



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

Facultad de Ingeniería

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS
MONOCAPA (CN_x, TiBC, TiBCN) Y MULTICAPA
(CrVN/TiN) MEDIANTE PULVERIZACIÓN
CATÓDICA MAGNETRÓN APLICADOS SOBRE
ACERO AISI H13 PARA EL MEJORAMIENTO DE
SUS PRESTACIONES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS**

Elbert Enrique Contreras Romero

Trabajo de investigación para optar por el título de Magister en
Ingeniería de Materiales con énfasis en Nuevos Materiales

Medellín-Colombia, 2017



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

Facultad de Ingeniería

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS
MONOCAPA (CN_x, TiBC, TiBCN) Y MULTICAPA
(CrVN/TiN) MEDIANTE PULVERIZACIÓN
CATÓDICA MAGNETRÓN APLICADOS SOBRE
ACERO AISI H13 PARA EL MEJORAMIENTO DE
SUS PRESTACIONES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS**

Elbert Enrique Contreras Romero

Directores:

Maryory Astrid Gómez Botero

Francisco Javier Bolívar Osorio

Medellín-Colombia, 2017

Este trabajo de investigación ha sido realizado dentro del marco del proyecto “DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA DE (Ti,B)CN/CN_x Y TiN/TiVCN PARA APLICACIONES EN LOS PROCESOS DE MANUFACTURA A ELEVADAS TEMPERATURAS” aprobado en la Convocatoria Programática Ingeniería y Tecnología 2014-2015, Código: PRG 2014-934, financiado por el Comité para el Desarrollo de la Investigación (CODI), ejecutado en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales -CIDEMAT-

“Agradecimientos totales a Dios por el tesoro más valioso que tengo: MIS PADRES; a mis padres porque sé que no existirá forma alguna de agradecer tantos sacrificios, esfuerzos, amor y la mejor herencia: MI EDUCACIÓN; finalmente un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión fueron participes para lograr esta realidad. Sin duda alguna, en esta vida:

LA VICTORIA FAVORECE A QUIENES SE
PREPARAN.”

Amat Victoria Curam

Agradecimientos

Han sido 2 años fugaces; creo que nunca el tiempo había pasado tan rápido; sin embargo, han estado llenos de aprendizajes, oportunidades, logros, y de personas excepcionales.

En orden cronológico, quiero expresar mi agradecimiento y admiración al Doctor Félix Echeverría; por brindarme la oportunidad de hacer parte de CIDEMAT y comenzar mi camino en el mundo de la investigación ¡GRACIAS!

A la Doctora Maryory Gómez, mi directora, el agradecimiento más especial por la oportunidad y la confianza depositada en mí; gracias por todas las enseñanzas y oportunidades brindadas; su apoyo incondicional ha sido vital para el desarrollo de esta investigación y mi desarrollo profesional ¡UN MILLÓN DE GRACIAS QUERIDA PROFESORA!

Al Doctor Gilberto Bejarano Gaitán, no tengo palabras para agradecer todo lo hecho por mí durante estos años; gracias por esos tintos donde la transferencia de conocimiento ha sido supremamente enriquecedora, gracias por su tiempo incondicional, por sus enseñanzas, por sus aportes y sugerencias en todas las dudas que surgieron durante esta investigación. ¡MUCHAS GRACIAS MAESTRO!

II

Un agradecimiento muy especial, al Doctor Francisco Bolívar, por su ayuda en los momentos más difíciles y por su aporte al desarrollo de esta investigación, de igual forma por todos los conocimientos transmitidos.

Al grupo CIDEMAT, agradecerle por brindarme todas las herramientas necesarias para realizar las caracterizaciones, por los aportes durante los seminarios, son realmente enriquecedores; Franklin, Calderón, Juan Gui, compañeros estudiantes; a todos muchas gracias.

Un agradecimiento muy especial a Dayanita, por todos esos análisis SEM, aun sin tener cita.

A mis padres ¡LOS AMO!

Yuris Maria, mi novia, mi mejor amiga, mi esposa, mi gran amor; gracias por tu amor, apoyo y comprensión en todo este tiempo.

Muchas gracias Darling, Aida, Julián, Hernán, a todos y cada uno de ustedes mi aprecio.

Finalmente son tantas las personas que han aportado de una u otra manera su granito de arena para hacer de este un camino lleno de experiencias inolvidables, a todos muchas gracias.

III

Tabla de contenido

Agradecimientos.....	I
Lista de tablas y figuras.....	VII
Introducción.....	XV
➤ Planteamiento del problema y justificación de la investigación	XIX
➤ Objetivos	XXI
1 Marco teórico y estado del arte.....	- 1 -
1.1 Acero AISI H13	- 2 -
1.2 Fenómenos y factores asociados a los procesos de manufactura	- 2 -
1.3 Principales estrategias para la protección superficial	- 4 -
1.4 Pulverización catódica	- 5 -
1.4.1 Pulverización catódica magnetrón balanceado	- 6 -
1.4.2 Pulverización catódica magnetrón desbalanceado.....	- 8 -
1.5 Recubrimientos duros	- 9 -
1.5.1 Recubrimientos nanocompuestos.....	- 10 -
1.5.2 Recubrimientos monocapa CNx	- 12 -
1.5.3 Recubrimientos monocapa TiBC	- 13 -
1.5.4 Recubrimientos monocapa TiBCN	- 15 -
1.5.5 Recubrimientos monocapa TiN.....	- 15 -
1.5.6 Recubrimientos monocapa CrVN	- 17 -
1.6 Caracterización de los recubrimientos	- 18 -
1.6.1 Espectroscopia Raman	- 18 -
1.6.2 Difracción de Rayos X.....	- 19 -

IV

1.6.3	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	- 21 -
1.6.4	Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	- 23 -
1.6.5	Perfilometría.....	- 24 -
1.6.5.1	Espesores	- 25 -
1.6.5.2	Esfuerzos residuales.....	- 26 -
1.6.6	Nanoindentación	- 29 -
1.6.6.1	Dureza.....	- 29 -
1.6.6.2	Módulo de Young	- 32 -
1.6.7	Ball-on-Disk (tribología).....	- 33 -
1.6.7.1	Fricción	- 33 -
1.6.7.2	Desgaste	- 34 -
1.6.8	Pruebas de rayado (Schatch test).....	- 35 -
2	Metodología experimental.....	- 37 -
2.1	Preparación de los sustratos	- 38 -
2.2	Depósito de los recubrimientos.....	- 39 -
2.2.1	Recubrimientos monocapa CNx	- 39 -
2.2.2	Recubrimientos monocapa TiBC	- 40 -
2.2.3	Recubrimientos monocapa TiBCN	- 41 -
2.2.4	Recubrimientos multicapa CrVN/TiN	- 41 -
2.3	Caracterización de los recubrimientos	- 44 -
2.3.1	Espectroscopia Raman	- 44 -
2.3.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	- 44 -
2.3.3	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	- 45 -
2.3.4	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 45 -

2.3.5	Perfilometría.....	- 46 -
2.3.5.1	Espesores	- 46 -
2.3.5.2	Esfuerzos residuales.....	- 47 -
2.3.6	Nanoindentación	- 48 -
2.3.7	Pin-on-Disk	- 49 -
2.3.7.1	CNx.....	- 50 -
2.3.7.2	TiBC.....	- 50 -
2.3.7.3	TiBCN.....	- 50 -
2.3.7.4	CrVN/TiN	- 51 -
2.3.8	Scratch test (rayado).....	- 52 -
3	Resultados de recubrimientos monocapa CNx, TiBC y TiBCN	- 53 -
3.1	Recubrimientos monocapa CNx	- 54 -
3.1.1	Características generales de recubrimientos monocapa CNx	- 54 -
3.1.2	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	- 56 -
3.1.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 57 -
3.1.4	Espectroscopia micro-Raman.....	- 59 -
3.1.5	Difracción de Rayos X.....	- 64 -
3.1.6	Propiedades mecánicas.....	- 65 -
3.1.6.1	Dureza y módulo de Young	- 65 -
3.1.6.2	Esfuerzos residuales.....	- 66 -
3.1.6.3	Medida de la adherencia (rayado).....	- 68 -
3.1.7	Propiedades tribológicas	- 70 -
3.1.7.1	Fricción	- 70 -
3.1.7.2	Desgaste	- 71 -

3.2	Resultados TiBC	- 73 -
3.2.1	Características generales de los recubrimientos monocapa TiBC ...	- 73 -
3.2.2	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	- 75 -
3.2.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 76 -
3.2.4	Espectroscopia Raman	- 77 -
3.2.5	Difracción de Rayos X (DRX).....	- 79 -
3.2.6	Propiedades mecánicas.....	- 82 -
3.2.6.1	Dureza y módulo de Young	- 82 -
3.2.6.2	Medida de la adherencia (rayado).....	- 84 -
3.2.7	Propiedades tribológicas	- 86 -
3.2.7.1	Fricción	- 86 -
3.2.7.2	Desgaste	- 87 -
3.3	Recubrimientos monocapa TiBCN	- 91 -
3.3.1	Características generales de los recubrimientos monocapa TiBCN	- 91 -
3.3.2	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	- 92 -
3.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 94 -
3.3.4	Espectroscopia micro-Raman.....	- 95 -
3.3.5	Difracción de Rayos X (DRX).....	- 97 -
3.3.6	Propiedades mecánicas.....	- 98 -
3.3.6.1	Dureza y módulo de Young	- 98 -
3.3.6.2	Esfuerzos residuales.....	- 100 -
3.3.6.3	Medida de la adherencia (rayado).....	- 101 -
3.3.7	Propiedades tribológicas	- 102 -
3.3.7.1	Fricción	- 102 -

VII

3.3.7.2	Desgaste	- 104 -
4	Resultados de recubrimientos multicapa CrVN/TiN	- 106 -
4.1	Características generales de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN	- 107 -
4.2	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	- 108 -
4.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	- 110 -
4.4	Espectroscopia micro-Raman	- 112 -
4.5	Difracción de Rayos X (DRX).....	- 114 -
4.6	Propiedades mecánicas	- 116 -
4.6.1	Dureza y módulo de Young	- 116 -
4.6.2	Medida de la adherencia (rayado).....	- 118 -
4.7	Propiedades tribológicas	- 119 -
4.7.1	Fricción.....	- 119 -
4.7.2	Desgaste	- 120 -
4.7.3	Análisis de huellas de desgaste por espectroscopia micro-Raman	- 123 -
4.7.4	Análisis de huellas de desgaste por SEM.....	- 125 -
5	Conclusiones.....	- 127 -
5.1	Recubrimientos monocapa CNx	- 127 -
5.2	Recubrimientos monocapa TiBC.....	- 128 -
5.3	Recubrimientos monocapa TiBCN	- 129 -
5.4	Recubrimientos multicapa CrVN/TiN	- 131 -
6	Recomendaciones y trabajos futuros	- 133 -
7	lista de publicaciones derivadas del presente trabajo de investigación	- 136 -
8	Referencias.....	- 138 -
8.1	Introducción	- 138 -

VIII

8.2	Marco teórico y estado del arte	- 139 -
8.3	Recubrimientos monocapa CNx, TiBC y TiBCN	- 148 -
8.4	Resultados multicapa	- 151 -

Lista de Tablas y figuras

Tablas

Tabla 2-1. Registro fotográfico de un sustrato durante el pulido.

Tabla 3-1. Características de los recubrimientos de CNx obtenidos sobre sustratos de acero AISI H13.

Tabla 3-2. Características de los recubrimientos de TiBCN obtenidos sobre sustratos de acero AISI H13.

Tabla 4-1. Características de los recubrimientos CrVN/TiN obtenidos.

Figuras

Marco teórico y estado del arte

Figura 1-1. Simulación de esfuerzos y temperatura, entre la herramienta y la pieza, asociada a los procesos de maquinado.

Figura 1-2. Esquema de las configuraciones a) pulverización catódica magnetrón balanceado y b) pulverización catódica magnetrón desbalanceado.

Figura 1-3. Esquema de la propagación de grietas en un recubrimiento multicapa.

Figura 1-4. Diagrama de fase ternario para el carbono amorfo en función del tipo de enlace.

Figura 1-5. Diagrama de fases ternario en función de la composición elemental de recubrimientos TiBC.

Figura 1-6. Diagrama de fases binario Titanio-Nitrógeno.

Figura 1-7. Diagrama energético de los diferentes estados de energía vibracionales y las transiciones entre los estados energéticos en equilibrio y excitados.

Figura 1-8. Representación esquemática de la ley de Bragg.

Figura 1-9. Esquema de los diferentes modos en los que pueden ser realizados los ensayos AFM, a) modo contacto y b) modo no contacto.

Figura 1-10. Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM).

Figura 1-11. Esquema del funcionamiento de un perfilómetro y de los registros obtenidos.

Figura 1-12. Esquema del procedimiento utilizado para determinar el espesor de los recubrimientos.

Figura 1-13. Ilustración de los tipos de esfuerzos y de las formas más comunes en que se revelan.

Figura 1-14. Ejemplo de curvaturas determinadas por perfilometría para sustratos de Silicio recubierto y sin recubrir.

Figura 1-15. Esquema de la deformación y curva carga-descarga a) elástica, b) plástica y elastoplástica.

Figura 1-16 Esquema del comportamiento elástico de un material y la zona utilizada para la determinación del módulo de Young.

Figura 1-17. Esquema del ensayo de rayado (Scrath test).

Metodología experimental

Figura 2-1. Esquema de a) los recubrimientos multicapa y b) disposición del porta-sustratos y los blancos para el depósito de las multicapas.

Figura 2-2. Perfil característico del escalón obtenido por perfilometría sobre un sustrato de acero utilizando “Sharpie®” para demarcar el escalón.

Figura 2-3. Geometría de sustratos de Silicio utilizados para determinar las tensiones residuales mediante perfilometría.

Resultados de recubrimientos monocapa CN_x, TiBC y TiBCN

Figura 3-1. Porcentaje atómico de Nitrógeno incorporado en los recubrimientos de CN_x en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases utilizada.

Figura 3-2. Imágenes 3D AFM de recubrimientos CN_x a diferentes porcentajes de Nitrógeno a)14.12%, b) 16.85%, c) 20.27% y d) 22.36%.

Figura 3-3. Imágenes SEM a) superficial representativa de los recubrimientos CN_x y sección transversal de recubrimientos CN_x con b) 14.12%, c)16.85%, d)20.27% y e) 22.36%.

Figura 3-4. Espectros Micro-Raman de los recubrimientos a) 22.36%, b) 20.27%, c) 16.85% y d) 14.12%.

Figura 3-5. Deconvolución de la región (900 cm⁻¹-1800 cm⁻¹) del espectro micro-Raman del recubrimiento con 22.36 % de N.

Figura 3-6. Relación de intensidades (I_D/I_G) de las bandas D y G de los espectros Micro-Raman para los recubrimientos CN_x en función del contenido de nitrógeno.

Figura 3-7. FWHM (Full Width at Half Maximum) de la banda D de los espectros Micro-Raman para los recubrimientos CN_x en función del contenido de nitrógeno.

Figura 3-8. Difractograma del recubrimiento con 22.36% de nitrógeno incorporado.

Figura 3-9. Resultados de dureza y módulo de Young de los recubrimientos CN_x en función del porcentaje de nitrógeno incorporado.

Figura 3-10. Relación H/E y H³/E² de los recubrimientos CN_x en función del contenido de nitrógeno.

Figura 3-11. Curvaturas de los rectángulos de silicio utilizados para determinar las tensiones residuales a) antes de recubrir y b) después de recubierto.

Figura 3-12. Esfuerzos residuales de recubrimientos CN_x en función del porcentaje de nitrógeno incorporado.

Figura 3-13. Imágenes por microscopía óptica de huellas de rayado obtenidas sobre los recubrimientos CN_x con a) 14.12 % N y b) 22.36 % N.

Figura 3-14. Registros de fricción de recubrimientos CN_x en función del contenido de nitrógeno.

Figura 3-15. Coeficiente de fricción en régimen estable y tasa de desgaste de recubrimientos CN_x.

Figura 3-16. Imágenes ópticas de las huellas de desgaste de los recubrimientos CN_x depositados con diferentes porcentajes de Nitrógeno: a) 14.12%, b) 16.85% c) 20.27% y d) 22.36%.

Figura 3-17. Espesores y tasas de depósito de recubrimientos TiBC en función de la relación de potencias W_C/W_{TiB_2} utilizadas para obtener los recubrimientos.

Figura 3-18. Tamaño de grano y rugosidad de recubrimientos TiBC obtenidos por AFM en función de la relación de potencias utilizadas.

Figura 3-19. Imágenes AFM de recubrimientos TiBC con relación de potencias a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75 y d) 1.3.

Figura 3-20. Imágenes SEM transversales de recubrimientos TiBC en función de las relaciones de potencia utilizadas: a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75 y d) 1.3.

Figura 3-21. Espectros micro-Raman de recubrimientos TiBC con diferentes relaciones de potencia W_C/W_{TiB_2} a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75 y d) 1.3.

Figura 3-22. Difractogramas de recubrimientos TiBC con diferentes relaciones de potencias W_C/W_{TiB_2} .

Figura 3-23. Esquema de la incorporación de Carbono en la estructura hexagonal del TiB_2 .

Figura 3-24. Dureza y módulo de Young de recubrimientos TiBC en función de la relación de potencia.

Figura 3-25. Relaciones H/E y H^3/E^2 en función de la relación de potencias W_C/W_{TiB_2} utilizadas para los recubrimientos TiBC.

Figura 3-26. Carga crítica L_c de recubrimientos TiBC medida mediante rayado.

Figura 3-27. Registros de fricción de recubrimientos TiBC depositados con diferentes relaciones de potencia, en función del tiempo de ensayo.

Figura 3-28. Coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos TiBC en función de la relación de potencias.

Figura 3-29. Imágenes ópticas de los contracuerpos (1) y de las pistas tribológicas (2) obtenidas de los ensayos realizados a recubrimientos TiBC: a) TiBC-0.25, b) TiBC-0.50 c) TiBC-0.75 y d) TiBC-1.3.

Figura 3-30. Imágenes AFM de recubrimientos TiBCN depositados a diferentes porcentajes de Nitrógeno en la mezcla de gases: a) 14%, b) 16%, c) 19%, d) 23% y e) TiBC-0.50.

XIII

Figura 3-31. Imágenes SEM transversales de los recubrimientos a) TiBC-0.50 y TiBCN con diferentes porcentajes de nitrógeno en la mezcla de gases: b) 14 % y c) 23 %.

Figura 3-32. Espectros micro-Raman de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de Nitrógeno en la mezcla de gases.

Figura 3-33. Difractogramas de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de Nitrógeno en la mezcla de gases.

Figura 3-34. Dureza y módulo de Young de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases.

Figura 3-35. Esfuerzos residuales de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de Nitrógeno dentro de la mezcla de gases.

Figura 3-36. Carga crítica de recubrimientos TiBCN con diferentes porcentajes de N_2 en la mezcla de gases.

Figura 3-37. Registros de fricción de recubrimientos TiBCN depositados con diferentes porcentajes de Nitrógeno en función del tiempo de ensayo.

Figura 3-38. Imágenes ópticas de los contracuerpos (1) y de las pistas tribológicas (2) obtenidas de los ensayos realizados a recubrimientos TiBCN: a) TiBCN-14%, b) TiBCN-16% y c) TiBC-0.50.

Resultados de recubrimientos multicapa CrVN/TiN

Figura 4-1. Imágenes AFM de recubrimientos monocapa a) CrVN y b) TiN.

Figura 4-2. Imágenes AFM de recubrimientos multicapa a) $\Lambda=15$ nm, b) $\Lambda=30$ nm and c) $\Lambda=43$ nm.

Figura 4-3. Imágenes SEM de recubrimientos monocapa a) CrVN y b) TiN.

Figura 4-4. Imágenes SEM de recubrimientos multicapa a) $\Lambda=15$ nm, b) $\Lambda=30$ nm and c) $\Lambda=43$ nm.

Figura 4-5. Espectros micro-Raman de recubrimientos a) CrVN, b) TiN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm y e) $\Lambda=43$ nm.

Figura 4-6. Difractogramas de los recubrimientos a) CrVN, b) TiN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm y e) $\Lambda=43$ nm.

Figura 4-7. Dureza y módulo de Young de recubrimientos monocapa TiN y CrVN y multicapa CrVN/TiN.

Figura 4-8. Resultados de las medidas de adherencia de recubrimientos monocapa y multicapa CrVN/TiN.

Figura 4-9. Registros de fricción de recubrimientos monocapa de TiN y CrVN y recubrimientos multicapa $\Lambda=15$ nm, $\Lambda=30$ nm y $\Lambda=43$ nm.

Figura 4-10. Promedio del coeficiente de fricción en régimen estable y la tasa de desgaste de los recubrimientos utilizando WC-Co como contracuerpo.

Figura 4-11. Imágenes de microscopia óptica de las huellas de desgaste obtenidas: a) TiN antes de la limpieza, b) CrVN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm antes de la limpieza, e) $\Lambda=43$ nm antes de la limpieza y f) contracuerpo $\Lambda=30$ nm.

Figura 4-12. Espectros micro-Raman de áreas representativas de las huellas tribológicas de recubrimientos multicapa.

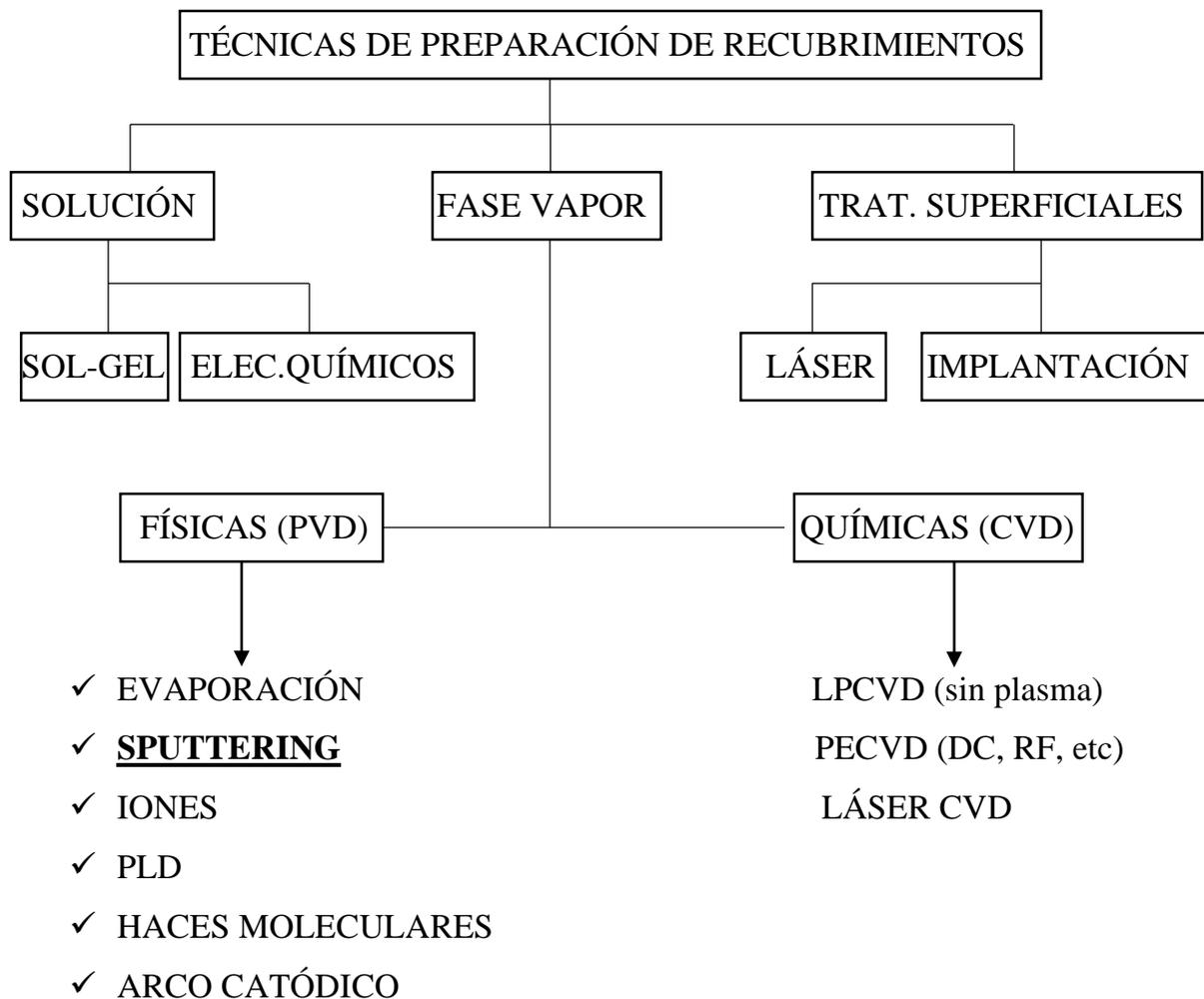
Figura 4-13. Imágenes SEM de las huellas tribológicas de los recubrimientos a) TiN, b) CrVN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm y e) $\Lambda=43$ nm.

Introducción

Los distintos procesos que a diario se llevan a cabo en la industria manufacturera como el maquinado, fresado, entre muchos otros, son implementados para la fabricación de un sinnúmero de piezas; las herramientas de corte son utilizadas para facilitar la remoción del material en exceso logrando las dimensiones, geometría final y el acabado superficial deseado [1]. J. Nieto et al. reportan dos casos de éxitos particulares aplicados a la industria Colombiana, donde fue posible el aumento de la vida útil de las herramientas utilizadas para dos procesos de manufactura específicos; en el primer caso la industria de inyección de plásticos, donde la implementación de moldes de inyección fabricados en materiales con una diferencia de durezas significativa conllevaban a fenómenos de desgaste severos sobre la pieza de menos dureza en menos de dos semanas de trabajo continuo, la implementación de un sistema de nitruración y posterior recubrimiento multicapa de TiN/ZrN permitió aumentar la vida útil de estas herramientas en más de 12 semanas de trabajo continuo, aumento realmente significativo, ya que esto conlleva a una disminución de costos por reemplazo de herramientas desgastadas y por la disminución de tiempos muertos para el reemplazo de las mismas. El mismo comportamiento lo obtuvieron con fresas de corte utilizadas en procesos de manufactura, aplicando recubrimientos de nitruro de boro cubico (c-BN) lograron obtener aumentos significativos de la vida útil hasta en un 500% [2].

Los altos esfuerzos mecánicos y las altas temperaturas entre las herramientas y las piezas de trabajo generan desgaste y disminuyen la vida útil de las herramientas [1], [3]. Para mejorar el rendimiento de estas piezas y herramientas se utilizan diferentes métodos térmicos y termoquímicos como el cromo electrolítico con el fin de proteger superficialmente al material, sin embargo, esta técnica por ejemplo demanda el uso de Cr^{6+} que es un catión altamente cancerígeno, afectando considerablemente la salud de las personas que están en manipulación constante en estos procesos [4]. Es así

como durante los últimos 50 años se ha incursionado en la implementación de recubrimientos duros aplicados mediante técnicas CVD (chemical vapor deposition) y PVD (physical vapor deposition). A continuación, se muestra un esquema de las diferentes técnicas utilizadas para la modificación superficial de los materiales mediante la implementación de recubrimientos delgados; es importante mencionar que el desarrollo, evolución y constante búsqueda de mejores recubrimientos ha estado ligado a la evolución de cada una de estas técnicas:



Las mejoras obtenidas con los primeros recubrimientos depositados por las técnicas PVD, en especial por “Magnetron Sputtering”, fueron significativas, por lo que la investigación y el desarrollo de la técnica se ha potencializado en los últimos años, logrando obtener un gran abanico de recubrimientos con propiedades tribológicas y mecánicas superiores, implementados en la protección de piezas contra el desgaste, corrosión, etc; llamados también recubrimientos de primera generación [5, 6], ejemplos de éstos son las monocapas de CrN, TiN, ZrN, TiCN [5–9].

El Constante crecimiento en las exigencias industriales trajo consigo la necesidad de investigar y desarrollar nuevos recubrimientos con prestaciones superiores a los convencionales. La incorporación de nuevos elementos como el Carbono, Boro, Vanadio, Silicio entre otros, a determinados porcentajes, ha sido una de las estrategias más estudiadas, ya que además de modificar la composición química de los recubrimientos binarios y ternarios, modifican la microestructura y por ende las prestaciones mecánicas, tribológicas, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica de los nuevos recubrimientos ternarios y cuaternarios. El aumento en las propiedades es atribuido principalmente a la formación de nanocristales duros embebidos en una matriz amorfa que hace parte de un sistema nanocompuesto [1–4]. Ejemplo de éstos son los recubrimientos TiAlN, TiBC, CrAlN, TiCN, TiBCN, TiAlSiN, entre muchos otros. Otra estrategia para el aumento de las prestaciones mecánicas y tribológicas ha sido la fabricación de recubrimientos multicapa debido a la posibilidad de modificar la microestructura y la combinación de las propiedades de cada una de las monocapas involucradas, logrando recubrimientos súper-duros, con buena tenacidad, excelente resistencia a la corrosión y al desgaste a temperaturas elevadas.

En el presente trabajo de investigación fueron desarrollados recubrimientos monocapa de CN_x, TiBC y TiBCN mediante pulverización catódica magnetrón, a los cuales se les estudió su composición química, microestructura, morfología, propiedades mecánicas y tribológicas. Se obtuvieron también recubrimientos multicapa (CrVN/TiN) por la misma técnica, estos recubrimientos se depositaron variando el

XVIII

periodo con el fin de estudiar su efecto en las propiedades microestructurales, químicas, morfológicas, mecánicas y tribológicas. Todos los recubrimientos fueron depositados sobre acero AISI H13 con el propósito de mejorar su desempeño mecánico y tribológico.

En el capítulo 1 de esta tesis, se realiza una descripción detallada del estado del arte y los fundamentos teóricos de los recubrimientos CN_x, TiN, CrVN, TiBC, TiBCN; se detalla el concepto de recubrimientos nanocompuestos y sus ventajas sobre los recubrimientos convencionales al igual que los recubrimientos multicapa. Adicionalmente, se explica detalladamente las técnicas de caracterización químicas, morfológicas, mecánicas y tribológicas utilizadas en esta investigación y de los principios operativos que fundamentan dichas técnicas.

Por su parte, en el capítulo 2, se describen todos los procedimientos y caracterizaciones realizadas a lo largo de esta investigación sobre los recubrimientos estudiados, así como los equipamientos utilizados para la preparación de los sustratos AISI H13. Además, se detalla toda la información concerniente al depósito de los recubrimientos monocapa y multicapa, las características principales del equipo de pulverización catódica magnetrón y los materiales utilizados, los parámetros utilizados para el depósito de cada recubrimiento en particular. Por último, se realiza una descripción detallada del procedimiento utilizado para cada una de las caracterizaciones microestructurales, químicas, mecánicas y tribológicas realizadas sobre los recubrimientos obtenidos.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas a los recubrimientos monocapa CN_x, TiBC, TiBCN, obtenidos mediante pulverización catódica magnetrón; se presenta una discusión detallada concerniente a las propiedades estudiadas en busca de correlacionar las propiedades microestructurales y químicas con las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos.

En el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas a los recubrimientos multicapa CrVN/TiN y sus monocapas TiN y CrVN constituyentes, obtenidos mediante pulverización catódica magnetrón; se presenta una discusión detallada concerniente a las propiedades estudiadas en busca de correlacionar las propiedades microestructurales con las propiedades mecánicas y tribológicas en función del periodo de los recubrimientos.

Finalmente, en el capítulo 5, se muestran las conclusiones generales derivadas de los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones sobre cada uno de los recubrimientos obtenidos durante esta investigación, finalizando con recomendaciones y sugerencias para trabajos futuros a partir del desarrollo de esta investigación.

➤ Planteamiento problema y motivación de la investigación

Los procesos de maquinado, fresado, torneado, taladrado, entre muchos otros, son comúnmente utilizados en la industria manufacturera para la fabricación de un sin número de piezas; las herramientas de corte son utilizadas para facilitar la remoción del material en exceso logrando las dimensiones, geometría final y el acabado superficial deseado. Los altos esfuerzos mecánicos y las altas temperaturas entre las herramientas y las piezas de trabajo generan desgaste y acortan la vida útil de las herramientas; es así como la investigación y el desarrollo de las técnicas de depósito de materiales protectores logra en los años 70 el primer depósito de TiC sobre una herramienta logrando un enorme impacto en la industria del mecanizado. Las mejoras obtenidas por los recubrimientos fueron importantes, la protección contra el desgaste y la disminución de la fricción entre los componentes fue evidente, sin embargo, el constante desarrollo de nuevos materiales ha obligado al desarrollo de generaciones de nuevos recubrimientos con mejores propiedades tribológicas y mecánicas, ejemplos de éstos son las monocapas de CrN, TiN, ZrN, TiCN.

Sin embargo, el imparable crecimiento de las exigencias de los nuevos industriales fomenta la investigación de nuevos recubrimientos con propiedades superiores a los convencionales. Estas investigaciones se enfocan principalmente a la obtención de recubrimientos nanoestructurados con excepcionales propiedades mecánicas y tribológicas incluso a elevadas temperaturas de operación. Los recubrimientos nanoestructurados, en especial los nitruros y carbonitruros de metales de transición, han dilucidado virtuosas propiedades de alta dureza, alto punto de fusión y alta estabilidad química despertando el interés de distintos sectores industriales por la superioridad, en cuanto a propiedades tribológicas y mecánicas, sobre los recubrimientos convencionales de una fase; ejemplo de éstos son los recubrimientos nanocompuestos TiCN, TiBCN, TiAlN, TiAlSiN, con los que se han logrado valores de dureza entre 20 y 50 GPa, además de excelentes propiedades auto-lubricantes con bajos coeficientes de fricción y tasas de desgaste mucho menores a los convencionales.

Actualmente, en Colombia los componentes sometidos a fricción, desgaste y alta temperatura de forma simultánea presentan sólo tratamientos térmicos, termoquímicos (Nitruración por sales, Carbonitruración, etc) o recubrimientos que se obtienen mediante procesos poco amigables con el ambiente (cromo electrolítico), la aplicación de recubrimientos depositados por técnicas PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*) ha sido muy poca y el progreso en los últimos años no ha sido lo esperado.

Como se mencionó anteriormente, J. Nieto et al. reportan dos casos de éxitos particulares aplicados a la industria Colombiana, donde fue posible el aumento de la vida útil de las herramientas utilizadas para dos procesos de manufactura específicos; en el primer caso la industria de inyección de plásticos, donde la implementación de moldes de inyección fabricados en materiales con una diferencia de durezas significativa conllevaban a fenómenos de desgaste severos sobre la pieza de menos dureza en menos de dos semanas de trabajo continuo, la implementación de un sistema

de nitruración y posterior recubrimiento multicapa de TiN/ZrN permitió aumentar la vida útil de estas herramientas en más de 12 semanas de trabajo continuo, aumento realmente significativo, ya que esto conlleva a una disminución de costos por reemplazo de herramientas desgastadas y por la disminución de tiempos muertos para el reemplazo de las mismas. El mismo comportamiento lo obtuvieron con fresas de corte utilizadas en procesos de manufactura, aplicando recubrimientos de nitruro de boro cubico (c-BN) lograron obtener aumentos significativos de la vida útil hasta en un 500%.

La pretensión de la presente investigación se fundamentó en el desarrollo de recubrimientos protectores mediante pulverización catódica magnetron, a escala semi-industrial, en la cámara de pulverización diseñada y construida en Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquia, como técnica amigable con el medio ambiente, con excelentes prestaciones mecánicas y tribológicas que puedan ser aplicados en los distintos procesos de manufactura utilizados en la industria nacional; estudiando y determinando las condiciones y parámetros adecuados para el depósito de estos recubrimientos protectores (CN_x, TiBC, TiBCN) y estudiando el efecto del periodo sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos multicapa (CrVN/TiN).

➤ Objetivo principal

Desarrollar recubrimientos monocapa (CN_x, TiBC, TiBCN) y multicapa (CrVN/TiN) protectores mediante pulverización catódica magnetron aplicados sobre acero AISI H13 para el mejoramiento de sus prestaciones mecánicas y tribológicas.

➤ Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de la relación C/N en las propiedades microestructurales de los recubrimientos monocapa CN_x.

- Estudiar la influencia del porcentaje atómico de Carbono y Nitrógeno en las propiedades microestructurales de recubrimientos monocapa de TiBC y TiBCN, respectivamente.
- Determinar las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos monocapa y multicapa mediante nanoindentación y pin-on-disk.
- Correlacionar las propiedades microestructurales con las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos CN_x, TiBC y TiBCN obtenidos mediante pulverización catódica magnetrón.
- Evaluar el efecto del periodo en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN.

1 Marco teórico y estado del arte

En este capítulo se realiza una descripción detallada del estado del arte y los fundamentos teóricos de los recubrimientos CNx, TiBC, TiBCN, TiN, y CrVN; se detalla el concepto de recubrimientos nanocompuestos y sus ventajas sobre los recubrimientos convencionales al igual que los recubrimientos multicapa. Adicionalmente, se explica detalladamente las técnicas de caracterización químicas, morfológicas, mecánicas y tribológicas utilizadas en esta investigación y de los principios operativos que fundamentan dichas técnicas.

1.1 Acero AISI H13

El acero AISI H13 es un acero especial compuesto principalmente (% en peso promedio) por 0.40 C, 1.00 Si, 5.20 Cr, 1.30 Mo y 0.95 V. Las altas temperaturas de revenido del acero AISI H13 (superiores a 540 °C) permiten mantener la dureza y su temple en aplicaciones donde las temperaturas no superen los 540 °C en tiempos prolongados. Tiene un módulo de elasticidad de 207 GPa, una densidad de 7750 kg/m³, su conductividad térmica es de 27.7 W/m-°K a 315°C y coeficiente de dilatación térmica de 12.6x10⁻⁶ mm/mm/°C a 540 °C¹.

La excelente tenacidad, resistencia a la fractura, buena resistencia al temple, endurecimiento con cambios dimensionales mínimos, entre otras características únicas, han convertido al acero AISI H13 en uno de los candidatos más importantes para la fabricación de herramientas de corte y maquinado utilizadas en la industria manufacturera. Sin embargo, cuando este acero es sometido a cargas elevadas, temperaturas superiores a los 590 °C durante tiempos prolongados y ambientes corrosivos, sus excelentes propiedades se ven fuertemente afectadas, acelerando los procesos de desgaste, lo que conlleva a la disminución de la vida útil del mismo [1-1].

1.2 Fenómenos y factores asociados a los procesos de manufactura

Los esfuerzos involucrados en los procesos de maquinado y conformado son lo suficientemente elevados como para superar, en muchas ocasiones, los esfuerzos de fluencia o rotura de las herramientas, induciendo deformaciones plásticas locales que conllevan a la disminución de su vida útil; de igual forma, la fricción conlleva a aumentos de temperatura superiores a los 700 °C que afectan significativamente el rendimiento del acero. La figura 1-1 muestra una simulación de la distribución de la

¹ <http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf>

temperatura y esfuerzos en un proceso de corte, se observa claramente que en la interfase entre la viruta y la herramienta de corte se puede superar los 700 °C [2,3].

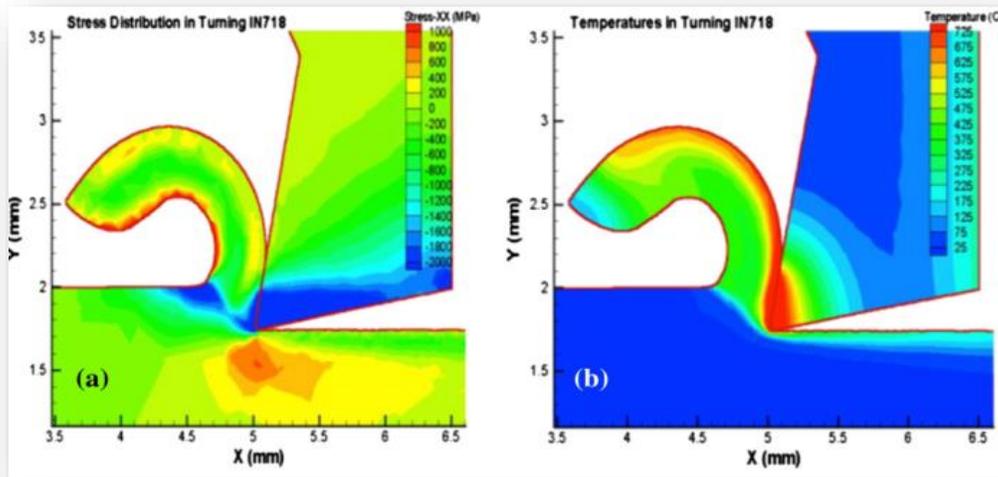


Figura 1-1. Simulación de esfuerzos y temperatura, entre la herramienta y la pieza, asociada a los procesos de maquinado [4].

El costo de las herramientas, el cual es significativamente bajo en comparación con otros costos involucrados en los procesos industriales, llevaría a pensar que éste es el último factor a tener en cuenta por las empresas a la hora de aumentar la eficiencia de los procesos; sin embargo, a la vida útil de las herramientas, están asociados otros factores de mayor importancia como las paradas por mantenimiento, personal, entre otros, los que sumados al costo de las herramientas puede convertirse en, tal vez el factor más importante en la relación costo/beneficio de cualquier proceso productivo. Esta consideración ha sido bien entendida por la mayoría de las empresas que han encontrado en la modificación superficial de las herramientas, el mejor aliado a la hora de aumentar la vida útil de las herramientas, lo que conlleva a la disminución en los tiempos de mantenimiento; sumado a esto la modificación superficial permite el aumento en la velocidad de producción y la disminución en la necesidad de lubricantes

líquidos, aspectos igual de importantes que convierten los procesos mucho más eficientes y ambientalmente amigables.

1.3 Principales estrategias para la protección superficial

La nitruración, carbonitruración y el cromado electrolítico han sido, durante las últimas décadas, las alternativas más importantes y más utilizadas para la modificación superficial. Estas técnicas involucran transformaciones de fases de materiales a elevadas temperaturas, tiempos prolongados y en ocasiones, reacciones con sustancias químicas que por lo general son corrosivas o de gran afectación para la salud humana y/o el medio ambiente, entre muchos otros aspectos negativos. Por ejemplo, el cromado electrolítico es un proceso que involucra soluciones de Cromo hexavalente (Cr^{6+}) las cuales generan problemas de contaminación hídrica y atmosférica, sin contar los efectos cancerígenos² causados a las personas que están en contacto constante con éste; sin embargo, por ser un proceso de bajo costo, alta eficiencia y posibilidad de producción en masa ha sido uno de los procesos de mayor aceptación y de mayor aplicación a las piezas sometidas a desgaste [5].

En las últimas décadas, a nivel mundial se viene trabajando en alternativas más amigables para la obtención de estos recubrimientos duros, incluso con propiedades mecánicas y tribológicas superiores a los obtenidos por las técnicas convencionales (tratamientos térmicos, procesos electroquímicos, etc.) [6–8]. Los procesos PVD (deposición física en fase vapor) y CVD (deposición química en fase vapor) han sido las técnicas con mayor investigación y desarrollo, siendo los recubrimientos PVD (destacándose el Arco Catódico y la Pulverización Catódica Magnetrón) los más atractivos, producto de la superioridad en las prestaciones mecánicas y tribológicas que éstos han mostrado, adicionalmente por la posibilidad de poder realizar los

² <https://wzw.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/chromium>

procesos de depósito a temperaturas relativamente bajas (≤ 400 °C) en comparación con los recubrimientos CVD (~ 1000 °C) [9,10]; lo que abrió la posibilidad de realizar recubrimientos sobre aceros con temperatura de austenización por debajo de los 500 °C sin modificaciones microestructurales, algo que es simplemente imposible mediante CVD, ya que las temperaturas superiores a los 1000 °C sólo eran posibles sobre insertos de WC.

1.4 Pulverización catódica

La pulverización catódica se remonta a mediados del siglo XIX (1852) cuando Sir William Robert Grove introdujo por primera vez el término de pulverización catódica (en inglés: Sputtering), este científico y juez galés observó que se depositaba una película sobre una superficie de plata cuando ésta actuaba como ánodo en un circuito en una cámara a una presión de 0.5 Torr, sin embargo, Grove no se enfocó en el estudio de dicha película ya que su interés principal era el efecto de los voltajes aplicados en la descarga. Posteriormente Faraday en el 1854 y Plücker en el 1858 observaron y reportaron el mismo fenómeno, este último logró crear una película de Platino sobre el interior del tubo de descarga creando un espejo metálico y es así como nace el estudio de la pulverización catódica [11,12].

El impacto de un ion o un átomo sobre una superficie origina una expulsión de átomos provenientes de la superficie impactada, producto de la colisión y la transferencia de momento entre los iones y átomos en movimiento y la superficie impactada; este proceso físico es conocido como pulverización catódica (Sputtering)³. Dentro del plasma formado los átomos de argón son impactados por electrones libres, generando iones de argón cargados positivamente y electrones secundarios, los cuales a su vez generan más iones de argón, dando inicio a una reacción en cadena. Los iones de

³ <http://www.gencoa.com/technology/>

argón formados, son acelerados continuamente hacia la superficie del blanco el cual se encuentra cargado negativamente producto del voltaje aplicado. Los iones de argón acelerados y con una gran energía cinética, bombardean continuamente la superficie del blanco, transfiriendo toda su energía hacia este último, como producto de esa transferencia, átomos del material del blanco son expulsados; este material viaja a través de la cámara en todas las direcciones, condensándose sobre la superficie del sustrato formando una película delgada.

La necesidad de aplicar elevados voltajes para mantener el plasma encendido, fue durante muchos años la mayor limitación de la implementación de la pulverización catódica como técnica realmente eficiente en aplicaciones industriales. La incorporación de filamentos incandescentes como fuentes de electrones que ayudasen a la ionización fue una de las estrategias utilizadas para la solución de ese problema, sin embargo, los rayos X asociados a la incandescencia del filamento afectaban notablemente la microestructura y propiedades, tanto de recubrimientos como de sustratos; esta y otras estrategias no pasaron de ser ensayos de laboratorio, aspecto que restringió notablemente el desarrollo de la técnica.

No fue hasta la implementación de un campo magnético que ayudase a modificar la trayectoria de las partículas del plasma, cuando se consiguió aumentar considerablemente la corriente de la descarga y con ello las tasas de depósito. La implementación de este campo magnético fue bautizada como “Magnetron Sputtering”.

1.4.1 Pulverización catódica magnetrón balanceado

Es sabido que las partículas cargadas eléctricamente, al atravesar un campo magnético, sufren un cambio en su trayectoria principalmente alrededor de las líneas de campo; la magnitud del campo magnético permite que sólo los electrones se vean

afectados en mayor proporción; por tanto, el aumento en la longitud de la trayectoria de estos electrones permite aumentar la probabilidad de colisión con los iones cargados positivamente. Resultado de este choque es el aumento en la ionización y mayor corriente de descarga del plasma; convirtiendo la pulverización catódica magnetrón como una técnica industrialmente rentable, obteniendo espesores de varias micras en tiempos considerables (par de horas). En la figura 1-2a se muestra la configuración de pulverización catódica magnetrón balanceado.

