

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE  
CARBURO DE VANADIO (VC) DEPOSITADO MEDIANTE MAGNETRÓN  
SPUTTERING RF PARA HERRAMIENTAS DE CORTE**

**JULLY ANDREA MORENO MARTÍNEZ**



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

**2011**

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE  
CARBURO DE VANADIO (VC) DEPOSITADO MEDIANTE MAGNETRÓN  
SPUTTERING RF PARA HERRAMIENTAS DE CORTE**

**JULLY ANDREA MORENO MARTÍNEZ**

**Trabajo de Investigación Tesis presentada como requisito para optar al título  
de Ingeniera Física**

**Director**

**Doctor Carlos Alberto Rincón López**

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

**2011**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

Director \_\_\_\_\_

Doctor Carlos Alberto Rincón L.

Jurado \_\_\_\_\_

Doctora Sonia Gaona J.

Jurado \_\_\_\_\_

Doctor Gilberto Bolaños P.

Fecha de sustentación: 28 de enero de 2011

## **AGRADECIMIENTOS**

- CENM (Centro de Excelencia en Nuevos materiales) por todo el apoyo en el proceso del desarrollo del proyecto, caracterizaciones y asesoría, así como la financiación del mismo.
- UNIVERSIDAD NACIONAL SEDE MEDELLÍN  
Por la caracterización estructural con las pruebas de difracción de rayos X (DRX), su asesoría y colaboración.
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE  
Por la colaboración en las pruebas de desgaste y adhesión, pin on disc y scratch test.

## RESUMEN

Dentro de la necesidad de la industria de mejorar los procesos de producción y alargar la vida útil de las herramientas, se crea el interés de analizar el comportamiento tribológico y mecánico de los recubrimientos sobre piezas de acero en su aplicación como piezas ó herramientas de corte. Para esto se ha hecho necesario realizar un estudio de ensayo – error sobre diferentes materiales base y diversos recubrimientos.

Hasta ahora se conoce que las características del recubrimiento no son las únicas que es necesario evaluar en el proceso de obtención de un recubrimiento que alargue la vida útil de las herramientas, sino que es necesario conocer la relación entre el recubrimiento y el sustrato en el proceso de crecimiento para obtener los datos más cercanos al comportamiento de los recubrimientos sobre materiales bases específicos que garanticen un margen de desempeño determinado.

Con el fin de estudiar el comportamiento mecánico y tribológico del sistema sustrato – recubrimiento duro, se escogió la mezcla de gases argón - metano y el acero M2 AISI, obteniendo películas delgadas de carburo de vanadio crecidas mediante la técnica de Magnetron Sputtering RF para evaluar sus características y la compatibilidad en su aplicación específica de recubrimiento duro para herramientas de corte. Se crecieron películas delgadas de carburo de vanadio sobre sustratos de aceros M2 usando Magnetron Sputtering reactivo RF y un blanco de vanadio de 2 pulgadas de diámetro (99.99% de pureza). El flujo de metano CH<sub>4</sub> se varió desde 0.5 a 3.0 sccm en la mezcla de Ar/CH<sub>4</sub>. El análisis por difracción de rayos X muestra que las películas son predominantemente cristalinas y exhiben dos fases del sistema binario VC, las películas muestran una orientación cristalográfica predominante en los picos (200) y (111) debido a la

estructura tipo NaCl de la fase VC subestequiométrica, mostrando que la intensidad de los picos aumenta con la concentración de metano. La morfología de las superficies de las capas fue analizada por AFM, mostrando un tamaño de grano que disminuye con el incremento de flujo de metano desde 0.55  $\mu\text{m}$  para concentraciones de 0,5 sccm de metano hasta 0.1  $\mu\text{m}$  para concentraciones de 3 sccm de metano. Las propiedades tribológicas tales como coeficiente de fricción y adhesión fueron estudiadas usando las técnicas de pin on disk y scratch test donde se muestra que el coeficiente de fricción disminuye desde 0.8 a 0.3 y la carga crítica varía desde de 30N a 50N al aumentar la concentración de metano. La dureza de las películas medidas por medio de nanoindentación fue entre 8 y 20 GPa.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	10
<b>REFERENCIAS</b>	12
<b>CAPITULO 1 EXPLICACIÓN TEÓRICA DE CONCEPTOS, PROPIEDADES Y TECNICAS UTILIZADOS PARA CRECER RECUBRIMIENTOS DE VC.</b>	13
<b>1.1 SISTEMA SUBSTRATO – RECUBRIMIENTO DURO.</b>	13
<b>1.2 SUSTRATOS</b>	15
1.2.1 Aceros Rápidos	16
1.2.1.1 Aspectos básicos	16
1.2.1.2 Procesamiento	17
1.2.1.3 Aplicaciones	17
1.2.1.4 Acero AISI M2	17
<b>1.3 RECUBRIMIENTOS DUROS</b>	18
1.3.1 Aspectos básicos	19
<b>1.4 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS</b>	22
<b>1.5 TRIBOLOGÍA</b>	24
1.5.1 Propiedades Tribológicas	25
1.5.1.1 Adhesión	25
1.5.1.2 Fricción	26
1.5.1.3 Desgaste	28
<b>1.6 PROPIEDADES MECÁNICAS</b>	31
1.6.1 Dureza	31
<b>1.7 DEFECTOS DE SUPERFICIE</b>	33
<b>1.8 PROPIEDADES TRIBOMECAÑICAS</b>	35
1.8.1 Resistencia al rayado	35

<b>1.9 ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS</b>	35
<b>1.10 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS</b>	36
<b>1.11 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN</b>	39
1.11.1 P.V.D	41
1.11.2 C.V.D	42
<b>1.12 PROCESO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)</b>	43
1.12.1 Magnetron Sputtering Reactivo RF	45
1.12.1.1 Nucleación y crecimiento de la película	46
<b>1.13 CARBURO DE VANADIO VC</b>	47
1.13.1 Vanadio	47
1.13.2 Propiedades y estado natural	48
1.13.3 Propiedades de los carburos metálicos	49
1.1.3.4 Carburo de Vanadio VC	50
<b>REFERENCIAS</b>	51
<b>CAPITULO 2 FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CARBURO DE VANADIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN SPUTTERING RF</b>	54
<b>2.1 CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS DE CARBURO DE VANDIO SOBRE ACERO M2 AISI </b>	55
2.1.1 Pulido y limpieza de los sustratos.	56
2.1.2 Etapa de crecimeinto de VC por Magnetron Sputtering RF.	58
2.1.3 Medidor de flujo de gas	62
2.1.4 Horno calefactor del sputtering	64
2.1.5 Parámetros de crecimiento	65
<b>REFERENCIAS</b>	69
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TRIBOLÓGICA</b>	70
<b>3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b>	70

3.1.1 Difracción de rayos X	70
3.1.2 Microscopía de fuerza atómica (A.F.M.)	74
<b>3.2 CARACTERIZACION TRIBOLÓGICA</b>	<b>76</b>
3.2.1 Desgaste y coeficiente de fricción	76
3.2.2 Medida de adhesión	82
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA</b>	<b>85</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>90</b>
<b>CAPITULO 4</b>	
<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>92</b>
<b>4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b>	<b>92</b>
<b>4.2 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA</b>	<b>96</b>
4.2.1 Ensayos con Pin on disk	96
4.2.2 Ensayos con Scratch Test	104
<b>4.3 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES MECANICAS</b>	<b>110</b>
4.3.1 Dureza	110
<b>4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO</b>	<b>111</b>
4.4.1 Microscopía De Fuerza Atómica (A.F.M.)	111
<b>REFERENCIAS</b>	<b>118</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>119</b>
<b>PARTICIPACION EN CURSOS Y EVENTOS</b>	<b>121</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>122</b>

## INTRODUCCIÓN

Las herramientas de corte y uso continuo a nivel industrial actualmente tienen gran importancia en las tecnologías de producción, ya que permiten una fabricación rentable de piezas metálicas. Esta rentabilidad está determinada principalmente por el rendimiento de las herramientas utilizadas en los distintos procesos productivos. Las herramientas son, en todo ámbito de la técnica, los elementos sometidos a mayores esfuerzos mecánicos, lo que conduce a que tengan una duración o vida útil más o menos limitada.

La utilización de recubrimientos para mejorar las propiedades tribológicas y aumentar la vida en servicio de componentes como herramientas de corte y conformado, es cada vez más frecuente. Los materiales que constituyen los recubrimientos más comunes son los nitruros (TiN, CrN), carburos (TiC, WC/C) y óxidos como alúmina [1].

Debido a las propiedades que les son inherentes, ciertos recubrimientos pueden mejorar considerablemente la resistencia al desgaste de los componentes mecánicos. Mayor dureza, bajos coeficientes de fricción e inercia química, son algunas propiedades que pueden ser incorporadas a la superficie del material base [2].

Para obtener un buen resultado en el recubrimiento es importante saber que la composición y microestructura del sustrato y el recubrimiento definen sus propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas, de modo que todo el conjunto establece las propiedades tribomecánicas del sistema. Los parámetros de crecimiento de las películas (temperatura, presión, voltaje aplicado y flujo de gases) son parte de todo el proceso y determinan las propiedades que se obtienen

al final en el sistema sustrato – recubrimiento obtenido. Es bien conocido que los nitruros y carburos de algunos metales de transición presentan excelentes propiedades para aplicaciones como recubrimientos duros. Aunque existe bastante interés en estos compuestos, muy poca literatura se encuentra referente al estudio de recubrimientos de carburo de vanadio crecidos por técnicas de pulverización catódica para aplicaciones como recubrimientos antidesgaste. En particular, el carburo de vanadio está siendo estudiado en sus propiedades químicas y su caracterización estructural [3]. En este trabajo se presentan los resultados del estudio de este compuesto crecidos por la técnica de Magnetron sputtering, con la idea de explorar sus propiedades mecánicas y tribológicas y su posible aplicación en herramientas de corte.

La primera parte del proyecto, se presenta en el capítulo 1. Establece la teoría necesaria para comprender el proceso de desarrollo de las técnicas de crecimiento, caracterización de los recubrimientos y los instrumentos utilizados tanto para su elaboración como para cada una de las pruebas necesarias en su caracterización.

El documento contiene dos partes más, la primera, donde se describe paso a paso la fabricación de los recubrimientos y su caracterización de los mismos, que están desglosadas en los capítulos 2 y 3. La segunda corresponde al capítulo 4, donde se analizan los resultados obtenidos, para así concluir el trabajo, dejando por sentado parte de las sugerencias en el desarrollo de este tipo de procesos, así como las condiciones de seguridad que son necesarias durante la fabricación y caracterización de los mismos.

Una de las conclusiones que fue parte importante de todo el análisis de los resultados, es que la deposición de una película delgada de carburo de vanadio CV es beneficiosa en una herramienta de corte, aplicándole una capa muy

delgada que no sobrepase el espesor de 1 micra para que no pierda la estructura del acero y mejore ampliamente su vida útil.

## REFERENCIAS

[1] “ Selection of tool materials for structural aplicaciones”, Tool materials, ASM speciality Handbook, editado por J. R. Davis, ASM International Materials Park, USA, pp 283-290 (1998)

[2] P. Pineda, D.F. Arias, A. Pulzara, A. Devia, Y. Arango, M Arroyabe. Crecimiento y caracterización de recubrimientos con bicapa zr/zn. Revista Colombiana de Física, 34:119-122,2002. (document).

[3] A. Aounia, P. Weisbeckerb, Tran Huu Loia, E. Bauer-Grossea. Search for new materials in sputtered V1\_xCx films. Thin Solid Films 469–470 (2004) 315– 321

## **CAPITULO 1:**

### **EXPLICACIÓN TEÓRICA DE CONCEPTOS, PROPIEDADES Y TECNICAS UTILIZADOS PARA CRECER RECUBRIMIENTOS DE VC.**

En este capítulo se explicarán los conceptos más importantes que tiene relación con el desarrollo del trabajo, los materiales, propiedades de los compuestos, técnicas y la maquinaria utilizada en todo el proceso de investigación. Este proceso comprende la elaboración y caracterización de películas delgadas de carburo de vanadio (VC) crecidas mediante magnetron sputtering para su utilización como recubrimientos duros en herramientas de corte.

Se hará una descripción de las diferentes técnicas de crecimiento de películas delgadas, así como cada una de las caracterizaciones realizadas para probar el desempeño de los recubrimientos dentro de su núcleo específico de trabajo. A continuación se verá la importancia de cada una de las partes que hicieron posible este proyecto, empezando por la definición del concepto del sistema sustrato - recubrimiento duro, los materiales base empleados, luego se pasará por las técnicas y parámetros de crecimiento, hasta las técnicas e instrumentos utilizados en la caracterización y evaluación de los resultados del sistema sustrato - recubrimiento duro.

#### **1.1 Sistema Sustrato – Recubrimiento Duro.**

En la figura 1 se representa esquemáticamente las diferentes zonas que se deben tener en cuenta en un sistema recubrimiento - sustrato.

- **La Superficie:** es la capa más externa del recubrimiento y debe ofrecer, además de uniformidad, estabilidad debido a su contacto con el ambiente, y algunas otras propiedades especiales requeridas en su diseño. Por

ejemplo: en contactos móviles puede ser necesario una baja rugosidad de la superficie para disminuir el coeficiente de rozamiento o el desgaste, u otro tipo de aplicación como el mejoramiento de la resistencia a la corrosión, que suele ser también una propiedad determinante en algunas piezas [1].

- **El Recubrimiento:** este debe reunir muy buenas características de composición, microestructura y morfología, ya que a partir de estas se derivan propiedades, tales como: el tamaño de grano, la dureza, las tensiones internas, la resistencia mecánica, la tenacidad a la fractura, y la estabilidad y conductividad térmica. A partir de las propiedades mencionadas se determina la función que ha de realizar el recubrimiento. En muchas de las aplicaciones mecánicas, la dureza y la resistencia mecánica del recubrimiento son un requisito indispensable para su aplicación y buen desempeño [1].
- **La Interface:** esta zona juega un papel fundamental en la utilización práctica de la película. En esta región, las propiedades del recubrimiento deben adaptarse bien a las del sustrato, en lo que se refiera a la afinidad química, coeficiente de dilatación y ausencia de tensiones, ya que estos factores determinan la adherencia de la capa así como otras propiedades relacionadas con la compatibilidad del conjunto [1].
- **El Sustrato:** se selecciona en función de la aplicación, en unos casos como papel activo, ya que puede hacer parte de la aplicación del recubrimiento y en otros puede ser solo un soporte de la película [1].



**Figura 1.** Sistema sustrato – Recubrimiento duro.

## 1.2. Sustrato

El sustrato es un acero que se utiliza en la fabricación de herramientas de corte, dentro de los principales tipos de aceros utilizados en la fabricación de herramientas están:

-Aceros al carbono: para la fabricación de herramientas para los usos más diversos, se emplean aceros sin elementos de aleación con porcentajes de carbono variables de 0.50 a 1.40%. Para herramientas que deban tener gran tenacidad como martillos y picas; se emplean medios contenidos en carbono 0.50 a 0.70%. Para herramientas de corte como brocas, cuchillas, y limas; calidades intermedias de 0.70 a 1%. Para conseguir en cada caso la máxima dureza, deben ser templados en agua.

-Aceros rápidos: la característica fundamental de estos aceros es conservar su filo en caliente, pudiéndose trabajar con las herramientas casi a l rojo (600°) sin disminuir su rendimiento. Algunas composiciones típicas de los aceros rápidos son: C = 0.75%, W = 18%, Cr = 4% y V = 1% ; otra C = 0.75%, W = 18%, Co = 4% y V = 1.25%.

-Aceros indeformables: reciben este nombre los aceros que en el temple no sufren casi deformaciones y con frecuencia después del temple y revenido quedan con dimensiones prácticamente idénticas a las que tenían antes del tratamiento. Esto

se consigue empleando principalmente el cromo y el manganeso como elementos de aleación. Estos aceros templan con un simple enfriamiento al aire o en aceite. Composiciones típicas: C = 2% y Cr = 12%; C = 1% y Cr = 5% y otra C = 1% y Mn=1%.

-Aceros al corte no rápidos: se agrupan varios aceros aleados, principalmente con cromo y wolframio, muy empleados para la fabricación de herramientas de corte que no deben trabajar en condiciones muy forzadas. Pueden considerarse como unas calidades intermedias entre los aceros rápidos y los aceros al carbono, y la mayoría de herramientas fabricadas con ellos suelen quedar con durezas comprendidas entre 60 y 66 Rockwell-C [2].

Este tipo de aceros se caracteriza por tener una alta resistencia al uso y un alto grado de dureza; siendo responsables de estas propiedades elementos como el carbono, molibdeno, vanadio, cobalto y cromo. Los aceros que entran en este apartado son: el AISI M2 y el AISI T1 [1].

## **1.2.1 Aceros Rápidos**

### **1.2.1.1 Aspectos básicos**

Los aceros rápidos son aleaciones base hierro con carbono, cromo, vanadio, molibdeno, wolframio y cobalto. Según su aplicación los aceros rápidos se dividen en dos grupos:

- Aceros rápidos estándar, para aplicaciones de corte bajo condiciones de suaves a severas.
- Aceros intermedios, para aplicaciones más limitadas de corte bajo condiciones de suaves a moderadas.

En este grupo se incluyen todos los aceros que normalmente se emplean para la fabricación de útiles o herramientas destinados a modificar la forma, tamaño y

dimensiones de los materiales por cortadura, por presión o por arranque de viruta. Los aceros de herramientas tienen generalmente un contenido en carbono superior a 0.30%, aunque a veces también se usan para la fabricación de ciertas herramientas, aceros de bajo contenido en carbono (0.1 a 0.30%).

#### **1.2.1.2. Procesamiento**

Los aceros rápidos se pueden fabricar mediante métodos convencionales y procesos pulvimetalúrgicos. No obstante, en el primer caso, existe segregación en el lingote que conduce a una microestructura gruesa y no uniforme y, por tanto, a unas pobres propiedades mecánicas transversales. Habitualmente, se somete al componente fabricado a un tratamiento superficial consistente en la deposición de un recubrimiento para aumentar su vida en servicio.

#### **1.2.1.3 Aplicaciones**

Las herramientas de corte son la aplicación principal de los aceros rápidos. Para ello, el material tiene que poseer una elevada dureza a temperatura ambiente y en caliente, así como una buena tenacidad y resistencia al desgaste. Dichos objetivos se pueden alcanzar mediante la adición de elementos de aleación y la realización de tratamientos térmicos adecuados.

#### **1.2.1.4 Acero AISI M2**

Este acero rápido es usado en herramientas de corte que demandan alta tenacidad. En la tabla 1 se observa la composición porcentual de las aleaciones que posee el acero.

**Tabla 1.** Composición porcentual del acero AISI M2 [4]

<b>Componente</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Composición (%)</b>
Carbono	C	0.83
Silicio	Si	0.30
Manganeso	Mn	0.30
Cromo	Cr	4.10
Vanadio	V	1.90
Molibdeno	Mb	5.00
Wolframio	W	6.10

El efecto de los elementos de la aleación es el siguiente:

- Carbono: un incremento del porcentaje en carbono conlleva a un aumento de la dureza y de la cantidad de carburos existentes. La presencia de estos últimos conduce a una mejora de la resistencia al desgaste.
- Cromo: forma carburos incrementando así la dureza. De la misma forma, da origen a un óxido que mejora la resistencia a la oxidación.
- Molibdeno: forma carburos duros que mejoran la resistencia al desgaste
- Wolframio: es el elemento de aleación esencial puesto que forma el carburo más duro. También mejora la dureza en caliente.
- Vanadio y Cobalto: forman carburos estables y duros a altas temperaturas. Son elementos importantes para aplicaciones a altas temperaturas [3]

### **1.3 RECUBRIMIENTOS DUROS**

Se entiende por recubrimientos duros aquellas películas delgadas con las que se recubren las superficies de muchas piezas de uso técnico con la finalidad de proporcionarles mayor dureza y mayor resistencia al desgaste. También pueden aportar otras propiedades como: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas especiales en la

superficie o producir colores y texturas decorativas. Los más utilizados son llamados recubrimientos de capa fina (capas delgadas de uno o varios materiales con espesores pequeños, desde unos nanómetros hasta unas pocas micras y de gran calidad en composición y estructura). Un buen recubrimiento debe ser compatible con el sustrato, exhibiendo una buena adherencia y mínimas tensiones residuales [4]

### **1.3.1 Aspectos básicos**

Actualmente se utilizan recubrimientos para mejorar las propiedades tribológicas de componentes como herramientas de corte y conformado. Un recubrimiento permite aumentar la vida en servicio de la herramienta y otros efectos positivos a saber:

- La mejora de la resistencia al desgaste permite incrementar la velocidad de corte y, consecuentemente, la productividad.
- La reducción de la fricción normalmente implica disminuir el consumo energético. Además, en algunos casos, dicha disminución puede ayudar a la eliminación de lubricantes, hecho importante en términos monetarios pero también ecológicos puesto que en gran parte de los lubricantes son dañinos para el medio ambiente.
- El diseño de componentes de bajo peso mediante el uso de recubrimientos conlleva a un menor consumo de combustible a nivel de la industria.

Gracias a su flexibilidad en cuanto a composición y estructura del recubrimiento, las técnicas de PVD (Physical Vapor Deposition) y CVD (Chemical Vapor Deposition) son los procesos de deposición más utilizados. Los recubrimientos tribológicos tienen espesores que oscilan entre micras y milímetros y la temperatura de deposición varía desde temperatura ambiente hasta 1100 °C aproximadamente. Los materiales que constituyen los recubrimientos más comunes son los nitruros (TiN, CrN), carburos (TiC, WC/C) y óxidos como

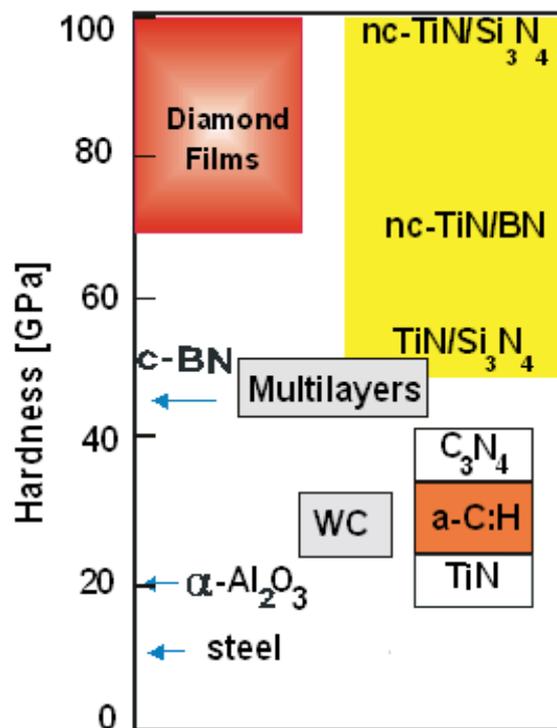
alúmina. [3]. Además, recubrimientos de MoS<sub>2</sub>, DLC (Diamond Like Carbon) y diamante están siendo utilizados con gran éxito. [2]

Los recubrimientos de WC/C, MoS<sub>2</sub> y DLC se conocen como recubrimientos de baja fricción debido a sus respectivos bajos coeficientes de fricción, comprendidos entre 0,05 y 0,25 en seco [5,6]. Por otro lado, se pueden añadir metales, nitruros o carburos a los recubrimientos de DLC amorfo para cambiar sus propiedades tribomecánicas o su adhesión al sustrato (figura 1). Los recubrimientos de baja fricción muestran una menor resistencia al desgaste que los nitruros, los carburos y los óxidos, los cuales poseen unos coeficientes de fricción mayores (entre 0.4 y 0.9 en seco) [7].

