

PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE MULTICAPAS NANO  
ESTRUCTURADAS DE TIC / TICN CRECIDAS POR MAGNETRÓN  
SPUTTERING



JOHN SCHNEIDER BETANCOURT RAMÍREZ  
CARLOS EDUARDO CUBIDES BURBANO

UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POPAYÁN  
2012

PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE MULTICAPAS NANO  
ESTRUCTURADAS DE TIC / TICN CRECIDAS POR MAGNETRÓN  
SPUTTERING

JOHN SCHNEIDER BETANCOURT RAMÍREZ

CARLOS EDUARDO CUBIDES BURBANO

Trabajo de investigación presentado requisito para optar el título de  
Ingeniero físico.

DIRECTOR DEL PROYECTO

DR. CARLOS ALBERTO RINCÓN

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POPAYÁN

2012

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

Director \_\_\_\_\_  
Doctor Carlos Alberto Rincón

Jurado \_\_\_\_\_  
Doctora Nelly Alba de Sanchez

Jurado \_\_\_\_\_  
Doctor Gilberto Bolaños

Popayán 29 de Noviembre de 2012

Los autores expresan agradecimientos a:

- El doctor Carlos Alberto Rincón, director del trabajo de investigación por su paciencia, apoyo y comprensión durante el este trabajo.
- A nuestras madres, las señoras Isabel Burbano y Rosa Ramírez, por el amor incondicional y su gigantesco apoyo.
- Al laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca y a su director el Doctor Gilberto Bolaños por la utilización de sus equipos en la fabricación de los recubrimientos duros.
- A la Dr. Nelly Alba de Sánchez, Directora del Grupo de investigación en ciencia e ingeniería de materiales de la Universidad Autónoma de Occidente, Cali, por su colaboración en los ensayos tribológicos y a su personal de trabajo.
- A el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales en la Universidad del Valle y su director el Doctor Federico Sequeda por su colaboración.
- Al laboratorio de Fabricación de Nuevos Materiales Semiconductores en la Universidad del Quindío por permitir la realización de las pruebas de difracción de rayos x.
- A todos los amigos y profesores que estuvieron durante nuestra estancia en la Universidad del Cauca los cuales fueron esenciales en nuestro crecimiento intelectual y personal.

| <b>CONTENIDO</b>   | <b>pagina</b> |
|--|---------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>   | <b>I</b>      |
| <b>LISTA DE TABLAS.....</b>  | <b>II</b>     |
| <b>RESUMEN.....</b>  | <b>V</b>      |
| <b>JUSTIFICACIÓN.....</b>  | <b>VI</b>     |
| <b>OBJETIVOS.....</b>  | <b>VII</b>    |
| <b>1. MARCO TEÓRICO.....</b>   | <b>1</b>      |
| <b>1.1. INTRODUCCIÓN.....</b>  | <b>2</b>      |
| <b>1.2. RECUBRIMIENTOS DUROS.....</b>  | <b>5</b>      |
| <b>1.2.1. RECUBRIMIENTOS DUROS MULTICAPA.....</b>  | <b>5</b>      |
| <b>1.3. EL CARBURO DE TITANIO Y EL CARBO NITRURO DE TITANIO.....</b>                           | <b>6</b>      |
| <b>1.4. PROPIEDADES Y COMPONENTES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS.....</b>                         | <b>9</b>      |
| <b>1.5. DEFINICIÓN DE TRIBOLOGÍA.....</b>  | <b>10</b>     |
| <b>1.6. PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS.....</b>  | <b>11</b>     |
| <b>1.6.1. FRICCIÓN.....</b>  | <b>11</b>     |
| <b>1.6.1.1. MECANISMOS DE FRICCIÓN.....</b>  | <b>12</b>     |
| <b>1.6.2. DESGASTE.....</b>  | <b>14</b>     |
| <b>1.6.3. MECANISMOS DE DESGASTE.....</b>  | <b>14</b>     |
| <b>1.6.3.1. DESGASTE ADHESIVO.....</b>   | <b>14</b>     |
| <b>1.6.3.2. DESGASTE ABRASIVO.....</b>   | <b>15</b>     |
| <b>1.6.3.3. DESGASTE TRIBOQUÍMICO.....</b>   | <b>15</b>     |
| <b>1.6.3.4. DESGASTE POR FATIGA.....</b>   | <b>15</b>     |
| <b>1.7. PROPIEDADES MECÁNICAS.....</b>   | <b>16</b>     |
| <b>1.7.1. DUREZA.....</b>  | <b>16</b>     |
| <b>1.7.2. MÓDULO DE ELASTICIDAD.....</b>   | <b>17</b>     |
| <b>1.8. REFERENCIAS.....</b>   | <b>19</b>     |
| <b>2. MÉTODO DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b> | <b>21</b>     |
| <b>2.1. MAGNETRÓN SPUTTERING.....</b>  | <b>22</b>     |
| <b>2.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS.....</b>                            | <b>25</b>     |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 2.3.   | PARÁMETROS DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS Duros.....             | 26 |
| 2.4.   | INTERFACE PARA EL CONTROL DEL NITRÓGENO.....                           | 27 |
| 2.5.   | PERIODOS DE CRECIMIENTO PARA LAS MULTICAPAS DEL SISTEMA TIC/TICN.....  | 28 |
| 2.6.   | SUSTRATOS DE ACERO AISI M2.....  | 28 |
| 2.7.   | TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS Duros MULTICAPA..... | 30 |
| 2.7.1. | DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....   | 30 |
| 2.7.2. | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....                          | 31 |
| 2.7.3. | MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....                                     | 32 |
| 2.7.4. | PRUEBA DE SCRATCH.....   | 33 |
| 2.7.5. | ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN.....   | 35 |
| 2.7.6. | BALL ON DISK.....  | 36 |
| 2.8.   | REFERENCIAS.....   | 37 |
| 3.     | RESULTADOS Y ANÁLISIS.....   | 38 |
| 3.1.   | PERFILOMETRIA.....   | 39 |
| 3.2.   | DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....   | 41 |
| 3.3.   | MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....                               | 45 |
| 3.4.   | ANÁLISIS DE EDS.....   | 49 |
| 3.5.   | NANOINDENTACIÓN.....   | 54 |
| 3.6.   | ADHESIÓN.....  | 62 |
| 3.7.   | FRICCIÓN.....  | 67 |
| 3.8.   | REFERENCIAS.....   | 73 |
| 4.     | CONCLUSIONES.....  | 76 |



## LISTA DE FIGURAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 1.1.</b> Diagrama de una estructura multicapa.....  | <b>6</b>  |
| <b>Figura 1.2.</b> Estructuras cristalinas de los compuestos a) TiC o TiN, b) Ti(C,N)...  | <b>9</b>  |
| <b>Figura 1.3.</b> Esquema de partes de un recubrimiento duro.....  | <b>10</b> |
| <b>Figura 1.4.</b> Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto.....  | <b>13</b> |
| <b>Figura 1.5.</b> Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento sin lubricación.....  | <b>14</b> |
| <b>Figura 1.6.</b> Representación esquemática de la sección transversal de una indentación mostrando varias cantidades utilizadas en el análisis según el método de Oliver y Pharr..... | <b>17</b> |
| <b>Figura 2.1.</b> Esquema de un Magnetron Planar.....  | <b>23</b> |
| <b>Figura 2.2.</b> Magnetron Sputtering Balzers BAE 250 del Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca.....  | <b>24</b> |
| <b>Figura 2.3.</b> Esquema de la ley de Bragg.....  | <b>30</b> |
| <b>Figura 2.4.</b> Fenómenos producidos en el microscopio electrónico de barrido.....   | <b>32</b> |
| <b>Figura 2.5.</b> Diagrama de los componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica AFM.....   | <b>33</b> |
| <b>Figura 2.6.</b> Esquema del ensayo de scratch.....   | <b>34</b> |
| <b>Figura 2.7.</b> Sistema de ball on disk.....   | <b>36</b> |
| <b>Figura 3.1.1.</b> a). Perfilometria realizada a un recubrimiento de TiC sobre vidrio. b). perfilometria a un recubrimiento de TiCN.....  | <b>39</b> |
| <b>Figura 3.1.2.</b> Perfilometria de los recubrimientos crecidos sobre acero AISI M2 a). TiC. b). TiCN.....  | <b>40</b> |
| <b>Figura 3.2.1.</b> Difracto grama de una mono capa de TiCN sobre acero AISI M2.....   | <b>41</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 3.2.2.</b> Difracto grama de un recubrimiento de TiC/TiCN crecido sobre silicio con 5 bicapas.....   | <b>42</b> |
| <b>Figura 3.2.3.</b> Difracto grama de mono capa de TiCN sobre acero AISI M2.....  | <b>43</b> |
| <b>Figura 3.2.4.</b> Difracto grama de una mono capa de TiC sobre acero AISI M2...   | <b>43</b> |
| <b>Figura 3.2.5.</b> Recubrimiento de 20 bicapas de TiC/TiCN, crecidas sobre acero AISI M2.....  | <b>45</b> |
| <b>Figura 3.3.1.</b> Topografía de la superficie de las monocapas. a). TiC. b). TiCN....   | <b>46</b> |
| <b>Figura 3.3.2.</b> Micrografía tomada mediante AFM de los recubrimientos multicapas de TiC/TiCN. a). Recubrimiento de 10 bicapas. b). Recubrimiento de 50 bicapas. c). Recubrimiento de 100 bicapas..... | <b>47</b> |
| <b>Figura 3.3.3.</b> Micrografías tomadas mediante AFM de los recubrimientos multicapas de TiC/TiCN. a) 10 bicapas. b). 50 bicapas. c). 100 bicapas. ....  | <b>48</b> |
| <b>Figura 3.4.1.</b> Micrografía y EDS de un recubrimiento mono capa de TiCN sobre acero AISI M2.....  | <b>50</b> |
| <b>Figura 3.4.2.</b> Micrografía y EDS de un recubrimiento de TiC/TiCN de 5 bicapas.....   | <b>51</b> |
| <b>Figura 3.4.3.</b> EDS de un recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.....  | <b>52</b> |
| <b>Figura 3.4.4.</b> Análisis EDS de una multicapa de 50 bicapas de TiC/TiCN. ....   | <b>53</b> |
| <b>Figura 3.5.1.</b> Curvas de carga y descarga de TiC y TiCN.....   | <b>55</b> |
| <b>Figura 3.5.2.</b> Diagrama de áreas y sus respectivas energías.....   | <b>56</b> |
| <b>Figura 3.5.3.</b> Curvas de carga y descarga para recubrimientos multicapa de TiC/TiCN.....   | <b>57</b> |
| <b>Figura 3.5.4.</b> Dispersión de las durezas en función de la profundidad de indentación.....  | <b>58</b> |
| <b>Figura 3.5.5.</b> Dispersión de las medidas de Modulo de Young contra profundidad de indentación.....   | <b>59</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 3.5.6.</b> Rangos obtenidos de los datos de los ensayos de nano indentación sobre los recubrimientos multicapa. a). rangos de los datos de Modulo de Young. b). rangos de los datos de dureza.....   | <b>60</b> |
| <b>Figura 3.5.7.</b> Resultados de la primera indentación sobre todos los recubrimientos. a). Módulo de Young contra número de bicapas. b). Dureza contra número de bicapas.....   | <b>61</b> |
| <b>Figura 3.6.1.</b> a). Curva de coeficiente de fricción contra carga normal aplicada durante el ensayo de scratch de un recubrimiento de 5 bicapas de TiC/TiCN. b). Micrografía de la marca del ensayo scratch.....  | <b>62</b> |
| <b>Figura 3.6.2.</b> Curva del ensayo scratch del recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.....   | <b>64</b> |
| <b>Figura 3.6.3.</b> a). Micrografía de la parte final del ensayo de scratch sobre el recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN. b). Parte media del ensayo de scratch del recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.....  | <b>65</b> |
| <b>Figura 3.6.4.</b> a). Curva de la prueba de scratch del recubrimiento de 50 bicapas de TiC/TiCN. b). Curva de la prueba de scratch del recubrimiento de 100 bicapas.....  | <b>66</b> |
| <b>Figura 3.7.1.</b> Coeficiente de fricción del recubrimiento de 5 bicapas de TiC/TiCN sobre acero AISI M2 contra bola de acero al cromo, aplicando una carga de 1N. a). Curva de recorrido contra coeficiente de rozamiento. b). Micrografía de la huella dejada en el ensayo de ball on disk..... | <b>67</b> |
| <b>Figura 3.7.2.</b> a). Curva de coeficiente de fricción contra recorrido del recubrimiento de 10 bicapas TIC/TICN sobre acero contra una bola de acero al cromo con una carga de 1N. b). Micrografía de la huella de la prueba de ball on disk.....  | <b>68</b> |
| <b>Figura 3.7.3.</b> a). Evolución del coeficiente de fricción para un recubrimiento TiC/TiCN de 50 bicapas, como contra cuerpo una bola de acero al cromo, 1 N de carga. b). Micrografía de la huella del ensayo. ....  | <b>70</b> |
| <b>Figura 3.7.4.</b> a). Curva del coeficiente de fricción para un recubrimiento TiC/TiCN de 100 bicapas, como contra cuerpo una bola de acero al cromo, 1 N de carga. b). Micrografía del recubrimiento de 100 bicapas después del ensayo de ball on disk.....                                      | <b>71</b> |

## LISTA DE TABLAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabla 2.1.</b> Parámetros de crecimiento.....   | <b>26</b> |
| <b>Tabla 2.2.</b> Muestras y periodos de apertura y cerrado de válvulas.....   | <b>28</b> |
| <b>Tabla 2.3.</b> Elementos y concentraciones en el acero AISI M2.....   | <b>29</b> |
| <b>Tabla 2.4.</b> Propiedades físicas de los aceros AISI M2.....   | <b>29</b> |
| <b>Tabla 3.1.1.</b> Espesores y tasas de deposición para los compuestos TiC y TiCN sobre vidrio.....                                     | <b>40</b> |
| <b>Tabla 3.1.2.</b> Valores de espesor y tasa de deposición de recubrimientos de TiC y TiCN fabricados sobre acero AISI M2.....          | <b>40</b> |
| <b>Tabla 3.3.1.</b> Tamaño de grano para los recubrimientos monocapa y multicapas de TiC, TiCN y TiC/TiCN.....                           | <b>49</b> |
| <b>Tabla 3.4.1.</b> Porcentajes atómicos en la zona del espectro EDS de la mono capa de TiCN.....  | <b>50</b> |
| <b>Tabla 3.4.2.</b> Porcentajes atómicos y de peso de los elementos presentes en el recubrimiento de 5 bicapas del sistema TiC/TiCN..... | <b>51</b> |
| <b>Tabla 3.4.3.</b> Cantidades porcentuales de elementos presentes en un recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.....                    | <b>52</b> |
| <b>Tabla 3.4.4.</b> Resultados de EDS realizados sobre un recubrimiento de 50 bicapas de TiC/TiCN.....                                   | <b>53</b> |
| <b>Tabla 3.5.1.</b> Valores de los recubrimientos de TiC y TiCN.....   | <b>57</b> |
| <b>Tabla 3.5.2.</b> Valores de los recubrimientos multicapa del sistema TiC/TiCN.....  | <b>61</b> |
| <b>Tabla 3.6.1.</b> Valores de las cargas críticas de los recubrimientos multicapas sobre acero AISI M2.....                             | <b>66</b> |
| <b>Tabla 3.7.1.</b> Valores de los coeficientes de fricción de los recubrimientos duros multicapas de TiC/TiCN.....                      | <b>72</b> |

## RESUMEN

En este trabajo se buscó elaborar y caracterizar películas delgadas multicapa como recubrimientos duros con los compuestos carburo de titanio y carbonitruro de titanio (TiC y TiCN). Para el crecimiento de estas multicapas se utilizó la técnica de magnetrón sputtering no reactiva para obtener los recubrimientos de TiC y magnetrón sputtering en atmosfera reactiva con nitrógeno para obtener las capas de TiCN, siendo estos métodos de evaporación física o PVD por sus siglas en inglés (physical vapor deposition). Esto se llevó a cabo en el laboratorio de física de bajas temperaturas FISBATEM de la Universidad del Cauca.

Para la fabricación de los recubrimientos duros se utilizó un blanco binario de grafito y titanio sobre sustratos de acero AISI M2. El objetivo de este trabajo fue obtener películas del sistema TiC/TiCN con espesores del orden de  $1\mu\text{m}$  compuestas de 5, 10, 50 y 100 bicapas de tal manera que el espesor del periodo de las multicapas vario a una escala nanométrica. Se observó los efectos que el número de bicapas tiene sobre las propiedades mecánicas y tribológicas mediante su caracterización con la utilización de ensayos tanto destructivos como no destructivos.

La variación del número de bicapas se realizó mediante la entrada y salida de nitrógeno en la cámara utilizando una interfaz electrónica. Se realizó la caracterización de las películas delgadas mediante difracción de rayos x para analizar su estructura y fases cristalinas. Se analizó su topografía mediante el uso de la microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica para la obtención de parámetros como el tamaño de grano y su rugosidad. Las pruebas de carácter mecánico y tribológico fueron llevadas acabo para encontrar los valores de las propiedades tales como dureza, módulo de Young, coeficiente de fricción y adhesión.

## JUSTIFICACION

El ambiente hostil y las condiciones de uso que se encuentran en la industria afecta directamente todos los tipos de herramientas involucradas en los procesos de producción, costos que elevan si tenemos en cuenta que dichas herramientas son de alto valor y desempeño indispensable, es decir, son esenciales en la cadena productiva. La fricción y el trabajo extenso desgastan los componentes de las maquinas hasta llevarlos a la destrucción y elevar los gastos de las compañías productoras, es ahí donde se necesitan soluciones para alargar su vida útil y mejorar su desempeño. La necesidad de mantener las piezas en condiciones ideales de trabajo nos brinda un espacio para el recubrimiento con materiales que prolonguen la vida y protejan la inversión realizada por las fabricas más tiempo, así las herramientas de corte brindaran ganancias y mejoraran la producción e la industria.

Los recubrimientos duros son una opción de increíble alcance, debido a que estos garantizan un mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas de los instrumentos, dando una mejor resistencia, dureza y bajando el coeficiente de fricción y así mismo las fuerzas que con el tiempo destruirían la herramienta. Debido al carácter nano estructurado de los recubrimientos duros se puede garantizar una mayor resistencia y durabilidad, dado que las distintas capas ayudaran a la protección y el mejoramiento del desempeño en los ambientes más hostiles.

El trabajo realizado en el laboratorio de FISBATEM de la Universidad del Cauca, busco fabricar y caracterizar recubrimientos duros que cumplieran con las exigencias de un mundo industrializado y de una región que necesita producir bienes, servicios y conocimiento aplicado. Los recubrimientos duros pueden ser la solución a un problema de gran escala como lo es la fricción y el desgaste de herramientas que hacen diverso trabajos y en especial las herramientas de corte las cuales son utilizadas en industrias en toda Colombia y el resto del mundo.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Fabricar y caracterizar recubrimientos duros multicapa mediante la técnica de evaporación catódica asistida por campo magnético sputtering sobre aceros AISI M2 para su posterior caracterización.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Elaborar recubrimientos duros de TiC/TiCN variando la cantidad de bicapas desde 5, 10, 50 hasta 100 alternando electrónicamente la entrada y salida del gas reactivo nitrógeno.
- Caracterizar las películas delgadas multicapa tribológica y mecánicamente para la cuantificación de características tales como; dureza, módulo de Young, adhesión y el coeficiente de fricción
- Caracterizar físico-químicamente las películas delgadas multicapa mediante pruebas de difracción de rayos x, microscopio electrónico de barrido y microscopía de fuerza atómica para la obtención de parámetros asociados a la morfología, composición química, fases y orientaciones cristalinas en la muestra.

# **1. MARCO TEÓRICO**

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Desde las primeras ideas consientes de la humanidad basadas en mejorar las condiciones de vida y las necesidades de lo cotidiano, el hombre utilizó materiales duros ya existentes en la naturaleza siendo algunos de estos los que marcaron épocas, tales como la piedra, el bronce, el hierro, etc. Durante el transcurso del tiempo se fueron utilizando materiales que poseían características específicas las cuales se escogían para desarrollar tareas que fueran acordes a ellas [1]. Con el proseguir de los años y del exhaustivo afán de la sociedad por impulsar la industrialización, ya a comienzos del siglo XIX se produjeron algunas aleaciones metálicas [1,2], con propiedades superiores a los elementos que las formaban, como resultado a estas positivas investigaciones se vio el origen de los primeros aceros inoxidable, lo cual se logró gracias al amplio bagaje científico que se poseía por parte de los tan renombrados alquimistas. En el mundo de hoy y con el avance de la tecnología los ingenieros en ciencias de los materiales y todo aquel con una excelente formación en este campo, juegan un papel determinante en la evolución de esta [3]. Convirtiéndose automáticamente en la pieza fundamental para el éxito de la sociedad. Los materiales son hoy en día el camino y a la vez los limitantes para hacer que la tecnología avance al siguiente nivel. Como es el caso de desarrollar nuevos materiales semiconductores y magnéticos en el área de la electrónica para conseguir un aumento en la velocidad de los procesadores, así como en el mundo automotriz obtener nuevos compuestos que disminuyan el peso de los automóviles siendo de vital importancia para mejorar su rendimiento y funcionalidad. Como estos ejemplos hay muchos más que confirman la importancia del estudio y diseño de los materiales [2,3].

Un método muy utilizado para modificar o incluir nuevas propiedades a la superficie de un material es por medio de los recubrimientos [2] los cuales permiten mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, según sea su

uso específico. En el caso de este trabajo de grado se estudió las propiedades tales como la tenacidad, dureza, módulo de elasticidad, coeficiente de fricción, desgaste, entre otros [2,4] que hacen referencia a los llamados recubrimientos duros [3] que son ampliamente estudiados en ingeniería mecánica con el objetivo de mejorar las propiedades de las piezas de conformado, trenes de engranaje, piñones, herramientas de corte y toda aquella parte que este en contacto con otros materiales difíciles de tornear y en presencia de ambientes hostiles.