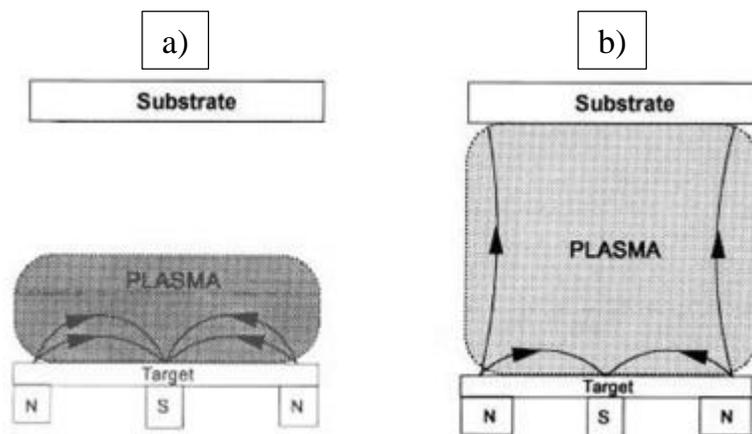


Figura 1-2. Esquema de las configuraciones a) pulverización catódica magnetrón balanceado y b) pulverización catódica magnetrón desbalanceado [13].

En la configuración magnetrón balanceado, la magnitud magnética de los imanes externos y central es exactamente igual (balanceados), esto permite que las líneas de campo magnético sean paralelas a la superficie del material de aporte (blanco o cátodo). El hecho que las líneas de campo magnético sean paralelas permite que los electrones secundarios describan trayectorias helicoidales alrededor de las mismas, lo que concentra y aumenta la densidad del plasma en la superficie del blanco.

1.4.2 Pulverización catódica magnetron desbalanceado

El principio para la configuración desbalanceada es exactamente igual, se utilizan los campos magnéticos para modificar la trayectoria de los electrones secundarios principalmente, aumentar su trayectoria y a su vez las probabilidades de chocar con los iones cargados positivamente. Como se mencionó en la configuración balanceada al ser las líneas de campo paralelos a la superficie del blanco, el confinamiento del plasma se lleva a cabo en esta región; la energía asociada a los átomos arrancados en esta configuración (si bien es elevada, decenas de eV) en muchos casos no es suficiente para la formación de películas densas y altamente confinadas que aumenten principalmente las propiedades mecánicas. Sin embargo, no sólo la energía asociada es importante, también lo es la intensidad o densidad de los iones generados.

Estos parámetros se encuentran relacionados mediante la corriente de los iones bombardeantes (de los cuales ya se dijo que aumenta al utilizar campos magnéticos) y la cantidad de átomos depositados por unidad de tiempo, de la cual se busca que sea lo más aproximado a 1. Lo que esto significa es que los iones cuenten con una alta energía asociada y, además, que las colisiones entre los iones y electrones sea lo suficiente eficiente como para neutralizar los iones en mención y se dé la formación de átomos formadores de película.

La implementación de un campo magnético desbalanceado (generalmente la magnitud magnética de los polos externos es mayor a los internos) permite la generación de líneas de campo magnético hacia el exterior como se observa en la figura 1-2b. Estas líneas permiten que cierta parte de los electrones se vean forzados a seguir esa línea de campo magnético como ocurre con las líneas de campo paralelas en la configuración balanceada, al igual que los electrones el plasma también se extiende a lo largo de esa región, aunque no con la misma intensidad, lo suficiente como para aumentar el bombardeo adicional de los iones sobre los sustratos [14,15].

1.5 Recubrimientos duros

Por recubrimiento se entiende un material depositado sobre otro con el objetivo de mejorar una o varias propiedades (mecánicas, tribológicas, corrosivas, ópticas, eléctricas, magnéticas, etc). El creciente desarrollo de las técnicas de fabricación de recubrimientos de capa delgada, como la pulverización catódica, ha permitido aumentar las prestaciones de diferentes materiales, sin modificar sustancialmente sus dimensiones [16]. Las mejoras obtenidas con los primeros recubrimientos depositados por estas técnicas fueron significativas, por lo que la investigación y el desarrollo de la técnica se ha potencializado en los últimos años, logrando obtener un gran abanico de recubrimientos con propiedades tribológicas y mecánicas superiores, implementados en la protección de piezas contra el desgaste, la corrosión, etc; ejemplos de éstos son las monocapas de CrN, TiN, ZrN, TiCN; llamados también recubrimientos de primera generación [17-21].

A nivel macroscópico las propiedades de la mayoría de los materiales se comportan igual sin importar la dirección en la cual ocurre el fenómeno o la cantidad de volumen asociado; sin embargo, esto deja de ser cierto cuando una o dos de las dimensiones se vuelve lo suficientemente pequeña como para modificar la relación superficie/volumen del material. Este comportamiento es intrínseco de cada material, por tanto, el espesor para que un material sea considerado como “capa delgada” es aquel, a partir del cual, las propiedades del material están regidas por los fenómenos superficiales en vez de los del material en volumen. Considerando esto, el espesor dependerá en gran medida tanto del material como de la propiedad en cuestión; en muchos casos este límite será de decenas o pocas centenas de nanómetros (como el caso de las películas utilizadas en aplicaciones ópticas y magnéticas) o bien ser de pocas micras, como las películas aplicadas para el mejoramiento de las propiedades mecánicas. Con base en esto, a lo largo de esta tesis se utilizarán los términos de película delgada y recubrimiento indistintamente para referirnos a los recubrimientos obtenidos.

1.5.1 Recubrimientos nanocompuestos

Los recubrimientos nanocompuestos son aquellos formados por dos o más fases, en las cuales de ellas (generalmente amorfa) actúan como una matriz donde se embebe la(s) otra(s) fase(s) nanocristalinas; este tipo de nanoestructuras, en especial los carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición, han dilucidado virtuosas propiedades de alta dureza, alto punto de fusión y alta estabilidad química despertando el interés de distintos sectores industriales por la superioridad, en cuanto a propiedades tribológicas y mecánicas, sobre los recubrimientos convencionales de una fase [22–24]. La inclusión de los elementos de aleación para formar aleaciones o compuestos ternarios o cuaternarios, genera una distorsión de la red cristalina de la matriz, dichos defectos de red se convierten entonces en un obstáculo para el desplazamiento de las dislocaciones, lo que conlleva a un incremento de la dureza y resistencia mecánica del sistema de recubrimiento, este fenómeno es conocido como endurecimiento por deformación de la red cristalina.

Otro fenómeno responsable del endurecimiento de sistemas ternarios y cuaternarios nanoestructurados, es llamado endurecimiento por precipitación de segundas fases, se presenta cuando la concentración de elementos de inclusión superan el límite de solubilidad de la matriz, formándose sistemas súper-saturados o soluciones sólidas meta-estables que presentan, generalmente, al menos dos fases inmiscibles; las fases se conforman de una, dos o más fases nanocristalinas que tienen como característica principal su elevada dureza, estas fases se encuentran embebidas en una fase amorfa que las rodea, esta fase amorfa normalmente la constituyen nitruros, carburos, boruros y siliciuros [25].

Por su parte, el desarrollo de recubrimientos multicapa ha sido otra estrategia investigada y desarrollada en los últimos años con el fin de desarrollar nuevos materiales con prestaciones sobresalientes; recubrimientos como TiN/AlN, TiN/NbN, TiAlN/WN son algunos de los sistemas obtenidos utilizando la pulverización catódica [26,27]. Las propiedades mecánicas y tribológicas de este tipo de recubrimientos están

directamente relacionadas con el espesor del periodo del recubrimiento, generalmente los recubrimientos con periodos por debajo de 10 nm exhiben propiedades realmente superiores a los recubrimientos monocapa [28], debido principalmente a la disminución de las tensiones residuales y a la desviación de la propagación de grietas en los recubrimientos multicapa [29]. La Figura 1-3 muestra esquemáticamente un recubrimiento multicapa donde se han identificado las monocapas constituyentes y enumerado los tres principales mecanismos de mejora que ocurren cuando una multicapa es sometida a esfuerzos; el primero (1) corresponde a la desviación de nanogrietas una vez ha llegado a la interfase de las monocapas, el segundo (2) corresponde a la disipación de la energía asociada a dichas nanogrietas a medida que hace su recorrido por la capa más dúctil y por último (3) al aumento en el radio de la punta de la nanogrieta lo que se traduce en una disminución del esfuerzo sobre la capa próxima [30].

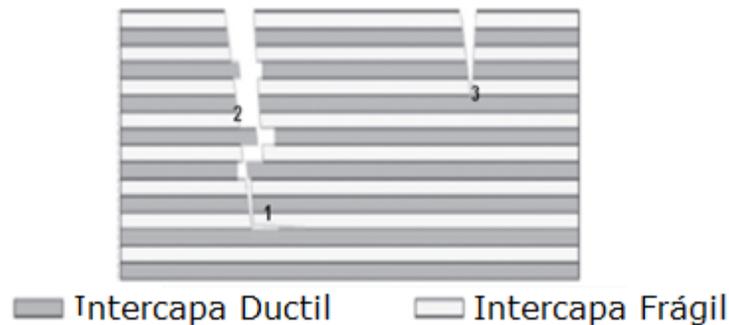


Figura 1-3. Esquema de la propagación de grietas en un recubrimiento multicapa

Adaptado de [30].

Otro fenómeno muy importante que se presenta en las multicapas es la disminución del tamaño de grano, la disminución del periodo de las multicapas disminuye el tamaño del grano del recubrimiento, dicho efecto ha sido descrito previamente, es por esto que la mayoría de las investigaciones actuales tienen como objetivo la formación de multicapas nanométricas, ya que al reducirlo a escala nanométrica es posible

obtener recubrimientos con tamaños de grano significativamente bajos y propiedades mecánicas y tribológicas inigualables. Precisamente Zhou et al. atribuye el aumento de la dureza y tenacidad en efectos de Keohler Hall-Petch [6,31] (ecuación 1.1) que atribuye el aumento de la dureza al refinamiento de los granos y por ende al aumento de la densidad volumétrica que a su vez aumenta la restricción al movimiento de las dislocaciones [32,33].

$$H = H_0 + kd^{(-1/2)} \quad (\text{ecuación 1.1})$$

Donde H es la dureza del recubrimiento después del afinamiento del grano, H_0 es la dureza inicial del recubrimiento, k es una constante propia del material y d es el tamaño de grano.

1.5.2 Recubrimientos monocapa CNx

Los recubrimientos CNx a pensar de no ser recubrimientos con elevada dureza, como sí lo son el TiBC y TiBCN, éstos tienen sus características particulares que los hacen recubrimientos de interés, ejemplo de éstas son las propiedades auto-lubricantes y altos porcentajes de recuperación (tenacidad); se han encontrado reportes de este tipo de recubrimientos con coeficientes de fricción y tasas de desgastes significativamente bajos, lo que los hace muy atractivos en aplicaciones protectoras, de igual forma se han encontrado reportes de estos recubrimientos con porcentajes de recuperación hasta del 90% [34,35], características atractivas en un recubrimiento protector contra el desgaste. Estas propiedades están asociadas al óptimo balance de la fracción entre los enlaces sp^3 y sp^2 , la cual a su vez depende en gran medida del contenido de nitrógeno incorporado en los recubrimientos de CNx [36–38], con base en esto es posible obtener estructuras tipo Fullerenos, tipo Turboestáticas, tipo carbono amorfo o carbono tipo grafito [35] (figura 1-4). La fracción sp^2 - sp^3 gobierna las propiedades de los recubrimientos ricos en carbono, cuando los porcentajes de enlaces sp^3 superan el

50%, se obtienen recubrimientos ta-C (carbono amorfo tetrahedral), sin embargo, para aplicaciones industriales, es mínimamente necesario entre el 60% y 70%, estos recubrimientos son también llamados DLC (Diamond-Like-Carbon) considerando que el diamante es 100% enlaces sp^3 . Generalmente con la pulverización catódica es complicado obtener ese grado de enlaces sp^3 por las energías asociadas; lo más utilizado es la implantación de iones como precursora para la formación de ese tipo de enlaces.

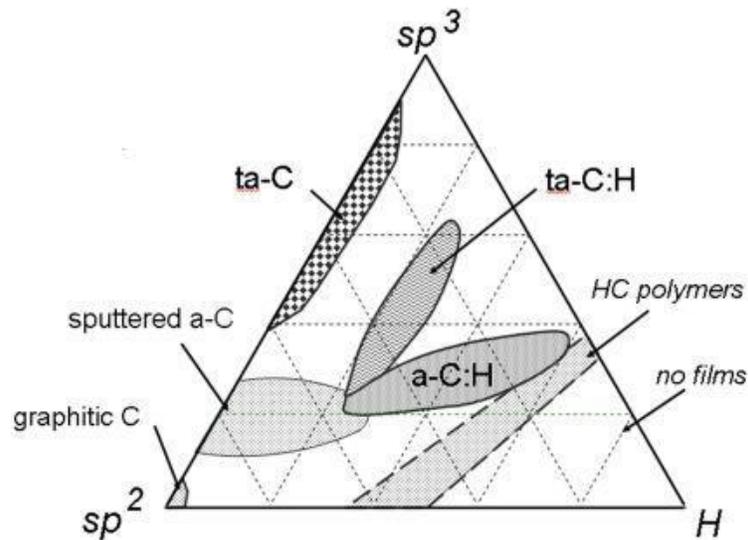


Figura 1-4. Diagrama de fase ternario para el carbono amorfo en función del tipo de enlaces [39].

1.5.3 Recubrimientos monocapa TiBC

El TiB_2 es un caso particular de recubrimientos binarios, este material cerámico muy conocido por su elevada dureza y resistencia térmica atribuidos a su estructura cristalina hexagonal con enlaces covalentes entre los átomos de Boro y Titanio [40,13]; sus particulares e interesantes características lo han convertido en un excelente candidato para aplicaciones protectoras contra el desgaste en herramientas. Diferentes reportes han obtenido con éxito recubrimientos de TiB_2 con durezas

superiores a los 30 GPa y excelentes propiedades tribológicas, sin embargo al realizar una búsqueda de las aplicaciones industriales de este recubrimiento, se ha identificado que es poco o nulo el uso de estos recubrimientos en la industria manufacturera pese a sus bondades, este fenómeno es atribuido principalmente a los altos esfuerzos residuales intrínsecos que estos recubrimientos presentan, siendo ésta una de las principales desventajas de los mismos. Autores como M.D. Abad [41] han mostrado una mejora en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos TiB_2 con la incorporación de Carbono, producto de la formación de un sistema nanocompuesto, constituido de dos o más fases inmiscibles, en este caso, nanocristales de TiB_2 y TiC embebidos en una matriz amorfa de carbono.

En la figura 1-5, dentro de la región delineada, es posible la formación simultánea de las fases TiB_2 , TiC , carbono amorfo, entre otras. Garantizar la formación de estas fases es primordial para la formación de estructuras nanocompuestas, donde las fases cristalinas TiB_2 , $TiBC$, TiC , se encuentren embebidas en una matriz amorfa generalmente de carbono amorfo. La formación de estas nanoestructuras se atribuye principalmente a formación de fases meta-estables fuera del equilibrio termodinámico.

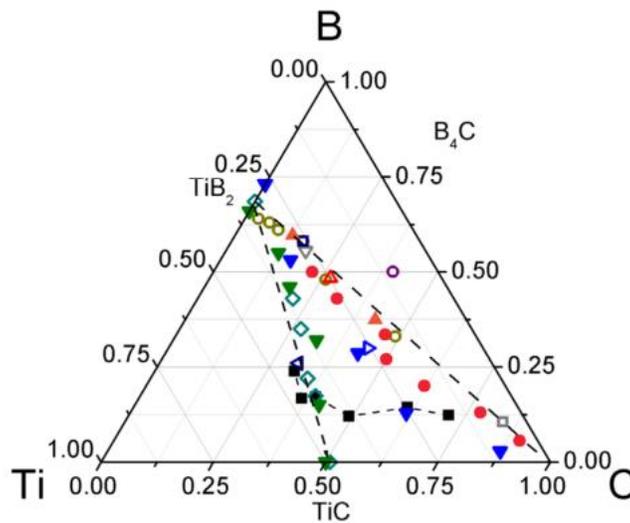


Figura 1-5. Diagrama de fases ternario en función de la composición elemental de recubrimientos $TiBC$ [41].

1.5.4 Recubrimientos monocapa TiBCN

Las investigaciones enfocadas en el desarrollo de recubrimientos cuaternarios han demostrado características mecánicas, tribológicas, anticorrosivas y térmicas superiores a los recubrimientos convencionales, atribuidas principalmente al endurecimiento por solución sólida y por precipitación de segundas fases [25,42, 43]. Los recubrimientos TiBCN se han venido estudiando en los últimos años por las propiedades antes mencionadas, Lin et al. ha depositado estos recubrimientos partiendo de blancos compuestos de TiBC en atmósfera de nitrógeno, con durezas superiores a los 40 GPa con porcentajes de nitrógeno del 8%. Los estudios han enfocado la investigación de estos recubrimientos utilizando generalmente blancos compuestos de TiB₂:TiBC, TiB₂:B₄C, TiBC, todos en una atmósfera de argón y nitrógeno [25,28]; también se han reportado recubrimientos a partir de blancos de TiB₂ y Ti en atmósfera de argón, nitrógeno y acetileno [43].

1.5.5 Recubrimientos monocapa TiN

Los recubrimientos de Nitruro de Titanio han sido por años los recubrimientos insignia para diversas aplicaciones, tribológicas, biomédicas, anticorrosivas, entre muchas otras. Las primeras publicaciones para mejorar el desempeño de diversas herramientas de corte utilizando las técnicas PVD fueron recubrimientos de TiN alrededor de los años 80 [44]. Las principales ventajas de los recubrimientos TiN eran su elevada dureza, superior a los 15 GPa, excelente adherencia sobre sustratos metálicos utilizados para la fabricación de herramientas de corte, H13 y M2, buena resistencia a la corrosión y en otras aplicaciones por su atractivo color dorado [45,46]. Las excelentes propiedades y el conocimiento que se tiene en nuestro grupo de investigación sobre la fabricación de este recubrimiento con propiedades mecánicas y tribológicas sobresalientes, fueron vitales para la selección de éste en la fabricación de las multicapas. En la figura 1-6 se muestra el diagrama de fases Titanio-Nitrógeno,

se aprecia las diferentes fases que pueden formarse en función de la incorporación de nitrógeno; en los porcentajes más bajos de nitrógeno, se aprecia la incorporación intersticial de los átomos de nitrógeno en la estructura cristalina del titanio, la formación de fases de interés, en lo que respecta a la formación de recubrimientos duros, se da en porcentajes superiores al 32%, donde se da la formación de fases cristalinas de Ti_2N y TiN , las cuales forman una estructura cristalina fcc, generalmente la formación de estas fases se da en porcentajes cercanos al 50% de nitrógeno, donde se fomenta el crecimiento cristalino en la dirección (111) donde se han dilucidado las mejores propiedades mecánicas y tribológicas de estos recubrimientos [47,48].

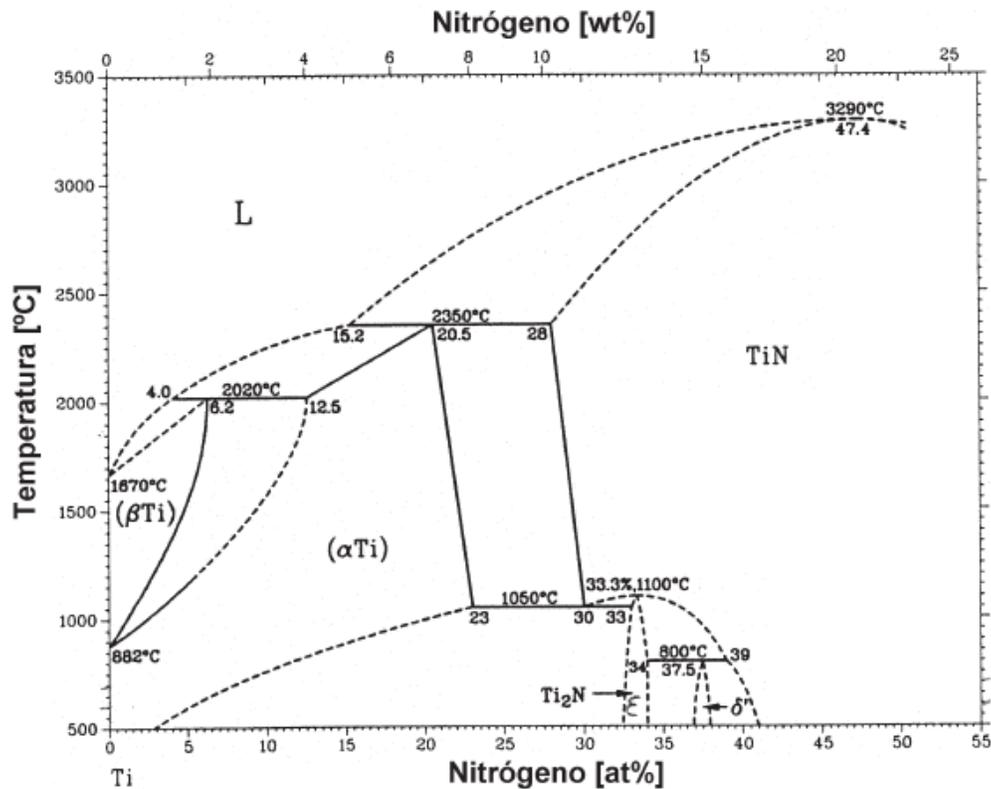


Figura 1-6. Diagrama de fases binario Titanio-Nitrógeno [49].

1.5.6 Recubrimientos monocapa CrVN

Los recubrimientos de CrN han sido otros de los más estudiados y utilizados en aplicaciones industriales, al igual que los recubrimientos TiN, los CrN exhiben una dureza elevada, alta resistencia a la corrosión, pero su principal desventaja son los altos coeficientes de fricción asociados a tasas de desgaste superiores a las mostradas por los recubrimientos de TiN. La incorporación de elementos como el Carbono, Silicio, Vanadio, entre otros, ha permitido obtener recubrimientos ternarios con prestaciones superiores a los recubrimientos binarios. Particularmente en el caso del Vanadio, las propiedades auto-lubricantes resultan ser de gran interés en estos recubrimientos [50,53]; autores como B. Deng et al. reportan una notoria disminución en el coeficiente de fricción de recubrimientos TiN implantados con vanadio de 0.6 a 0.25 respectivamente, de igual manera las tasas de desgaste en los recubrimientos TiN se ve disminuida en un orden de magnitud cuando son implantadas con densidades de 4×10^{17} iones/cm² [54]. Hasta la fecha no se ha encontrado evidencia de reportes en la literatura de recubrimientos multicapa CrVN/TiN, y mucho menos con periodos de modulación del orden nanométrico. Considerando que las monocapas constituyentes han mostrado ser buenos candidatos y que las multicapas exhiben propiedades superiores a sus constituyentes, este trabajo se enfocó en el desarrollo y estudio de recubrimientos nanométricos de CrVN/TiN combinando las ya conocidas propiedades del CrVN y TiN con el objetivo de obtener recubrimientos con propiedades mecánicas y tribológicas mejoradas que puedan ser potencialmente usadas para diferentes aplicaciones en la industria.

1.6 Caracterización de los recubrimientos

1.6.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman, cuyos principios teóricos datan de 1922, es una de las técnicas más versátiles para la identificación química y microestructural de casi cualquier material, con excepción de los materiales de carácter metálico por la baja profundidad de penetración del haz incidente [19]. La espectroscopia Raman, llamada así en honor al físico indio C.V. Raman, consiste en la dispersión inelástica de un fotón; cuando un haz de luz monocromático incide sobre un material gran parte de los fotones son dispersados elásticamente (*dispersión Rayleigh*), es decir, que la energía con la que inciden es igual a la energía con la que son dispersados (igual energía, igual frecuencia, igual longitud de onda), sin embargo, una pequeña parte de esos fotones son dispersados inelásticamente, experimentando pequeños cambios en la frecuencia, generalmente menores frecuencias, asociadas a cambios en los estados vibracionales, rotacionales y electrónicos de una molécula del material [55]. Este cambio en la frecuencia fue descubierto por Raman y encontró que la magnitud del cambio en la frecuencia es propia y característica de cada material, lo que hace posible la caracterización y diferenciación de cada uno de ellos. La espectroscopia Raman es una técnica que no necesita preparación de muestra especial, adicionalmente la incidencia de la luz no induce cambio alguno sobre el material por lo que es catalogada como una técnica no-destructiva [41]. La figura 1-7 muestra los posibles casos que se pueden presentar durante un ensayo de espectroscopia Raman. La dispersión Raman (*Rayleigh scattering*) ocurre cuando la diferencia entre las energías de los estados vibracionales es cero, es decir, cuando los fotones son dispersados con la misma energía con la que inciden (sin absorción ni pérdida de energía). La dispersión Raman Stokes (Stokes Raman Scattering) ocurre cuando la diferencia entre las energías de los estados vibracionales es positiva, es decir, cuando la energía con la que los fotones son dispersados es menor a la energía con la que inciden (absorción de energía por parte de la molécula). Por último, la dispersión Raman Anti-Stokes (Anti-stokes

Raman Scattering) se da cuando la diferencia entre las energías de los estados vibracionales es negativa, es decir, la energía con la que son dispersados los fotones es mayor a la energía asociada al haz incidente (pérdida de energía por parte de la molécula).

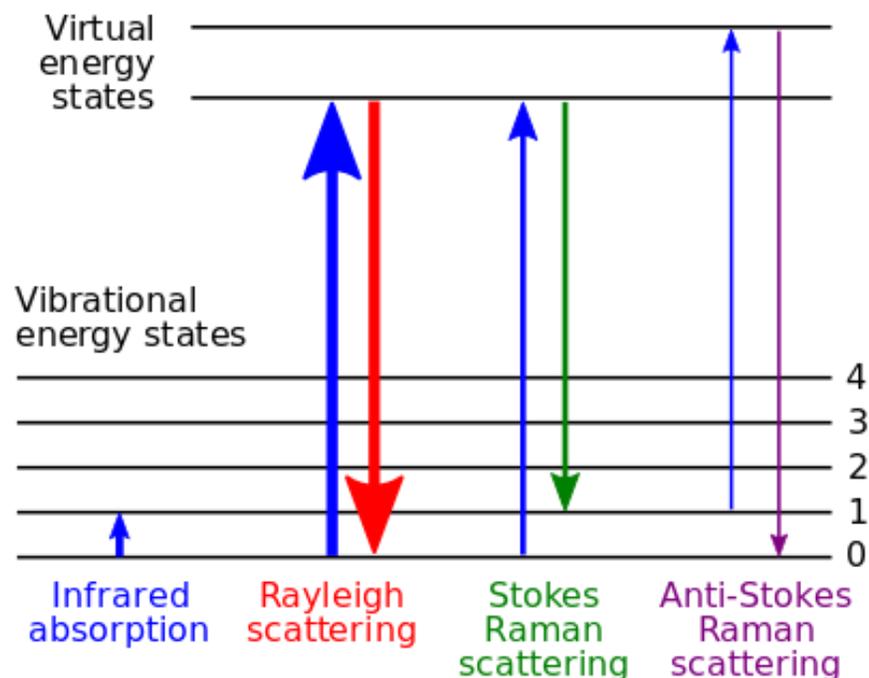


Figura 1-7. Diagrama energético de los diferentes estados de energía vibracionales y las transiciones entre los estados energéticos en equilibrio y excitados.

1.6.2 Difracción de Rayos X

Otra técnica de gran importancia y que aporta mucha información microestructural acerca de los recubrimientos estudiados es la Difracción de Rayos X (DRX). Para entender mejor cómo funciona la difracción de rayos X, es necesario entender el concepto de difracción. La difracción es el cambio en la dirección del frente de onda de una onda (véase la redundancia) cuando ésta se encuentra con un obstáculo o al atravesar una rendija, es importante anotar que la difracción ocurrirá cuando el

obstáculo o la rendija que generan la perturbación de la onda son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda.

Los materiales cristalinos, dependiendo de su naturaleza, se organizan siguiendo un conjunto de celdas unitarias llamadas redes de Bravais, las cuales tienen parámetros de red característicos y propios de cada una de las celdas. La magnitud de estos parámetros, como las distancias interplanares, principalmente, son de pocas unidades de Ångströms. Adicionalmente se sabe que la microestructura del material en volumen es una repetición infinita de esta red principal. Considerando esto, es posible decir que cada material cristalino tiene la capacidad de funcionar como una rejilla que puede difractar un haz incidente y que la difracción de cada material será única dependiendo de su ordenamiento. Ahora bien, se sabe que cada material cristalino funciona como una rejilla de difracción, pero para que efectivamente ocurra la difracción es necesario la implementación de un haz cuya longitud de onda sea similar a los espaciamientos interplanares de las celdas unitarias de los materiales. Es allí donde entran los rayos X, ya que las longitudes de onda de éstos se encuentran en el mismo orden de magnitud que las distancias interplanares (pocos Ångströms), particularmente la longitud de onda $K\alpha$ del Cu es de $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$.

La ley de difracción de Bragg indica que si existe un haz de rayos X que incide sobre un material cristalino, ocurrirá una difracción si y sólo si se cumple con la condición de Bragg (ecuación 1.2), en la figura 1-8 se observa claramente que la diferencia del camino recorrido entre 2 haces reflejados es $2d\sin\theta$, por tanto, para que exista siempre interferencia constructiva (difracción) es necesario que la distancia recorrida por el haz con longitud de onda $n\lambda$ sea $nd\sin\theta$ [56,57].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{con } n: 1,2,3, \dots \quad (\text{ecuación 1.2})$$

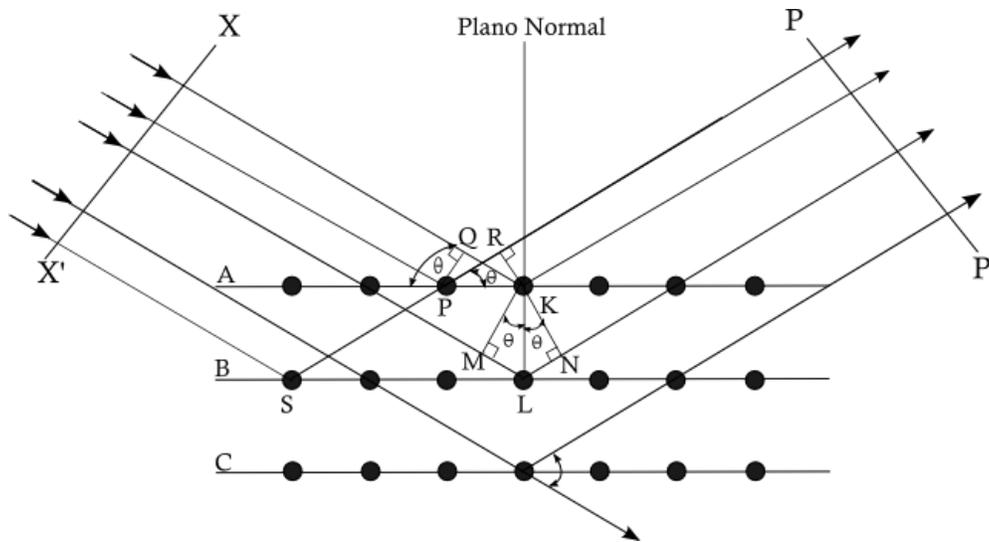


Figura 1-8. Representación esquemática de la ley de Bragg [12].

1.6.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM, *por sus siglas en inglés*) es una herramienta utilizada para estudio de distintas propiedades de los materiales a escala nanométrica y atómica. El AFM utiliza una sonda puntiaguda extremadamente fina para realizar un barrido a lo largo y ancho de la superficie, registrando diferentes fuerzas y generando una imagen 2D o 3D de la propiedad medida; ejemplo de las propiedades que pueden ser estudiadas mediante AFM son: topografía, fases, conductividad superficial, campos magnéticos, potencial de la superficie, entre otras⁴.

Las fuerzas atómicas involucradas son del orden de los nano-Newton, razón por la que se hace necesario el uso de instrumentos de alta sensibilidad y precisión, para el caso de las puntas, llamadas cantiléver son obtenidas mediante procesos de micro-fabricación como el micro-etching, hechas de materiales con dureza elevada como el

⁴ <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopio-de-fuerza-atmica-y-efecto-tunel-afm-stm.html>

Silicio, Nitruro de Silicio, Diamante, entre otros. Igual de precisos son los piezoeléctricos encargados de mover la pieza en los ejes (x,y).

El AFM tiene dos modos de operación principalmente, el modo contacto y el modo no contacto (figura 1-9). En el modo contacto, como su nombre lo indica, el cantiléver se encuentra en contacto con la superficie a estudiar realizando un barrido sobre el área de análisis, aplicando una fuerza constante y asegurando que la punta nunca pierde contacto. En este modo se fija una deflexión de la punta constante, en la medida que se realiza el barrido el escáner sube o baja en Z para mantener constante esa deflexión fijada. El movimiento vertical del piezoeléctrico es registrado y se utiliza para generar una imagen topográfica de la muestra⁵; mientras que en el modo no contacto, es la amplitud de trabajo la fijada aplicando una señal sinusoidal que hace oscilar la punta a su frecuencia de resonancia. Al realizar el barrido, el escáner sube y baja en el eje Z para mantener esa amplitud constante en todo momento. El movimiento vertical del piezoeléctrico es registrado y utilizado para generar la imagen topográfica.

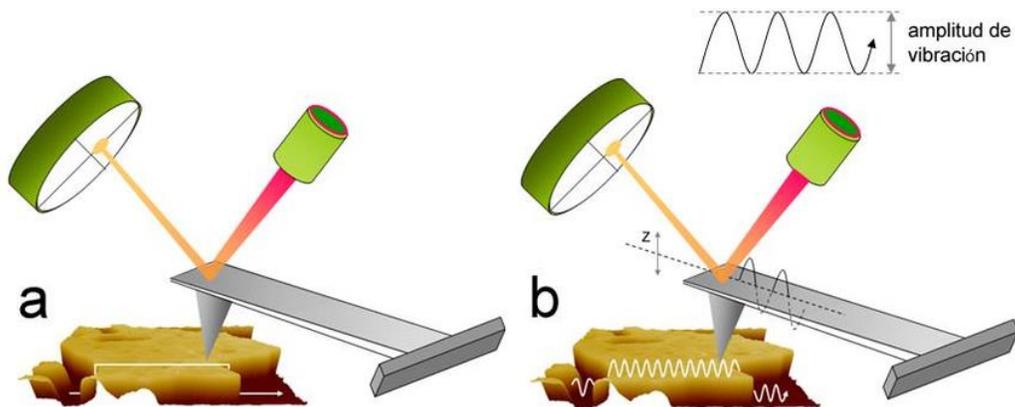


Figura 1-9. Esquema de los diferentes modos en los que pueden ser realizados los ensayos AFM, a) modo contacto y b) modo no contacto.

⁵ http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/microscopia-de-fuerza-atmica/ejercicios-y-proyectos/Practica_1_OCW.pdf

1.6.4 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de gran importancia que brinda gran cantidad de información acerca de la morfología de los materiales principalmente; la microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica, sin embargo, el haz de luz es sustituido por un haz de electrones, con esto es posible conseguir resoluciones de hasta 10 nm, muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra (figura 1-10), al chocar contra la superficie se generan diferentes tipos de electrones que son registrados por los detectores para realizar la reconstrucción de la superficie. Cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos:

- **Electrones secundarios:** Luego del bombardeo con el haz de electrones, la muestra generalmente emite electrones secundarios por efecto de dicha colisión, la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50 eV, por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.
- **Electrones retrodispersados:** Una vez que el haz de electrones ha interactuado con los átomos de la superficie de la muestra, algunos de estos electrones primarios, son reflejados o retrodispersados; la intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, este comportamiento permite obtener imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image).
- **Absorción de electrones:** La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce la diferencia de contraste en la imagen.
- **Emisión de rayos X:** Las transiciones entre los niveles de energía genera una emisión de rayos X; justamente cuando los electrones primarios interactúan con los electrones más internos de la muestra se genera una emisión de rayos X. La energía de esos rayos

X están relacionada con la composición elemental de la muestra, permitiendo así, realizar análisis químicos mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS).

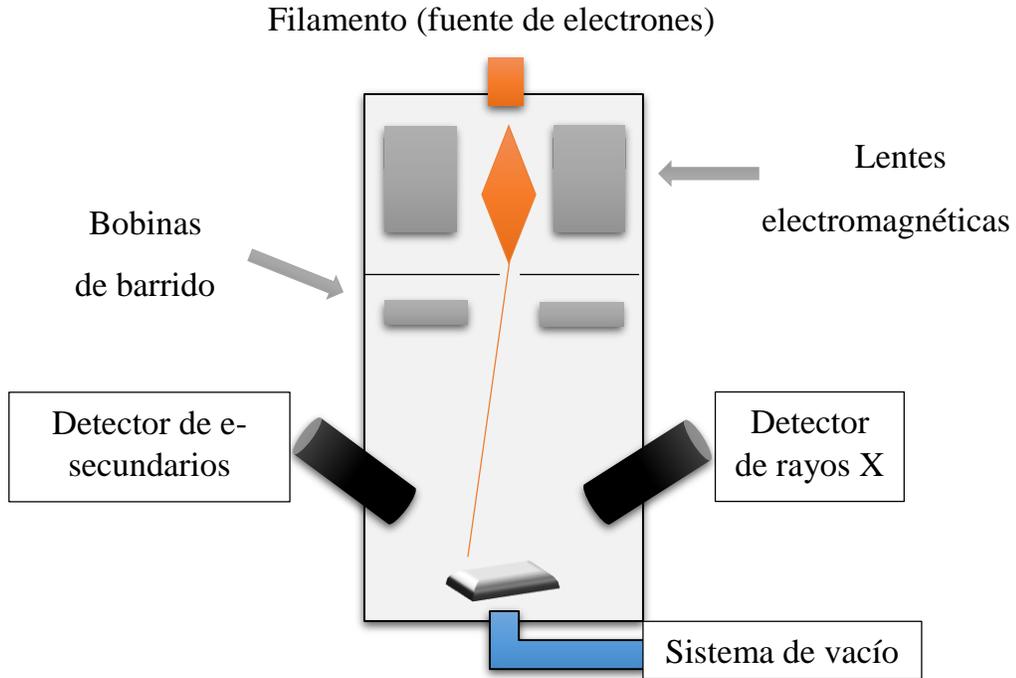


Figura 1-10. Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM).

1.6.5 Perfilometría

La Perfilometría es una técnica de análisis superficial utilizada generalmente para el análisis de películas delgadas, básicamente consiste en el desplazamiento de una punta con dimensiones micrométricas a lo largo de una superficie; a lo largo de ese barrido líneal, en la medida que la punta se va desplazando va sufriendo variaciones verticales como producto de la morfología superficial de la muestra, estas variaciones son registradas por los equipos de transformación digital, convirtiendo las señales eléctricas en registros topográficos (figura 1-11).

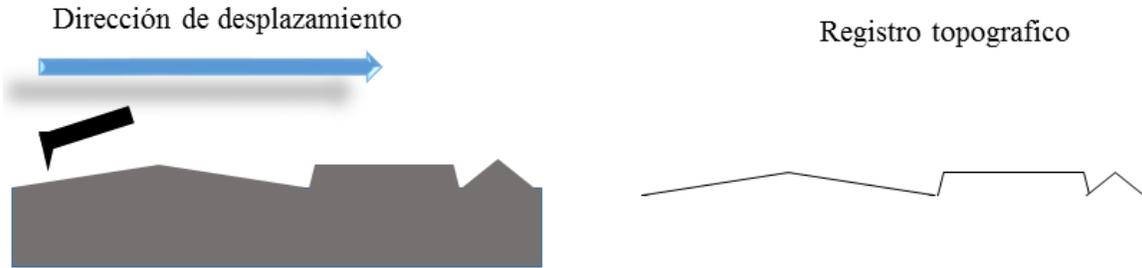


Figura 1-11. Esquema del funcionamiento de un perfilómetro y de los registros obtenidos.

1.6.5.1 Espesores

El espesor de los recubrimientos es una característica muy importante a conocer, la necesidad de conocer la tasa de depósito de los recubrimientos y el espesor para ayudar a determinar los parámetros de los ensayos tribológicos y determinar la dureza convierte esta medida en una muy importante. Si bien existen diferentes equipos que utilizan mecanismos piezoeléctricos para determinar el espesor “*in situ*” de los recubrimientos, este tipo de instrumentos son, generalmente costosos y muy sensibles; la perfilometría se convierte entonces en una alternativa simple, asequible y muy económica. Como ya se ha planteado, el perfilómetro se basa en las diferencias de altura de la superficie para recrear su topografía, por tanto, es necesario crear una marca en la superficie del sustrato antes de ser recubierto, es importante que la marca que se realice sea estable a la temperatura, presión y el bombardeo al cual estará sometida la muestra, pero además que sea lo suficientemente fácil de remover una vez haya sido depositado el recubrimiento, de tal manera que quede bien definido el escalón entre la superficie del sustrato sin recubrir y el recubrimiento depositado (figura 1-12).

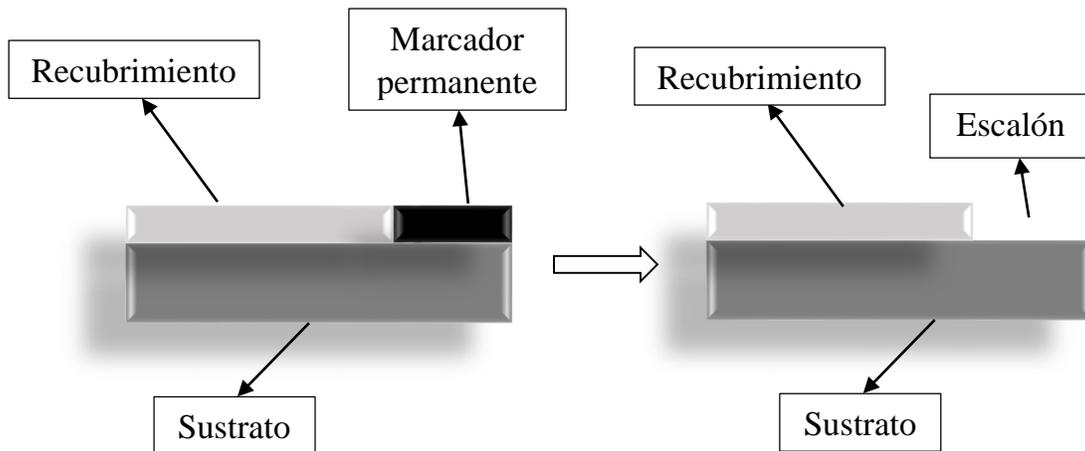


Figura 1-12. Esquema del procedimiento utilizado para determinar el espesor de los recubrimientos.

1.6.5.2 Esfuerzos residuales

A la hora de explicar la adherencia de los recubrimientos, el comportamiento tribológico y la dureza misma, los esfuerzos residuales resultan ser de gran utilidad. Las tensiones residuales se definen como aquellos esfuerzos a los cuales se encuentra sometido determinado material cuando ninguna fuerza o movimiento exterior actúa sobre él. En el caso de los recubrimientos las tensiones residuales pueden quedar inducidas dentro del recubrimiento, en el sustrato o en ambos; la figura 1-13 ilustra los dos tipos de esfuerzos a los que generalmente quedan sometidos los recubrimientos duros depositados mediante pulverización catódica.

El origen de las tensiones residuales en los recubrimientos de capa delgada son inherentes a las técnicas de depósito, estas tensiones pueden ser de tracción o de compresión y además pueden ser tensiones intrínsecas generadas por fenómenos de crecimiento durante el proceso o tensiones térmicas y mecánicas que se generan por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica y módulos de Young,

respectivamente, de los materiales involucrados, bien sea entre capa y capa, en el caso de los recubrimientos multicapa, o entre capa y sustrato en los recubrimientos monocapa [29].

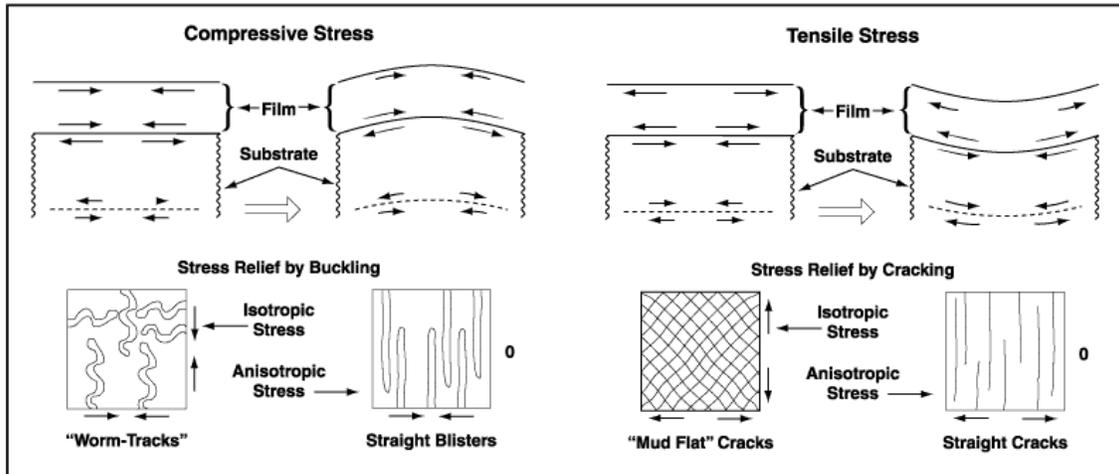


Figura 1-13. Ilustración de los tipos de esfuerzos y de las formas más comunes en que se revelan.

Existen diversos métodos para la medición de las tensiones residuales, siendo la Difracción de Rayos X y el método de la curvatura, los más utilizados para la evaluación de las tensiones en el ámbito de los recubrimientos duros. La medición de las tensiones mediante rayos X consiste básicamente en determinar la deformación que sufre la red cristalina (distancia interplanar) producto de las tensiones residuales, para ello se utilizan fases de las cuales se conozca su patrón de difracción en estado relajado. Se profundizará en la fundamentación teórica del método de la curvatura por ser éste un método práctico, procedimentalmente simple para determinar las tensiones y por ser el método utilizado para las medidas de las tensiones residuales en los recubrimientos estudiados en este trabajo de investigación.

En la figura 1-14 se ilustra como los esfuerzos pueden deformar el sustrato y tomar forma cóncava o convexa, dependiendo del esfuerzo involucrado; cuando el sustrato es lo suficientemente delgado la diferencia en los radios de curvatura entre el sustrato sin recubrir y el sustrato recubierto se hace lo suficientemente apreciable como para ser determinada mediante perfilometría. Generalmente son utilizadas obleas de Silicio las cuales tienen un espesor de 500 μm y sobre las cuales es posible apreciar una diferencia significativa entre los radios de curvatura una vez son recubiertas.

En 1909, G. Gerard Stoney propuso una ecuación que permitía calcular las tensiones de recubrimientos delgados, principalmente recubrimientos metálicos depositados por electrólisis [60]. A lo largo de los últimos años, se ha modificado dicha fórmula considerando otros aspectos como la geometría del sustrato la cual tiene influencia en las tensiones. Finalmente N. Schwarzer reescribe la siguiente fórmula para sustratos con geometría rectangular, pero que mundialmente se reconoce como la ecuación de Stoney:

$$\sigma = \frac{E_s \cdot h^2 b}{6 \cdot (1 - \nu) a^2 \cdot t} \quad (\text{ecuación 1.3})$$

Donde E_s es el Módulo de Young del sustrato (Silicio), h es el espesor del sustrato (rectángulo de Silicio), b es la deflexión del sustrato, ν es el coeficiente de Poisson del sustrato, a es la mitad de la distancia recorrida y t es el espesor del recubrimiento.