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo para el mejoramiento en la producción y caracterización de recubrimientos duros, para que estos posean excelentes propiedades físicas (mecánicas y tribológicas) y químicas. Los materiales más utilizados se enmarcan dentro de los carburos, nitruros y boruros en combinación con metales de transición, porque comúnmente forman uniones de tipo covalente, que poseen alta energía de disociación de enlace [3]. Algunos materiales tales como: Carburo de Tungsteno (WC), Carburo de Titanio (TiC), Nitruro de Boro (BN), Nitruro de Titanio (TiN), Nitruro de Vanadio (VN), Nitruro de Zirconio (ZrN), Nitruro de Cromo (CrN), Nitruro de Titanio Aluminio (TiAlN), Carburo de Boro (B<sub>4</sub>C), Carbono Amorfo Duro Tipo Diamante (*Diamond Like Carbon* -DLC), son materiales que combinan elevada dureza, bajo coeficiente de fricción y alta estabilidad química, y como consecuencia aplicados en forma de películas delgadas, permiten una dramática reducción del desgaste en piezas de usos industriales [4]. En la figura 2 se muestra algunos de los materiales más importantes usados como recubrimientos duros y superduros.

Con los recubrimientos duros mejoramos la resistencia al desgaste en matrices y herramientas para mecanizar, cortar y en general dar forma a otros materiales. De

esta forma se mejora la productividad de manera extraordinaria, además de ahorrar costos de producción y mejorar la calidad de los productos terminados. Además, con estos se puede resolver el problema de maximizar la dureza de la superficie y optimizar la resistencia al desgaste sin sacrificar las propiedades mecánicas del material en bloque [3]. Un buen recubrimiento debe ser compatible con el sustrato, exhibiendo una buena adherencia y mínimas tensiones residuales [4].



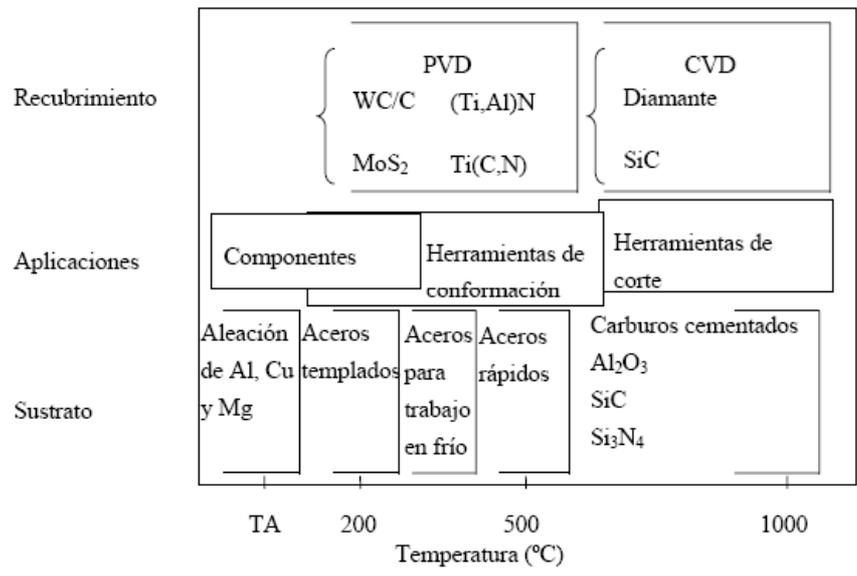
**Figura 2.** Dureza Vickers de algunos materiales usados como recubrimientos duros.

En las figuras 3 y 4 se pueden observar los tipos de recubrimientos y de sustratos que se pueden elegir de acuerdo al rango de temperatura con que sean crecidos y al espesor que se les haya destinado.

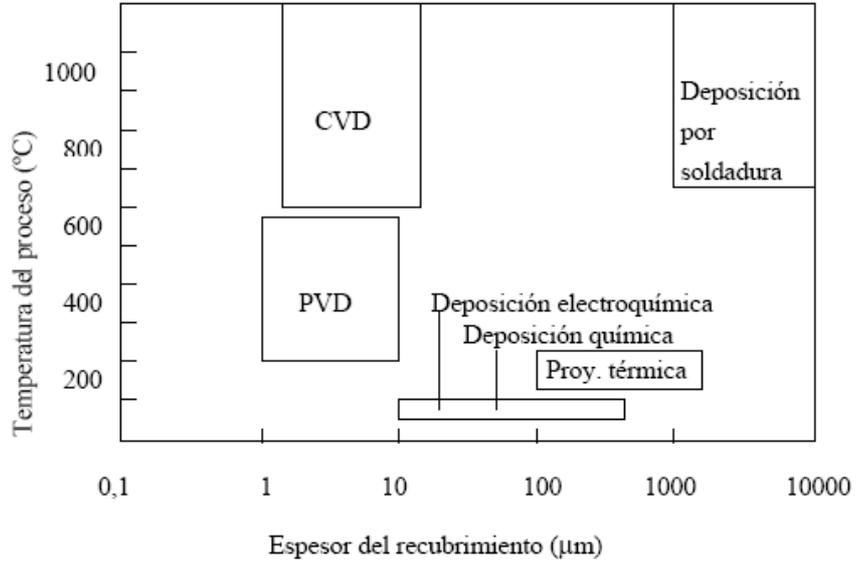
#### **1.4 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS**

La producción a gran escala y los ambientes hostiles de operación en los procesos modernos de manufactura y maquinación, exigen una serie de características especiales que deben poseer los materiales con los cuales se fabrican las respectivas herramientas y maquinaria. Los parámetros de deposición (temperatura del sustrato, características del plasma, tiempo de ataque, etc.) y las características del sustrato (composición, microestructura y topografía de ataque.) determinan las características del recubrimiento (espesor, composición química y microestructura). Estas a su vez, determinan las propiedades térmicas, químicas y mecánicas del recubrimiento de modo que todo el conjunto de propiedades establecen las propiedades tribomecánicas del sistema (fricción, resistencia contra el daño superficial, abrasión, erosión, impacto)

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros modernos son, en general, muy importantes en sus aplicaciones y usualmente son muy diferentes de las propiedades tribológicas de los materiales que forma la pieza recubierta. También son bastante distintos los procedimientos utilizados para la caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros en capa fina, cuando se comparan con los procedimientos de caracterización clásicos utilizados en la ingeniería tradicional. [6]



**Figura 3.** Comparación de la temperatura límite de trabajo para diferentes sustratos con las temperaturas típicas de deposición y las temperaturas de diversas aplicaciones [5].



**Figura 4.** Espesores de recubrimientos y temperaturas de deposición (en la superficie del sustrato) en función de la técnica de deposición empleada. [5]

La existencia de material de trabajo localmente adherido a la superficie de la herramienta se traduce en indentaciones y rayas en la superficie del producto, problema que evidentemente no es exclusivo de piezas que tienen recubrimiento. Para minimizar este hecho, la superficie de la herramienta debe ser lisa y se debe reducir la afinidad química entre las dos superficies de contacto. Esto se consigue eligiendo un recubrimiento adecuado.

## 1.5 TRIBOLOGÍA

La palabra tribología fue conocida en 1966, es derivada de la palabra griega “ribos” que significa frotamiento, por tanto la traducción literal podría ser “la ciencia del frotamiento”. Los diccionarios definen tribología como la ciencia y la tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo y practicas relacionadas. Sin embargo abarca definiciones como estudios de caracterización de superficies, adhesión, fricción, recubrimientos y lubricación. La tribología es un campo interdisciplinario que requiere interactuar con superficies complejas de interacción y conocer de diversas disciplinas tales como **Ciencia de materiales, Física, Química, Ingeniería Mecánica, Estado sólido y Matemática aplicada.**

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

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

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

### **1.5.1 Propiedades Tribológicas**

#### **1.5.1.1 Adhesión**

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas fuerzas son de diferente magnitud según sea su origen: químico, electrostático, fuerzas de van der Waals, capilaridad o combinaciones de estas [8]. La adhesión sustrato-recubrimiento es vital en las aplicaciones de los recubrimientos. Los ensayos de adhesión miden la fuerza o el trabajo requerido para desprender una capa del sustrato. Se trata de una fuerza de adhesión por unidad de superficie adherida o desprendida, según esta definición, tendría unidades de presión, aunque se obtienen resultados expresados en Newtons por el sistema de medida. Se puede calcular como [9]:

**Fuerza de adhesión = Fuerza Normal necesaria para desprender la capa / Área Superficial desprendida**

**Factores que afectan la adhesión:** existen diferentes causas responsables de las fallas de adhesión de las capas delgadas como: esfuerzos de tracción por encima de la capa en el caso de piezas adheridas sobre la capa y cavitación en líquidos; esfuerzos de compresión por debajo de la capa debido a corrosión del sustrato, etc. y por esfuerzos de compresión o tracción laterales en la capa tales como deformación por flexión del sustrato o bien deformación por aplastamiento del sustrato. Además de los esfuerzos externos aplicados, diversos efectos

propios de la capa pueden debilitar la adhesión de esta al sustrato, por ejemplo: curvaturas por rugosidad, microdefectos en el sustrato o en el recubrimiento [8].

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

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

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

### **1.5.1.2 Fricción**

La fricción se define como la resistencia al movimiento que se experimenta durante un deslizamiento o cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. Si dos cuerpos se colocan en contacto, el valor de la fuerza tangencial que es requerido para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática  $F_s$ . La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es conocida como la fuerza de fricción cinética o dinámica  $F_k$ . Se ha observado experimentalmente que la fuerza de fricción estática es mayor o igual a la fuerza de fricción cinética. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema [8].

**Leyes de la Fricción:** existen dos leyes básicas de fricción que se cumplen en un amplio rango de aplicaciones. Estas leyes son conocidas como leyes de Amontons, después de que el físico francés Guillaume Amontons las redescubrió en 1699; Leonardo da Vinci, sin embargo, fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal. La descripción de estas leyes inicia con [8]:

$$F = \mu \cdot W$$

Donde  $F$  es la fuerza de fricción,  $W$  es la carga normal sobre el contacto y  $\mu$  es una constante conocida como el coeficiente de fricción estático  $\mu_s$  o coeficiente de fricción cinético  $\mu_k$  que es independiente de la carga normal. En el caso de la fuerza de fricción estática es posible expresar esta ley en términos del ángulo de reposo límite  $\theta$  definido por:

$$\mu_s = \tan \theta$$

En esta ecuación,  $\theta$  es el ángulo tal que un cuerpo de algún peso, colocado sobre un plano inclinado a un ángulo menor que  $\theta$  desde la horizontal, permanecerá estacionario mientras que si se aumenta la inclinación del ángulo a  $\theta$ , el cuerpo empezara a deslizar.

La segunda ley plantea que la fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos en contacto, (pero no de área real de contacto) por este motivo un paralelepípedo de cualquier peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras. A estas dos leyes se añade una tercera ley, que es con frecuencia atribuida a Coulomb (1785). Esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o el coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza.

El coeficiente de fricción puede ser muy bajo para superficies muy lisas o a cargas por debajo del rango micro a nanonewton. Es importante enfatizar que  $\mu$  en general es una constante independiente de la velocidad de deslizamiento pero su

valor depende ciertamente de las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental).

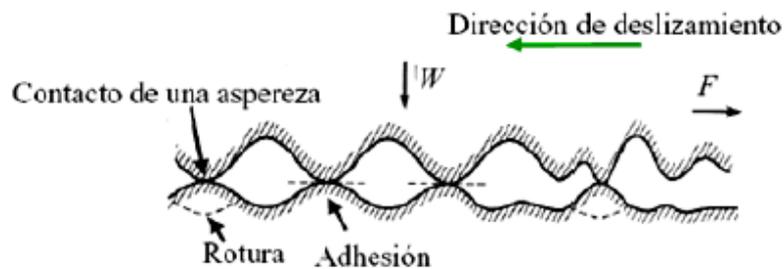
### **1.5.1.3 Desgaste**

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

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

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

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



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

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

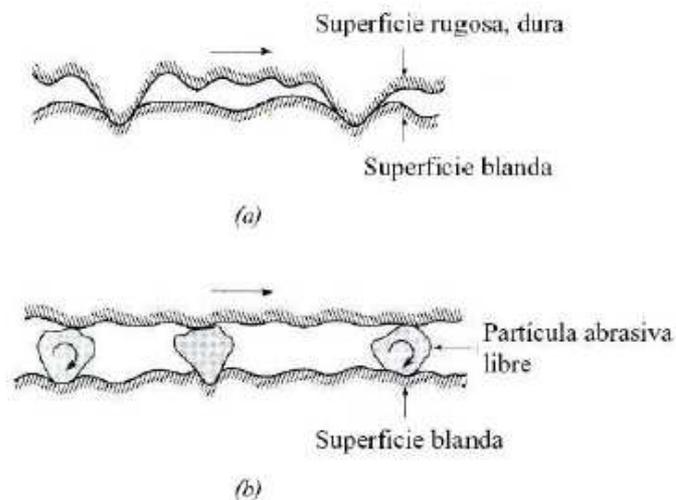
$$Vol = \frac{kWx}{H}$$

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

El análisis de Archard para justificar la expresión sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente  $Aa$  y que es directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al

aumentar la distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento. En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación de desgaste adhesivo con una  $k$  constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a  $H$  [8].

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



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

En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer abrasivo. La mayoría de superficies metálicas y algunas cerámicas muestran clara evidencia de flujo plástico causado por abrasión durante el deslizamiento. En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste ocurre por fractura en vez de flujo plástico, en estos casos, el surco desgastado presenta un significativo agrietamiento.

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

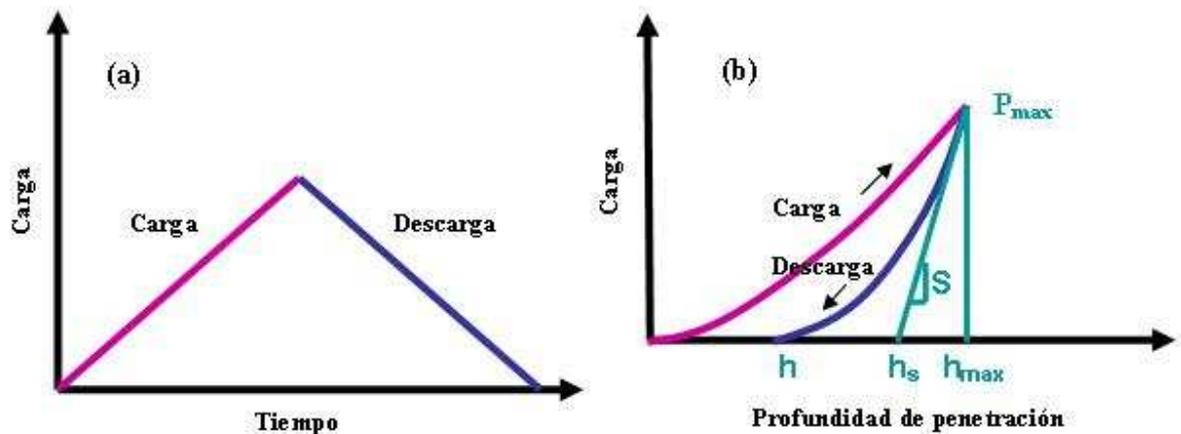
## **1.6 PROPIEDADES MECÁNICAS**

### **1.6.1 Dureza**

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

Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza del material [11]. El diamante que es el material de mayor dureza, tiene precisamente uniones covalentes puras y, en general, la dureza disminuye al disminuir el porcentaje de uniones covalentes frente a uniones iónicas o metálicas presentes en el material. Un parámetro de mérito de la relevancia de las fuerzas interatómicas es el cociente entre el calor de sublimación

(o el calor de formación) y el volumen molar, que da una medida de la relación: energía cohesiva del material/longitud de enlace. Cuanto mayor es este parámetro, tanto mayor es la dureza, como se ilustra en la figura 7 [10].



**Figura 7.** Gráfica de carga y descarga de un indentador para medida de dureza: (a) carga vs tiempo (b) carga vs profundidad de penetración.

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

Actualmente, la mayoría de las superficies en aplicaciones tribológicas tiene una dureza inferior a 20 GPa, es decir, un valor menor a la dureza de la mayoría de los recubrimientos obtenidos por PVD y CVD (tabla 2). La dureza intrínseca se puede conocer mediante nanoindentación [4].

**Tabla 2.** Dureza de diferentes recubrimientos obtenidos por CVD y PVD [2].

PVD		CVD	
Material	Dureza (GPa)	Material	Dureza (GPa)
TiN	20 - 24	TiC	28 - 35
CrN	18 - 20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 - 23
MoS <sub>2</sub>	0,6 - 15	Diamante	80 - 100
DLC	5 - 30		
TiAlN	26 - 30		
WC/C	12 - 18		

## 1.7 DEFECTOS DE SUPERFICIE

Son los límites que separan a un material en regiones, cada una de ellas teniendo la misma estructura cristalina pero diferentes orientaciones. Existen los siguientes límites de superficie:

**Límites o bordes de grano** La microestructura de los metales consta de muchos granos o cristales contiguos. Un grano es un monocristal dentro la cual el ordenamiento de los átomos es idéntico, pero la orientación del arreglo atómico o de la estructura cristalina para cada grano contiguo es diferente. Un borde de grano es la superficie que separa los granos individuales, siendo una zona donde los átomos no se encuentran espaciados de manera apropiada, tal como lo muestra la figura 8. Se puede controlar las propiedades de un metal a través del endurecimiento por tamaño de grano. Reduciendo el tamaño de grano se incrementa el número de granos por unidad de volumen, y por consiguiente la cantidad de fronteras o bordes de grano. Cualquier dislocación encontrará un límite de grano al solo moverse un poco, incrementándose la resistencia del metal al obstaculizar el movimiento de las dislocaciones. La ecuación Hall - Petch relaciona el tamaño de grano con el esfuerzo de fluencia del metal

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

Donde:

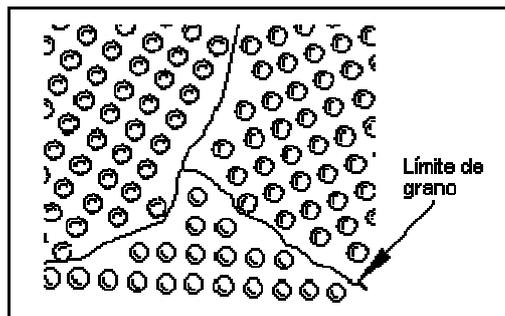
$\sigma_y$  = Esfuerzo de fluencia

$d$  = diámetro medio de los granos

$\sigma_0$  = tensión de fricción que se opone al movimiento de las dislocaciones

$k$  = medida de la extensión del apilamiento de las dislocaciones frente a las barreras [12]

Son posibles varios grados de desalineamiento cristalográfico entre granos vecinos. Cuando la diferencia de orientación es pequeña del orden de unos pocos grados, se denomina límite de grano de ángulo pequeño, el cual se genera al alinearse dislocaciones de cuña. Este tipo de defecto se denomina límite de inclinación. Límites de grano de ángulo pequeño torsionados se generan al formarse dislocaciones helicoidales. Frecuentemente se denomina subgranos a las regiones del material separadas por límites de grano de ángulo pequeño.



**FIGURA 8** .Arreglo de los átomos en los límites de grano

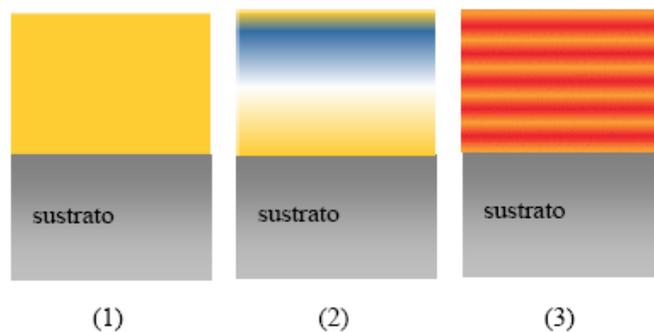
## 1.8. PROPIEDADES TRIBOMECÁNICAS

### 1.8.1. Resistencia al rayado

Junto con la medida de la dureza. El ensayo de rayado con un indentador cónico Rockwell C es la forma más habitual para evaluar las características mecánicas de un sistema sustrato – recubrimiento. Durante el ensayo, la carga normal aplicada aumenta, pudiéndose detectar mediante emisión acústica u observación por MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) la carga crítica para la aparición de daño cohesivo o adhesivo. En general, la carga crítica aumenta con la dureza del sustrato y el espesor del recubrimiento mientras que decrece con la rugosidad de la superficie [12,13]

## 1.9 ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la actualidad, los tipos de recubrimientos más usuales son monocapa, multicapa y recubrimientos con funcionalidad gradiente (figura 9).



**Figura 9. (1) Monocapa (2) Gradiente (3) Multicapa**

La mayoría de los recubrimientos comerciales depositados mediante PVD y CVD son monocapa. Los más comunes son TiN, TiC, CrN, alúmina y DLC. Sin embargo, en algunas aplicaciones, se depositan varias capas de composición diferente dando lugar a un recubrimiento tipo sándwich. Los componentes para mecanizar aceros austeníticos inoxidable presentan comúnmente un recubrimiento depositado por CVD y constituido por TiC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiN (el TiC asegura una buena adherencia al sustrato, el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proporciona una buena resistencia al desgaste y el TiN muestra los puntos de desgaste de la herramienta).

En referencia a los recubrimientos con funcionalidad gradiente, una de las mayores ventajas que exhiben es la disminución de las tensiones existentes en la intercara sustrato – recubrimiento duro, gracias a la suave transición de propiedades mecánicas desde el uno hasta el otro.

En cuanto a los recubrimientos multicapa, se diferencian de los tipo sandwich por poseer una estructura donde una unidad se repite periódicamente. Estos recubrimientos son más duros y más tenaces que los recubrimientos homogéneos constituidos por el mismo material ya que la estructura laminar dificulta el desplazamiento y la propagación de la fisura [15].

## **1.10 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS**

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

Desde el punto de vista mecánico, quizás las aplicaciones más importantes de los recubrimientos duros están relacionadas con la tribología, es decir con los

fenómenos asociados al comportamiento de los materiales cuando son utilizados en contactos móviles. Es en esta ciencia de recubrimientos tribológicos, donde se ha conseguido indudables avances en el control de los mecanismos de fricción y desgaste de la superficie de un material y han llevado a un considerable aumento del tiempo de vida de las piezas y herramientas mecánicas. El uso de recubrimientos protectores abre la posibilidad del diseño a medida de un material, en el cual sus propiedades específicas pueden estar aplicadas donde más se necesite. Así, mientras el sustrato puede ser diseñado con la resistencia y tenacidad requeridas, el recubrimiento ha de ser responsable de la resistencia al desgaste, a los choques o a la fatiga de todo el conjunto [6].

Los recubrimientos duros aplicados sobre sustratos rígidos más blandos, han demostrado ser altamente beneficiosos en la reducción del desgaste ocasionado por la abrasión y rayado. Desarrollados en la década de los 70 y de los 80, su aplicación más importante ha sido en herramientas de corte, rodamientos y juntas en las que los recubrimientos duros ofrecen una buena protección contra el desgaste al reducir los efectos de difusión y abrasión de un material sobre otro [6].

