el acero AISI M2

de más del 50 %, ya que el valor base del módulo de elasticidad de éste, es de 190 GPa.

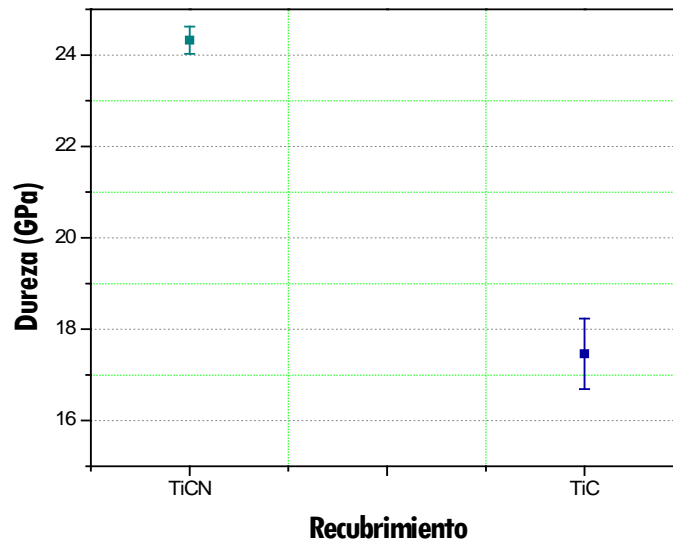


Figura 4.35. Comparación de la dureza entre un recubrimiento de TiCN y uno de TiC.

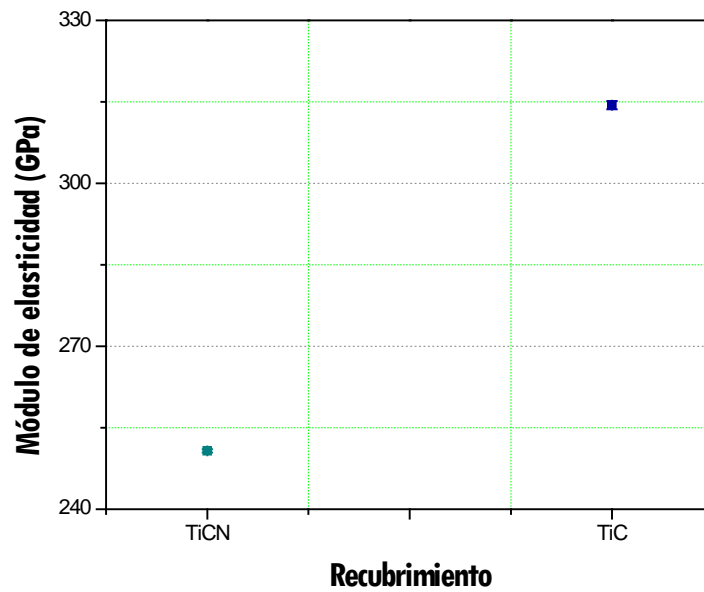


Figura 4.36. Comparación del módulo de elasticidad entre un recubrimiento de TiCN y uno de TiC.

Éste elevado valor para dicha propiedad mecánica, es un reflejo del gran tamaño de grano y rugosidad que presenta el recubrimiento base, el cual se reportó en la tabla 4.8. En las figuras 4.35 y 4. 36 se muestra el comportamiento mecánico que presenta un recubrimiento compuesto de TiCN en comparación con uno de TiC.

## REFERENCIAS

- [1] M. Guemmaz, et al. "Composition and Structure of Titanium Carbonitride Thin Film Synthesized by Ion Implantation". Artículo, Surface and Catings Technology 80, 1996.
- [2] F. Yin, et al. "Synthesis of Nanocrystalline Titanium Carbonitride During Milling of Titanium and Carbon in Nitrogen Atmosphere". Artículo, Journal of Allows and Compounds, 470, 2009.
- [3] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración Manizales, 2003.
- [4] M. Arroyave. "Nanocaracterización Estructural y Mecánica de Recubrimientos Duros de TiN y ZrN Producidos por Descarga de Arco Pulsado ". Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2004.
- [5] J. Gallego, et al. "Caracterización Raman y EDX de Películas de CN<sub>x</sub> Crecidas por Ablación Laser". Artículo, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009.
- [6] A. Ferrari, et al. "Interpretation of Infrared and Raman Spectra Amorphous Carbon Nitrides". Artículo Phys Rev B; 67, Art. 155306, 2003.
- [7] M. Reinoso. "Deposito y Caracterización de Películas de Carbono Amorfo con Incorporación de Silicio". Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2004.

[8] F. Quesada, A. Mariño. "Recubrimiento de TiAlN Sobre Acero ASTM A36 por el Proceso de Sputtering Reactivo RF ". Artículo, Revista Facultad de Ingeniería N.º 37, 2006.

[9] M. Gómez. "Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros". Tesis posdoctoral. Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada I Óptica. Diciembre de 2005.

[10] A. Urrutia. "Fabricacion y Caracterización de Peliculas Delgadas de Nitruro de Vanadio (Vn) Crecidas por Magnetron Sputtering Rf para su Aplicación como Recubrimientos Duros". Trabajo de grado programa de ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007.

[11] J. Guillermany, S. Vizcaino, N. Espallargas "Evolución del Comportamiento al Desgaste de Capas de TiCN de Ultrabajo Coeficiente de Fricción Obtenidas por PVD". Artuculo, Universitat de Barcelona, 2006.