Es importante resaltar que este método es de gran aplicación en estudios donde se desea comparar el comportamiento de las tensiones residuales entre un conjunto de recubrimientos depositados en función de una u otra variable de estudio, por ejemplo, el comportamiento de las tensiones en función de la potencia utilizada en los blancos o en función del aumento del voltaje bias. Precisamente porque las tensiones son medidas sobre sustratos delgados de Silicio y no sobre la pieza real, por lo que los esfuerzos en ambas no tienen por qué ser iguales.

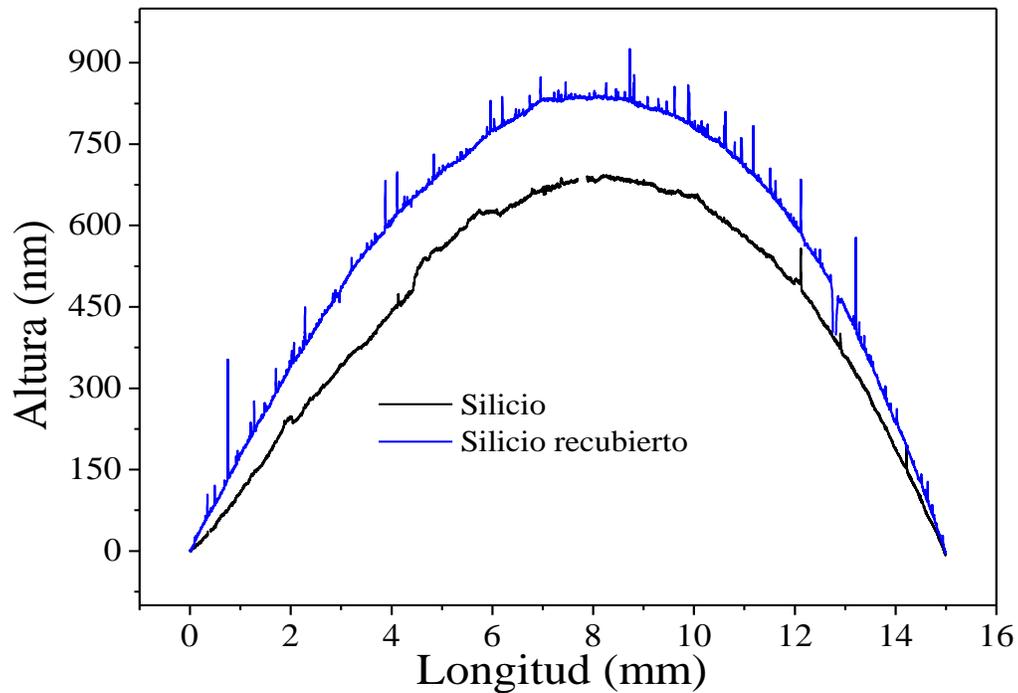


Figura 1-14. Ejemplo de curvaturas determinadas por perfilometría para sustratos de Silicio recubierto y sin recubrir.

1.6.6 Nanoindentación

La nanoindentación es una técnica de gran utilidad para determinar las propiedades mecánicas de un material a escala nanométrica y micrométrica, es posible determinar parámetros como la dureza, módulo de Young, constantes elásticas y plásticas, entre otros.

1.6.6.1 Dureza

La dureza se define como la resistencia de un material a la deformación permanente; los valores cuantitativos de dureza están asociados a una deformación producida por una indentación a una carga determinada, es por esto que los métodos convencionales

como las indentaciones Vickers, Knoop, Rockwell C, Brinell, entre otros, no son de utilidad para la determinación de la dureza de las películas delgadas obtenidas por pulverización catódica, donde los espesores son de pocas micras de espesor y el tamaño de las huellas producto de la indentación por estos métodos son del orden de cientos de micras, eso conlleva a valores no representativos de la dureza de la película [59].

Todos los materiales sufren un cambio en su forma al ser sometidos a una fuerza, esta deformación puede ser elástica, plástica y elastoplástica dependiendo de las propiedades del material y de la fuerza aplicada. Se presenta una deformación elástica cuando toda la deformación inducida por el indentador desaparece una vez que ha sido retirada la carga, la principal característica de este contacto es que la curva de carga es igual a la curva de descarga, la figura 1-15a muestra una curva de carga-descarga característica de deformación elástica.

La deformación plástica surge cuando la carga utilizada para inducir la deformación es lo suficientemente alta como para superar el límite elástico del material, es decir, la deformación aplicada resulta 100 % irreversible siendo la huella residual igual a la huella ejercida por el indentador. La figura 1-15b muestra una curva de carga-descarga característica de deformaciones plásticas.

Finalmente, la deformación elastoplástica, coexisten los dos fenómenos (elástico y plástico), parte de la deformación generada producto de la carga aplicada se disipa elásticamente mientras que parte del material queda deformado plásticamente producto de la misma; en la figura 1-15c se muestra una curva de carga descarga de materiales que sufren deformación elastoplástica.

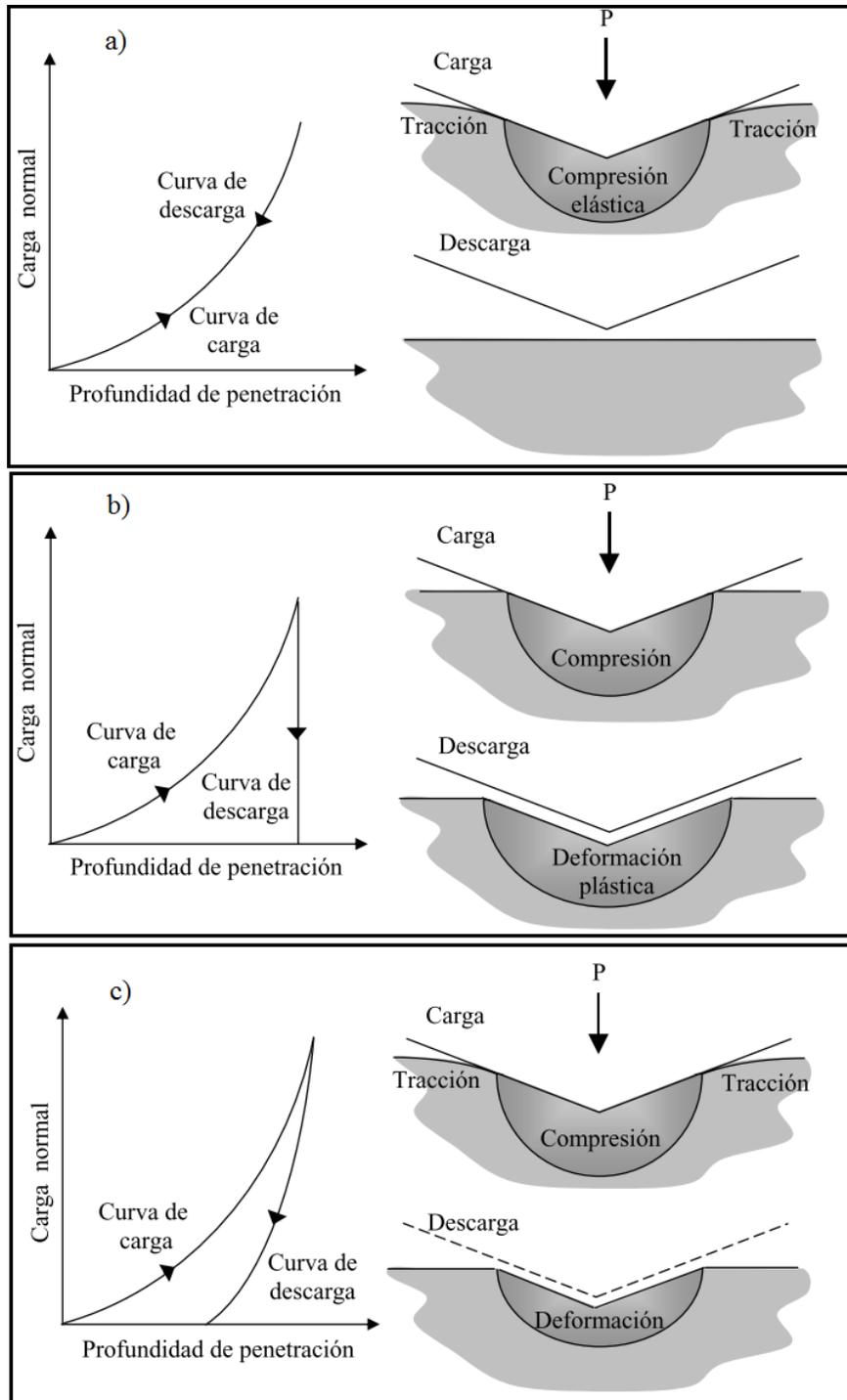


Figura 1-15. Esquema de la deformación y curva carga-descarga a) elástica, b) plástica y c) elastoplástica. Adaptado de [60].

1.6.6.2 Módulo de Young

La principal característica de la mayoría de los materiales sólidos es que la relación entre el esfuerzo al que es sometido y la deformación producto de este esfuerzo es lineal, a esta relación se le conoce como módulo de Young y está definida como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{ecuación 1.4}$$

Donde σ (GPa) es el esfuerzo uniaxial de tensión aplicado, ε (adimensional) es la relación de deformación en dirección del esfuerzo. En la figura 1-16 se esquematiza el comportamiento elástico de un material y la zona de interés para la determinación del módulo de Young del material.

Cuando un material a determinada carga no supera el límite elástico, indica que la energía suministrada no es la suficiente como para deformar la red cristalina de los átomos, sólo se induce una pequeña deformación que desestabiliza la red, pero que regresa a su estado de equilibrio cuando el esfuerzo es retirado, sin afectar las dimensiones o propiedades del material.

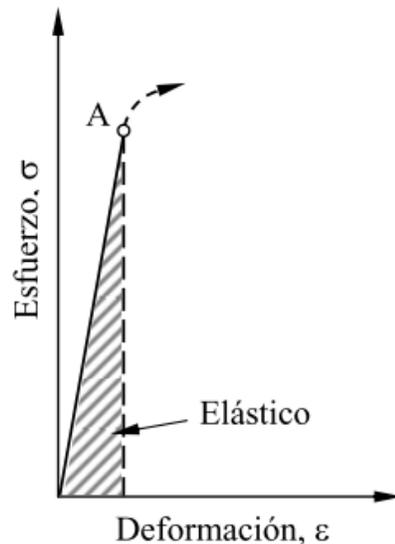


Figura 1-16 Esquema del comportamiento elástico de un material y la zona utilizada para la determinación del módulo de Young [60]

1.6.7 *Ball-on-Disk (tribología)*

El origen etimológico de la tribología proviene del griego “*tribos*”, que significa frotamiento o rozamiento; la tribología es considerada la ciencia y la tecnología que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación durante el contacto y movimiento entre superficies sólidas [60]. A mediados del siglo XIX se comenzó a dar importancia al comportamiento de los materiales en condiciones de operación a las que estaban sometidos, conocer la fricción, el desgaste y el comportamiento mecánico de los materiales ayudó y se convirtió en la principal herramienta para el diseño y desarrollo de nuevos materiales con mejores prestaciones.

1.6.7.1 Fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento que experimentan los cuerpos durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fricción es la fuerza tangencial que actúa en dirección opuesta a la dirección del movimiento.

Existen dos fuerzas de fricción; cuando dos cuerpos se encuentran en contacto entre sí, y se desea realizar un movimiento relativo entre ellos, es necesario aplicarle una fuerza externa capaz de iniciar el movimiento, la magnitud de la fuerza aplicada es igual a la magnitud de la fuerza de fricción estática, pero en dirección opuesta a la fuerza aplicada. La otra fuerza de fricción es la fricción dinámica, que consiste en la fuerza que necesita ser aplicada para que el movimiento relativo permanezca.

Existen dos leyes principalmente que rigen la fricción, las cuales involucran el coeficiente de fricción como propiedad intrínseca del material y el concepto de la independencia de la fricción del área aparente de contacto.

La primera ley enuncia que la fuerza de fricción es proporcional a la carga aplicada al sistema, sin embargo, el coeficiente de fricción es independiente de la misma.

$$F = \mu W \quad (\text{ecuación 1.5})$$

En la ecuación 1.5, F representa la fuerza de fricción, μ al coeficiente de fricción y W la carga aplicada.

La segunda ley plantea que el coeficiente o la fuerza de fricción son independientes del área de contacto aparente de los cuerpos; por tanto, un cuerpo de caras con área diferente independientemente de la cara sobre la cual esté apoyada experimentará la misma fuerza o coeficiente de fricción [60].

1.6.7.2 Desgaste

El desgaste es la remoción de material de una o ambas superficies que se encuentran en movimiento relativo; al igual que la fricción, el desgaste no es solamente una propiedad del material, es una respuesta integral del sistema tribológico. Mientras se lleva a cabo el contacto tribológico, existen diferentes procesos que pueden ocurrir, los cuales son propios de las condiciones, de las propiedades intrínsecas del material, entre otros; cada proceso presenta características propias por las cuales se han clasificado mecanismos de desgaste. Los principales mecanismos de desgaste son:

- Desgaste adhesivo: durante el ensayo tribológico, los puntos de contacto reales entre dos superficies en movimiento relativo, puede ocurrir adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por los esfuerzos de cizalla del movimiento. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave.

- Desgaste abrasivo: el desgaste abrasivo ocurre generalmente cuando las piezas en contacto relativo presentan durezas apreciablemente diferentes o cuando se encuentran partículas duras en el medio que pueden entrar al contacto tribológico. Generalmente las asperezas o partículas libres desprendidas de una superficie dura deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura.

- Desgaste por fatiga: cuando las superficies están sometidas a repetidos ciclos de carga y descarga se puede inducir la formación de grietas superficiales y sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie. A diferencia de los otros mecanismos de desgaste, antes de superar el número crítico el desgaste entre las superficies es despreciable [60].

1.6.8 Pruebas de rayado (*Schatch test*)

El crecimiento exponencial en el desarrollo y las aplicaciones de los recubrimientos duros ha impulsado el desarrollo de diferentes técnicas de caracterización para la correcta evaluación de sus propiedades. La adherencia de los recubrimientos es un parámetro fundamental en diferentes aplicaciones de alta exigencia como ópticas, microelectrónicas, biomédicas, decorativas, mecánicas, entre muchas otras. La técnica de rayado (*Scratch test*, en inglés) ha sido una de las más utilizadas por su rapidez, simplicidad operativa y efectividad en los valores de carga crítica de los recubrimientos. El ensayo de rayado consiste en la aplicación de una carga sobre el recubrimiento y realizando un barrido a determinada longitud. Básicamente existen dos modos de operación: Carga constante donde se determina una carga fija durante todo el ensayo y se realiza el barrido con una longitud determinada, y carga creciente donde se va aumentando progresivamente la carga a una tasa determinada en una distancia fijada (figura 1-16).

Una vez que el equipo detecta algún aumento abrupto en el coeficiente de fricción se considera que ha ocurrido alguna falla y este punto se determina como carga crítica (L_c). Adicional a esto la huella es evaluada mediante microscopia óptica e incluso electrónica (de ser posible), con el fin de determinar las posibles causas y mecanismos en la falla de la adherencia. Existen equipos dotados con sensores acústicos que

registran la emisión acústica del ensayo para encontrar posibles variaciones que revelen indicios de la falla del recubrimiento.

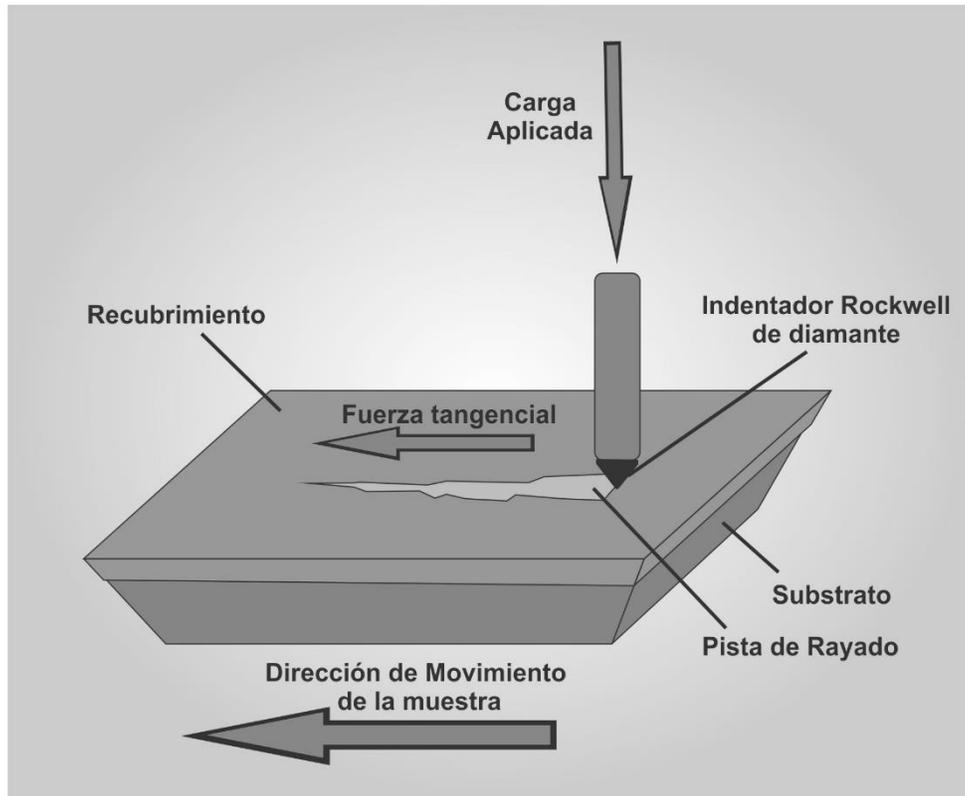


Figura 1-16. Esquema del ensayo de rayado (Scratch test)

Otras de las variables que son aprovechadas para identificar la adherencia de los recubrimientos es el coeficiente de fricción, en vista de las diferencias significativas y de las diferentes fracturas que ocurren cuando el recubrimiento falla, existe un cambio en el coeficiente de fricción durante el ensayo, es así que al registrar el coeficiente de fricción y detectar un cambio en éste, se puede indicar que existe además una falla en la adherencia; sin embargo todos estos cambios son corroborados con las imágenes ópticas y electrónicas de las huellas de rayado.

2 Metodología experimental

En este capítulo, se describen todos los procedimientos y caracterizaciones realizadas a lo largo de esta investigación sobre los recubrimientos estudiados, así como los equipamientos utilizados para la preparación de los sustratos AISI H13. También se detalla toda la información concerniente al depósito de los recubrimientos monocapa y multicapa, las características principales del equipo de pulverización catódica magnetrón y los materiales utilizados, parámetros como presión temperatura, potencias, entre otros, aplicados a cada uno de los procesos en particular. Por último, se realiza una descripción detallada del procedimiento utilizado para cada una de las caracterizaciones microestructurales, químicas, mecánicas y tribológicas realizadas sobre los recubrimientos obtenidos.

2.1 Preparación de los sustratos

Considerando la importancia que tiene la preparación de la superficie de los sustratos donde se realizan los procesos de depósito de los recubrimientos, se planteó una metodología que permitiese parametrizar la preparación de los sustratos de tal forma que sea lo más homogénea posible en todas las muestras. Se utilizaron sustratos en forma de discos de acero AISI H13 comúnmente utilizado en la fabricación de dados y matrices de extrusión, con 16 mm de diámetro y 3 mm de espesor, los sustratos fueron sometidos a un tratamiento térmico de temple (1025 °C) y revenido (480 °C) con el objetivo de aumentar la dureza del material en estado de entrega (superior a los 56 HRC).

En la tabla 2-1, se muestra el seguimiento fotográfico de un sustrato durante todo el proceso de pulido, desde su estado de entrega, pasando por los diferentes números de lijas y el acabado a espejo final que se dio con el paño y la pasta de diamante.

Tabla 2-1. Registro fotográfico de un sustrato durante el pulido.

Acero	Entrega	Lija #320	Lija #600	Lija #1000
Acero H13				
				
	Lija #1200	Lija #2000	Lija #2400	Paño

Se realizó un pulido minucioso de cada uno de los sustratos utilizando papel abrasivo y disminuyendo progresivamente el número del grano (#320, #600, #1000, #1200, #2000, #2400), posteriormente se pasaron las muestras por paño utilizando pasta de

diamante de 1 μm . Finalmente se realizó una limpieza de los sustratos mediante ultrasonido en una mezcla de etanol y acetona (75%-25% v/v), en este paso es importante realizar el secado de las muestras una vez finalizado el ciclo de ultrasonido para evitar que la superficie se oxide o sufra corrosión alguna afectando así la adhesión de los recubrimientos.

2.2 Depósito de los recubrimientos

2.2.1 Recubrimientos monocapa CNx

Los recubrimientos monocapa CNx fueron depositados en una cámara de vacío de 550x600x800 mm mediante pulverización catódica magnetrón desbalanceado, diseñada y fabricada en la Universidad de Antioquia, utilizando un blanco de grafito (99.9 wt.%) con dimensiones de 500x100x6 mm. Adicional a la limpieza de los sustratos descrita anteriormente, antes de introducirlos a la cámara fueron limpiados nuevamente en un baño de acetona y posteriormente con etanol en ultrasonido durante 20 minutos. Previo al depósito de los recubrimientos, los sustratos fueron limpiados en vacío al interior de la cámara mediante un bombardeo con iones de argón durante 30 minutos a una presión 3×10^{-2} mbar, un voltaje bias de -700 V y un flujo de argón de 40 sccm a una temperatura de 250 °C. Antes del depósito de los recubrimientos CNx se realizó el depósito de 150 nm de TiN como capa de anclaje, partiendo de un blanco de titanio con potencia ajustada a 1200 W, un flujo de Nitrógeno de 7 sccm y 43 sccm de Argón, con bias pulsado ajustado a -70V y ciclos on/off de 80 μs /5 μs . Para la obtención de los recubrimientos CNx se utilizaron porcentajes de nitrógeno en la mezcla de gases $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$ del 10 %, 20 %, 40 % y 50 %, los demás parámetros del proceso se mantuvieron constantes. El tiempo de depósito de los recubrimientos fue alrededor de 5 horas con el fin de obtener espesores similares para efectos de comparación. La temperatura de depósito fue de 250 °C, la presión de trabajo utilizada

fue de 6×10^{-3} mbar y un voltaje bias pulsado de -70 V con ciclos on/off de 80 μ s/5 μ s, conservando una distancia constante de 8 cm entre el blanco y los sustratos.

2.2.2 Recubrimientos monocapa TiBC

Los recubrimientos monocapa TiBC fueron depositados en la cámara de pulverización catódica diseñada y fabricada en la Universidad de Antioquia descrita previamente. Previo al depósito de los recubrimientos, los sustratos fueron limpiados en vacío al interior de la cámara mediante un bombardeo con iones de argón durante 30 minutos, utilizando un voltaje bias de -700 V, a una presión 3×10^{-2} mbar y un flujo de argón de 40 sccm a una temperatura de 250 °C. Para el depósito de estos recubrimientos se utilizaron dos blancos, uno de TiB₂ (99.5 wt.%) y otro de grafito (99.9 wt.%) ambos con dimensiones de 500x100x6 mm, colocados en lados opuestos de la cámara, pulverizando simultáneamente y aplicando rotación a los sustratos para hacerlos pasar por ambos blancos, logrando así, el codepósito de ambos blancos. La distancia entre los blancos y los sustratos fue de 8 cm, se pulverizaron simultáneamente los dos blancos variando la relación de potencias (W_C/W_{TiB_2}) con el fin de estudiar la variación del porcentaje atómico de Titanio, Boro y Carbono; el depósito se realizó mediante pulverización catódica no reactiva utilizando como gas de trabajo Argón, obteniendo el recubrimiento a partir de la pulverización de los blancos. Previo a cualquier depósito, se realizó una limpieza mediante bombardeo iónico, tanto de los sustratos como de los blancos, con -700 V de bias y 500 W de potencia, respectivamente. La potencia del blanco del TiB₂ ha sido fijada en 1200 W, se ha fijado este valor como máximo considerando la naturaleza cerámica del mismo evitando así grietas o fracturas del blanco, y variando la potencia del grafito para obtener relaciones de potencia W_C/W_{TiB_2} de 0.25, 0.50, 0.75, y 1.3; el propósito era aumentar progresivamente el contenido de Carbono principalmente.

El flujo de Argón fue de 30 sccm, presión de 4×10^{-3} mbar, temperatura de depósito de 250 °C, voltaje bias pulsado ajustado a -70 V y ciclos on/off de 80 μ s/5 μ s y un tiempo de depósito de 3 horas.

2.2.3 Recubrimientos monocapa TiBCN

Para los recubrimientos TiBCN se tomó como base los parámetros de depósito de los recubrimientos TiBC, una vez caracterizado este sistema se seleccionó el recubrimiento con las mejores propiedades mecánicas y tribológicas. Fue seleccionado el recubrimiento con la relación de potencias 0.5, el cual mostró un buen balance entre dureza, adherencia y rendimiento tribológico; con esta relación de potencias y los demás parámetros iguales a los empleados para obtener el recubrimiento TiBC se realizó un barrido de nitrógeno con el objetivo de estudiar el efecto del contenido de nitrógeno en las propiedades, mecánicas y tribológicas principalmente, del recubrimiento TiBCN. Previo al depósito de los recubrimientos, tanto los sustratos como los blancos fueron limpiados en vacío al interior de la cámara mediante un bombardeo con iones de argón durante 30 minutos a una presión 3×10^{-2} mbar y un flujo de argón de 40 sccm a una temperatura de 250 °C, con un voltaje bias de 700 V para los sustratos y con potencias de 500W para la limpieza de blancos. De manera análoga se utilizaron los dos blancos (TiB₂ y C) esta vez en una atmósfera reactiva de Ar/N₂ variando el contenido de nitrógeno, utilizando flujos de nitrógeno de 5, 6, 7 y 9 sccm, se conservó la distancia de 8 cm entre los blancos y los sustratos.

2.2.4 Recubrimientos multicapa CrVN/TiN

Los recubrimientos multicapa CrVN/TiN fueron depositados en la misma cámara de pulverización catódica magnetron desbalanceado empleada con los sistemas

anteriores. Para el crecimiento de este sistema multicapa se utilizaron blancos de CrV (70-30 wt.%) y Ti (99.5 wt.%) con dimensiones de 500x100x6 mm; adicionalmente se depositaron los recubrimientos monocapa constituyentes de CrVN y TiN con el objetivo de realizar un análisis comparativo entre las monocapas y las multicapas. Los recubrimientos TiN han sido ampliamente estudiados en nuestro grupo de investigación, es así como se tienen ajustados (para las condiciones de nuestra cámara) los parámetros de depósito en los cuales se obtienen las mejores propiedades mecánicas y tribológicas. Previo a cualquier procedimiento la cámara fue evacuada a una presión de “background” menor a 10^{-5} mbar; hecho esto se procedió a la limpieza de los blancos mediante bombardeo iónico, introduciendo un flujo de 40 sccm de Argón y a una presión de 3.0×10^{-2} mbar, temperatura de 250 °C y potencias de 700 W y 300 W aplicadas a los blancos de CrV y Ti respectivamente. De igual forma, una vez finalizada la limpieza de los blancos, se procedió a la limpieza de los sustratos, esta vez utilizando un voltaje bias pulsado aplicado a los sustratos de -700 V con ciclos on/off de 80 μ s/5 μ s. Los recubrimientos monocapa y multicapa se realizaron en una atmósfera de 13.5 % de Nitrógeno (7sccm) como gas reactivo y Argón (45 sccm) como gas de trabajo, a una temperatura de 250 °C, la presión de depósito fue de 4.5×10^{-3} mbar, voltaje bias pulsado de -70 V, una potencia de 1200 W tanto para recubrimientos multicapa como para los monocapa y la misma distancia de 8 cm; la figura 2-1 ilustra el esquema de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN, la posición de arranque de los sustratos fue el blanco de Ti, por lo tanto, la primera capa depositada fue la de TiN y la última de CrVN en todas las estructuras multicapa.

La figura 2-1a esquematiza el orden en que fueron depositadas cada una de las monocapas constituyentes de los recubrimientos multicapa; el motivo de esta configuración es la conocida adherencia del TiN, el cual se ha estudiado y se tienen evidencias en nuestro grupo de trabajo.

Se incorporó un sistema ARDUINO UNO (figura 2-1b) que permitiera programar y controlar el tiempo de permanencia de los sustratos frente a cada uno de los blancos

alternadamente mediante la rotación de dichos sustratos, logrando así el depósito de las multicapas.

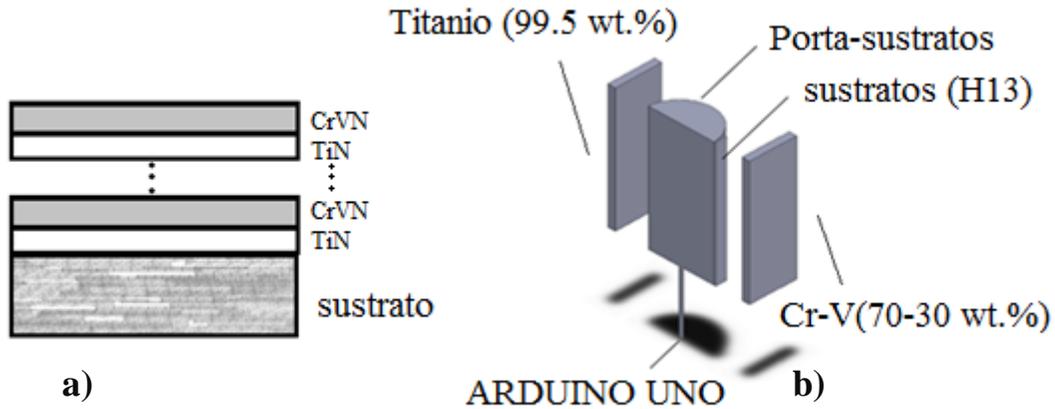


Figura 2-1. Esquema de a) los recubrimientos multicapa y b) disposición del porta-sustratos y los blancos para el depósito de las multicapas.

Preliminarmente se determinaron las tasas de depósito de las monocapas CrVN y TiN con el objetivo de calcular los espesores de la bicapa esperados y programarlos en el sistema de control. Las tasas de depósito obtenidas fueron 44 nm/min para CrVN y 22 nm/min para TiN, para el crecimiento de las multicapas se seleccionaron tres tiempos de residencia de los sustratos al frente de cada blanco (15, 30 y 40 segundos) para obtener periodos aproximados de 15, 30 y 43 nm de acuerdo a los valores de tasa de depósito determinada con antelación. Con los tiempos, las tasas de depósito y espesor fijado se buscó obtener multicapas con 125, 61 y 40 bicapas, con un espesor total para cada multicapa alrededor de 1.8 μm .

2.3 Caracterización de los recubrimientos

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para el estudio de las propiedades morfológicas, microestructurales, mecánicas y tribológicas de los recubrimientos obtenidos durante esta investigación. Las técnicas utilizadas fueron: espectroscopia micro-Raman, Difracción de Rayos X, Microscopia de Fuerza Atómica, Microscopia Electrónica de Barrido, Perfilometría, Nanoindentación, pin-on-disk y scratch test; es importante anotar que todos los ensayos fueron realizados con los mismos equipos, para todos y cada uno de los recubrimientos depositados.

2.3.1 *Espectroscopia Raman*

Se utilizó un espectroscopio micro-Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución con láser de Helio-Neón con longitud de onda de 633 nm y potencia de 17 mW para determinar la estructura química de los recubrimientos. Se realizó un barrido de apertura de las rejillas hasta determinar que en 800 μm se obtenía la mejor relación señal/ruido; el rango de los análisis Raman se realizó entre 200 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , todos los ensayos se realizaron sin la implementación de filtro con la intención de hacer comparables los resultados; en el caso del CrVN, que no mostró señal Raman característica, se realizaron barridos con diferentes filtros y rejillas con el objetivo de encontrar respuesta alguna, sin embargo, no fue posible lograrlo.

2.3.2 *Difracción de Rayos X (DRX)*

La cristalinidad de los recubrimientos fue evaluada mediante difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro EMPYREAN en el modo θ - 2θ con ánodo de Cu y longitud de onda $\lambda=1.540598\text{ \AA}$, voltaje de aceleración de 45 kV, corriente de 40 mA,

rango de escaneo de 20° to 80°, se utilizó un paso suave de 0.02° con el objetivo de dilucidar de la mejor manera la respuesta de cada uno de los recubrimientos. Se utilizó el software *X'pert High Score Analisis* para identificar y comparar con bases de datos los picos obtenidos en los espectros correspondientes a cada uno de los recubrimientos.

2.3.3 *Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)*

El tamaño de grano, rugosidad y topografía de los recubrimientos fueron determinados mediante un equipo AFM MFP-3D Infinity (Asylum Research) en modo AC, utilizando una punta de Silicio recubierta con Al (AC240TS-R3), cuya constante nominal de resonancia es de 2.5 N/m y una frecuencia de resonancia de 73.52 KHz, se utilizó un área nominal de 5x5 μm^2 en modo contacto.

2.3.4 *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)*

La morfología y microestructura de los recubrimientos fueron analizadas mediante sección transversal y frontal, se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM marca JEOL JSM-6490LV con potencia ajustada entre 20 y 25 keV, realizando un barrido a diferentes aumentos para obtener imágenes representativas de la microestructura de los recubrimientos. Las muestras recubiertas se fijaron sobre una cinta de grafito para garantizar la conductividad de las mismas y se realizó un recubrimiento delgado de oro (Au) de decenas de nanómetros utilizando un equipo DENTON VACUUM Desk IV. Se empleó un detector de electrones secundarios para evaluar la morfología y topografía de las muestras. El análisis elemental se realizó mediante una micro-sonda de rayos X (EDS) de referencia INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments), para los análisis EDS se utilizaron otras muestras diferentes a

las utilizadas para sección transversal, estas últimas no fueron recubiertas con la delgada película de oro, para evitar introducir errores en la medición. Para los recubrimientos CNx, se utilizó un grafito comercialmente puro (SIGRAFINE® R4550) (contenido de cenizas de 20 ppm) como patrón de calibración en el contenido de Carbono.

2.3.5 Perfilometría

2.3.5.1 Espesores

El espesor de los recubrimientos resulta siendo una característica muy importante a caracterizar; con éste es posible conocer la tasa de depósito la cual es de gran importancia a la hora de realizar multicapas, por ejemplo. Para los ensayos tribológicos también es muy importante conocer el espesor de los recubrimientos para compararlo con la profundidad de las huellas de desgaste y poder determinar si se ha desnudado el sustrato, adicionalmente con resultados preliminares se definen los parámetros a utilizar en las pruebas tribológicas.

Para determinar los espesores de los recubrimientos, se tomó uno de los sustratos a introducir dentro de la cámara, se reviste parte de éste con una marca de marcador “*sharpie*®” que evita la adhesión del recubrimiento depositado en dicha zona, permitiendo removerlo fácilmente, esto genera un escalón entre el sustrato sin recubrir y el recubrimiento que permite determinar mediante perfilometría el espesor de los recubrimientos, como se muestra en la figura 2-2.

Se realizó un barrido de 1500 μm , con duración de 30 segundos y con velocidad de 50 $\mu\text{m/s}$, el radio de la punta del perfilómetro es de 2 μm , fuerza de 2 mg y con un rango de 65.5 μm ; el tipo de escaneo fue el estándar con perfil de picos y valles; la resolución del equipo fue de 0.167 $\mu\text{m/pt}$.

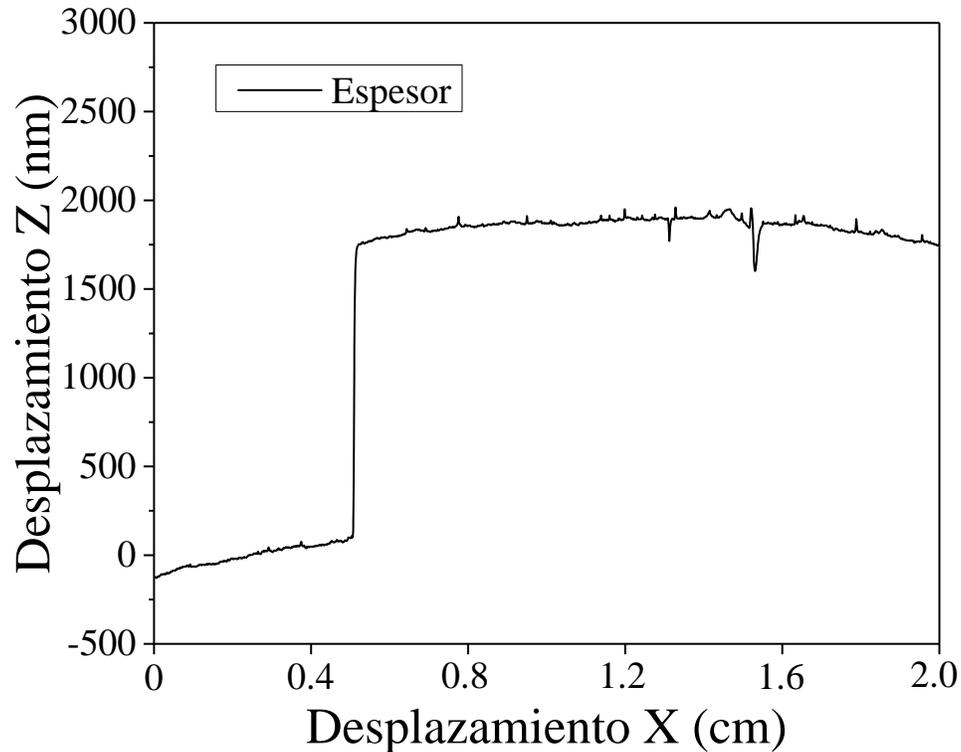


Figura 2-2. Perfil característico del escalón obtenido por perfilometría sobre un sustrato de acero utilizando “*Sharpie®*” para demarcar el escalón.

2.3.5.2 Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales resultan ser determinantes en aspectos como la adherencia y el comportamiento mecánico y tribológico de los recubrimientos, por esto la necesidad y la importancia de medirlos.

Para determinar los esfuerzos residuales se utilizó el método de la curvatura; este método utiliza sustratos de silicio de 500 μm de espesor aproximadamente y se determina, mediante perfilometría, la curvatura inicial del sustrato (sin recubrir); se procede con el depósito del recubrimiento sobre el sustrato, y una vez terminado se realiza nuevamente la medición de la curvatura. Las medidas de la curvatura se realizan utilizando un sustrato de Silicio de geometría rectangular, con dimensiones

de 20x3 mm con espesor de 500 μm como se observa en la figura 2-3; el silicio es tipo N dopado con Sb y orientación (100), resistividad de 0.01-0.02 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$. El barrido utilizado con el perfilómetro fue de 15 mm de largo con objetivo de evitar los efectos de borde en ambos extremos, con duración de 30 segundos y con velocidad de 50 $\mu\text{m/s}$.

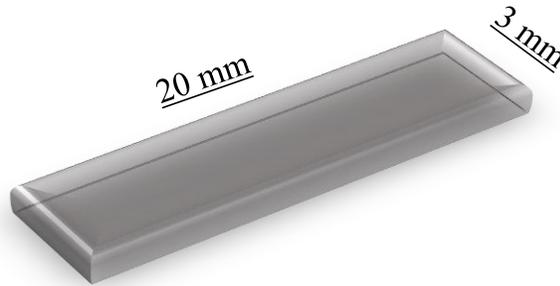


Figura 2-3. Geometría de sustratos de Silicio utilizados para determinar las tensiones residuales mediante perfilometría.

2.3.6 Nanoindentación

Para los análisis de la dureza y módulo de Young se utilizó un nanoindentador Agilent Technologies de referencia G200. Para cada uno de los recubrimientos se realizaron 49 indentaciones utilizando una cuadrícula de 7x7 con indentador tipo Berkovich, aplicando diferentes rangos de carga sobre cada recubrimiento como se muestra a continuación:

Entre 0-60 mN para los recubrimientos monocapa CNx.

0-640 mN para los recubrimientos monocapa TiBC.

0-600 mN para los recubrimientos monocapa TiBCN.

0-600 mN para los recubrimientos multicapa CrVN/TiN.

Una vez obtenidos los resultados de las 49 indentaciones para cada uno de los sistemas sustrato-recubrimiento, se determinó la dureza de cada recubrimiento en la zona donde se presentase el mínimo efecto del sustrato, la cual correspondió a profundidades de indentación entre el 5 y el 15 % del espesor total del respectivo recubrimiento. El método de operación del equipo utilizado fue el “*Continuous Stiffness Measurement*” (CSM).

2.3.7 *Pin-on-Disk*

Todos los ensayos tribológicos se realizaron en un tribómetro pin-on-disk diseñado y fabricado en el grupo CIDEMAT de la Universidad de Antioquia, todos los ensayos fueron realizados por triplicado como lo indica la norma ASTM G99, controlando y registrando las condiciones ambientales de laboratorio 50 ± 5 % de humedad relativa y 22 ± 2 °C.

Parámetros como la carga, velocidad, radio de huella, contracuerpo, tiempo, etc, han sido determinadas experimentalmente para cada uno de los recubrimientos previo a la realización de los ensayos tribológicos definitivos; el objetivo de los ensayos preliminares es el de encontrar condiciones que permitieran generar un desgaste suficiente de forma tal que se pudiera cuantificar, lograr un coeficiente de fricción estable y que la duración total del ensayo no permitiera desnudar el sustrato. Los resultados de estas pruebas preliminares permitieron hacer una selección de los parámetros definitivos para evaluar el comportamiento tribológico de los recubrimientos sin llegar a desnudar el sustrato. Una vez finalizado cada ensayo tribológico, las huellas fueron observadas al microscopio óptico, donde se logró evidenciar que los ensayos finalizaron sin exponer el sustrato. La importancia de hacer las pruebas con este cuidado permite que la tasa de desgaste determinada corresponda efectivamente a las propiedades tribológicas del material del recubrimiento, de lo contrario si durante el ensayo se llega al sustrato se traslapa la resistencia al desgaste

del recubrimiento con la del sustrato, enmascarando los resultados reales para el recubrimiento. A continuación, se realiza una descripción detallada de los parámetros definitivos utilizados para los ensayos tribológicos:

2.3.7.1 CNx

Para el análisis tribológico de los recubrimientos monocapa CNx, se utilizaron esferas de Nitruro de Silicio (Si_3N_4) con un diámetro de 6 mm como contracuerpo; las propiedades microestructurales y morfológicas de los recubrimientos CNx han sido ampliamente estudiadas, sin embargo, son muy pocos los estudios acerca de sus propiedades tribológicas, con el fin de garantizar que en todo momento el desgaste y el comportamiento corresponda a los recubrimientos, se utilizó Si_3N_4 por la diferencia significativa en la dureza entre estos y los recubrimientos, para tratar de que el efecto de los recubrimientos sobre el contracuerpo sea el mínimo; se utilizó una carga normal de 1,5 N a una velocidad lineal de 10.47 mm/s, con un radio de huella de 2 mm y una duración de 30 minutos.

2.3.7.2 TiBC

Para el análisis tribológico de los recubrimientos monocapa TiBC, se utilizaron esferas de Nitruro de Silicio (Si_3N_4) con un diámetro de 6 mm como contracuerpo, se utilizó una carga normal de 2 N a una velocidad de 15,71 mm/s, con un radio de huella de 2 mm y una duración de 45 minutos.

2.3.7.3 TiBCN

Para el análisis tribológico de los recubrimientos TiBCN, se utilizaron esferas de Nitruro de Silicio como contra-cuerpo (Si_3N_4) con una carga normal de 0,5 N a una velocidad de 10,47 mm/s, un radio de huella de 2 mm y un tiempo de ensayo de 90 segundos.

2.3.7.4 CrVN/TiN

Para el análisis tribológico de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN, se utilizaron esferas de Carburo de Tungsteno-Cobalto (WC-Co) con un diámetro de 6 mm como contracuerpo; generalmente este material es utilizado en herramientas de corte, el objetivo de utilizar este contracuerpo es tratar de recrear, en la medida de lo posible, las condiciones en las cuales va a trabajar el recubrimiento; se utilizó una carga normal de 2 N a una velocidad de 6,28 mm/s, con un radio de huella de 2 mm, un tiempo de duración de 60 minutos.

Para determinar las tasas de desgaste de todos los recubrimientos monocapa (CNx, TiBC, TiBCN) y multicapa (CrVN/TiN), tanto las muestras como contracuerpos fueron limpiados, antes y después de cada ensayo tribológico, con ultrasonido utilizando un baño de alcohol y acetona 3:1. Después de la respectiva limpieza, se pesó cada muestra y cada contracuerpo antes y después del ensayo, utilizando una micro-balanza METTLER TOLEDO MX5 con una sensibilidad de 0.1 µg con el fin de calcular la respectiva tasa de desgaste. Las tasas de desgaste fueron determinadas por la ecuación 1-1:

$$K = \frac{m}{lw} \quad (\text{ecuación 1 - 1})$$

Siendo K la tasa de desgaste (Kg/Nm), m la pérdida de masa (kg), l es la distancia total recorrida (m) y w es la carga normal aplicada (N). Las huellas de desgaste obtenidas fueron analizadas mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de Barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X y espectroscopia micro-Raman con el fin de dilucidar los mecanismos de desgaste. Todas las pruebas tribológicas fueron paradas antes de que el contracuerpo tuviera contacto con el sustrato, como se pudo corroborar mediante las técnicas microscópicas.

2.3.8 *Scratch test (rayado)*

La adherencia de los recubrimientos resulta ser, tal vez, la característica más importante a la hora de pensar en la implementación de un recubrimiento a nivel industrial, para el análisis de rayado se utilizó un Scratch “*Tester Revetest Scratch Tester (RST³)*” manufacturado por la empresa Anton Paar. Para estas pruebas se utilizó un indentador de punta de diamante con geometría Rockwell C, detección de emisión de control acústico, carga normal de hasta 100 ± 3 N. Se realizaron 3 rayas sobre cada recubrimiento con carga incremental de 0 a 100 N en 10 mm de longitud, a una tasa de carga de 10 N/s, se determinó la carga crítica L_c como parámetro utilizado para indicar la carga a la cual ocurre la falla del recubrimiento; para determinar el punto L_c el equipo monitorea tanto la fricción como las emisiones acústicas.

3 Resultados de recubrimientos monocapa CN_x, TiBC y TiBCN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos con los recubrimientos monocapa CN_x, TiBC, TiBCN, obtenidos mediante pulverización catódica magnetrón; se presentan los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas con su respectiva discusión. Debido a las potenciales aplicaciones de estos recubrimientos, se evaluaron las propiedades tribológicas y mecánicas, las cuales se correlacionaron con la microestructura, morfología y composición química de los mismos.

3.1 Recubrimientos monocapa CNx

Recordemos que los recubrimientos CNx fueron depositados sobre sustratos de acero AISI H13 utilizando un blanco de grafito (99.9 wt.%) y variando el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases N₂/(Ar+N₂) (10 %, 20 %, 40 % y 50 %); se realizó una limpieza mediante bombardeo iónico con argón. El tiempo de depósito de los recubrimientos fue de 5 horas aproximadamente, temperatura de depósito de 250 °C, presión de trabajo de 6x10⁻³ mbar y un voltaje bias pulsado de -70 V con ciclos on/off de 80 μs/5μs, conservando una distancia constante de 8 cm entre el blanco y los sustratos.

3.1.1 Características generales de recubrimientos monocapa CNx

En la tabla 3-1 se presentan algunas de las características de los recubrimientos, se puede apreciar que con el contenido de nitrógeno incrementa la rugosidad y el tamaño de grano, los espesores de los recubrimientos obtenidos fueron entre 1.6 y 2.3 μm.