Los materiales utilizados en este proyecto fueron el carburo de titanio y el compuesto ternario de Carbonitruro de titanio [5]. La notable inclinación tecnológica en estos materiales se debe a la gran variedad de aplicaciones en microelectrónica, implantes biomédicos, tecnología espacial y tecnología de semiconductores. El particular interés por los recubrimientos basados en Carbonitruro de titanio (TiCN) es debido a sus características únicas, como elevados valores de dureza y módulo de elasticidad, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica, mayor conductividad eléctrica [5,6]. En general el TiCN es aceptado en gran medida ya que incrementa el rendimiento de herramientas y componentes para usos tribológicos, corrosivos y mecánicos, mostrando un considerable incremento sustancial de la vida útil de las herramientas recubiertas.

Para elaborar un excelente recubrimiento de cualquier material y en este caso específico de TiCN es necesario desarrollar un extraordinario manejo de los parámetros de crecimiento [6], debido a que las propiedades de estas películas delgadas dependen en gran medida de su estequiometría, estructura cristalina, el espesor del material, entre otras características. Por lo cual, para obtener recubrimientos con requisitos predeterminados es necesario establecer una correlación entre parámetros de crecimiento y las singularidades que se desea para el recubrimiento según sea su aplicación.

Los procesos de tratamientos de materiales basados en plasma representan un grupo de técnicas modernas utilizadas para generar los recubrimientos o modificar las propiedades superficiales de un material. Las más conocidas son las PAPVD (deposición física en fase vapor asistida por plasma) y las PACVD (deposición química fase vapor asistida por plasma). Se destacan las técnicas de evaporación térmica, ablación por láser, deposición mediante bombardeo catódico (Sputtering), deposición epitaxial mediante haces moleculares, siendo estos métodos de deposición parte de las técnicas PVD y para las CVD están las asistidas por plasma y laser, entre otras [2, 7,9]. Para la realización de este trabajo en particular se utilizó el método PVD conocido como pulverización catódica asistida por campo magnético (Magnetron Sputtering) en el cual las especies del material o compuesto de interés es evaporado y posteriormente adherido a la pieza sobre la cual se hará el recubrimiento, haciendo uso de un blanco binario de titanio/grafito desarrollado y patentado por el director de este trabajo de grado en España, debido a que solo se tiene espacio para un solo blanco y mayor aun, a que este proceso promete mejorar notoriamente la pureza y calidad de los recubrimientos.

Existen diferentes tipos de recubrimientos como lo son en monocapa, multicapa y compuestos nanoestructurados [3,7,8,] los cuales pueden alterar las propiedades del material base y darles una mejora extraordinaria en cuanto a propiedades y rendimiento a la hora de ser sometidas a extenuantes procesos de trabajo pesado, apisonamiento, condiciones ambientales extremas y contacto continuo de superficies en movimiento, de lo cual se profundizará en el primer capítulo de este proyecto, además se hablará de las bondades y características del TICN, TIC y TIN así como también se hará un muy meticuloso análisis y descripción de las propiedades tanto mecánicas y tribológicas [9,10], las cuales serán de carácter fundamental entender, para catalogar a un recubrimiento como de buena calidad.

## **1.2 RECUBRIMIENTOS DUROS**

Los recubrimientos duros son 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, entre otras propiedades de igual importancia, las cuales dependen del tipo de materiales empleados y su aplicación posterior. Todo esto con el principal objetivo de brindar una elevada eficiencia en cuanto a las tecnologías desarrolladas y una menor pérdida económica debido a que estas piezas o maquinaria ya no serán reemplazadas continuamente, esto a causa del aumento de la vida útil de estos equipos.

### **1.2.1 RECUBRIMIENTOS DUROS EN MULTICAPA**

De una manera sencilla el concepto de recubrimiento multicapa esta asociado a todas las películas delgadas donde se combinan materiales de forma ordenada [8] en capas estructuradas durante la deposición, las multicapas son estructuras periódicas y generalmente, son el producto de combinar dos materiales crecidos alternadamente, los cuales pueden ser de composición metálica y cerámica [9]; entendiéndose por composición cerámica a las distintas fases de los óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también el aluminio, boro y silicio, prometiendo así la posibilidad de crear propiedades específicas y mejorarlas debido a que estos materiales presentan en mayor o menor medida, durezas elevadas combinadas con estabilidad térmica, química y resistencia a la corrosión [9].

Las multicapas además de permitir el diseño de materiales y combinar propiedades, es el tipo de recubrimiento de mayor uso y exploración para la fabricación de películas delgadas. Al contrario de los recubrimientos en mono capa, pueden refinar la estructura e impedir la multiplicación de las dislocaciones y el crecimiento de micro fracturas [11], que frecuentemente limitan las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos, ya que las basadas

en una sola fase presentan como principal limitante la presencia de esfuerzos intrínsecos superiores a las multicapas, desarrollados durante el proceso de crecimiento, los recubrimientos en monocapa con composición química y estructura homogénea se utilizaron aproximadamente hace unos 10 años atrás, pero dejaron de ser tenidos en cuenta como películas protectoras debido a la aparición de tensiones residuales [9], las cuales surgen inevitablemente a causa de la unión entre dos partes (película/sustrato) con diferente coeficiente de dilatación, parámetro de red o en el simple proceso de enfriamiento de la película. Este tipo de defectos provocan deformaciones elásticas (compresivas o tensiles) que pueden causar fallas en la adhesión, formación de grietas, deformación del material, limitar la resistencia a la corrosión y según sea el tipo de tensión modifica localmente las propiedades del material, tales como: tenacidad, límite elástico, propiedades eléctricas, ópticas en semiconductores y cerámicos. En la figura 1.1, podemos observar un esquema de las multicapas desarrolladas en este trabajo, con base en el TiC y el TiCN.

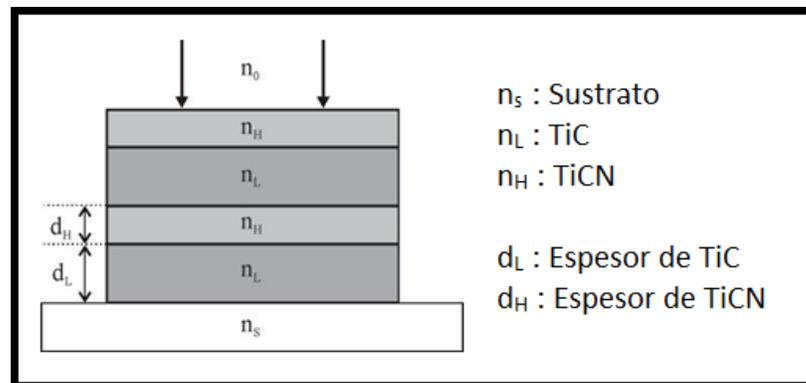


Figura 1.1 Diagrama de una estructura multicapa

### 1.3 EL CARBURO DE TITANIO Y CARBONITRURO DE TITANIO

El carburo de titanio (TiC) y el nitruro de titanio (TiN) son materiales similares que tienen alta dureza, buena resistencia química, buena resistencia al desgaste con un alto punto de fusión, los cuales tienen un alto impacto industrial con una amplia variedad de aplicaciones en herramientas de corte y piezas de maquinaria,

especialmente en forma de recubrimiento [5,6]. El TiN fue uno de los primeros materiales utilizados para mejorar las herramientas de corte producidos por PVD [2, 7,9] a mediados de la década de los 80 y fue ampliamente aceptado por su desempeño benéfico en la industria de la manufactura.

El TiN y el TiC son considerados como materiales refractarios, es decir tienen alto punto de fusión y son químicamente estables a altas temperaturas. Sus estructuras intersticiales permiten la combinación de enlaces iónicos, covalente y metálico [2,5] y por tal razón combinan las propiedades físicas de los cerámicos y eléctricas de los metales, como es el caso de alta dureza y alta conductividad térmica esto es debido a que el Titanio es un elemento de transición [5], cuya capa electrónica presenta una capa d incompleta, la cual permite que este forme soluciones solidas con muchos elementos sustitucionales como el Carbono y el Nitrógeno. El Titanio por ser del grupo IV y poseer menor punto de fusión que los carburos y nitruros, la densidad de enlaces metálico (para este caso entre Ti-Ti) es baja, mientras que los enlaces Ti-C y Ti-N son fuertes, y debido a que el carbón y el nitrógeno son mucho más electronegativos que el titanio, se favorece una alta formación de enlaces iónicos. Las características fundamentales y eficientes de estos materiales se debe a la menor o mayor energía de enlaces que se presenten en el sistema recubrimiento-sustrato [9]. Siendo los enlaces covalentes los más intensos; este tipo de enlaces poseen energías interfaciales del orden de los 10 eV, son direccionados y producen una fuerte adhesión al sustrato, y se da por la unión de elementos y compuestos de bajo peso atómico, presentan alta rigidez en su estructura debido a sus pequeñas distancias interatómicas y al alto grado de direccionalidad en los enlaces. Por lo cual son los mejores candidatos para recubrimientos que requieran elevadas durezas. Los enlaces iónicos poseen energías entre 1-10 eV y son buenos conductores térmicos, los enlaces de tipo metálico presentan energías de 0.1-1 eV y se dan principalmente en materiales como carburos, nitruros, silicatos y boruros de metales de transición y recubrimientos que son formados sobre sustratos de acero, usados con el objetivo

de incrementar el tiempo de vida de las herramientas de corte, mejorando su comportamiento al desgaste. Sin embargo es necesario establecer una relación adecuada entre los materiales a combinar ya que dependiendo de los elementos o compuestos que se utilicen será el grado de incidencia de los enlaces sobre el sistema. Y así como pueden aumentar la eficiencia de una propiedad, de igual forma pueden disminuir las ventajas que otras presentan. Por lo cual esto es de vital importancia para obtener una película delgada de alto rendimiento y de muy buena calidad.

La siguiente generación de los recubrimientos PVD después de los recubrimientos de TiC y TiN son los de TiCN, TiAlN, TiAlVN son materiales que han llegado a tener gran importancia comercial en mercados de muchas partes del mundo. El desempeño superior de los recubrimientos de TiCN sobre los de TiN en herramientas de corte se debe al bajo coeficiente de fricción y a un más alto coeficiente de transferencia de calor, y la razón por la cual esta clase de recubrimientos no fueron empleados en un tiempo atrás, se debe a las dificultades en el procesamiento, el control de la estequiometría, el esfuerzo residual y la escogencia del gas hidrocarburo portador apropiado [5,6], agregándole a esto el hecho de que los principales métodos de deposición para elaborar estos recubrimientos ternarios [7,9]; como lo son: pulverización catódica de multiblancos, por plasmas químicos o sistemas híbridos como ablación láser-magnetron Sputtering son de muy alto costo.

Una de las aplicaciones que actualmente se empieza a explorar para este material es su uso como recubrimiento duro y material tribológico [9, 10,12]. Esta aplicación se debe a que este compuesto combina la resistencia a la abrasión del carburo de titanio con la tenacidad y baja fricción del nitruro. Otra ventaja del recubrimiento de TiCN es su estabilidad térmica de hasta 750°C. Como material tribológico, ofrece una alta resistencia a materiales abrasivos, adhesivos o difíciles de tornearse [9,10] tales como, hierro forjado, aleaciones de aluminio, herramientas de acero y aleaciones de titanio [13]. Además dependiendo de las técnicas de deposición y

uso adecuado de los parámetros de crecimiento se pueden obtener estructuras cristalinas a escalas nanométricas de TiC y TiN, embebidas en una matriz de carbono amorfo tipo diamante (DLC, Diamond Like Carbon), la cual puede presentar efectos de lubricante sólido [11,14]. Mejorando notablemente las propiedades tribológicas de equipos o herramientas recubiertas. En la figura 1.2 a) se observa el compuesto de TiC, el cual posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) en donde el carbono o nitrógeno se distribuyen homogéneamente a través de cada plano. Y se alternan de forma periódica si van ambos en la estructura, como se muestra en la figura 1.2 b).

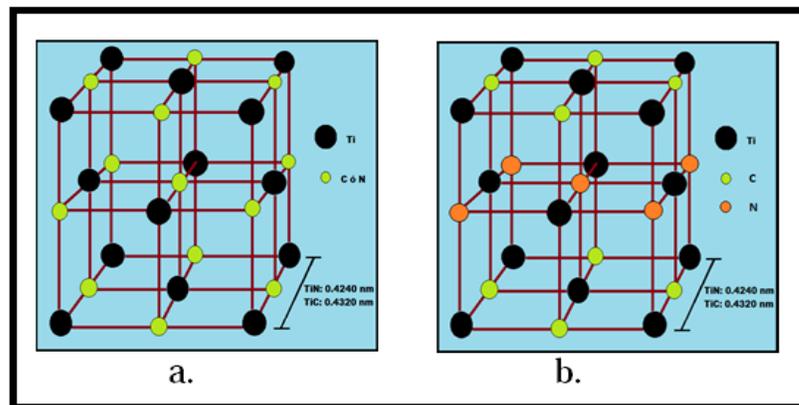


Figura 1.2. Estructuras cristalinas de los compuestos a) TiC o TiN, b) Ti(C,N).

#### 1.4 PROPIEDADES Y COMPONENTES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

Un sistema recubrimiento- sustrato presenta diferentes zonas, las cuales, aportan propiedades distintas al sistema. Estas zonas son:

- Superficie: propiedades ópticas, reactividad química y rugosidad.
- Recubrimiento: dureza, elasticidad, resistencia mecánica, resistencia química, estabilidad térmica y conductividad térmica.
- Interficie: adhesión y resistencia mecánica.
- Sustrato: elasticidad, tenacidad y conductividad térmica.

En la figura 1.3, se observa las diferentes zonas de un sistema recubrimiento-sustrato. Idealmente la interficie es considerada como un plano que no tiene espesor, debido a que en este hay un cambio abrupto de composición al pasar del recubrimiento al sustrato, mientras que la interfase es considerada como la zona de transición de los dos materiales con un espesor dado, se considera la superficie como la zona más exterior de la capa con un espesor tan pequeño que es directamente afectado por agentes externos como contaminación, formación de óxidos, humedad, entre otros.

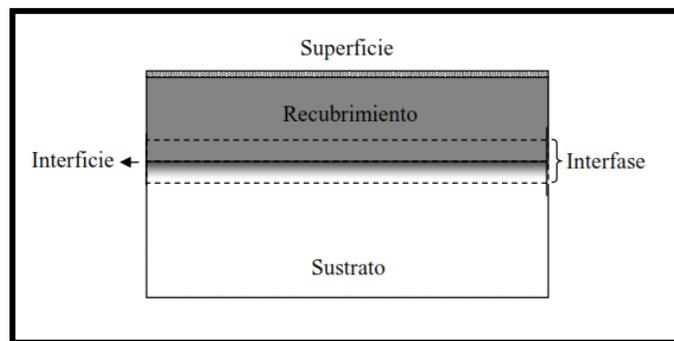


Figura 1.3. Esquema de partes de un recubrimiento duro [9].

## 1.5 DEFINICIÓN DE TRIBOLOGÍA

Proviene del griego “tribos” que significa frotar, hace alusión a la ciencia y tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo, la tribología estudia condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico [9,10,12], es decir, fiabilidad, mantenimiento y desgaste de equipo técnico, cuyas propiedades y modos de caracterización son muy importantes definir en un recubrimiento, ya que los procedimientos clásicos empleados en ingeniería metalúrgica convencional son diferentes, siendo desarrollados para materiales macizos que forman las piezas recubiertas. Por lo cual es de vital importancia estudiar las propiedades y caracterizaciones correspondientes a capas delgadas, debido a que estas permitirán determinar posteriormente la aplicación final de los recubrimientos.

## 1.6 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

### 1.6.1 FRICCIÓN

La fricción es definida 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 [9], la cual actúa en una dirección directamente opuesta a la dirección del movimiento, es llamada fuerza de fricción. Esta fricción es el resultado de interacciones complejas asociadas al movimiento relativo entre pieza industrial y material, factores como las propiedades mecánicas y físico-químicas de los materiales en contacto, la topografía y el medio ambiente determinan el comportamiento de la fricción, por lo cual es de gran interés conocerlas, cuando se requiere mejorar la productividad de estos sistemas.

El modelo de fricción en sistemas que implican metales, desarrollado por Bowden y Tabor [9,10], describe por medio de la ecuación 1.1, a la fuerza de fricción como la suma de las componentes de adhesión y ploughing (arado). La primera es debida al incremento de uniones durante el contacto deslizante, mientras que la segunda es debida al fenómeno de arado que ocurre por la acción de asperezas duras de una superficie sobre la otra, o por la presencia de partículas duras en la intercapa deslizante.

$$f = f_a + f_p \quad (1.1)$$

Para entender la primera componente, se debe partir del conocimiento de la topografía de las superficies. Estas constan de múltiples asperezas microscópicas de forma irregular ya que son pocos los puntos de contacto, es decir, cuando dos superficies nominalmente planas son puestas en contacto, la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discretos, la suma de las áreas de todos los puntos en contacto, constituye el área real de contacto y para la mayoría de los materiales esta será solo una pequeña fracción del área aparente (nominal) de

contacto, la cual ocurriría si las superficies fueran perfectamente lisas. El área real de contacto es una función de la textura superficial, propiedades del material y las condiciones de carga. Al aplicar una fuerza normal en las superficies se produce deformación de las asperezas, las cuales están dentro de un régimen de deformación elástico o plástico, en función de la carga aplicada (L) y el área de contacto (A), esto se debe a que cuando la carga es aumentada, el número de asperezas en contacto aumenta y el área de los contactos crece, también para soportar la carga aumentada. La transición de este régimen de deformación se describe por medio del índice de plasticidad (Greenwood and Williamson) [10], este parámetro permite predecir cuantas asperezas sufren deformación cuando las superficies se encuentran en contacto; para valores menores a 0.6 se clasifica el contacto como elástico y para valores mayores a 1.0 se presenta contacto plástico [12] causando soldadura local de las asperezas.

#### 1.6.1.1 MECANISMOS DE FRICCIÓN

Según Bowden y Tabor para todo material dúctil el deslizamiento en los puntos de contacto individual (puntas de las asperezas) se generan altas presiones que causan deformación plástica y por tal motivo soldadura local y las soldaduras formadas son cortadas subsecuentemente por deslizamiento relativo de las superficies, a esto se le conoce como el *mecanismo adhesivo de la fricción*. La fuerza necesaria para romper estas soldaduras se describe por la ecuación 1.2. Donde  $\tau_i$  es la resistencia al corte del material de menor resistencia cohesiva y A es el área real de contacto. El rompimiento de las uniones ocurre en las regiones más débiles de la interfaz; en un proceso de corte de estos puntos se pueden generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre las superficies. Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las dos superficies, a este mecanismo se le conoce como fricción por impurezas abrasivas [9,10].

$$f_a = \tau_i A \quad (1.2)$$

Con base a la figura 1.4 se describen los cuatro posibles tipos de falla que se pueden generar después de un contacto adhesivo, donde las superficies A y B son respectivamente la bola y recubrimiento y la unión entre ellas se conoce como adhesión o soldadura local por deformación plástica.

Dependiendo de la naturaleza de los materiales metálicos, se pueden identificar 4 tipos de uniones formadas durante el deslizamiento de las superficies en contacto. Uno, si las uniones son más débiles que los materiales en contacto, el esfuerzo de corte se presenta en la interfaz. Dos, cuando las uniones son más fuertes que la superficie B, estas producen el desprendimiento del material ocasionando que sea adherida a la superficie más dura (superficie A), el tercer tipo se presenta para uniones más fuertes que las superficies A y B, el desprendimiento del material se presentara en cualquiera de las dos superficies si son de igual dureza y para durezas diferentes, se producirá el daño en la superficie más débil. Finalmente el cuarto tipo se tiene, cuando las superficies y las uniones presentan la misma dureza, la resistencia al corte de las uniones incrementa, por lo tanto la ruptura se presentara en cualquiera de las dos superficies pero no en la interfaz.

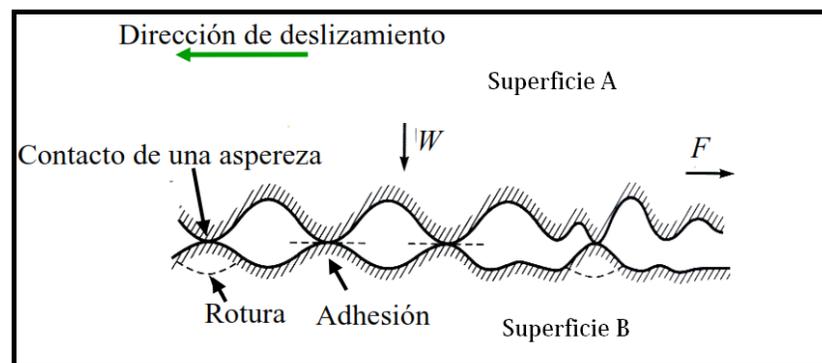


Figura 1.4. Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto [9].

La segunda componente de la fuerza de fricción es el mecanismo de arado (ploughing) [9,10]. Cuando se aplica una carga al sistema la energía mecánica se disipa a través de las deformaciones de las superficies en contacto durante el deslizamiento; si una aspereza dura penetra la superficie más blanda, el flujo plástico [10] generado por el arado crea una resistencia al movimiento, incrementando los coeficientes de fricción. Esta interacción también puede resultar en fractura, rotura o fragmentación

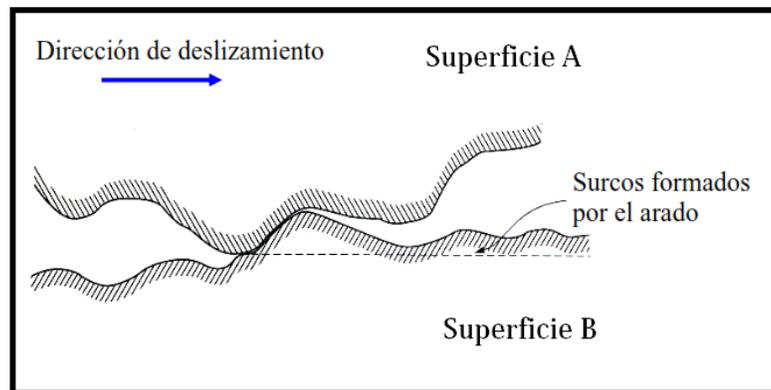


Figura 1.5. Esquema del mecanismo de fricción por arado en deslizamiento sin lubricación [9].

