



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Resistencia al desgaste de recubrimientos Bi/NbC producidos con el sistema sputtering con magnetrón desbalanceado.

**Laura Angélica Ardila Rodríguez**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C, Colombia

2013

# **Resistencia al desgaste de recubrimientos Bi/NbC producidos con el sistema sputtering con magnetrón desbalanceado**

**Laura Angélica Ardila Rodríguez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos**

Director (a):

Ph.D. John Jairo Olaya Flórez

Codirector (a):

Ph.D. José Manuel Arroyo Osorio

Línea de Investigación:

Tratamientos Superficiales

Grupo de Investigación:

AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C, Colombia

2013

*No temas, porque yo estoy contigo, no  
te inquietes, porque yo soy tu Dios; yo  
te fortalezco y te ayudo, yo te sostengo  
con mi mano victoriosa.*

*Isaías 41:10*

## Agradecimientos

En primer lugar quiero dar gracias a Dios uno y trino por haberme dado la oportunidad de iniciar esta maestría y terminarla satisfactoriamente, brindándome cada día sabiduría, fortaleza y persistencia sobre todo en los momentos en que las circunstancias eran adversas y no conseguía las metas esperadas.

A mis padres por sus esfuerzos, su inmenso amor, su apoyo y comprensión en cada momento de mi vida.

A mi hermana mayor por su ejemplo de responsabilidad, dedicación y tenacidad; por su compañía y consejo cuando los he necesitado.

A mis profesores Jhon Jairo Olaya, José Manuel Arroyo y José Edgar Alfonso, a quienes debo todo lo aprendido y lo logrado, su continua asesoría, el tiempo dedicado a mi proyecto y la confianza que depositaron en mí.

A mi abuelito, mis tíos y demás familiares por su gran cariño y las palabras de ánimo que me ayudaron a superar las dificultades.

A mis compañeros John Freddy Ochoa, Karol Cascavita, Andrea Flórez, Fabio Vallejo, John Estupiñan, John Castañeda, Giovany Orozco y Fabio Castillejo por la ayuda que me brindaron y porque siempre conté con su apoyo y ayuda incondicional.

A los proyectos Bisnano y DIB 15859 por el apoyo económico en materiales y equipos que se usaron para completar esta investigación.

## Resumen

En este trabajo se produjeron películas nano estructuradas de NbC, Bi y bicapas Bi/NbC sobre acero M2 y 316L mediante la técnica Sputtering con magnetrón desbalanceado, y se evaluó su resistencia frente al desgaste por medio del ensayo pin on disc, la adherencia con una prueba de rayado y la resistencia a la corrosión de las películas depositadas sobre los sustratos 316L mediante técnicas electroquímicas.

La microestructura de los recubrimientos se analizó mediante Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de Barrido, Microscopía de fuerza atómica y microscopía laser confocal.

La microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica revelaron superficies de muy baja rugosidad en el caso de la película NbC y con pocos defectos, mientras que las películas de bismuto presentaron mayor valor de rugosidad y con zonas de vacíos debido al mecanismo de crecimiento del Bismuto.

El depósito de las películas NbC se realizó en atmósfera reactiva de metano (0.008 sccm) y argón (22 sccm) con corriente DC de 300 mA, mientras que las películas de bismuto se depositaron con potencia de 40 W y flujo de argón de 9 sccm.

Los resultados obtenidos muestran que el coeficiente de fricción de la película de bismuto y la bicapa aumenta desde el inicio del ensayo debido a la baja adherencia de las películas. Por otro lado, la película NbC presentó la menor tasa de desgaste posiblemente debido a sus buenas propiedades mecánicas y mejor adherencia y la bicapa fue la configuración que brindó una mayor protección al acero disminuyendo considerablemente su tasa de desgaste.

En cuanto a la resistencia a la corrosión el mejor comportamiento fue el de la película NbC posiblemente debido a su naturaleza cerámica y buena adherencia al sustrato. No se observa buena resistencia a la corrosión de los recubrimientos de bismuto y la bicapa debido a la baja adherencia y alta rugosidad de estas películas.