Tabla 3-1. Características de los recubrimientos de CNx obtenidos sobre sustratos de acero AISI H13

Nitrógeno en la mezcla de gases	Espesores (nm)	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
10 %	1625 ± 14	191.50	10.31	5.42
20 %	1647 ± 21	191.33	11.33	5.49
40 %	2189 ± 32	201.83	11.48	7.30
50 %	2330 ± 19	212.17	20.90	7.77

En la tabla 3-1 se observan algunas de las características de los recubrimientos CNx, como los espesores, tasa de depósito, tamaño de grano y rugosidad; se aprecia el aumento tanto en los espesores como en la tasa de depósito al aumentar el porcentaje

de nitrógeno en la mezcla de gases. En la pulverización catódica reactiva, sobre todo en la pulverización de materiales ricos en carbono, se lleva a cabo un fenómeno conocido como pulverización química, el cual consiste en que las energías de anclaje a la superficie de las especies formadas entre los gases reactivos y los átomos pulverizados son diferentes al material que efectivamente se deposita, siendo éstas menores o mayores dependiendo de la naturaleza misma de las especies [1]. Para los materiales carbonáceos generalmente se obtienen compuestos volátiles como CN⁺, HCN⁺, C₂N₂⁺ durante el proceso de depósito, los cuales pueden ser desorbidos de la superficie traduciéndose en la reducción de espesores de la película formada; sin embargo, para los recubrimientos depositados en este trabajo, los espesores aumentaron con el incremento en el porcentaje de nitrógeno dentro de la mezcla de gases; autores como M. Matsuoka et al. reportan un comportamiento similar, atribuyendo el aumento en los espesores a que, al aumentar el contenido porcentual de nitrógeno en la cámara, es posible fomentar la formación de especies formadoras de película compitiendo contra la volatilización de las especies mencionadas [2], [3].

En la figura 3-1 se muestran los resultados de los análisis EDS realizados a los recubrimientos CN_x con diferentes porcentajes de Nitrógeno en la mezcla de gases introducida en la cámara de pulverización (N₂/Ar+N₂). Se observa claramente que cuando se aumenta el contenido de N₂ en la mezcla de gases se incrementa el contenido de nitrógeno incorporado en los recubrimientos CN_x. Correspondientemente se observa la disminución en el porcentaje de Carbono de los recubrimientos CN_x, adicionalmente fueron identificados otros elementos como Oxígeno, Argón, y otras impurezas que no son de interés en los recubrimientos depositados. El mayor porcentaje de nitrógeno incorporado fue del 22,36% con la mezcla de gases del 50% de N₂, resultado congruente con la hipótesis de N. Hellgren et al. quien sugiere que, a temperaturas de depósito de 523°K el porcentaje de nitrógeno máximo a incorporar en los recubrimientos es del 23% [4].

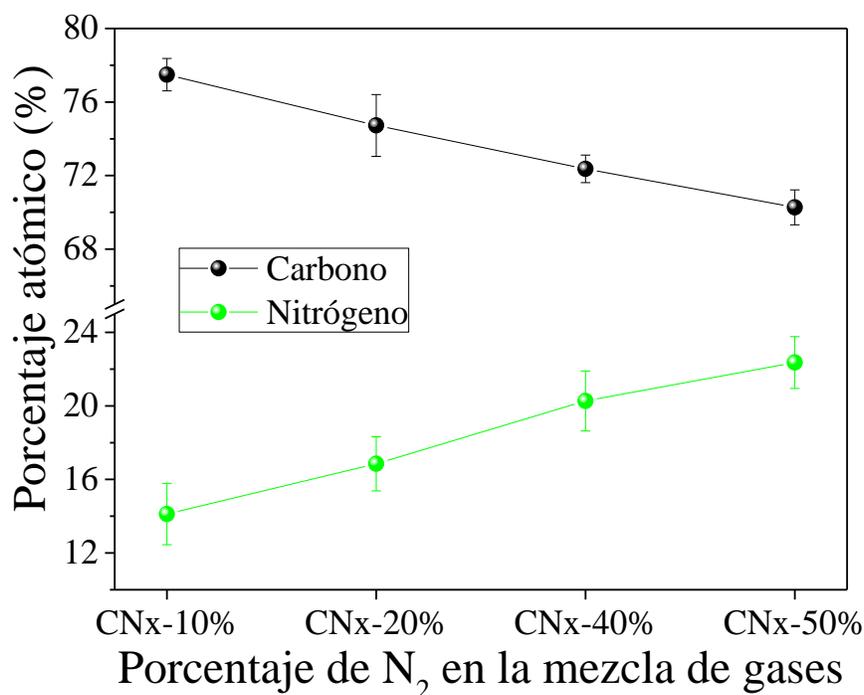


Figura 3-1. Porcentaje atómico de Nitrógeno incorporado en los recubrimientos de CN_x en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases utilizada.

A continuación, se presentan los resultados y su respectivo análisis de las diferentes caracterizaciones químicas, microestructurales, morfológicas, mecánicas y tribológicas realizadas a los recubrimientos CN_x.

3.1.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En la figura 3-2 se aprecian imágenes 3D AFM de los recubrimientos CN_x, tanto la rugosidad como el tamaño de grano son del orden nanométrico, aspecto común en recubrimientos obtenidos por esta técnica; los valores son presentados en la tabla 3-1.

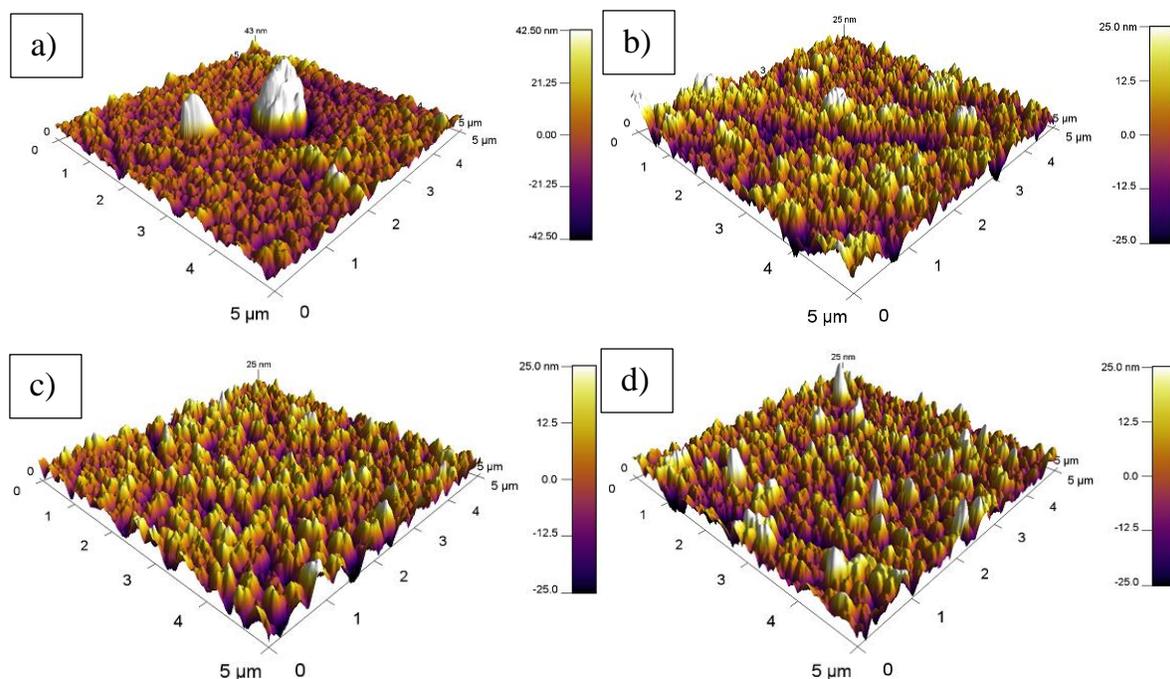


Figura 3-2. Imágenes 3D AFM de recubrimientos CNx a diferentes porcentajes de Nitrógeno a) 14.12%, b) 16.85%, c) 20.27% y d) 22.36%.

Se aprecian recubrimientos con una morfología homogénea de picos y valles uniformemente distribuidos a lo largo de la superficie de todos los recubrimientos CNx, se aprecia en la figura 3-2a que los recubrimientos con 14.12% de nitrógeno muestran la menor rugosidad y tamaño de grano, apreciando un ligero aumento en estos valores con el incremento del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases.

3.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 3-3 muestra imágenes SEM de los recubrimientos CNx; se aprecian estructuras muy homogéneas y compactas en la imagen superficial (figura 3-3a), en las imágenes correspondientes a la sección transversal de los recubrimientos (figura 3-3a, b, d, e) se observa estructura tipo columnar, en todos los porcentajes de

nitrógeno y con espesores muy homogéneos. Adicionalmente, en los cortes transversales no se observa delaminación en la interfase entre los recubrimientos y el sustrato lo que indica una buena adherencia de los recubrimientos.

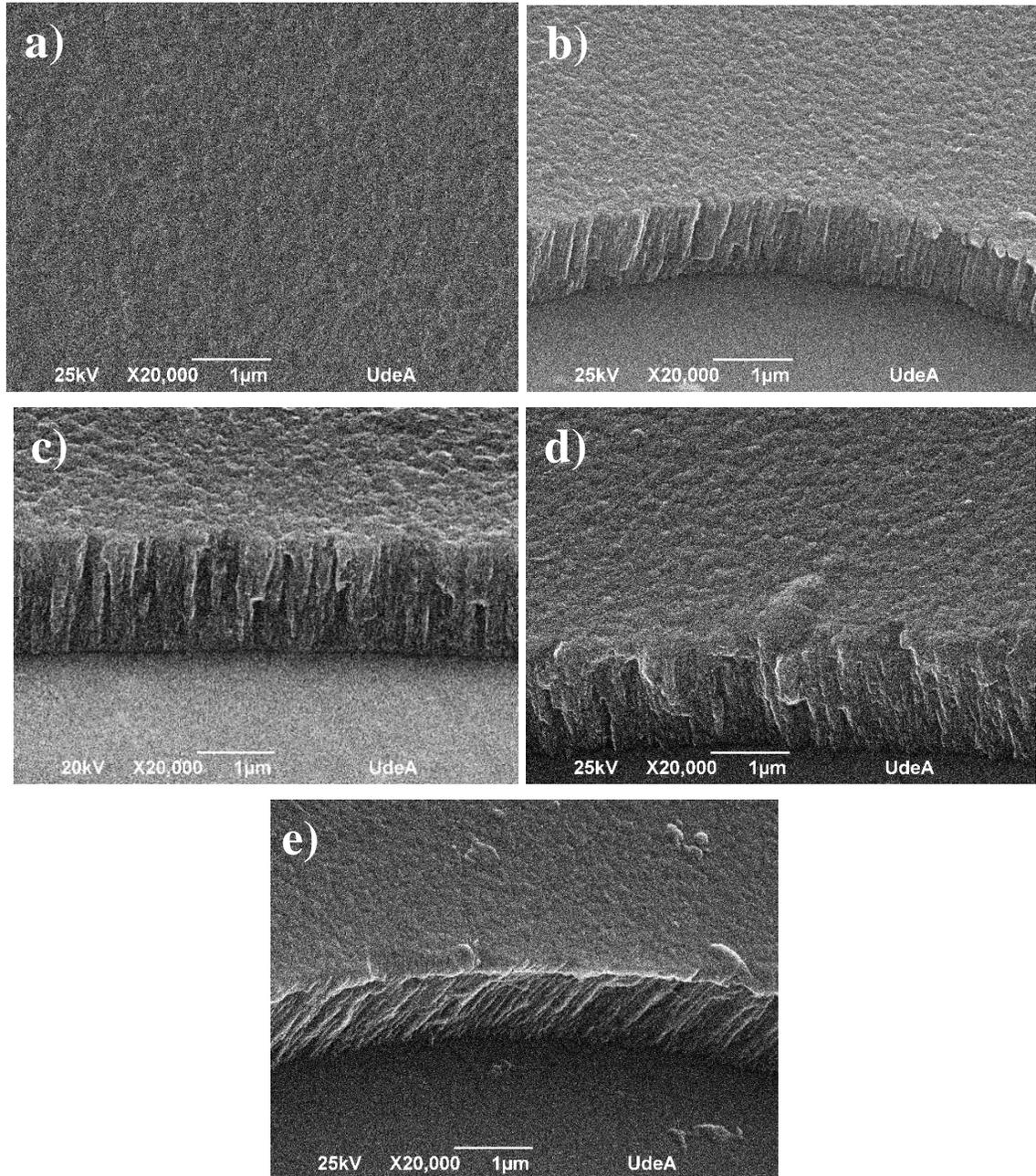


Figura 3-3. Imágenes SEM a) superficial representativa de los recubrimientos CNx y sección transversal de recubrimientos CNx con b) 14.12%, c)16.85%, d)20.27% y e) 22.36%.

3.1.4 Espectroscopia micro-Raman

Los espectros micro-Raman obtenidos de los recubrimientos CN_x a diferentes porcentajes de nitrógeno se muestran en la figura 3-4. Los espectros son característicos, con ligeras variaciones, del espectro para el carbono debido a las similitudes en los modos de vibración entre los enlaces C-C y C-N [2,5]. Es posible apreciar las bandas D y G entre 900 cm⁻¹ y 1800 cm⁻¹; la banda D (~1380 cm⁻¹) corresponde a los anillos aromáticos desordenados (disordered aromatic) y la banda G (~1570 cm⁻¹) es consecuencia de los modos de vibración simétrica del grafito (graphite) [6]. La banda G está relacionada con el carbono amorfo, mientras que la aparición de la banda D se relaciona con 3 fenómenos característicos: i) el desorden en los dominios *sp*² inducidos por la interconexión con enlaces *sp*³, ii) el tamaño de los clusters de carbono enlazado *sp*² o iii) átomos de nitrógeno sustitucionales en el anillo aromático del grafito [6,7]. Otra banda en los espectros micro-Raman de los recubrimientos CN_x centrada en 710 cm⁻¹ es identificada y asociada a un modo de flexión de dominios tipo grafito más sensibles que la banda activa G, volviéndose más intensa en la medida que aumenta el contenido de nitrógeno, el mismo comportamiento presenta la banda centrada en 2200 cm⁻¹ atribuida a las vibraciones de estiramiento del triple enlace C-N el cual muestra mayor intensidad con el 22.36 % de nitrógeno. Una banda adicional centrada en 2800 cm⁻¹ se aprecia en los espectros Raman, asociada a las vibraciones de los enlaces C-H producto posiblemente de la presencia de vapor de agua residual dentro de la cámara a la hora de realizar el proceso de depósito, también puede ser debido a humedad que el recubrimiento ha absorbido desde la atmósfera o debido a la humedad presente en el ambiente donde se realizan los análisis Raman, debido a que este análisis no se hace en vacío y la técnica Raman es muy sensible a la detección del agua.

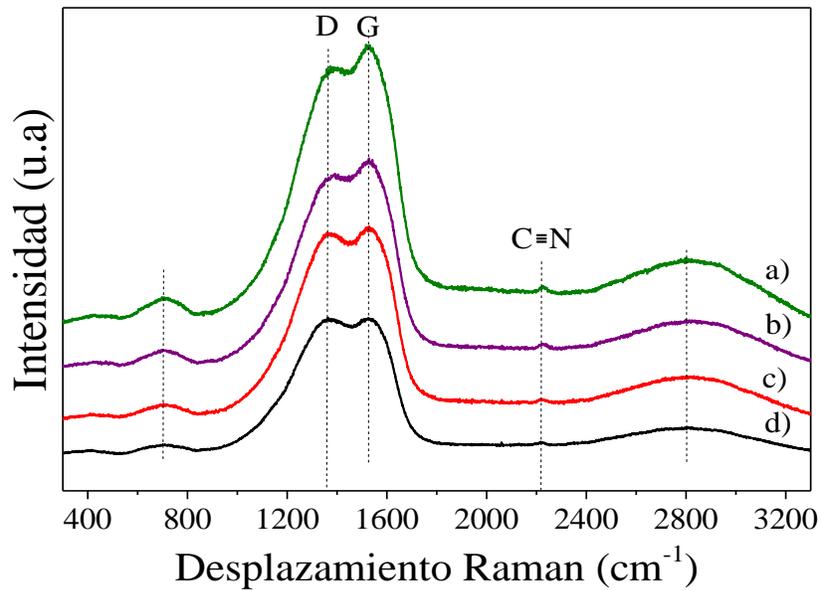


Figura 3-4. Espectros Micro-Raman de los recubrimientos a) 22.36%, b) 20.27%, c) 16.85% y d) 14.12%.

Considerando lo expuesto previamente es posible deducir que la intensidad de la banda D dependerá en gran medida de la modificación estructural producto, en este caso, de la incorporación de átomos de nitrógeno, proporción del tamaño de los microdominios de tal forma que al aumentar el tamaño de grano la intensidad de la banda D disminuye respecto a la banda G; gracias a la relación intrínseca que existe entre ambas bandas (D y G) es posible obtener valores numéricos que reflejen el grado de orden o desorden en una muestra de carbono [7].

Con el objetivo de evaluar el grado de desorden en la microestructura de los recubrimientos CN_x se analizaron los espectros micro-Raman utilizando el software ORIGIN PRO 8.5.0 SR1 b161, los espectros fueron aislados desde 900 cm⁻¹ hasta 1800 cm⁻¹, rango donde se encuentran las bandas D y G, se realizó un ajuste Gaussiano para identificar aspectos característicos como: el centro de cada una de las bandas, su FWHM y las intensidades correspondientes; figura 3-5.

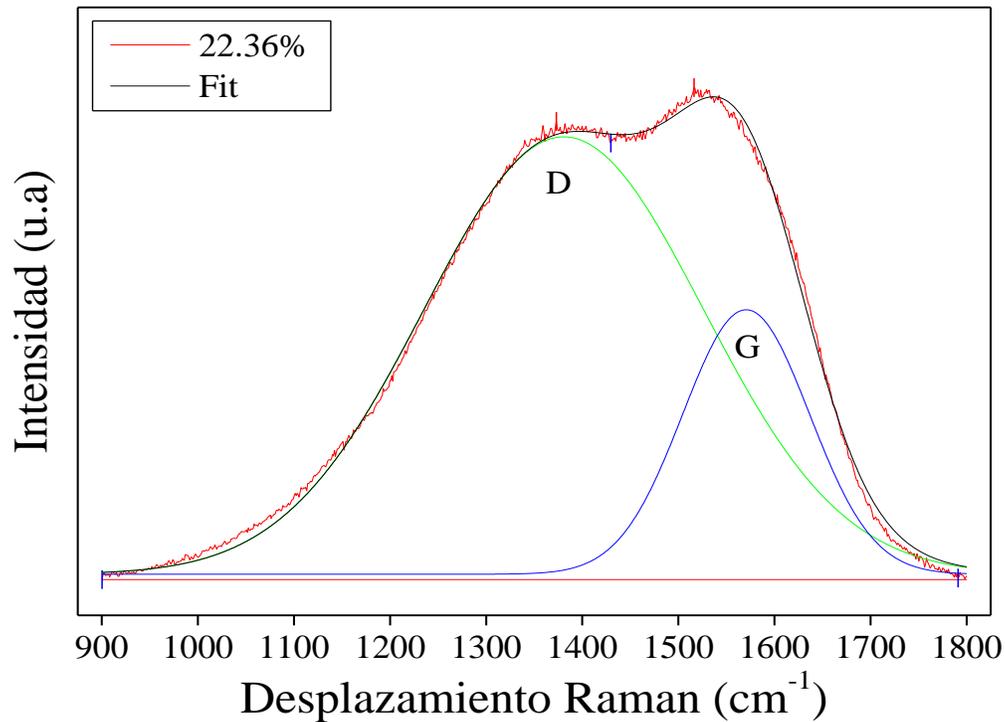


Figura 3-5. Deconvolución de la región (900 cm^{-1} -1800 cm^{-1}) del espectro micro-Raman del recubrimiento con 22.36 % de N.

Se observa claramente una tendencia a la disminución de la relación de las intensidades I_D/I_G (figura 3-6) a medida que se aumenta el porcentaje de nitrógeno, donde la máxima relación, 1.86, se logró con el porcentaje más bajo de nitrógeno, 14.12%, mientras que con el 22.36% de nitrógeno en la mezcla de gases la relación alcanza valores de 1.65. Este comportamiento evidencia que el tamaño de grano (tabla 3-1) y por ende el ordenamiento de la microestructura de los recubrimientos aumenta con la incorporación de nitrógeno; sin embargo se ha reportado que el cambio en la relación de las intensidades I_D/I_G generado por la incorporación de nitrógeno es menos significativo en comparación cuando se realizan variaciones de temperatura, la relación de las intensidades puede ir desde ~ 3.5 hasta ~ 2.0 cuando se realiza el depósito a 100°C y 550°C , respectivamente [7].

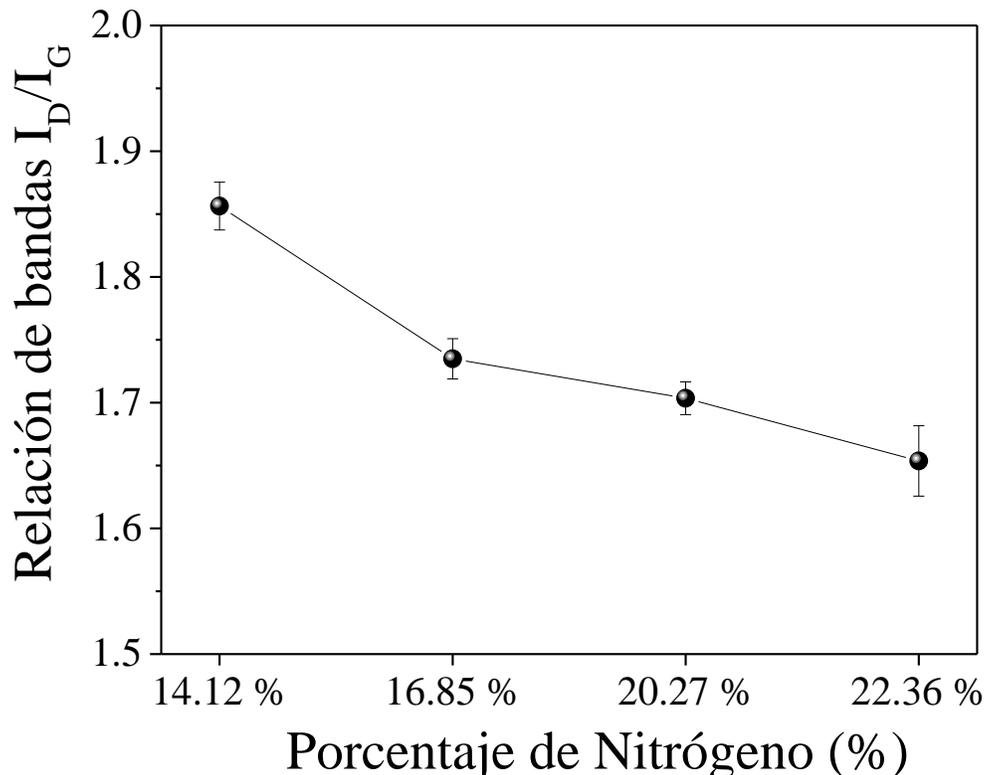


Figura 3-6. Relación de intensidades (I_D/I_G) de las bandas D y G de los espectros Micro-Raman para los recubrimientos CNx en función del contenido de nitrógeno.

Según Ferrari [5], es posible dividir en tres etapas la transformación del grafito sp^2 perfectamente ordenado a carbono amorfo tetrahedral sp^3 ; la primera es la transformación de los anillos hexagonales sp^2 a nanocristales de grafito hexagonal, la segunda es la transformación de estos nanocristales a carbono amorfo a-C con configuración sp^2 y por último la transformación del carbono amorfo a-C en carbono amorfo tetrahedral con configuración sp^3 . Reportes previos de recubrimientos CNx depositados mediante pulverización catódica magnetrón ubican a los recubrimientos depositados mediante esta técnica en la segunda etapa donde predomina la formación de carbono amorfo compuesto de clusters ordenados con estructura electrónica sp^2 ; donde se presenta un desordenamiento estructural de las capas de grafito y la

formación de anillos no hexagonales y la distorsión de los hexagonales, pero manteniendo la configuración sp^2 [5,7-9]. El FWHM, al igual que la relación de intensidades, es utilizado para estudiar la microestructura y el grado de desorden de los materiales, los materiales amorfos exhiben bandas anchas y picos difusos, mientras que materiales cristalinos exhiben picos bien definidos.

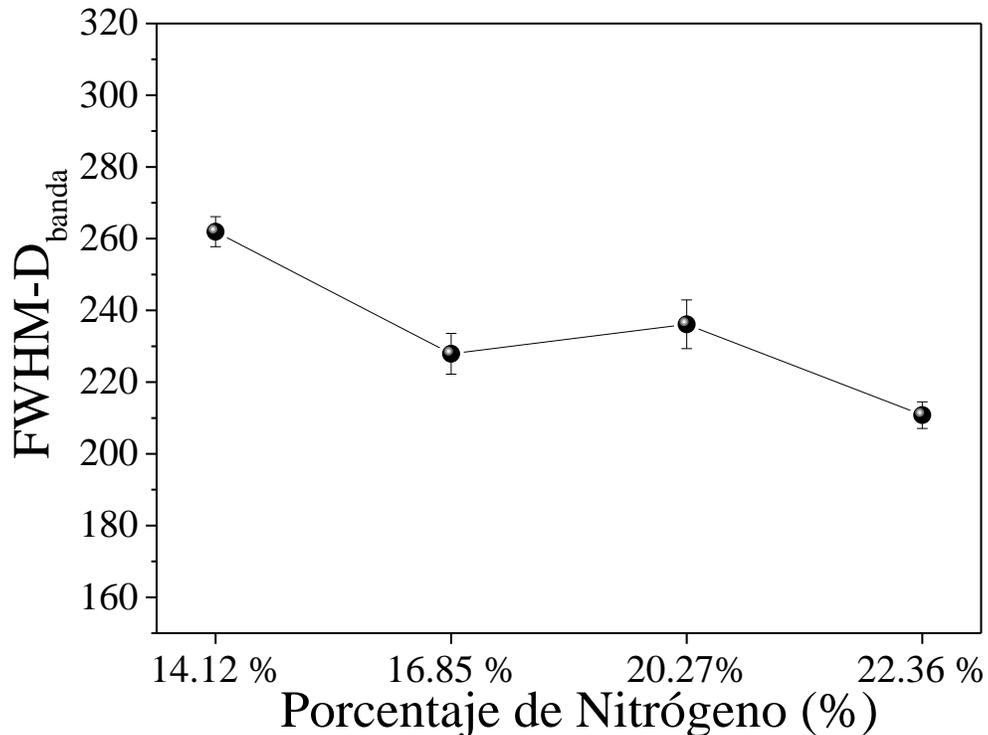


Figura 3-7. FWHM (Full Width at Half Maximum) de la banda D de los espectros Micro-Raman para los recubrimientos CN_x en función del contenido de nitrógeno.

Los FWHM de la banda D se muestran en la figura 3-7, en la medida que aumenta el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases disminuye el FWHM de la banda D, lo que soporta lo discutido en la relación de intensidades, donde la incorporación de nitrógeno fomenta el ordenamiento y cristalización de nitrógeno; al estar la banda D relacionada con el carbono amorfo el efecto de la disminución del FWHM es mucho más marcada [5-7].

3.1.5 Difracción de Rayos X

Se realizaron análisis por difracción de rayos X a los recubrimientos CN_x con el objetivo de confirmar el carácter amorfo de los recubrimientos obtenidos por pulverización catódica magnetrón. En la figura 3-8 se presenta un difractograma característico de estas muestras, en efecto, no existe difracción característica que corresponda a alguna fase cristalina del CN_x, es posible identificar picos a 32,97° y 61,73°, sin embargo, estos corresponden a los planos (111) y (022) del TiN respectivamente, que ha sido depositado como capa de anclaje.

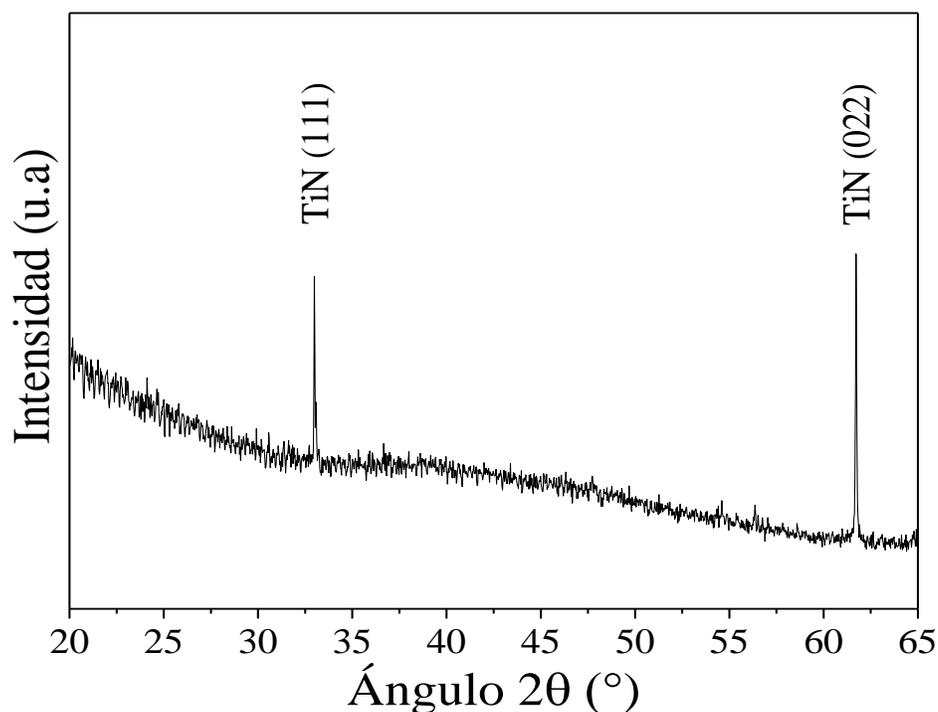


Figura 3-8. Difractograma del recubrimiento con 22.36% de nitrógeno incorporado.

3.1.6 Propiedades mecánicas

3.1.6.1 Dureza y módulo de Young

La Figura 3-9 muestra los resultados de las medidas de nanoindentación realizadas a los recubrimientos de CNx en función del porcentaje de nitrógeno. La evolución de la dureza y el módulo de Young presenta un comportamiento paralelo, se aprecia un ligero aumento de ambas propiedades con el incremento del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases. Este comportamiento puede ser atribuido a la incorporación de átomos de nitrógeno que fomentan la deformación de los anillos hexagonales del grafito y fomenta la formación de cluster sp^3 , dentro de la matriz de carbono amorfo.

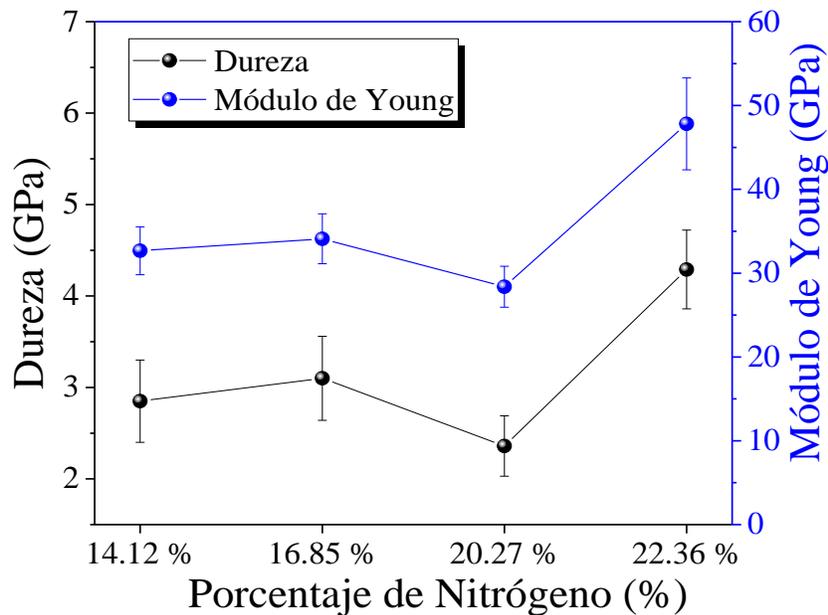


Figura 3-9. Resultados de dureza y módulo de Young de los recubrimientos CNx en función del porcentaje de nitrógeno incorporado.

Las relaciones H/E y H^3/E^2 que relacionan la resistencia elástica de los recubrimientos y la resistencia a la deformación plástica respectivamente, son muy importantes a la

hora de estudiar las propiedades mecánicas. En la figura 3-10 se muestran los resultados de las relaciones H/E y H^3/E^2 para los recubrimientos CNx, las dos relaciones presentan un comportamiento paralelo entre ellas y análogo a la dureza y módulo de Young, la relación H^3/E^2 , asociada a la resistencia a la deformación plástica del recubrimiento, aumenta ligeramente al incrementar el contenido de nitrógeno [10,11]; sin embargo, los valores son bajos en comparación con recubrimientos súper-duros depositados mediante pulverización catódica que pueden llegar a valores de 0.126 para recubrimientos de CrNiN [10].

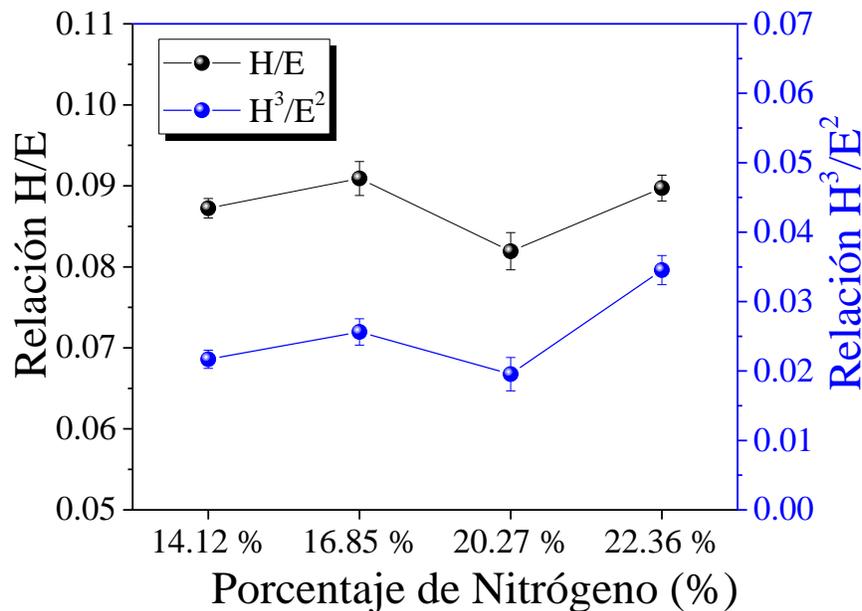


Figura 3-10. Relación H/E y H^3/E^2 de los recubrimientos CNx en función del contenido de nitrógeno.

3.1.6.2 Esfuerzos residuales

Se utilizó el método del radio de curvatura y ecuación de Stoney para evaluar los esfuerzos residuales a los que quedaron sometidos todos los recubrimientos CNx depositados durante esta investigación. La figura 3-11 muestra curvaturas

características de los rectángulos de Silicio, se aprecia el cambio en el radio una vez que el silicio ha sido recubierto, las curvaturas han sido ajustadas en OriginPro utilizando la función Gaussiana para determinar el radio de curvatura respectivo.

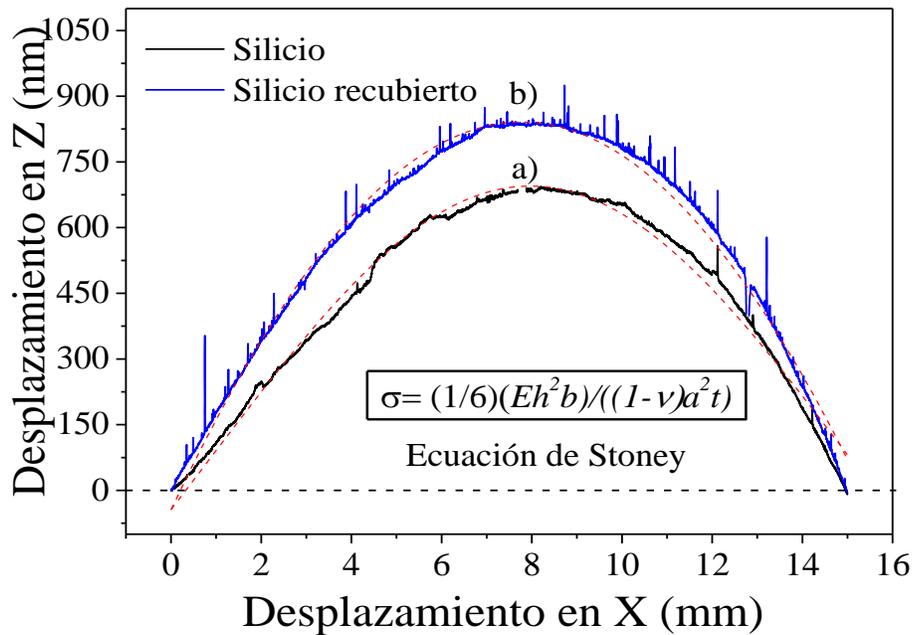


Figura 3-11. Curvaturas de los rectángulos de silicio utilizados para determinar las tensiones residuales a) antes de recubrir y b) después de recubierto.

En la figura 3-12 se presentan los esfuerzos residuales de todos los recubrimientos CNx en función del porcentaje de nitrógeno incorporado; se aprecia claramente el efecto del nitrógeno en las tensiones. En la medida que aumenta el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases aumentan compresivamente los esfuerzos residuales llegando a ser un 300 % mayor en el recubrimiento con el 22.36 % de nitrógeno en comparación con el 14.12 %. Los recubrimientos con el 14.12% y 16.85% exhiben esfuerzos por debajo de 1GPa, con valores de 394 y 718 MPa respectivamente, para los recubrimientos con 20.27% y 22.36% de Nitrógeno los recubrimientos alcanzan valores superiores a -1 GPa, llegando a -1,32 GPa.

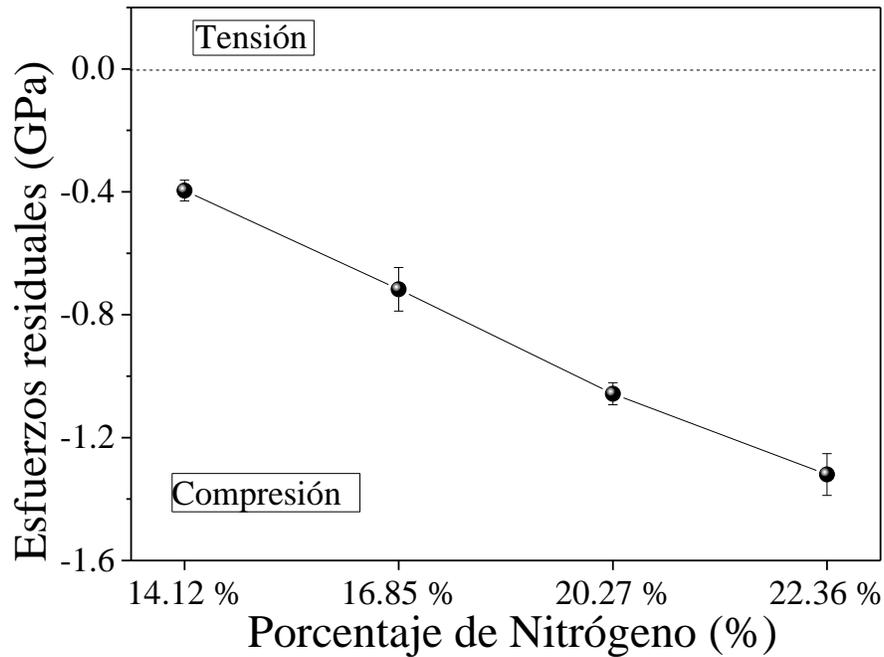


Figura 3-12. Esfuerzos residuales de recubrimientos CNx en función del porcentaje de nitrógeno incorporado.

3.1.6.3 Medida de la adherencia (rayado)

Una de las principales desventajas de los recubrimientos CNx es la baja adherencia de los recubrimientos, principalmente sobre sustratos de acero debido a la naturaleza misma del recubrimiento proveniente de una estructura hexagonal tipo-grafito. Diversos autores han estudiado las propiedades microestructurales y mecánicas de recubrimientos CNx, sin embargo, muy pocos se han permitido reportar resultados de adherencia de los recubrimientos. Broitman et al. ha sido uno de los que ha reportado resultados de adherencia medidos por rayado para estos recubrimientos realizados con la misma técnica de depósito y con buenos resultados [12]; es importante aclarar que todos los autores que estudian la adherencia de estos recubrimientos, y en general todos los recubrimientos depositados mediante pulverización catódica, utilizan una

capa de anclaje o adherencia de elementos de transición, Cromo y Titanio los más utilizados, para incrementar compatibilidad y adherencia de los recubrimientos sobre sustratos de acero. Los recubrimientos CNx depositados durante esta investigación de forma general mostraron una adherencia relativamente baja, se observó una ligera tendencia al aumento en la adherencia de los recubrimientos al aumentar el contenido de nitrógeno, con el 22.36% de nitrógeno se logró la máxima adherencia, 10.5 N, mientras que con el 14.12% de nitrógeno el recubrimiento se desprende desde el inicio del ensayo de rayado sugiriendo una mala adherencia.

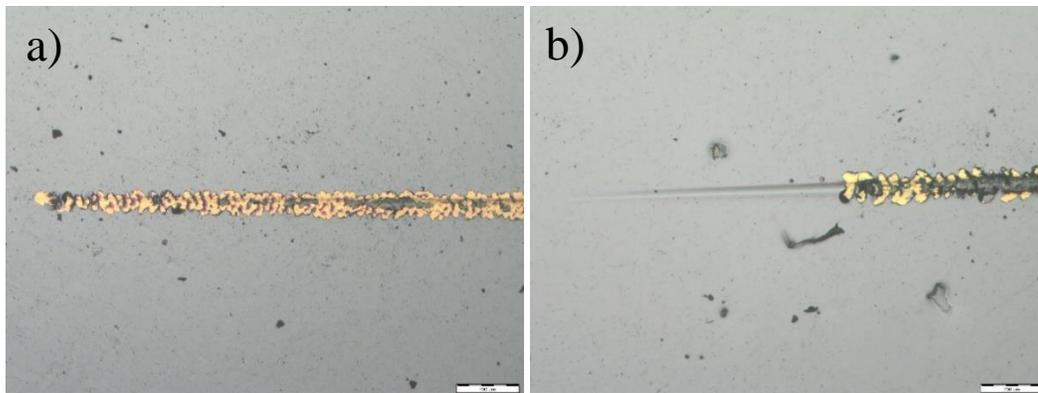


Figura 3-13. Imágenes por microscopía óptica de huellas de rayado obtenidas sobre los recubrimientos CNx con a) 14.12 % N y b) 22.36 % N.

Este aumento es atribuible principalmente, al igual que el aumento en la dureza y módulo de Young, a la deformación en la red hexagonal tipo-grafito producto de la incorporación de átomos de nitrógeno en dicha red. En la figura 3-13 se muestran imágenes ópticas de las huellas de rayado obtenidas para los recubrimientos CNx, se muestran los extremos, con el porcentaje de nitrógeno más bajo y con el mayor porcentaje de nitrógeno.

3.1.7 Propiedades tribológicas

3.1.7.1 Fricción

En la figura 3-14 se muestra los registros de fricción de los recubrimientos CNx obtenidos utilizando un tribómetro de tipo esfera sobre disco “ball-on-disk”. Todos los registros de fricción exhiben valores significativamente bajos en comparación al coeficiente de fricción del sustrato, los tiempos de estabilización de todos los registros de fricción está por debajo de los 150 segundos, menor a los tiempos de estabilización del sustrato (alrededor de 400 segundos).

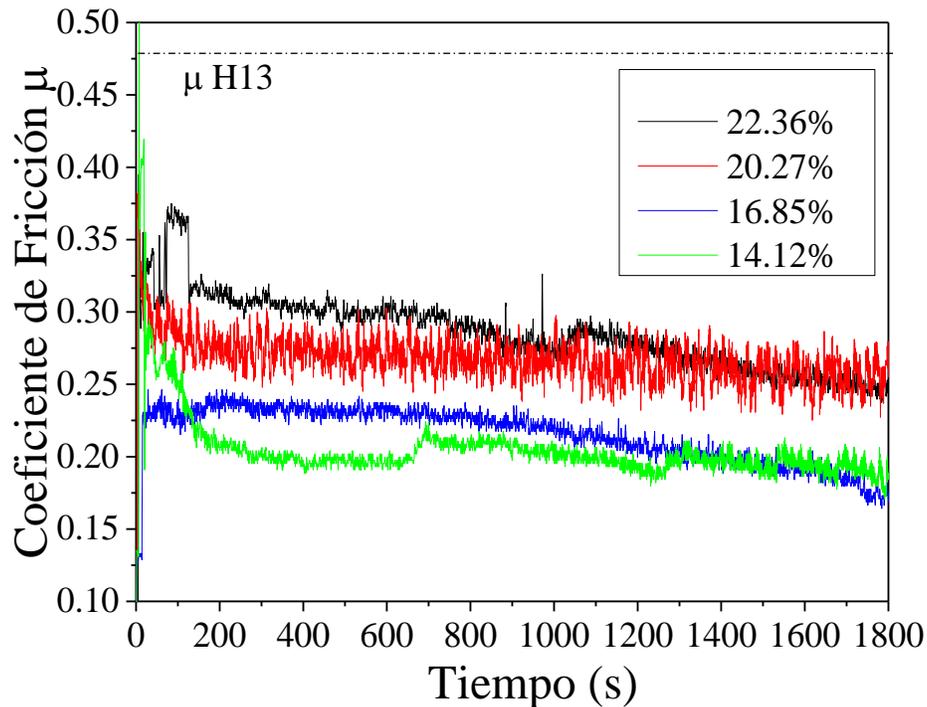


Figura 3-14. Registros de fricción de recubrimientos CNx en función del contenido de nitrógeno.

En la figura 3-15 se presenta el promedio del coeficiente de fricción en régimen estable y el promedio de las tasas de desgaste de los recubrimientos. Tanto el coeficiente de fricción como la tasa de desgaste presentan un comportamiento

paralelo, ambos presentan un ligero aumento en dichas propiedades con el incremento del porcentaje de nitrógeno, sin embargo, todos los coeficientes de fricción de los recubrimientos CNx son por lo menos 50% menores que el coeficiente de fricción del acero AISI H13 sin recubrir y la tasa de desgaste es de hasta 2 órdenes de magnitud menor. La ligera tendencia que muestran los registros a la disminución cuando disminuye el contenido de nitrógeno en los recubrimientos, se puede atribuir a los mayores contenidos de carbono dentro de la microestructura del recubrimiento y su bien conocido efecto auto-lubricante.