## 1.6.2 DESGASTE

El desgaste se define como la pérdida progresiva de material de la superficie de un cuerpo sólido. Esta pérdida de material es ocasionada por fenómenos mecánicos y químicos, el material removido puede ser expulsado, transferido a la otra superficie o quedar atrapado dentro del sistema, los principales mecanismos de desgaste son: adhesivo, abrasivo, triboquímico y fatiga [9].

## 1.6.3 MECANISMOS DE DESGASTE

### 1.6.3.1 DESGASTE ADHESIVO

El desgaste adhesivo ocurre cuando dos superficies que se encuentran en contacto se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Debido al movimiento relativo, las uniones se desprenden y se transfieren entre las

superficies o quedan como partículas libres las cuales pueden ser expulsadas o permanecer en el contacto aumentando la fricción y desgaste del sistema.

#### **1.6.3.2. DESGASTE ABRASIVO**

Este mecanismo de desgaste consiste en el desplazamiento y eliminación de material de una o de las dos superficies en contacto, produciendo daño por deformación plástica y fractura. El desgaste abrasivo puede clasificarse en abrasión de dos cuerpos y abrasión por tres cuerpos.

#### **1.6.3.3. DESGASTE TRIBOQUÍMICO**

Este desgaste químico ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo, en aire el medio corrosivo más dominante es el oxígeno, en la ausencia de deslizamiento los productos químicos de corrosión [9,10] (es decir, óxidos) generan películas que pueden detener la corrosión, sin embargo por la acción de deslizamiento esta se desgasta, así que el ataque químico puede continuar.

#### **1.6.3.4. DESGASTE POR FATIGA**

La fatiga en las superficies es observada durante el deslizamiento y apisonamiento repetido, las constantes ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos, pueden inducir la formación de grietas superficiales y sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultaran en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie, debido a que en este desgaste no se produce remoción gradual de forma gradual, es despreciable, por lo cual el interés en este mecanismo se encuentra, en términos de la vida útil, es decir, el número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga [9].

## **1.7 PROPIEDADES MECÁNICAS**

### **1.7.1 DUREZA**

Desde el punto de vista científico, el concepto de dureza puede presentar diferentes designaciones. Por ejemplo, para un metalúrgico, la dureza [9] representa la resistencia de un material a ser penetrado por otro directamente en contacto; para un ingeniero mecánico, la dureza significa una medida de resistencia al desgaste o también de resistencia al cizallamiento [10]; mientras que para un geólogo, este término puede significar resistencia al rayado, una definición más certera para los recubrimientos duros, la dureza se define como la resistencia que presenta un material ante la deformación plástica local, producida por otro material más duro, como por ejemplo un indentador [9,12].

Existen muchos métodos para el cálculo de la dureza de un material y su valor depende ciertamente de cual se utilice, debido a que la dureza no es una propiedad fundamental de los materiales, se pueden obtener resultados arbitrarios, según sea el método de evaluación de preferencia. Debido a que se trabaja en este proyecto con recubrimientos que poseen espesores de varios cientos de nanómetros, es conveniente la utilización de los métodos de indentación dinámica para lograr mayor precisión en los resultados.

Actualmente en los equipos de micro y nano indentación ya vienen incorporados métodos para la medida de durezas, particularmente el método de Oliver y Pharr [15]. Este método es ampliamente aceptado, debido a que presenta una técnica de análisis que tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga, que se obtiene en la mayoría de indentaciones.

Este consiste en determinar ciertos valores de profundidades en el momento en el que se realiza la indentación en un material (teniendo en cuenta que la mayoría de ellos presentan deformación elastoplástica [9]), como se muestra en la figura 1.6 y con base a ellas se obtiene la expresión para el cálculo de la dureza.

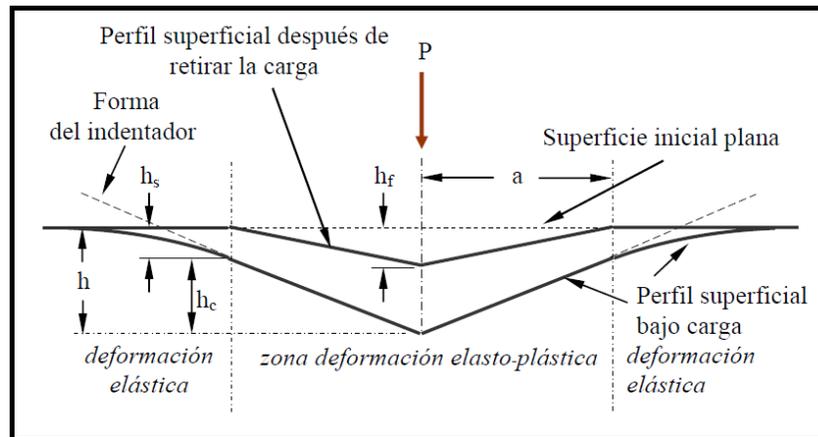


Figura 1.6. Representación esquemática de la sección transversal de una indentación mostrando varias cantidades utilizadas en el análisis según el método de Oliver y Pharr [9].

En donde  $h_c$  es la profundidad del contacto real,  $h_s$  es el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto, y  $h$  es la profundidad de penetración total. Una vez obtenidos estos parámetros, se calcula la dureza del recubrimiento mediante la expresión:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (1.3)$$

Donde  $P_{\max}$  es la carga máxima de indentación y  $A_c$  es el área de contacto real a carga máxima (la cual depende de la geometría del indentador).

### 1.7.2 MÓDULO DE ELASTICIDAD

En la mayoría de sólidos como materiales cristalinos, metales, cerámicos y amorfos, la relación entre esfuerzo y deformación en la zona elástica es lineal. La pendiente de la parte lineal de esta curva esfuerzo vs deformación es conocida como el módulo de elasticidad o Young ( $E$ ) [9], regida mediante la expresión:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.4)$$

Donde  $\sigma$  (tiene unidades de fuerza/área GPa) es el esfuerzo uniaxial de tensión y  $\varepsilon$  es la relación de deformación en la dirección del esfuerzo.

El módulo de elasticidad es una propiedad intrínseca de los materiales y depende fuertemente del tipo de enlace entre átomos o moléculas que la componen. Por lo cual según sea el tipo de enlace que esté presente la estructura, de igual manera el material tendrá la capacidad de presentar mayor o menor resistencia ante la deformación plástica [9].

## 1.8 REFERENCIAS

- [1] F. Espinoza y J. Gonzales Hernández. “Nuevos materiales. Dureza y corrosión”. Avances y perspectivas. Volumen 21. Páginas 347-354. Septiembre y octubre de 2002.
- [2] Alexander. R. Muñoz. “Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizado por magnetrón Sputtering reactivo”. Universidad Nacional de Colombia. Manizales 2011
- [3] R. Cabrera Aguilar. “Obtención y caracterización de recubrimientos de SiAlON mediante rf sputtering”. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Noviembre 2007.
- [4] Zulma. V. Riveros. “Estudio de la resistencia al desgaste de películas delgadas de Ti”. Universidad Autónoma de Occidente. Tesis de Ingeniería mecánica. 2006.
- [5] Elisabeth Restrepo Parra, Pedro José Arango Arango. “Algunos conceptos sobre nitruro de titanio y el carburo de titanio”. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Dyna, 156, pp 213-224.
- [6] J. C. Caicedo, C. Amaya. “Dependencia de las propiedades mecánicas de  $TiC_{1-x}N_x$  con el voltaje bias”. Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales. 2009; S1 (4): 1487-1492.
- [7] Diana Devia. “Producción y caracterización de películas delgadas de TiN/TiC por papvd por arco pulsado variando la temperatura del sustrato”. Universidad Nacional de Manizales. Agosto 2010.
- [8] C. Rincón. “Elaboración y caracterización de recubrimientos duros en multicapas”. Tesis de Doctorado. Universidad del Valle.
- [9] Maryory Astrid Gómez Botero. “Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros”. Tesis doctoral. Capítulo 1. Barcelona.2005.

- [10] Diana Marcela Devia Narváez. “Mecanismos de desgaste en herramientas de conformado con recubrimientos de TiAlN por medio de sistemas papvd”.
- [11] D. Martínez. Martínez, C. López. Cartez. “Desarrollo y propiedades de recubrimientos nano compuestos lubricantes”. Sevilla España.
- [12] Mauricio Arroyave franco. “Nano caracterización estructural y mecánica de recubrimientos duros de TiN y ZrN producidos por descarga de arco pulsado”. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. 2004.
- [13] F. Espinoza “El titanio y sus aleaciones”. 2004.
- [14] Maryory Astrid Gomez Botero. “Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros”. Tesis doctoral. Capítulo 2. Universidad de Barcelona. Diciembre del 2005.
- [15] Maryory Astrid Gomez Botero “Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros”. Tesis doctoral. Capítulo 3. Universidad de Barcelona. Diciembre del 2005.

## **2. MÉTODO DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTO DUROS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

## **2. MÉTODO DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.1 MAGNETRON SPUTTERING RF**

La fabricación de películas delgadas puede realizarse mediante la deposición química en fase de vapor CVD (Chemical vapor deposition) o mediante el proceso de deposición física en fase de vapor o PVD por sus siglas en inglés (Physical vapor deposition). Los procesos PVD, son procesos de deposición atomísticos que hacen uso de medios físicos para obtener directamente las especies de un material, al cual se le denomina blanco; dichas especies se evaporan y se depositan sobre un sustrato, que es el material a recubrir. En estos procesos físicos, no es necesario recurrir a reacciones químicas para sintetizar el material, lo que demanda menos temperatura que un proceso CVD convencional; en contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por un medio físico, se hace necesario generar un alto vacío para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia entre el blanco y el sustrato [1].

El sistema utilizado en este trabajo fue el de magnetrón sputtering RF, el cual es un método PVD que utiliza una fuente de radio frecuencia (RF) en lugar de una fuente de corriente continua (DC). En el proceso de sputtering RF se aplica un gran voltaje pico a pico a un electrodo tipo capacitivo. Un potencial alternado positivo y negativo aparece en la superficie. Durante parte de cada medio ciclo el potencial es tal que los iones son acelerados hacia la superficie del cátodo con suficiente energía para causar pulverización del material blanco, mientras en el otro medio ciclo los electrones alcanzan la superficie para prevenir acumulación de carga [2].

La ventaja más grande que ofrece el proceso de sputtering RF es que la naturaleza de los materiales a pulverizar no es un factor decisivo, es decir, se pueden evaporar tanto materiales de tipo conductor y aislantes, siendo estos últimos imposibles de pulverizar mediante el proceso de sputtering D.C.

Los rangos de frecuencias en el sputtering RF van desde 0.3 – 30 MHz siendo la frecuencia comercial más utilizada 13.56 MHz.

Una de las mayores desventajas de la evaporación de materiales dieléctricos es que estos en la mayoría poseen bajas conductividades térmicas, altos coeficientes de expansión térmica y son frágiles, y como en el proceso de sputtering la mayor parte de la energía de colisiones entre los iones y el material se transforma en calor esto puede causar fracturas de los blancos a potencias elevadas debido a los grandes gradientes de temperatura que ocurren sobre la superficie del mismo.

Con la aplicación adecuada de un campo magnético los electrones son confinados para mantenerlos cerca de la superficie del blanco. Un arreglo especial de los imanes genera un campo magnético de forma que los electrones son mantenidos circulando en patrones cercanos a la superficie del material a evaporar. El flujo de electrones crea una gran densidad de plasma del cual los iones pueden ser extraídos para pulverizar el blanco. A este arreglo de imanes se le denomina magnetrón, siendo uno de los más utilizados en los sistemas de sputtering el magnetrón planar en el cual el patrón de erosión del blanco debido a la pulverización es de forma circular [2], ver figura 2.1.

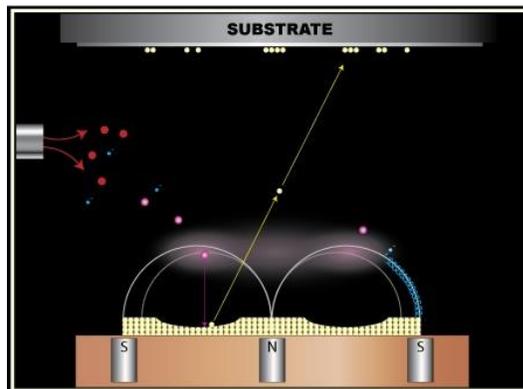


Figura 2.1. Esquema de un Magnetron Planar [3].

Una de las principales ventajas del proceso de magnetron sputtering es que el plasma denso puede ser formado cerca del cátodo a bajas presiones, entonces los iones pueden ser acelerados del plasma al cátodo casi sin pérdida de energía debido a las colisiones físicas o a las cargas y descargas. Esto genera una alta tasa de deposición utilizando bajas potencias.

Una de las grandes desventajas del magnetron planar es la no uniformidad del plasma sobre la superficie del blanco, por lo tanto los patrones de pulverización sobre éste son generalmente circulares, es decir, sólo se evapora una pequeña porción del área del material, siendo así un proceso ineficiente. La utilización total del blanco por el Magnetron Sputtering es casi de un 30%. El sistema utilizado en este trabajo de investigación es el sputtering Balzers BAE 250 asistido con magnetron y con gas reactivo de nitrógeno, el cual se encuentra en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca, ver figura 2.2.



Figura 2.2. Magnetron sputtering Balzers BAE 250 del laboratorio de física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca.

## 2.2 PROCESO DE FABRICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

Para la obtención de los recubrimientos duros nanoestructurados de los compuestos TiC, TiCN y TiC/TiCN, se siguió un proceso riguroso utilizando los equipos del laboratorio de física de bajas temperaturas en la Universidad del Cauca para así garantizar muestras con condiciones reproducibles y analizables en los estudios y caracterizaciones posteriores.

El primer paso en el proceso de fabricación de los recubrimientos duros nano estructurados fue la limpieza de los sustratos (sustratos tanto de vidrio, acero AISI M2 y silicio) en alcohol y posteriormente con acetona en un equipo de ultrasonido durante 20 minutos a una temperatura de 35°C. Posterior a este proceso se ingresaron los sustratos limpios en la cámara de vacío del sputtering Balzers. El blanco utilizado en este trabajo fue uno que consistía en una mitad de Grafito del 99.999% de pureza y otra de titanio con 99.7% de pureza con un diámetro de 5 cm y un espesor de 0.5 cm.

En la figura 2.2 se puede observar el equipo de fabricación de películas delgadas Balzers BAE 250 en el cual se llevaron a cabo la fabricación de los recubrimientos. Este equipo de pulverización catódica cuenta con una cámara en la cual ocurre el proceso en un ambiente de alto vacío. Para la obtención de esta condición se utilizó un sistema de dos bombas de vacío en serie, una mecánica SIEMENS, la cual alcanza un pre vacío del orden de  $8 \times 10^{-2}$  mbar seguida de una bomba turbo molecular PFEIFFER la cual alcanzó un alto vacío de  $1 \times 10^{-5}$  mbar. La medida de la presión dentro de la cámara se llevó a cabo mediante la utilización de dos sensores de presión PIRANI ubicados en la entrada de la bomba turbo molecular y a un lado de la cámara de vacío.

El control de los gases de entrada se hizo mediante la utilización tanto de un controlador de flujo MKS para el nitrógeno y de una válvula micrométrica manual conectada a un sistema pasa muros en la entrada de la cámara de vacío para el argón. El control del flujo de nitrógeno se hizo con un controlador de flujo MKS 247

conectado a una interfaz electrónica la cual permitía la apertura y cerrado de la válvula de nitrógeno para la obtención de las multicapas de TiC/TiCN. El controlador MKS 247 es capaz de entregar flujos de masas hasta de 20 centímetros cúbicos estándar por minuto o sccm por sus siglas en ingles. La potencia necesaria para generar ionización al argón fue suministrada por una fuente de radio frecuencia RFX 600<sup>a</sup> de ADVANCED ENERGY con potencia máxima de 600W. El calentamiento de los sustratos se realizó utilizando un horno de carácter resistivo el cual está conectado a una fuente de corriente, este sistema es capaz de alcanzar los 1000° C.

### 2.3 PARÁMETROS DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

En la fabricación de los recubrimientos duros tanto multicapa como monocapa se utilizaron ciertos parámetros seleccionados por las propiedades mostradas en la bibliografía consultada [3] ver la tabla 1. Estos valores fueron constantes durante el depósito de todas las capas, siendo el único valor variable la cantidad de bicapas sobre ellos. A continuación se muestran cada uno de los parámetros de deposición utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla 2.1. Parámetros de crecimiento.

| PARAMETRO                                 | VALOR                   |
|---|-------------------------|
| Distancia de sustrato a blanco (cm)       | 5cm ± 0.1cm             |
| Temperatura del sustrato (°C)             | 300°C ± 1°C             |
| Potencia de ignición del plasma (wattios) | 80 W                    |
| Presión de trabajo (bar)                  | 1x10 <sup>-2</sup> mbar |
| Flujo de Nitrógeno (sccm)                 | 1.5 sccm                |
| Tiempo de deposición (horas)              | 2 horas                 |

Los parámetros antes mencionados se utilizaron en la elaboración de los recubrimientos de TiCN, mientras que la ausencia de flujo de nitrógeno generó los recubrimientos de TiC.

#### **2.4 INTERFASE PARA EL CONTROL DE FLUJO DE NITRÓGENO**

Para la fabricación de los recubrimientos duros nanoestructurados multicapa se utilizó una interfaz fabricada por estudiantes egresados en el laboratorio de física de bajas temperaturas [4]. Las multicapas fueron hechas mediante un proceso automático de entrada y salida de nitrógeno dentro de la cámara de vacío, es decir, la entrada de este gas generaba la creación del compuesto TiCN y la salida del TiC. El controlador MKS 247 facilita esta tarea mediante la utilización del control externo haciendo uso de una interfaz conectada a un computador de escritorio y utilizando un programa diseñado en Labview, éste realiza la función de apertura y cerrado (on/off) de la válvula de entrada de nitrógeno según un periodo establecido.

La unidad MKS 247 de acuerdo a su diseño y funcionamiento permite hacer conexiones a diferentes dispositivos de control automático, para cada una de sus funciones. El controlador de fluxómetros MKS 247 posee un hardware que permite la conexión a dispositivos que usen señales Lógicas TTL de salida, ya sean interruptores, DSPIC, PIC, sistemas de compuertas lógicas entre otros sistemas electrónicos; este también tiene una interfaz a conector P6-DB25, con cada pin dispuesto a una función debida del controlador [4].

La automatización dispuesta se realizó mediante el uso del computador cuyo diseño de software controló la salida de datos del puerto paralelo hacia el controlador MKS, modificando su condición de encendido/apagado, manipulando en intervalos de tiempos la entrada de gas de nitrógeno a la cámara del sistema para crecer multicapas.

## 2.5 PERIODOS DE CRECIMIENTO DE LAS MULTICAPAS DE EL SISTEMA TiC/TiCN

Las muestras analizadas en este trabajo de investigación se fabricaron con los parámetros de crecimiento descritos en la sección 2.3, estos fueron constantes para todas las muestras. El objetivo de este estudio es la relación entre las propiedades mecánicas y tribológicas con el número de capas presentes; se varió la cantidad de las bicapas sobre los sustratos de acero AISI M2 mediante la utilización de una interfaz descrita en la sección 2.4. Los periodos de tiempo entre apertura y cerrado de la válvula de acceso de nitrógeno a la cámara se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Muestras y periodos de apertura y cerrado de válvulas.

| Numero de bicapas | Periodo (s) |
|-------------------|-------------|
| 5                 | 720         |
| 10                | 360         |
| 50                | 72          |
| 100               | 36          |

## 2.6 SUSTRATOS DE ACERO AISI M2

El crecimiento de los compuestos TiC, TiCN y TiC/TiCN se realizó en varios sustratos en el desarrollo de este trabajo, tanto para la obtención de parámetros y como fuente de comparación. Pero el mayor interés de investigación se ve orientado hacia los recubrimientos fabricados sobre los aceros AISI M2, los llamados aceros rápidos utilizados en la industria de corte y herramientas industriales.

Las características que hacen a los aceros AISI M2 excepcionales para los trabajos de corte son su composición química, la cual es una mezcla de diferentes

elementos en proporciones especiales y sus propiedades físicas que lo hacen competente en trabajos continuos y desgastantes. Estos aceros poseen cualidades únicas que los hacen perfectos para trabajos de alto desempeño como lo son sus altas durezas y resistencia al uso.

A continuación en las tablas 2.3 y 2.4 se presentaran las propiedades antes mencionadas, los elementos y cantidades presentes en el acero y algunas características físicas propias de los aceros comerciales AISI M2.

Tabla 2.3. Elementos y concentraciones en el acero AISI M2.

| Elemento  | Símbolo | Composición nominal (%) |
|-----------|---------|-------------------------|
| Silicio   | Si      | 0.30                    |
| Carbono   | C       | 0.83                    |
| Manganeso | Mn      | 0.30                    |
| Cromo     | Cr      | 4.10                    |
| Vanadio   | V       | 1.90                    |
| Molibdeno | Mo      | 5.00                    |
| Wolframio | W       | 6.10                    |

Tabla 2.4. Propiedades físicas de los aceros AISI M2.

| Propiedad  | Magnitud              |
|--|-----------------------|
| Módulo de elasticidad (GPa)                            | 207                   |
| Peso específico (g)                                    | 8.14                  |
| Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )                          | 8144                  |
| Coefficiente de dilatación térmica (°C <sup>-1</sup> ) | 11.8x10 <sup>-6</sup> |

## 2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS MULTICAPA

La obtención de los valores para los parámetros físicos, mecánicos y tribológicos fue realizada utilizando diferentes técnicas y ensayos. Estas técnicas arrojaron datos y valores de sus propiedades (módulo de Young, coeficiente de fricción, fases cristalinas, dureza, coeficiente de desgaste y adhesión) para el análisis de los recubrimientos y su posible utilización.