En general, los materiales empleados en estas aplicaciones son de naturaleza cerámica, es decir, se trata de elementos y compuestos con altas propiedades de estabilidad química y térmica, elevada dureza y resistencia mecánica [6].

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

herramienta (alta temperatura y ambientes agresivos), obteniéndose así mejoras considerables en el tiempo de vida [6].

Actualmente, una de las aplicaciones más emergentes de los recubrimientos es el área de los implantes biomédicos, en los que es preciso combinar las características mecánicas (resistencia a la fractura, dureza, etc.) con otros requerimientos específicos de mejora de la resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y no toxicidad [6].

Estos recubrimientos son usados para incrementar la eficiencia de corte, la vida operacional de herramientas y para mantener la tolerancia dimensional en diversas aplicaciones, como en la industria del plástico [4]. Los recubrimientos duros sirven como protección ante la corrosión, debido a que estos materiales son estables químicamente, y aíslan al material base del ambiente químicamente agresivo, evitando de esta manera que sea corroído [5].

También estas películas tienen bajo coeficiente de fricción, lo cual hace que en muchas aplicaciones la lubricación externa ya no sea necesaria, porque entre las piezas en contacto la generación de calor por fricción es mínima [5].

De los compuestos iniciales obtenidos por PVD, quizás el de mayor popularidad en la industria, haya sido desde sus orígenes el nitruro de titanio (TiN). Si bien continúa representando un porcentaje importante del total de los recubrimientos PVD, su rendimiento ha sido mejorado en cierto número de aplicaciones por otros materiales como nitruros, carbonitruros y carburos que se han desarrollado como nuevos compuestos con características propias [12].

Las investigaciones actuales en el campo de los recubrimientos duros se centran hacia el desarrollo de materiales con mejores propiedades, los llamados superduros y ultraduros, que tienen aplicación como barreras térmicas, de difusión, antidesgaste y resistentes a la corrosión, como por ejemplo en los

siguientes campos:

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

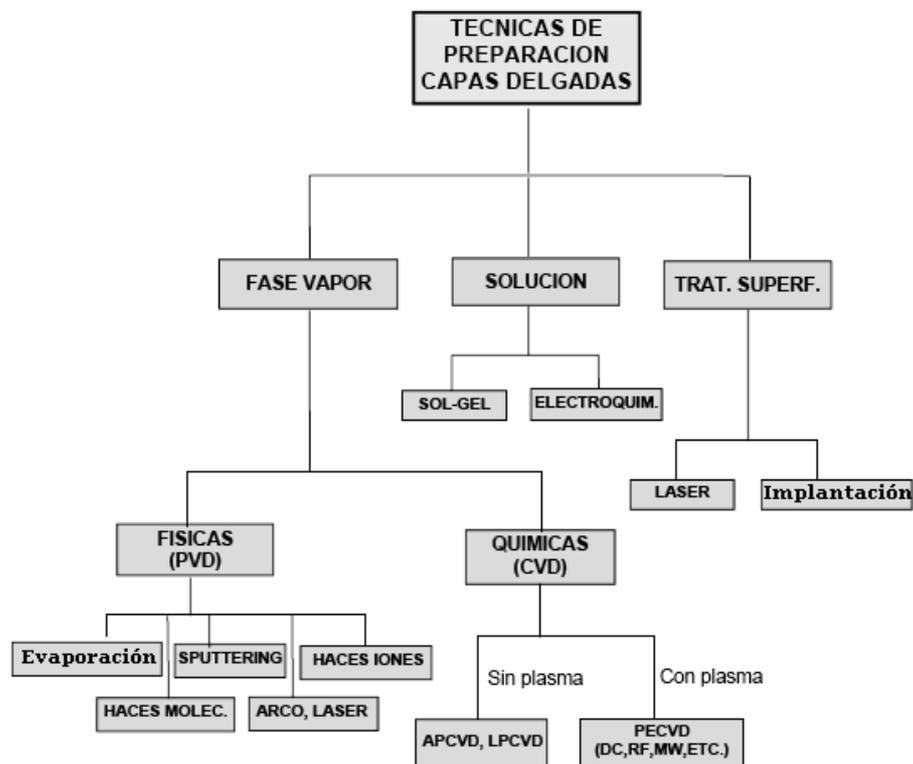
En la figura 10 se muestran diferentes herramientas con recubrimientos duros producidos por técnicas PVD.



**Figura 10.** Herramientas con una diversidad de recubrimientos duros crecidos por PVD, por ejemplo: TiN, TiCN, TiCN - MP, TiAlN, AlTiN, CrN,  $CB_C$  y TiAlCN.

## 1.11. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

Actualmente existe una gran diversidad de métodos para la fabricación de películas delgadas basados en principios físicos y químicos. Estos se pueden dividir en tres grandes grupos: deposición en fase de vapor o plasma, métodos químicos o electroquímicos y tratamientos superficiales, ver figura 11. Muchos grupos de investigación están usando técnicas de plasma para elaborar recubrimientos como nitruros o carburos de metales de transición entre otros. La técnica de magnetrón sputtering en particular, se está implementando a nivel industrial con gran éxito para la elaboración de recubrimientos tales como TiN, WC, DLC, WC/C; la compañía alemana Balzers es líder a nivel mundial en la elaboración de estos recubrimientos.



**Figura 11.** Clasificación de las técnicas de fabricación de películas delgadas.

Actualmente, dos de las principales técnicas de deposición son PVD y CVD. En el primer caso, el material que formará el recubrimiento se evapora y posteriormente condensa en forma de una capa sobre el sustrato, mientras que en el segundo, los

precursores que darán lugar al recubrimiento se absorben en la superficie del sustrato y reaccionan dando como producto, el recubrimiento deseado.

Independientemente de la técnica utilizada, el proceso de deposición se puede dividir en tres etapas [14]:

- Etapa 1: Creación de la fase gas mediante, por ejemplo, evaporación o bombardeo.
- Etapa 2: Transporte de las especies en fase de gas desde la fuente hacia el sustrato. Durante dicho transporte, estas especies pueden ser ionizadas creando un plasma.
- Etapa 3: Condensación sobre el sustrato de las especies gaseosas y posterior nucleación y crecimiento de la capa mediante, entre otros posibles procesos de difusión. El proceso de nucleación y crecimiento es muy sensible al bombardeo de especies iónicas en cuanto a la microestructura, composición, impurezas y tensiones residuales resultantes.

El control de estas tres etapas determina la flexibilidad del proceso. En PVD las tres etapas se pueden controlar independientemente, hecho que permite un mejor control de la velocidad de deposición y de la estructura y propiedades del recubrimiento. En cuanto a CVD, todo el proceso tiene lugar sobre el sustrato y las tres etapas no se pueden controlar separadamente, de modo que si se decide establecer la temperatura del sustrato también queda fijada en consecuencia la velocidad de deposición, la estructura y las propiedades del recubrimiento [14].

### **1.11.1 PVD**

Existen diferentes variantes del proceso de PVD pero estas se pueden dividir en dos categorías generales, bombardeo y evaporación, términos que se refieren al mecanismo mediante el cual las especies sólidas iniciales pasan a fase gas.

Los recubrimientos obtenidos por PVD presentan un amplio rango de aplicaciones: decoración, recubrimientos tribomecánicos, películas superconductoras, etc. Por otro lado, el espesor de los recubrimientos puede variar entre Angstrom y milímetros. Metales, aleaciones, compuestos cerámicos y también algunos materiales orgánicos pueden ser depositados por técnicas de PVD.

El PVD por arco catódico es una de las técnicas más utilizadas para a deposición de recubrimientos basados en Ti. La transición del componente metálico de la fase sólida a vapor se lleva a cabo por calentamiento de una fase de evaporación. Mediante un arco de alta energía se calienta el cátodo y se genera un plasma consistente en vapores metálicos altamente ionizados. Simultáneamente, se introduce en la cámara el gas reactivo que contiene los componentes no – metálicos del recubrimiento (en este caso argón y metano). Durante el proceso de deposición, el sustrato recibe el bombardeo por una sola de sus caras, haciendo que se deposite el recubrimiento solo en un lado, uniformemente.

Una elevada velocidad de ionización conduce a una alta energía de deposición y a la formación de una capa densa. Por el efecto del bombardeo iónico, los recubrimientos depositados también exhiben un alto nivel de adhesión al sustrato. Durante este proceso, los iones metálicos pueden penetrar la red del sustrato a niveles de Angstrom, induciendo cierta rugosidad a nivel atómico que puede ser la responsable de la buena adherencia del recubrimiento al sustrato [16].

### **1.11.2 CVD**

En el proceso de CVD, el elemento que se quiere depositar se introduce en forma de compuesto junto con otros compuestos que darán, a su vez, los otros elementos del recubrimiento. Una vez dentro de la cámara de reacción, las moléculas difunden hacia el sustrato precalentado, se absorben en la superficie del sustrato y reaccionan formando el recubrimiento. Los elementos que

constituyen el gas pero que no forman parte del recubrimiento salen de la cámara como productos residuales [16].

### 1.12 PROCESO DE DEPOSICIÓN POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)

El proceso de pulverización catódica o sputtering (ver figura 12), se lleva a cabo cuando iones de alta energía inciden sobre la superficie de un sólido, que suele llamársele *blanco* o *target*. Cuando estas partículas chocan contra la superficie del target pueden ocurrir los siguientes fenómenos:

- El ion puede ser reflejado. Este fenómeno es la base de la técnica conocida como *Espectroscopia de Dispersión de Iones*, que permite caracterizar la superficie de un material.
- El impacto del ion con el target puede causar el desprendimiento de un electrón, llamado *electrón secundario*.
- El ion puede terminar incrustado en el target. Este fenómeno se conoce como implantación iónica y se usa ampliamente en la tecnología de semiconductores y circuitos integrados para dopar matrices de elementos con impurezas específicas.
- El impacto del ion puede ser responsable también de reordenamientos en la estructura del material que constituye el target.
- El impacto del ion puede generar una serie de colisiones sucesivas entre átomos del target, produciendo la expulsión de uno de estos átomos. Este proceso de expulsión es conocido como *Pulverización Catódica* o *Sputtering*. Ver figura 13.

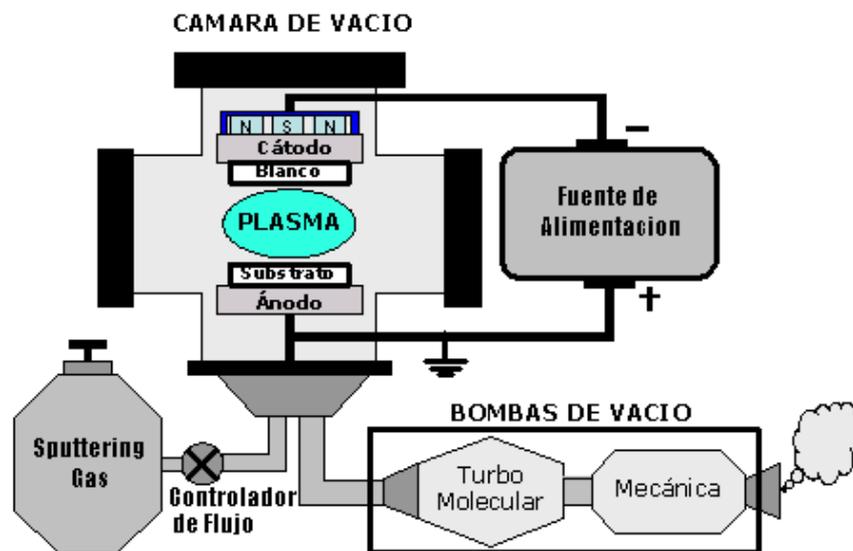


Figura 12. Esquema de un sistema de pulverización catódica.

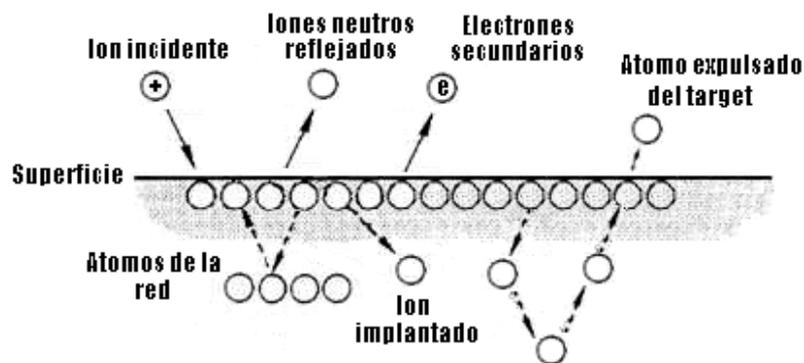


Figura 13. Interacciones de iones con la superficie.

En el proceso de *pulverización catódica*, los átomos desprendidos del target, son trasladados hacia un material receptor llamado *sustrato*. En el sustrato el material recibido se organiza de acuerdo con sus propiedades cristalográficas y procesos de difusión.

Tanto el target como el sustrato se encuentran en una cámara que se somete a un proceso de un vacío a una presión de  $1 \times 10^{-6}$  mbar, aproximadamente. Posteriormente se introduce en la cámara de vacío gas inerte, usualmente argón, a una presión específica. La acción de un campo eléctrico (sputtering DC), o de un

voltaje alterno a frecuencias alrededor de 10 MHz (sputtering RF) acelera los electrones, que colisionan con los átomos de argón, convirtiendo a algunos de ellos en iones de argón y en mas electrones para producir una descarga. Repitiendo este proceso una y otra vez es posible construir un recubrimiento de muchas capas atómicas o moleculares del material del target sobre el sustrato. Un recubrimiento tal que su espesor sea menor que  $1\mu\text{m}$ , es llamado *película delgada* [20].

#### **1.12.1 MAGNETRÓN SPUTTERING R.F.**

El sistema de Magnetron sputtering RF, es una variante de la técnica de sputtering. Esta técnica utiliza un campo magnético con el propósito de hacer más eficiente el uso de los electrones y que se genere más ionización. Los campos magnéticos prolongan la permanencia de los electrones en el plasma y aumentan la probabilidad de colisiones con los iones, manteniendo una gran corriente de descarga e incrementando la tasa de deposición por sputtering. [21]

La técnica de sputtering R.F. es utilizada para crecer películas a partir de un blanco, que puede ser no metálico. Como se puede ver en la figura 12, emplea una fuente de voltaje alterno (Generador de RF), a frecuencias alrededor de 10 MHz y proporciona la potencia necesaria para la ignición y sostenimiento del plasma generado en la cámara de vacío. La frecuencia de 13.56 MHz ha sido reservada para procesos de plasma, dada por la comisión federal de comunicaciones [4,17].

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

El blanco es bombardeado alternamente por iones y electrones presentes en la atmósfera de la cámara de vacío, provocándole desprendimiento de átomos que posteriormente se depositan sobre el sustrato. La presencia de un sistema Magnetron sputtering R.F. permite confinar los electrones cerca del target incrementando la eficiencia de la ionización, también permite que el plasma sea menos disperso de modo que los átomos pulverizados se encuentren en una distribución homogénea dentro de la cámara de vacío, de esta manera el crecimiento es mas eficiente, aumentando las velocidades de deposición de 1 a 3 nm/min aproximadamente y reduciendo las presiones de operación del sistema ( $\approx 1\text{mTorr}$ ). Esto se logra con campos eléctricos y magnéticos que son perpendiculares entre sí. Existen magnetrones cilíndricos, circulares y planares.

La aplicación de campos magnéticos para mejorar la ionización data de 1936 [4], pero su uso efectivo en sistemas de sputtering es mas reciente. Los magnetrones son originalmente dispositivos válvula que amplificaban señales de alta frecuencia, pero el nombre también se aplica actualmente a sistemas de sputtering ya que utiliza el mismo principio de campos eléctricos y magnéticos cruzados [17].

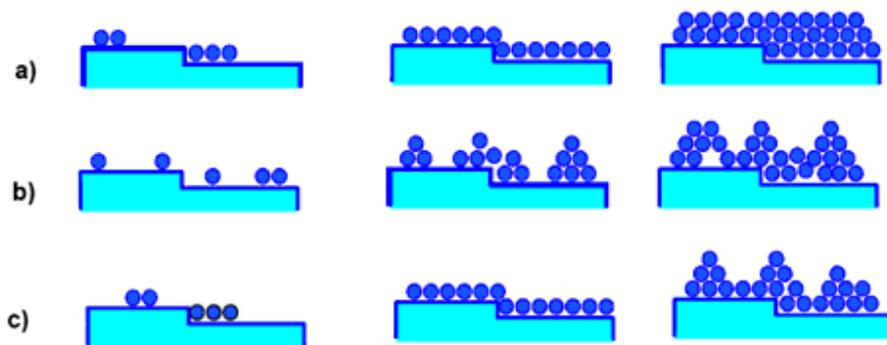
#### **1.12.1.1 Nucleación y crecimiento de la película**

La primera etapa es la creación de núcleos que se forman a través de la superficie del sustrato por difusión atómica superficial hasta crecer en islas lo suficientemente grandes que se fusionan entre sí, luego la película empieza a crecer verticalmente por la llegada de especies provenientes del plasma [20].

Dependiendo de las condiciones de crecimiento, hay tres estados de nucleación y crecimiento. Las películas que crecen capa por capa son conocidas como tipo *Frank-Van der Merwe* (figura 14a), en la cual los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea con la formación de una monocapa. El crecimiento continua de “monocapa en monocapa” [20].

Las películas crecientes por coalescencia de islas son conocidas como tipo *Volmer-Weber* (figura 14b), este tipo ocurre cuando los átomos eyectados son unidos más fuertemente entre ellos que con el sustrato [20].

El último, es una mezcla de los otros crecimientos y se llama *Stranski-Krastanov* (figura 14c), en el cual, primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas [20].



**Figura 14.** Modelos de: a) Frank Van der Merwe, b) Volmer-Weber y c) mixto de Stranski-Kastranov [20].

En la mayoría de casos, las películas son formadas por coalescencia de islas. Cuando estas islas crecen juntas se forman varios defectos y bordes de grano, estos coalescen con orientaciones aleatorias que producirán una película policristalina.

## 1.13 CARBURO DE VANADIO

### 1.13.1. Vanadio

Vanadio, de símbolo V, es un elemento metálico blanco plateado de número atómico 23. El vanadio es uno de los elementos de transición del sistema periódico. Fue descubierto en 1801, en México, por Andrés Manuel del Río, pero

se pensó que era una forma de cromo. En 1830 aproximadamente, el químico sueco Nils Gabriel Sefström lo reconoció como un nuevo elemento [4].

### **1.13.2. Propiedades y estado natural**

El vanadio puede pulirse fácilmente y es uno de los metales más duros. Tiene un punto de fusión de 1.890 °C, un punto de ebullición de 3.380 °C y una densidad relativa de 5,96. Su masa atómica es 50,941. El vanadio es soluble en ácido sulfúrico y ácido nítrico e insoluble en ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y alcohol diluidos. Forma varios óxidos ácidos, siendo los más importantes el trióxido ( $V_2O_3$ ) verde oscuro, y el pentóxido ( $V_2O_5$ ) anaranjado. Otros compuestos importantes son el monosulfuro de vanadio, (VS), el trisulfuro de vanadio ( $V_2S_3$ ), el dicloruro de vanadio ( $VCl_2$ ), el tricloruro de vanadio ( $VCl_3$ ), el dihidróxido de vanadio, ( $V(OH)_2$ ) y el ácido metavanádico, ( $HVO_3$ ) [18].

El vanadio ocupa el lugar 19 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Nunca se encuentra en estado puro, sino que existe combinado en varios minerales, carbones y petróleos, sobre todo en los petróleos de México y Venezuela. Los mayores productores de vanadio son Estados Unidos, Rusia y la República de Suráfrica.

El carburo de vanadio utilizado en esta investigación es una combinación entre el vanadio y el metano en una atmósfera de argón depositado sobre acero mediante el proceso PVD. Dentro de los recubrimientos más utilizados, este compuesto posee una alta tasa de deposición y muy buena dureza, dando como resultado un buena acompañante para las herramientas de corte [18].

**Tabla 3.** Recubrimientos más comunes obtenidos por los procesos C.V.D. y P.V.D sus propiedades físicas

COMPUESTO	COLOR	COEF. DE FRICCIÓN	Dureza (GPa)	Temp. De Oxidación (°C)
(V,Nb) C	Gris- plata	0.3	39.5	600
VC	Gris-Negro	0.5	26.5	450
TiC-TiN	Dorado	0.5	38.8-25	400
TiC-TiCN	Azul-Violeta	0.6	38.8-32	300
TiC-BC	Gris oscuro	0.6	38-65	700

### 1.13.3. Propiedades De Los Carburos Metálicos

A lo largo de la historia no se ha profundizado mucho en el estudio de los carburos de metales de transición pese a la gran importancia que ha representado para el desarrollo de la humanidad la fabricación del acero. Para diversos metales de transición la inserción de átomos de Carbono, incluso en muy pequeña cantidad, puede cambiar las propiedades del metal. Es el caso del acero en comparación con el hierro, en el que insertando una pequeña cantidad de carbono en su red cristalina, hace que se comporte de forma mucho más resistente química y mecánicamente.

Los carburos de metales de transición retienen en general las características típicas de los metales. Se caracterizan por:

- Brillo metálico
- Gran dureza aunque fragilidad (poca plasticidad), presentando estructuras cristalinas simples y regulares.

- Altos puntos de fusión, lo que los convierte en compuestos refractarios.
- A altas temperaturas presentan una buena conductividad tanto térmica como eléctrica, e incluso muchos de ellos adquieren maleabilidad.
- Muestran una resistencia alta al ataque químico, por eso, en reacciones de desulfuración son importantes por su resistencia al ataque del azufre.
- Desde el punto de vista catalítico, su uso como catalizador presenta muchas ventajas con respecto a los gases nobles debido a que presentan una mayor actividad y, a diferencia de éstos últimos, no se envenenan por elementos como el S o el C. Son superconductores aunque a temperaturas cercanas al cero absoluto.

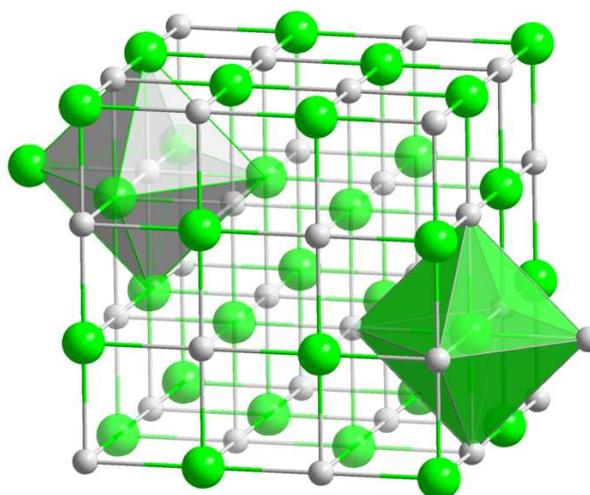
#### **1.13.4. Carburo De Vanadio**

El Carburo de vanadio, VC, es un material cerámico extremadamente duro, resistente al tratamiento térmico. Es utilizado comercialmente en brocas, herramientas de corte. Tiene la apariencia de polvo gris metálico con estructura cristalina cúbica.