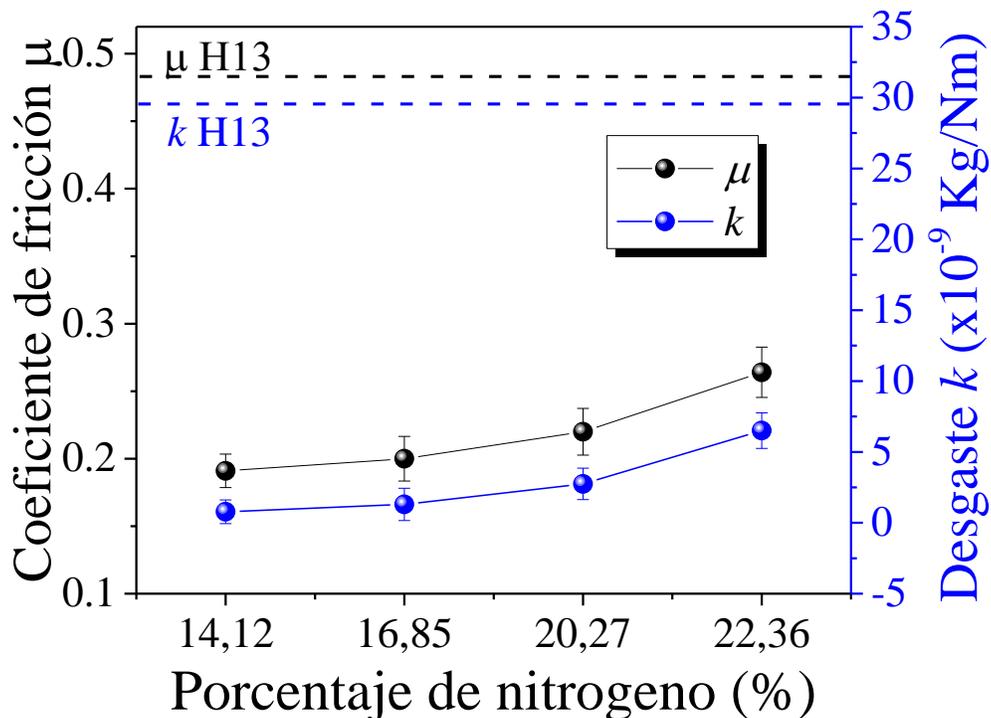


Figura 3-15. Coeficiente de fricción en régimen estable y tasa de desgaste de recubrimientos CNx.

3.1.7.2 Desgaste

Las huellas de desgaste de los ensayos tribológicos se muestran en la figura 3-16, todos los recubrimientos CNx muestran huellas de desgaste adhesivo muy suave, el

ancho de las huellas es considerablemente bajo en comparación con otros recubrimientos duros depositados mediante pulverización catódica magnetrón, no es posible apreciar con claridad un límite definido entre la pista y el recubrimiento. Los bajos valores de resistencia a la deformación plástica (figura 3-10) sugieren que los recubrimientos CNx tienden a la formación de una tribo-película de carbono amorfo proveniente de la matriz y de la ruptura de los enlaces C-N que conlleva a valores de fricción y desgaste significativamente bajos producto del efecto auto-lubricante [13].

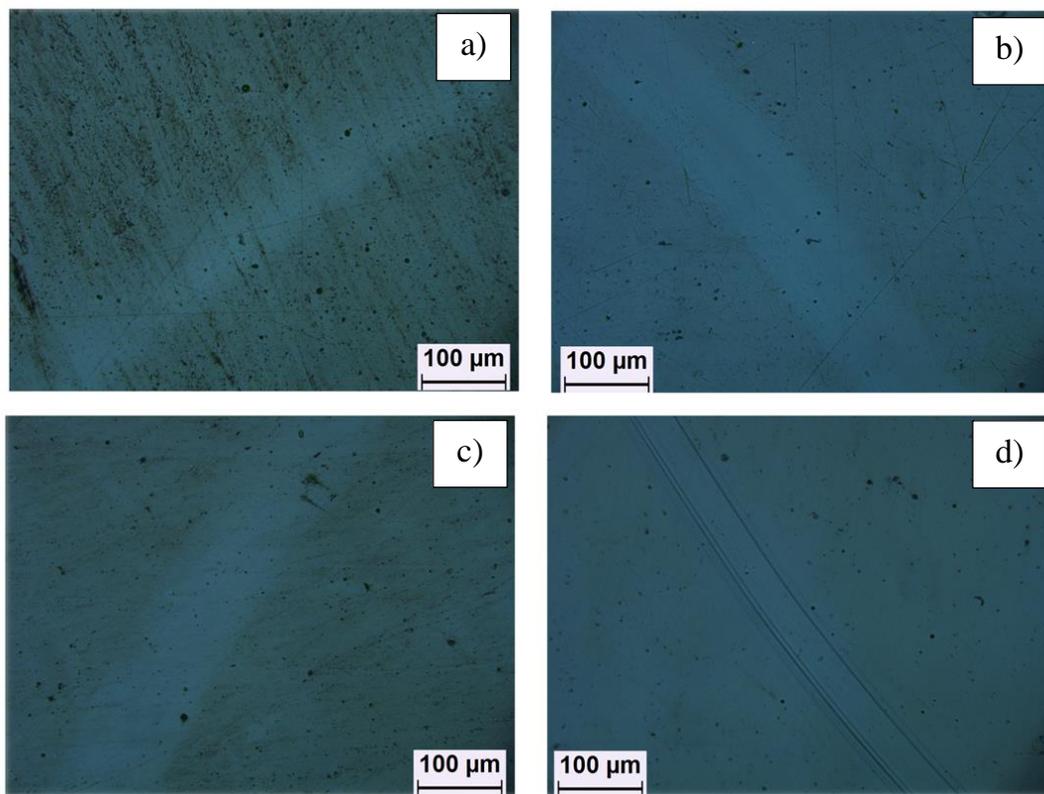


Figura 3-16. Imágenes ópticas de las huellas de desgaste de los recubrimientos CNx depositados con diferentes porcentajes de Nitrógeno: a) 14.12%, b) 16.85% c) 20.27% y d) 22.36%.

3.2 Resultados TiBC

Para el depósito de los recubrimientos TiBC fue fijada la potencia del blanco TiB₂, y se varió la potencia del blanco de grafito en 300, 600, 900 y 1560 Watts de potencia, con el objetivo de obtener recubrimientos con diferentes porcentajes atómicos de Titanio, Boro y Carbono. Previo al depósito de los recubrimientos, los sustratos fueron limpiados mediante un bombardeo con iones de argón, los blancos colocados uno opuesto del otro, pulverizando simultáneamente y aplicando rotación a los sustratos para hacerlos pasar por ambos blancos, logrando así, el codepósito de ambos materiales; el resto de parámetros como temperatura, presión, flujo de Argón, voltaje bias, etc, se mantuvieron constantes.

3.2.1 Características generales de los recubrimientos monocapa TiBC

La figura 3-17 muestra los espesores y tasa de depósito de los recubrimientos medidos mediante perfilometría, es posible apreciar una ligera tendencia a aumentar el espesor de los recubrimientos cuando crece la relación de potencias, resultado esperado debido a que al aumentar la potencia del blanco de grafito se aumenta la ionización del argón y por ende la tasa de erosión del blanco, lo que indica que una mayor cantidad de átomos de carbono se encuentran disponibles para reaccionar y depositarse sobre los sustratos. La tasa de depósito muestra el mismo comportamiento, considerando que el tiempo de depósito se mantuvo constante. Es válido anotar la importancia de mantener los espesores lo más similares posible con el fin de poder realizar comparaciones de las propiedades tribológicas y mecánicas de los recubrimientos.

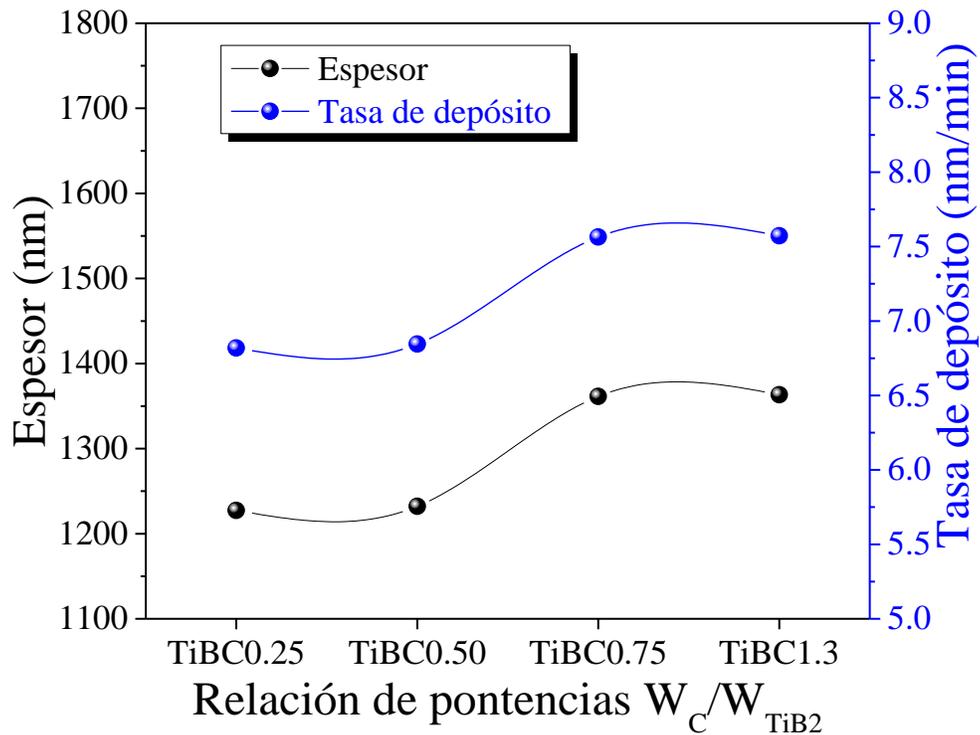


Figura 3-17. Espesores y tasas de depósito de recubrimientos TiBC en función de la relación de potencias W_C/W_{TiB2} utilizadas para obtener los recubrimientos.

En la figura 3-18 se muestran los resultados del tamaño de grano y rugosidad en función de la relación de potencias, se observa un ligero aumento en el tamaño de grano en la medida que aumenta la relación de potencias, es decir, al aumentar la incorporación de carbono en los recubrimientos, sin embargo, para el recubrimiento 0.75 se observa una evidente disminución en el tamaño de grano; en cuanto a la rugosidad, los recubrimientos presentan un comportamiento similar al tamaño de grano, disminuyendo al aumentar el contenido de carbono en los recubrimientos, con excepción del recubrimiento TiBC-1.3, en general la rugosidad de los recubrimientos es de pocos nanómetros, lo que sugiere recubrimientos muy compactos y homogéneos.

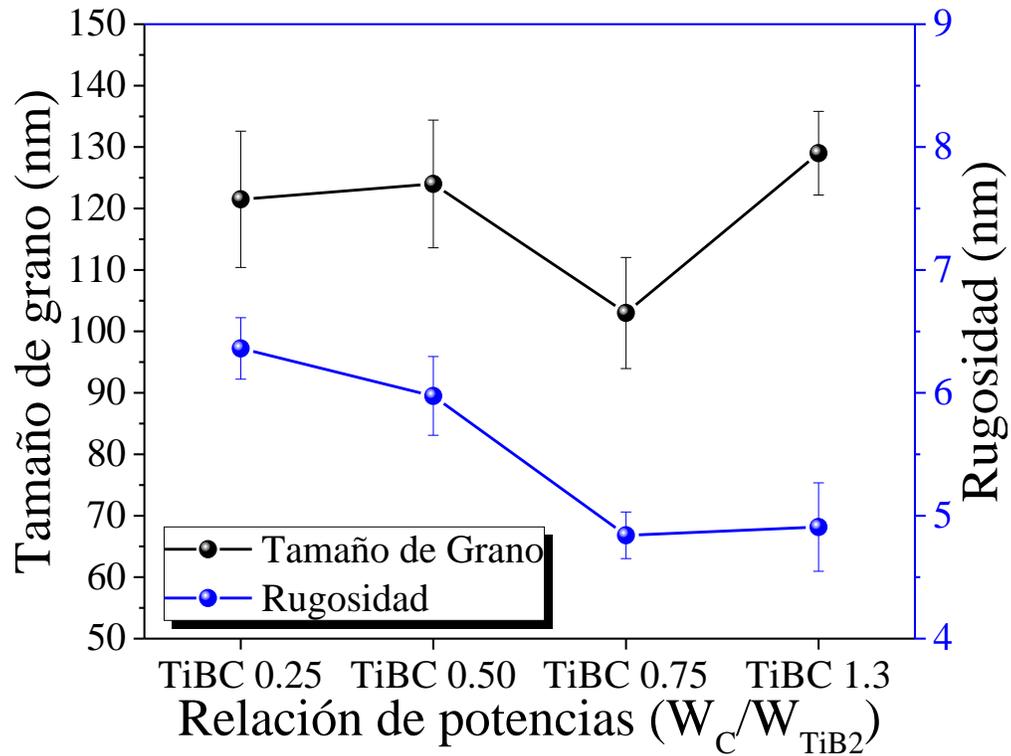


Figura 3-18. Tamaño de grano y rugosidad de recubrimientos TiBC obtenidos por AFM en función de la relación de potencias utilizadas.

3.2.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En la figura 3-19 se muestran las imágenes AFM 3D de los recubrimientos monocapa TiBC a diferentes relaciones de potencia; el área utilizada para determinar el tamaño y la rugosidad de los recubrimientos TiBC, es de $25 \mu\text{m}^2$. Se observa una morfología, con picos y valles, homogénea a lo largo de todo el recubrimiento, con rugosidad y tamaño de grano del orden nanométrico, característico de recubrimientos obtenidos mediante pulverización catódica magnetron.

En las imágenes se aprecia una ligera disminución tanto en el tamaño de grano como la rugosidad para los recubrimientos, excepto para los recubrimientos TiBC-1.3

(figura 3-19d) que se logran apreciar granos mucho mayores; en el recubrimiento TiBC-0.75 (figura 3-19c) se observa una protuberancia en la superficie, posiblemente producto de alguna irregularidad en el sustrato antes de recubrir. De forma general todos los recubrimientos muestran estructuras compactas, muy homogéneas y con valores de rugosidad y tamaño de grano del orden nanométrico.

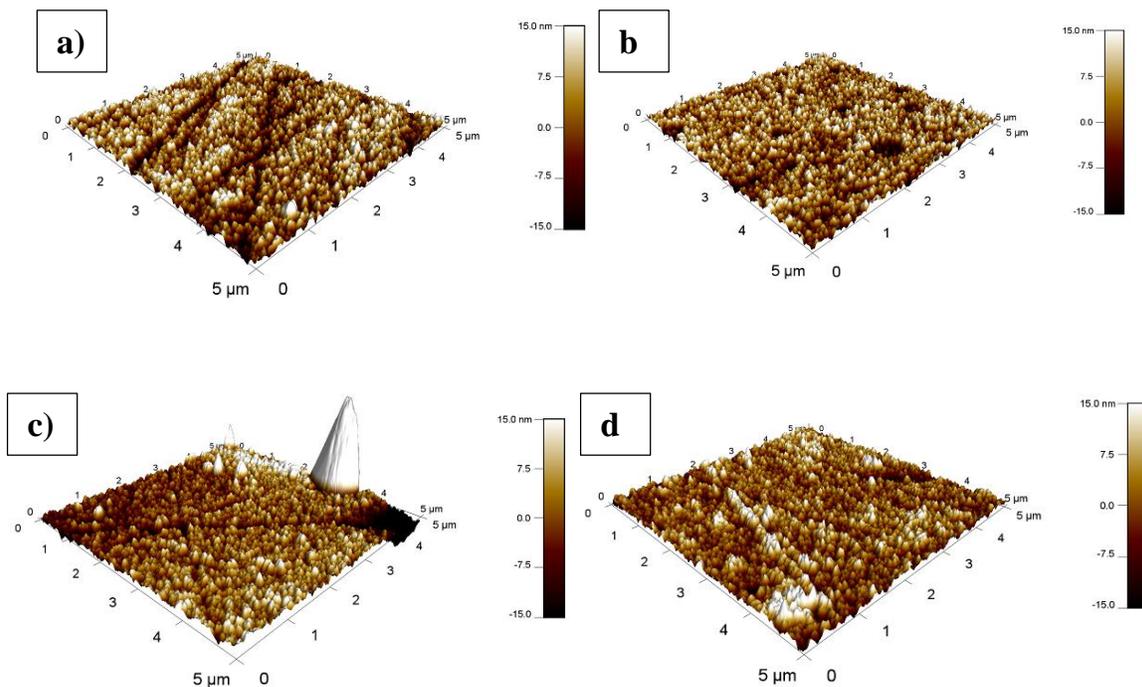


Figura 3-19. Imágenes AFM de recubrimientos TiBC con relación de potencias
a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75 y d) 1.3.

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 3-20 se muestran las imágenes SEM de los recubrimientos TiBC en función de la relación de potencia; se observan recubrimientos homogéneos, densos, sin presencia de delaminación que sugiera desprendimiento o baja adherencia de los recubrimientos sobre los sustratos de acero AISI H13, de espesor uniforme. Los

recubrimientos con relación de potencias baja muestran una microestructura columnar, de espesor uniforme; al amentar la relación de potencias se aprecian recubrimientos mucho más compactos, sin presencia de poros o grietas evidentes, es posible identificar ligeramente una estructura columnar, pero con un grado de compactación evidentemente mayor a los demás recubrimientos.

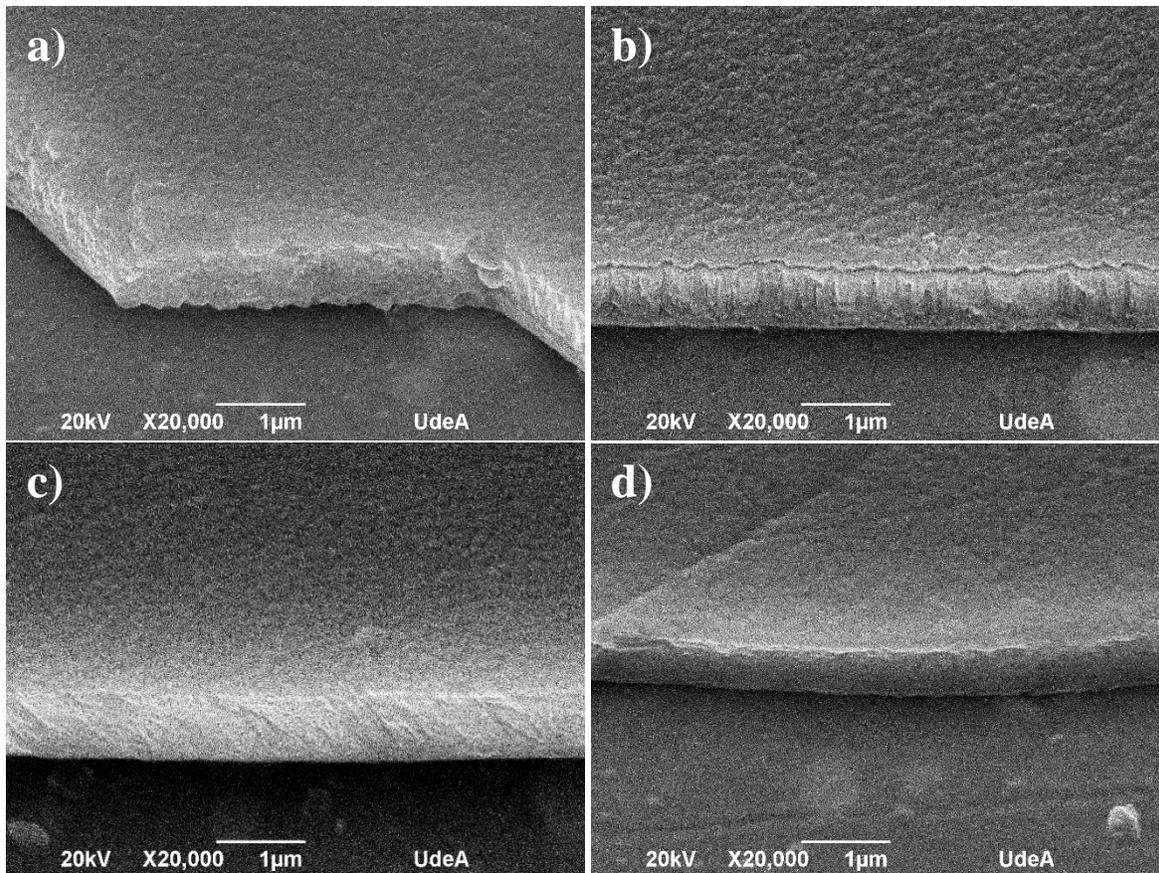


Figura 3-20. Imágenes SEM transversales de recubrimientos TiBC en función de las relaciones de potencia utilizadas: a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75 y d) 1.3.

3.2.4 Espectroscopia Raman

Los recubrimientos TiBC se han convertido en objeto de estudio en los últimos años gracias a sus atractivas propiedades mecánicas y tribológicas; atribuidas

principalmente a la formación de nanocompuestos producto de la adición de carbono, formando una fase amorfa de carbono que embebe nanocristales de TiB₂ principalmente.

La espectroscopia Raman es una técnica muy versátil a la hora de estudiar la microestructura de diferentes materiales, siendo los recubrimientos base carbono los más estudiados por esta técnica gracias a la gran sensibilidad para emitir señal Raman.

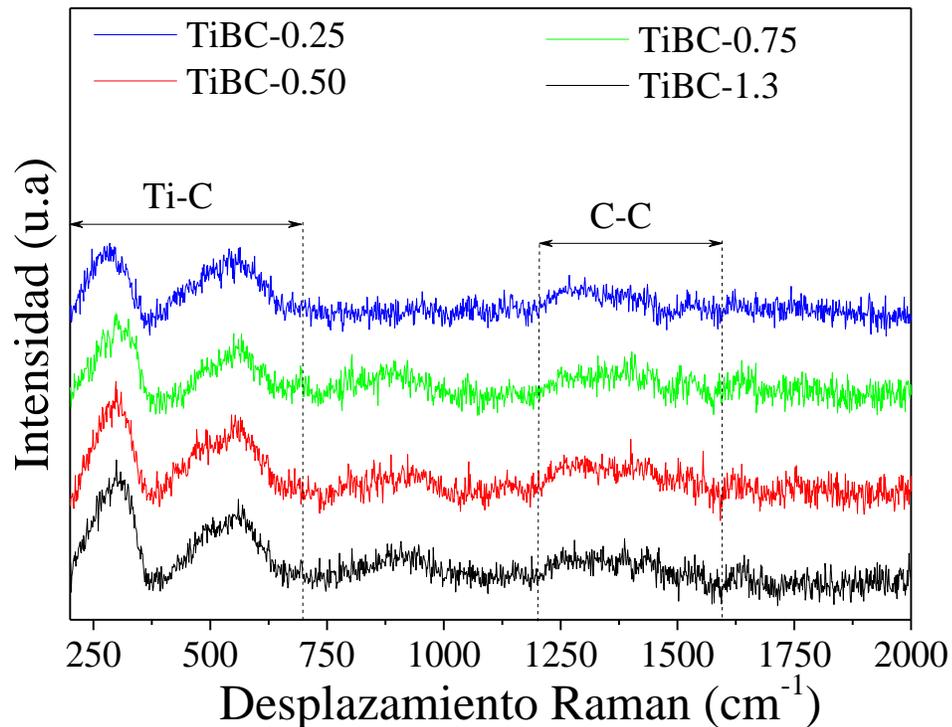


Figura 3-21. Espectros micro-Raman de recubrimientos TiBC con diferentes relaciones de potencia W_C/W_{TiB_2} a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75 y d) 1.3.

La presencia de las bandas D y G (1200 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}), atribuidas a los nanoclusters sp^2 y carbono tipo-grafito respectivamente, el análisis de características como el ancho de la banda o la relación de intensidades entre las bandas, brindan información acerca de la configuración del carbono presente en dichos recubrimientos. Los espectros micro-Raman de los recubrimientos TiBC obtenidos en esta investigación

(figura 3-21) muestran un comportamiento similar a todas las relaciones de potencia estudiadas; se identifican dos zonas en los espectros, en los números de ondas más bajos hasta 600 cm^{-1} , asociada a las vibraciones Ti-C, el ligero aumento en la intensidad de estas bandas, puede atribuirse al aumento en el contenido de carbono, al aumentar la relación de potencias. Entre 1200 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} se encuentra la zona en la cual se encuentran las vibraciones a los enlaces C-C, sin embargo, a pesar del aumento en el contenido de carbono, no es posible apreciar una diferencia significativa en los espectros de los recubrimientos [14].

3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 3-22 muestra los difractogramas DRX de los recubrimientos TiBC, todos los análisis DRX se realizaron sobre los recubrimientos depositados sobre sustratos metálicos de acero AISI H13; por tanto, se realizó un análisis DRX sobre el sustrato sin recubrir para determinar los picos correspondientes al sustrato.

Los recubrimientos con las relaciones de potencia más bajas (0.25, 0.50, 0.75) muestran picos intensos, bien definidos, centrados en 27.4° y 57.1° correspondientes a los planos cristalográficos (001) y (002) respectivamente, de acuerdo a la tarjeta ICDD 98-061-5593, corresponden a la fase hexagonal del TiB_2 , resultados similares han sido reportados, incluso con otros blancos compuestos de $\text{TiB}_2:\text{TiC}$ [15].

En ambos ángulos se aprecian un ligero corrimiento de los picos hacia la izquierda, este comportamiento puede deberse a la incorporación de átomos de carbono en la red cristalina del TiB_2 , esta incorporación modifica las distancias interplanares de la red cristalina modificando ligeramente el ángulo de difracción; otra posible causa pueden ser las tensiones residuales intrínsecas de los recubrimientos, los cuales, al igual que la incorporación de carbono, distorsionan la red cristalina reflejándose en el corrimiento de los picos.

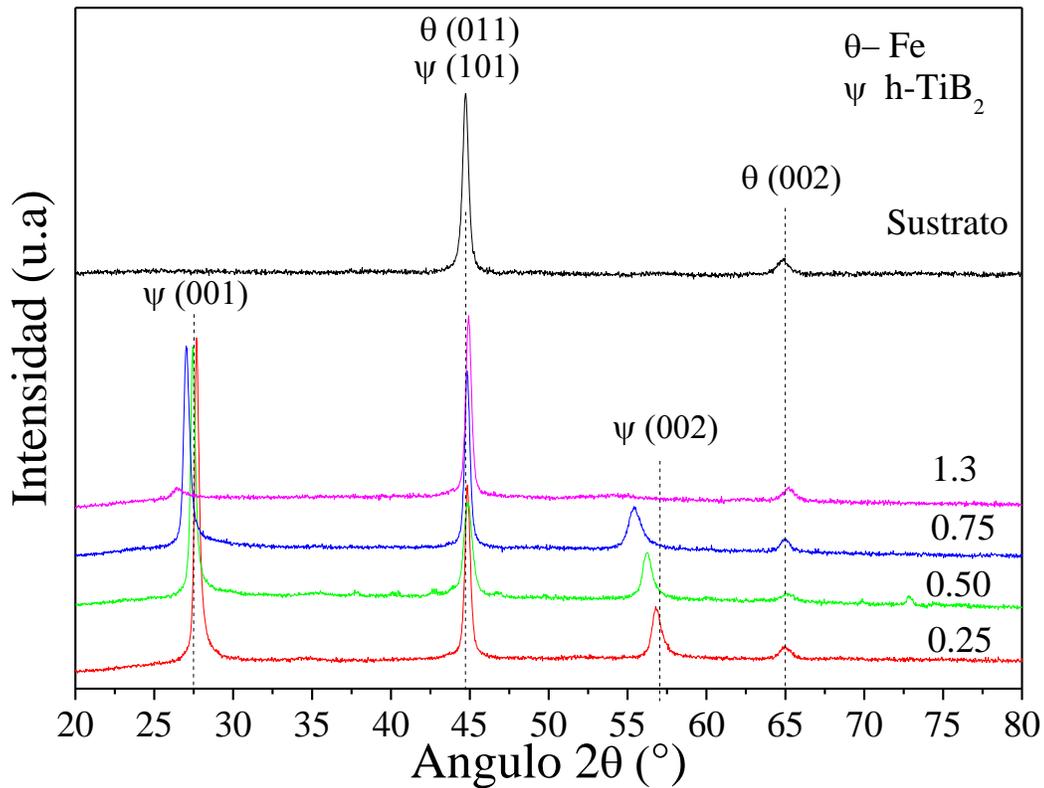


Figura 3-22. Difractogramas de recubrimientos TiBC con diferentes relaciones de potencias W_C/W_{TiB_2} .

En el difractograma correspondiente a la relación de potencia 1.3 sólo es posible apreciar señal en el ángulo 27.4° , la intensidad asociada se ve notablemente reducida; en todos los recubrimientos se identifican los picos centrados en 44.9° y 65.0° asociados a los planos cristalográficos (011) y (002) de la fase cúbica del hierro proveniente del sustrato (ICDD 98-063-1729).

El TiB₂ es un material cristalino con elevada dureza asociada principalmente a la formación de enlaces covalentes de carácter cerámico, con crecimiento hexagonal. Estudios previos han demostrado que la red cristalina hexagonal del TiB₂ permite la incorporación y acomodamiento de átomos de carbono ocupando vacancias y lugares intersticiales como se esquematiza en la figura 3-23 [15-17].

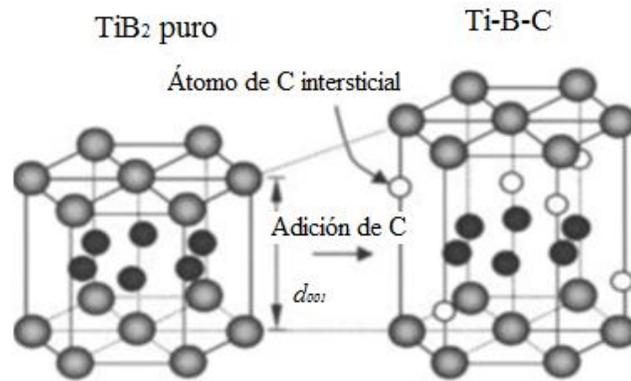


Figura 3-23. Esquema de la incorporación de Carbono en la estructura hexagonal del TiB_2 [18].

Precisamente, la formación de recubrimientos nanocompuestos se da cuando el límite de solubilidad del elemento en solución sólida, en este caso carbono, es superado dando inicio a la precipitación y formación de segundas fases, esta fase amorfa precipitada, que funciona como matriz para los nanocristales, inhibe el crecimiento del tamaño de grano; con base en esto y los resultados DRX (figura 3-22), es posible sugerir que el recubrimiento con la relación de potencias de 0.75 presenta una estructura nanocompuesta constituida de nanocristales de TiB_2 embebidos en una matriz amorfa de carbono. El tamaño de grano se ve aumentado nuevamente con la mayor relación de potencia (1.3), lo que indica que la inhibición del crecimiento de grano presente en los recubrimientos 0.75 desaparece con porcentajes de carbono mayores; precisamente el DRX sugiere que el recubrimiento 1.3 es un recubrimiento principalmente amorfo, lo que indica que la cantidad de carbono es tanta que la fase amorfa de carbono es el principal constituyente del recubrimiento.

La identificación de la fase TiB_2 en los recubrimientos estudiados sugiere que el carbono incorporado a los recubrimientos con el aumento en la potencia del blanco de grafito se encuentra en solución sólida ocupando vacancias e intersticios dentro de la red cristalina hexagonal del TiB_2 [19] generando una deformación en la red cristalina,

que se puede evidenciar en el corrimiento de los picos asociados al TiB₂ en los Difractogramas; finalmente existe una transición de recubrimientos cristalinos a amorfos como se observa en el difractograma correspondiente al recubrimiento con relación de potencia 1.3.

3.2.6 Propiedades mecánicas

3.2.6.1 Dureza y módulo de Young

Los resultados de dureza y módulo de Young obtenidos mediante nanoindentación son presentados en la figura 3-24. La característica más notable de los recubrimientos TiBC es su dureza, con valores superiores a los 20 GPa y módulo de Young de hasta 300 GPa.

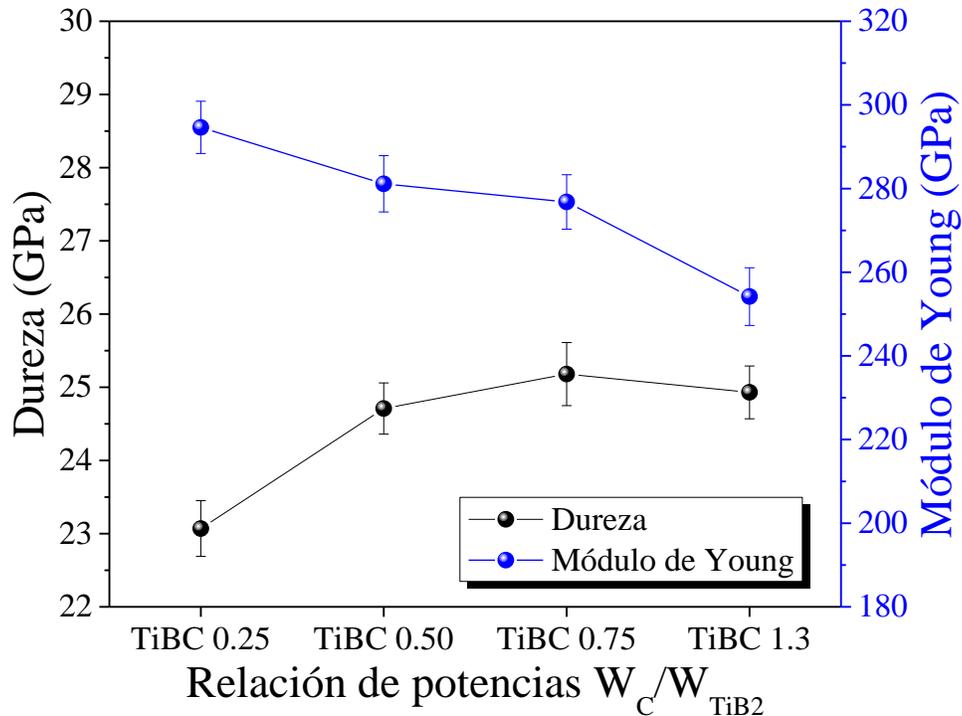


Figura 3-24. Dureza y módulo de Young de recubrimientos TiBC en función de la relación de potencia.

Se aprecia una tendencia al aumento en la dureza en la medida que aumenta el contenido de carbono hasta la relación de potencia 0.75, seguido de una ligera disminución de la dureza con la relación de potencia 1.3, lo que indicaría que a porcentajes superiores se verían disminuidas las propiedades mecánicas, lo cual se puede relacionar con el recubrimiento amorfo que se obtuvo con esta relación de potencias de acuerdo a los DRX. El módulo de Young presenta un comportamiento inverso; el recubrimiento con la relación de potencia 0.25 mostró el mayor valor mientras que el recubrimiento con la relación 1.3 fue el de menor valor en el módulo de Young, es importante resaltar el menor valor en aras de explicar la adherencia de los recubrimientos que se discutirán en la figura 3-26 del apartado 3.2.6.2.

El módulo de Young, está relacionado con el límite elástico de los recubrimientos, si se analiza independientemente esta propiedad indicaría que, en la medida que aumenta el contenido de carbono, disminuye la resistencia elástica de los mismos; sin embargo; para lograr un mejor entendimiento de las propiedades de estos materiales, es necesario evaluar los comportamientos del módulo de Young y dureza de manera conjunta; evaluar el comportamiento de las relaciones H/E y H^3/E^2 es comúnmente utilizado para explicar de una manera conjunta el comportamiento mecánico de los recubrimientos duros [20].

En la figura 3-25 se muestra el comportamiento de las dos propiedades en mención, se aprecia un aumento significativo en H/E y H^3/E^2 las cuales están asociadas con la resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos; de la relación TiBC-0.25 a la TiBC 0.75 se observa un aumento en casi el 50% en la resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos, incrementando progresivamente hasta llegar a valores de hasta 0.28.

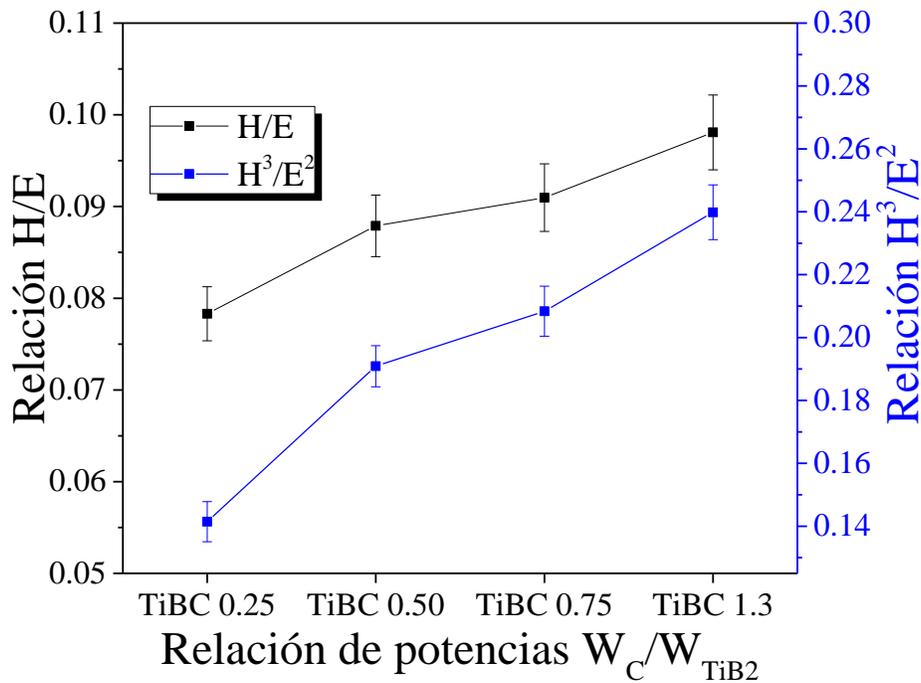


Figura 3-25. Relaciones H/E y H^3/E^2 en función de la relación de potencias W_C/W_{TiB2} utilizadas para los recubrimientos TiBC.

3.2.6.2 Medida de la adherencia (rayado)

La figura 3-26 muestra la carga crítica de los recubrimientos obtenida mediante pruebas de rayado. Es posible apreciar los valores de carga crítica L_c que indica la carga más baja a la cual aparecieron las primeras fallas de los recubrimientos, indicando falla de la adhesión del recubrimiento al sustrato. Los recubrimientos depositados con las relaciones de potencia 0.25, 0.50 y 0.75 exhiben una adherencia muy similar, alrededor de los 20 N, siendo los de 0.75 los de mejor adherencia alcanzado valores de hasta 25 N. Para los recubrimientos depositados con relación de potencias de 1.3 se observa una drástica disminución de la adherencia de los recubrimientos con valores de 7 N aproximadamente, esta disminución en la adherencia puede estar atribuida a la excesiva precipitación y formación de fases ricas

en carbono, sobre todo en la interfase recubrimiento/sustrato; la presencia de estas fases sacrifican significativamente la adherencia de los recubrimientos como se mostró con los recubrimientos CNx en el apartado 3.1.3.3.

Es importante anotar que estos recubrimientos han sido depositados sin ninguna capa de anclaje como Titanio, Cromo, Nitruro de Titanio (TiN), entre otros, por las limitaciones del equipo donde se depositaron los recubrimientos, sin embargo, pensando en posibles aplicaciones a nivel industrial de estos recubrimientos, se recomienda la implementación de una capa de anclaje, de pocos nanómetros de espesor, que seguramente aumentarán la compatibilidad sustrato-recubrimiento y a su vez la adherencia de los recubrimientos.

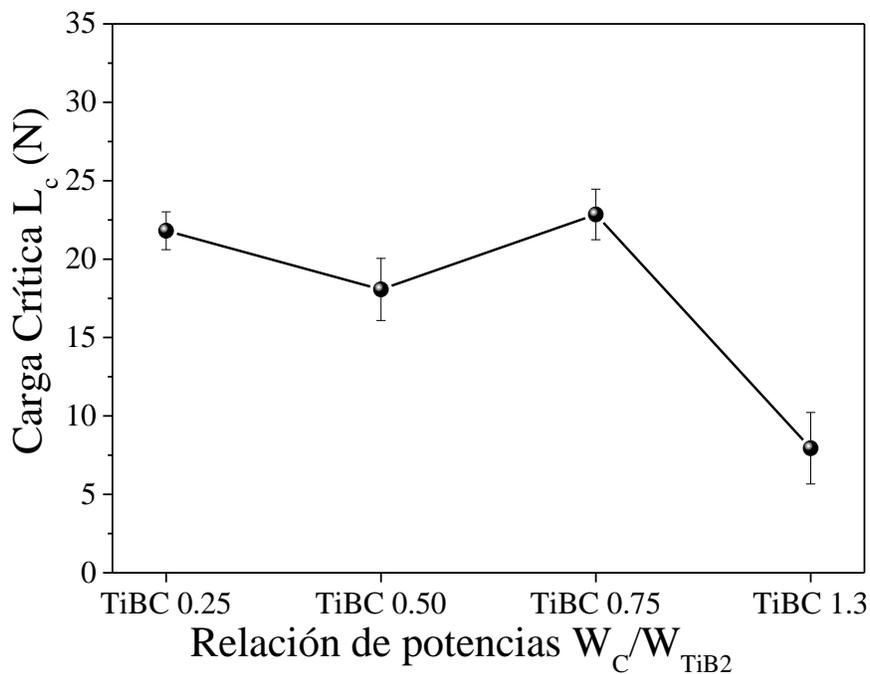


Figura 3-26. Carga crítica L_c de recubrimientos TiBC medida mediante rayado.

3.2.7 *Propiedades tribológicas*

3.2.7.1 Fricción

En la Figura 3-27 se muestran los registros de fricción de los recubrimientos de TiBC en función del tiempo de ensayo tribológico, es válido recordar que el contracuerpo utilizado fueron de esferas de Nitruro de Silicio (Si_3N_4) con un diámetro de 6 mm, carga normal de 2 N, velocidad de 15,71 mm/s, radio de huella de 2 mm y una duración de 45 minutos.

Se aprecian registros estables a lo largo del tiempo una vez han superado la etapa inicial donde ocurre el acople entre las superficies tribológicas (contracuerpo-recubrimiento) producto de la diferencia en rugosidades entre los cuerpos, contaminantes sobre las superficies, entre otros. Se observa un aumento progresivo del coeficiente de fricción en la etapa inicial hasta alcanzar el régimen estable donde se da un mejor acople entre los cuerpos y se registra el coeficiente de fricción real que corresponde al sistema en evaluación. Adicionalmente, es posible apreciar una tendencia en el tiempo necesario para que los recubrimientos alcancen la zona estable, recubrimientos con las relaciones de potencia más bajas, necesitan mayor tiempo para acoplarse y alcanzar el régimen estable, posiblemente debido a los mayores valores de dureza y rugosidad de los recubrimientos, asociado a la cristalinidad de los mismos; mientras que las relaciones de potencia más altas, alcanzan el régimen estable en tiempos más cortos, atribuido posiblemente a la precipitación y formación de fases ricas en carbono amorfo debido al exceso de carbono incorporado. Todos los recubrimientos TiBC exhiben un coeficiente de fricción superior al sustrato AISI H13, este comportamiento puede ser atribuido principalmente a que estos recubrimientos presentan una alta dureza (≥ 20 GPa), mientras que el sustrato es mucho más dúctil (~ 7 GPa) y se deja deformar más fácilmente. De otro lado, el contracuerpo utilizado también presenta una dureza alta (15 GPa), la similitud en durezas entre el par tribológico Recubrimiento-Contracuerpo, puede significar una “competencia” entre

los dos materiales para ver quien desgasta a quien; además es conocido que entre cuerpos con elevada dureza se obtienen coeficientes de fricción altos; sin embargo, el aumento en los coeficientes de fricción, se ve compensado con la disminución en las tasas de desgaste de los recubrimientos TiBC en comparación con el sustrato.

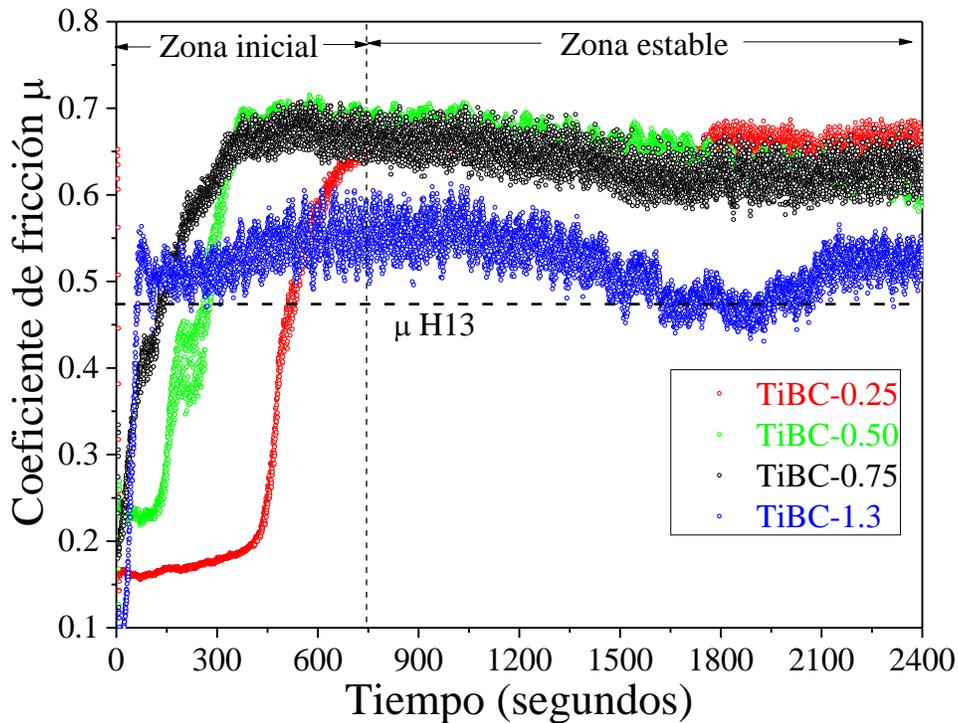


Figura 3-27. Registros de fricción de recubrimientos TiBC depositados con diferentes relaciones de potencia, en función del tiempo de ensayo.

3.2.7.2 Desgaste

En la figura 3-28 se ilustran los coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos TiBC y sustrato; en cuanto a los coeficientes de fricción ya se ha indicado que todos son superiores al sustrato desnudo, comportamiento similar presentan las tasas de desgaste determinadas por pérdida de masa en los recubrimientos TiBC, en la medida que la relación de potencias aumenta, es decir

aumenta el contenido de carbono en los recubrimientos. La tasa de desgaste de los recubrimientos aumenta progresivamente hasta los recubrimientos TiBC-0.75, disminuyendo nuevamente con el recubrimiento TiBC-1.3; este comportamiento se encuentra asociado con la cristalinidad de los recubrimientos, con las relaciones de potencias más bajas se obtienen recubrimientos más cristalinos y duros; mientras que con las potencias más altas el exceso de carbono, que puede precipitar y formar fases ricas en carbono, actúa como material auto-lubricante, el comportamiento descrito se aprecia en la figura 3-28. Sin embargo, es importante anotar que todas las tasas de desgaste de los recubrimientos TiBC son un orden de magnitud menor al acero AISI H13 sin recubrir.