### 2.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos x se produce al hacer incidir un haz de radiación sobre una estructura cristalina, es decir, sobre un material donde los átomos, moléculas o iones estén ordenados periódicamente. La difracción depende de la longitud de onda incidente y de la estructura del material. Cuando la longitud de onda es comparable con la distancia inter atómica se puede observar rayos dispersados en direcciones distintas a las de la fuente [5]. El fenómeno de difracción de rayos x está regido por la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de la radiación incidente, el ángulo de incidencia y la distancia interplanar dentro de la estructura cristalina. En la figura 2.3, se observa un esquema del fenómeno de la difracción de rayos x usando la ley de Bragg.

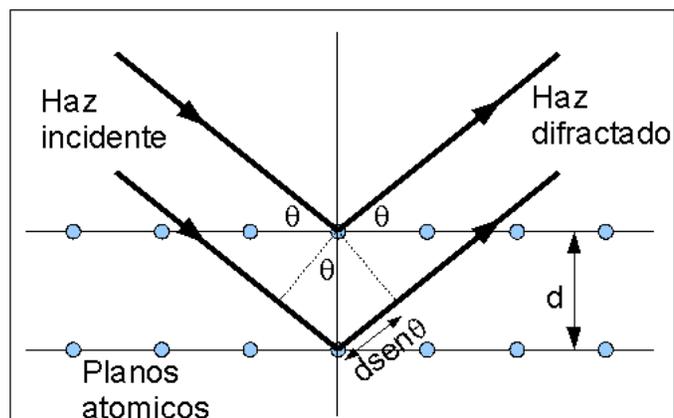


Figura 2.3. Esquema de la ley de Bragg [7].

La ecuación que describe este fenómeno de difracción está dada por:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $n$  es el orden de difracción y  $\lambda$  longitud de onda incidente a la muestra. Los ensayos de difracción de rayos x se realizaron en dos centros de investigación ubicados en la Universidad del Quindío y en la Universidad del Valle respectivamente. Los métodos utilizados fueron los de haz rasante en las instalaciones de la Universidad del Quindío y de ángulos acoplados Bragg – Brentano,  $\theta - 2\theta$  en la Universidad del Valle. Los equipos utilizados fueron un difractómetro Bruker D8 Advanced, con un goniómetro vertical, detector de centelleo y tubo con ánodo de cobre con la línea del  $K_{\beta}$  del Cu con longitud de onda de 1.54 Å y el difractómetro X'Pert Pro MPD equipado con goniómetro vertical y un ánodo de Cu de longitud de onda de 0.154 nm a 60 KV.

### **2.7.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La importancia del conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos hace necesario obtener resoluciones considerables dentro del mundo microscópico, es en éste punto cuando se acude a la microscopia de electrones remplazando la microscopia óptica, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la que posee la luz visible y así se aprovechan los fenómenos de difracción mejorando considerablemente la resolución de las imágenes de objetos.

Como resultado del fenómeno de incidencia de los electrones sobre la superficie de la muestra hay la aparición de distintas partículas, las cuales son utilizadas para brindar información de la naturaleza y topografía del objeto analizado. Las partículas más importantes producidas por el haz de electrones en el microscopio electrónico de barrido son; los electrones retro dispersados o retro difundidos y los electrones secundarios, en los cuales se fundamenta la creación de imágenes.

También aparecen rayos x, los cuales son analizados para obtener información de la composición química de las muestras. En la figura 2.4 se puede observar los diferentes fenómenos ocurridos en la interacción del haz de electrones con la muestra a analizar.

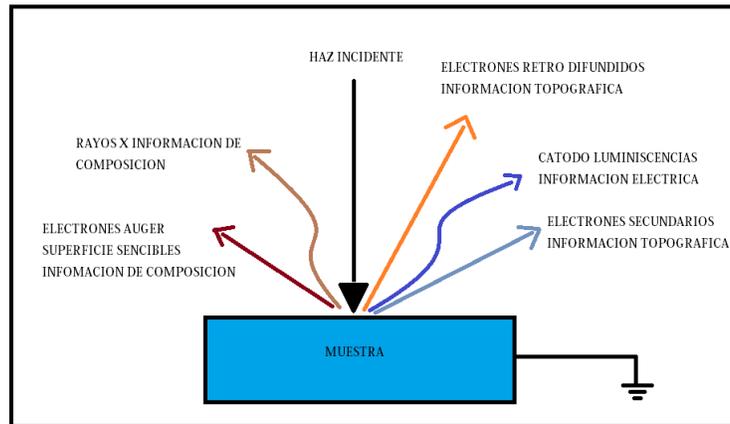


Figura 2.4. Fenómenos producidos en el microscopio electrónico de barrido

Los análisis de las superficies de las muestras y de su composición química por EDS se llevaron a cabo en el centro de investigación de recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la Universidad del Valle. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca Jeol modelo JSM 6490 LV y para el micro análisis EDS un equipo marca Oxford Instruments, modelo INCA PentaFEDx3.

### 2.7.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El microscopio de fuerza atómica o AFM por sus siglas en inglés (Atomic Force Microscope) basa su funcionamiento en la interacción de una punta con la superficie de un material ver figura 2.5. Este microscopio proporciona imágenes tridimensionales de alta definición espacial y en tiempo real de la superficie microscópica de la muestra analizada.

Los principios involucrados en el microscopio AFM tienen como base la respuesta de las fuerzas entre la punta, con una curvatura entre los 20nm y 60nm, con la

superficie del analito. La punta se encuentra al final de un cantiléver que se deflacta según varíen las fuerzas involucradas, ya sean atractivas o repulsivas. Estas deflexiones son detectadas por un sensor y analizadas por un sistema computarizado que generara la imagen. La fuerza asociada al microscopio AFM como fuente de las deflexiones del cantiléver es principalmente la fuerza de Van Der Waals, fuerza estrechamente relacionada con la distancia entre la punta y la superficie del material. Las imágenes obtenidas por el AFM son de extrema utilidad para el análisis de las superficies de los recubrimientos duros, ya que estas muestran la topografía microscópica y la rugosidad, la cual es un factor esencial para la determinación de características como el coeficiente de fricción. El AFM utilizado para las medidas fue el ASYLUM modelo MFP-3D a través del modo no contacto de la Universidad del Valle.

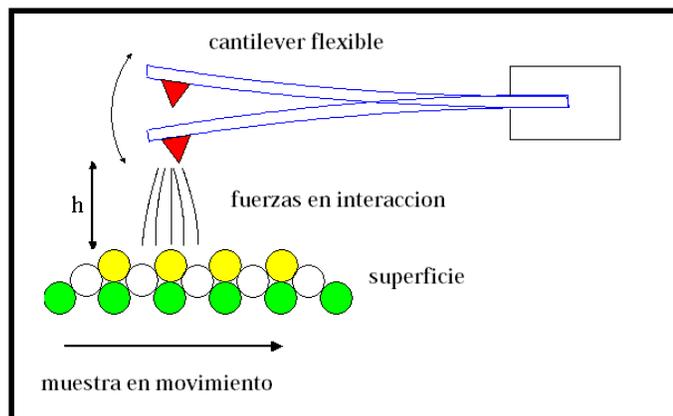


Figura 2.5. Diagrama de los componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica AFM [8].

#### 2.7.4 PRUEBA DE SCRATCH

La resistencia al rayado de películas delgadas y recubrimientos protectores es usualmente expresada en términos de su habilidad para resistir abrasión sin fractura. El test involucra una rampa de carga y la medida de desarrollo es la carga crítica a la cual la superficie falla [4].

La prueba de scratch sirve también para medir la adhesión del material depositado en el sustrato. El procedimiento se lleva a cabo al hacer incidir un indentador con una cierta carga inicial (carga que mantiene unido el indentador con la probeta) y moviendo el sustrato en una dirección específica, esto provoca un rayado sobre la muestra (siendo un método destructivo), la carga del indentador varia progresivamente, hasta llegar a la carga en la cual el recubriendo sufra fallas de adhesión o cohesión, esta carga es denominada carga critica  $L_c$  y es ésta la que mediante análisis nos brindará el valor real de la adherencia de los recubrimientos.

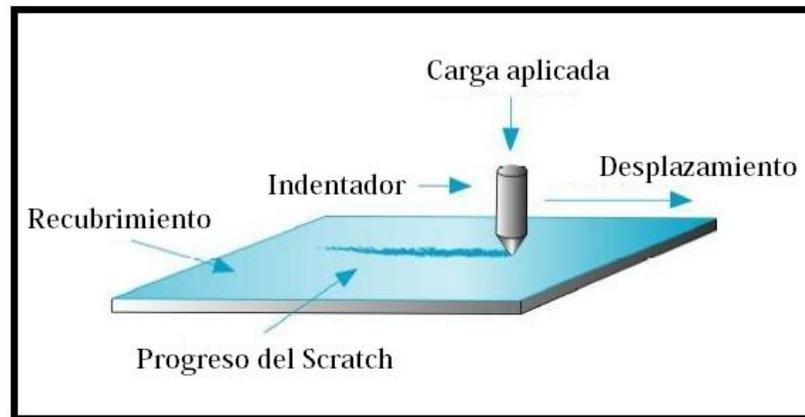


Figura 2.6. Esquema del ensayo de scratch [9].

Los ensayos de scratch fueron realizados para obtener valores de adhesión de los recubrimientos duros, estos se llevaron a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Cali en las instalaciones del grupo de investigación en ciencia e ingeniería de materiales, GCIM con el equipo scratch test marca microtest. Los recorridos fueron de 6mm y con una carga total de 90 N. en la figura 2.6 se puede observar un esquema del ensayo de rayado.

### **2.7.5 ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN**

Los ensayos de indentación consisten en usar una punta contra la superficie de la muestra, aplicando un valor determinado de fuerza normal y luego retirar el indentador de la probeta llevando a cero la carga aplicada.

El termino nanoindentación se aplica a los ensayos de indentación que involucran cambios de volumen en un material correspondientes a grosores inferiores a 1 micra. Si se registra en tiempo real la profundidad de penetración del indentador en la muestra y la fuerza normal durante el ciclo de carga y descarga, se experimenta la denominada nanoindentación dinámica. Las curvas que describen la profundidad del indentador en función de la carga aplicada se le denomina curvas de carga y descarga o curvas de indentación.

La dureza de un recubrimiento duro, es una propiedad que está determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura [6]. En cuanto a los efectos de la microestructura, los aspectos dominantes son: el tamaño de grano y la estructura de borde de grano, las estructuras metaestables, las impurezas y la textura. En líneas generales, puede decirse que la dureza del recubrimiento está directamente relacionada con la mayor o menor facilidad de deslizamiento de dislocaciones en la microestructura resultante [6].

Los ensayos de nanoindentación dinámica, se llevaran a cabo para determinar los valores reales de dureza y módulo de Young de los recubrimientos duros multicapas de TiC/TiCN, así estos serán catalogados y evaluados para su utilización en la industria de corte.

### 2.7.6 BALL ON DISK

La necesidad de conocer parámetros tribológicos conlleva a la utilización de análisis de carácter destructivo, es decir, que dañan o perjudican la integridad de las muestras de las monocapas y multicapas de TiC y TiCN. Los ensayos para encontrar los valores de los coeficientes de fricción se llevaron a cabo utilizando el sistema de tribómetros. Este tipo de dispositivo aplica una carga normal con una probeta que en su extremo posee una bola (la cual puede ser fabricada de varios materiales según sea la necesidad). El sistema recae sobre la superficie del recubrimiento en movimiento con el fin de interactuar y desgastar así las capas más exteriores y simultáneamente medir la fuerza tangencial o de fricción y así calcular el coeficiente de fricción del par tribológico utilizado.

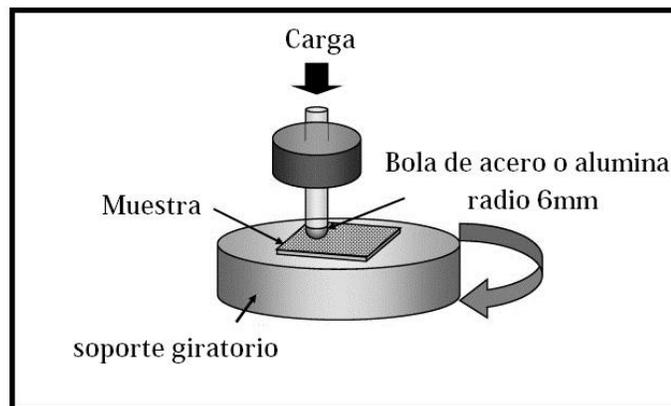


Figura 2.7. Sistema de ball on disk [10].

Los equipos utilizados en la caracterización tribológica fueron el tribómetro CSEM con una velocidad máxima de rotación de 500 rpm, este se utilizó con una contra probeta de alúmina de 6mm de diámetro y con carga de 1 N, este dispositivo se encuentra en la Universidad del Valle, en el laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales.

## 2.8 REFERENCIAS

- [1] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. Manizales 2003.
- [2] D. M. Mattox. "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing". Páginas 358 -361. Noyes Publication. New Jersey. 1998.
- [3] D. Chantre, J. Posada. "Elaboración y caracterización de recubrimientos compuestos nano estructurados del sistema Ti (CN) empleando un blanco binario para posibles aplicaciones industriales sobre aceros M2". Trabajo de grado. Universidad del Cauca. 2010.
- [4] V. Quintero, C. Villacrez. "Obtención y caracterización de películas delgadas en multicapa de V/VN sobre aceros M2 mediante magnetron sputtering". Trabajo de grado. Universidad Del Cauca. 2010.
- [5] Kittel Charles. "Introduction to solid state Physics". John Wiley & sons. Septima edición. Pag 29. 1996.
- [6] C. Rincón, "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral, Universidad del Valle, 2003.
- [7] <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.
- [8] [http://www.mf.mpg.de/en/abteilungen/dosch/barrena/spm-principle\\_en.shtml](http://www.mf.mpg.de/en/abteilungen/dosch/barrena/spm-principle_en.shtml).
- [9] <http://www.pcb007.com/pages/zone.cgi?artcatid=&a=58122&artid=58122&pg=2>
- [10] K. Ozeki, et al. "The effect of nitrogen and oxygen plasma on the wear properties and adhesion strength of the diamond-like carbon film coated on PTFE". Applied Surface Science. 254 (2008) 1614-1621.

### **3. RESULTADOS Y ANALISIS**

### 3.1 PERFILOMETRIA

Los recubrimientos fabricados en este trabajo se depositarán con condiciones fijas de presión, temperatura y flujo de nitrógeno, es decir, de las curvas de perfilometría se extrajeron los datos de las tasas de crecimiento y se determinaron los espesores de las películas delgadas fabricadas mediante el método de pulverización catódica magnetrón sputtering. Estas pruebas fueron llevadas a cabo utilizando el equipo Ambios Technology XP2 de perfilometría en las instalaciones del laboratorio de recubrimientos duros de la Universidad del Valle. Los resultados muestran las distintas tasas de crecimiento de los compuestos TiC y TiCN sobre vidrio y también sobre acero AISI M2, los resultados se muestran en la figura 3.1.1.

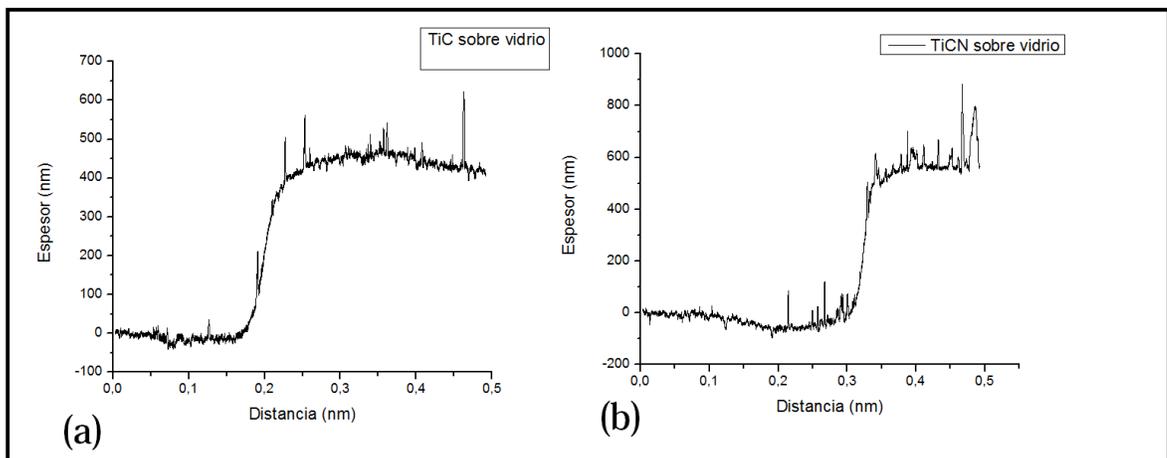


Figura 3.1.1. a). Perfilometría realizada a un recubrimiento de TiC sobre vidrio. b). perfilometría a un recubrimiento de TiCN.

Analizando las zonas antes y después de las pendientes de las curvas anteriores figuras 3.1.1a y 3.1.1b, se obtuvieron los espesores promedio de los recubrimientos de TiC y TiCN depositados sobre vidrio. Estas películas fueron obtenidas con las condiciones de deposición especificadas anteriormente (80 watos, 300 °C, 1.5sccm de nitrógeno, 5cm de distancia entre el target y el sustrato y 2 horas de deposición).

La tasa de deposición se tomó de la razón entre el espesor de las películas delgadas y el tiempo de deposición de estas mismas, el cual fue siempre el mismo. Ver tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Espesores y tasas de deposición para los compuestos TiC y TiCN sobre vidrio.

| COMPUESTO | ESPESOR (nm) | TASA DE DEPOSICION (nm/min) |
|-----------|--------------|-----------------------------|
| TiC       | 456.6455     | 3.80                        |
| TiCN      | 607.52763    | 5.06                        |

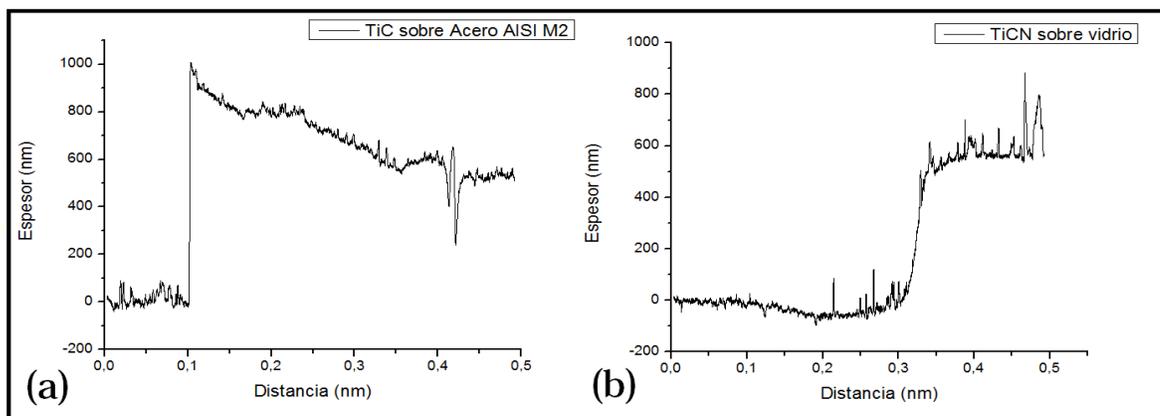


Figura 3.1.2. Perfilometría de los recubrimientos crecidos sobre acero AISI M2 a). TiC. b). TiCN.

El análisis realizado a las curvas de perfilometría de los recubrimientos fabricados sobre acero AISI M2 de TiC y TiCN con las mismas condiciones de deposición, fueron hechas sobre zonas por encima y por debajo de la pendiente, determinando valores de espesor mayores que los vistos en las películas depositadas sobre vidrio. Esto se puede explicar mediante la periodicidad de los sustratos, es decir, la ausencia de esta en el vidrio disminuye la tasa de deposición y las redes cristalinas del acero facilitan el crecimiento de los recubrimientos debido a sus oscilaciones y conducción térmica.

Tabla 3.1.2. Valores de espesor y tasa de deposición de recubrimientos de TiC y TiCN fabricados sobre acero AISI M2.

| COMPUESTO | ESPESOR (nm) | TASA DE DEPOSICION (nm/min) |
|-----------|--------------|-----------------------------|
| TiC       | 788.93       | 6.57                        |
| TiCN      | 826.19       | 6.88                        |

### 3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Las pruebas de difracción de rayos x, se llevaron a cabo para determinar características cristalográficas de los sistemas monocapa y multicapa de TiC, TiCN y TiC/TiCN. Estos ensayos se realizaron en dos centros de investigación. El primero se realizó en la Universidad del Quindío en el laboratorio de fabricación de nuevos materiales semiconductores y el segundo en el laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales en la Universidad del Valle. Los siguientes difractogramas muestran los patrones extraídos de una monocapa de TiCN y una multicapa de TiC/TiCN crecidas sobre sustratos de acero AISI M2 y silicio respectivamente. Ver figuras 3.2.1 y 3.2.2.