El carburo de vanadio es químicamente estable y tiene excelentes propiedades a alta temperatura (ver tabla 4). Puede ser utilizado como aditivo para el carburo de tungsteno para ajustar los cristales de carburo mejorando sus propiedades. Se puede formar en la orientación (111), si están formados por RF Magnetron Sputtering. A pesar de que el carburo de vanadio es termodinámicamente estable, la fase  $V_2C$  es la energía favorable a existir a temperaturas alrededor de  $900^\circ C$ . la figura 15 muestra la estructura cristalina del carburo de vanadio que es cúbica tipo NaCl [19].

**Tabla 4.** Constantes Físicas y propiedades del Carburo de Vanadio

Nombre Químico	Carburo de Vanadio
Formula Química	VC (VC <sub>0.88</sub> by x-ray)
Descripción General	Químicamente Estable
Masa Molecular(g/mol)	62.95
Pureza típica química posible	99% y 99.5%
Típicas granulaciones posibles	325 por malla fina
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	5.81
Color	Gris plata
Punto de Fusión	2800 °C
Estado Físico	Polvo Negro
Punto de ebullición	3900 °C



**Figura 15.** Estructura cristalina tipo NaCl con orientación poliédrica del VC

## REFERENCIAS

- [1] C. Rincón. Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos duros, (2000). 1.2, 1.2
- [2] Hogmark, S.; Jacobsson, S. y Larsson, M., Wear, 246,20-33,2000.

- [3] Rodríguez, S., Fatiga y fractura de materiales para herramientas: Metal duro y acero rápido, Proyecto final de carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, (1999)
- [4] Tabla de caracterizaciones de aceros, Aceros la Fortuna, S.A. C.V.
- [5] Hirvonen J.-P.; Koskinen J.; Jervis J.R. y Nastasi M., *Surf. Coat. Technol.* 80,139, (1996)
- [6] Holmberg K. y Matthews A.; *Coatings Tribology Series*, 28, Elsevier, Amsterdam, (1994)
- [7] Högmark S.; Hollman P.; Alahelisten A. y Hedenqvist P., *Wear*, 200, 225–232, (1996)
- [8] “Wrought High-Speed Steels”, *ASM Specialty Handbook, Tool Materials*, 10-20 (1995)
- [9] *Adhesion measurement of films and coatings*, editado por K.L. Mittal, Utrecht, (1995)
- [10] M. Gómez. “Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros”, PhD tesis, Universitat de Barcelona, (2005).
- [11] Bushan, B. (2002), *Introduction to tribology*, Wiley, N.Y.
- [12] Bull, S. J., *Surf. Coat. Technol.* 50, 25-32, (1991)
- [13] Steinmann P. A.; Tardy Y. y Hintermann H. E., *Thin Solid Films*, 154, 333-349, (1987)

- [14] BushanR., "Handbook of Hard Coatings", Noyes Publications, New Jersey, USA, PP 4 -72 (2001).
- [15] Sugimura, Y.; Lim P.G. y Shih C. F.; S. Suresh, Acta Metall. Mater., 43, 1157,
- [16] Oettel, H. y Wiedemann, R., Surf. Coat. Technol. 76- 77, 265-273 (1995)
- [17] Wiklund, U.; Hedenqvist, P. y Hogmark, S., Surf Coat Technol. 97, 773-778, (1997)
- [18] <http://chemicaland21.com/industrialchem/inorganic/VANADIUM%20CARBIDE.htm>
- [19] <http://www.balzers-elay.com/bes/spa/02-applications/01-wear-tribology/indexW3DnavidW263.php>
- [20] 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 (Ingeniero Físico), Universidad del Cauca, Popayán (2007).
- [21] Casas, B., "Influencia de la integridad superficial en la respuesta mecánica y al contacto de carburos cementados WC – Co", Tesis Doctoral, Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona, España, (2002)

## **CAPITULO 2**

### **FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CARBURO DE VANADIO MEDIANTE LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN SPUTTERING RF**

En el momento existe una gran diversidad de métodos para la fabricación de películas delgadas basados en principios físicos y químicos. Estos se pueden dividir en tres grandes grupos: deposición en fase de vapor o plasma, métodos químicos o electroquímicos y tratamientos superficiales. Muchos grupos de investigación están usando técnicas de plasma para elaborar recubrimientos como nitruros o carburos de metales de transición entre otros. La técnica de magnetrón sputtering en particular, se está implementando a nivel industrial con gran éxito para la elaboración de recubrimientos tales como TiN, WC, DLC, WC/C; la compañía alemana Balzers es líder a nivel mundial en la elaboración de estos recubrimientos.

La técnica de magnetrón sputtering no es contaminante, produce recubrimientos de alta calidad y homogeneidad, sus parámetros son de fácil control y los recubrimientos pueden ser reproducibles fácilmente.

Por lo dicho anteriormente, para la elaboración de los recubrimientos se escogió la técnica de magnetrón sputtering. En este capítulo se expondrá el modo de fabricación de los recubrimientos de carburo de vanadio.

## 2.1 CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS DE CARBURO DE VANDIO SOBRE ACERO M2 AISI

Las tasas de crecimiento de los recubrimientos duros y en general de las películas delgadas es un parámetro muy importante que debe ser controlado al momento del depósito utilizando ésta técnica. Este es un parámetro que si se controla adecuadamente puede minimizar costos de procesamiento. Con la idea de conocer aproximadamente la tasa de crecimiento de los recubrimientos, se crecieron algunas películas de carburo de vanadio sobre vidrio, encontrando algunos parámetros adecuados para su posterior crecimiento sobre el acero M2 AISI que es el centro del estudio de este proyecto. Para este propósito se vario flujo de gases de argón y metano para ajustar una presión total en la cámara de sputtering, potencia del plasma, temperatura del sustrato durante el crecimiento, además el tiempo de crecimiento total. Los recubrimientos elaborados sobre los sustratos de vidrio nos permitieron escoger unos parámetros aproximados para la posterior elaboración de los recubrimientos sobre acero.

El acero empleado en esta investigación, M2 AISI es un acero importado tipo herramienta, templado y revenido a 60 Rockwell C; se describió en el capítulo anterior dentro de los aceros rápidos para la fabricación de herramientas de corte, a continuación se describen algunas propiedades importantes a tener en cuenta:

**Tabla 5.** Características del acero M2 (AISI).

<b>Densidad</b> (g / cm <sup>3</sup> )	8.1
<b>Módulo de Elasticidad</b> (10 <sup>3</sup> N / mm <sup>2</sup> )	217.0
<b>Conductividad Térmica</b> (W / m °C)	19.0
<b>Resistencia Eléctrica Específica</b> (Ωmm <sup>2</sup> / m)	0.54
<b>Calor Específico</b> (J / g °C)	0.46
<b>Dilatación a 100 °C</b> (10 <sup>-6</sup> m / m °C)	11.5

Los recubrimientos de carburo de vanadio VC fueron depositados sobre los sustratos de acero por medio de la técnica de Deposición Física de Vapor PVD en un Magnetron Sputtering Reactivo RF de Balzers – Elay.

La primera parte del proceso consiste en el pulido y la limpieza de los sustratos que son los materiales Bases sobre los cuales se va a depositar el recubrimiento.

### **2.1.1. Pulido y limpieza de los sustratos.**

Los sustratos del acero M2 fueron escogidos por su amplio margen de utilización en gran número de piezas industriales que son sometidas a todo tipo de desgaste y esfuerzo mecánico. Se deseaba saber cómo es el comportamiento de las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de VC, crecidos sobre este acero.

Los sustratos utilizados son discos de 2,5 cm de diámetro por 2,5 mm de espesor. Inicialmente se sometieron a un proceso de pulido tipo espejo manual, pasando por lijas de agua de diferentes calibres, desde un grano grueso ( ref. 400) hasta un grano muy fino ( ref . 200) donde se trata de dejar la superficie del acero lo más pulida y uniforme posible para no tener inconvenientes en la etapa de deposición del recubrimiento. Por último, se pasa por un paño especial que se remoja con una suspensión de alúmina en polvo de 0,5  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano mezclada con agua, esto se muestra en las figuras 16 A y B . Todos los pasos anteriores son desarrollados con el fin de eliminar todo tipo de impurezas y óxidos, además de crear una superficie uniforme para que haya una buena adherencia del recubrimiento al sustrato. (ver figura 18).

La etapa de la limpieza se realiza antes de hacer el respectivo crecimiento de los recubrimientos, para ello cada sustrato se sumerge en una solución de ácido

clorhídrico al 10% durante 5 minutos y finalmente los aceros se limpian ultrasónicamente en acetona y alcohol para asegurar la óptima adhesión a la capa.

Pulido fino



Pulidora de disco



B.

**Figura 16.** Muestra de los pasos para pulido de aceros. A) Pulido fino B) Pulidora de disco



**Figura 17.** Muestra de los aceros pulidos

### **2.1.2 Etapa de crecimiento de VC por Sputtering RF.**

Las películas delgadas de VC se fabricaron mediante la técnica Magnetron Sputtering R.F. Para esto se utilizó un equipo Balzers BAE 250 perteneciente al laboratorio de Física de Bajas Temperaturas Edgar Holguín de la Universidad del Cauca (Figura 18). Este equipo cuenta con una cámara de vacío de acero en forma de campana, que es donde ocurre todo el proceso de fabricación. Es indispensable que la cámara durante todo este tiempo se encuentre en alto vacío. La presión de vacío se alcanza con una conexión en serie de dos bombas: una mecánica que maneja una presión base de trabajo de  $8 \times 10^{-2}$  mbar y otra turbomolecular que maneja una presión base de trabajo de  $1 \times 10^{-5}$  mbar (ver figura 19). El tiempo para lograr el vacío en la cámara es de una hora aproximadamente.

En todos los experimentos se depositó una capa semilla de vanadio puro para mejorar la adhesión del recubrimiento al substrato. Esta capa se hace a una potencia del blanco de 55W, flujo de Argón de 5.0 sccm, temperatura de 450°C, por 15 minutos.



**Figura 18.** Magnetron Sputtering R.F.

El proceso comienza ubicando el sustrato en el porta sustrato, enseguida el horno es asegurado mediante tornillos dejando inmóvil totalmente el sustrato de manera que todo el efecto del proceso quede uniforme sobre él. Luego, la cámara se cierra y se pone en funcionamiento la bomba mecánica dejando que llegue a su presión base de trabajo ( $8 \times 10^{-2}$  mbar) y se enciende la bomba turbomolecular, monitoreando en todos los casos el valor de las presiones obtenidos por el manómetro Pirani a través de su lector (figura 20). Una vez se alcanza la presión aproximada de  $9 \times 10^{-3}$  mbar se enciende la fuente de corriente que le permite al horno incrementar su temperatura hasta lo requerido. Seguidamente se espera que la presión base en la cámara alcance los  $10^{-5}$  mbar.



**Figura 19.** Cámara de vacío

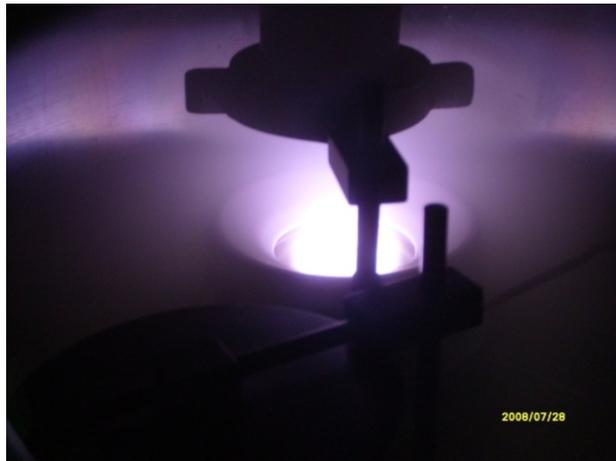
Para comenzar el proceso de crecimiento de los recubrimientos se introduce inicialmente argón hasta establecer una presión aproximada de  $10^{-2}$  mbar.



**Figura 20.** Manómetro

Con esta presión de argón se procede a encender el plasma (figura 21a y 21b) mediante la fuente de radiofrecuencia (figura 22) (generador Advanced Energy) ajustando una potencia de 50 W. Con estas condiciones se realiza un pre-sputtering del blanco para limpiar sus impurezas superficiales.

Para el crecimiento de los recubrimientos se utilizó un rango de potencia del plasma de 50 a 55 W, suficiente para todo el proceso de crecimiento.



**Figura 21a.** Plasma de Argón



**Figura 21b.** Plasma de argón + metano



Figura 22. Generador de Radiofrecuencia

### 2.1.3 Medidor de flujo de gas

La figura 23a muestra la fuente de poder con un set point de los controladores de flujo marca **mks Type 247** para la inyección de Argón, Nitrógeno, Metano y Oxígeno, controlados por un lector de cuatro canales MKS 247D con rango de 0.1 a 100sccm. y la figura 23b muestra los controladores usados para ingresar de manera fija y constante los dos gases utilizados (metano y argón), el flujo de cada gas es mostrado en sccm (estándar cubic centimeters minute) en un display ubicado en la fuente de poder, cada canal cuenta con un sintonizador que permite seleccionar la cantidad de flujo deseado para cada gas (Set Point) y tiene un determinado rango de trabajo, para el argón es de 0 a 100 sccm y para el metano es de 0 a 20 sccm [5].



**Figura 23a.** Unidad de poder con Set Point



**Figura 23b.** Controladores de flujo de gas

Los controladores de flujo deben ser calibrados porque cada gas que sea introducido en la cámara de vacío maneja un rango de operación de flujo diferente, que se maneja a través de un potenciómetro ubicado en la parte de atrás del set point de acuerdo al manual con el siguiente factor de escalamiento:

$$\text{Factor de control de escalamiento} = \text{Factor de Gauge} * \text{Factor de Corrección del gas}$$

Donde, el factor de Gauge, es el factor que determina el rango de trabajo de cada fluxómetro.

El factor de corrección viene dado de la siguiente forma:

$$GCF_x = \frac{(0.3106)(S)}{(d_x)(cp_x)} GCF_x$$

Donde:

$GCF_x$  = Factor de corrección del gas

0.3106 = (densidad estándar del nitrógeno) (calor específico del nitrógeno)

S = Factor de corrección estructural, igual a:

- 1.030 para gases monoatómicos
- para gases diatómicos
- 0.941 para gases triatómicos
- 0.880 para gases poliatómicos

Para este caso:

- Argón = 1.030, metano = 0.880
- $d_x$  = densidad estándar del gas, en g/l (a 0°C y 760 mm Hg)
- $cp_x$  = calor específico del gas, en cal/g°C

Los valores específicos de factor de conversión para cada gas utilizado se pueden ver en la tabla 6.

Teniendo en cuenta los valores de las tablas para la densidad y el calor específico, el factor de corrección para el metano es 0.72 y para el argón 1.39. Con estos datos, se calibran adecuadamente los potenciómetros para así obtener el flujo de gas necesario.

#### **2.1.4 Horno calefactor del sputtering**

El horno de la figura 24 alcanza temperaturas hasta de 1000°C y para calentarlo es necesario suministrarle corriente, esto se hace por dos de los cuatro terminales

que posee y las otras dos son las que suministran el voltaje necesario para que alcance el rango de temperatura deseado, en este caso 450°C.

**Tabla 7.** Factor de conversión de algunos gases involucrados en el proceso.

GAS	SIMBOLO	CALOR ESPECÍFICO (Cal/g°C)	DENSIDAD (g/l a 0°C)	FACTOR DE CONVERSIÓN
Aire		0.240	1.293	1.00
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	0.492	0.760	0.73
Argón	Ar	0.1244	1.782	1.39
Bromo	Br <sub>2</sub>	0.0539	7.130	0.81
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	0.2016	1.964	0.70
Monóxido de carbono	CO	0.488	1.250	1.00
Cloro	CL <sub>2</sub>	0.1144	3.163	0.86
Hidrogeno	H <sub>2</sub>	3.419	0.0899	
Metano	CH <sub>4</sub>	0.5328	0.715	0.72



**Figura 24.** Horno calefactor

### 2.1.5 Parámetros de crecimiento

Los parámetros de crecimiento de los recubrimientos de carburo de vanadio sobre aceros M2 AISI fueron encontrados mediante el análisis de diferentes artículos

encontrados en bases de datos científicas y llevadas a la experimentación mediante pruebas realizadas en el Magnetrón Sputtering RF.

La primera parte de la investigación, consistió en la recopilación de diferentes artículos científicos relacionados con películas delgadas de carburo de vanadio obtenidas mediante Sputtering que se hicieran a partir de una mezcla de argón y metano en la cámara de vacío al bombardear un target de vanadio. Debido a la poca literatura encontrada acerca del tema, se encontraron varios parámetros posibles para la investigación en donde se relacionaban diferentes formas de obtención de carburo de vanadio. Después de sacar una lista de posibilidades, se pudo hacer una serie de pruebas sobre vidrio que ayudaron a comprobar que los parámetros de crecimiento dentro de la cámara de vacío del Sputtering correspondían a una capa delgada obtenida por la mezcla de los gases y el bombardeo al blanco, se dejaron aleatoriamente parámetros como presión de argón, potencia del blanco, temperatura del sustrato, tiempo de crecimiento y distancia entre el target y el sustrato como parámetros fijos durante todo el crecimiento y se varió únicamente el flujo de entrada del gas metano en la cámara de vacío para ver la influencia ejercía este parámetro sobre la estructura cristalina de los recubrimientos.

Antes del crecimiento de los recubrimientos se realizó un pre-vacío en la cámara con argón de  $10^{-5}$  mbar para evaporar cualquier impureza remanente, inicialmente se crecieron películas delgadas de carburo de vanadio sobre vidrio, estableciendo los parámetros mostrados en la tabla 8, los cuales se mantuvieron iguales para el crecimiento de películas delgadas sobre acero incrementando únicamente la temperatura del sustrato para lograr una mayor adherencia sin sobrepasar los  $500^{\circ}\text{C}$  en donde es posible que cambien las propiedades estructurales del acero.

**Tabla 8.** Parámetros de crecimiento de películas delgadas de VC

PARÁMETRO	VALOR
Target	Vanadio metálico de 10 cm de diámetro por 0.5 cm de espesor pureza del 99.99%.
Presión de Argón en la cámara	$8.5 \times 10^{-3}$ mbar
Presión de Metano en la cámara	0 mbar / 0.5 mbar
Potencia del blanco	55 watts
Distancia sustrato - Target	4 cm
Tiempo estimado de crecimiento	2 horas, 15 min.
Temperatura del sustrato	450°C

Para asegurar la adherencia del recubrimiento al sustrato debido a la poca afinidad existente entre el VC y el acero. Se creó una capa intermedia llamada Buffer layer únicamente de vanadio, la cual se realizó en un tiempo estimado de crecimiento de 15 minutos. Figura 25.



**Figura 25.** Sistema sustrato recubrimiento con interfaz de vanadio

Para evaluar las características estructurales, mecánicas y tribológicas, se varió el flujo de metano  $\text{CH}_4$  desde 0.5 a 3.0 sccm en la mezcla de  $\text{Ar}/\text{CH}_4$ . Estos flujos

de metano establecen un porcentaje de metano de 0% a 66.6%. Las condiciones de flujo de metano, presión total en la cámara y porcentaje de argón y metano se pueden ver en la tabla 9.

Los recubrimientos de carburo de vanadio crecidos sobre acero M2 AISI, presentaron un espesor aproximado de 1  $\mu\text{m}$  para las condiciones escogidas de crecimiento.

**Tabla 9.** Parámetros utilizados en la fabricación de películas delgadas de VC

<b>Flujo de metano (sccm)</b>	<b>Presión total en la cámara (mbar)</b>	<b>Porcentaje de metano en la cámara (%)</b>	<b>Porcentaje de argón en la cámara (%)</b>
<b>0</b>	$8.5 \times 10^{-3}$	0	100
<b>0.5</b>	$9.0 \times 10^{-3}$	5.5	94.5
<b>1</b>	$9.5 \times 10^{-3}$	5.5	94.5
<b>1.5</b>	$1 \times 10^{-2}$	15	85
<b>2</b>	$1.5 \times 10^{-2}$	43.3	66.7
<b>2.5</b>	$2 \times 10^{-2}$	49.5	50.5
<b>3</b>	$2.5 \times 10^{-2}$	66.6	34

## REFERENCIAS.

[1] A. Urrutia "Fabricacion Y Caracterizacion De Peliculas Delgadas De Nitruro De Vanadio (Vn) Crecidas Por Magnetron Sputtering Rf Para Su Aplicación Como Recubrimientos Duros", Trabajo de grado (Ingeniero Físico), Universidad del Cauca, Popayán (2007).

[2] Casas, B., "Influencia de la integridad superficial en la respuesta mecánica y al contacto de carburos cementados WC – Co", Tesis Doctoral, Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona, España, (2002)

4[3] J. Morales. "Efecto del sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>)", Trabajo de grado (Ingeniero Físico), Universidad del Cauca, Popayán (2007).

[3] D.R.. McGregor. Grown Optimization and Characterization of Reactively Sputtering Zirconium Nitride Thin Film for III-V Buffer Layer Applications. PhD thesis, North Carolina State University, 2002.

[5] Manual de MKS Type 247D Four – Chanel Readout. Copyright. 1997 by MKS Instruments , Inc.

## CAPITULO 3

### CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y TRIBOLÓGICA

En este capítulo, se hace un resumen sobre las diferentes técnicas de caracterización mecánica, tribológica y estructural realizadas sobre los aceros con diferentes concentraciones de metano para la obtención de recubrimientos duros de carburo de vanadio, con el fin de analizar los resultados a partir del flujo de metano introducido dentro de la cámara de vacío para concluir cual es la mejor alternativa en este proceso específico.

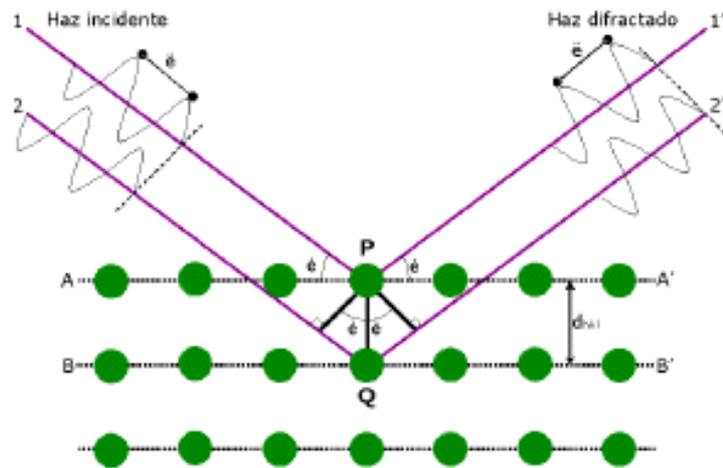
#### 3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

##### 3.1.1 Difracción de rayos X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de

muy baja intensidad [1]. De acuerdo a la figura 26, la ley de Bragg de interferencia constructiva se escribe:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$$



**Figura 26.** Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido

Para los análisis de patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de VC, se utilizó un equipo **X'Pert Pro de PANalytical** (2005) (figura 27), que trabaja con una longitud de onda  $\lambda$  iguala a 0.154056 nm, perteneciente al grupo de ingeniería mecánica de la Universidad Nacional de Medellín con detector X'Cellerator (velocidad de adquisición de datos muy alta).