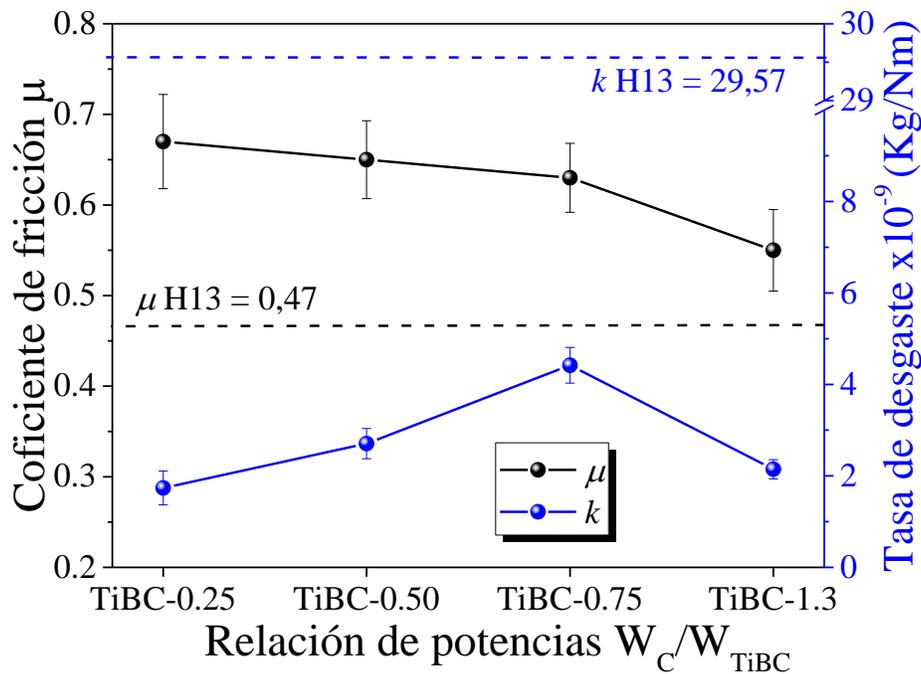


Figura 3-28. Coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos TiBC en función de la relación de potencias.

La figura 3-29 muestra las imágenes ópticas de las pistas de desgaste y contracuerpos utilizados, obtenidas después de los ensayos tribológicos.

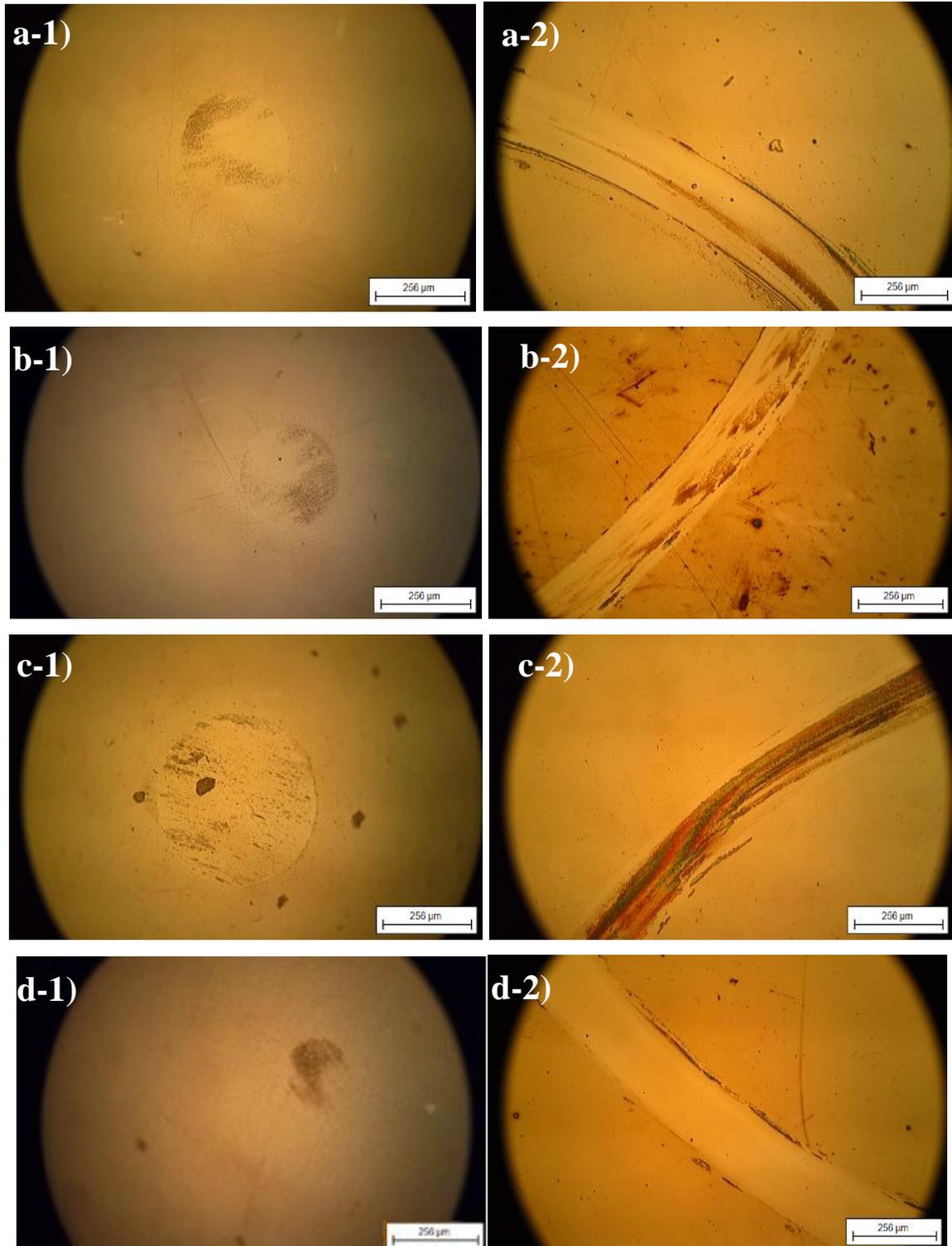


Figura 3-29. Imágenes ópticas de los contracuerpos (1) y de las pistas tribológicas (2) obtenidas de los ensayos realizados a recubrimientos TiBC: a) TiBC-0.25, b) TiBC-0.50 c) TiBC-0.75 y d) TiBC-1.3.

El recubrimiento depositado con la relación de potencia 0.75 muestra las evidencias más severas del contacto tribológico, sobre el contracuerpo se observa un casquete de mayores dimensiones y gran cantidad de partículas de desgaste sobre la pista tribológica. Por su parte, el recubrimiento con relación de potencias de 1.3 mostró una pista tribológica más suave, con evidencias de desgaste adhesivo y sin evidencias en el contracuerpo de un desgaste prominente; resultados congruentes con los ensayos de desgaste por pérdida de masa donde se encontró que estos recubrimientos mostraron la mayor y menor tasa de desgaste, respectivamente. No se aprecia desprendimiento del recubrimiento en ninguno de los ensayos realizados. comportamientos similares de fricción y desgaste han sido reportado por diferentes autores para este tipo de recubrimientos [14-16].

3.3 Recubrimientos monocapa TiBCN

Se recuerda que para la obtención de los recubrimientos monocapa TiBCN, fue seleccionado el recubrimiento TiBC con el mejor balance entre propiedades mecánicas y tribológicas. En ese orden de ideas, fue seleccionado el recubrimiento con la relación de potencias 0.5, el cual mostró un buen balance entre dureza, adherencia y rendimiento tribológico; con esta relación de potencias y los demás parámetros iguales a los empleados para obtener el recubrimiento TiBC se realizó un barrido de nitrógeno con el objetivo de estudiar el efecto del contenido de nitrógeno en las propiedades, mecánicas y tribológicas principalmente, del recubrimiento TiBCN. De manera análoga se utilizaron los dos blancos (TiB₂ y C) esta vez en una atmósfera reactiva de Ar/N₂ variando el contenido de nitrógeno desde 5 sccm progresivamente hasta 9 sccm, se conservó la distancia de 8 cm entre los blancos y los sustratos, se realizó un recubrimiento TiBN para ser utilizado como referencia a muestras sin contenido de Carbono.

3.3.1 Características generales de los recubrimientos monocapa TiBCN

En la tabla 3-3 se muestran los espesores de los recubrimientos en función del porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases, se observa una clara tendencia a la disminución de los espesores en la medida que aumenta el contenido de nitrógeno; es posible que la disminución en los espesores de los recubrimientos se deba a la disminución de los porcentajes de Boro y Titanio, otra razón es llamado fenómeno de pulverización química [1], que se ha discutido ampliamente en el apartado 3.1.1. la cual consiste principalmente en la formación de compuestos volátiles como CN⁺, HCN⁺, C₂N₂⁺ durante el proceso de depósito, los cuales pueden ser desorbidos de la superficie traduciéndose en la reducción de espesores de la película formada.

En cuanto a la tasa de depósito de los recubrimientos TiBCN, no se aprecian diferencias significativas, todas se encuentran alrededor de 10 nm/min.

Tabla 3-2. Características de los recubrimientos de TiBCN obtenidos sobre sustratos de acero AISI H13.

Recubrimiento	Espesores (nm)	Tasa de depósito (nm/min)	Rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
<u>TiBC-0.50</u>	<u>1232.29 ± 38</u>	<u>6.84</u>	<u>5.98</u>	<u>125.32</u>
TiBCN-14%N ₂	1986.25 ± 28	11.01	5.256	233.75
TiBCN-16%N ₂	1779.87 ± 32	9.84	5.313	222.90
TiBCN-19%N ₂	1560.64 ± 87	10.28	6.385	193.30
TiBCN-23%N ₂	1231.38 ± 56	6.83	4.920	215.80

A continuación, se presentan los resultados con su respectiva discusión de las diferentes caracterizaciones químicas, microestructurales, morfológicas, mecánicas y tribológicas realizadas a los recubrimientos monocapa TiBCN con el objetivo de dilucidar sus propiedades y correlacionarlas entre sí y con los parámetros de depósito.

3.3.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La figura 3-30 muestra las imágenes AFM de los recubrimientos TiBCN depositados sobre los sustratos de acero AISI H13, al igual que la imagen AFM del recubrimiento TiBC depositado con la relación de potencias de 0.5 para efectos de comparación.

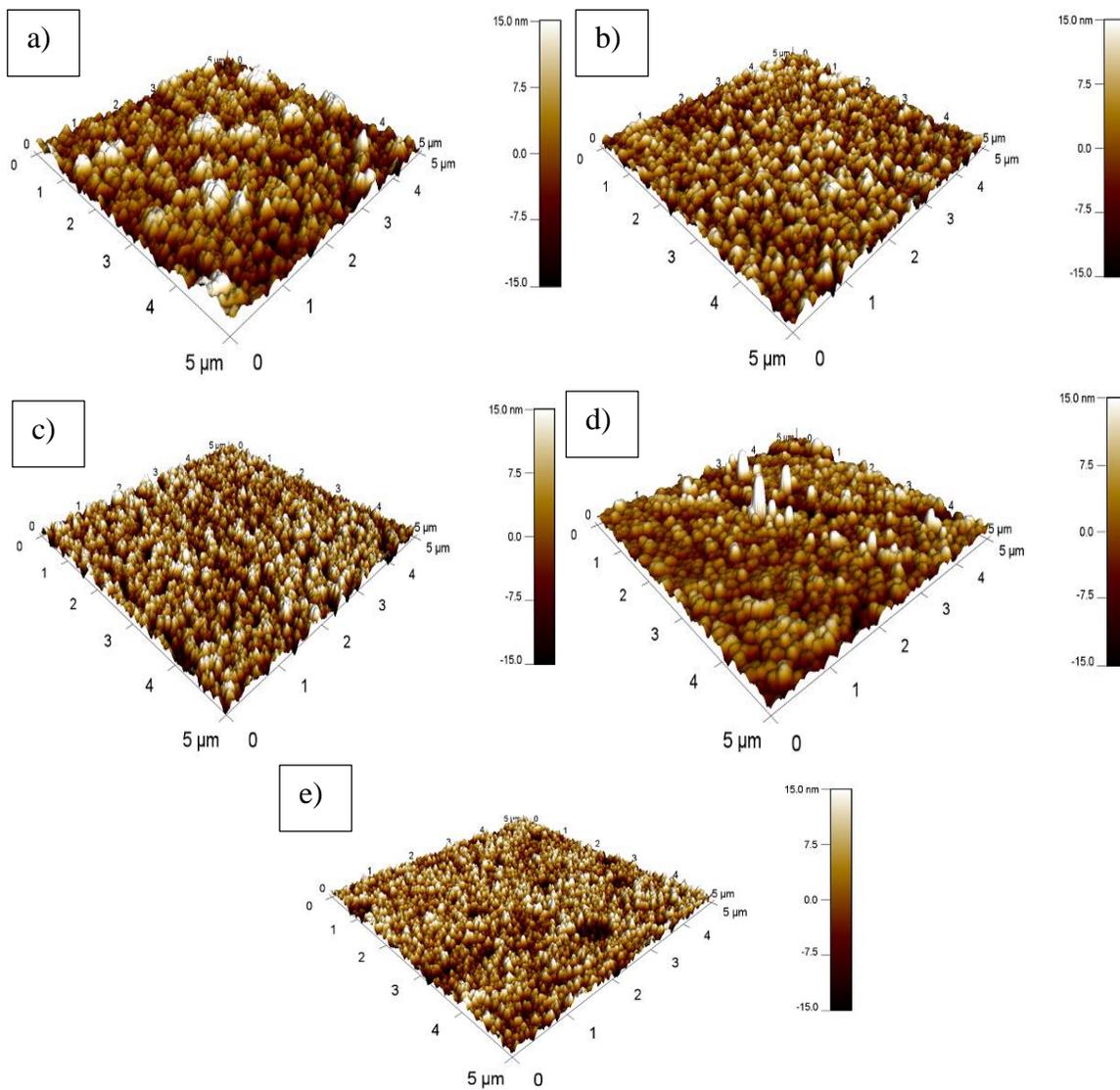


Figura 3-30. Imágenes AFM de recubrimientos TiBCN depositados a diferentes porcentajes de Nitrógeno en la mezcla de gases: a) 14%, b) 16%, c) 19%, d) 23% y e) TiBC-0.50.

Las imágenes obtenidas muestran morfología, con picos y valles, homogénea a lo largo de todo el recubrimiento, con rugosidad y tamaño de grano del orden nanométrico, de aspecto similar a todos los recubrimientos obtenidos a lo largo de esta investigación. Al igual que los resultados mostrados en la tabla 3-3, no es posible

apreciar diferencias significativas en los valores de rugosidad obtenidos y se puede decir que permanece constante en todos los depósitos. En lo que respecta al tamaño de grano, si es posible apreciar una ligera tendencia a la disminución de su tamaño hasta porcentajes de 19% de nitrógeno en la mezcla de gases, excepto para el recubrimiento TiBCN con el mayor contenido de nitrógeno donde el valor del tamaño de grano aumenta. Sin embargo, todos los valores de tamaño de grano son apreciablemente mayores en comparación con el recubrimiento TiBC-0.50.

3.3.3 *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)*

Los recubrimientos TiBCN se pueden agrupar en dos grupos, los depositados con bajos porcentajes de nitrógeno (14% y 16%) y aquellos depositados con porcentajes altos de nitrógeno (19% y 23%). En la figura 3-31 se muestran imágenes SEM de los recubrimientos con 14 % y 23 % de nitrógeno, por ser imágenes representativas de los recubrimientos en los respectivos grupos donde han sido clasificados.

Se observa una microestructura densa, sin señales de crecimiento columnar en los recubrimientos con bajo contenido de nitrógeno, mientras que los recubrimientos con mayor contenido de carbono y nitrógeno muestran un recubrimiento con una microestructura completamente amorfa, sin ningún tipo de orientación preferencial. Se aprecia la diferencia en los espesores de los recubrimientos respecto a los TiBC (figura 3-28a) al igual que la diferencia en su microestructura y el efecto de la incorporación de nitrógeno en la microestructura de los recubrimientos TiBCN.

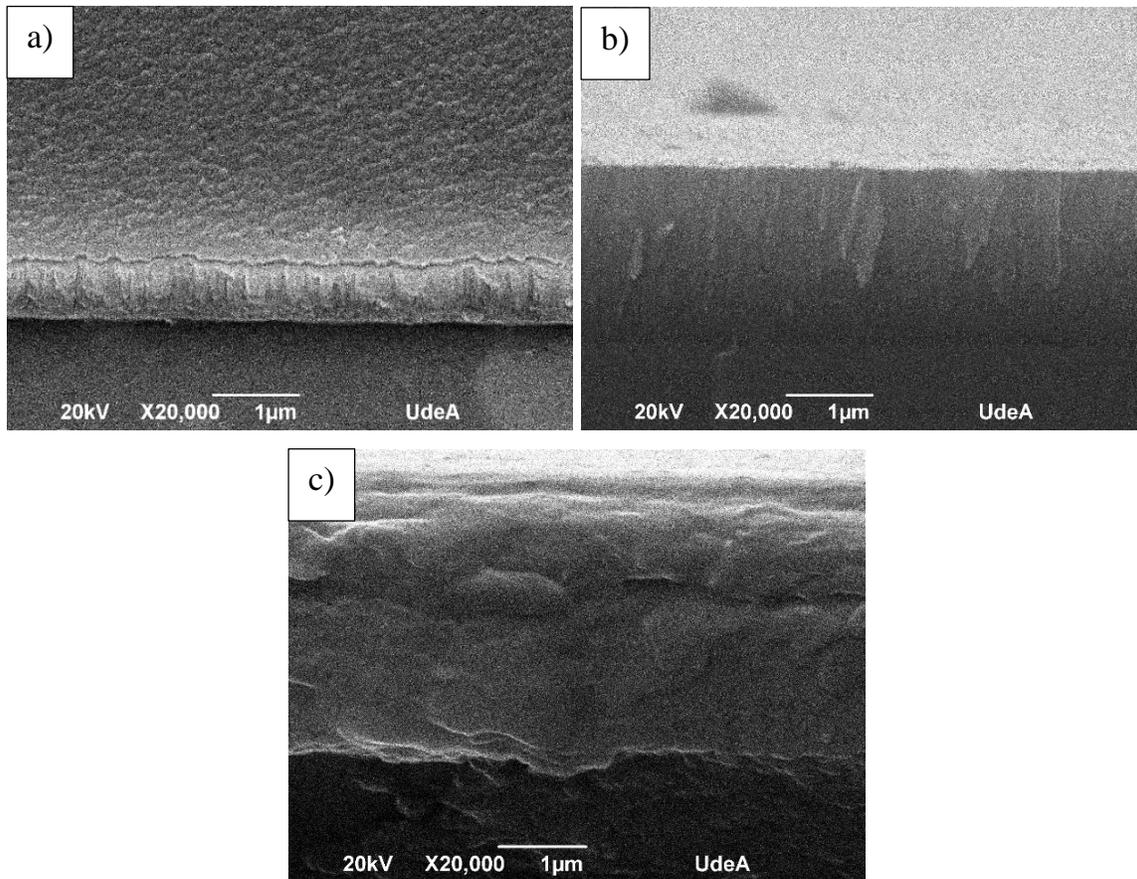


Figura 3-31. Imágenes SEM transversales de los recubrimientos a) TiBC-0.50 y TiBCN con diferentes porcentajes de nitrógeno en la mezcla de gases: b) 14 % y c) 23 %.

3.3.4 Espectroscopia micro-Raman

La figura 3-32 muestra los espectros obtenidos de los recubrimientos TiBCN, se observa claramente espectros característicos de recubrimientos ricos en carbono, en el rango entre 900 y 1800 cm^{-1} se encontraron las bandas D (1320 cm^{-1}) y G (1520 cm^{-1}) correspondientes a los anillos aromáticos desordenados (disordered aromatic) y las vibraciones simétricas del grafito, respectivamente; la intensidad de las bandas D y G aumenta progresivamente al aumentar el porcentaje de N_2 en la mezcla de gases;

lo que sugiere un aumento considerable en el contenido de carbono en los recubrimientos TiBCN. Otra banda característica de estos recubrimientos centrada en 620 cm^{-1} se puede apreciar asociada a clusters de carbono amorfo libre dentro de la estructura del recubrimiento; al igual que las bandas D y G, ésta se hace más intensa al aumentar el contenido de nitrógeno y, como ya se ha mencionado, el contenido de carbono.

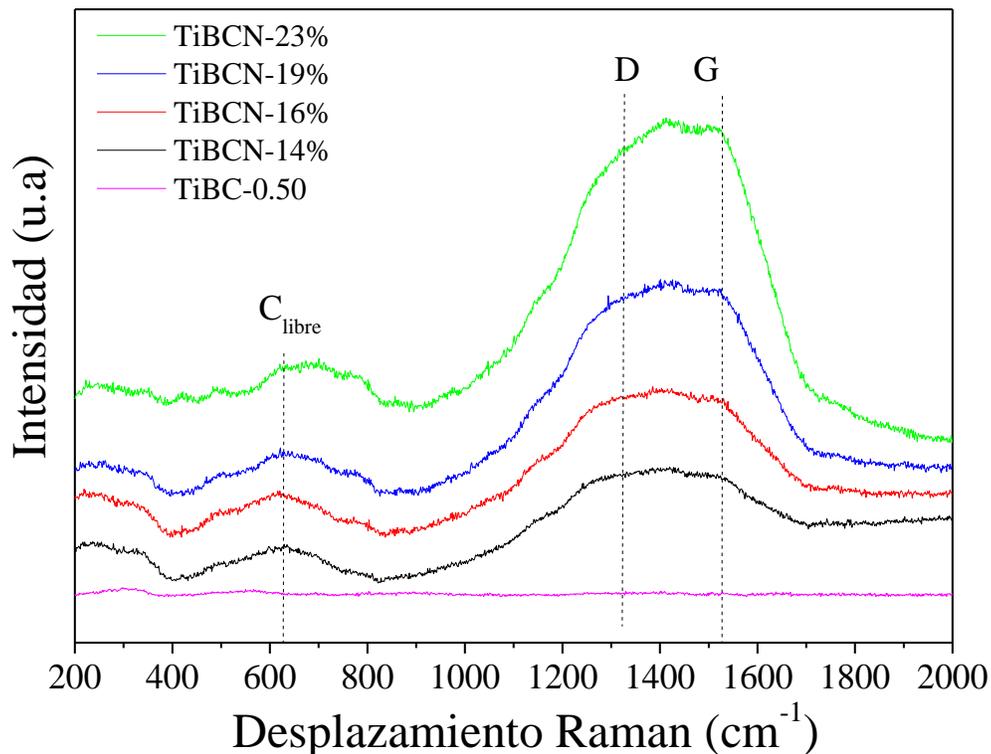


Figura 3-32. Espectros micro-Raman de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de Nitrógeno en la mezcla de gases.

La diferencia entre los espectros TiBCN y el espectro TiBC-0.50 es notoria, es importante anotar que todos los espectros han sido normalizados. Estos resultados brindan información cualitativa pero muy importante de la incorporación de nitrógeno, sino también de carbono en los recubrimientos TiBCN; con base en estos

resultados, es posible afirmar, de manera cualitativa, que el aumento en el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases no solo aumenta la incorporación de nitrógeno en los recubrimientos, sino también de carbono.

3.3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Los Difractogramas obtenidos por DRX de los recubrimientos TiBCN se muestran en la figura 3-33; la cristalinidad de los recubrimientos disminuye progresivamente al aumentar el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases, el recubrimiento más cristalino se obtuvo con el menor porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases (14%), la mayor intensidad proviene del sustrato, sin embargo, a $44,9^\circ$ el pico asociado al TiB₂ (ICDD 98-016-5124) plano (101) se solapa con la señal del sustrato; centrado en $46,6^\circ$ se identifica un pico asociado con el plano (011) del h-BN, a $42,9^\circ$ el pico correspondiente al (002) y a $40,2^\circ$ un pico donde se solapan las señales del h-BN (010) y Ti(C,N) (200).

En los recubrimientos con 16%, además de los picos asociados al sustrato de acero, sólo es posible identificar la presencia de 2 picos asociados a c-BCN (ICSD 98-004-1583) centrados en $43,5^\circ$ y $50,7^\circ$ correspondientes a los planos (111) y (002), respectivamente. Con base en los resultados micro-Raman (Figura 3-29) y DRX (Figura 3-33) es posible sugerir que, el aumento en el contenido de nitrógeno (y a su vez de carbono) incorporado en los recubrimientos, conllevan a una transformación en la estructura cristalina de los recubrimientos; el carbono incorporado en los recubrimientos, entra a ocupar vacancias e intersticios dentro de la red cristalina del h-BN, transformando la red a una c-BCN seguido de la precipitación del carbono libre al superar el límite de solubilidad, como lo sugieren los resultados micro-Raman.

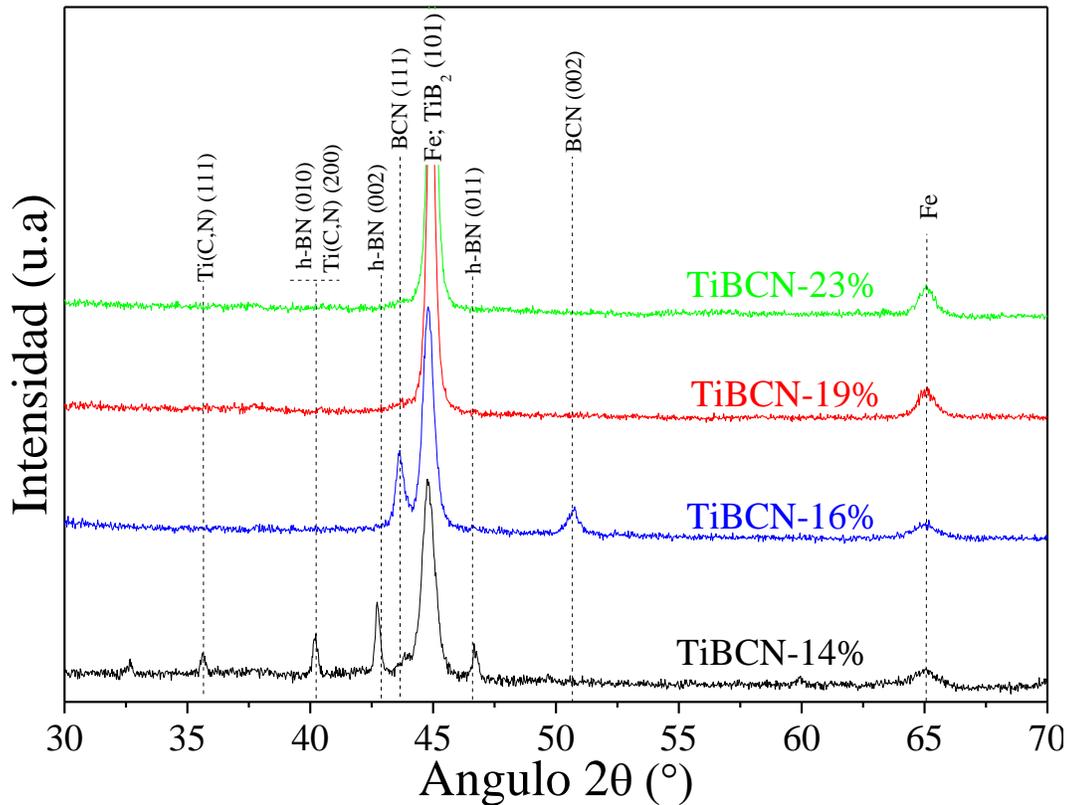


Figura 3-33. Difractogramas de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de Nitrógeno en la mezcla de gases.

3.3.6 Propiedades mecánicas

3.3.6.1 Dureza y módulo de Young

La incorporación de nitrógeno en los recubrimientos TiBC, tiene un gran impacto en sus propiedades mecánicas y tribológicas; como se mencionó en el procedimiento experimental, el recubrimiento TiBC con el mejor balance entre propiedades mecánicas y tribológicas (TiBC-0.50), fue seleccionado para incorporarle nitrógeno y evaluar el efecto de éste en el comportamiento mecánico y tribológico de los mismos. En la figura 3-34 se muestra el efecto que tiene el nitrógeno sobre la dureza y el

módulo de Young de los recubrimientos TiBC; se aprecia una tendencia a la disminución, tanto de la dureza como del Módulo de Young, al aumentar el contenido de nitrógeno; el aumento en las fases amorfas de carbono libre e inhibición de fases cristalinas responsables de la dureza pueden ser las responsables de este comportamiento [21].

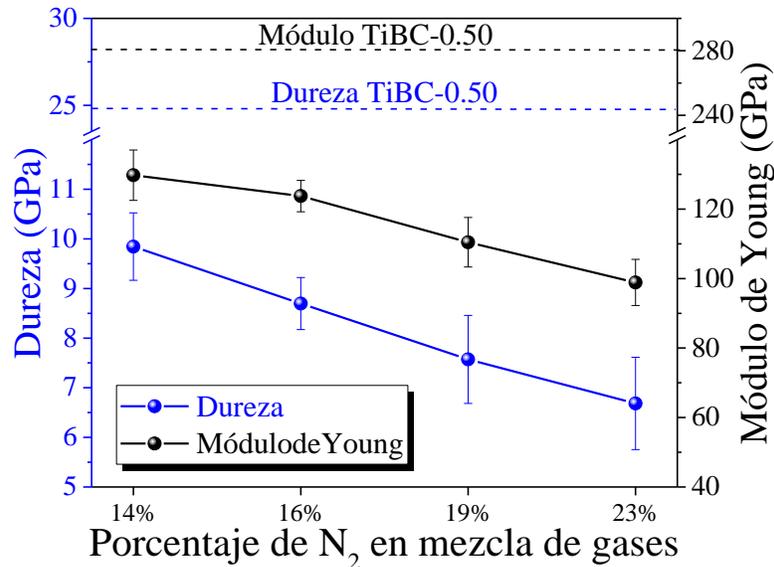


Figura 3-34. Dureza y módulo de Young de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases.

Adicionalmente, en la figura 3-34, es posible apreciar una clara tendencia a la disminución en la dureza y módulo de Young; tan sólo con el 14% de Nitrógeno en la mezcla de gases los valores de dureza y módulo de Young se ven reducidos en más de un 50% en comparación con los recubrimientos TiBC-0.50 (relación seleccionada para incorporar nitrógeno).

Desafortunadamente el sistema de control de gases de la cámara de pulverización catódica utilizada para el depósito de estos recubrimientos, no permite el control

efectivo de porcentajes de Nitrógeno menores, lo que permitiría estudiar los recubrimientos TiBCN con porcentajes entre el 5% y 15%.

3.3.6.2 Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales de los recubrimientos TiBCN determinados mediante el método de la curvatura se muestran en la figura 3-35. Todos los recubrimientos exhibieron esfuerzos de tipo compresivo, con tendencia a la disminución de los esfuerzos en la medida que aumentó el contenido de Nitrógeno en la mezcla de gases dentro de la cámara.

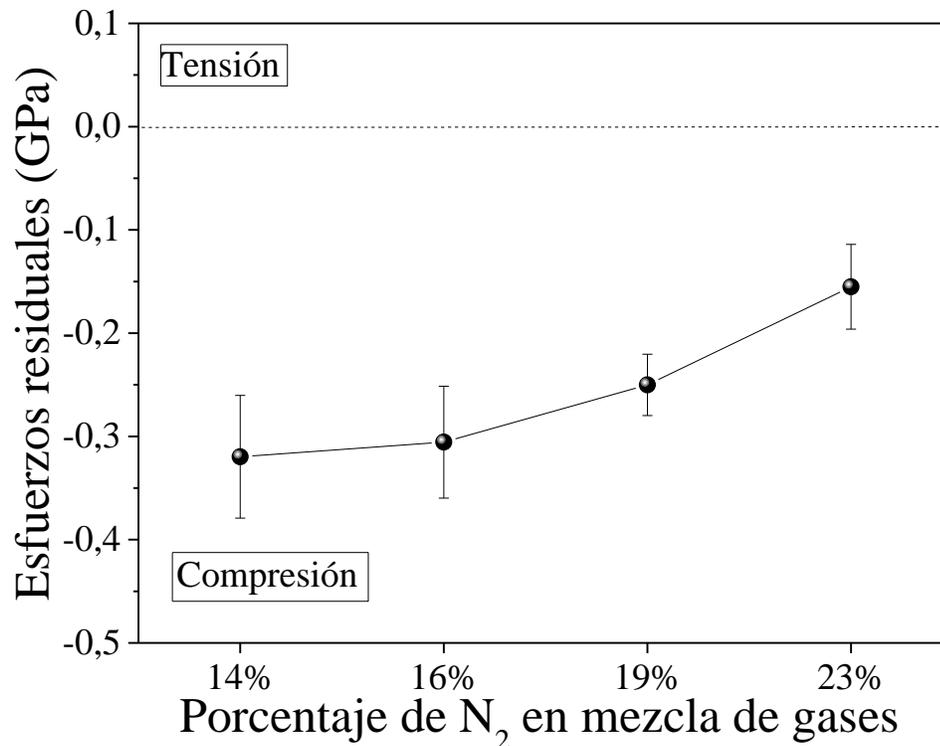


Figura 3-35. Esfuerzos residuales de recubrimientos TiBCN en función del porcentaje de Nitrógeno dentro de la mezcla de gases.

El aspecto más importante a resaltar es la magnitud de los esfuerzos, el esfuerzo máximo medido para los recubrimientos TiBCN fue de -0.4 GPa, disminuyendo a valores de hasta 0.12 GPa con el mayor porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases; son valores realmente bajos en comparación con recubrimientos reportados en la literatura donde se alcanzan esfuerzos de hasta 5 y 10 GPa [22].

3.3.6.3 Medida de la adherencia (rayado)

En la figura 3-36 se muestran los valores de carga crítica para los recubrimientos TiBCN obtenidos mediante la prueba de rayado; los recubrimientos con bajo contenido de nitrógeno muestran una buena adherencia, superando los 30 N, llegando a valores de 37 N al aumentar el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases al 16%, valores superiores a los obtenidos con el TiBC (hasta 20N) sin ningún contenido de nitrógeno.

Sin embargo, al aumentar el contenido de nitrógeno a partir del 19% en la mezcla de gases, los recubrimientos fallan súbitamente al someterlos a la carga asociada al ensayo correspondiente a 0.5 N, comportamiento atípico considerando que estos recubrimientos presentan las menores tensiones residuales; sin embargo, la disminución en el módulo de Young a valores de hasta 100 GPa (gradiente en el módulo de Young de los recubrimientos y el sustrato), y la formación de carbono amorfo en la interfase recubrimiento-sustrato pueden ser las posibles causas de la falla de los recubrimientos, este comportamiento corresponde a la falla súbita obtenida igualmente en los ensayos tribológicos.

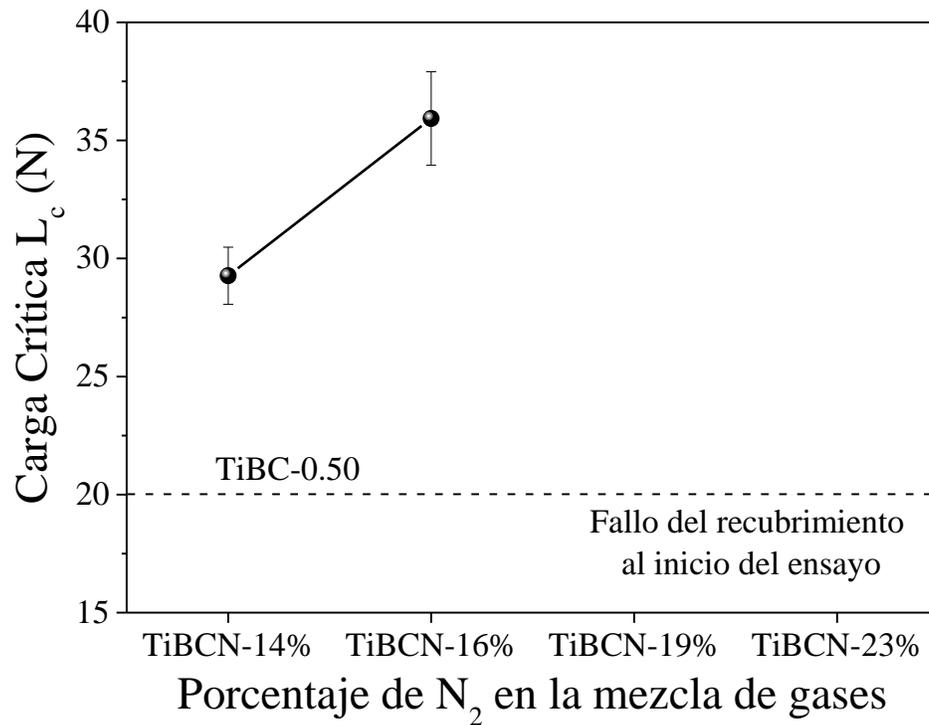


Figura 3-36. Carga crítica de recubrimientos TiBCN con diferentes porcentajes de N₂ en la mezcla de gases.

3.3.7 Propiedades tribológicas

3.3.7.1 Fricción

Al igual que las propiedades mecánicas, las propiedades tribológicas también se ven fuertemente afectadas por la incorporación de nitrógeno. La incorporación de nitrógeno fomenta a su vez la incorporación de carbono, del cual es conocido y se ha visto su efecto auto-lubricante a lo largo de esta investigación en los recubrimientos CN_x y TiBC.

La figura 3-37 muestra los registros de fricción de los recubrimientos TiBCN, la baja adherencia de los recubrimientos TiBCN con 19% y 23% de nitrógeno no permitió

obtener datos representativos y comparables de fricción y desgaste, a los pocos segundos de haber comenzado el ensayo ocurrió el desprendimiento total de los recubrimientos. Por su parte, se aprecia como el recubrimiento con menor contenido de nitrógeno, exhibe el coeficiente de fricción más alto y la mayor dispersión de datos, como se muestra en la figura 3-37. Con el 16% de nitrógeno en la mezcla de gases, ya se obtuvieron recubrimientos cuasi-amorfo, como lo muestran los resultados DRX (figura 3-33), con mucho más contenido de carbono y nitrógeno en el recubrimiento; además, se observan registros de fricción más homogéneos con menor dispersión.

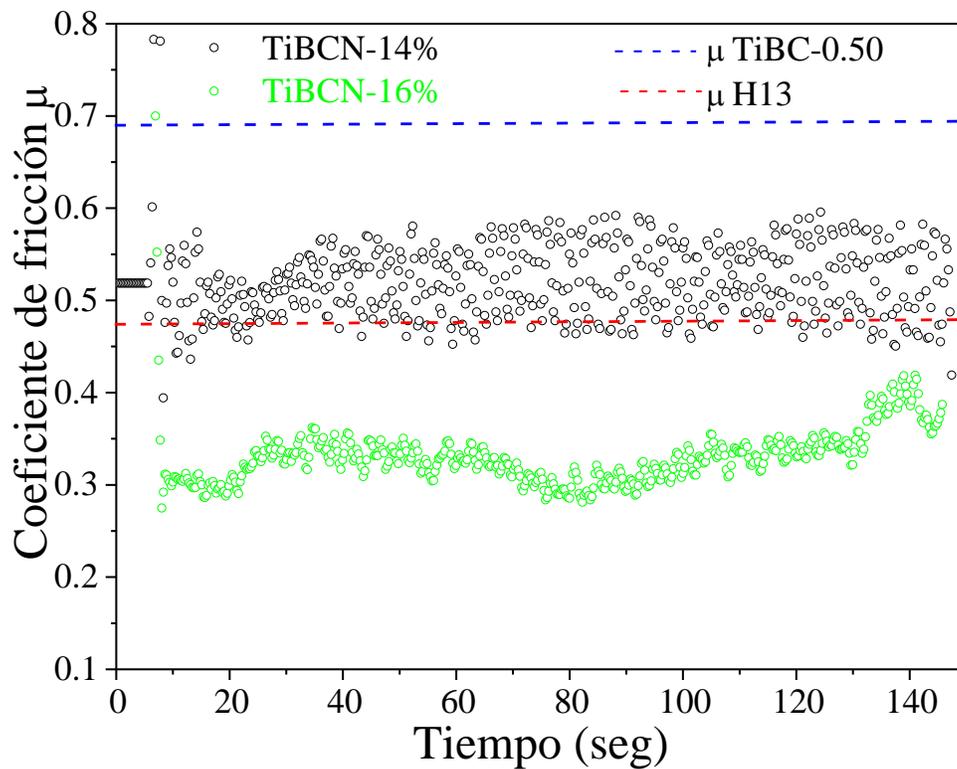


Figura 3-37. Registros de fricción de recubrimientos TiBCN depositados con diferentes porcentajes de Nitrógeno en función del tiempo de ensayo.

A pesar del fallo en los recubrimientos con alto porcentaje de nitrógeno y los cortos tiempos de ensayo en los de menor contenido de nitrógeno, es rescatable que los

recubrimientos con 14% y 16%, presentan coeficientes de fricción relativamente bajos, en comparación con el TiBC y sustrato sin recubrir.

3.3.7.2 Desgaste

La figura 3-38 muestra las imágenes ópticas de las huellas obtenidas en los ensayos tribológicos realizados a los recubrimientos TiBCN con el 14% y 16% de nitrógeno en la mezcla de gases, antes de su limpieza en ultrasonido; adicionalmente, se muestran las imágenes del recubrimiento TiBC-0.50 para efectos de comparación. Se observa un aumento en el ancho de la pista tribológica al incrementar el nitrógeno; posiblemente atribuido a la disminución de la dureza producto de la incorporación de mayor contenido de nitrógeno y carbono en el recubrimiento. Se observa en ambos recubrimientos una pista tribológica muy suave, sin evidencias de partículas de desgaste producto del ensayo tribológico; no se observan evidencias de desgaste severo en los contracuerpos, es posible apreciar algunas partículas de desgaste en el contracuerpo correspondiente al ensayo del recubrimiento con 16% de nitrógeno en la mezcla de gases (figura 3-38b2).

En comparación con los recubrimientos TiBC-0.50, se observa claramente la diferencia en la severidad del comportamiento tribológico de los recubrimientos, el ancho de la huella tribológica es, al menos, dos veces la de los recubrimientos TiBCN, en aspecto de las huellas es bastante suave, sin evidencias de partículas de desgaste dentro o fuera de la huella lo que sugiere un desgaste principalmente adhesivo, congruente con los resultados obtenidos mediante micro-Raman (figura 3-32) y DRX (figura 3-33). Así mismo, en el contracuerpo no se aprecian señales o evidencias de un contacto tribológico severo, solo con los recubrimientos con alto porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases se logra apreciar algún tipo de material adherido al contracuerpo, con colores característico de reacciones oxidativas, o de material carbonaceo considerando que son los recubrimientos con mayores contenidos de carbono.

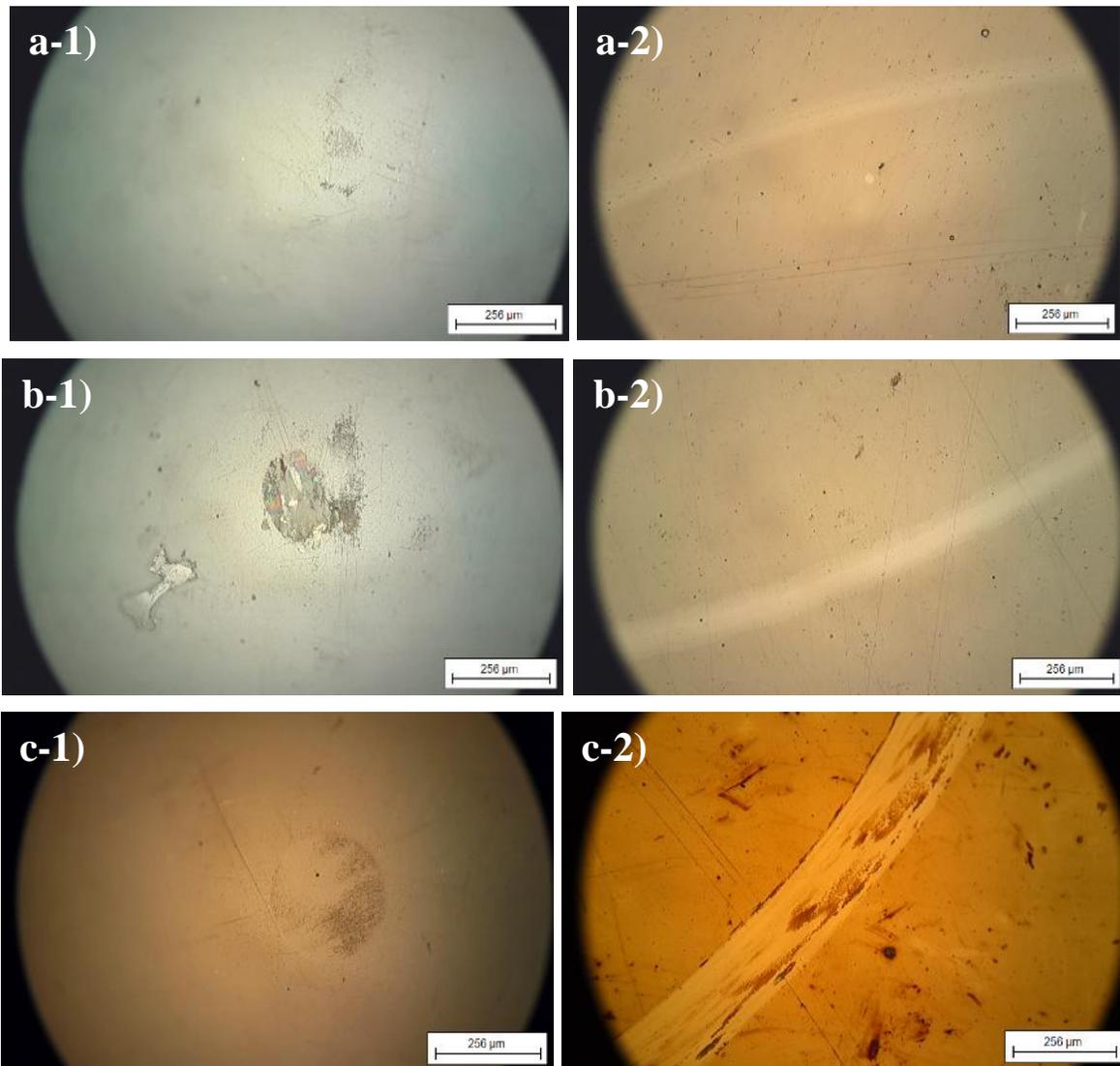


Figura 3-38. Imágenes ópticas de los contracuerpos (1) y de las pistas tribológicas (2) obtenidas de los ensayos realizados a recubrimientos TiBCN: a) TiBCN-14%, b) TiBCN-16% y c) TiBC-0.50.

4 Resultados de recubrimientos multicapa CrVN/TiN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas a los recubrimientos multicapa CrVN/TiN y sus monocapas TiN y CrVN constituyentes, obtenidos mediante pulverización catódica magnetrón. Se presenta una discusión detallada concerniente a las propiedades estudiadas en busca de correlacionar las propiedades microestructurales con las propiedades mecánicas y tribológicas en función del periodo de los recubrimientos multicapa.

Se recuerda que para el depósito de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN se utilizaron blancos de CrV (70-30 wt.%) y Ti (99.5 wt.%) con dimensiones de 500x100x6 mm; previo a cualquier procedimiento la cámara fue evacuada a una presión de “background” menor a 10^{-5} mbar; hecho esto se procedió a la limpieza de los blancos mediante bombardeo iónico, introduciendo un flujo de 40 sccm de Argón y a una presión de 3.0×10^{-2} mbar, temperatura de 250 °C y potencias de 700 W y 300 W aplicadas a los blancos de CrV y Ti respectivamente. De igual forma, una vez finalizada la limpieza de los blancos, se procedió a la limpieza de los sustratos, esta vez utilizando un voltaje bias pulsado aplicado a los sustratos de -700 V con ciclos on/off de 80µs/5µs. Los recubrimientos monocapa y multicapa se realizaron en una atmósfera de 13.5 % de Nitrógeno (7sccm) como gas reactivo y Argón (45 sccm) como gas de trabajo, a una temperatura de 250 °C, la presión de depósito fue de 4.5×10^{-3} mbar, voltaje bias pulsado de -70 V, una potencia de 1200 W tanto para recubrimientos multicapa como para los monocapa y la misma distancia de 8 cm; solo fue variada la rotación de los sustratos para obtener periodos con 15 nm, 30 nm y 43 nm.