**Palabras clave:** Desgaste adhesivo, Sputtering, bicapas nanométricas, Norma ASTM G99, espesor relativo, Microestructura.

## Abstract

In this work were produced NbC and Bi nanostructured films and bilayers Bi / NbC with substrates M2 and 316L steel using the UBM (unbalanced magnetron sputtering) technique. Wear resistance by pin on disc test, adherence by scratch test and corrosion resistance in films grown on 316 L steel, were evaluated.

Coatings microstructure was analyzed by XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), atomic force microscopy and confocal laser microscopy.

Scanning electron and atomic force microscopes show low roughness and defects in NbC surface, while Bi films show high roughness with voids due to the bismuth growth mechanism.

NbC films deposition was performed in methane (0.008 sccm)+ argon (22 sccm) reactive atmosphere with 300 mA of DC current. Bismuth films were deposited with 40W DC Power and 9 sccm argon flow.

The results show that the friction coefficient of the bismuth film and the bilayer increases from start of the test due to the low adherence of the films. Furthermore, the NbC film showed the lowest wear rate possibly due to its good mechanical properties and better adhesion. Bilayer was that provide greater protection to steel greatly decreasing their rate of wear.

As for corrosion resistance performance the best film was NbC possibly due to their ceramic nature and good adhesion to substrate. Bismuth films and bilayer shows bad corrosion resistance due its poor adherence and high roughness.

**Keywords:** Adhesive wear, Sputtering, nanometric bilayers, ASTM G99 Standard, relative thickness, Microestructura.

# Contenido

	Pág.
Resumen .....	V
Lista de figuras .....	X
Lista de tablas .....	XIV
Lista de Símbolos y abreviaturas .....	XV
Introducción.....	1
<b>1. Antecedentes .....</b>	<b>7</b>
1.1 Locales .....	7
1.1.1 Recubrimientos Me <sub>x</sub> N por Sputtering.....	7
1.1.2 Recubrimientos NbN por Sputtering .....	8
1.1.3 Recubrimientos Me <sub>x</sub> C por Sputtering .....	9
1.1.4 Recubrimientos Bi por Sputtering .....	10
1.2 Internacionales .....	13
1.2.1 Producción de recubrimientos NbC .....	13
1.2.2 Recubrimientos NbC producidos mediante la técnica de Sputtering.....	17
1.2.3 Recubrimientos Me <sub>x</sub> C y Comportamiento Tribológico .....	26
1.2.4 Recubrimientos Bi por Sputtering .....	28
1.2.5 Recubrimientos Bi otras técnicas .....	34
<b>2. Marco Teórico .....</b>	<b>37</b>
2.1 Fundamentos de Sputtering.....	37
2.1.1 Sputtering con Magnetrón Desbalanceado.....	38
2.1.2 Sputtering Reactivo .....	39
2.2 Fundamentos de Crecimiento de Recubrimientos.....	39
2.2.1 Adsorción de Especies.....	40
2.2.2 Proceso de Nucleación .....	40
2.2.3 Estado de Coalescencia .....	41
2.2.4 Crecimiento de Películas.....	41
2.3 Parámetros de Depósito y Microestructura de un Recubrimiento (Modelo de Estructura por Zonas) .....	43
2.3.1 Modelo de Estructura de Zonas Movchan y Demchishin .....	43
2.3.2 Modelo de Estructura de Zonas Thornton .....	44
2.4 Aceros Rápidos .....	46