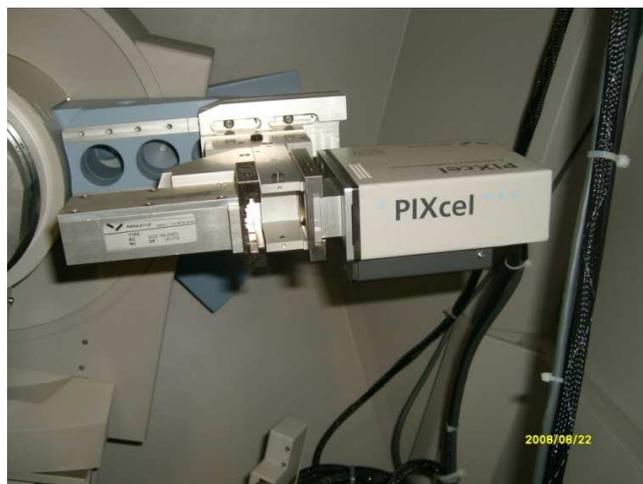
Este equipo maneja un híbrido primario que genera un haz paralelo que es ideal para estudiar muestras en ángulo rasante (capas delgadas) y muestras con superficies irregulares (no planas) en reflexión. Según el ángulo de ataque (y el coeficiente de absorción de la muestra) se pueden realizar difractogramas a diferentes profundidades de la capa [2]. El equipo realiza la identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de

datos PDF *Powder Diffraction File*, realizando un análisis cuantitativo de fases cristalinas por el por el método de Rietveld.

Esta es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo, cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina. En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de stress residual.



(a)



(b)

**Figura 27. (a) y (b)** Equipo X'Pert Pro de PANalytical (2005), utilizado en los análisis de Difracción de Rayos X

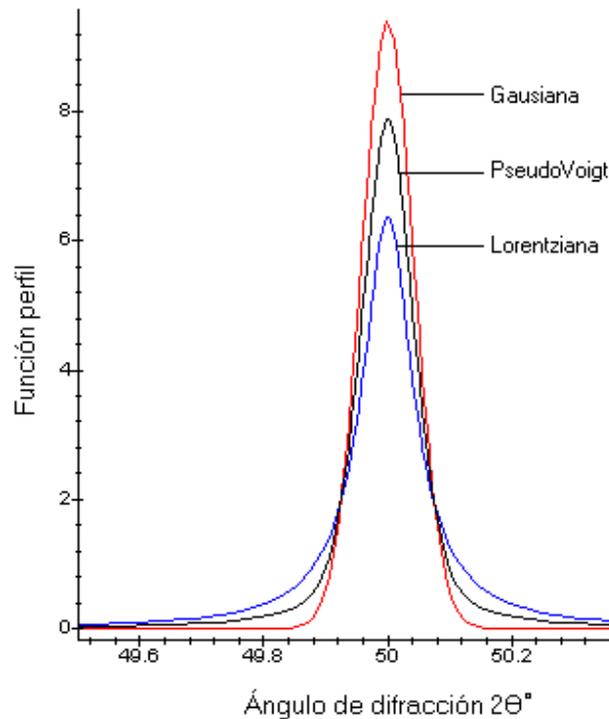
El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Además permite hacer un análisis intensivo de de capas delgadas.

### **Factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción**

Se pueden distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son:

- 1) Factores estructurales. comprenden el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
- 2) Factores instrumentales. Comprenden la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
- 3) Factores de la muestra. Comprenden la absorción, el tamaño de los cristalitos, el grado de cristalización y la orientación de los cristalitos.
- 4) Factores en la medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación  $K\alpha_2$  y el grado de suavizado empleado [9].

En la figura 28 se observa un ejemplo de cómo se toman las funciones de los picos de difracción en las muestras y los métodos de normalización aplicados.



**Figura 28.** *Funciones perfil normalizadas centradas en  $2\theta = 50^\circ$ .*

### 3.1.2. Microscopía de fuerza atómica (A.F.M.)

La Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Explicado de forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material.

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud.

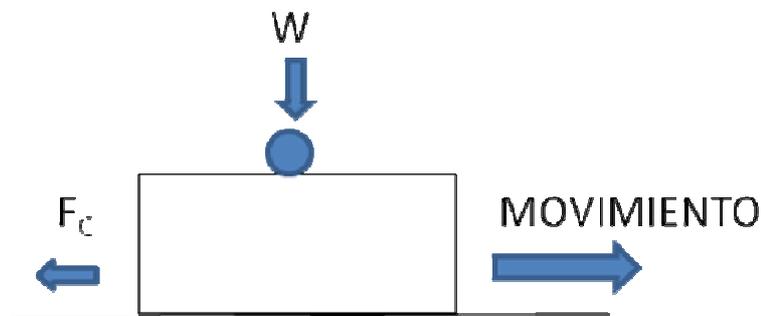
El microscopio de MFA, puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En la modalidad de imagen, la superficie es barrida en el plano de la superficie por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra, provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En medidas de fuerza la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas (ej: interacción antígeno-anticuerpo, interacción entre hebras complementarias de ADN) o interacciones estructurales de las biomoléculas (plegado de proteínas) así como caracterizar la elasticidad de polímeros. También es útil en estudios de indentación de materiales blandos (polímeros) que permitan caracterizar propiedades elásticas de la muestra como el módulo de elasticidad o visco elásticas [3].

Se utilizó un microscopio de Fuerza atómica del Laboratorio del grupo de películas delgadas y Recubrimientos Duros de la Universidad del Valle, que realiza una adquisición de datos a través de un software llamado Scanning Probe Imagen Processor (SPIP), el cual brinda la opción de ver las imágenes en modo tridimensional y a partir de ellas determinar características de fuerza interatómica y coeficiente de rugosidad, dureza y hacer un análisis de tamaño de grano, entre otros.

## 3.2 CARACTERIZACION TRIBOLÓGICA

### 3.2.1. Desgaste y coeficiente de fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza tangencial resistiva que actúa en una forma directamente opuesta a la dirección de movimiento, es llamada fuerza de fricción  $F$ , ver figura 29.



**Figura 29.** Ilustración del movimiento de un objeto y la dirección del movimiento de la fuerza de Fricción.

Si dos cuerpos se colocan en contacto, el valor de la fuerza tangencial que es requerido para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática  $F_s$ . La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es conocida como la fuerza de fricción cinética o dinámica,  $F_k$ . Se ha observado experimentalmente que la fuerza de fricción estática es mayor o igual a la fuerza de fricción cinética. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema [1].

Para la obtención del coeficiente de fricción se utilizan diferentes mecanismos de caracterización, todos ellos basados en la aplicación de una carga normal sobre una superficie en movimiento con el fin de desgastar la superficie del sustrato, midiendo la fuerza tangencial de fricción.

El método Pin en disco (PIN-ON-DISK) es uno entre los varios que existen para la determinación de este parámetro de desgaste. Para la prueba de desgaste con este método se necesitan dos probetas. La primera es un pin cuyo tamaño es muy reducido, el cual es posicionado perpendicularmente a la pieza que usualmente es un disco circular. La máquina de pruebas causa que el pin o el disco giren entre sí; como consecuencia de ello, se forma un camino de desgaste en el disco. El plano del disco puede ser orientado vertical u horizontalmente. Los resultados de desgaste pueden diferir según la orientación del disco.

La probeta en forma de pin se presiona sobre el disco con una carga específica, y dicha probeta se encuentra sujeta a un dispositivo posicionador con contrapesos. Los reportes de desgaste se realizan en términos de pérdida de volumen en milímetros cúbicos. La pérdida de masa por desgaste se puede convertir en pérdida de volumen mediante la utilización de adecuados valores de densidad.

En términos generales, el equipo consiste en un posicionador de un pin esférico sobre un disco, el cual gira por la acción de un motor a unas determinadas revoluciones por minuto RPM. El pin se encuentra localizado a un radio  $R$  del centro del disco.

Se requiere de un motor con velocidad variable, capaz de mantener la velocidad seleccionada constante, además, debe estar montado de tal manera que las vibraciones no afecten las pruebas. Las velocidades de rotación pueden ser de 60 a 600 rpm, por lo cual la máquina debe estar equipada con un contador de revoluciones. La balanza utilizada para medir la pérdida de masa en las probetas deberá tener una sensibilidad de por lo menos 0.1 mg. Este método puede aplicarse a una gran variedad de materiales. El único requisito es que las probetas tengan dimensiones específicas para que puedan resistir las cargas aplicadas durante el ensayo. Los materiales a ser probados deberán tener una detallada descripción en cuanto a dimensiones, acabado superficial, tipo de material, forma,

composición, microestructura, tratamientos térmicos y dureza. La probeta pin típicamente es un cilindro y el acabado superficial deberá presentar un buen pulido.

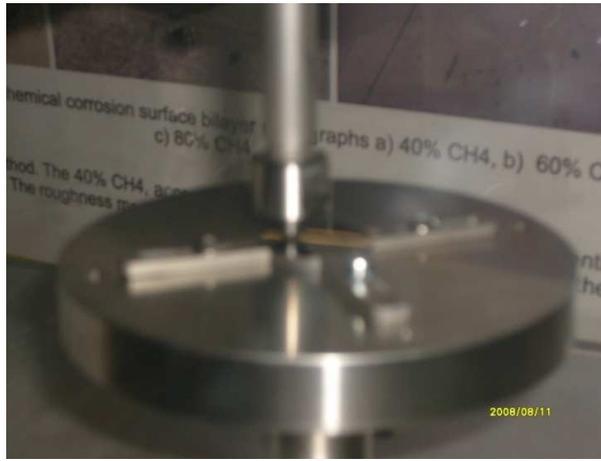
#### **PARAMETROS DEL ENSAYO:**

- Carga: Valores de la fuerza de contacto en Newtons.
- Velocidad: La velocidad relativa entre las superficies de deslizamiento en m/s.
- Distancia: La distancia acumulada de deslizamiento en m.
- Temperatura: La temperatura en las dos probetas en cercanía a la superficie de contacto.
- Atmósfera: La atmósfera (aire del laboratorio, humedad relativa, argón, lubricante, etc.) alrededor de la superficie de contacto.

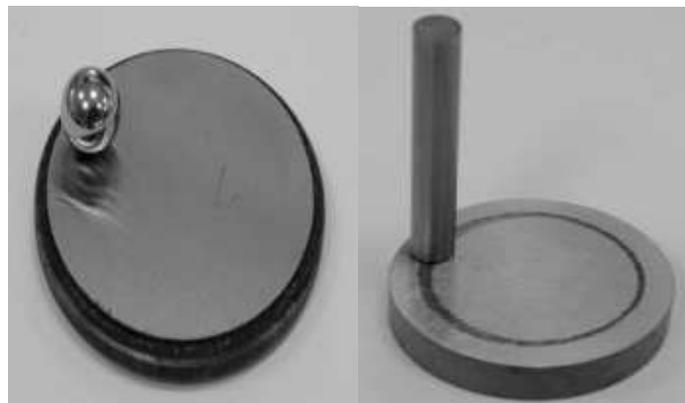
En esta investigación el desgaste de los diferentes recubrimientos se midió con una prueba en punta sobre una superficie giratoria “pin on disk” con un MICROTTEST MT10 perteneciente al grupo de Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma de Occidente en la ciudad de Cali (figura 30).



**(a)**



(b)



(c)

**Figura 30. (a) y (b).** MICROTTEST MT10, **(c)** Par tribológico y huellas de desgaste.

Para realizar el procedimiento, primero se hace la limpieza que se describió en el capítulo anterior, de cada probeta. Se pesan y se miden las probetas. Se inserta el disco en el dispositivo de sujeción, de tal manera que el disco se encuentre perpendicular al eje de rotación, luego se inserta la probeta de pin en su dispositivo de sujeción, de tal manera que quede perpendicular al disco, y así se tenga el mejor contacto.

Se aplica la carga apropiada al pin, de acuerdo con las condiciones de desgaste que se quieren medir. Se prende el motor y se ajusta la velocidad (rpm) hasta el

valor deseado. Se inicia el ensayo con las probetas en contacto sometidas a carga. La prueba se detendrá cuando se hayan completado el número de revoluciones programadas o el tiempo establecido sin interrumpir el proceso, luego se extraen las probetas y se limpian de cualquier partícula y esquirlas presentes, observando la presencia de protuberancias, desplazamientos de metal, decoloración, microfracturas o anomalías superficiales y se pesan nuevamente las probetas.

En el equipo de la figura 30, la muestra es colocada sobre el disco giratorio y sujeta por un portamuestras que gira a velocidad constante, el contra cuerpo en este caso, es una bola de acero al cromo de 6 mm de diámetro y peso 5.8155 g, que esta fija sobre un portamuestras en la parte superior del equipo y describe un círculo de diámetro fijo (figuras 30 c).

La bola de acero al cromo, hace el recorrido las veces que se establezca necesario, desde 1 vuelta hasta 10000 vueltas con una carga de 0 a 10 Newtons. En este caso se hizo un recorrido de 1000 vueltas por cada acero con una carga de 5 N. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas. El ensayo se hizo a temperatura ambiente.

Para cada ensayo sobre los diferentes recubrimientos, fue necesario cambiar la bola de acero al cromo debido a su desgaste y se pesó cada elemento (bola, portamuestras y acero) antes y después de las pruebas. Cabe aclarar que las bolas de acero al cromo que hacen parte de este ensayo, no son las únicas que se pueden utilizar, pueden variar de acuerdo con las posibilidades y necesidades de medidas pudiendo ser cerámicos ( $Al_2O_3$ ), aceros, metales o cermets (WC-Co).

El registro de la fuerza de fricción se efectúa mediante un software manejado por el equipo, el cuál mide el coeficiente de fricción a lo largo del tiempo mediante un sensor que mide el desplazamiento, calculando el coeficiente de fricción mediante la fuerza de fricción dividiendola por la carga normal aplicada. Estos datos se registran durante todo el ensayo.

Durante el deslizamiento sin lubricación, ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies. En este proceso se realiza una primera etapa que es la etapa de ajuste inicial donde el coeficiente de fricción varía ampliamente, bien creciendo o disminuyendo. En esta etapa pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean desgastadas para que haya un mejor acople del sistema y/o que se desgasten las películas superficiales iniciales (óxidos, contaminantes, etc.). Después de esta etapa de ajuste inicial se estabiliza el proceso y el coeficiente de fricción. Durante la segunda etapa el coeficiente de fricción se mantiene estable y se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado y partiendo de tener cambios abruptos debido a que la superficie es lisa, teniendo un estado de transición hasta que pueda volver a estabilizarse.

### 3.2.2. Medida de adhesión

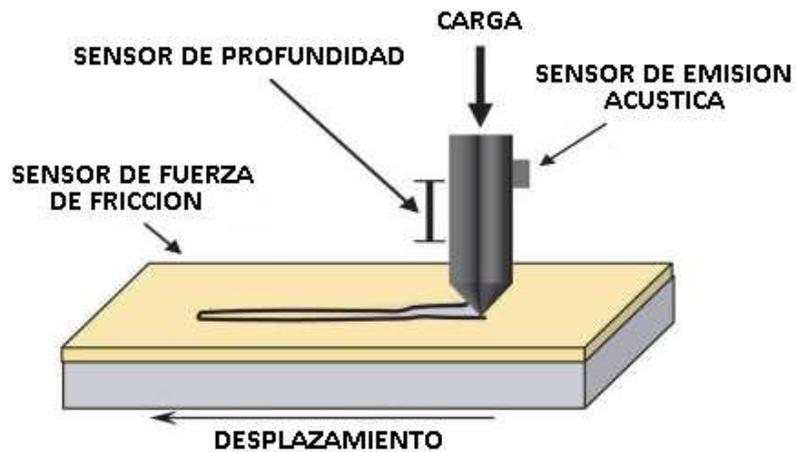
#### Scratch test

Este ensayo consiste básicamente en rayar la muestra con un indentador de geometría Rockwell C (indentador cónico de ángulo apical  $120^\circ$  con radio de  $200\mu\text{m}$ ), mientras la muestra o el indentador se desplaza en una dirección, manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra. Este rayado puede realizarse a carga constante durante toda una raya y aumentando la carga en rayas sucesivas o se puede hacer aumentando la carga progresivamente en una única raya. La carga aplicada  $W$  es aumentada hasta que el surco de deformación en el sustrato causa tensiones que resultan en fallas de la capa. La carga más pequeña a la cual el recubrimiento es dañado por falla adhesiva o cohesiva es llamada carga crítica ( $L_c$ ) y es determinada por emisión acústica, por un cambio en el coeficiente de fricción o por el perfil de penetración y se debe constatar por microscopía óptica o electrónica. La definición de falla en este caso puede ser el inicio de agrietamiento alrededor del indentador, desprendimiento de la película, o la producción de un canal en el cual todo el recubrimiento ha sido removido [3].

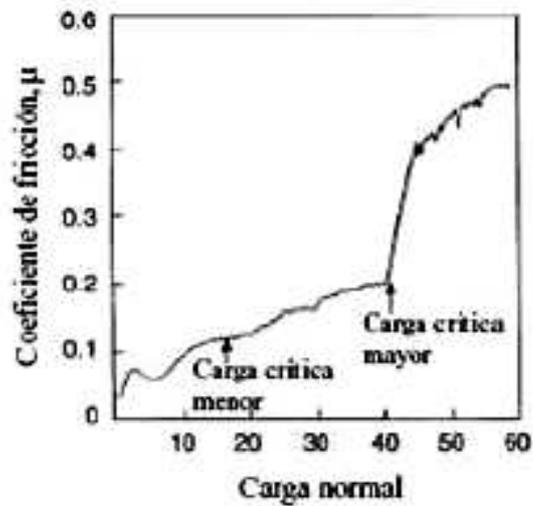
El tipo de falla del recubrimiento depende en alguna medida de la ductilidad de la película y del sustrato. La figura 31a muestra un esquema de la forma como se realiza una prueba de rayado. En la figura 31b se puede observar una grafica típica del coeficiente de fricción vs. Carga aplicada. A cargas pequeñas el coeficiente de fricción corresponde al del recubrimiento y en la medida en que se aumenta la carga, la fricción empieza a aumentar por generación de fallas en el recubrimiento. Generalmente, para recubrimientos delgados duros, aparecen microgrietas en la película durante el rayado antes de la falla de adhesión final. El punto señalado como carga crítica menor corresponde a la carga mínima a la cual ocurre la primera grieta. El punto en el que se indica la carga crítica mayor

corresponde a la carga a la cual ocurre el desprendimiento completo del recubrimiento [5].

La carga crítica será, en general, función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos (radio de la punta del indentador, velocidad de rayado, tasa de carga, desgaste del diamante) y extrínsecos (propiedades del sustrato, propiedades de la capa, coeficiente de fricción y fuerza de fricción entre la punta del indentador y la capa, condiciones de la superficie de la capa) [2].



(a)



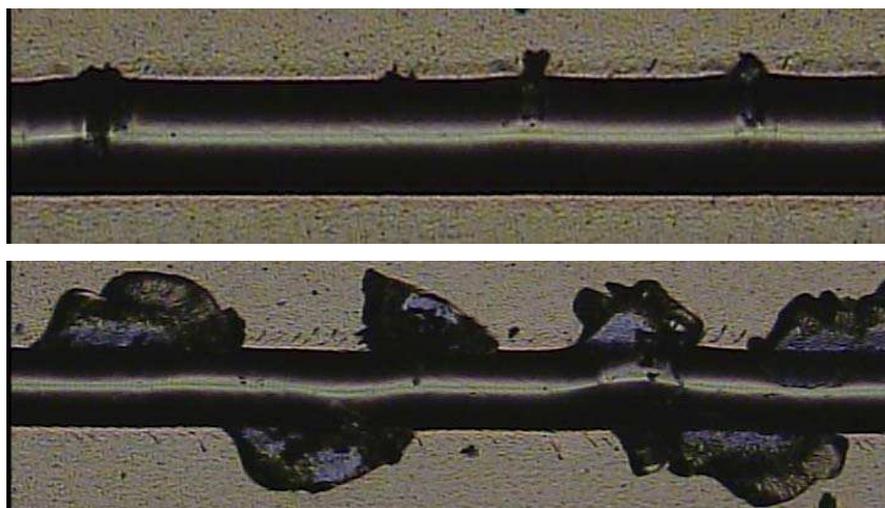
(b)

**Figura 31. (a)** Esquema de la prueba de rayado. **(b)** Grafica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada.

El ensayo de rayado (*Scratch Test*), se hizo en un equipo de marca MICROTEST MTR2 (Figura 32), utilizando un indentador tipo Rockwell C de 200 $\mu$ m de radio, carga variable de 0 a 60N, velocidad de aplicación de la carga: 1N / s, distancia: 6mm y velocidad de desplazamiento: 4.5mm / min. El software del equipo genera una gráfica de coeficiente de fricción ( $\mu$ ) vs. Carga o Distancia, la cual es utilizada para calcular la carga crítica ( $L_c$ ) a la cual el recubrimiento falla. Se capturaron imágenes (fotografías) en un microscopio óptico OLYMPUS a 5X y 10X de las huellas dejadas por el indentador, que se utilizaron para determinar los tipos de fallas ocurridos [5]. La figura 33 muestra el tipo de huellas dejadas por la prueba.



**Figura 32.** MICROTTEST MTR2



**Figura 33.** Huellas dejada por ensayos de scratch test.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

Las técnicas de indentación poseen una gran versatilidad que permite evaluar propiedades mecánicas en volúmenes inferiores a  $0.001 \mu\text{m}^3$ , hasta volúmenes del orden de los  $\text{mm}^3$ , útil tanto en materiales compuestos como en volumen.

El ensayo de indentación consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura 33. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza, que no es más que la presión de contacto media durante la aplicación de la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente. Hoy en día uno de los indentadores más utilizado es el tipo Vickers.

Típicamente, para cargas entre 15 gr y 2 Kg el ensayo es conocido como ensayo de microindentación en el cual el área de contacto proyectada se mide después de retirado el indentador, así la dureza se calculará según la definición.

Algunos equipos para la medida de esta propiedad permiten registrar la carga y los desplazamientos durante la aplicación de la carga y la descarga, lo que permite obtener otras propiedades mecánicas. El ensayo así realizado es conocido como ensayo de dureza instrumentado o nanoindentación. Las cargas utilizadas oscilan entre  $1\mu\text{N}$  y  $300\text{ mN}$  (30 gr). La resolución de estos equipos es de unos  $0.2\mu\text{N}$  en la carga y  $2\text{ nm}$  en los desplazamientos.

Para caracterizar mecánicamente los recubrimientos de VC, se utilizó la técnica de Nanoindentación, esta técnica es particularmente especial porque permite conocer la dureza de una película delgada de un espesor muy pequeño sin tomar en cuenta la probeta. En esta técnica se pueden apreciar dos etapas importantes:

### **1. Proceso de carga**

Al indentador se le programa para incrementar su carga  $P$  desde una carga inicial  $P_{\text{inicial}} = 0\text{ mN}$ , en el punto de contacto con la superficie inicial, hasta una carga máxima,  $P_{\text{max}}$ . Esto provoca un desplazamiento  $h$  del vértice de la indentación hasta  $h_{\text{max}}$ , ver figura 34-a. Se produce además deformaciones fuera del área de contacto entre indentador - superficie de la muestra, donde el desplazamiento de

la superficie en el perímetro de contacto es denotado por  $h_s$ . Por otra parte, lo más importante a considerar aquí es la distancia de la profundidad,  $h_c$ , desde el nivel el perímetro del área de contacto y el vértice de la indentación en  $h_{max}$  [6].