## **5. CONCLUSIONES**



Se elaboraron recubrimientos compuestos nanoestructurados de carbonitruro de titanio a partir de un sistema de pulverización catódica asistido con campo magnético y un plasma reactivo de N<sub>2</sub>; empleando como material a pulverizar, un blanco binario de titanio / grafito.

Se determinaron los efectos que tienen los parámetros de crecimiento, tales como: presión, potencia de ignición para el plasma, temperatura y mezcla de gases, sobre la calidad y el desempeño de los recubrimientos elaborados. Estableciendo que para presiones inferiores a  $3 \times 10^{-3}$  mbar, se presentaron tasas de deposición muy lentas y para presiones muy altas, no se pudo pulverizar el material. Igualmente, se comprobó que potencias de ignición muy altas, causaron aglomeraciones en el sustrato.

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

El análisis por espectroscopía Raman, demostró que todos los recubrimientos de TiCN elaborados, presentaron los picos característicos del carbono amorfo tipo diamante. Presentándose una variación en la concentración de enlaces sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup> en función del flujo de nitrógeno aplicado; así, una inserción mayor de

nitrógeno, aumentó la concentración de enlaces  $sp^3$  y disminuyó la concentración de los  $sp^2$ .

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

El resultado del análisis morfológico realizado por microscopía de fuerza atómica, demostró que los recubrimientos presentaron una alta homogeneidad, con un fino tamaño de grano del orden de 60 nm, al igual que una baja rugosidad con valores cercanos a los 5 nm. De igual manera, éste análisis, mostró que el tamaño de grano y la rugosidad decrecieron en función del flujo de nitrógeno aplicado. Presentando, los mejores resultados un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 2.5 sccm. El análisis por microscopía de fuerza atómica, también se realizó para un recubrimiento base de TiC, del cual se puede decir que presentó los valores de tamaño de grano y de rugosidad más elevados; lo cual se vio reflejado en su alto módulo de elasticidad.

El estudio de las propiedades tribológicas realizado por medio del ensayo pin on disk, confirmaron que los recubrimientos de TiCN aquí producidos, presentaron valores de coeficiente de fricción y de desgaste bajos, similares a los reportados en la literatura. Un análisis detallado de los valores obtenidos en el ensayo tribológico, permitió establecer que dichas propiedades, varían en forma creciente en función del flujo de nitrógeno aplicado. Estableciendo que las

mejores propiedades, se presentaron para el recubrimiento crecido con un flujo de 0.5 sccm de N<sub>2</sub>, el cual presentó un valor de coeficiente de fricción de 0.2723 y un valor de  $3.34 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{Nm}$  para el coeficiente de desgaste.

Las pruebas de nanoindentación dinámica, mostraron que no se puede establecer el tipo de comportamiento que presentan las propiedades mecánicas, tal y como sucedió con el ensayo tribológico. Sin embargo, estas pruebas demostraron que los mejores resultados, tanto de dureza, como de módulo de elasticidad, lo presentaron los recubrimientos de TiCN crecidos con un flujo de 1.5 sccm de N<sub>2</sub> y una potencia de ignición para el plasma de 80 W. Estos recubrimientos, presentaron valores de 24 GPa de dureza, incrementado esta propiedad del acero AISI M2 en un 140 %; y de 250 GPa para el módulo de elasticidad, incrementado esta propiedad en un 25 %.

Un análisis comparativo entre un recubrimiento de TiC y un recubrimiento de TiCN depositados con los mismos parámetros de crecimiento, demostró que la inserción de nitrógeno para formar un recubrimiento ternario, favoreció notablemente la dureza, incrementado éste valor en casi 7 GPa en comparación al recubrimiento base de TiC. En contraste, el valor del módulo de elasticidad para el recubrimiento base de TiC presentó un valor de 314.4 GPa, un valor incremental para el acero AISI M2 de más del 50 %, mientras que el recubrimiento de TiCN presentó un valor incremental de solo el 25 %. Lo cual comprueba que las propiedades mecánicas de los recubrimientos compuestos de TiCN aquí producidos, no presentan un comportamiento lineal.

## **6. TRABAJOS FUTUROS**

Debido a que éste trabajo es un estudio preliminar de la composición química y estructural y de las propiedades tribológicas y mecánicas de recubrimientos compuestos nanoestructurados de carbonitruro de titanio, crecidos a partir de la pulverización de un blanco binario de titanio/grafito; se recomienda en primera instancia seguir investigando en la mejora de estas propiedades, realizando algunas variaciones en los parámetros de crecimiento, esto teniendo en cuenta cuales fueron aquí los mejores resultados para una aplicación determinada.

Igualmente, se sugiere realizar un estudio amplio y detallado de recubrimientos de carbonitruro de titanio crecidos a partir de un blanco binario de titanio/grafito, pero con inserción de metano en la cámara, lo cual podría traducirse en notables mejoras tanto en las propiedades tribológicas como en las mecánicas. Entre éste estudio podrían introducirse nuevas técnicas de caracterización, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, para el análisis de la composición química; y la prueba de rayado o scratch para determinar la adherencia de los recubrimientos al sustrato.

En vista de los buenos resultados obtenidos con la utilización de éste único blanco y teniendo en cuenta las propiedades que brindan los compuestos nanoestructurados de nitruro de aluminio titanio TiAlN como recubrimiento duro, podría pensarse en realizar un estudio análogo de estos; empleando un blanco binario de titanio/aluminio.