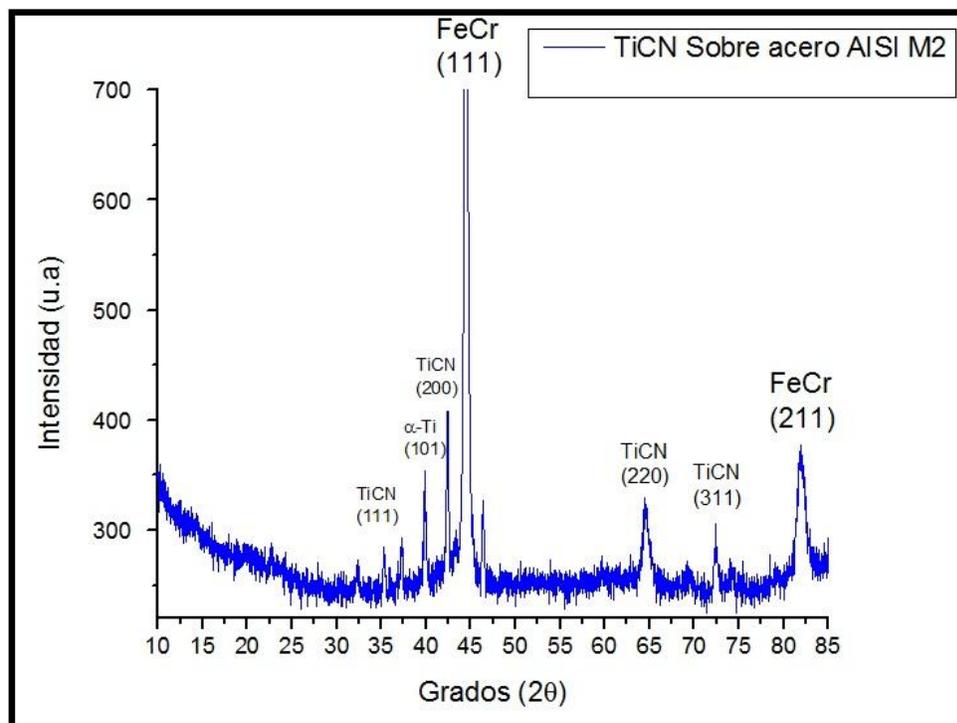


Figura 3.2.1. Difractograma de una mono capa de TiCN sobre acero AISI M2.

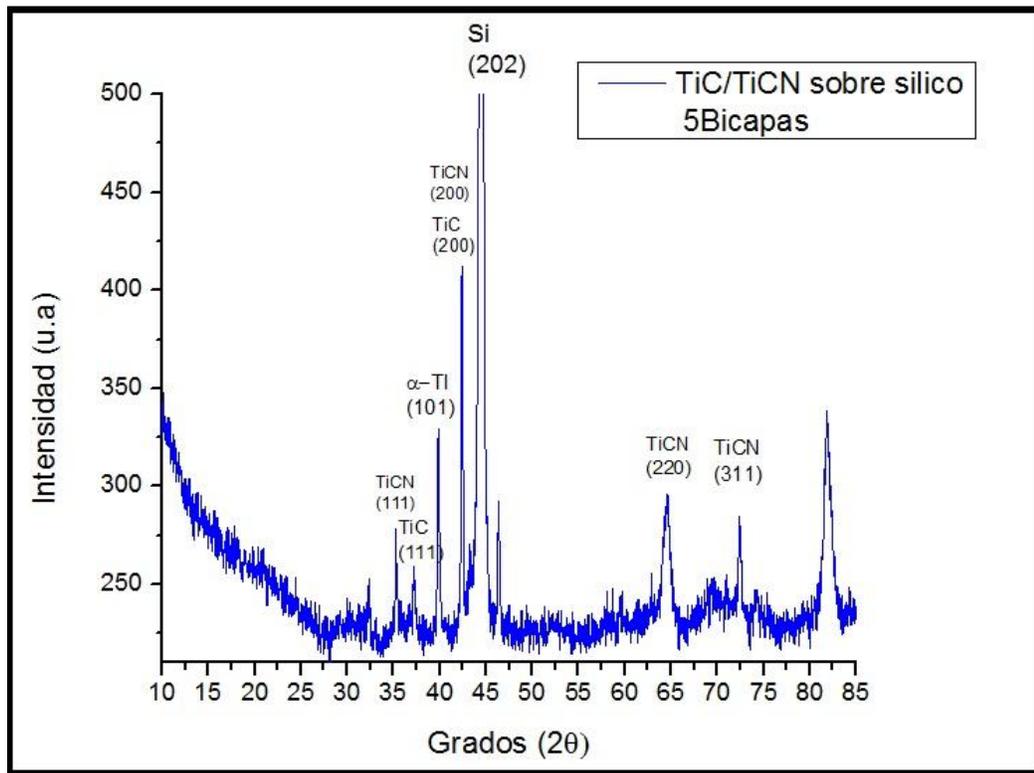


Figura 3.2.2. Difractograma de un recubrimiento de TiC/TiCN crecido sobre silicio con 5 bicapas.

Los espectros de las muestras de TiCN y de TiC/TiCN sobre sustratos de acero AISI M2 y silicio respectivamente, realizados mediante el acople de ángulos Bragg - Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , muestran los picos distintivos del compuesto TiCN [1,2], siendo la orientación con mayor intensidad la (200). Se identificaron los picos asociados a TiCN en los ángulos  $2\theta=35.33^\circ$ ,  $2\theta=42.39^\circ$ ,  $2\theta=64.654^\circ$ ,  $2\theta=72.35^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311). También se observó la aparición de un pico representativo del titanio y de los elementos presentes en los sustratos de acero AISI M2 y silicio [6,7]. Los difractogramas también identifican el compuesto TiC en el sistema multicapa en los ángulos  $2\theta=37.2^\circ$  y  $2\theta=42.4$  [8,9].

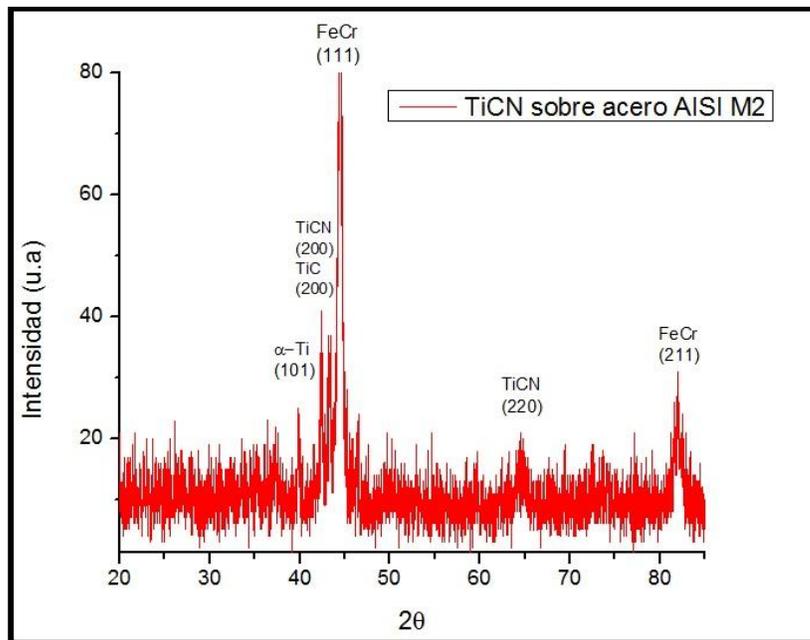


Figura 3.2.3. Difractograma de monocapa de TiCN sobre acero AISI M2.

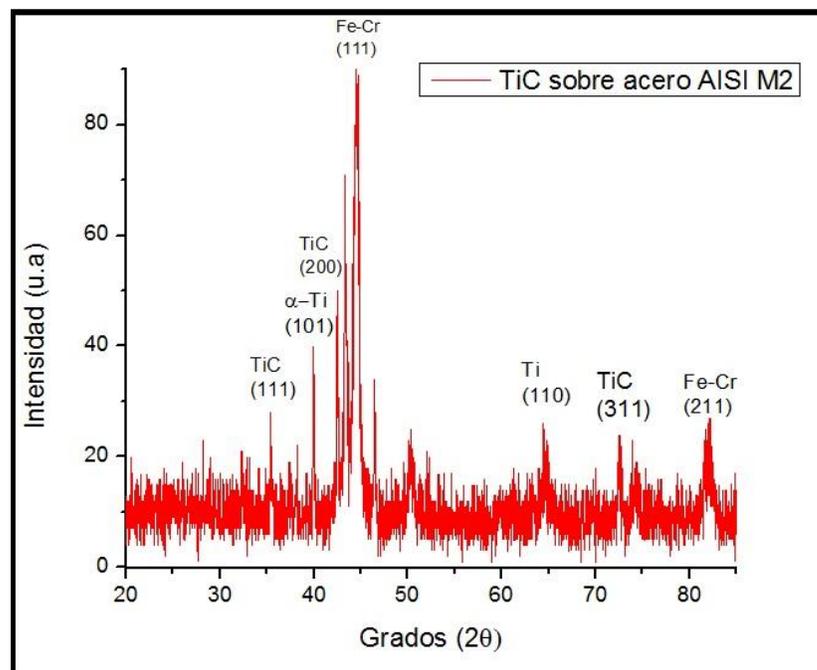


Figura 3.2.4. Difractograma de una mono capa de TiC sobre acero AISI M2.

La intensidad de los planos cristalográficos de los recubrimientos se ve afectada por la matriz de carbono amorfo depositada [4], es decir, que no todo el material evaporado del blanco de carbono y titanio se une con el nitrógeno para formar ya sea el TiC o el Ti(C,N). Una parte de este material se deposita como un recubrimiento amorfo, es así como el espacio se divide entre la matriz de carbono y los nanocristales de TiC y Ti(C,N), esto indica que el material cristalino que difracta es mucho menor, por ende la intensidad de los picos es reducida y difiere del material puro en bloque.

Los espectros de las figuras 3.2.3 y 3.2.4 fueron realizados mediante un barrido desde  $20^\circ$  hasta  $110^\circ$  a un ángulo rasante constante de  $1^\circ$ . Estos muestran picos relacionados a los compuestos TiC y TiCN. La penetración de la radiación es la responsable de la aparición del pico más prominente sobre el punto  $2\theta=44.59^\circ$ , el cual se ve referido al sustrato de acero (esto se debe a que el grosor de los recubrimientos está alrededor de los 800nm y la profundidad de penetración de los rayos x está por encima de ese valor), siendo una aleación entre Hierro y Cromo (Fe-Cr) [7].

La similitud en algunos picos de los espectros de TiC, TiN y TiCN se documenta en la literatura [5], las intensidades de las líneas espectrales del Hierro- Cromo (FeCr) y del silicio fueron sacadas de los archivos llamados PDF o archivos de difracción de “polvos” por sus siglas en inglés (Powder Diffraction Files) [7]. Al hacer un análisis de la literatura [1,2,3,4,5], se encuentra que los picos espectrales del TiC, TiCN y TiN, se hayan en valores muy parecidos y casi concuerdan entre sí, la razón se puede encontrar en que los compuestos antes mencionados contienen átomos de la misma naturaleza y de tamaños similares, con estructuras cristalinas fcc, es así como el fenómeno de difracción conduce a patrones similares. La certeza de la identificación de los espectros se debe a la presencia o ausencia de nitrógeno en la fabricación de los recubrimientos duros, ya sean monocapa o multicapa. La intensidad de los picos se debe al tamaño de grano de

los nanocompuestos de TiC y TiCN y la matriz amorfa de carbono en la cual están embebidos.

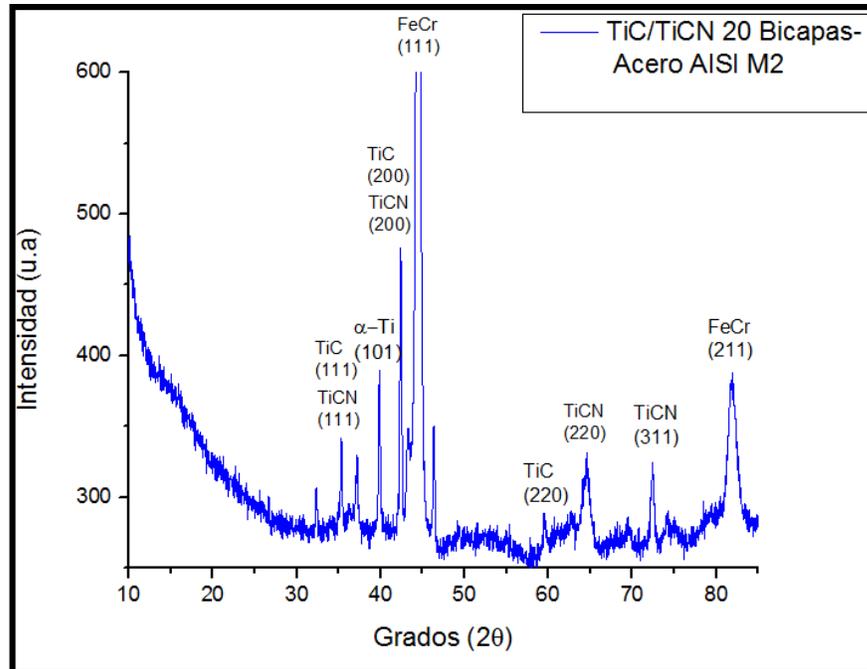


Figura 3.2.5. Recubrimiento de 20 bicapas de TiC/TiCN, crecidas sobre acero AISI M2.

Al analizar el espectro de rayos x del recubrimiento duro de TiC-TiCN de 20 bicapas, se nota que este posee un pico extra de TiC en la dirección (220). Las intensidades son similares mostrando que el contenido total de cristales de TiC y TiCN se mantiene al alternar la exposición del gas reactivo de forma constante alrededor de las dos horas de deposición.

### 3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Los ensayos de microscopia de fuerza atómica se realizaron para analizar la topografía de la superficie de los recubrimientos duros y así relacionar este parámetro con las propiedades mecánicas y tribológicas que estos poseen. La medición tanto de la rugosidad como del tamaño de grano se hizo utilizando el método de tapping o no contacto en el microscopio de fuerza atómica del departamento de física de la Universidad del Valle. La figura 3.3.1, muestra el

análisis topográfico de la superficie de los recubrimientos monocapa de TiC y TiCN realizados en un área de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ .

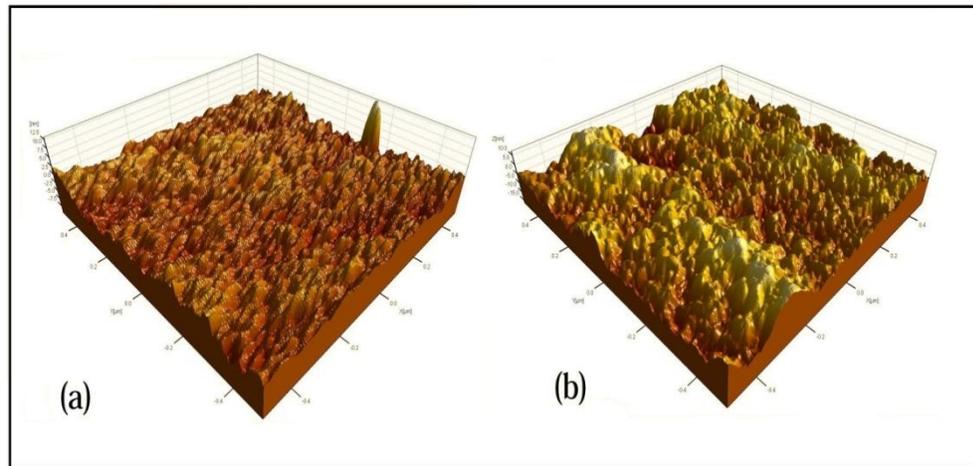


Figura 3.3.1. Topografía de la superficie de las monocapas. a). TiC. b). TiCN.

Las micrografías de las superficies de la figura 3.3.1, muestran la diferencia entre la rugosidad de los recubrimientos; se puede apreciar claramente que el recubrimiento de TiCN posee una superficie más rugosa y con menos uniformidad apareciendo “montículos” de una altura considerable los cuales poseen granos más grandes que los mostrados en el recubrimiento de TiC. Teniendo en cuenta que los recubrimientos fueron fabricados con los mismos parámetros de deposición la diferencia en la topografía se podría deber a la presencia del gas reactivo nitrógeno; generando TiCN una molécula más grande, también es posible la aparición del compuesto TiN debido a los átomos libres de titanio y nitrógeno en el camino del blanco hacia el sustrato, todo esto generaría las superficies más rugosas y tamaños de grano más grandes.

En la figura 3.3.2, se observa las micrografías tomadas de las superficies de los recubrimientos multicapa de 10, 50 y 100 bicapas de TiC/TiCN fabricados sobre acero AISI M2.

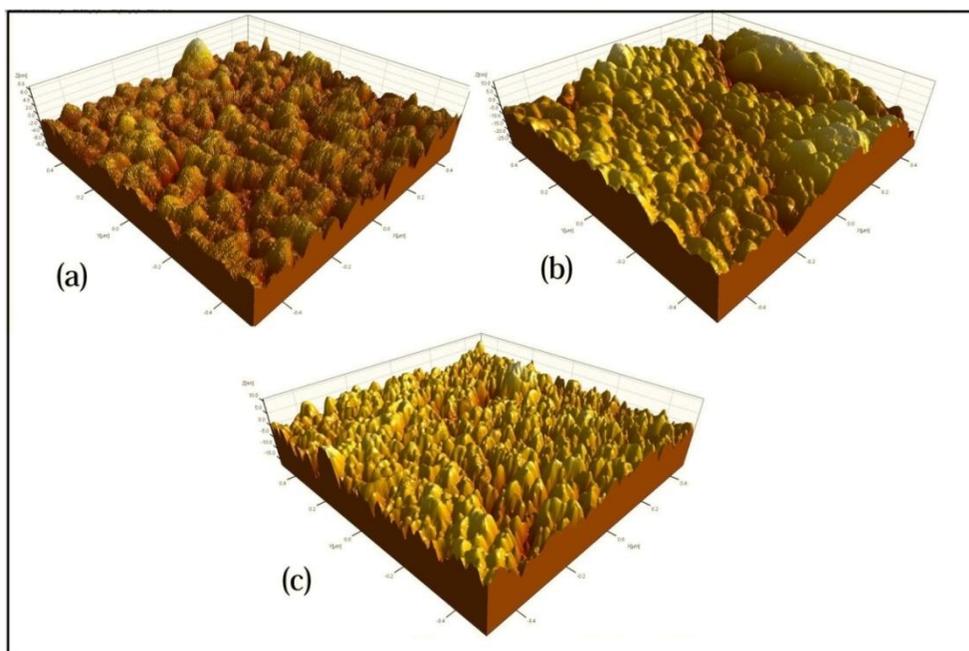


Figura 3.3.2. Micrografía tomada mediante AFM de los recubrimientos multicapas de TiC/TiCN. a). Recubrimiento de 10 bicapas. b). Recubrimiento de 50 bicapas. c). Recubrimiento de 100 bicapas.

El análisis de las micrografías de las multicapas tomadas por el AFM revela la topografía de los recubrimientos, mostrando un recubrimiento de 10 bicapas con la menor densidad de granos y el de 100 bicapas con una densidad mayor y altura de los picos superiores a los anteriores recubrimientos (10 y 50 bicapas). Se puede observar un estado de homogeneidad en la superficie del recubrimiento de 100 bicapas, dando a entender que el proceso de las multicapas incrementa esta propiedad y a su vez aumenta la densidad de “picos” disminuyendo la rugosidad y el tamaño de grano. Con respecto a las características superficiales se encontró mediante el análisis de microscopia de fuerza atómica que con la disminución del periodo en el proceso de fabricación de los recubrimientos multicapa de TiC/TiCN, los valores de los parámetros topográficos de rugosidad y tamaño de grano mermaban o bajaban en magnitud. En la figura 3.3.3 se observa las micrografías de los recubrimientos de 10, 50 y 100 bicapas en dos dimensiones tomadas por el microscopio de fuerza atómica.

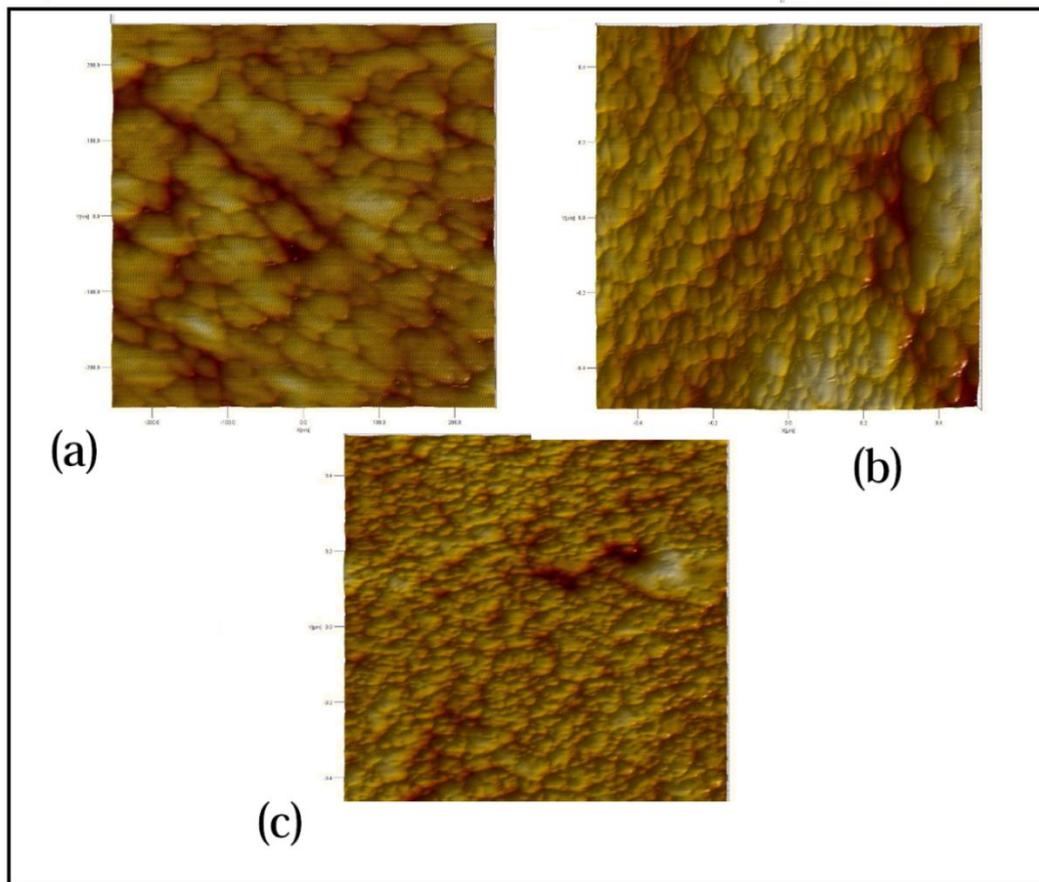


Figura 3.3.3. Micrografías tomadas mediante AFM de los recubrimientos multicapas de TiC/TiCN.  
a) 10 bicapas. b). 50 bicapas. c). 100 bicapas.