## 2. Proceso de descarga

Cuando se llega al valor máximo  $P_{max}$  de la carga preestablecido, el movimiento es revertido y el indentador se mueve hacia fuera. De los procesos anteriormente señalados es importante resaltar lo siguiente:

(1) El diámetro de la impresión de contacto de la superficie formada por indentadores no se recupera durante la descarga; solo se recupera la profundidad, (figura 34 a)

(2) La indentación debe ser cargada y descargada en el tiempo antes de que el desplazamiento-carga llegue a ser perfectamente reversible; por decir una cantidad limitada de plasticidad algunas veces ocurre en cada una de las primeras cargas y descargas.

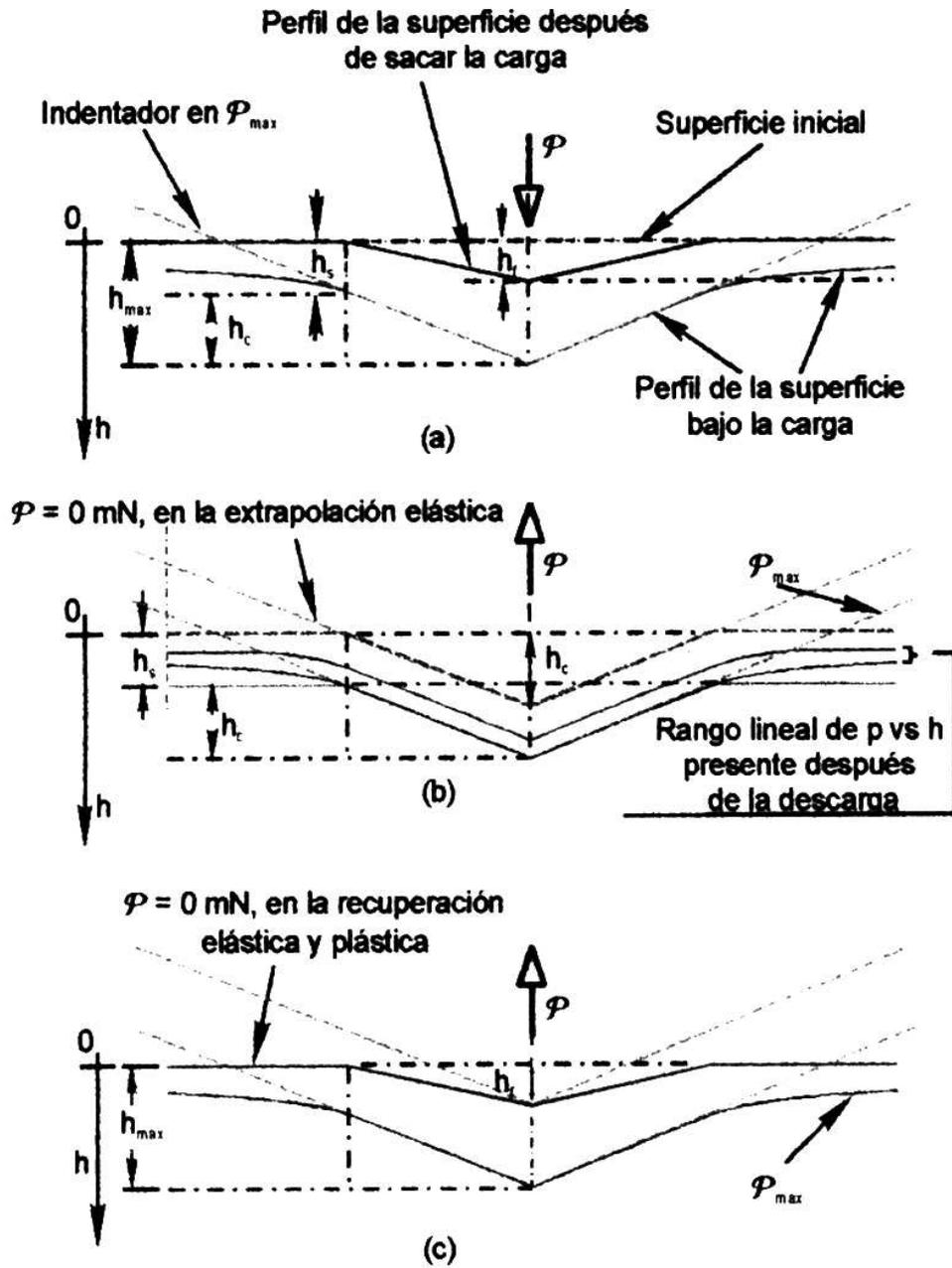
(3) Los efectos de indentadores no rígidos sobre el comportamiento carga desplazamiento pueden ser efectivamente considerados por la definición de un módulo reducido,  $Y_r$ , a través de la ecuación:

$$\frac{1}{Y_r} = \frac{(1 - \beta^2)}{Y} + \frac{1 - \beta_i^2}{Y_i}$$

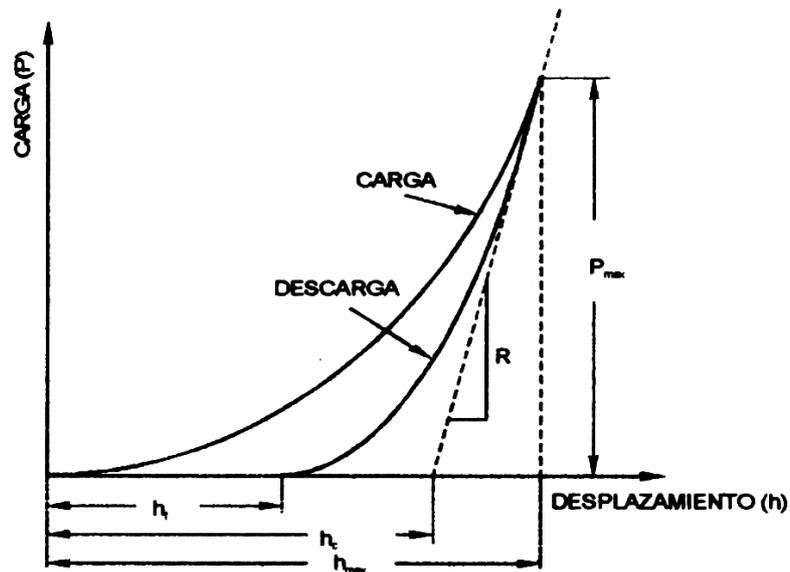
Donde  $Y$  y  $\beta$  son módulos de Young y la relación de Poisson para la muestra y  $Y_i$  y  $\beta_i$ , son los mismos parámetros para el indentador. Luego de adquirir los datos de la carga  $P$  y el desplazamiento  $h$ , tanto en la carga y en la descarga, analizamos la curvatura correspondiente a la descarga de  $P$  vs  $h$ , figura 34. Este análisis proporciona un procedimiento físicamente justificable para determinar la

profundidad  $h_c$  que deberá ser usado de acuerdo con la función de forma del indentador para establecer el **área proyectada de contacto  $A$**  en  $P_{max}$ .

El modelo geométrico de deformación que permite determinar la profundidad  $h_c$  es netamente elástico, y consiste en considerar, que después de alcanzar  $P$  su máximo valor, el comportamiento  $P$  vs  $h$  en la descarga es inicialmente lineal, figura 35. Ese rango lineal se puede aprovechar y considerar como un comportamiento elástico, entonces la forma recuperada elásticamente, hasta  $P = 0$  mN, tendrá la forma tal como la figura 34b. Esa situación es equivalente a realizar una extrapolación en el rango lineal de la descarga (figura 35) y determinar así la profundidad  $h_c$ . Esto es en realidad una aproximación ya que en la realidad sucede una recuperación elástica y plástica en conjunto (figura 34c) y esto se refleja en la curva de descarga después de la descarga [7].



**Figura 34:** Proceso de la indentación (a) en el momento de la carga y descarga, (b) modelo geométrico en la recuperación elástica, (c) modelo geométrico en la recuperación elástica y plástica.



**Figura 35:** Representación esquemática de carga versus desplazamiento del indentador mostrando cantidades en el análisis, también como la interpretación gráfica de la profundidad de contacto

## REFERENCIAS.

- [1] M. Gómez. "Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros", PhD tesis, Universitat de Barcelona, (2005).
- [2] <http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>
- [3] Nature Nanotechnology **2**, 507 - 514 (2007) publicado online: 29 July 2007.doi:10.1038/nnano.2007.226
- [4] 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 (Ingeniero Físico), Universidad del Cauca, Popayán (2007).

[6] W.C. Oliver and G.M. Pharr; "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments"; J. Mater. Res., Vol. 5, N°6, June 1992, 1564-1580.

[7] P. Coca R, J. Rosique. J; "Ciencia de Materiales - Teoría, Ensayos, Tratamientos"; Ediciones Pirámide, S.A, Madrid (1984), 282-287.

[8] B. Jönsson, S. Hogmark; "Hardness Measurements of Thin Films"; Thin Solid Films, 114(1984), 257-269.

[9] B. D. Cullity, et al, Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall, (2001).

## **CAPITULO 4**

### **RESULTADOS Y ANÁLISIS**

En este capítulo se hará un análisis de todos los resultados obtenidos en el desarrollo de este proyecto. Después de realizar todos los procedimientos indicados en la elaboración de recubrimientos de VC y las caracterizaciones correspondientes para conocer las propiedades de cada recubrimiento depositado sobre acero M2, se realizará un análisis de acuerdo a cada caracterización morfológica, estructural, mecánica y tribológica, con el fin de concluir finalmente si los recubrimientos de VC depositados sobre este acero M2 son aptos para la aplicación escogida, esto es, herramientas de corte, comparando parámetros de uso en cada caso.

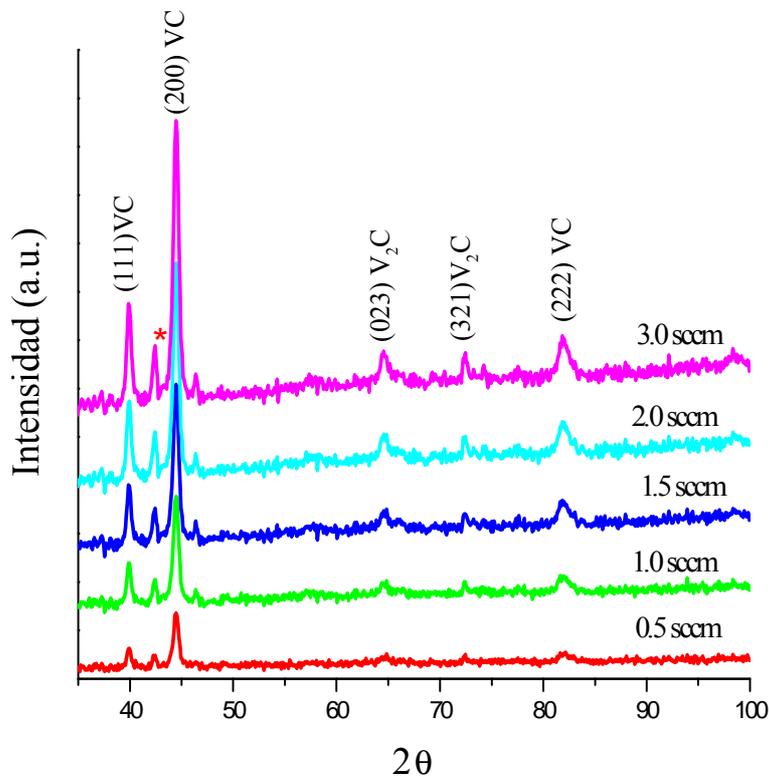
#### **4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

La caracterización estructural se realizó mediante el análisis de rayos X – DRX con un difractómetro X'Pert Pro de panalytical con la técnica de haz rasante usando la línea  $K_{\alpha}$  del Cu con  $\lambda = 0.154056$  nm. Los picos obtenidos fueron indexados usando los patrones de difracción de rayos X del Search-Match Crystallographica.

La figura 36, muestra el patrón de difracción de rayos X de las películas delgada de VC crecida sobre sustratos de acero AISI M2 a una temperatura de 723 °K donde se pueden notar los picos de Bragg, con sus respectivos índices de Miller, que dependen directamente del contenido de carbono que tenga cada muestra.

Las gráficas de cada una de las muestras en el patrón de difracción de rayos X muestran la intensidad (unidades de medida aleatoria) versus el barrido del difractograma en un ángulo  $2\theta$ , comprendiendo un ángulo de barrido entre  $30^\circ$  y  $110^\circ$  para cada muestra que es el barrido que comprende los ángulos donde se encuentran los picos de difracción del carburo de vanadio VC.

Se hizo un análisis de la estructura cristalina de las películas delgadas de carburo de vanadio sobre los sustratos de acero, de manera que se pudiera comprobar la naturaleza del compuesto y el grado de concentración sobre cada uno de los sustratos. Este es el primer paso dentro de la investigación luego de crecer las películas sobre los aceros, ya que asegura que se está creciendo el compuesto que se necesita sin ninguna alteración.



**Figura 36.** Prueba de rayos X para los recubrimientos de VC sobre aceros en diferentes concentraciones de metano en la cámara de vacío a 273 K.

Todos los recubrimientos depositados presentan una concentración de carburo de vanadio que varía a medida que cambia el porcentaje de flujo de Metano y Argón depositados dentro de la cámara de vacío. A medida que se incrementa el flujo de metano desde 0.5 sccm hasta 3 sccm respectivamente, se ve la diferencia de enlaces encontrados en los análisis de Difracción de rayos X, observando comportamiento predominantemente cristalino y haciendo los picos cada vez más elevados y definidos, incluyendo un pico \* que no pudo ser identificado.

Todas las películas se componen estructuralmente de dos fases del sistema binario VC, la cúbica  $\delta$ -VC tipo NaCl y la ortorrómbica del hemicarbonilo  $\beta$ -V<sub>2</sub>C; en

todas las películas la fase más predominante es la cúbica  $\delta$ -VC con orientación preferencial en los picos (200) y (111), un pico de baja intensidad, el (222), de esta fase se puede observar en los difractogramas el cual crece con la concentración de metano. Películas depositadas a flujos bajos 0.5 y 1.0 sccm contienen picos débiles y anchos de la fase  $\beta$ -V<sub>2</sub>C con orientación (023) y (321), éstos picos crecen ligeramente para flujos de 1.5 a 3.0 sccm y sus distancias interplanares están muy cerca de los enlaces  $\beta$ -V<sub>2</sub>C que tiene una estructura tipo L3 desordenada. La intensidad de los picos de difracción de la fase  $\delta$ -VC se hacen fuertes y el pico (200) se hace dominante con el incremento del flujo de metano. Dos picos aproximadamente a 42.3° y 46.4° no pudieron ser identificados y muy probablemente pueden estar asociados a otras fases del carburo de vanadio de acuerdo al diagrama de fases de este material que coinciden con la literatura [1].

Estudios previos a esta investigación, determinaron que se pueden distinguir diferentes espectros, unos pobres en carbón y en este caso los que tienen alto contenido de carbón y al reaccionar con el vanadio presentan grandes concentraciones de carburo de vanadio sobre su superficie.

Se observa que los picos de los planos (220) y (311) son más pequeños con respecto al plano (111), esto es debido a que forman pequeñas concentraciones de VC, pero en estos casos la reacción del metano y el vanadio no ha sido completa por lo que hay mayor influencia del metano reaccionando con el sustrato, por ese motivo se le ha dado mayor importancia en esta investigación al plano que tiene mayor concentración de VC en todas las muestras (111), observando un decrecimiento en los picos de acuerdo a decrecimiento de la concentración de metano en cada una de ellas.

## **4.2 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA**

Esta caracterización se divide en dos partes, la primera que se realizó con un MICROTTEST MT10 que el equipo utilizado para la prueba de pin on disc donde es posible medir el desgaste de la película en función de la distancia recorrida y la segunda con el equipo MICROTTEST MTR2 que mide la adhesión de la película mediante caras aplicadas en un desplazamiento dado, esta prueba es denominada scratch test.

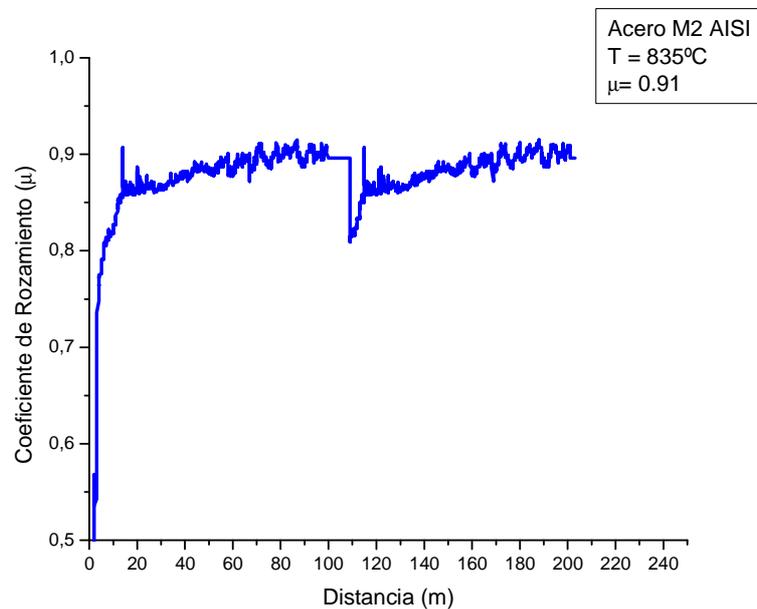
### **4.2.1 Ensayos con Pin on disk**

La primera parte (Pin on disk), se hizo con el equipo MICROTTEST MT10, que contiene un balín de acero al cromo de 3 mm de diámetro y con una dureza aproximada de 60 RC, una velocidad de 10 cm/s, una carga de 5N y un radio de 6mm, el balín hace contacto con la superficie del recubrimiento y empieza a realizar un recorrido circular uniforme de acuerdo con la distancia que se requiere para cada prueba. En este caso, se realizó un recorrido de 250 m por cada muestra de VC sobre aceros M2AISI para determinar su coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida.

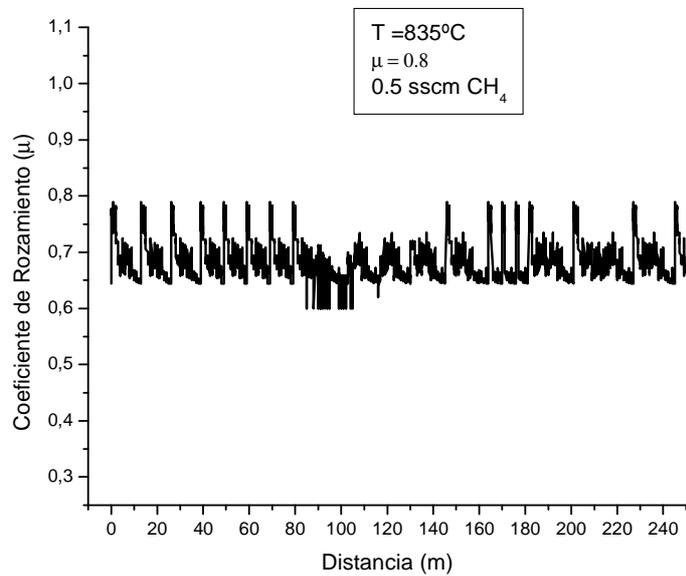
El ensayo de pin on disc revela que el comportamiento tribológico cambia con la concentración de metano que se incrementa en la cámara de vacío. Las gráficas que describen este proceso se muestran a continuación en las figuras 38 a la 43. En estas gráficas se puede ver que el equipo realiza un tiempo de acople inicial donde el equipo se ajusta con los componentes del par tribológico. En ese proceso pueden pasar diferentes fenómenos como que las asperezas sean deformadas o desgastadas, las películas superficiales iniciales (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables [2]. Este primer periodo dura aproximadamente 20 m en los cuales el coeficiente de fricción crece hasta un máximo para luego descender y llegar a estabilizarse, después inicia la etapa

llamada de deslizamiento en estado estable, en esta se puede decir que el valor medido de la fricción se considera como el coeficiente del par ensayado.

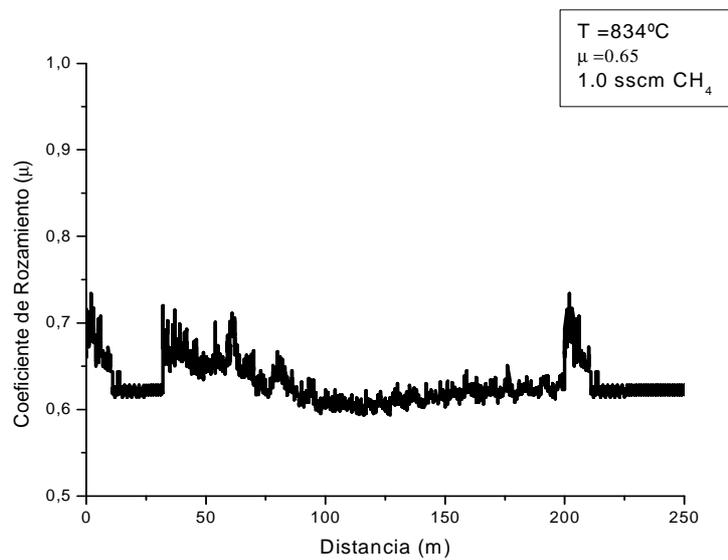
La figura 38 muestra una gráfica de Coeficiente de Rozamiento en función de la distancia recorrida por el balín de acero al cromo con distancia circular de 250 m, se describe en ella cual es el comportamiento del coeficiente de rozamiento para el acero sin ningún recubrimiento, obteniendo un resultado para este de 0.91, siendo muy alto el rozamiento entre las dos superficies debido a la poca lubricación entre ellas. La figura 39 y la figura 40 muestran como el coeficiente de rozamiento  $\mu$ , va disminuyendo a medida que en el interior de la cámara de vacío va incrementándose la concentración de metano. Cada una de las gráficas describen el coeficiente en función de la distancia recorrida obteniendo valores para un flujo de metano de 0.5 sccm de metano igual a  $\mu= 0.8$  y para 1.0 sccm de metano  $\mu= 0.65$ .



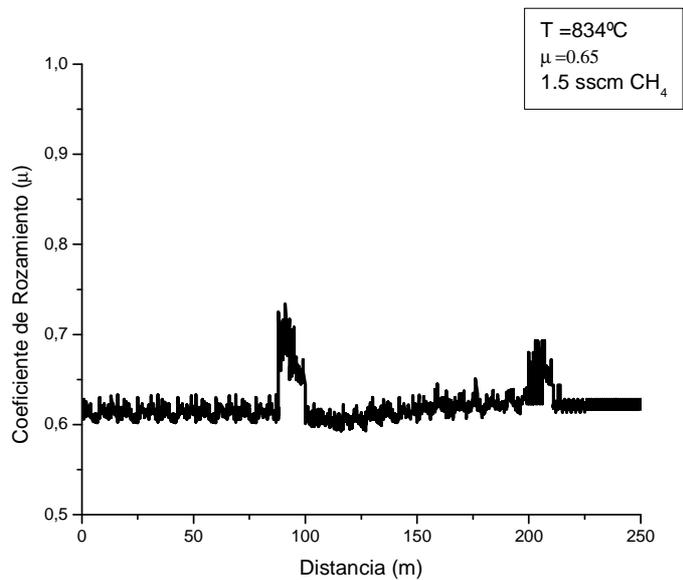
**Figura 38.** Gráfica del coeficiente de Rozamiento en función de la distancia para el acero M2 AISI.