4.1 Características generales de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN

En la tabla 4-1 se muestran características generales de los recubrimientos monocapa y multicapa, se aprecia que el espesor total de las multicapas está alrededor de 1.8 µm mientras que la tasa de depósito fue alrededor de 15 nm/min para todas las multicapas. Los recubrimientos monocapa tuvieron menores tiempos de depósito por lo que se obtuvieron espesores inferiores a los de las multicapas, mientras que la tasa de depósito del CrVN fue la mayor de las monocapas seguida del TiN. Todos los recubrimientos presentan una rugosidad considerablemente baja, los recubrimientos monocapa presentan los mayores valores de tamaño de grano, mientras que las

multicapas muestran una tendencia a la disminución del tamaño de grano en la medida que se disminuye el periodo de los recubrimientos.

Tabla 4-1. Características de los recubrimientos CrVN/TiN obtenidos.

Muestras	Espesor Total (nm)	Periodo de bicapa esperado Λ (nm)	Tasa de depósito (nm/min)	Rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
125x(CrVN/TiN)/sub	1746 ± 17	15	15.26 ± 3.4	4.43	211.78
61x(CrVN/TiN)/sub	1786 ± 23	30	15.48 ± 2.3	3.68	219.89
40x(CrVN/TiN)/sub	1584 ± 58	43	14.36 ± 1.8	2.67	234.02
TiN/sub ^a	750 ± 35	-	21.98 ± 3.1	7.81	264.21
CrVN/sub ^a	640 ± 24	-	44.10 ± 2.7	2.46	237.76

^a Recubrimiento monocapa de referencia.

A continuación, se presentan los resultados con su respectiva discusión de las diferentes caracterizaciones químicas, microestructurales, morfológicas, mecánicas y tribológicas realizadas a los recubrimientos multicapa CrVN/TiN con el objetivo de dilucidar sus propiedades y correlacionarlas entre sí y con los parámetros de depósito.

4.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Las figuras 4-1a y 4-1b muestran las imágenes AFM 3D de los recubrimientos monocapa CrVN y TiN, respectivamente; el análisis estadístico para determinar el tamaño de grano y rugosidad ha sido realizado en un área total de 25 μm^2 , resultados

que son presentados en la tabla 4-1. Adicionalmente se observa una morfología, con picos y valles, homogénea a lo largo de todo el recubrimiento, con rugosidad y tamaño de grano del orden nanométrico, característico de recubrimientos obtenidos mediante pulverización catódica magnetrón. Claramente se evidencia que tanto la rugosidad como el tamaño de grano del recubrimiento CrVN, es menor que en los recubrimientos de TiN (figura 4-1a), la diferencia en las entalpías de formación del TiN, CrN y VN (337.65 kJ/mol, 117.5 kJ/mol y 217,15 kJ/mol) sugiere que las partículas formadoras del recubrimiento CrVN requieren menor energía, esto significaría un aumento en la densidad lo que a su vez está asociado a valores más bajos de rugosidad [1].

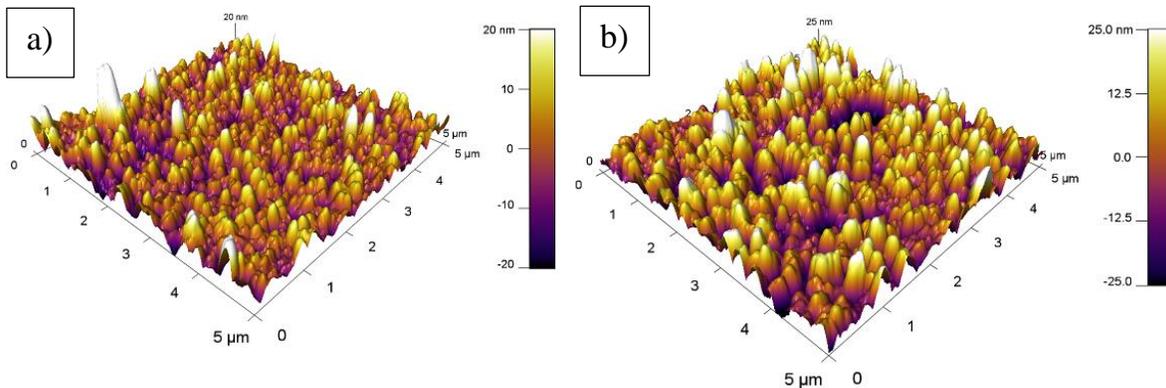


Figura 4-1. Imágenes AFM de recubrimientos monocapa a) CrVN y b) TiN.

La figura 4-2, muestra las imágenes AFM 3D de los recubrimientos multicapa a) $\Lambda=15$, b) $\Lambda=30$ y c) $\Lambda=43$; de igual forma, se aprecian imágenes características de estos recubrimientos y se observa claramente la tendencia a la disminución del tamaño de grano al disminuir el periodo de las multicapas.

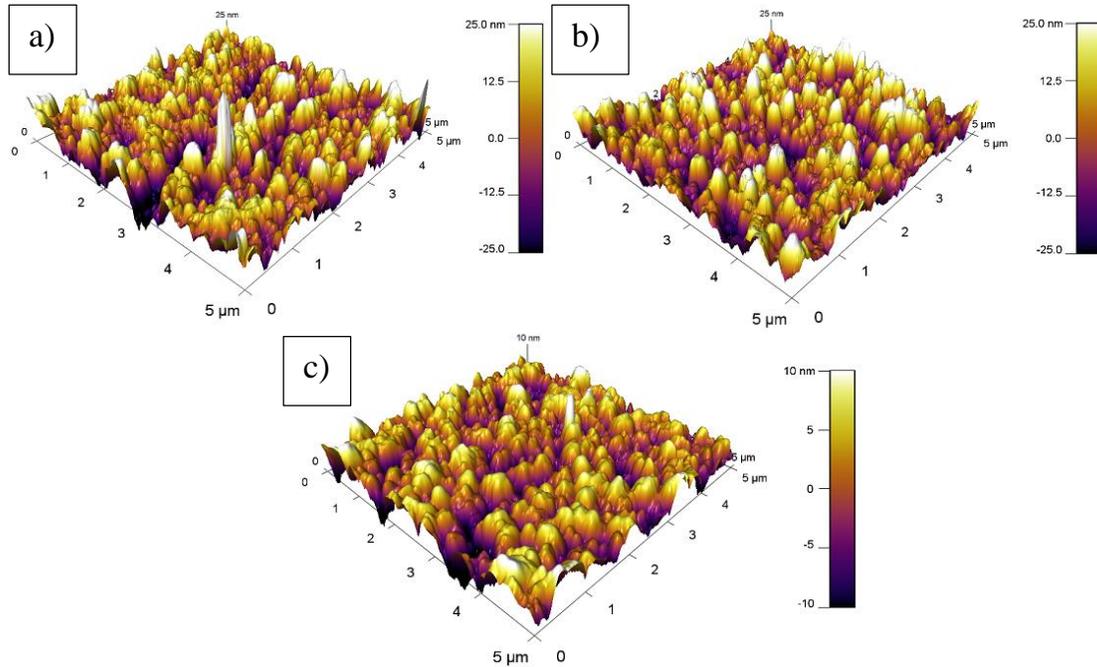


Figura 4-2. Imágenes AFM de recubrimientos multicapa a) $\Lambda=15$ nm, b) $\Lambda =30$ nm and c) $\Lambda=43$ nm.

4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Imágenes SEM de los recubrimientos monocapa CrVN y TiN se muestran en la figura 4-3. se logra apreciar que el CrVN (Figura 4-3a) revela una microestructura densa y muy homogénea, características propias de los recubrimientos monocapa CrVN reportados previamente [2], mientras que el recubrimiento de TiN (figura 4-3b) exhibe una microestructura tipo coliflor característica de estos recubrimientos obtenidos mediante pulverización catódica [3].

En la figura 4-4 se presentan las imágenes SEM de los recubrimientos multicapa; al igual que los recubrimientos monocapa se observan recubrimientos densos, con espesor uniforme, sin presencia de delaminación o desprendimiento que sugiera mala adherencia al sustrato.

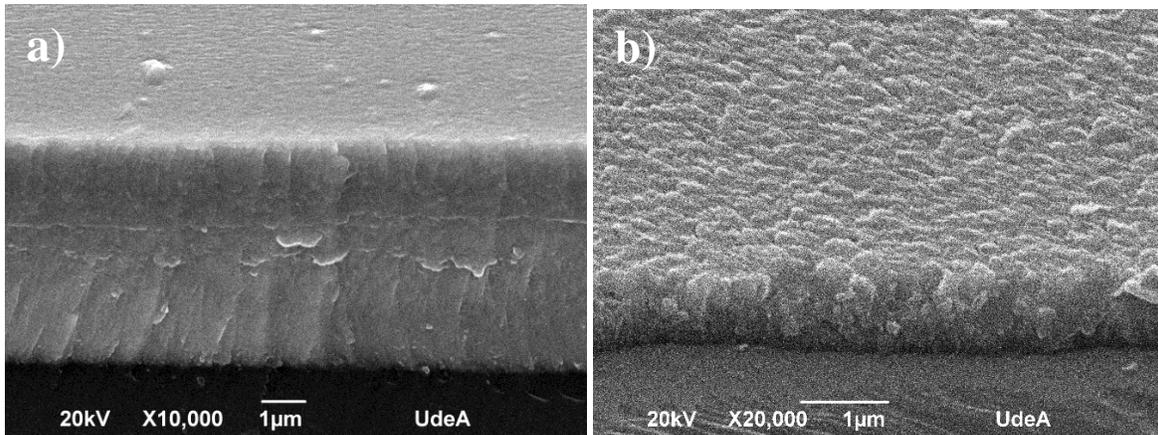


Figura 4-3. Imágenes SEM de recubrimientos monocapa a) CrVN y b) TiN.

De acuerdo a las características de la microestructura de los cortes transversales presentada en la figura 4-4, es posible sugerir la existencia de una transición entre la estructura TiN y CrVN en la medida que se disminuye el periodo de las multicapas, donde los recubrimientos con periodo de 15 nm (figura 4-4a) presentan una estructura densa y uniforme similar a los recubrimientos CrVN, en los recubrimientos con periodo de 43 nm (figura 4-4c) se logra apreciar la formación de la microestructura tipo coliflor en la interfase recubrimiento-sustrato propia de los recubrimientos TiN y los recubrimientos con 30 nm (figura 4-4b) existe la transición donde es posible apreciar columnas pero no completamente definidas.

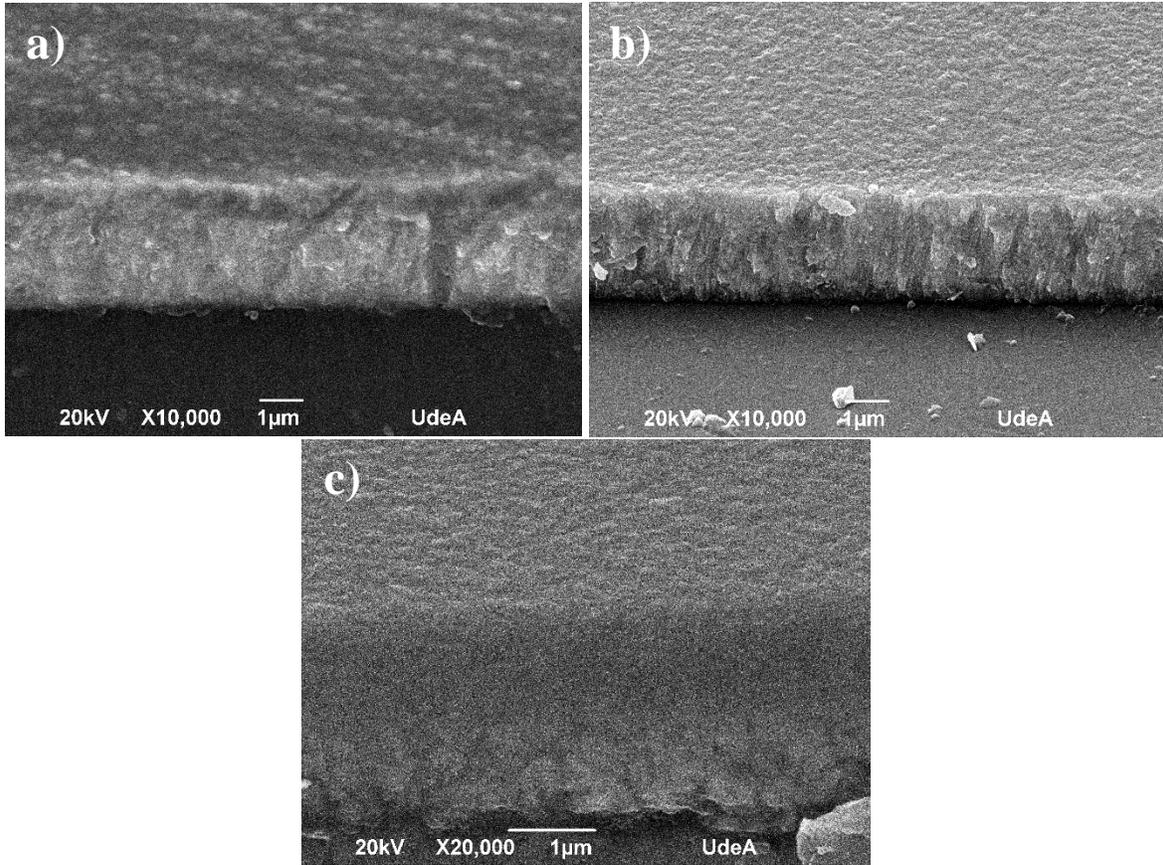


Figura 4-4. Imágenes SEM de recubrimientos multicapa a) $\Lambda=15$ nm, b) $\Lambda=30$ nm and c) $\Lambda=43$ nm.

4.4 Espectroscopia micro-Raman

En la figura 4-5 se muestran los espectros micro-Raman de los recubrimientos monocapa y multicapa. En el espectro correspondiente a los recubrimientos CrVN (figura 4-5a) no es posible identificar bandas características, Barshilia and Rajam reportan el mismo comportamiento para recubrimientos de CrN y lo atribuyen al carácter metálico de los recubrimientos que afecta significativamente la dispersión Raman limitada por las reglas de selección prohibitivas: baja profundidad de penetración del haz incidente (debido a la alta reflectividad), etc; reportadas por Constable et al. [4,5].

La figura 4-5b muestra el espectro correspondiente a los recubrimientos de TiN, se identifican bandas centradas en 200 cm^{-1} , 300 cm^{-1} y 560 cm^{-1} , la primera y segunda banda asociadas a la dispersión en el rango acústico LA y TA ($150\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) determinadas principalmente por las vibraciones de los pesados iones de Titanio y la última ubicada en el rango óptico LO y TO ($400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) producto de las vibraciones de los iones de Nitrógeno más ligeros [5,6]. En los espectros de los recubrimientos multicapa (figuras 4-5c, d, e) se identifican las bandas asociadas al TiN, sin embargo, se aprecia una notable disminución en la intensidad de las mismas, relacionada posiblemente con la disminución en la fracción volumétrica del recubrimiento, producto de la combinación con CrVN.

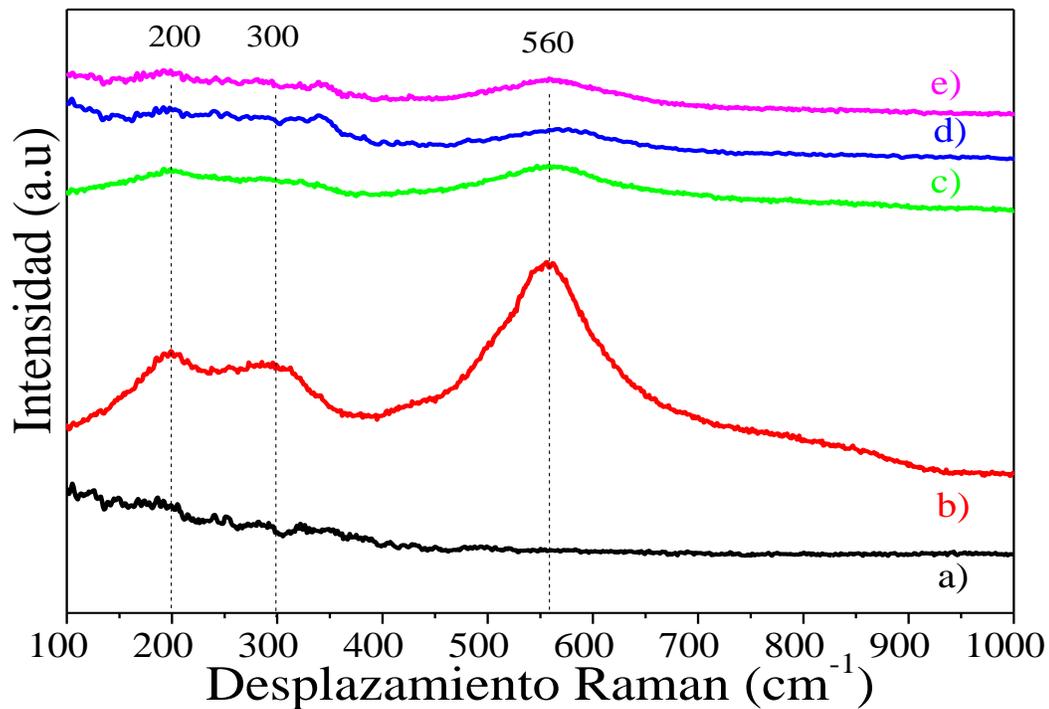


Figura 4-5. Espectros micro-Raman de recubrimientos a) CrVN, b) TiN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm y e) $\Lambda=43$ nm.

4.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 4-6 muestra los difractogramas de los recubrimientos monocapa y multicapa; no es posible apreciar picos intensos y definidos en los recubrimientos monocapa CrVN (Figura 4-6a), sólo es posible identificar bandas anchas centradas en los ángulos 37.60° y 43.69° correspondientes a los planos cristalográficos (111) y (200) respectivamente, las cuales pueden ser atribuidas a las estructuras fcc tipo-NaCl del CrN (ICDD 01-076-2494) y/o al VN (ICDD 98-064-4850) debido a que los ángulos 2θ de difracción de ambas fases ocurren en ángulos muy cercanos (las diferencias son de 0.4°); este comportamiento sugiere que el Vanadio (o Cromo) se encuentra en solución sólida dentro de la matriz de CrN (VN) ocupando vacancias y lugares intersticiales dentro de la red cristalina; un comportamiento similar es reportado por otros autores en recubrimientos de TiVN, TiVN, TiBC, Ti(Al,Si)N, CrAlN [7-10]. Considerando esto, es importante puntualizar que el análisis mediante Difracción por Rayos X (DRX) no brinda suficiente información para identificar y asegurar si cuál de las dos fases se está formando o incluso es posible que ambas fases coexistan una en mayor proporción que la otra, por esta razón se ha sugerido para trabajos futuro el análisis de estos recubrimientos mediante XPS cuya técnica permite identificar y separar cada una de las fases que puedan estar formándose.

El recubrimiento monocapa de TiN (figura 4-6b) exhibe una estructura cristalina FCC con dirección de crecimiento preferencial (111) y (200) (ICDD 00-038-1420). Los recubrimientos multicapa (figura 4-6 c,d,e) presentan una estructura FCC proveniente del TiN con dirección de crecimiento preferencial (200) y en menor proporción (200) centradas en los ángulos 42.6° y 61.8° respectivamente (ICDD 00-038-1420). El cambio de orientación de crecimiento de (111) a (200) puede ser atribuida a la interrupción del crecimiento de la película de TiN con el recubrimiento de CrVN resultando en un cambio en la densidad de energía asociada al crecimiento; la energía de deformación en los granos es mayor en el plano (111), por tanto al interrumpir el crecimiento con la película de CrVN el crecimiento de éstos se direccionan al plano

(200) del TiN que tiene una densidad de energía de deformación más baja, direccionando el crecimiento de las multicapas de TiN/CrVN preferencialmente en (200), comportamiento similar ha sido reportado en multicapas de TiN/Mo₂N reportadas por G.Zhang et al. [11].

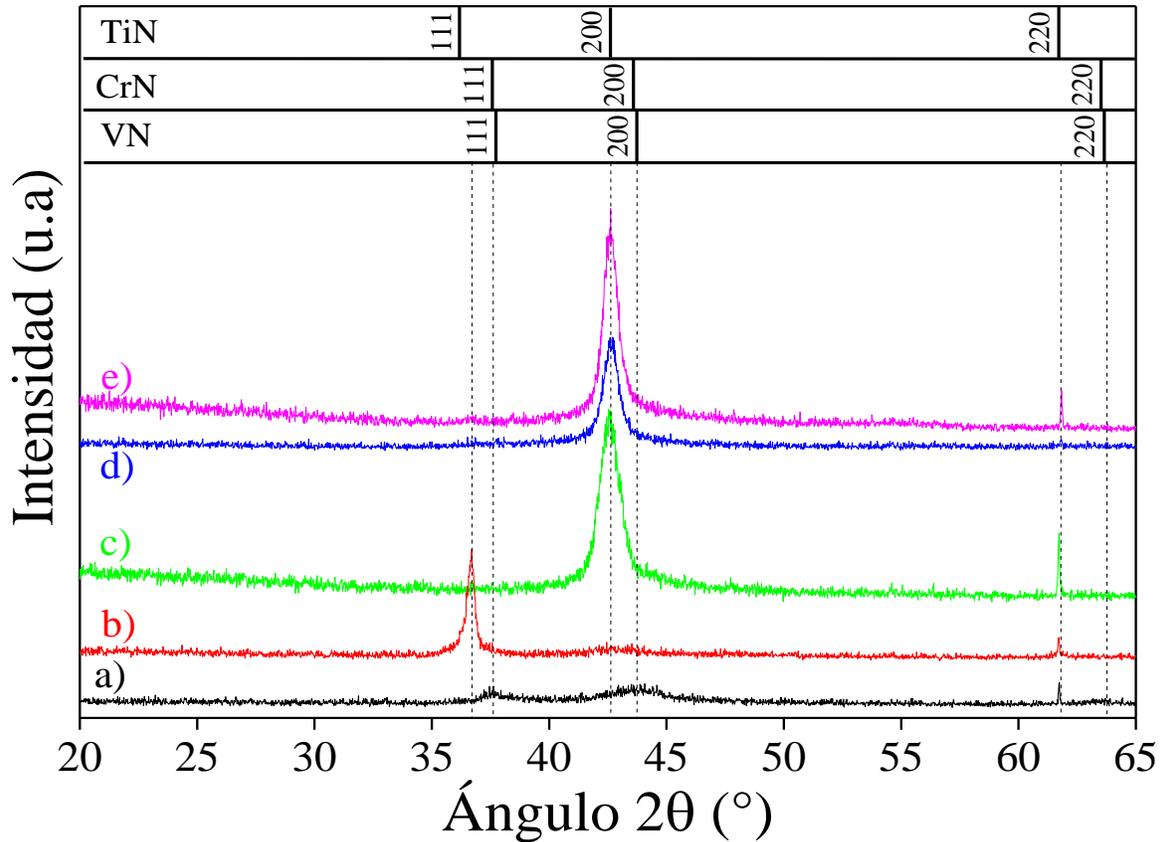


Figura 4-6. Difractogramas de los recubrimientos a) CrVN, b) TiN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm y e) $\Lambda=43$ nm.

De acuerdo con la ecuación de Scherrer es posible inferir que la relación entre el FWHM y el tamaño del cristalito es inversamente proporcional, por tanto, en la medida que aumenta el FWHM disminuye el tamaño del cristalito. Para los recubrimientos multicapa CrVN/TiN, en la medida que se disminuye el periodo aumenta el FWHM. El tamaño del cristalito de los recubrimientos $\Lambda=15$ nm, $\Lambda=30$

nm, $\Lambda = 43$ nm es de 73,5 Å, 85,6 Å y 96,4 Å, respectivamente; estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos de tamaño de grano medidos por AFM (tabla 4-1) donde se observa la tendencia a la disminución en la medida que disminuye el espesor del periodo.

4.6 Propiedades mecánicas

4.6.1 Dureza y módulo de Young

En la figura 4-7 se muestran los resultados de dureza y módulo de Young de estos recubrimientos. En el caso de los recubrimientos monocapa el CrVN presenta una dureza ligeramente superior al TiN atribuido posiblemente a la mayor densificación que presentan los recubrimientos CrVN en comparación con el TiN, como se observó en las imágenes AFM y SEM (figuras 4-1 y 4-3); además de la deformación de la red cristalina del CrN producción de la incorporación intersticial de los átomos de Vanadio como lo sugieren los resultados DRX (figura 4-6). Las multicapas de $\Lambda = 15$ y 43 nm revelan valores de dureza cercanos al de la monocapa de TiN, siendo $\Lambda = 30$ ligeramente mayor. La literatura sugiere que los recubrimientos multicapa exhiben una dureza y módulo de Young superiores a los recubrimientos monocapa, sin embargo, este comportamiento no se evidenció en el presente trabajo. Diferentes autores han mostrado que el fenómeno del aumento en la dureza está directamente relacionado con el periodo de las multicapas, y que, dependiendo de la naturaleza de las mismas, existirá un rango ideal en el cual se presente dicho aumento, sin embargo, todos concluyen que los periodos son del orden nanométrico, por fuera de este rango la dureza, y otras propiedades, de las multicapas simplemente se rigen bajo la ley de mezclas. Considerando lo anterior, sumado a que el menor periodo de nuestros recubrimientos es de 15 nm y los resultados obtenidos, es posible que aún estemos por encima de ese rango óptimo en el cual se exhiba el aumento en la dureza; ejemplo

de este comportamiento son las multicapas de CrVN/VN con periodos por debajo de 6 nm, donde se logra valores de dureza superiores a las monocapas constituyentes [2]. En el caso de los recubrimientos TiBCN/CN_x entre 4 y 5 nm se observa claramente el rango ideal, en el cual se obtiene un aumento significativo de la dureza en comparación con las monocapas constituyentes [12]. Este comportamiento abre las puertas a futuros trabajos que estudien las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos CrVN/TiN con periodos por debajo de los 10 nm. El Módulo de Young de los recubrimientos presenta un comportamiento similar al de la dureza, excepto que el recubrimiento monocapa de TiN exhibió el valor más alto 290.78 GPa de todos los recubrimientos. De los recubrimientos multicapa el recubrimiento con $\Lambda=30$ nm presentó el mayor valor de Módulo de elasticidad.

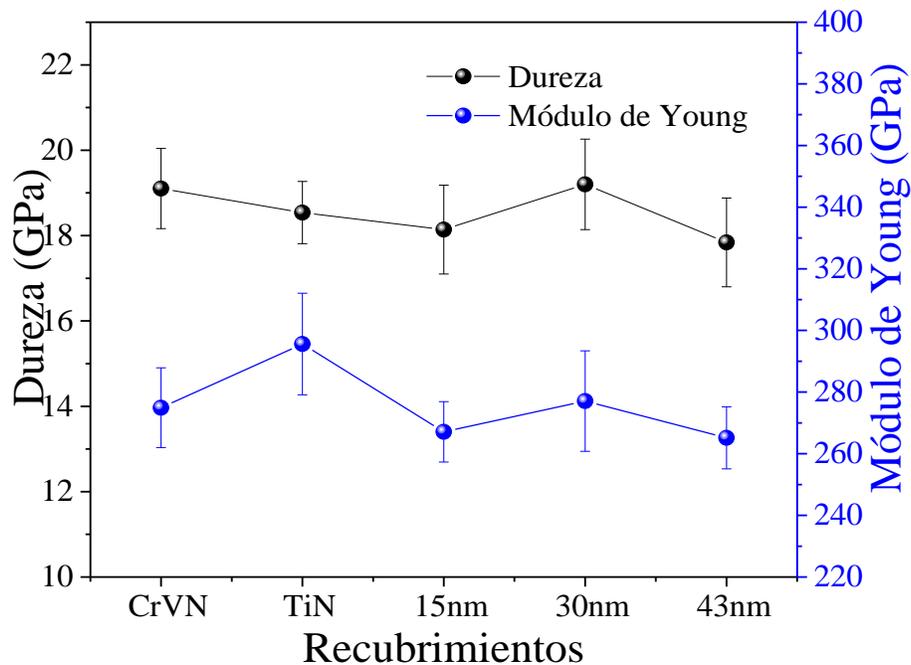


Figura 4-7. Dureza y módulo de Young de recubrimientos monocapa TiN y CrVN y multicapa CrVN/TiN.

4.6.2 Medida de la adherencia (rayado)

La figura 5-8 muestra la carga crítica relacionada con la adherencia de los recubrimientos obtenida mediante rayado. Es posible apreciar los valores de carga crítica L_c , relacionados con la carga en la cual ocurre la falla del recubrimiento apareciendo grietas o los primeros desprendimientos del recubrimiento. Los recubrimientos de TiN exhiben una buena adherencia, superior a los 28 N y los recubrimientos CrVN, una adherencia ligeramente mayor llegando a los 32 N. Respecto a los recubrimientos multicapa, se identifica una tendencia al aumento en la adherencia en la medida que disminuye el espesor del periodo de las bicapas, todas las multicapas exhiben valores superiores a los 30 N y el recubrimiento CrVN/TiN con periodo de 15 nm presenta la mejor adherencia con valores cercanos a los 36 N.

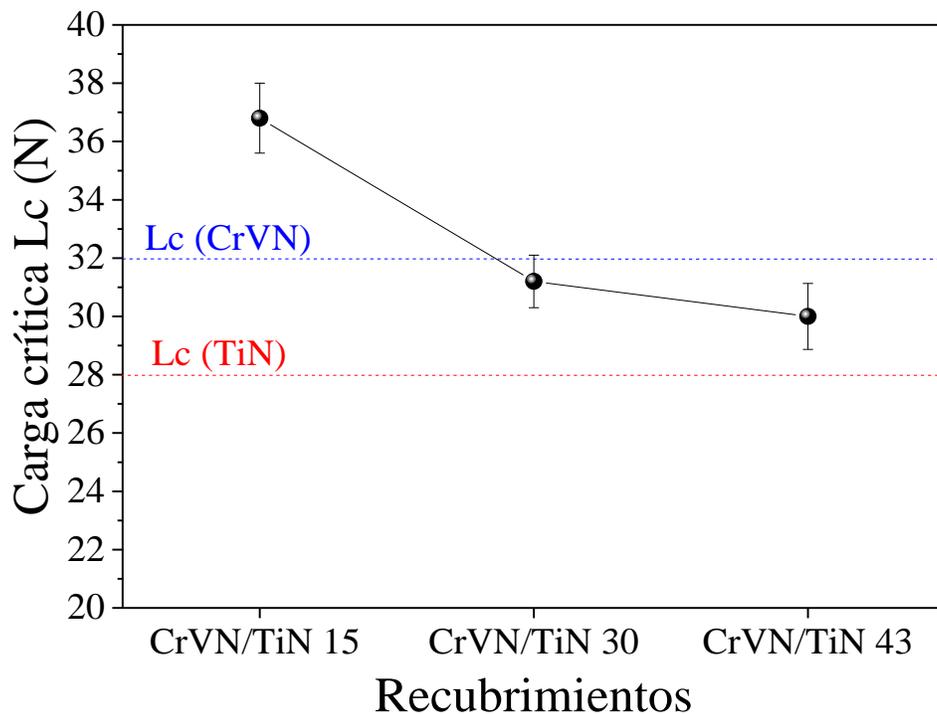


Figura 4-8. Resultados de las medidas de adherencia de recubrimientos monocapa y multicapa CrVN/TiN.

Múltiples autores reportan el aumento de la adherencia de recubrimientos multicapa por la disminución en los esfuerzos residuales de los recubrimientos producto del aumento en el número de interfases; considerando que cada interfase actúa como un disipador de energía, el aumento en el número de ellas conlleva a mayores cantidades de energía disipada.

4.7 Propiedades tribológicas

4.7.1 Fricción

En la Figura 5-9 se muestran los registros de fricción en función del tiempo de ensayo tribológico. Es posible diferenciar, en los registros de fricción 2 etapas, una etapa inicial donde se presenta un acople entre las superficies tribológicas (contracuerpo-recubrimiento) debido posiblemente a capas superficiales, contaminantes ambientales o a la morfología superficial de los recubrimientos. En esta etapa los coeficientes de fricción aumentan de manera progresiva hasta alcanzar la zona estable, donde el coeficiente de fricción permanece en un valor constante hasta finalizar el ensayo. Se puede apreciar que la monocapa de CrVN alcanzó un régimen estable en el menor tiempo, mientras que el recubrimiento multicapa con $\Lambda=30$ nm fue el que más tardó para estabilizarse.

De los recubrimientos monocapa el coeficiente de fricción más bajo, 0.22 aproximadamente, se observa en los recubrimientos CrVN, mientras que el TiN exhibe el mayor coeficiente de fricción alrededor de 0.45. Todos los recubrimientos multicapa mostraron coeficientes de fricción menores que el recubrimiento monocapa de TiN pero mayores al CrVN (0.22-0.45), disminuyendo progresivamente junto con la disminución del espesor del periodo de las multicapas.

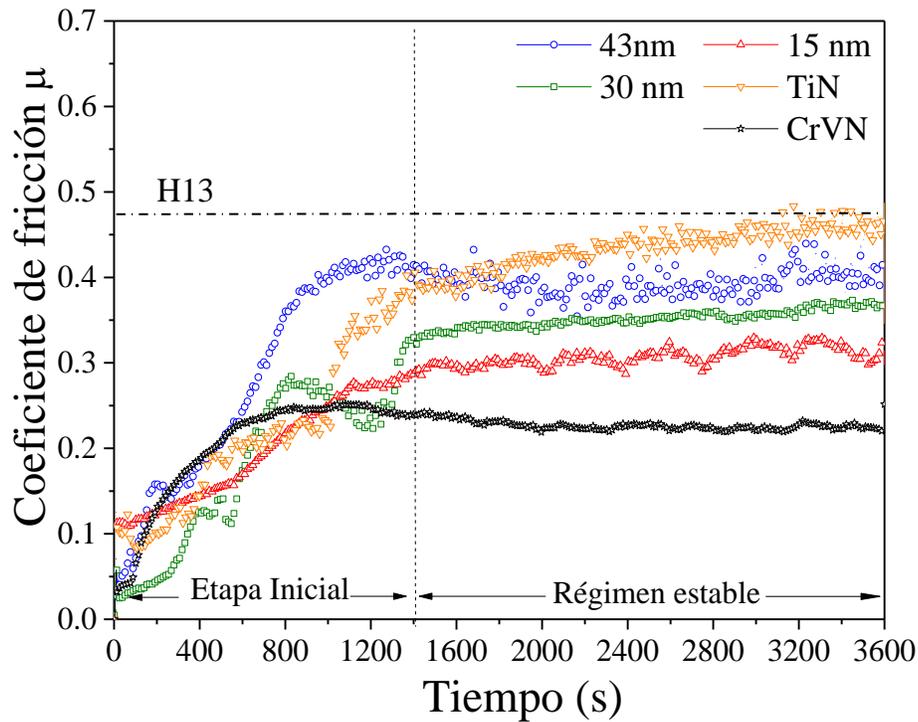


Figura 4-9. Registros de fricción de recubrimientos monocapa de TiN y CrVN y recubrimientos multicapa $\Lambda=15$ nm, $\Lambda=30$ nm y $\Lambda=43$ nm.

4.7.2 Desgaste

En la figura 4-10 se presenta el promedio de los coeficientes de fricción tomados a partir de la zona de régimen estable y el promedio de las tasas de desgaste. Los recubrimientos monocapa exhiben valores de tasa de desgaste de 5.3×10^{-6} Kg/Nm y 1.3×10^{-6} Kg/Nm para el TiN y CrVN respectivamente; adicionalmente las tasas de desgaste de los recubrimientos multicapa son ostensiblemente menores respecto a los recubrimientos monocapa alcanzando valores entre 3 y 4 órdenes de magnitud por debajo. De otro lado, en la figura 4-10, se puede apreciar que la tasa de desgaste en los recubrimientos multicapa disminuye de forma paralela con el periodo de las multicapas mostrando una diferencia significativa entre las multicapas con el mayor

periodo ($\Lambda=43$ nm) y las multicapas con los periodos más bajos ($\Lambda= 30$ y $\Lambda=15$ nm). El valor más bajo de la tasa de desgaste fue de 2.24×10^{-10} kg/Nm para el recubrimiento multicapa con 15 nm de periodo. Esta disminución en las tasas de desgaste puede asociarse al número de interfases, las cuales presentan una mayor barrera para la propagación de grietas, al disminuir el periodo de los recubrimientos aumenta el número de bicapas y por tanto el número de interfases, logrando una disminución de la tasa de desgaste, coeficiente de fricción y con esto unas mejores propiedades tribológicas [13]. Y.Zhou et al. reportan un comportamiento similar en recubrimientos de TiN/CrN, se encontró que al aumentar el espesor de la bicapa la energía de anclaje asociada entre capa y capa se debilita, lo que favorece la delaminación de las bicapas constituyentes, esto conlleva a la formación de mayor cantidad de partículas de desgaste lo que a su vez se refleja en el aumento, tanto en la tasa de desgaste como en el coeficiente de fricción de estos recubrimientos [14].

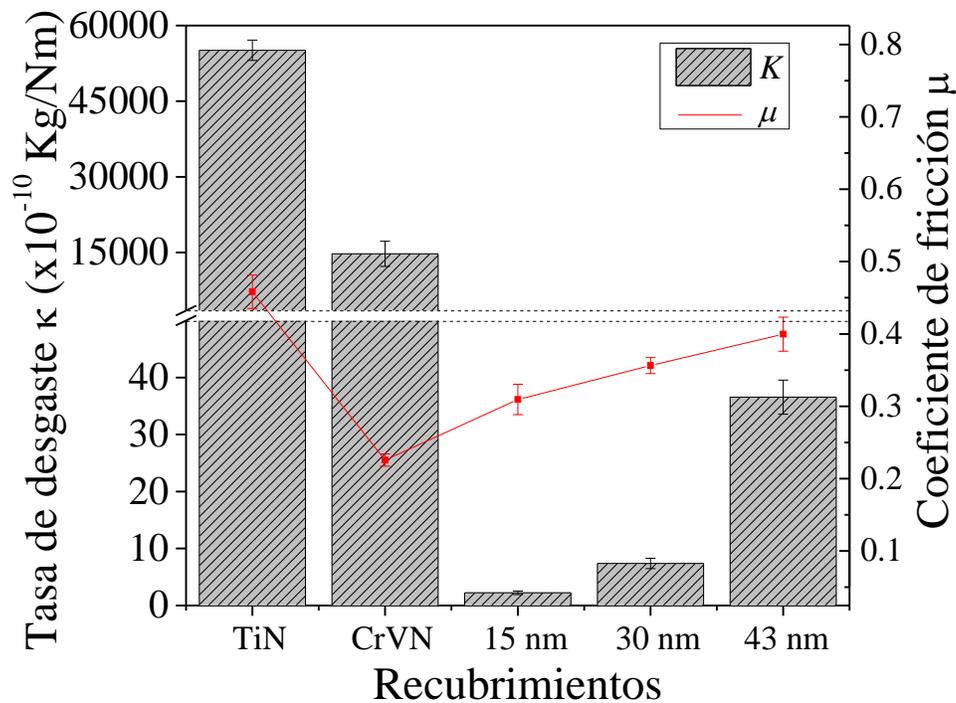


Figura 4-10. Promedio del coeficiente de fricción en régimen estable y la tasa de desgaste de los recubrimientos utilizando WC-Co como contracuerpo.

En la figura 4-11 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de las pistas de desgaste de los recubrimientos monocapa y multicapa, así como del contracuerpo.

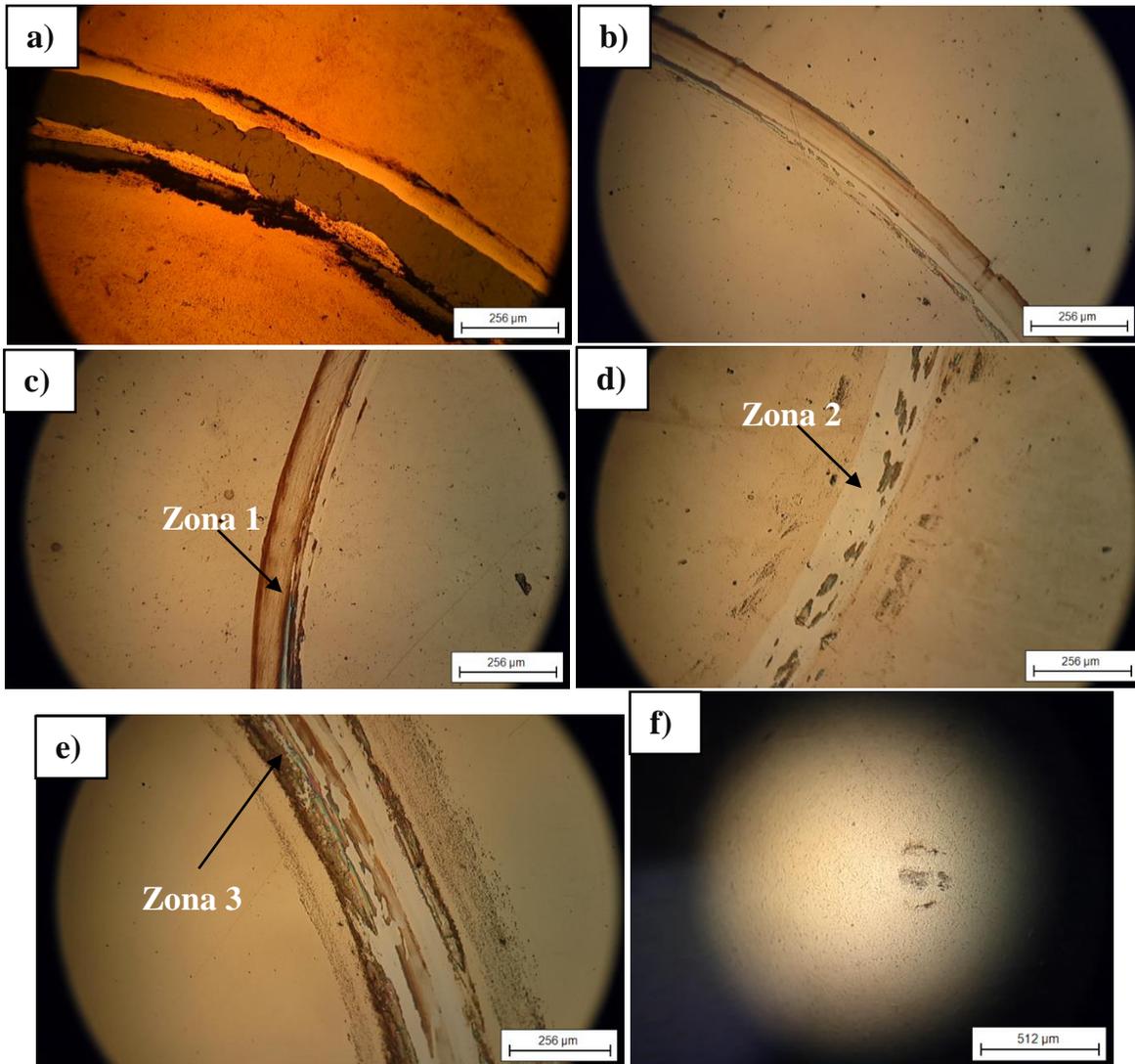


Figura 4-11. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste obtenidas: a) TiN antes de la limpieza, b) CrVN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm antes de la limpieza, e) $\Lambda=43$ nm antes de la limpieza y f) contracuerpo $\Lambda=30$ nm.

En la figura 4-11a se observa la huella de desgaste de la monocapa de TiN antes de la limpieza, se pueden apreciar partículas de desgaste alrededor de la huella y material

adherido sobre la superficie tribológica. La monocapa de CrVN (Figura 4-11b) muestra una huella más fina y uniforme respecto a la monocapa de TiN.

En el caso de las multicapas se observa que con el aumento del periodo de éstas incrementa el ancho de la huella de desgaste, de forma similar se aprecian cambios en el aspecto de las superficies tribológicas pasando desde pistas de desgaste muy suaves sin cambios de aspecto al interior de la huella (figura 4-11c) a pistas con desgaste más severo (figuras 4-11d,e). En las imágenes de los recubrimientos con $\Lambda=30$ nm y $\Lambda=43$ nm, también se aprecian partículas de desgaste alrededor de las huellas, debido a que estas imágenes fueron tomadas antes de la limpieza. En la figura 4-11f, se observa el aspecto del contracuerpo de WC-Co después de realizada la prueba con la multicapa de $\Lambda=30$ nm, se puede apreciar que el contracuerpo también sufrió un leve desgaste.

4.7.3 Análisis de huellas de desgaste por espectroscopia micro-Raman

La figura 4-12 muestra el análisis micro-Raman realizado sobre áreas representativas de las pistas tribológicas, indicadas como zonas 1, 2 y 3 en la figura 4-11, para tratar de dilucidar los mecanismos de desgaste presentes durante el ensayo tribológico. En el espectro correspondiente a la Zona 3 es posible apreciar una banda centrada alrededor de 900 cm^{-1} correspondiente a posibles óxidos de cromo y de vanadio [15,16]. En la Zona 2 es posible apreciar un espectro similar a los recubrimientos multicapa (figura 4-5), se aprecian bandas con baja intensidad centradas en 200 cm^{-1} y 300 cm^{-1} aproximadamente correspondientes al enlace Ti-Ti, y una banda menos intensa centrada en 560 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Ti-N. En lo que corresponde a la Zona 1, son apreciables tres bandas centradas en 200 cm^{-1} , 300 cm^{-1} y 560 cm^{-1} , siendo esta última (la banda centrada en 560 cm^{-1}) correspondiente a los enlaces Ti-N, la que presenta una mayor intensidad [5]. Con base en los resultados es posible sugerir que existen 3 etapas en el mecanismo de desgaste de estos

recubrimientos multicapa, en el recubrimiento con $\Lambda=15$ nm ocurrió un desgaste adhesivo muy suave remoción molécula a molécula (figura 4-11c) como lo sugieren los resultados micro-Raman de la zona 1 (figura 4-12a). Cuando se incrementa el periodo del recubrimiento $\Lambda=30$ nm ocurre la ruptura de los enlaces Ti-N y Cr-N evidenciándose en la disminución de la intensidad de la banda centrada a 560 cm^{-1} (Zona 2, figura 4-12b) para finalmente proceder a la formación de los óxidos de Cromo y Vanadio, identificados en el espectro Raman de la zona 3 (figura 4-12c).