2.4.1	Acero AISI M2 .....	47
2.5	Acero Inoxidable 316 y 316L .....	48
2.6	Niobio (Nb) .....	49
2.6.1	Estructura y Propiedades .....	49
2.6.2	Aplicaciones.....	50
2.7	Carburos Intersticiales.....	50
2.7.1	Carburo de Niobio .....	51
2.8	Bismuto.....	54
2.8.1	Estructura.....	54
2.8.2	Aplicaciones.....	55
2.9	Fundamentos de Fricción .....	55
2.10	Daño Superficial y Desgaste.....	59
2.10.1	Clases de Daños Superficiales.....	59
2.10.2	Tipos de Desgaste .....	61
2.11	Mecanismos Tribológicos en Superficies Recubiertas .....	64
2.12	Lubricación Solida .....	65
2.13	Ensayo de Desgaste. Sistema Pin on Disc .....	68
2.14	Ensayo de Rayado .....	72
2.15	Pruebas Electroquímicas para Evaluar la Corrosión.....	75
2.15.1	Polarización Potenciodinámica .....	75
2.15.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	77
2.16	Técnicas de Caracterización .....	80
2.16.1	Difracción de Rayos X .....	80
2.16.2	Perfilometría.....	82
2.16.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	83
2.16.4	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).....	84
2.16.5	Microscopia de barrido láser confocal.....	84
2.16.6	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	85
<b>3.</b>	<b>Desarrollo Experimental.....</b>	<b>87</b>
3.1	Sistema Sputtering con Magnetron Desbalanceado .....	88
3.2	Sustratos.....	89
3.2.1	Sustrato de Vidrio.....	89
3.2.2	Sustrato de Silicio .....	89
3.2.3	Sustrato de Acero AISI M2 .....	89
3.2.4	Sustratos de Acero 316L.....	90
3.3	Deposito de los Recubrimientos.....	90
3.4	Caracterización .....	92
3.4.1	Difracción de Rayos X .....	92
3.4.2	Perfilometría.....	92
3.4.3	Microscopia Electrónica de Barrido.....	92
3.4.4	Microscopia Laser Confocal.....	93
3.4.5	Microscopio de Fuerza Atómica .....	93
3.4.6	Ensayo de Desgaste.....	93
3.4.7	Prueba de Rayado .....	93
3.4.8	Pruebas Electroquímicas.....	93



---

3.5	Diseño de Experimentos .....	94
3.5.1	Variables Independientes .....	94
3.5.2	Variables Dependientes.....	94
3.5.3	Constantes .....	94
3.5.4	Unidades experimentales .....	94
3.5.5	Tratamientos.....	95
3.5.6	Número de replicas de cada tratamiento .....	95
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>99</b>
4.1	Caracterización de Sustratos .....	99
4.2	Caracterización de las Películas Crecidas .....	103
4.2.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	103
4.2.1.1	Cálculo del Tamaño de Grano .....	104
4.2.1.2	Determinación del Coeficiente de Textura .....	106
4.2.2	Perfilometría: Tasa de Depósito y Espesor de las Películas .....	107
4.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	109
4.2.4	Composición Química por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)..	111
4.2.5	Microscopía De Fuerza Atómica.....	114
4.3	Prueba de Rayado .....	116
4.4	Pruebas Electroquímicas.....	121
4.4.1	Polarización Potenciodinámica .....	121
4.4.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	123
4.5	Resistencia al Desgaste.....	126
4.5.1	Curvas de Coeficiente de Fricción y Tasa de Desgaste.....	126
4.5.2	Mecanismo de Desgaste y Fricción.....	132
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>135</b>
5.1	Conclusiones.....	135
5.2	Recomendaciones.....	136
	<b>Anexo A: Diagramas de Difracción de Rayos X y Deconvoluciones.....</b>	<b>139</b>
	<b>Anexo B: Resultados de EDS de las Pistas de Desgaste.....</b>	<b>143</b>
	<b>Anexo C: Productos Obtenidos.....</b>	<b>157</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>158</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1-1. Difractogramas de películas de Bi depositadas a diferentes frecuencias [40].	11
Figura 1-2. Falla cohesiva y adhesiva encontradas para películas de Bi [40].	12
Figura 1-3. Curvas potenciodinámicas para películas de Bi depositadas a diferentes frecuencias [40].	12
Figura 1-4- Coeficiente de fricción de capas NbC depositadas por TRD. Imagen tomada y adaptada de [43].	15
Figura 1-5. Tasa de desgaste específica de capas NbC depositadas por TRD. Imagen tomada y adaptada de [43].	15
Figura 1-6. Curva de coeficiente de fricción de capas NbC depositadas por TRD. Imagen tomada y adaptada de [44].	16
Figura 1-7. Tasa de desgaste específica de capa NbC. Imagen tomada y adaptada de [44].	17
Figura 1-8: DRX de películas NbC con 900 mA, -100V bias y 400°C. Imagen tomada y adaptada de [45].	18
Figura 1-9: DRX de películas NbC. Imagen Tomada y adaptada de [16].	19
Figura 1-10: Espectro XPS Nb 3d y C1s de la película NbC-4. Imagen tomada y adaptada de [45].	20
Figura 1-11: Espectro Raman de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [45].	20
Figura 1-12: Espectro de reflectividad especular de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [16].	21
Figura 1-13. Dureza y Modulo de elasticidad para nc-NbC/a:C y nc-TiC/a-C. Tomado y adaptado de [47].	23
Figura 1-14. DRX de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [51].	24
Figura 1-15. Dureza en función de voltaje bias de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [51].	25
Figura 1-16. Coeficiente de fricción de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [51].	26
Figura 1-17: Imágenes SEM de películas de BI depositadas a temperatura ambiente.[55].	28
Figura 1-18: Imagen SEM de películas depositadas a 100°C [55].	29
Figura 1-19: Imagen SEM (izquierda) y AFM (derecha) de película Bi depositada a 120°C [55].	30