Los datos encontrados en la microscopia de fuerza atómica se presentan en la tabla 3.3.1, la cual corrobora las observaciones hechas anteriormente en el análisis de las imágenes 3D y 2D, es decir, la disminución del tamaño de grano y la rugosidad con el aumento del número de bicapas en los sistemas de recubrimientos duros de TiC/TiCN sobre aceros AISI M2.

Tabla 3.3.1. Tamaño de grano para los recubrimientos monocapa y multicapas de TiC, TiCN y TiC/TiCN.

| Muestra             | Tamaño de Grano | Rugosidad |
|---------------------|-----------------|-----------|
| Monocapa TiC        | 24nm            | 2nm       |
| Monocapa TiCN       | 27nm            | 3nm       |
| 10 Bicapas TiC-TiCN | 41nm            | 9nm       |
| 50 Bicapas TiC-TiCN | 32nm            | 5nm       |
| 100 Bicapas TiCN    | 28 nm           | 3nm       |

La disminución del tamaño de grano se podría deber a los periodos de entrada y salida del nitrógeno, siendo este un proceso de interrupción al crecimiento columnar, también ayuda a la disminución de la rugosidad y el tamaño de grano la ocupación de los espacios libres dejados en el crecimiento de las capas de TiC por el material depositado de TiCN, siendo este el proceso realizado capa tras capa.

### 3.4 EDS (ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA)

Para la caracterización de los recubrimientos duros multicapa y monocapa se realizaron pruebas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las instalaciones del laboratorio de recubrimientos duros de la Universidad del Valle. Con este dispositivo se analizaron las marcas dejadas por el ensayo de pin on disk y también las huellas de la prueba de scratch. También se utilizó el modo de EDS (espectroscopia de energía dispersa por sus siglas en ingles) para confirmar la composición química de las películas.

Los resultados muestran distintos átomos tanto de las especies depositadas como de los pertenecientes a la composición del sustrato y algunos óxidos producidos por el contacto con la atmosfera. En la figura 3.4.1, se muestra la micrografía de una monocapa de TiCN sobre un sustrato de acero y su espectro de composición.

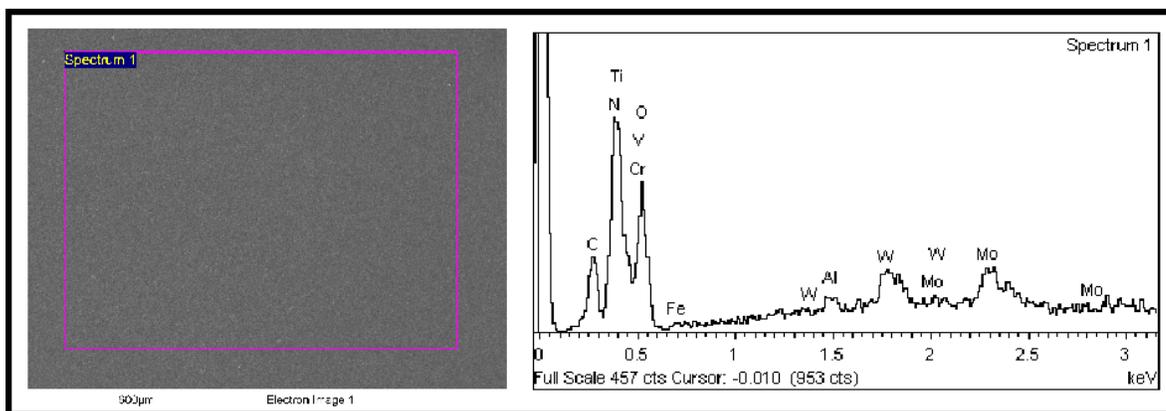


Figura 3.4.1. Micrografía y EDS de un recubrimiento mono capa de TiCN sobre acero AISI M2.

En la figura 3.4.1 se observa el área de análisis (resaltada con color lila) y la cantidad presente de elementos químicos hallados mediante el análisis de EDS (elementos de interés para este trabajo). La cantidad en peso porcentual y porcentaje atómico se muestra en la tabla 3.4.1.

Tabla 3.4.1. Porcentajes atómicos en la zona del espectro EDS de la mono capa de TiCN.

| ATOMO | PORCENTAJE PESO | PORCENTAJE ATOMICO |
|-------|-----------------|--------------------|
| C     | 7.60            | 16.47              |
| N     | 8.29            | 15.40              |
| O     | 23.63           | 38.43              |
| Ti    | 29.20           | 15.86              |

Los valores presentados en la tabla 3.4.1, muestran que de los materiales pulverizados en el blanco binario (titanio y carbono), el titanio es el que posee el mayor peso en los recubrimientos, es decir, las películas poseen más titanio que carbono. La presencia de oxígeno entre los elementos nos dice que estos fueron oxidados después de la fabricación de los recubrimientos. El porcentaje atómico muestra una relación de uno a uno entre los elementos del blanco, es decir, titanio y carbono, también el gas reactivo nitrógeno pero a esa afirmación hay que sumarle el hecho de la penetración de los electrones y la información del sustrato, esto porque un elemento presente en éste es el carbono, es decir, en las cantidades medidas hay un porcentaje del carbono presente en el sustrato.

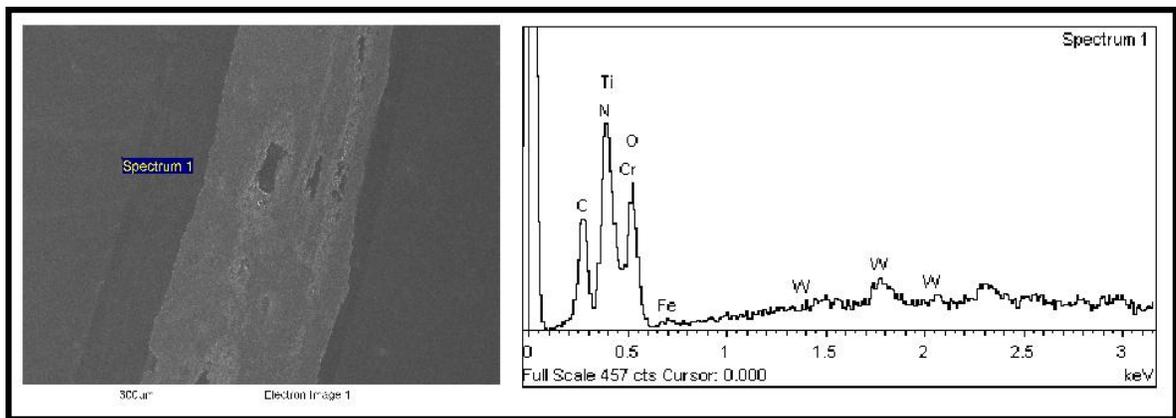


Figura 3.4.2. Micrografía y EDS de un recubrimiento de TiC/TiCN de 5 bicapas.

En la figura 3.4.2, se puede observar una micrografía tomada de una multicapa de 5 bicapas del sistema TiC/TiCN, la cual posee una huella del ensayo de ball on disk. El análisis de EDS se realizó en la parte izquierda, la cual está intacta. En la tabla 3.4.2, se muestran las cantidades porcentuales encontradas en el recubrimiento multicapa.

Tabla 3.4.2. Porcentajes atómicos y de peso de los elementos presentes en el recubrimiento de 5 bicapas del sistema TiC/TiCN.

| ELEMENTO | PORCENTAJE PESO | PORCENTAJE ATÓMICO |
|----------|-----------------|--------------------|
| C        | 9.36            | 20.00              |
| N        | 9.20            | 16.85              |
| O        | 20.59           | 33.02              |
| Ti       | 33.05           | 17.71              |

En la tabla 3.4.2 y la figura 3.4.2, se puede analizar que las cantidades porcentuales de peso de las especies de nitrógeno y carbono son de similares valores. La cantidad predominante sigue siendo la del titanio y el óxido sigue estando presente en los recubrimientos. También se puede observar los elementos componentes de los sustratos como lo son hierro, cromo y wolframio en cantidades comparables con el carbono.

El análisis realizado en el recubrimiento de 10 bicapas del sistema TiC/TiCN, se hizo en una zona cercana a un ensayo de ball on disk. Figura 3.4.3. Los valores de los elementos presentes se pueden ver en la tabla 3.4.3.

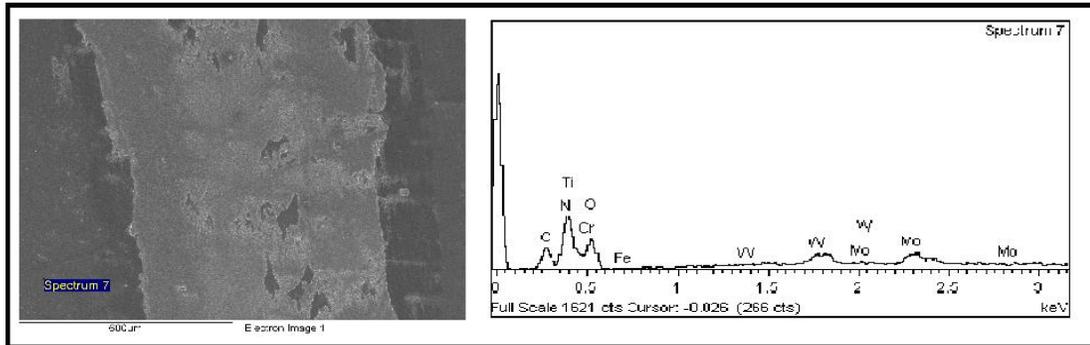


Figura 3.4.3. EDS de un recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.

Tabla 3.4.3. Cantidades porcentuales de elementos presentes en un recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.

| ELEMENTO | PORCENTAJE PESO | PORCENTAJE ATÓMICO |
|----------|-----------------|--------------------|
| C        | 8.88            | 18.78              |
| N        | 10.45           | 18.96              |
| O        | 21.20           | 33.66              |
| Ti       | 36.06           | 19.12              |

Se observa que las cantidades porcentuales de los átomos mantienen la tendencia y están con valores cercanos a los antes reportados, también se puede observar que la cantidad de oxígeno o material oxidado se mantiene casi constante, esto nos indica que el volumen afectado por el óxido es siempre el mismo en las capas, es decir, no hay demasiada penetración.

La relación de proporción existente entre los átomos sigue siendo de uno a uno, la cantidad de titanio refleja una alta tasa de pulverización de esta especie sobre el carbono, también se muestra que la cantidad de nitrógeno se mantiene en los recubrimientos. También siguen apareciendo elementos del sustrato.

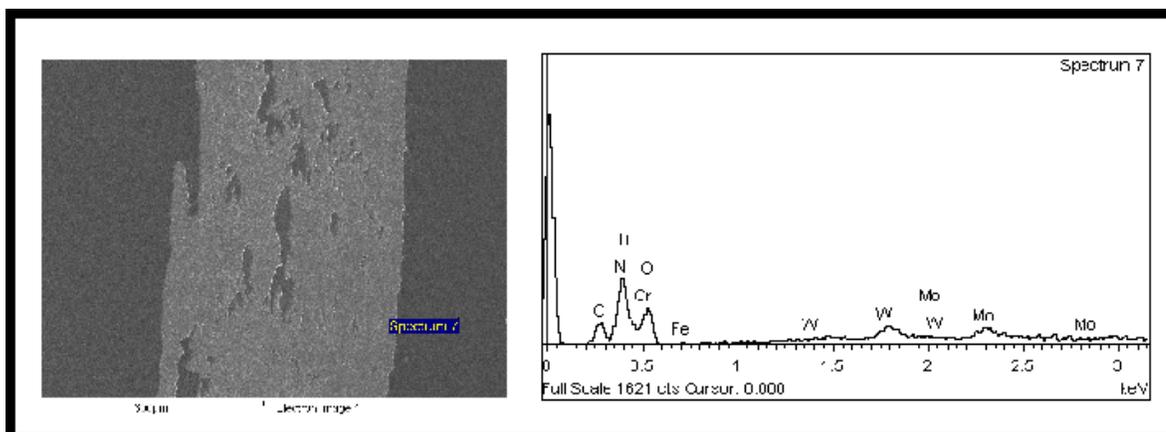


Figura 3.4.4. Análisis EDS de una multicapa de 50 bicapas de TiC/TiCN.

De la figura 3.4.4, se puede ver la cantidad y la naturaleza de los átomos que se encuentran en una multicapa de 50 bicapas del sistema TiC/TiCN. En la tabla 3.4.4 se puede observar la cantidad porcentual tanto de peso como atómica. La medición se realizó en la zona derecha del ensayo de ball on disk, la parte que está intacta.

Tabla 3.4.4. Resultados de EDS realizados sobre un recubrimiento de 50 bicapas de TiC/TiCN.

| ELEMENTO | PORCENTAJE PESO | PORCENTAJE ATOMICO |
|----------|-----------------|--------------------|
| C        | 7.66            | 16.40              |
| N        | 10.89           | 19.99              |
| O        | 21.37           | 34.33              |
| Ti       | 34.77           | 18.65              |

En el recubrimiento de 50 bicapas de TiC/TiCN, se observa que la cantidad de nitrógeno es más alta que la de carbono por más de 3 puntos porcentuales, variando así de las anteriores concentraciones mostradas en las cuales estos dos elementos poseían cantidades porcentuales de peso muy cercanas.

Los datos presentados muestran que el elemento con más presencia en los recubrimientos duros es siempre el titanio, esto es debido a que este necesita menos energía para ser pulverizado por el sistema magnetrón sputtering, este se deposita casi 5 veces más que el carbono del blanco binario.

La cantidad de nitrógeno en los recubrimientos se mantiene con valores cercanos y alrededor del 10% del peso en las 4 muestras analizadas, esto es acorde a las condiciones de deposición, donde este parámetro es constante en cada uno de los procesos de fabricación tanto de las monocapas de TiCN como de las multicapas de TiC/TiCN.

Las concentraciones porcentuales también muestran especies como el hierro, tungsteno, molibdeno y cromo, elementos que ya se citaron en el capítulo 2 en la parte de composición química del sustrato. Las cantidades de carbono del porcentaje peso y el porcentaje atómico medidas comprenden el total del carbono depositado y también una parte considerable del presente en el sustrato, esto es debido a que la penetración de los electrones en la prueba de EDS es mayor que el espesor de los recubrimientos y este elemento está presente en el sustrato.

El hecho de que el rango de variación de peso porcentual y porcentaje atómico de los elementos presentes en los recubrimientos duros tanto monocapa como multicapas sea de valores cercanos, muestra que estos poseen casi las mismas cantidades, esto es debido a que el número de bicapas eran pares para todos los recubrimientos, es decir, siempre en las multicapas había un 50% de capas de TiC y un 50 % de TiCN.

### **3.5 NANOINDENTACIÓN**

Los ensayos de nanoindentación fueron realizados para caracterizar los recubrimientos duros monocapas y multicapas de TiC, TiCN y TiC/TiCN buscando encontrar los valores de dureza y módulo de Young o de elasticidad. Estos valores se obtuvieron indentando las muestra 10 veces con valores de cargas desde los 40mN hasta los 400mN. La figura 3.5.1 muestra las curvas de carga y descarga de los recubrimientos monocapa de TiC y TiCN.

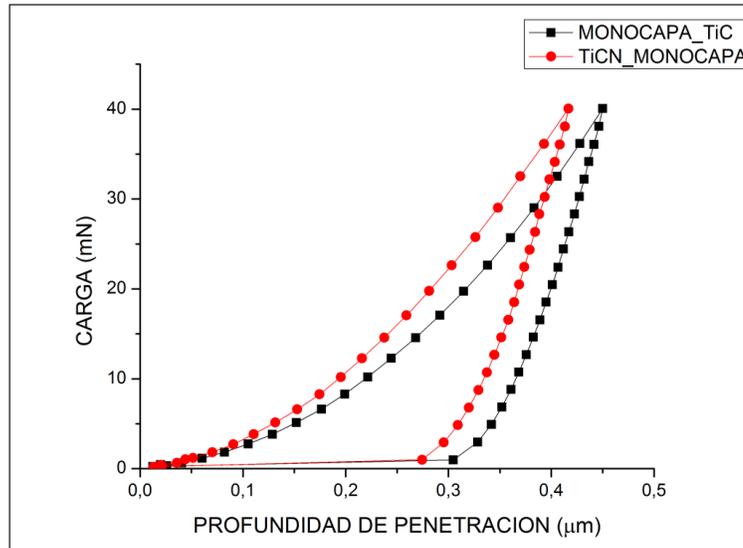


Figura 3.5.1. Curvas de carga en función de la profundidad de penetración de los recubrimientos de TiC y TiCN.

En la curva se observa la variación de la carga en mili Newtons (mN) en función de la profundidad de penetración del indentador en el recubrimiento en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Las curvas describen el aumento de la profundidad de penetración con el aumento de la carga pero no de una forma lineal, esto es debido a que la deformación en el recubrimiento es de carácter plástica pero también elástica, es decir, cuando la carga es retirada cierta parte del material cerámico vuelve a su forma inicial dejando una huella típica de profundidad que puede medirse al final del ensayo. En la figura 3.5.1, esta profundidad es de alrededor de  $0,3 \mu\text{m}$ .

De la curva anterior se observa que con la misma carga aplicada a los dos recubrimientos, el de TiC se deforma más, es decir, se necesita menor carga para que el indentador lo penetre una mayor profundidad, en comparación con el de TiCN, en pocas palabras el recubrimiento de TiCN es más duro. Al utilizar los datos arrojados por el sistema de indentación se logró calcular varias cantidades y propiedades importantes de los recubrimientos, tales como dureza, módulo de Young y las energías plásticas y elásticas.

Utilizando las curvas de carga y descarga se pudo encontrar la energía envuelta en el proceso de deformación plástica y la energía que perdió el sistema en la recuperación elástica calculando el área bajo la curva de los distintos intervalos (intervalo de carga y de descarga) utilizando la expresión.

$$E = \int_{h_1}^{h_2} Pdh \quad (3.5.1)$$

Donde P es la carga aplicada en mili Newtons,  $h_1$  y  $h_2$  es la profundidad tanto inicial como final de la indentación y E la energía envuelta en el proceso.

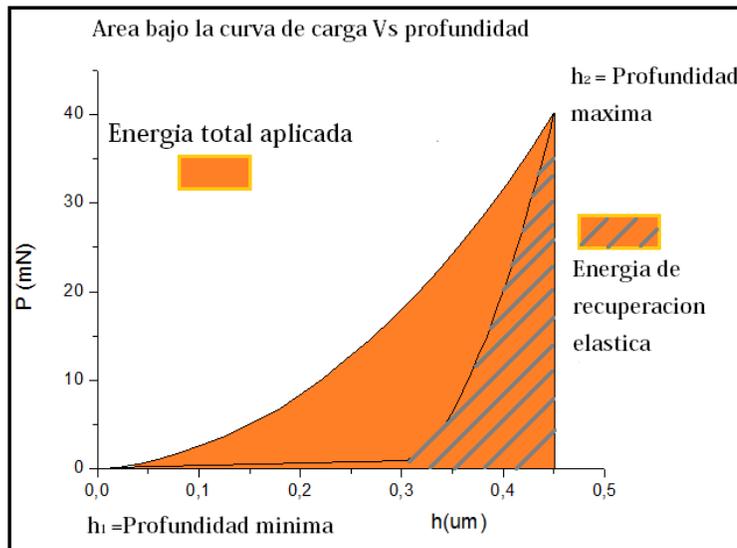


Figura 3.5.2. Diagrama de áreas y sus respectivas energías.

La energía plástica se encontró utilizando la expresión de energía total en el proceso de carga y descarga.

$$E_T = E_p + E_E \quad (3.5.2)$$

Donde  $E_T$  es la energía total del ensayo de carga y descarga,  $E_p$  la energía plástica y  $E_E$  la energía elástica de recuperación al finalizar la prueba.

Los valores encontrados en la primera indentación de las monocapas de TiC y TiCN se presentan en la tabla 3.5.1.

Tabla 3.5.1. Valores de los recubrimientos de TiC y TiCN.

| MUESTRA | MÓDULO DE YOUNG E (GPa) | DUREZA H (GPa) | ENERGÍA PLÁSTICA E <sub>P</sub> (nJ) | ENERGÍA ELÁSTICA E <sub>E</sub> (nJ) |
|---------|-------------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| TiC     | 198.66                  | 7.82           | 4.19                                 | 1.94                                 |
| TiCN    | 220.41                  | 9.19           | 3.63                                 | 2.37                                 |

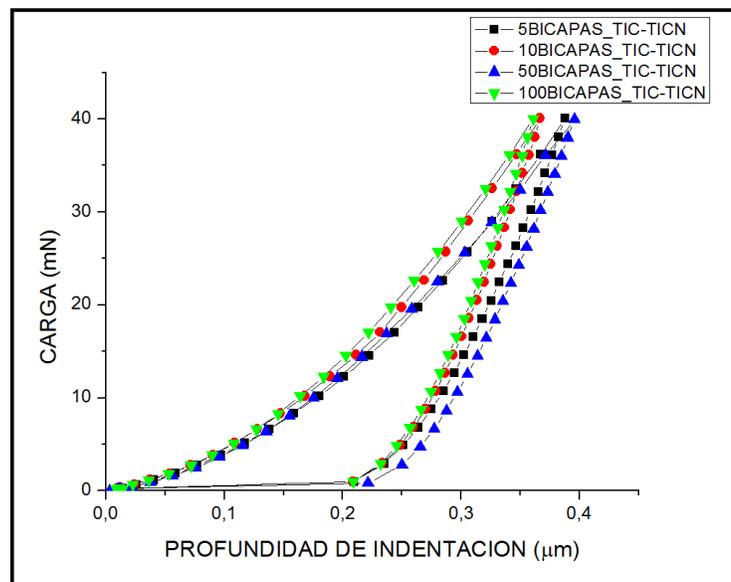


Figura 3.5.3. Curvas de carga y descarga para recubrimientos multicapa de TiC/TiCN.