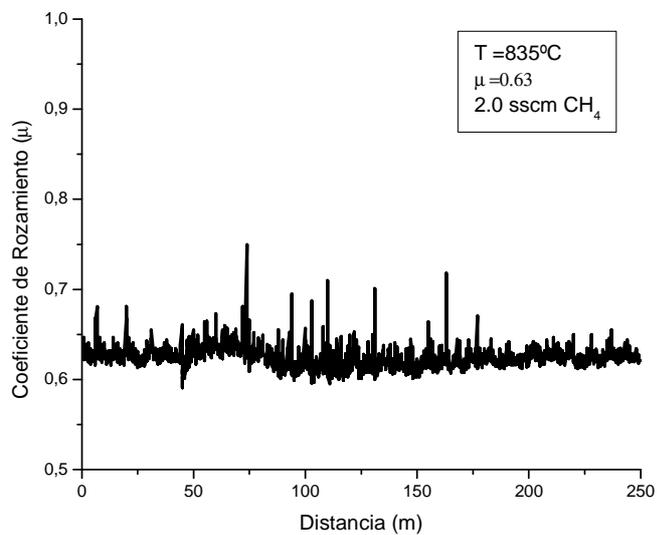
**Figura 39.** Gráfica del coeficiente de Rozamiento en función de la distancia para el recubrimiento de VC de 0.5 sccm de metano.



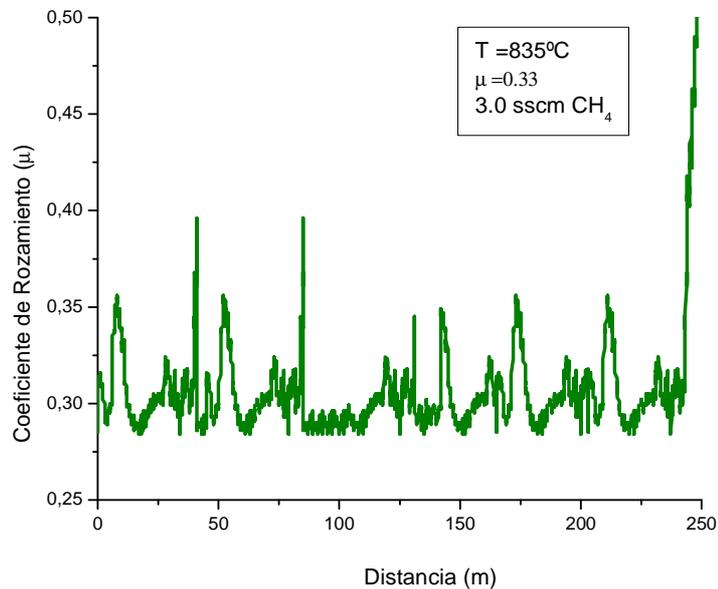
**Figura 40.** Gráfica del coeficiente de Rozamiento en función de la distancia para el recubrimiento de VC de 1.0 sccm de metano.



**Figura 41.** Gráfica del coeficiente de Rozamiento en función de la distancia para un recubrimiento de VC de 1.5 sccm de metano.



**Figura 42.** Gráfica del coeficiente de Rozamiento en función de la distancia para un recubrimiento de VC de 2.0 sccm de metano.

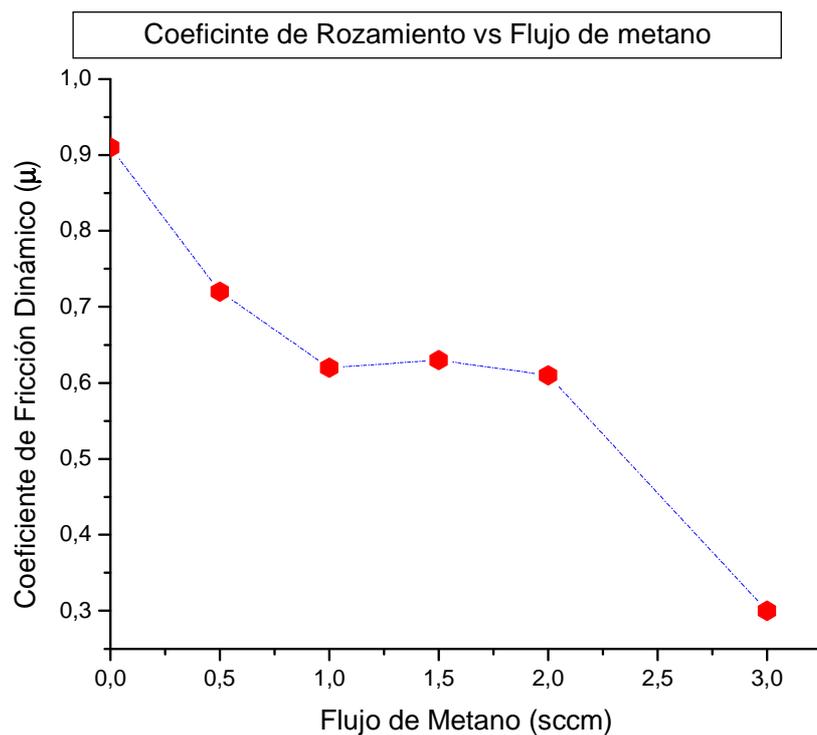


**Figura 43.** Gráfica del coeficiente de Rozamiento en función de la distancia para un recubrimiento de VC de 3.0 sscm de metano.

La clase de desgaste que primordialmente sucede en este tipo de ensayos, es el adhesivo, donde el material de alguno de los componentes del par tribológico es transferido al otro, en este caso del recubrimiento a la bola. Después de esto, el material se desprende, generando pérdida de masa y formando una partícula libre que puede tener dos tipos de comportamiento: sale del recorrido y no interfiere en el ensayo o 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 [2].

En los casos de las gráficas anteriores, el coeficiente de fricción varía teniendo una disminución progresiva. El acero pulido sin ningún recubrimiento tiene un valor del coeficiente de fricción de 0.91 y en los recubrimientos de VC, el coeficiente de fricción varía de 0.8 a 0.3 disminuyendo a medida que aumenta la concentración de metano en el recubrimiento, esto puede explicarse por que al

incrementarse el metano en el interior de la cámara de vacío, los enlaces carbono-carbono sobre el recubrimiento pueden ser mayores incrementando las propiedades de dureza y por ende la resistencia al desgaste del recubrimiento. La fluctuación en la fricción puede atribuirse a diferencias en la estructura de la película o irregularidades en la superficie. La Fig. 44 muestra el coeficiente de fricción dinámico de cada recubrimiento con variaciones en el flujo de metano descrita anteriormente. Además fue posible observar después de cada ensayo que sobre los recubrimientos quedaron adheridas porciones pequeñas del balín, resultado que se puede explicar por el hecho de que el recubrimiento tiene mayor resistencia al desgaste que el balín.



**Figura 44.** Coeficiente de fricción dinámico en función de flujo de metano

Cabe aclarar que para cada muestra se hizo un previo acondicionamiento del equipo, se cambió el balín de acero al cromo en cada caso y se pesaron los instrumentos antes y después de cada proceso para así encontrar la diferencia de pesos y finalmente el peso perdido en cada una de los recubrimientos. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas No. 9 y 10

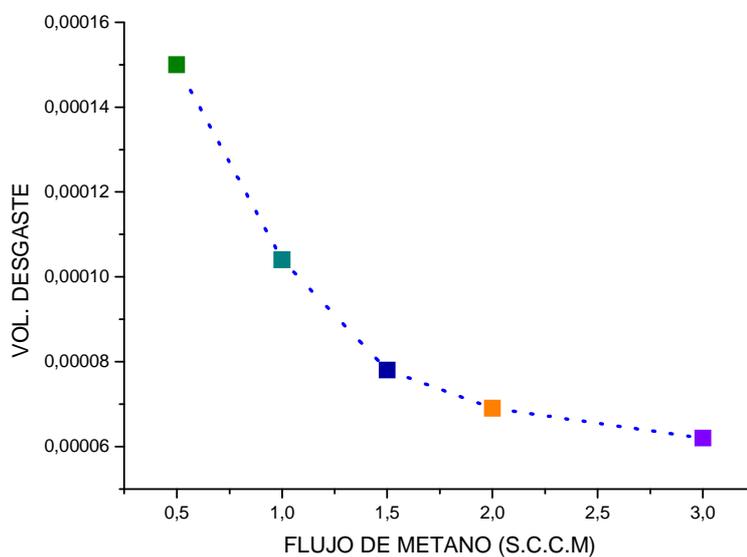
**Tabla 9.** Parámetros presentados durante los ensayos de Pin on disk. Datos acerca del material perdido y el coeficiente de fricción durante la prueba de Pin on disk

<b>PARAMETROS RECUBRIMIENTOS DE VC</b>	
Peso del balín de acero	0.8813 g
Peso del acero sin recubrimiento	5.8155 g
Díámetro del balín	6 mm
Carga aplicada	5 N
Desplazamiento	500 m
Velocidad angular	100 r.p.m.
Radio trazado sobre el acero	3.5 mm

Después de evaluar las condiciones del comportamiento de los recubrimientos de VC en el ensayo de pin on disc para medir su coeficiente de fricción, de acuerdo a los datos obtenidos y plasmados en las tablas anteriores, se hizo un análisis del Volumen desgastado por cada recubrimiento de acuerdo a la concentración de flujo de metano establecida, obteniendo como resultado un volumen perdido gradualmente menor a medida que se incrementa el metano en cada recubrimiento, estos resultados los esquematiza la figura 45.

**Tabla 10.** Resultados presentados durante los ensayos de Pin on disk

<b>Muestra (s.c.c.m.)</b>	<b>Peso inicial (mg)</b>	<b>Peso final (mg)</b>	<b>Peso perdido (mg)</b>	<b>Coefficiente de Fricción</b>
Acero AISI M2	4.3345	2.8345	1.5	0.91
1.0	5.2351	4.2551	0.98	0.65
2.0	5.1812	4.8812	0.30	0.55
3.0	4.9566	4.8566	0.10	0.335



**Figura 45.** Gráfica del volumen de desgaste vs el flujo de metano

Esta gráfica se relaciona con la gráfica de la figura 44 ya que el volumen desgastado es la medida que me permite conocer que tan eficiente es el recubrimiento. Entre menor volumen de desgaste quiere decir que existe menos fricción entre las piezas en contacto. Al aplicar el recubrimiento e ir incrementando el metano en él, el contacto entre las dos superficies es de mayor libertad haciendo que existan menos asperezas y rugosidad entre ellos.

#### **4.2.2 Ensayos con Scratch Test**

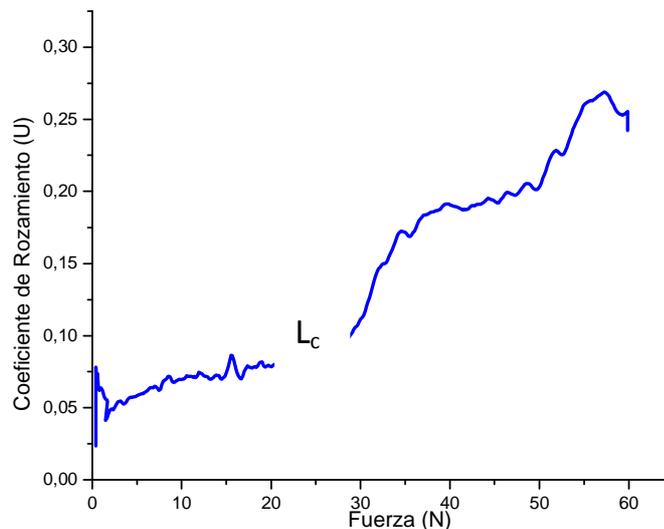
La segunda parte de la caracterización tribológica, consistió en la aplicación de una fuerza variable desde 0 a 60 N sobre los recubrimientos, que se incrementaba a medida que el indentador con punta de diamante recorría una distancia en línea recta de 6 mm sobre la superficie del recubrimiento, los resultados de la prueba se presentan a continuación en las gráficas que van desde la figura 46 hasta la figura 50.

La carga a la cual el coeficiente de rozamiento tiene un cambio abrupto se considera como la carga crítica ( $L_c$ ), y es denominada la carga que describe cuando falla el recubrimiento adhesiva o cohesivamente. Antes de la falla total de recubrimiento existe una  $L_c$  menor, que es la carga para la cual en la película empiezan a aparecer las primeras señales de fallo y se manifiesta con un pequeño cambio en la pendiente de cada gráfica. Las gráficas marcan una diferencia entre la carga inicial, el tiempo de aplicación de la carga y finalmente el sitio donde la carga acaba por hacer mucho esfuerzo sobre el recubrimiento y finalmente lo delamina o sobre el existe alguna falla que hace alguna fisura en la superficie.

Cabe resaltar que durante las pruebas realizadas a los recubrimientos, la capacidad de adherencia del carburo de vanadio al sustrato de acero fue muy buena. En el ensayo de adherencia se observaron valores de fricción muy bajos

entre 0.05 y 0.2, valores de fricción que no cambiaron hasta obtenerse la falla adhesiva, como se puede observar en la figura 51. Los resultados de adherencia se pueden observar en la tabla 11. Se puede observar que la adherencia cambia con el flujo de gas de metano, encontrándose un valor alto para el recubrimiento crecido con 3.0 sccm.

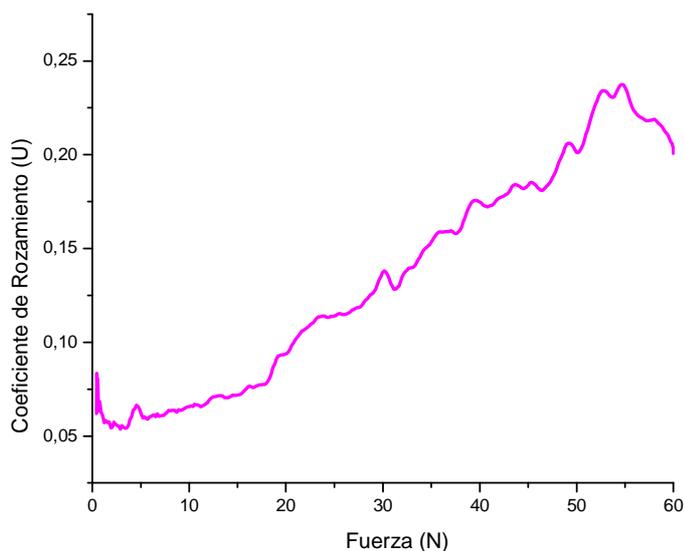
La figura 47 muestra el ensayo de scratch test o rayado adhesivo para una recubrimiento con concentración de metano en su composición de 0.5 sccm, la carga crítica en este caso empieza a ser fuerte cuando sobre el se aplican 30 N de carga, en este caso empieza a hacer efecto la carga sobre el recubrimiento produciendo una falla.



**Figura 47.** Gráfica de la Fuerza en función del coeficiente de Rozamiento para un recubrimiento de VC de 0.5 sccm de metano.

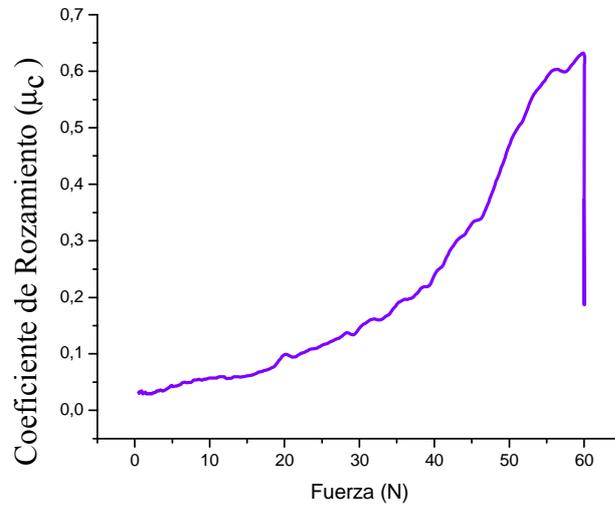
La figura 48 representa la aplicación de la carga sobre un recubrimiento de 1.0 sccm de metano, se puede observar que no hay un cambio abrupto en la

pendiente y que por lo tanto no hay falla evidente en el recubrimiento según la prueba.

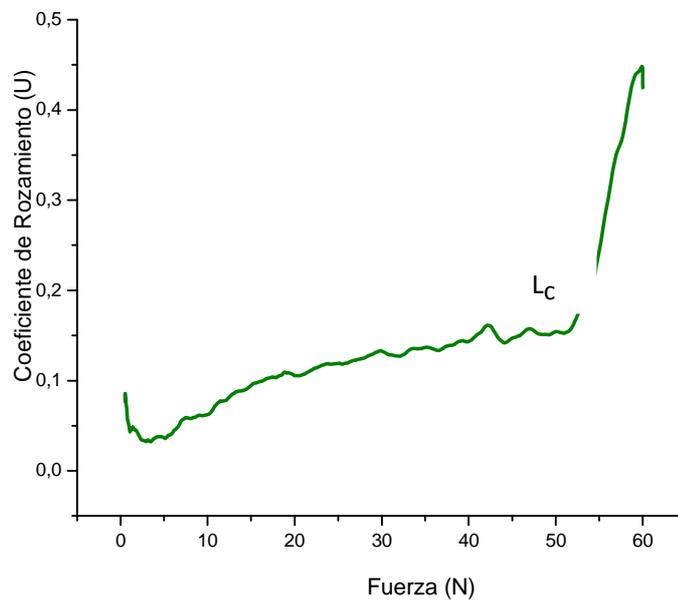


**Figura 48.** Gráfica de la Fuerza en función del coeficiente de Rozamiento para un recubrimiento de VC de 1.0 sccm de metano.

La figura 49 muestra el comportamiento de un recubrimiento de 1.5 sccm con una variación de la pendiente o aplicación de una carga crítica en aproximadamente 40 N. Es posible además apreciar que todo el recorrido de la prueba es uniforme y a medida que se aumenta la carga sobre el recubrimiento, la pendiente varía pero sólo en pocos casos realiza un cambio abrupto.



**Figura 49.** Gráfica de la Fuerza en función del coeficiente de Rozamiento para un recubrimiento de VC de 1.5 sccm de metano.



**Figura 50.** Gráfica de la Fuerza en función del coeficiente de Rozamiento para un recubrimiento de VC de 3.0 sccm de metano.

En la aplicación de la carga variable de 0 a 60 N sobre los recubrimientos de VC, se apreció que la delaminación del recubrimiento no se produjo en casi ninguno de

los aceros recubiertos porque no hay un cambio abrupto en la gráfica que describe los resultados de las gráficas.

La figura 50 muestra que para el recubrimiento con más alto flujo de metano en su concentración, la carga a la cual se produce algún tipo de falla es aproximadamente 50 N, lo cual demuestra que a pesar de ser un recubrimiento muy fino, su resistencia cargas grandes es buena.

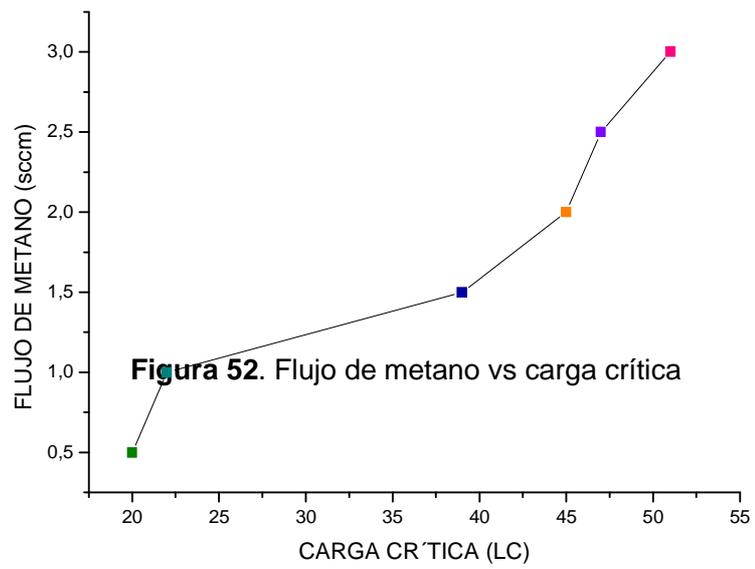
Las figuras que corresponden a los recubrimientos que tienen menos concentración de metano, el coeficiente de rozamiento es bajo y no se produce delaminación teniendo en cuenta que la carga aplicada es alta. Este tipo de apreciaciones dan pie para atribuirle al vanadio y metano combinados muy buenas propiedades de recubrimiento como buena adhesión y bajo coeficiente de fricción de acuerdo con los parámetros de crecimiento específicos.

La huella de desgaste dejada por este ensayo sobre los recubrimientos de VC se puede apreciar en las imágenes de la figura 52, donde es fácil ver que la profundidad de la indentación mantiene el recubrimiento en algunos de los aceros, mientras que presenta una pequeña delaminación en otros debido a condiciones de adherencia.

La figura 52 resume cómo se comporta la carga crítica a medida que se incrementa el flujo de metano dentro del proceso de crecimiento. En ella se puede apreciar todos los flujos y las cargas donde se produce algún tipo de fallo adhesivo o cohesivo.



**Figura 51.** Huellas de desgaste de los recubrimientos VC



### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

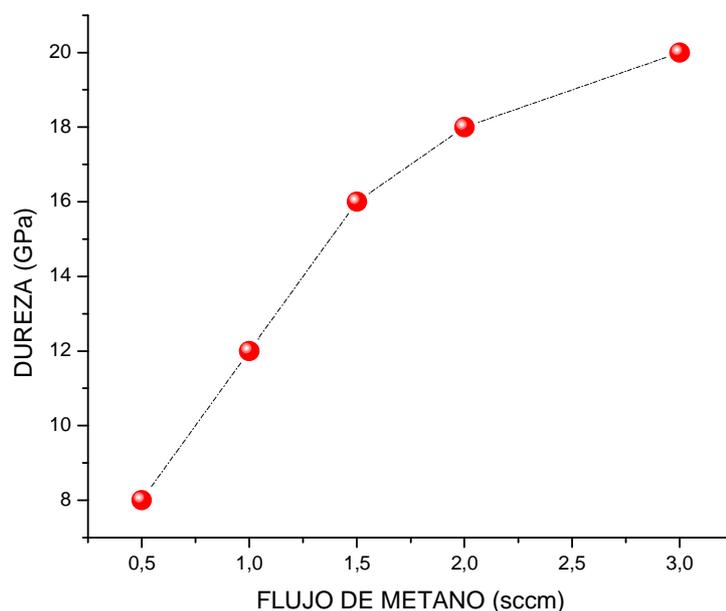
#### 4.3.1 Dureza

La medida de la dureza se hizo por medio de la técnica de nanoindentación en el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Tecnológicas de La Universidad del Valle. Dentro de las medidas tomadas, se obtuvieron resultados que revelan que la dureza cambia a una dureza muy alta de un recubrimiento a otro, mejorando la dureza original del acero de acuerdo con ciertas concentraciones de flujo de metano. La tabla 11 muestra los diferentes valores de dureza obtenidos en cada recubrimiento variando desde 8 hasta 20 GPa.

De acuerdo con los valores obtenidos después de la prueba de nanoindentación, se puede observar que la dureza aumenta en función del flujo de metano, llegando a su valor más alto en la concentración donde el contenido de metano es mayor. Esto se muestra en la figura 53.