---

Figura 1-20: Imagen SEM (izquierda) y AFM (derecha) de película de Bi depositada a 140°C ...	30
Figura 1-21: Imagen SEM (izquierda) y AFM (derecha) de película de Bi depositada a 160°C [55] .....	31
Figura 1-22: Imagen SEM de película de BI depositada a 160°C (izquierda) y 200°C (derecha). [55] .....	31
Figura 1-23: Patrones de DRX para películas Bi sobre diferentes sustratos. Imagen tomada y adaptada de [56].	32
Figura 2-1: Interacción ion-blanco en el proceso de sputtering [60].	37
Figura 2-2: Realización de recubrimientos por la técnica Sputtering [62].	38
Figura 2-3: Etapas de crecimiento de películas delgadas [65].	40
Figura 2-4: Modelos de crecimiento de películas. a) Volmer Weber. b) Frank-Van Der Merwe. c) Stranski-Krastonor.	43
Figura 2-5: Estructura de zonas de los granos en una película según Movchan y Demchishin [65].	44
Figura 2-6: Representación esquemática del modelo de Thornton [68].	45
Figura 2-7: Representación esquemática del modelo Thornton (Estructura de los granos) [67]. .....	46
Figura 2-8: Diagrama de Fases Carbono-Niobio. Imagen tomada y adaptada de [82].	51
Figura 2-9: Estructura cristalina del bismuto [29].	54
Figura 2-10: Mecanismos que generan fricción.	57
Figura 2-11. Seis estados de mecanismos de fricción que ocurren en el primer periodo del contacto deslizante. Imagen tomada y adaptada de [88].	59
Figura 2-12: Tipos de daño superficial [87].	60
Figura 2-13: Desgaste Abrasivo [91].	61
Figura 2-14: Desgaste Adhesivo [91].	62
Figura 2-15: Desgaste Corrosivo [91].	63
Figura 2-16: Desgaste por Erosión [91].	64
Figura 2-17: Estructura cristalina del Grafito [87].	66
Figura 2-18: Estructura Cristalina de Bisulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) [26].	66
Figura 2-19: Sistema de ensayo de desgaste Pin on Disc [106].	68
Figura 2-20. Procedimiento del ensayo de rayado. Imagen tomada y adaptada de [107].	73
Figura 2-21. Carga crítica de rayado en un ensayo de carga progresiva [108].	74