En la figura 3.5.3, se observan las curvas de carga y descarga de los recubrimientos de TiC/TiCN de 5 bicapas, 10 bicapas, 50 bicapas y 100 bicapas. Se registró un comportamiento con tendencia al aumento de la deformación o profundidad de penetración del indentador con la disminución del número de capas en los recubrimientos de 5, 10 y 100 bicapas. En el recubrimiento de 50 bicapas se observa que el indentador alcanzó una profundidad de más de 200 nm, siendo la más alta de los valores registrados para las multicapas en la primera indentación, resultado inesperado pero aislado con respecto al comportamiento de las otras recubrimientos de TiC/TiCN.

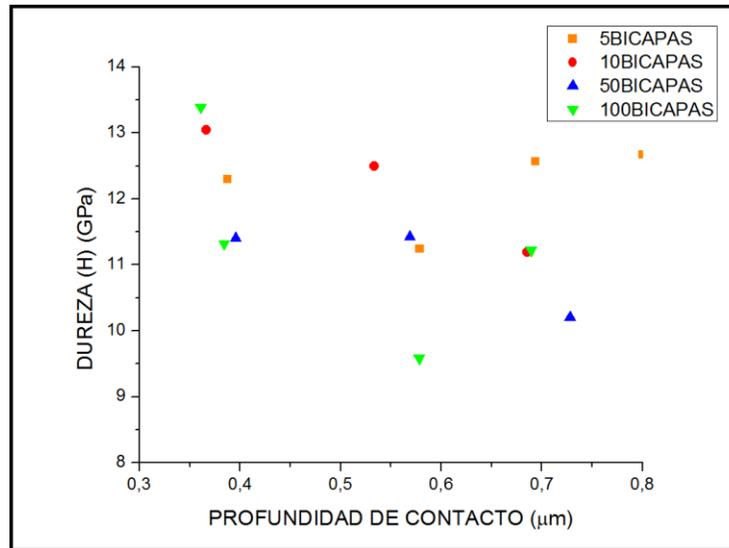


Figura 3.5.4. Dispersión de las durezas en función de la profundidad de indentación.

La grafica de la figura 3.5.4, muestra la dispersión que se obtuvo de los datos de indentación para las distintas profundidades de penetración. Se puede notar que las durezas más altas se obtuvieron en las menores profundidades, es decir, el efecto del sustrato es mínimo sobre las medidas. El modelo de Jonsson y Hogmark [10], muestra el efecto de una penetración elevada en las medidas de dureza, el cual disminuye en cierto grado el cálculo exacta de la dureza del recubrimiento por efectos del sustrato.

$$H_C = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (3.5.3)$$

Donde  $H_c$  es la dureza compuesta,  $H_f$  la dureza del recubrimiento,  $H_s$  la dureza del sustrato,  $A_f/A$  el área proyectada de la indentación en el recubrimiento y  $A_s/A$  el área proyectada de la indentación en el sustrato. Cuando la indentación es muy profunda (más del 25% del grosor del recubrimiento), la dureza del recubrimiento es severamente afectada por la dureza del sustrato, por eso las medidas son relativamente bajas en comparación con otros recubrimientos, siendo estos de carácter multicapa. En la figura 3.5.5, se muestran las dispersiones de los valores de módulo de Young para las bicapas.

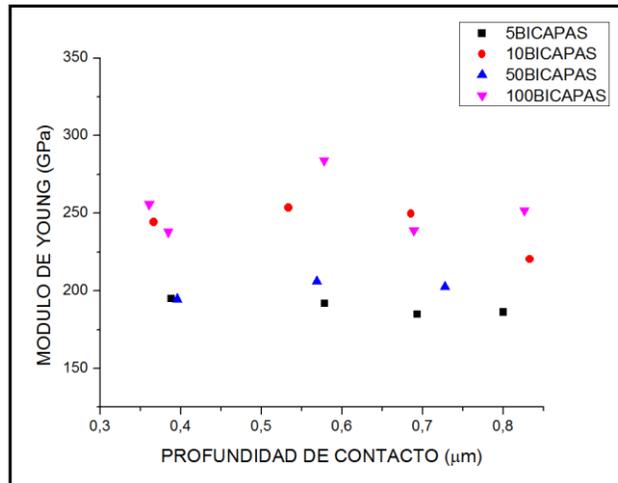


Figura 3.5.5. Dispersión de las medidas de Módulo de Young contra profundidad de indentación.

Los valores de los módulos de Young para las distintas profundidades mostraron valores ciertamente más cercanos entre sí, es decir la profundidad de indentación no afectó tanto las medidas como lo hizo en los ensayos de dureza. Lo anterior se refleja en la ecuación (3.5.4) [11], donde los factores de la misma son relacionados con el recubrimiento y el tipo de indentador usado en el ensayo.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{2\beta}{S} \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} = \frac{1-\nu_m^2}{E_m} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.5.4)$$

Donde  $E_r$  es el modulo reducido,  $\beta$  es una constante de forma del indentador,  $S$  la rigidez del indentador,  $A_c$  el área de contacto,  $\nu_m$  el coeficiente de Poisson del recubrimiento,  $E_m$  el módulo de Young del recubrimiento,  $\nu_i$  el coeficiente de Poisson del indentador y  $E_i$  el módulo de Young del indentador.

De la figura 3.5.5, se logró analizar que de los diferentes módulos de elasticidad el que presenta mejores valores es el de 100 bicapas como se esperaba. Los valores de los recubrimientos de 5 y 50 bicapas se encontraron por debajo separados por un margen pequeño, continuando con la tendencia de los valores mostrados por las durezas. Los recubrimientos de 10 bicapas mostraron coeficientes elevados en

comparación a los de 50 bicapas y muy cercanos a los valores de los de 100 bicapas siendo coherentes con las durezas anteriormente mostradas.

En la figura 3.5.6, se observa los rangos de las medidas de dureza y de módulo de elasticidad realizadas en las muestras de 5, 10, 50 y 100 bicapas; se puede ver que los recubrimientos de 50 bicapas poseen un rango muy grande, esto es fruto de algunos datos anómalos obtenidos. La media se denota como el punto medio entre las barras de error de las gráficas, sus extremos serán entonces los máximos y mínimos de las medidas.

En la figura 3.5.7, se graficaron los valores obtenidos de la primera indentación en todos los recubrimientos depositados (monocapas y bicapas). La primera indentación es importante debido a que esta posee la menor penetración, es decir, posee más información de la dureza de los recubrimientos siendo afectado por el sustrato menos que las otras indentaciones.

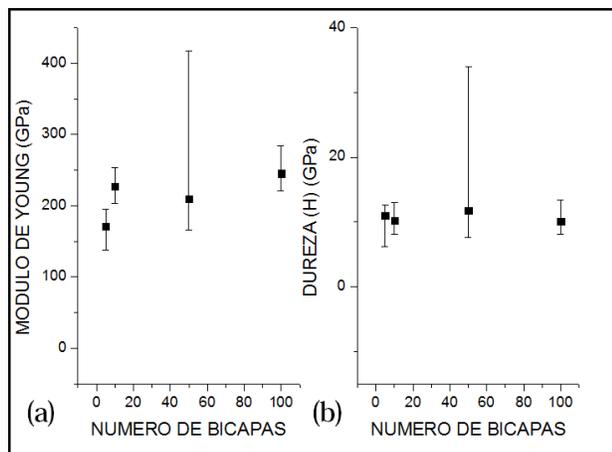


Figura 3.5.6. Rangos obtenidos de los datos de los ensayos de nano indentación sobre los recubrimientos multicapa. a). rangos de los datos de Modulo de Young. b). rangos de los datos de dureza.

Al analizar las gráficas de las figuras 3.5.6 y 3.5.7, se pudo ver que el comportamiento de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de 5, 10 y 100 bicapas es ascendente, es decir, mejoran su dureza y módulo de Young en

cierto grado con relación a la anterior. El recubrimiento de 50 bicapas mostro un comportamiento inusual e imprevisto con relación a los de 5 y 10, siendo mucho menor en ambos aspectos.

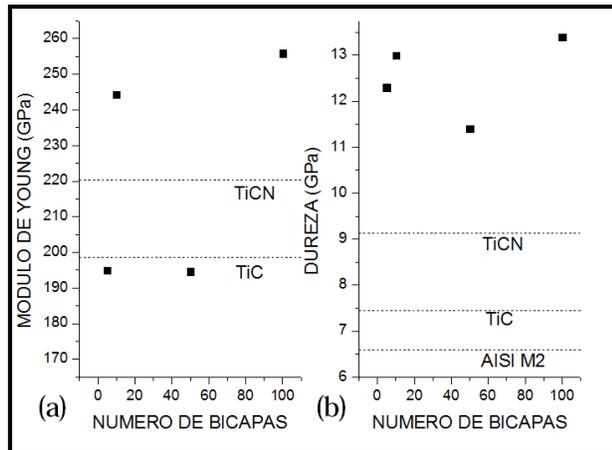


Figura 3.5.7. Resultados de la primera indentación sobre todos los recubrimientos. a). Módulo de Young contra número de bicapas. b). Dureza contra número de bicapas

En la tabla 3.5.2 se observan los datos encontrados para los recubrimientos duros multicapa del sistema de TiC/TiCN sobre acero AISI M2 para la primera indentación

Tabla 3.5.2. Valores de los recubrimientos multicapa del sistema TiC/TiCN.

| MUESTRA (BICAPAS) | DUREZA H (GPa) | MÓDULO DE YOUNG E (GPa) | ENERGÍA PLÁSTICA $E_P$ (nJ) | ENERGÍA ELÁSTICA $E_E$ (nJ) |
|-------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 5                 | 12.30          | 194.9                   | 2.61                        | 2.9                         |
| 10                | 13.04          | 244.27                  | 2.73                        | 2.58                        |
| 50                | 11.42          | 194.63                  | 3.04                        | 2.84                        |
| 100               | 13.39          | 255.83                  | 2.78                        | 2.51                        |

Las durezas de la primera indentación, mostraron una mejora en los valores de los recubrimientos multicapa sobre las durezas de los aceros AISI M2 y de las monocapas de TiC y TiCN, también las mejoras son notables en los recubrimientos de 10 y 100 bicapas en el módulo de Young, dándole beneficios a los aceros recubiertos. La deformación plástica en los películas de 50 bicapas es mayor, por eso los valores de dureza y módulo de Young fueron inferiores a los demás recubrimientos siendo la energía plástica elevada indicando que fue la que se invirtió en esa fase del proceso.

### 3.6 ADHESIÓN

A los recubrimientos de TiC/TiCN se les realizó la prueba de scratch o rayado; este procedimiento se realizó en las películas multicapa para determinar su grado de adhesión al sustrato de acero AISI M2. Las medidas arrojadas de este proceso se conocen como cargas críticas. Cargas que indican el inicio de las fallas del recubrimiento. A continuación se muestran las curvas de los ensayos de scratch realizados sobre los recubrimientos duros multicapa de 5, 10, 50 y 100 bicapas del sistema TiC/TiCN sobre acero AISI M2.

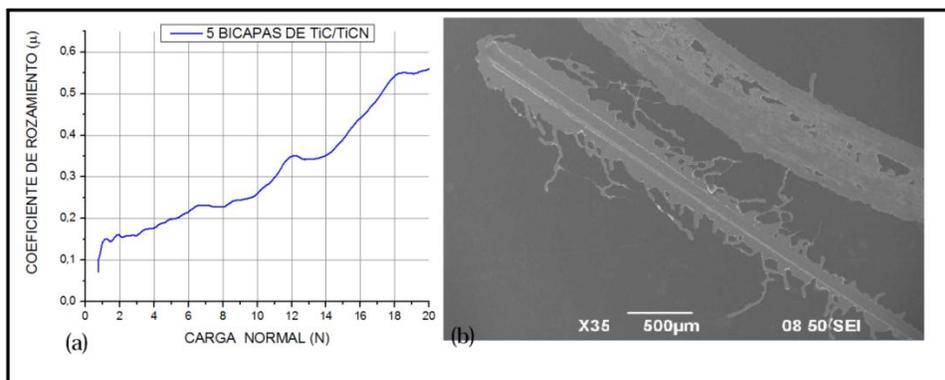


Figura 3.6.1. a). Curva de coeficiente de fricción contra carga normal aplicada durante el ensayo de scratch de un recubrimiento de 5 bicapas de TiC/TiCN. b). Micrografía de la marca del ensayo scratch.

Los resultados obtenidos en la prueba de rayado se valoraron de forma cualitativa y cuantitativa, y a partir de este análisis se juzgó y comparó la adhesión entre los diferentes recubrimientos. La descripción cuantitativa consistió en el análisis detallado de la gráfica arrojada por el equipo, en donde se relacionó el coeficiente de fricción y la carga aplicada con el fin de determinar en qué punto se originan las fallas iniciales y finales, denominadas como cargas críticas menor y mayor, en las cuales el recubrimiento demostró el inicio de una falla o se desprendió en su gran mayoría. La valoración cualitativa se llevó a cabo por medio del análisis de las muestras rayadas en el microscopio de barrido electrónico o SEM, con la finalidad de corroborar las observaciones obtenidas de las gráficas, ya que se podía identificar físicamente el tipo de falla en la traza, además fue de gran importancia para determinar minuciosamente el modo de quebranto que ocurre en las fallas de adhesión.

De la figura 3.6.1a, se analizó que las fallas por cohesión en el recubrimiento nunca sucedieron por lo cual no se estimó un valor de carga crítica mínima  $L_c$  por agrietamiento, a la cual el recubrimiento comienza a fallar, debido a que fue más factible que aparecieran microgrietas en la capa antes que problemas por adhesión, esto es debido a que el recubrimiento y el sustrato presentaron una buena ductilidad, lo que significa que se deforman plásticamente de manera significativa sin que ocurra falla por fractura, siendo importante resaltar que la dureza de los recubrimientos es mayor que la del sustrato. La carga crítica entonces fue producida por falla totalmente adhesiva y la prueba fue dominada por la deformación plástica [12].

Los puntos en la gráfica donde sucedieron fallas de tipo adhesivo, corresponden a los valores de carga mínima 11.35 N y un valor de 15.12 N, donde sucedió una falla que aportó al incremento de la fricción, en otras palabras, el incremento de la carga llevó al aumento de la deformación plástica del material, produciendo acumulación del recubrimiento y generando así resistencia al movimiento del rayado, que se manifiesta como el aumento de la fricción.

Después de este proceso llegaron las fracturas de gran cantidad de material las cuales se observan en los bordes de las huellas de la indentación y son claros indicios de fallas por adhesión. También se utilizó un concepto descrito por Bellido-Gonzales et al [13], donde define la carga crítica como el punto de inflexión en la curva de coeficiente de fricción contra carga, este punto corresponde a el primer contacto del indentador con el sustrato, en otras palabras, es cuando el diamante toca un punto de la interfaz del recubrimiento multicapa o del sustrato.

En la figura 3.6.1b, se observa que a medida que se aumentó la carga (inicio del ensayo en la esquina inferior derecha y el final en la esquina superior izquierda) se originó la deformación plástica con la falla de tipo adhesión - desprendimiento (stick- slip deformation), después estuvo presente una falla conocido como desconchado adhesivo discontinuo (discontinuous chip removal), el cual se vio reflejado en la imagen, como el flujo presente alrededor de la traza de rayado.

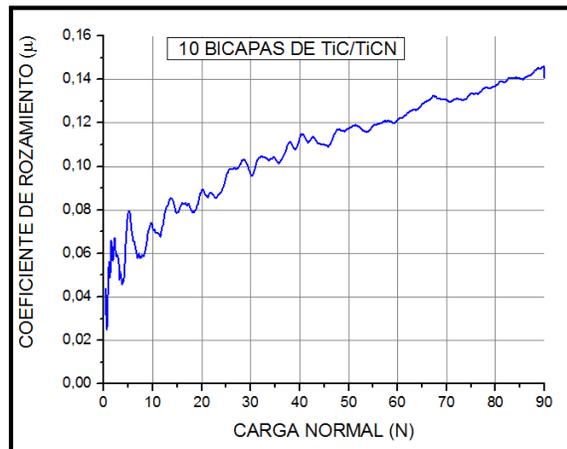


Figura 3.6.2. Curva del ensayo scratch del recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.

En la figura 3.6.2, se observa gran variación del coeficiente de fricción al inicio de la indentación, es decir, aparece tempranamente una falla cohesiva de ruptura en el recubrimiento en la carga de 4.28 N, seguida de variaciones altas que nos indican fracturas subsiguientes del tipo de falla de dobles o buckling [14], la cual genera un aumento del coeficiente de fricción al doblar y apilar material al frente

del indentador, generándole oposición a su paso. La carga crítica final según lo analizado de la curva y según el criterio del punto de inflexión, se presentó a los 12.24 N, después de haber alcanzado este valor el indentador entra en contacto con el sustrato.

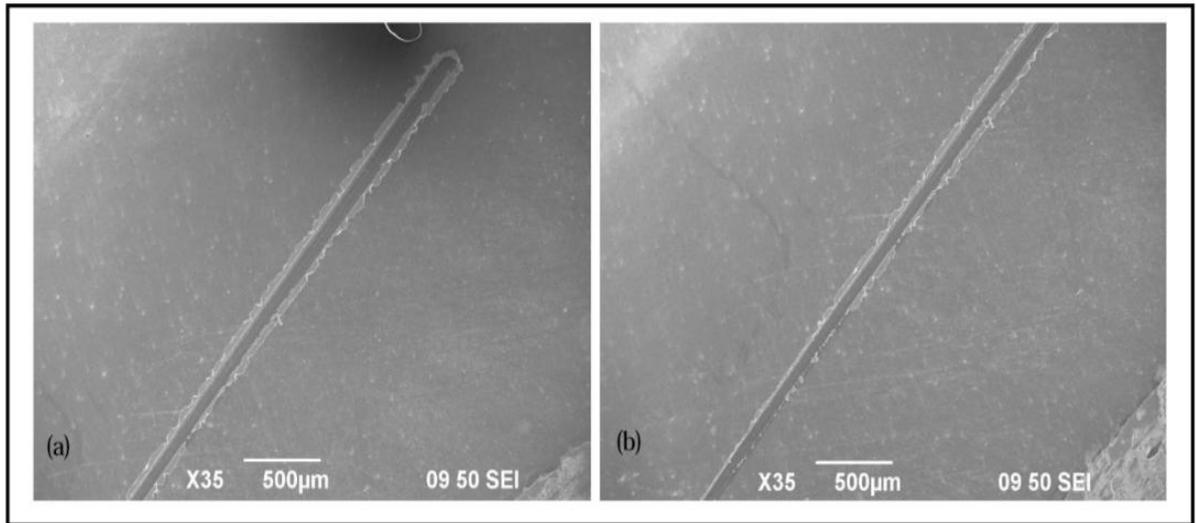


Figura 3.6.3. a). Micrografía de la parte final del ensayo de scratch sobre el recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN. b). Parte media del ensayo de scratch del recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN.

De las micrografías mostradas en la figura 3.6.3, se observa que las grietas de los bordes de las huellas se redujeron de tamaño en comparación de las mostradas en las huellas del recubrimiento de 5 bicapas de TiC/TiCN. El carácter pequeño y circular de estas grietas son indicadores de la falla tipo dobles o buckling.

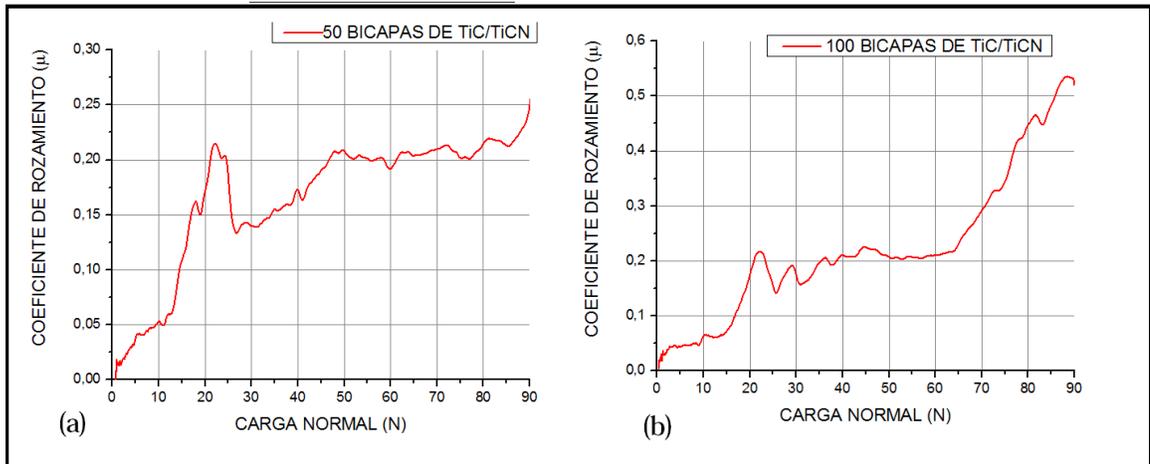


Figura 3.6.4. a). Curva de la prueba de scratch del recubrimiento de 50 bicapas de TiC/TiCN. b). Curva de la prueba de scratch del recubrimiento de 100 bicapas.

En general no se presentaron fallas de carácter severo en el ensayo de scratch de los recubrimientos de 50 y 100 bicapas de TiC/TiCN. Se obtuvieron resultados similares a los descritos anteriormente para el recubrimiento de 10 bicapas, exceptuando que las cargas críticas variaban en magnitud, con un significativo aumento de las cargas críticas en el recubrimiento de 100 bicapas. Con relación a las huellas, estas se parecían a las de 10 bicapas y en ellas no se observó el agrietamiento externo presente en el recubrimiento de 5 bicapas, siendo esto el resultado de la buena dispersión de las tensiones con relación a la disminución del periodo [15]. Las cargas críticas para los recubrimientos de 50 bicapas analizadas fueron 16.34 N y 31.62 N, y para el recubrimiento de 100 bicapas estuvieron en los valores de 18.32 Newtons y 64.11 Newtons.