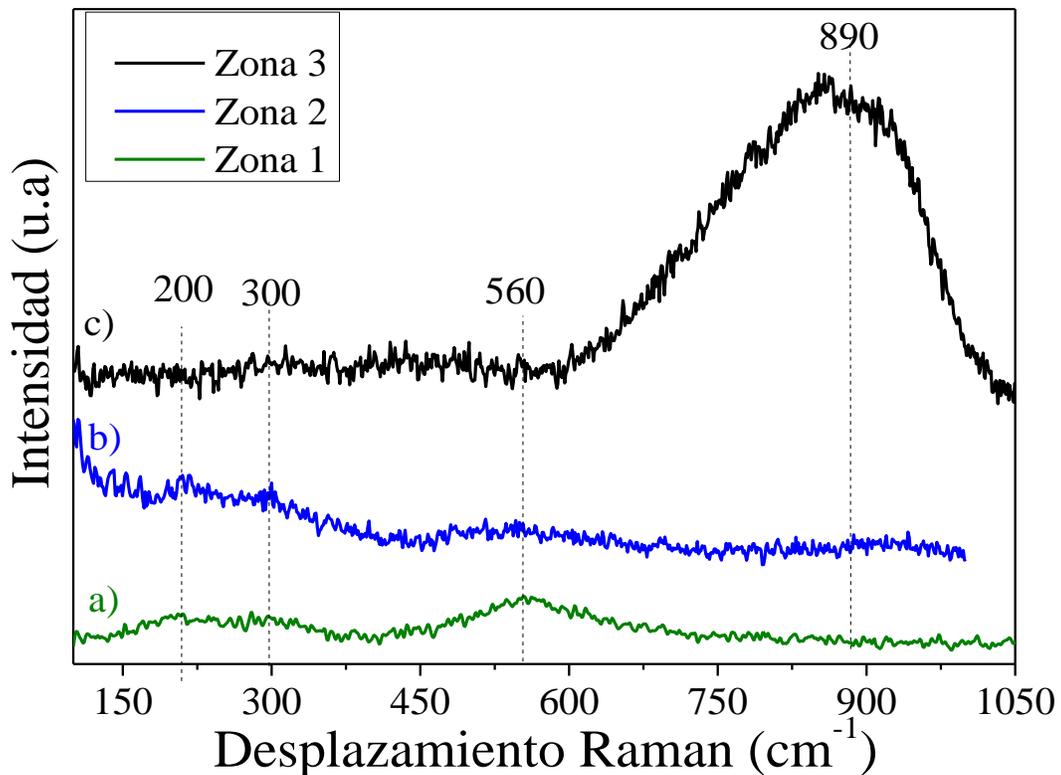


Figura 4-12. Espectros micro-Raman de áreas representativas de las huellas tribológicas de recubrimientos multicapa.

4.7.4 Análisis de huellas de desgaste por SEM

Las imágenes SEM de las huellas de desgaste se presentan en la figura 4-13. La figura 4-13a revela la presencia de óxidos de Ti adheridos sobre el contacto tribológico, los cuales fueron determinados mediante EDS.

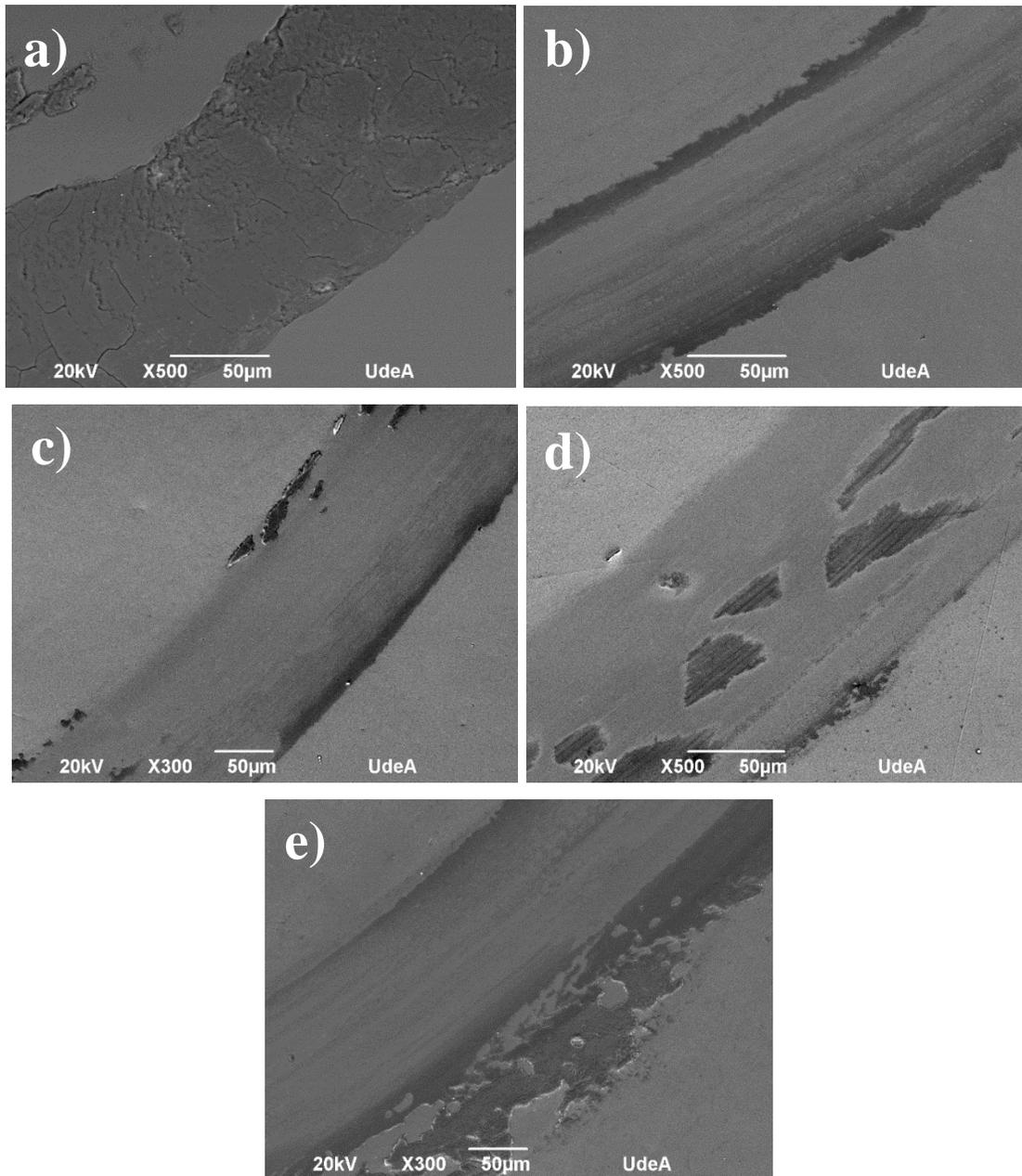


Figura 4-13. Imágenes SEM de las huellas tribológicas de los recubrimientos a) TiN, b) CrVN, c) $\Lambda=15$ nm, d) $\Lambda=30$ nm y e) $\Lambda=43$ nm.

Estos óxidos posiblemente son resultado de reacciones oxidativas del Ti presente en el recubrimiento con el oxígeno del aire. En la huella de desgaste del recubrimiento monocapa de CrVN se observa una superficie muy suave característica del desgaste adhesivo en los cerámicos, acompañado de algunas trazas de desgaste abrasivo (figura 4-13b). En los recubrimientos multicapa se observa el desgaste adhesivo como el principal mecanismo responsable del desgaste de la monocapa con $\Lambda=15$ nm (figura 4-13c), mientras que en las otras dos multicapas la adhesión ocurrió junto con reacciones oxidativas y algo de abrasión (figura 4-13d,e), tal como lo muestran los resultados Raman y las zonas de color diferente observadas por microscopía óptica y SEM.

Es importante anotar, que para el recubrimiento con periodo de 30 nm, en los análisis micro-Raman no revelan óxidos debido a que, como se indica en la figura 4-11, la zona donde se realizó el ensayo, vélgase recordar que es un ensayo micro-Raman (con spot de decenas de micras), estaba limpia de ensayos, pero claramente se puede observar que en la figura óptica 4-11 y SEM 4-13 correspondiente a este recubrimiento, señales de reacciones oxidativas ocurridas durante el ensayo.

5 Conclusiones

5.1 Recubrimientos monocapa CNx

- ✓ Los recubrimientos obtenidos exhibieron una microestructura densa y con crecimiento columnar. Los espectros micro-Raman mostraron disminución en la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) con el incremento del porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases.

- ✓ El aumento en el contenido de nitrógeno aumenta compresivamente las tensiones residuales llegando a valores $\sim 1,3$ GPa cuando el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases alcanza el 50%, mientras que el resto de los recubrimientos se mantienen en el orden de los MPa, aspecto que juega un papel importante en la adherencia de los recubrimientos. La dureza y el módulo de Young presentan un comportamiento paralelo, con el aumento del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases se observa un ligero aumento en los valores de estas propiedades, lo cual se relaciona con la incorporación de átomos de nitrógeno que fomentan la deformación de los anillos hexagonales del grafito y fomenta la formación de cluster sp^3 , dentro de la matriz de carbono amorfo.

- ✓ Tanto el coeficiente de fricción como la tasa de desgaste aumenta en la medida que se aumenta el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases, la incorporación de nitrógeno reduce significativamente el carbono amorfo y libre en el recubrimiento, el cual es responsable del conocido efecto auto-lubricante del grafito. El mecanismo de desgaste identificado en estos recubrimientos fue únicamente adhesivo.

5.2 Recubrimientos monocapa TiBC

- ✓ Los recubrimientos TiBC depositados durante esta investigación exhibieron propiedades, mecánicas y tribológicas realmente atractivas y prometedoras. Todos los recubrimientos exhibieron microestructuras densas y compactas, con tamaños de grano y rugosidad del orden nanométrico, espesores homogéneos.

- ✓ Con excepción del recubrimiento depositado con la relación de potencia 1.3, todos los recubrimientos exhibieron estructuras cristalinas, identificando la fase de TiB₂ principalmente, lo que indica que en la medida que se aumenta el porcentaje de carbono este (el carbono) entra a ocupar vacancias e intersticios de la red cristalina del TiB₂, precipitando fases ricas en carbono al aumentar la relación de potencia hasta 1.3.

- ✓ Al aumentar la relación de potencia, y a su vez el contenido de carbono, al superar el límite de solubilidad de la red cristalina comienza la precipitación de fases ricas en carbono promoviendo la formación de fases nanocompuestas; es decir, de una matriz amorfa rica en carbono con nanocristales TiB₂ embebidos en dicha matriz, como se logró evidenciar con la disminución del tamaño de grano de los recubrimientos depositados con la relación de potencia 0.75. esta reducción se atribuye a la precipitación de segundas fases en los límites de granos que inhiben el crecimiento del grano.

- ✓ La formación de fases nanocompuestas tienen una influencia significativa en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos TiBC, la incorporación de carbono en la microestructura TiB₂ conlleva al aumento en la dureza de los recubrimientos TiBC; este aumento ha sido atribuido, tanto a la deformación en la red cristalina de la fase TiB₂ como a la formación de estructuras

nanocompuestas; la formación de estas nanoestructuras son es la responsable del aumento en la resistencia a la plasticidad de los recubrimientos.

✓ Todos los recubrimientos TiBC exhibieron coeficientes de fricción elevados, atribuido principalmente a la cristalinidad y dureza de los recubrimientos; sin embargo, las tasas de desgaste de todos los recubrimientos son significativamente menores que las del sustrato sin recubrir a pesar de la severidad en el mecanismo de desgaste donde se aprecian evidencias de desgaste abrasivo y de reacciones oxidativas.

5.3 Recubrimientos monocapa TiBCN

✓ Con base en las caracterizaciones realizadas fue posible estudiar el efecto que tiene, en las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas, la incorporación de nitrógeno en los recubrimientos TiBC.

✓ El aumento en el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases aumenta significativamente la tasa de depósito de los recubrimientos TiBCN; llegando a valores de hasta un 90%; la rugosidad de los mismos no se ve sustancialmente afectada, pero el efecto en el tamaño de grano es considerable, todos los recubrimientos TiBCN exhibieron tamaños de granos muy superiores al TiBC-0.50.

✓ Los resultados SEM, micro-Raman y DRX permitieron clasificar los recubrimientos TiBCN en dos grupos, recubrimientos: recubrimientos TiBCN depositados con bajos porcentajes de nitrógeno (14% y 16%), en los cuales se apreciaron estructuras compactas, densas y homogéneas, con la presencia de diferentes especies cristalinas y señales en el aumento del contenido de carbono; y los recubrimientos depositados con altos porcentajes de carbono los cuales exhibieron

estructuras amorfas, sin orientación preferencial, y con señales significativas de que el contenido de carbono en los recubrimientos es considerablemente alto, lo que indica que la incorporación de nitrógeno fomenta la incorporación de carbono.

✓ En cuanto a propiedades mecánicas, tanto la dureza como el módulo de Young de todos los recubrimientos TiBCN se vieron drásticamente afectados por la incorporación de nitrógeno; con el porcentaje más bajo de nitrógeno en la mezcla de gases (14%) los valores de dureza y módulo de Young disminuyen en más de un 50%, respecto al recubrimiento referencia TiBC-0.59; se esperaba que la incorporación de nitrógeno promoviera la formación de estructuras nanocompuestas, sin embargo, con base a los resultados se puede decir que el 14% de nitrógeno en la mezcla de gases resulta ser muy alto para la formación de estas estructuras y que por el contrario fomenta la incorporación de carbono y formación de estructuras amorfas.

✓ Al igual que las propiedades mecánicas, las propiedades tribológicas se ven seriamente afectadas por la incorporación de nitrógeno, la carga crítica de los recubrimientos asociada a la adherencia de los mismos, se ve aumentada en los recubrimientos TiBCN depositados con bajos porcentajes de nitrógeno, aumentando en más de un 50% con el 16% de nitrógeno en la mezcla de gases; sin embargo, para los mayores porcentajes el aumento en el contenido de carbono evidenciado (cualitativamente) en los espectros micro-Raman sugiere que la formación de fases amorfas afectan drásticamente la adherencia de los recubrimientos, ya que para los mayores porcentajes los recubrimientos fallan al inicial el ensayo de rayado.

✓ Comportamiento paralelo a los resultados de adherencia mostraron los ensayos tribológicos mediante “ball-on-disk”, tanto así que solo fue posible el análisis de los recubrimientos del primer grupo (depositados con bajos porcentajes de nitrógeno) ya que los del segundo grupo (depositados con altos porcentajes de nitrógeno) desnudaron el sustrato desde los inicios del ensayo aun con cargas bajas (0.5 N). Los

recubrimientos depositados con el 14% de nitrógeno en la mezcla de gases exhiben coeficientes de fricción ligeramente mayores al acero sin recubrir, mientras que con el 16% de nitrógeno se aprecia una notable disminución en el coeficiente de fricción atribuido, como se ha mencionado anteriormente, que el nitrógeno fomenta la incorporación de carbono que permite la formación de fases amorfas, ricas en carbono y del cual es bien sabido su efecto auto-lubricante.

5.4 Recubrimientos multicapa CrVN/TiN

✓ Los recubrimientos multicapa CrVN/TiN evidenciaron un cambio en la orientación cristalográfica preferencial de (111) a (200) respecto a las monocapas constituyentes de TiN y CrVN; considerando que la energía de deformación en los granos es mayor en el plano (111) que en el plano (200), la interrupción del crecimiento del TiN con las de CrVN direcciona el crecimiento en este segundo plano; este cambio puede ser la explicación a las mejoras en las propiedades tribológicas principalmente, ya que diversos autores han demostrado que recubrimientos crecidos en el plano (200) exhiben mejores propiedades, en comparación con los recubrimientos crecidos en el plano (111).

✓ La dureza y módulo de Young de los recubrimientos multicapa CrVN/TiN presentaron valores similares respecto a las monocapas constituyentes, sin embargo, si se encontró un aumento en la adherencia de los recubrimientos de manera progresiva al disminuir el periodo.

✓ Los recubrimientos multicapa CrVN/TiN mostraron coeficientes de fricción y tasas de desgaste significativamente menores a los recubrimientos monocapa constituyentes CrVN y TiN; el recubrimiento multicapa CrVN/TiN con periodo de 15 nm mostró el menor coeficiente de fricción (0.31) y la menor tasa de desgaste

(2.23×10^{-10} Kg/Nm) de todos los recubrimientos, significando una reducción del 36% en el coeficiente de fricción respecto al acero H13 sin recubrir y de 3 órdenes de magnitud en la tasa de desgaste respecto al recubrimiento de TiN.

✓ Los recubrimientos multicapa estudiados mostraron tres etapas en el mecanismo de desgaste; con el menor periodo ocurrió desgaste adhesivo molécula a molécula, al incrementar a 30 nm el periodo ocurrió la ruptura de los enlaces Ti-N y Cr-N, mientras que con el mayor periodo de 43 nm ocurrió la formación de los óxidos de Titanio, Cromo y Vanadio.

6 Recomendaciones y trabajos futuros

El objetivo de este trabajo se ha fundamentado en la búsqueda de recubrimientos protectores para su aplicación en herramientas utilizadas en la industria manufacturera. El estudio de diferentes sistemas ha permitido obtener múltiples recubrimientos con diferentes características y propiedades, únicas y ajustadas para diferentes aplicaciones.

En el caso particular de los recubrimientos CNx, los bajos coeficientes de fricción y tasas de desgaste, producto de las propiedades auto-lubricantes del carbono, permiten la implementación en sistemas de rodamientos o piezas deslizantes; para trabajos futuros se plantea el estudio de estos sistemas con diferentes voltajes de polarización bias, para estudiar el efecto del mismo en la adherencia de los recubrimientos, característica más crítica encontrada a lo largo de esta investigación; de forma paralela se propone estudiar los recubrimientos DLC los cuales han demostrado ser muy prometedores para aplicaciones de desgaste severo.

Los recubrimientos TiBC son otros de los sistemas que exhibieron muy buenas prestaciones mecánicas y tribológicas; a pesar de sus altos coeficientes de fricción, las durezas elevadas acompañadas de bajas tasas de desgaste convierten estos recubrimientos en una alternativa muy prometedora para su aplicación sobre herramientas de corte y conformado, e incluso en aplicaciones para trabajo a temperaturas elevadas; justamente como recomendaciones para trabajos futuros se propone estudiar cómo cambia la microestructura y propiedades de estos sistemas al estar sometidos a temperaturas elevadas. La literatura sugiere que la estabilidad de estos recubrimientos es superior a los 800 °C, por lo que el estudio de sus prestaciones

a temperaturas elevadas resultaría muy enriquecedor, bien sea mediante tribología a temperaturas elevadas o con tratamientos térmicos. De resultar satisfactorios los resultados, podría estudiar la aplicación de estos recubrimientos en la industria del plástico, en los diferentes procesos como la inyección y extrusión de los mismos. Recubrir la superficie de los moldes aumentaría la vida útil y mejoraría los procesos productivos.

Los recubrimientos multicapa CrVN/TiN resultaron ser otra alternativa promisoría para su aplicación en la industria manufacturera, durezas superiores a los 15 GPa, bajos coeficientes de fricción al igual que bajas tasas de desgaste son características que lo convierten en un buen candidato para este tipo de aplicaciones. Como recomendaciones futuras, se podría estudiar el efecto del voltaje de polarización bias en las prestaciones de estos recubrimientos, considerando que es una variable que influye mucho en sus propiedades y que por el alcance de la investigación no fue posible analizar, sumado a esto se propone el estudio de periodos inferiores a 10 nm ya que la literatura sugiere que el comportamiento mecánico y tribológico de estos sistemas multicapas se ve notoriamente mejorado en ese rango; lo que convertiría estos recubrimientos en una alternativa a la altura de recubrimientos industriales utilizados a nivel mundial. Al igual que los recubrimientos TiBC el estudio del comportamiento a temperaturas elevadas (recomendablemente entre 200 °C y 600 °C) podría ser un estudio muy interesante para encontrar nuevas aplicaciones industriales de estos recubrimientos.

Finalmente, los recubrimientos TiBCN han resultado ser un sistema que ha dejado muchas enseñanzas para nuestro grupo de investigación e investigaciones futuras, el objetivo con este sistema era la obtención de recubrimientos TiBCN nanocompuestos partiendo de un blanco de TiB₂ y Grafito en una atmósfera reactiva de nitrógeno/Argón, ya que la mayoría de los reportes han sido utilizando otros blancos compuestos como TiB₂:TiC, Ti:TiB₂ en atmósfera de acetileno, entre otros. La formación de estas estructuras nanocompuestas resultarían en el aumento de las

prestaciones mecánicas y tribológicas de los mismos. Sin embargo, los resultados nos demostraron que los porcentajes de nitrógeno utilizados eran muy superiores a lo necesario para la formación de estas nanoestructuras, adicionalmente, se encontró que el nitrógeno en la mezcla de gases fomenta la incorporación de carbono, por lo cual, la potencia seleccionada a partir de los reportes en la literatura, para el blanco de grafito, resultaría ser superior a la ideal para la formación de las estructuras nanocompuestas. Por tanto, para trabajos futuros se propone realizar otras corridas con, al menos, dos potencias por debajo de la utilizada en la presente investigación, al igual que menores porcentajes de nitrógeno en la mezcla de gases; esto último nos ha enseñado que el flujómetro utilizado para la incorporación de nitrógeno en la mezcla no es lo suficientemente preciso para controlar valores inferiores a los utilizados en esta investigación.

Con base en esto, se ha propuesto la compra e implementación de un flujómetro de mayor precisión y con control de flujos más bajos a los utilizados, de igual manera, se ha propuesto un sistema de distribución de gases más homogéneo dentro de la cámara, el cual se encuentra en etapa de diseño con base en los resultados encontrados con este sistema de recubrimientos.

7 Lista de publicaciones derivadas del presente trabajo de investigación

Con los resultados derivados del presente trabajo de investigación se logró la participación en el 44th ICMCTF (International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films) celebrado en la ciudad de San Diego-California del 24 al 28 de abril de 2017. El ICMCTF es reconocida como la conferencia internacional en el campo del depósito de películas delgadas, su caracterización y la ingeniería avanzada de superficies.

Se realizaron dos aportes al 44th ICMCTF titulados:

- “Influence of nitrogen variation on the microstructural, mechanical and tribological properties of CN_x coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering”

Modalidad poster

Este trabajo ha sido aceptado y publicado en la revista “*Surface and Coatings Technology*”, ISSN: 0257-8972”.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.095>

- “CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering”

Modalidad presentación oral

Este trabajo se encuentra en producción para su publicación en la revista “*Surface and Coatings Technology*”, ISSN: 0257-8972”.

7.1 Otros trabajos:

Participación en el VIII Congreso Internacional de Materiales con el trabajo titulado:

- “The influence of carbon content on the microstructure, mechanical and tribological properties of CrAlCN coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering”

Este trabajo actualmente se encuentra sometido para su publicación en la revista “*Bulletin of Materials Science, ISSN: 0973-7669*”.

7.2 Trabajos en escritura:

Actualmente se encuentran en escritura tres trabajos adicionales derivados de los resultados obtenidos en la presente investigación:

- “Obtaining and characterization of nanocomposite Ti-B-C coatings by dc magnetron sputtering using a TiB₂ and graphite targets”.

- “Influence of sputter power ratio on microstructure, mechanical and tribological properties of Ti-B-C coatings deposited onto AISI M2 Steel”

- “Effect of nitrogen content on the microstructure, mechanical and tribological properties of TiBCN coatings obtained by DC Unbalanced Magnetron Sputtering.

8 Referencias

8.1 Introducción

- [1] A. Inspektor, P. Salvador; "Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review"; *Surf. Coatings Technol.* 257; 2014; 138–153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.068>
- [2] J. Nieto, L. Moreno, C. Amaya; "Application of multilayer coatings to improve the companies productivity"; *Inf. Técnico (Colombia)* 74; 2010; 57–63. *disponible on-line:* <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3638809.pdf>; *fecha de consulta:* marzo-2017.
- [3] S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman, "Industrial applications of superhard nanocomposite coatings"; *Surf. Coatings Technol.* 202; 2008; 5063–5073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.038>
- [4] L. Ipaz, J.C. Caicedo, J. Esteve, F.J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano; "Improvement of mechanical and tribological properties in steel surfaces by using titanium-aluminum/titanium-aluminum nitride multilayered system"; *Appl. Surf. Sci.* 258; 2012; 3805–3814. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.033>
- [5] S. Söderberg, M. Sjöstrand, B. Ljungberg; "Advances in coating technology for metal cutting tools"; *Met. Powder Rep.* 56; 2001; 24–30. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(01\)80174-0](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(01)80174-0)
- [6] L.A. Dobrzanski, M. Adamiak; "Structure and properties of the TiN and Ti(C,N) coatings deposited in the PVD process on high-speed steels", *Journal Mater. Process. Technol.* 133; 2003; 50–62. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00244-3)

- [7] Li. Chen, S.Q. Wang, S.Z. Zhou, J. Li, Y.Z. Zhang; "Microstructure and mechanical properties of Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings"; *Int. Journal. Refract. Met. Hard Mater.* 26; 2008; 456–460.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.10.003>
- [8] I. Dreiling, D. Stiens, T. Chassé; "Raman spectroscopy investigations of TiB_xCyNz coatings deposited by low pressure chemical vapor deposition" *Surf. Coatings Technol.* 205; 2010; 1339–1344.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.022>
- [9] M. Gómez, G. Bejarano, J. Osorio; "Mejoramiento de propiedades mecánicas y tribológicas en herramientas industriales mediante aplicación de recubrimientos multicapa de TiN/ZrN" *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 54; 2010; 91-100.
Disponible on-line: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43019327011>;
fecha de consulta: 06-2017.

8.2 Marco teórico y estado del arte

- [1] V. P, K. H, Characterization of Plasma Nitrided Aisi H13 Tool Steel, *Acta Metall.* 3 (2006) 264–274.
- [2] J. Rech, A. Kusiak, J.L. Battaglia; "Tribological and thermal functions of cutting tool coatings"; *Surf. Coatings Technol.* 186; 2004; 364–371.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.027>
- [3] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens; "Microstructural design of hard coatings" *Prog. Mater. Sci.* 51; 2006; 1032–1114.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
- [4] A. Inspektor, P. Salvador; "Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review"; *Surf. Coatings Technol.* 257; 2014; 138–153.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.068>

- [5] Y.L. Chipatecua, D.M. Marulanda, J.J. Olaya; "Evaluating the corrosion resistance of UBM-deposited Cr/CrN multilayers"; *Ing. E Investig.* 31; 2011; 16–25. *Disponible on-line:* <http://revistas.unal.edu.co/index.php/ingainv/rt/printerFriendly/20515/33853>; *fecha de consulta: 06-2017.*
- [6] Y.M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe, R. Yamamoto; "Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball"; *Surf. Coatings Technol.* 130; 2000; 9–14. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00674-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00674-5)
- [7] H.C. Barshilia, K.S. Rajam; "Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings"; *J. Mater. Res.* 19; 2004; 3196–3205. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2004.0444>
- [8] C.K. Gao, M.Y. Liu, D.J. Li, L. Dong, H.Q. Gu, R.X. Wan; "Hardness and Wear Resistance of Ti-B-C-N Nanocomposite Coatings Synthesized by Multi-Target Magnetron Co-Sputtering"; *Key Eng. Mater.* 537; 2013; 63–66. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.537.63>
- [9] L. Martin, J. Esteve, S. Borrós; "Growth vs. nucleation of conducting polymers thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition"; *Thin Solid Films.* 451–452; 2004; 74–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.149>
- [10] A. Erdemir, A. Voevodin; 2010; "Chapter 14: Nanocomposite Coatings for Severe Applications"; *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*; Elsevier Ltd.; <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00014-4>
- [11] D.M. Mattox; 2003; "The Foundations of Vacuum Coating Technology"; <https://doi.org/10.1016/B978-081551495-4.50015-2>

- [12] J.M. Albella; 2003; "Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones; Madrid, España: Editorial CSIC.
- [13] R.D. Arnell, P.J. Kelly; "Recent advances in magnetron sputtering; *Surf. Coatings Technol.* 112; 1999, 170–176. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00749-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00749-X)
- [14] J.J. Olaya, D.M Marulanda, S. Rodil, "Recubrimientos de Nitruros Metálicos Depositados con UBM: Tecnología Eficiente y Ambientalmente Limpia"; *DYNA.* 77; 2010; 60–68. *Disponible on-line:* <http://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/25577>; *fecha de consulta: 10-2015.*
- [15] D.M. Marulanda, J.J. Olaya; Unbalanced Magnetron Sputtering System for Producing Corrosion Resistance Multilayer Coatings; *DYNA.* 79; 74–79. *Disponible on-line:* <http://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/29572>; *fecha de consulta: 10-2015.*
- [16] P.Eh. Hovsepien, D.B. Lewis, Q. Luo, W.D. Münz, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Z. Zhou, W.M. Rainforth; "TiAlN based nanoscale multilayer coatings designed to adapt their tribological properties at elevated temperatures"; *Thin Solid Films.* 485; 2005; 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.048>
- [17] S. Söderberg, M. Sjöstrand, B. Ljungberg; "Advances in coating technology for metal cutting tools"; *Met. Powder Rep.* 56; 2001; 24–30. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(01\)80174-0](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(01)80174-0)
- [18] Li. Chen, S.Q. Wang, S.Z. Zhou, J. Li, Y.Z. Zhang; "Microstructure and mechanical properties of Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings"; *Int. Journal. Refract. Met. Hard Mater.* 26; 2008; 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.10.003>

- [19] I. Dreiling, D. Stiens, T. Chassé; "Raman spectroscopy investigations of TiBxCyNz coatings deposited by low pressure chemical vapor deposition" *Surf. Coatings Technol.* 205; 2010; 1339–1344. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.022>
- [20] M. Gómez, G. Bejarano, J. Osorio; "Mejoramiento de propiedades mecánicas y tribológicas en herramientas industriales mediante aplicación de recubrimientos multicapa de TiN/ZrN" *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 54; 2010; 91-100. Disponible on-line: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43019327011>; fecha de consulta: 06-2017.
- [21] L.A. Dobrzanski, M. Adamiak; "Structure and properties of the TiN and Ti(C,N) coatings deposited in the PVD process on high-speed steels", *Journal Mater. Process. Technol.* 133; 2003; 50–62. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00244-3)
- [22] S. Louring, N.D. Madsen, M. Sillassen, A.N. Berthelsen, B.H. Christensen, K.P. Almqvist, H. Ronkainen, L.P. Nielsen, J. Bøttiger; "Microstructural, mechanical and tribological analysis of nanocomposite Ti-C-N coatings deposited by industrial-scale DC magnetron sputtering"; *Surf. Coatings Technol.* 245; 2014; 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.033>
- [23] L. Wang, G. Zhang, R.J.K. Wood, S.C. Wang, Q. Xue; "Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application"; *Surf. Coatings Technol.* 204; 2010; 3517–3524. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.014>
- [24] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du; "Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review"; *Surf. Coatings Technol.* 167; 2003; 113–119. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00903-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00903-9)
- [25] W. Tillmann, G. Bejarano, F. Hoffmann; "Deposition of hard and adherent TiBCN films for cutting tools applications"; *Phys. Status Solidi Appl. Mater.*

- Sci.* 209; 2012; 1520–1525. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228130>
- [26] Y. Qiu, S. Zhang, J.-W. Lee, B. Li, Y. Wang, D. Zhao; "Self-lubricating CrAlN/VN multilayer coatings at room temperature"; *Appl. Surf. Sci.* 279; 2013; 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.068>
- [27] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Justo, A. Fernández, J.C. Sánchez-López; "Self-lubricating Ti–C–N nanocomposite coatings prepared by double magnetron sputtering"; *Solid State Sci.* 11; 2009; 660–670. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.017>
- [28] J. Lin, J.J. Moore, M. Pinkas, D. Zhong, W.D. Sproul; "TiBCN:CN_x multilayer coatings deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering"; *Surf. Coatings Technol.* 206; 2011; 617–622. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.050>
- [29] S. Sveen, J.M. Andersson, R. M'Saoubi, M. Olsson; "Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates"; *Wear.* 308; 2013; 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.025>
- [30] J. Nieto, L. Moreno, C. Amaya; "Application of multilayer coatings to improve the companies productivity"; *Inf. Técnico (Colombia)* 74; 2010; 57–63. *disponible on-line:* <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3638809.pdf>. *fecha de consulta:* marzo-2017.
- [31] E.O. Hall; "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results"; *Proc. Phys. Soc.* 64; 1951; 747-753. *Disponible on-line:* <http://iopscience.iop.org/0370-1301/64/9/303>; *fecha de consulta:* 06-17.
- [32] C. Escobar, M. Villareal, J.C. Caicedo, W. Aperador, P. Prieto; "Tribological and wear behavior of HfN/VN nano-multilayer coated cutting tools"; *Ing. Invs.* 34; 2014; 22-28. <http://dx.doi.org/10.15446/ing.investig.v34n1.41101>

- [33] C. Villacrez, V. Quintero, O. García, P. Arango, G. Bolaños, C. Rincón; "Estudio Morfológico De Multicapas De V/VN Utilizando El Software AnaCe"; *Rev. Colomb. Física.* 43; 2011; 391–395.
- [34] H.S. Jung, H.H. Park; "Correlation between deposition parameters and structural modification of amorphous carbon nitride (a-CN_x) film in magnetron sputtering"; *Appl. Surf. Sci.* 216; 2003; 149–155.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00507-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00507-5)
- [35] Neidhardt, Z. Czigány, I.F. Brunell, L. Hultman; "Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering ; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties"; *J. Appl. Phys.* 93; 2003; 3002–3015.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1538316>
- [36] N. Hellgren, M. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J. Sundgren; "Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering"; *Phys. Rev. B.* 59; 1999; 5162–5169.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5162>
- [37] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson; "Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides"; *Phys. Rev. B.* 67; 2003; 905–910.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155306>
- [38] L. Ipaz, L. Yate, T. Polcar, E. Camps, L. Escobar-Alarcon, G. Zambrano, P. Prieto; "Mechanical and tribological characterization of CN_x films deposited by d.c. magnetron sputtering"; *Phys. Status Solidi C.* 4; 2007; 4267–4274.
<http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200675911>
- [39] S. Griogoletto; 2014; "Synthesis and characterization of titanium carbon nitride films by High Power Impulse Magnetron Sputtering". *Recuperado de:*
<http://tesi.cab.unipd.it/45502/>

- [40] M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš; "Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering"; *Vacuum*. 82; 2007; 278–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.07.036>
- [41] M.D. Abad; 2010; "Nanostructured lubricated systems for tribological applications". *Recuperado de*: <http://digital.csic.es/handle/10261/28961>
- [42] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul; "The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings; *Acta Mater.* 58; 2010; 1554–1564. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.063>
- [43] W.Y. Ho, C.H. Hsieh, C.H. Tsai, C.L. Lin, C.H. Hsu, W.Y. Ho; "Structure and Properties of TiBCN Coatings Synthesized Using Unbalanced Magnetron Sputtering"; *Adv. Mater. Res.* 634–638; 2013; 3044–3047. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.3044>
- [44] E. Restrepo, P. Arango, S. Casanova; "Algunos conceptos sobre el nitruro de titanio y el carbonitruro de titanio"; *DYNA* 157; 2008; 213–224. *Disponible on-line*: <http://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/9570/11497>. *fecha de consulta: 06-2017*.
- [45] A.A.C. Recco, I.C. Oliveira, M. Massi, H.S. Maciel, A.P. Tschiptschin; "Adhesion of reactive magnetron sputtered TiN_x and TiC_y coatings to AISI H13 tool steel"; *Surf. Coatings Technol.* 202; 2007; 1078–1083. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.073>
- [46] N.J.M. Carvalho, E. Zoestbergen, B.J. Kooi, J.Th.M. De Hosson; "Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings"; *Thin Solid Films.* 429; 2003; 179–189. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00067-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00067-1)
- [47] M.A. Gómez, A. Lousa, J.E. Pujol; "Effect of the C₂H₂ pressure on the

tribological and mechanical properties of CrC coatings deposited by cathodic arc evaporation (CAE); *Rev. fac. ing. univ. Antioquia* 54; 2010; 84-90. Disponible On-line: <http://ref.scielo.org/njb7kz>. fecha de consulta: 03-2017.

- [48] M. Gómez, G. Bejarano, D. Cano, J. Osorio, F. Bolívar; "Propiedades mecánicas y comportamiento tribológico de recubrimientos multicapa CrN/TiN", *Rev. EIA*. 16; 2011; 93–102. Disponible on-line: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3822418>. Fecha de consulta: 06-2017.
- [49] S. PalDey, S.C. Deevi; "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review"; *Mater. Sci. Eng. A*. 342; 2003; 58–79. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00473-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00473-8)
- [50] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa; "Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method; *Surf. Coatings Technol.* 177–178; 2004; 627–630. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00937-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00937-X)
- [51] Y.X. Qiu, B. Li, J.W. Lee, D.L. Zhao; "Self-lubricating CrVN Coating Strengthened via Multilayering with VN"; *J. Iron Steel Res. Int.* 21; 2014; 545–550. [http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X\(14\)60085-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(14)60085-6)
- [52] T. Deeleard, S. Chaiyakun, A. Pokaipisit, P. Limsuwan; "Effects of Vanadium Content on Structure and Chemical State of TiVN Films Prepared by Reactive DC Magnetron"; *Mat. Sci. and Appl.* 4; 2013; 556-563. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.49068>
- [53] T. Deeleard, A. Buranawong, A. Choeysupaket, N. Witit-Anun, S. Chaiyakun, P. Limsuwan; "Structure and composition of TiVN thin films deposited by reactive DC magnetron co-sputtering"; *Procedia Eng.* 32; 2012; 1000–1005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.045>

- [54] B. Deng, Y. Tao, D. Guo; "Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings"; *Appl. Surf. Sci.* 258; 2012; 9080–9086.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.001>
- [55] M. Matsuoka, S. Isotani, R.D. Mansano, W. Sucasaire, R. a C. Pinto, J.C.R. Mittani, K. Ogata, N. Kuratani; "X-Ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy studies on thin carbon nitride films deposited by reactive RF Magnetron Sputtering"; *World J. Nano Sci. Eng.* 2; 2012; 92–102.
<http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.22012>
- [56] D Devia; 2012; "Mecanismos de Desgaste en Herramientas de Conformado con Recubrimientos de TiAlN por Medio de Sistemas PAPVD"; (Tesis Doctoral).
Recuperado de: <http://www.bdigital.unal.edu.co/5670/>
- [57] G. Cabrera, F Torres; 2009; "Multicapas nanoestructuradas de [CrN/AlN]_n obtenidas por la Técnica de PVD Magnetron Sputtering reactivo para la posible aplicación en la Industria del Plástico"; (Tesis de pregrado). *Recuperada de:*
bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/10893/9044/1/CB-0450246.pdf
- [58] G.G. Stoney; "The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis"; *Nature*; 1909; 172–175. *Disponible On-line:*
<http://rspa.royalsocietypublishing.org/>. *fecha de consulta: 04-2017.*
- [59] K.L. Johnson; 1985; "Contact Mechanics".
<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139171731.020>
- [60] M.A. Gómez; 2005; "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros"; (Tesis Doctoral). *Recuperada de:*
<http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/41791>

8.3 Recubrimientos monocapa CN_x, TiBC y TiBCN

- [1] W. Jacob, J. Roth; "Chemical sputtering"; *Top. Appl. Phys.* 110; 2007; 329–400. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9_6
- [2] M. Matsuoka, S. Isotani, R.D. Mansano, W. Sucasaire, R. a C. Pinto, J.C.R. Mittani, K. Ogata, N. Kuratani; "X-Ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy studies on thin carbon nitride films deposited by reactive RF Magnetron Sputtering"; *World J. Nano Sci. Eng.* 2; 2012; 92–102. <http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.22012>
- [3] Y. Kusano, J. Evetts, R. Somekh, I. Hutchings; "Properties of carbon nitride films deposited by magnetron sputtering"; *Thin Solid Films.* 332; 1998; 56–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00983-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00983-3)
- [4] S. Schmidt, Z. Czigány, J. Wissting, G. Greczynski, E. Janzén, J. Jensen, I.G. Ivanov, L. Hultman; "A comparative study of direct current magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering processes for CN_x thin film growth with different inert gases"; *Diam. Relat. Mater.* 64; 2016; 13–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2016.01.009>
- [5] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson; "Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides"; *Phys. Rev. B.* 67; 2003; 905–910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155306>
- [6] H.S. Jung, H.H. Park; "Correlation between deposition parameters and structural modification of amorphous carbon nitride (a-CN_x) film in magnetron sputtering"; *Appl. Surf. Sci.* 216; 2003; 149–155. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00507-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00507-5)
- [7] N. Hellgren, M. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J. Sundgren; "Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering"; *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 5162–5169.

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5162>

- [8] E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johansson, T. Berling, H. Sjöström, J. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman; "Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering"; *Wear.* 248; 2001; 55–64. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00519-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00519-6)
- [9] W.T. Zheng, H.B. Li, Y.M. Wang, J.E. Sundgren; "Correlation between structure and hardness of magnetron sputtering deposited CN_x films"; *Chinese Sci. Bull.* 44; 1999; 1149–1152. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02886148>
- [10] J. Neidhardt, Z. Czigány, I.F. Brunell, L. Hultman; "Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering: role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties"; *J. Appl. Phys.* 93; 2003; 3002–3015. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1538316>
- [11] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková; "Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings"; *Surf. Coatings Technol.* 154; 2002; 304–313. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01714-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01714-5)
- [12] E. Broitman, Z. Czigány, G. Greczynski, J. Böhlmark, R. Cremer, L. Hultman; "Industrial-scale deposition of highly adherent CN_x films on steel substrates" *Surf. Coatings Technol.* 204; 2010; 3349–3357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.038>
- [13] Q. Luo, "Tribofilms in solid lubricants", *Encycl. Tribol.*; 2013; 1–11. Recuperado de: <http://shura.shu.ac.uk/id/eprint/3509>
- [14] E. Gracia-Escosa, I. García, J.C. Sánchez-López, M.D. Abad, A. Mariscal, M.A. Arenas, J. de Damborenea, A. Conde; "Tribocorrosion behavior of TiB_xCy/a-C nanocomposite coating in strong oxidant disinfectant solutions";

- Surf. Coatings Technol.* 263; 2015; 78–85.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.047>
- [15] J.C. Qian, Z.F. Zhou, W.J. Zhang, K.Y. Li, I. Bello, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha; "Microstructure and tribo-mechanical properties of Ti-B-C nanocomposite films prepared by magnetron sputtering"; *Surf. Coatings Technol.* 270; 2015; 290–298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.043>
- [16] M.D. Abad, J.C. Sánchez-López, M. Brizuela, A. García-Luis, D. V. Shtansky; "Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings"; *Thin Solid Films.* 518; 2010; 5546–5552. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.038>
- [17] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hraby, J. Musil, J. Vlček; "Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings"; *Surf. Coatings Technol.* 120–121; 1999; 405–411. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00489-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00489-2)
- [18] M.D. Abad; 2010; "Nanostructured lubricated systems for tribological applications": (Tesis Doctoral); Recuperado de: <http://digital.csic.es/handle/10261/28961>.
- [19] J. Lauridsen, N. Nedfors, U. Jansson, J. Jensen, P. Eklund, L. Hultman; "Ti-B-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering"; *Appl. Surf. Sci.* 258; 2012; 9907–9912. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.049>
- [20] Y. Zhou, R. Asaki, W. H. Soe; R. Yamamoto, R. Chen, A. Iwabuchi; "Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers"; *Wear.* 236; 1999; 159–164. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00272-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00272-0)
- [21] W. Tillmann, G. Bejarano, F. Hoffmann; "Deposition of hard and adherent

TiBCN films for cutting tools applications"; *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 209; 2012; 1520–1525. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228130>

- [22] N.J.M. Carvalho, E. Zoestbergen, B.J. Kooi, J.T.M. De Hosson; "Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings"; *Thin Solid Films.* 429; 2003; 179–189. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00067-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00067-1)

8.4 Resultados multicapa

- [1] G. Greczynski, J. Jensen, and L. Hultman; "CrN films prepared by DC Magnetron Sputtering and High-Power Pulsed Magnetron Sputtering: A comparative study"; *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 38; 2010; 3046–3056. <http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2010.2071885>
- [2] Y. X. Qiu, B. Li, J. W. Lee, and D. L. Zhao; "Self-lubricating CrVN coating strengthened via multilayering with VN"; *J. Iron Steel Res. Int.*, 21; 2014; 545–550. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(14\)60085-6](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(14)60085-6)
- [3] A. Pankiew, W. Bunjongpru, N. Somwang, S. Porntheeraphat, S. Sopitpan, J. Nukaew, C. Hruanun, and A. Poyai; "Study of TiN films morphology deposited by DC Magnetron Sputtering in different N₂:Ar Mixtures"; *J. Microsc. Soc. Thail.* 24; 2010; 103–107. *Disponibile On-line:* https://www.researchgate.net/publication/228657129_Study_of_TiN_Films_Morphology_Deposited_by_DC_Magnetron_Sputtering_in_Different_N2_Ar_Mixtures. *fecha de consulta: 06-2017.*
- [4] H. Barshilia, K. S. Rajam; "Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings"; *J. Mater. Res.* 19; 2004; 3196–3205. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0444>

- [5] C. P. Constable, J. Yarwood, and W.-D. Münz; “Raman microscopic studies of PVD hard coatings”; *Surf. Coatings Technol.* 116–119; 1999; 155–159. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00072-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00072-9)
- [6] H. C. Barshilia, M. Ghosh, Shashidhara, R. Ramakrishna, K.S. Rajam; "Deposition and characterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering"; *Appl. Surf. Sci.* 256; 2010; 6420–6426. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.028>
- [7] F. Fernandes, A. Loureiro, T. Polcar, and A. Cavaleiro; “The effect of increasing V content on the structure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti–Si–V–N films deposited by DC reactive magnetron sputtering”; *Appl. Surf. Sci. Vol.* 289; 2014; 114–123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.117>
- [8] M.D. Abad, J.C. Sánchez-López, M. Brizuela, A. García-Luis, D. V. Shtansky; "Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings"; *Thin Solid Films.* 518; 2010; 5546–5552. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.038>
- [9] D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang; "Microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD technology"; *Thin Solid Films* 517; 2009; 4950–4955. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.091>
- [10] Y. Lv, L. Ji, X. Liu, H. Li, H. Zhou, J. Chen; "Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering"; *Appl. Surf. Sci.* 258; 2012; 3864–3870. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.048>
- [11] G. Zhang, T. Wang, and H. Chen; “Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nano-multilayer films deposited by Magnetron Sputtering”; *Surf. Coatings Technol.* 261; 2015; 156–160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.041>

- [12] J. Lin, J. J. Moore, M. Pinkas, D. Zhong, and W. D. Sproul; “TiBCN:CNx multilayer coatings deposited by Pulsed Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering”; *Surf. Coatings Technol.* 206; 2011; 617–622. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.050>
- [13] P. Wieceński, J. Smolik, H. Garbacz, J. Bonarski, A. Mazurkiewicz, and K. J. Kurzyd; “Microstructure and properties of metal/ceramic and ceramic/ceramic multilayer coatings on titanium alloy Ti6Al4V”; *Surf. Coatings Technol.* 309; 2016; 709-718. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.003>
- [14] Y. Zhou, R. Azaki, W. H. Soe, R. Yamamoto, R. Chen, A. Iwabuchi; “Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers”; *Wear* 236; 1999; 159–164. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00272-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00272-0)
- [15] X. Guan, Y. Wang, G. Zhang, X. Jiang, L. Wang, and Q. Xue; “Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by Multi-Arc Ion Plating”; *Tribology Int.* 106; 2016; 78-87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.036>
- [16] K. Sivaranjani, A. Verma, and C. S. Gopinath; “Molecular oxygen-assisted oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with nanocrystalline $Ti_{1-x}V_xO_2$ ”; *Green Chem.* 14; 2012; 461-471. <http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15907K>