**Tabla 11.** Valores de cargas críticas y dureza incrementando el flujo de metano en el recubrimiento de VC..

Flujo De Metano (CH <sub>4</sub> ) (sccm)	Dureza (GPa)	Color
0.5	8	Gris oscuro
1	12	Gris oscuro
1.5	16	Gris oscuro
2	18	Gris oscuro
3	20	Negro tornasol



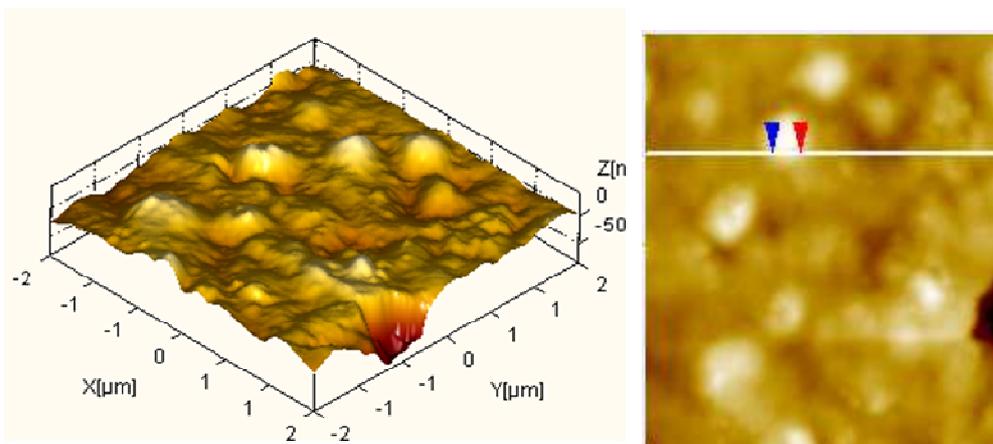
**Figura 53.** Gráfica de la Dureza en función del flujo de metano.

## 4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO

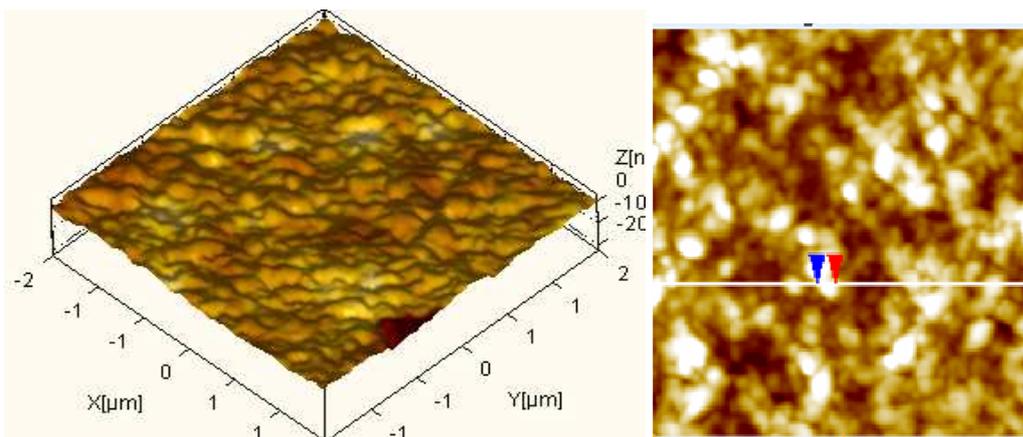
### 4.4.1 Microscopía De Fuerza Atómica (A.F.M.)

En las figuras 54 desde la a hasta la f se observan micrografías AFM que corresponden a capas de VC sobre aceros M2 AISI para aumentos de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ , variando desde recubrimientos con concentraciones de metano sobre la película de VC con 0.5 sccm hasta 3.0 sccm. En las imágenes de AFM se observan superficies con alta homogeneidad sin agujeros ni aglomeraciones. El recubrimiento presenta granos de tamaño fino y uniforme que está distribuido a lo largo de la superficie y el valor de la rugosidad obtenida mediante el análisis de un software de trabajo SPIP Scanning Probe Image Procesor, para cada película oscila entre los valores de 7.5 y 8.3 nm respectivamente.

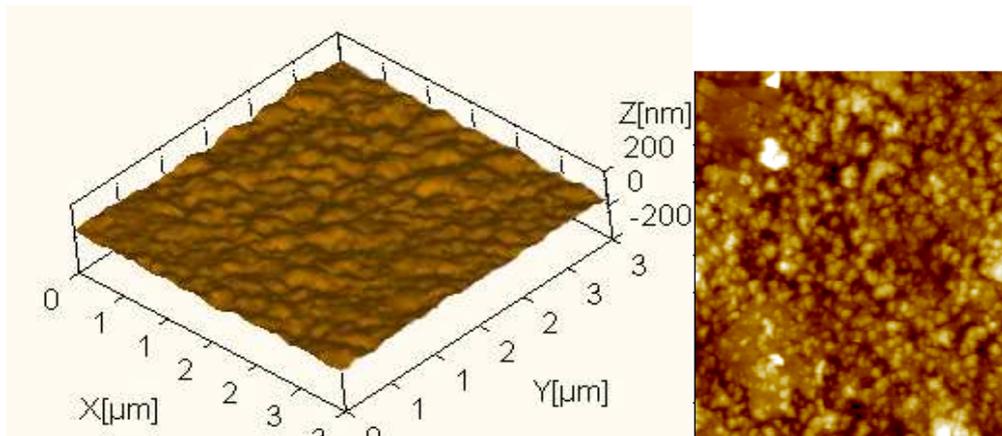
Para medir el tamaño de grano, se utilizó un software descrito en el capítulo anterior, Scanning Probe Image Processor (SPIP), con el cuál se pudo analizar mediante las curvas entregadas de las imágenes en 3D, un aproximación real del tamaño de granop de los recubrimientos pasando uno por uno hasta determinar el tamaño de grano respectivo para cada muetsra de acuerdo al nivel de metano presente



**a.**



**b.**



**c.**

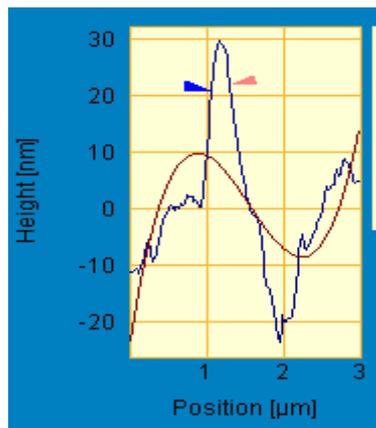
**Fig. 54(a-c).** Micrografía AFM de monocapa de VC crecida sobre acero AISI M2  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$   
**a.** 0,5 sccm de metano tamaño de grano 51 nm, **b.** 1.5 sccm de metano tamaño de grano 32 nm, **c.** 3 sccm de metano, tamaño de grano 21 nm

En las imágenes de AFM (figura 54 a-c) se puede observar que el tamaño de grano es uniforme y va disminuyendo a medida que se incrementa la concentración de flujo de metano dentro de la cámara de vacío durante el crecimiento. El tamaño de grano varía desde 55 nm bajando el tamaño de grano hasta 21 nm para el flujo de metano más alto.

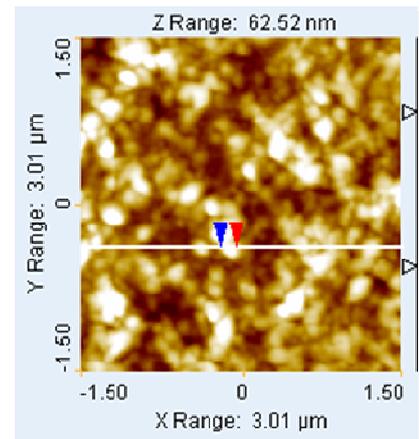
La superficie de los recubrimientos fue analizada por medio de las imágenes de un Microscopio de Fuerza Atómica AFM, el cual describe la superficie haciendo un barrido de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  y  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  para determinar la morfología de las capas de los recubrimientos.

Reduciendo el tamaño de grano se incrementa el número de granos por unidad de volumen, y por consiguiente la cantidad de fronteras o bordes de grano. Cualquier dislocación encontrará un límite de grano al solo moverse un poco, incrementándose la resistencia del metal al obstaculizar el movimiento de las dislocaciones.

En la figura 55 se muestran dos imágenes obtenidas por el software, las cuales describen el proceso de medición del tamaño de grano. Así mismo, la figura 55 muestra dos huellas de penetración sobre el recubrimiento analizada por el software SPIP.

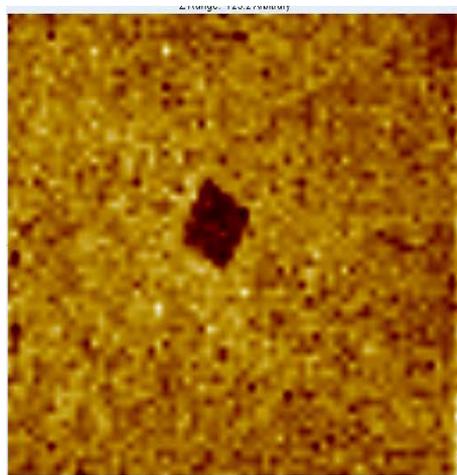


**a.**

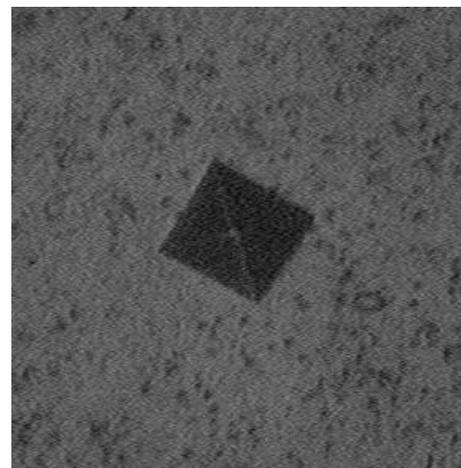


**b.**

**Fig. 55.** Forma de medir el tamaño de grano de un recubrimiento en el programa SPIP



**a.**



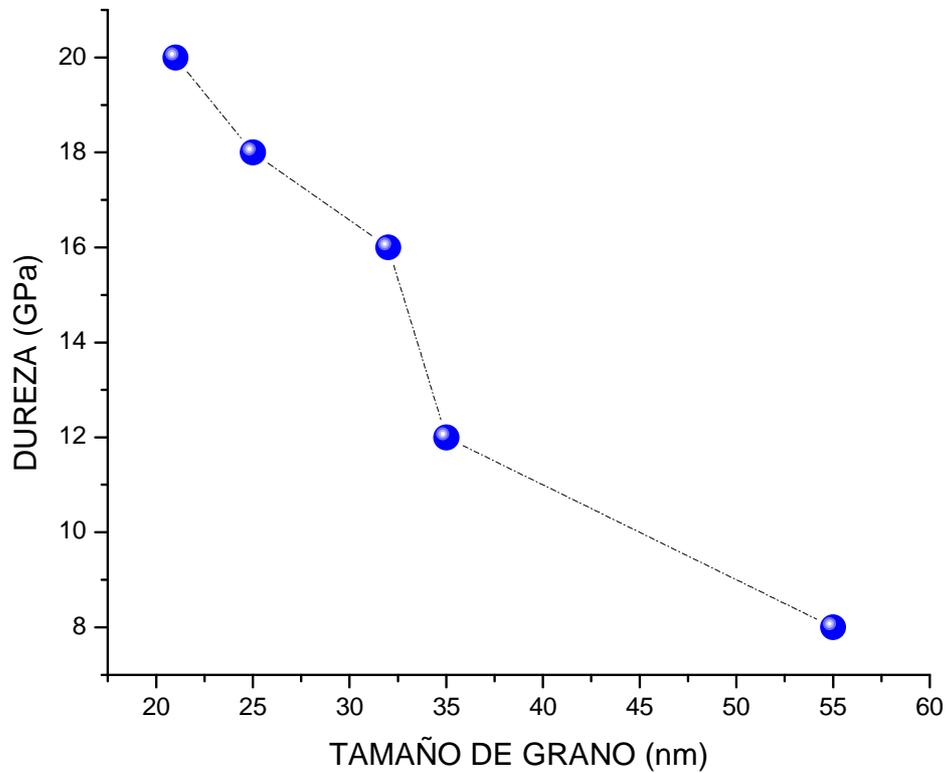
**b.**

**Fig.56.** Huella de dureza sobre los recubrimientos de acero **a.** por AFM, **b.** microscopio óptico

Como se muestra en la tabla 12, el tamaño de grano disminuye a medida que se incrementa el metano en los recubrimientos. En la tabla 11 se mostró que pasa lo mismo en función de la dureza, o sea, a mayor flujo de metano mayor dureza. Con estos resultados se puede analizar la ecuación Hall - Petch que relaciona el tamaño de grano con el esfuerzo de fluencia del acero que es la capacidad que tiene las fisuras de la superficie para desplazarse por todo el recubrimiento. y tiende a demostrar que al disminuir el tamaño de grano, la dureza del material se incrementa, esto se puede ver en la gráfica de la figura 57, donde se relaciona la dureza encontrada por medio de nanoindentación con los análisis de microscopía de fuerza atómica, donde se ve claramente que a medida que aumenta el flujo de metano, disminuye el tamaño de grano y este hace simultáneamente que aumente la dureza del recubrimiento.

**Tabla 12.** Valores de tamaño de grano incrementando el flujo de metano en el recubrimiento de VC

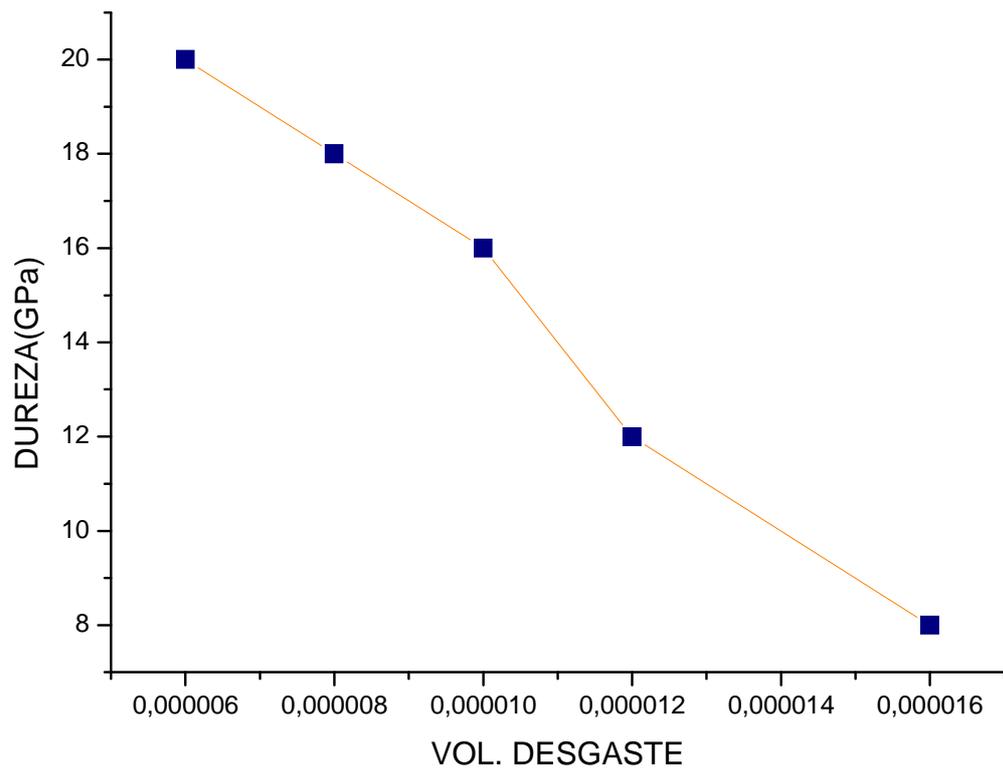
Flujo de Metano (CH <sub>4</sub> ) (sccm)	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad (nm)
0.5	55	8.3
1	35	8.1
1.5	32	7.9
2	25	7.6
3	21	7.5



**Figura 57.** Gráfica de la Dureza en función del tamaño de grano.

Otra observación importante dentro del análisis de tamaño de grano realizado mediante la técnica de nanoindentación es la que se presenta con el análisis de Archard que sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente y que es directamente proporcional a la carga aplicada. En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación de desgaste adhesivo con una  $k$  constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a  $H$ (Gráfica 56) [7].

$$Vol = \frac{K_{abr} \cdot Ws}{H}$$



**Gráfica 58.** Volumen desgastado vs dureza

## REFERENCIAS

- [1] A. Aouni, P. Weisbecker, Tran Huu Loi, E. Bauer-Grosse. Thin Solid Films 469-470 (2004) 315-321
- [2] Holmberg K. y Matthews A.; Coatings Tribology Series, 28, Elsevier, Amsterdam, (1994)
- [3] A.Y. Liu and M. Cohen, Physics Rev. B **41**, 10727 (1990).
- [4] M. Chen, L. Li, X. Lin, V. Dravid and Y. Chung, Applications of diamond films and related materials: Third International Conference San Diego California, Ed. A. Feldman **521**, (1995).
- [5] Y. Kusano, J.E. Evetts, R.E. Somekh and I.M. Hutchings, Thin Solid Films Elsevier **56**, (1998).

## CONCLUSIONES

- Se encontraron los parámetros de crecimiento de carburo de vanadio VC crecidos mediante la técnica de Magnetron Sputtering RF con los siguientes resultados: presión en la cámara de  $6 \times 10^{-2}$  mbar, potencia de 55 watts, distancia sustrato al target de vanadio de 4 cm, temperatura del sustrato de 450°C y tiempo de crecimiento de 2 horas.
- El análisis de rayos X mostró dos fases principales del carburo de vanadio  $\delta$ -VC y  $\beta$ -V<sub>2</sub>C mostrando una orientación cristalográfica predominante en los picos (200) y (111) cuya intensidad aumenta con el flujo de metano en la cámara de vacío.
- De los estudios de Microscopía de Fuerza Atómica AFM, se pudo mostrar un tamaño de grano fino nanométrico disminuyendo desde 55 nm hasta 21 nm con el incremento del flujo de metano en la cámara de vacío.
- En los ensayos de pin on disk se pudo comprobar que el coeficiente de rozamiento disminuía en la medida que cambiaba el sustrato desde el de menor concentración de metano hasta el de mayor concentración para distancias iguales, este coeficiente empezó con un valor de 1 para las concentraciones más pequeñas, disminuyendo hasta 0,3 con el aumento de flujo del gas.
- El desgaste en los recubrimientos es menor a medida que la concentración de flujo de metano crece.
- La adhesión de los recubrimientos medida mediante la técnica de scratch

test, mostró una buena capacidad antidesgaste resistiendo cargas hasta de 60 N, las cuales se aplicaron recorriendo una distancia de 6 mm sin mostrar ninguna delaminación en el proceso.

- Por el análisis del método de Archard se pudo relacionar el volumen desgastado de los recubrimientos con el aumento de la concentración de flujo y con la dureza, siendo en ambos casos una relación inversa.
- Mediante el análisis de Hall Petch se pudo comprobar que la dureza tiene una relación inversa con el tamaño de grano.
- Los recubrimientos de carburo de vanadio, por su bajo coeficiente de fricción, pueden ser utilizados como una alternativa a bajar los usos excesivos de lubricantes, convirtiéndose en una opción que reduce el costo, tiempo de producción y contaminación del medio ambiente en el desarrollo de un producto.

## PARTICIPACIÓN EN CURSOS Y EVENTOS

- Seminario Taller “Corte de Metales y Herramientas de Corte” Universidad del Valle, CENM, Universidad Autónoma, SENA CDT ASTIN, Abril 2008
- Nanotribology and Nanomechanics an aplicaciones to MEMS/NEMS, BioMEMS/BioNEMS and Biometrics Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Ohio State University. USA, Agosto 2008
- Películas de carburo de vanadio crecidas por magnetron sputtering reactivo sobre sustratos de acero M2. A. Moreno (Universidad del Cauca). N. Sánchez. G. Bolaños (Universidad del Cauca). C. Rincón (Universidad del Cauca). XXIII Congreso Nacional de Física. Universidad del Magdalena. Octubre 5-9 de 2009. Santa Marta pp. 280. ISBN 978-958-99225-0-7.

## ANEXOS

Mientras que la utilización de herramientas recubiertas en el mecanizado hoy en día es corriente, en las tecnologías de conformado para la producción de componentes estructurales hay menos aplicaciones en las que el recubrimiento es habitual. Por otro lado, los componentes de precisión recubiertos ganan aceptación de forma acelerada a medida que el titanio se torna popular y el cromo duro queda algo obsoleto.

Los procesos de recubrimiento avanzados y los flexibles sistemas de producción a gran escala mejoran continuamente el ratio coste-beneficio de los recubrimientos PVD. El gran potencial de los recubrimientos es indiscutible, por no mencionar sus efectos positivos en el medioambiente a largo plazo.

Incluso tras 25 años, las aplicaciones potenciales de PVD en la industria aeroespacial no se han agotado. Todavía quedan por conseguir importantes desarrollos en tecnología y costes. Para Balzers, esto significa un alto nivel de continua inversión en el desarrollo y optimización de los recubrimientos y las tecnologías y seguir expandiendo la red de centros de servicio y recubrimiento de Balzers (figura 1).



**Figura 1.** Servicio de Recubrimientos Balzers Mexico

Cada día se recubren 500.000 útiles o componentes de precisión en algún lugar del mundo. Oerlikon Balzers dispone de servicios de recubrimiento en una amplia red de más de 70 centros ubicados en las zonas industriales más importantes de Europa, América y Asia. Así, se puede garantizar plazos de entrega breves, procedimientos eficaces y cercanía al cliente para aconsejarle y apoyarle.

Sin embargo, se ofrece más que sólo recubrimientos: coordina y lleva a cabo todas las fases previas o posteriores al proceso de recubrimiento que sean críticas para el rendimiento de la pieza y los servicios complementarios, como logística o comercio electrónico, se adaptan a la forma de trabajo del cliente. Se utilizan los mismos sistemas y procesos en todos los centros. Los procedimientos de producción automatizados y normalizados garantizan el mismo nivel de alta calidad y reproducibilidad en todo el mundo. Todos los centros de recubrimiento están homologados de acuerdo con las normas industriales ISO y GC.

Las ventajas de usar el servicio de recubrimiento son claras: disponibilidad inmediata de productos recubiertos con calidad garantizada; no son necesarias inversiones en edificaciones, centros de producción o materiales de trabajo; no se

incurrir en gastos en adquirir experiencia, formación de personal o experiencia práctica.

Las herramientas recubiertas:

- mejoran la productividad
- reducen los costes de producción
- aumentan la fiabilidad del proceso
- mejoran la calidad del producto
- acortan los plazos de entrega
- reducen el impacto medioambiental al ahorrar recursos

En resumen, las herramientas recubiertas ofrecen las prestaciones que necesita para cumplir con las exigentes demandas de las modernas tecnologías de fabricación. Aproveche estas ventajas para los procesos de corte, punzonado, conformado, inyección de plástico e inyección de aluminio.

- proporciona mejores prestaciones a piezas con una dimensión y peso menores
- aumenta la vida útil y la fiabilidad funcional
- permite la sustitución de caros materiales especiales
- reduce el consumo de lubricante y los costes de mantenimiento
- protege cuando se trabaja en seco
- mejora la resistencia contra la corrosión [1]

## REFERENCIAS

[1] [www.oerlikonbalzerscoating.com](http://www.oerlikonbalzerscoating.com)

[2] [http://www.technologyreview.com/es/read\\_article.aspx?id=1107](http://www.technologyreview.com/es/read_article.aspx?id=1107)