Tabla 3.6.1. Valores de las cargas críticas de los recubrimientos multicapas sobre acero AISI M2.

| MUESTRA DE TiC/ TiCN | CARGA CRITICA 1 (N) | CARGA CRITICA 2 (N) |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| 5 bicapas            | 11.35               | 15.12               |
| 10 bicapas           | 4.28                | 12.24               |
| 50 bicapas           | 16.34               | 31.62               |
| 100 bicapas          | 18.32               | 64.11               |

### 3.7 FRICCIÓN

Las pruebas o ensayos de ball on disk [16] se realizaron para encontrar los valores de los coeficientes de fricción de los recubrimientos duros multicapa de TiC/TiCN [17]. Se usaron contra probetas de acero al cromo de 6 milímetros de diámetro con una carga de 1 N. La distancia utilizada estuvo entre los 300 m y 1000 m.

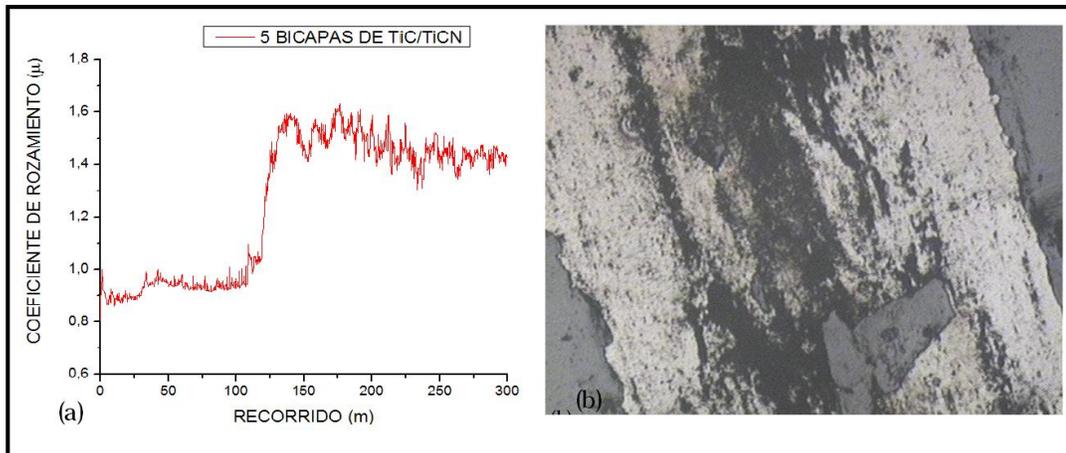


Figura 3.7.1. Coeficiente de fricción del recubrimiento de 5 bicapas de TiC/TiCN sobre acero AISI M2 contra bola de acero al cromo, aplicando una carga de 1N. a). Curva de recorrido contra coeficiente de rozamiento. b). Micrografía de la huella dejada en el ensayo de ball on disk.

En la figura 3.7.1a, se observa la curva de la prueba de ball on disk realizada sobre el recubrimiento de 5 bicapas de TiC/TiCN con un espesor de capa alrededor de los 80nm contra una bola de acero al cromo. El recorrido realizado fue de 300 metros. Al haber utilizado este contra cuerpo de acero, la falla por adhesión ocurrió tempranamente, la razón es que esta bola presenta una gran dureza y es así como el par tribológico genera un mayor desgaste y daño a la superficie del recubrimiento. Para el ensayo fue de vital importancia el papel que jugó la dureza de los sustratos de acero AISI M2. Durante el desarrollo de la prueba es probable que los sustratos de acero se hubieran deformado al paso de la bola [18] y así estos generaron fracturas de tipo cohesivo al tensionar el

recubrimiento y posteriormente ocurriría la falla adhesiva que levantaría y quitaría partes de la película. En la figura 3.7.1a, se logra distinguir que en los primeros 100 metros el coeficiente de fricción fue algo estable y bajo debido a que permanece en la capa más externa de TiCN, al abandonar esta capa y pasar a la siguiente del compuesto TiC, el coeficiente de fricción aumenta abruptamente, esto quiere decir que a partir de este comportamiento se puede determinar en qué momento el contra cuerpo de acero abandona una capa y comienza a desgastar la siguiente. La micrografía de la figura 3.7.1b, muestra la huella dejada después del ensayo, se observa que el recubrimiento fue removido y los bordes son definidos y suaves, indicando mayormente fallas cohesivas del sistema TiC/TiCN.

Aproximadamente después de los 150 m de recorrido el coeficiente de fricción permanece en promedio en 1.45 presentando mucha variación debido a la acción de los diferentes mecanismos de fricción [19, 20]; como partículas de desgaste generadas por el corte del recubrimiento y fallas adhesivas provocadas por el contacto del par tribológico y a terceros cuerpos, que se originan en el mismo contacto.

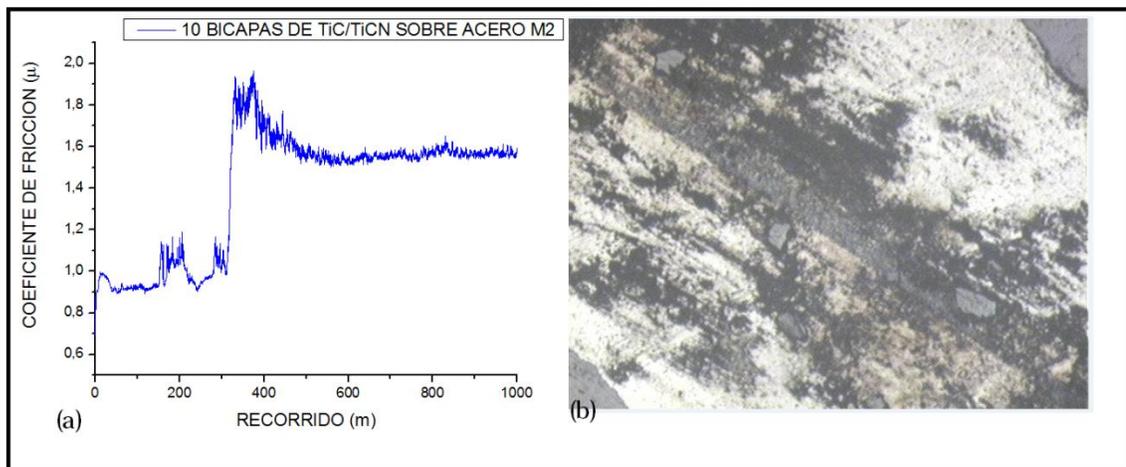


Figura 3.7.2. a). Curva de coeficiente de fricción contra recorrido del recubrimiento de 10 bicapas TiC/TiCN sobre acero contra una bola de acero al cromo con una carga de 1N. b). Micrografía de la huella de la prueba de ball on disk.

En la figura 3.7.2a se observa el comportamiento del recubrimiento de 10 bicapas de TiC/TiCN sobre un sustrato de acero AISI M2 sometido a una carga de 1 N durante un recorrido de 1000 m contra una bola de acero al cromo. En la gráfica se puede observar dos zonas, las cuales muestran el comportamiento del coeficiente de fricción del sistema recubrimiento – sustrato. La zona comprendida desde los 0 metros hasta los 300 metros posee variaciones ubicadas alrededor los 200 metros mostrando un comportamiento de subida y bajada del coeficiente de fricción, este fenómeno se debe a que el espesor de las capas es de alrededor de 40nm y la ruptura de estas generó partículas que pudieron aumentar el coeficiente de fricción de manera abrupta.

El punto crítico ubicado en 350 metros muestra el exagerado crecimiento del coeficiente de fricción, esto se debe a que el recubrimiento ha sido arrancado de la superficie del sustrato, siendo así como realmente la bola de acero al cromo empieza a desgastar el sustrato en combinación con las impurezas abrasivas propias del recubrimiento (obsérvese en la figura 3.7.2b), que en cierto punto colaboran a disminuir un poco el coeficiente de fricción, como se observa en la parte final de la curva, hasta ser expulsadas del contacto tribológico [3]. Del análisis anterior se puede decir que la duración del recubrimiento a la prueba de ball on disk es casi de unos 350 metros, siendo una ventaja sobre el recubrimiento de 5 bicapas.

La figura 3.7.3 muestra la curva arrojada del ensayo de ball on disk sobre el recubrimiento de 50 bicapas de TiC/TiCN con una carga de 1 N y realizado a 1000m y una micrografía de la huella de esta prueba. Lo que se observa en la gráfica del coeficiente de rozamiento versus la distancia recorrida desde los primeros metros de comenzada la prueba es que parece mantenerse muy constante la evolución del coeficiente de fricción, lo cual muestra que no se generaron partículas de desgaste lo suficientemente duras para el incremento abrupto e irregular de este parámetro [18]. Tampoco se observó una participación determinante de los mecanismos de fricción, entre las diferentes capas de TiC y

TiCN lo cual permite concluir que el mecanismo de fricción por impurezas abrasivas no fue dominante, como se esperaría para las multicapas. La adhesión fue el principal contribuyente en la fricción [19].

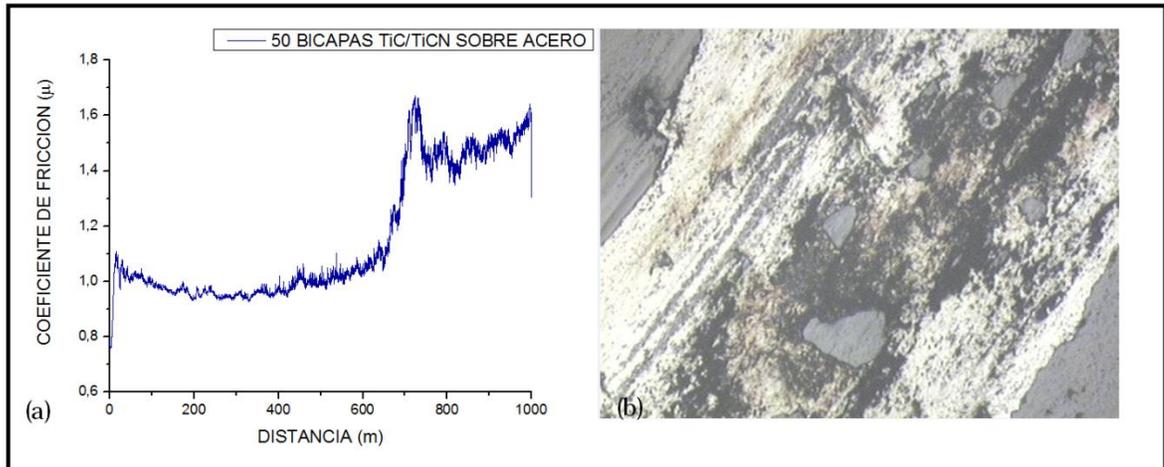


Figura 3.7.3. a). Evolución del coeficiente de fricción para un recubrimiento TiC/TiCN de 50 bicapas, como contra cuerpo una bola de acero al cromo, 1 N de carga. b). Micrografía de la huella del ensayo.

El valor aproximado en el que se observa un aumento drásticamente de la fricción es 650 metros, esto nos indica que posiblemente el recubrimiento final ha sido arrancado en su totalidad del sustrato y ahí empezó la interacción directa con el contra cuerpo de acero. Las variaciones de la última parte de la curva indican un alto grado de impurezas que quedaron en el camino de la bola, aumentando y disminuyendo la fricción debido a la acción de partículas abrasivas tanto del recubrimiento como del sustrato e inclusive de la bola.

La micrografía de la figura 3.7.3b, muestra la huella dejada después del recorrido de 1000 metros de la bola sobre el sistema recubrimiento – sustrato. En la micrografía se ve partes del recubrimiento todavía en su lugar después de la prueba y unas partes de color oscuro, siendo estas las partículas abrasivas denotadas anteriormente. La curva de la prueba muestra una zona amplia casi constante desde los 0 metros llegando hasta los 700 metros, esto reafirma que el mayor número de bicapas mejoró en forma considerable la vida del recubrimiento.

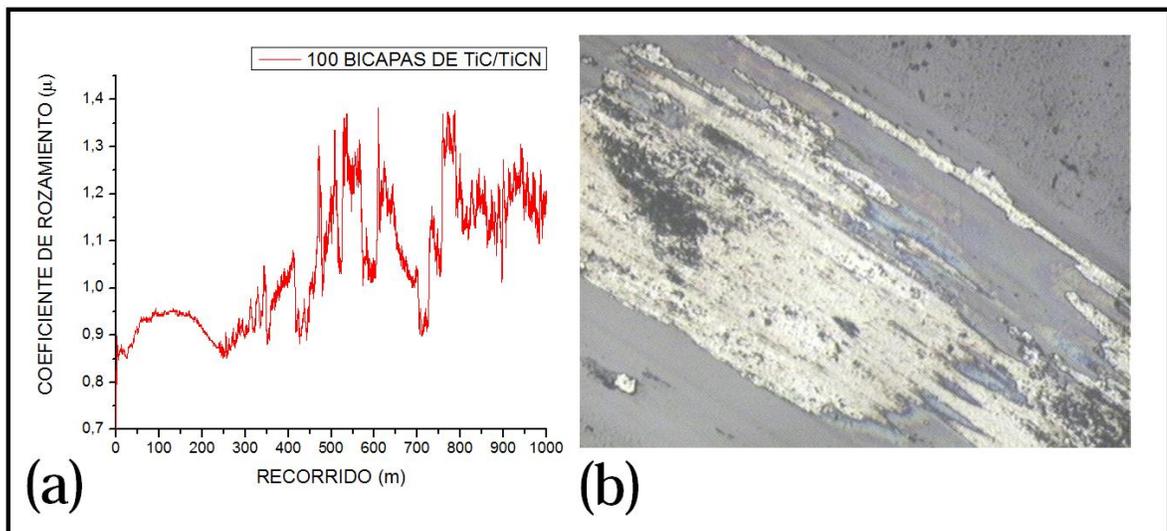


Figura 3.7.4. a). Curva del coeficiente de fricción para un recubrimiento TiC/TiCN de 100 bicapas, como contra cuerpo una bola de acero al cromo, 1 N de carga. b). Micrografía del recubrimiento de 100 bicapas después del ensayo de ball on disk.

El resultado de la prueba de ball on disk sobre el recubrimiento de 100 bicapas presenta mucha variación. Este posee la zona inicial con variaciones grandes, debidas a las fallas adhesivas rápidas que suscitaron fracturas que desprendieron mucho material en ciertas zonas, el mecanismo de arado [19, 20] fue el principal causante del daño a la película por deformación plástica debida a abrasión de un cuerpo duro sobre otro más blando o la fractura provocada por abrasión de tercer cuerpo. De lo anterior se concluye que el mecanismo predominante fue la abrasión por impurezas, lo cual indica que el recubrimiento no presenta una buena resistencia al corte debido a que el valor del coeficiente de fricción para este mecanismo depende directamente de un alto valor de esta propiedad para un material [18]. En la micrografía de la figura 3.7.4b, se puede constatar que la cantidad de material removido es grande en algunas zonas, dejando otra con material casi intacto, esto explica la gran cantidad de variaciones en las medidas de la curva de coeficiente de fricción contra recorrido. Debido a las variaciones anteriormente descritas, se vio disminuida la vida del recubrimiento durante el

ensayo llegando casi a unos 443 metros, pero aun esta sigue siendo mayor a la de 5 bicapas y la de 10 bicapas.

Tabla 3.7.1. Valores de los coeficientes de fricción de los recubrimientos duros multicapas de TiC/TiCN.

| MUESTRA                 | COEFICIENTE DE FRICCIÓN DEL RECUBRIMIENTO | DESVIACION ESTANDAR | COEFICIENTE DE FRICCIÓN DE LA ZONA DESGASTADA | DESVIACION ESTANDAR | DURACION |
|-------------------------|---|---------------------|---|---------------------|----------|
| 5 BICAPAS DE TiC/TiCN   | 0.93                                      | 0.04                | 1.46  | 0.08                | 119m     |
| 10 BICAPAS DE TiC/TiCN  | 0.96                                      | 0.06                | 1.58  | 0.10                | 309m     |
| 50 BICAPAS DE TiC/TiCN  | 0.98                                      | 0.04                | 1.45  | 0.11                | 656m     |
| 100 BICAPAS DE TiC/TiCN | 0.92                                      | 0.04                | 1.14  | 0.09                | 443m     |

### 3.8 REFERENCIAS

- [1] D. Martinez Martinez et al. "Comparative performance of nano composite coating of TiC and TiN dispersed in a-C matrixes". Surface and coating Technology 203 (2008) 756-760.
- [2] G. Levi et al. "Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)". Materials letters 35 (1998) 344-350.
- [3] M. Guemmaz et al. "Composition and structure of titanium carbonitride thin films synthesized by ion implantation". Surface and coating technology 80 (1996) 53-56.
- [4] C. Tsotsos et al. "Structure and mechanical properties of low temperature magnetron sputtered nanocrystalline (nc-)Ti(CN)/amorphous diamond like carbon (a-C:H) coatings ". Thin solid films 519 (2010) 24-30.
- [5] C. Wei et al. "Tribological characteristic of titanium nitride and titanium carbonitride multilayers films. Part 1. The effect of coating sequence of materials and mechanical properties". Thin solid films 381 (2001) 94-103.
- [6] M. J. Jung, K. Nam, L. Shaginyan, J. Han. "Deposition of thin film using the magnetron sputtering method". Thin solid films 435 (2003) 145-149.
- [7] Powder diffraction files. PDF # 34-396, PDF # 89-9056.
- [8] E. Kusano, A. Soto, N. Kikuchi, H. Nanto, A. Kimbara. "Preparation of TiC films by alternate deposition of Ti and C layers using a dual magnetron sputtering source". Surface and coating technology 120-121 (1999) 378- 382.
- [9] P. Baviera, S. Harel, H. Garem, M. Grosbras. "Elaboration and structure of nanostructured TiC: A XRD and HRTEM study". Scripta matter. 44 (2001) 2721-2727.
- [10] B. Jonsson, S. Hogmark. "Hardness measurement of thin films". Thin solid films. 114 (1984) 257.

- [11] T. Fang, S. Jian, D. Chuu. "Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation". Applied surface science. 228 (2004) 365.
- [12] Maryory Astrid Gómez Botero. "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros". Capítulo 1. Páginas. 51-63. Universidad de Barcelona. Diciembre del 2005.
- [13] S.J. Bull, E.G. Berasetegui. "An overview of the potentio of quantitative coating adhesion measurement by scratch test". Tribology international. 39 (2006) 99-114.
- [14] V. Bellido, N. Stefanopoulos, F. Deguilhen. "Fricction monitored scratch adhesión testing". Surface coating and technology. 47-75 (1995) 884-889.
- [15] Maryory Astrid Gomez Botero. "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Técnicas de caracterización mecánica de los recubrimientos". Capítulo 3. Páginas 223-234. Universidad de Barcelona. Diciembre del 2005.
- [16] Maryory Astrid Gómez Botero. "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos. Sistema experimental utilizado para las medidas de fricción y desgaste en deslizamiento sin lubricación". Tesis doctoral. Capítulo 2. Página 63. Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005.
- [17] Maryory Astrid Gómez Botero. "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos. Procedimiento experimental para evaluar desgaste en deslizamiento sin lubricación". Tesis doctoral. Capítulo 2. Página 121. Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005.
- [18] Maryory Astrid Gómez Botero. "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos. Resultados de desgaste y fricción de

recubrimientos multicapa en deslizamiento sin lubricación”. Tesis doctoral. Capítulo 2. Página 128. Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005.

[19] Maryory Astrid Gómez Botero. “Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos”. Tesis doctoral. Capítulo 1. Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005.

[20] Diana Devia. “Mecanismos de desgaste en herramientas de conformado con recubrimientos de TiAIN por medio de sistemas PAPVD”. Trabajo de grado. Página 13. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

## **4. CONCLUSIONES**

- En las películas fabricadas tanto monocapas como multicapas se encontraron fases constituyentes de los compuestos TiC, TiN y TiCN, como también de los elementos presentes en los sustratos de acero AISI M2 y silicio, mostrando así que la deposición hecha mediante la evaporación del blanco binario de grafito y titanio en una atmosfera reactiva de nitrógeno es efectiva para la creación de recubrimientos duros poli cristalinos.
- Los valores encontrados de dureza y módulo de Young mediante la nanoindentación dinámica mostraron mejorías notables para los recubrimientos de 100 bicapas sobre los recubrimientos monocapas y multicapas, es decir, las propiedades mecánicas mejoran cuando aumentan el número de capas en un recubrimiento duro.
- Los resultados de los ensayos de fricción sobre los recubrimientos duros multicapa arrojaron valores muy cercanos entre sí del coeficiente de fricción, siendo el variante entre ensayos la duración del recubrimiento antes de la falla total, la cual es detectada mediante el cambio brusco del valor de la fricción. Los valores encontrados muestran un aumento progresivo de esta duración o resistencia a la abrasión con el aumento de las bicapas presentes en el recubrimiento, es decir, los recubrimientos de mayor número de bicapas poseen mejor resistencia a la abrasión y al desgaste.
- La adhesión mejora con el número de bicapas presentes en el recubrimiento, comportamiento de igual tendencia a las propiedades antes descritas.
- La fabricación de recubrimientos duros es mejorada al utilizar la técnica de las multicapas; este proceso eleva las posibilidades y beneficios de un recubrimiento monocapa ante la abrasión y mejora notablemente las propiedades mecánicas y tribológicas haciéndolo de gran importancia tanto a nivel industrial como investigativo.
- Se encontró una relación directa entre la disminución del periodo del espesor de las multicapas y la disminución del tamaño de grano y la rugosidad superficial de los recubrimientos.

- La mejora de las propiedades tribológicas y mecánicas mostro un comportamiento creciente a medida que el tamaño de grano y la rugosidad disminuían, es decir, a medida que aumentaba el número de bicapas en el sistema TiC/TiCN.
- Los valores de la dureza mejoraron con el aumento de las bicapas debido a la disminución del tamaño de grano o al aumento de las fronteras de grano, este mecanismo impide que los esfuerzos externos que se aplican al sistema puedan propagarse a través de la estructura por lo que la resistencia del recubrimiento aumenta.