---

Figura 2-22. Grafica de Tafel teórica, ilustrando el método de Extrapolación de Tafel [109]. ...	76
Figura 2-23. Graficas de Impedancia (arriba) y ángulo de fase (abajo) en función de la frecuencia [111]. .....	78
Figura 2-24. Circuito Eléctrico equivalente propuesto para aceros con recubrimiento PVD. ....	79
Figura 2-25: Esquema de la Reflexión de Bragg.....	81
Figura 2-26: Componentes de un LVDT de alta sensibilidad [87].....	83
Figura 2-27: Descripción esquemática de la operación del SEM [118]. .....	84
Figura 2-28: Trayectoria del haz en el microscopio de barrido láser confocal LSM 700 [120]....	85
Figura 2-29. Funcionamiento de un Microscopio de Fuerza atómica [121]. .....	86
Figura 3-1: Desarrollo Experimental .....	87
Figura 3-2: Sistema sputtering con magnetrón desbalanceado.....	88
Figura 4-1: Patrón DRX de Acero AISI M2.....	99
Figura 4-2. Deconvolución de los picos $V_4C_3(200)$ y $Fe(110)$ en el patrón DRX del acero AISI M2. ....	100
Figura 4-3. Deconvolución de los picos $Fe(200)$ y $Fe_3W_3C(731)$ en el patrón DRX del acero AISI M2.....	100
Figura 4-4: Micrografía de Acero AISI M2 2000X.....	101
Figura 4-5: Micrografía SEM de Acero AISI M2 sin ataque a 5000x. ....	102
Figura 4-6. Patrón DRX del Acero AISI 316L.....	102
Figura 4-7. Patrones de difracción de rayos X de bicapa Bi/NbC (arriba), Bi, NbC (medio) y Sustrato Acero AISI M2 (abajo). Los picos que no aparecen indexados hacen parte del sustrato. ....	104
Figura 4-8. Espesor vs. Tiempo para películas a) Bismuto; b) Carburo de Niobio. ....	108
Figura 4-9. Espesor de una película de NbC depositada sobre silicio durante 15 min.....	108
Figura 4-10. Micrografía SEM a 5000X de la Película NbC.....	109
Figura 4-11. Micrografía SEM a 5000X de la Bicapa Bi/NbC. ....	110
Figura 4-12 Micrografía SEM a 5000X de la Película de Bi.....	110
Figura 4-13. Espectro EDS obtenido para una película NbC.....	111
Figura 4-14. Espectro EDS obtenido para la bicapa Bi/NbC.....	112
Figura 4-15. Espectro EDS obtenido para la película de Bi.....	113
Figura 4-16. Imágenes AFM de películas a) NbC, b) Bi/NbC y c) Bi.....	115

---

Figura 4-17. Huella de Rayado de una película NbC (Rayado de izquierda a derecha), a) Falla Inicial, b) Falla Total.....	117
Figura 4-18. Huella de rayado de una película de Bi. (Rayado de izquierda a derecha).a) Falla Inicial, b) Falla Total.....	117
Figura 4-19. Huella de Rayado bicapa Bi/NbC. a) Primeras fisuras película Bi. b) Falla Inicial Película Bi. c) Falla Total Película Bi. d) Falla Inicial Película NbC. e) Falla Total película NbC. (Rayado de izquierda a derecha).....	119
Figura 4-20. Curvas de Polarización Potenciodinámica de Acero 316L y recubrimiento NbC, Bi/NbC y Bi depositados sobre el mismo acero. ....	121
Figura 4-21. a) Impedancia y b) Ángulo de Fase en función de la frecuencia para acero 316L y películas de NbC, Bi/NbC y Bi depositadas sobre este.....	123
Figura 4-22. Circuito equivalente.....	124
Figura 4-23. Curvas de Coeficiente de Fricción para las películas NbC, Bi/NbC y Bi a 120 m.....	127
Figura 4-24. Curvas de Coeficiente de Fricción para las películas NbC, Bi/NbC y Bi a 630 m....	127
Figura 4-25. Curvas de Coeficiente de Fricción para las películas NbC, Bi/NbC y Bi a 3630 m ..	127
Figura 4-26. Imágenes SEM a 200X para la película NbC; bicapa Bi/NbC y película de Bi después de 120 m; 630 m y 3630 m .....	128
Figura 4-27. Ancho de la Pista de Desgaste de película NbC después de 3630 m.....	130
Figura 4-28. Ancho de la Pista de Desgaste bicapa Bi/NbC después 3630 m .....	130
Figura 4-29. Ancho de la Pista de Desgaste película Bi después de 3630 m .....	130
Figura 4-30. Ancho de la Pista de Desgaste del sustrato M2 después de 3630 m .....	131
Figura 4-31. Tasa de desgaste calculada después de 3630 m. ....	131
Figura 4-32. Fuerza de fricción cuando una bola se desliza sobre una superficie plana [88]...	132
Figura 4-33. Imagen SEM de las partículas de desgaste de la a) Bicapa Bi/NbC y b) Película de Bismuto.....	134
Figura 4-34. Partículas de desgaste de Bismuto en la bicapa Bi/NbC. ....	134

## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Características promedio de los carburos en el acero AISI M2 [73].	48
Tabla 2-2: Composición química del acero AISI M2 [69].	48
Tabla 2-3: Estructuras y parámetros de red para el sistema NbC. Tomada y adaptada de [82].	52
Tabla 2-4: Estructura y algunas propiedades de NbC [20].	53
Tabla 2-5: Algunas propiedades de películas NbC obtenidas por diferentes técnicas.	53
Tabla 3-1: Configuraciones utilizadas para depositar las bicapas Bi/NbC.	90
Tabla 3-2: Parámetros de depósito seleccionados para películas NbC.	91
Tabla 3-3: Parámetros de depósito del Bismuto.	91
Tabla 3-4: Resultados de los ensayos de desgaste deslizante Round-Robin de VAMAS [87].	96
Tabla 4-1: Análisis de Composición Química del Acero AISI M2.	101
Tabla 4-2: Cálculo del parámetro de red para la película NbC.	105
Tabla 4-3: Cálculo del parámetro de red para la película Bi.	105
Tabla 4-4: Cálculo del tamaño de Grano.	106
Tabla 4-5: Composición química determinada por EDS de la película NbC.	111
Tabla 4-6: Composición química determinada por EDS de bicapa Bi/NbC.	112
Tabla 4-7: Composición química determinada por EDS de película de Bi.	113
Tabla 4-8: Rugosidad Medida con AFM para las películas NbC, Bi/NbC y Bi.	114
Tabla 4-9: Cargas críticas encontradas en las diferentes configuraciones. Lc1 representa la primera falla evidente en la huella de rayado mientras Lc2 representa la falla total del recubrimiento con exposición del sustrato.	119
Tabla 4-10: Valores del ajuste de polarización potenciodinámica de Acero 316L y recubrimiento NbC, Bi/NbC y Bi depositados sobre el mismo acero.	122
Tabla 4-11: Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente.	125
Tabla 4-12: Porosidad de las películas NbC, Bi/NbC y Bi depositadas sobre sustrato de Acero 316L ( $R_p = 1,62E+06 \Omega/cm^2$ ; $E_{corr} = -267 mV$ y $B_a = 3,46E+02 mV/Decada$ ).	125
Tabla 4-13: Valores promedio medidos para el ancho de la pista de acero y su desviación estándar.	130

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\alpha$	Probabilidad de error tipo I	1	Sección 3.5.6
$\Phi$	Parámetro de curvas características	1	Ecuación 3-1
$\lambda$	Longitud de onda	Å	Ecuación 2-11 Ecuación 2-14
$\theta$	Ángulo de inclinación	1	Ecuación 2-11 Ecuación 2-14
$\sigma$	Desviación estándar	1	Ecuación 3-1

### Subíndices

Subíndice	Término
S	Sustrato
F	Fusión
R	Relación de flujos

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
$Me_xC$	Carburos metálicos
$Me_xN$	Nitruros Metálicos
XRD	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica
EDS	Espectroscopia de energía de dispersión
COF	Coefficiente de Fricción
UBM	Magnetron desbalanceado
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
AES	Espectroscopia de electrón Auger
FCC	Cubica centrada en la cara
TRD	Difusión termo reactiva
HV	Dureza Vickers
HK	Dureza Knoop
PTFE	Politetrafluoroetileno
RSM	Rugosidad superficial media
PLD	Deposición láser pulsada
PVD	Deposición física en fase vapor
HRC	Dureza Rockwell C
TMD	Dicalcogenuros de metales de transición
RX	Rayos X
LVDT	Transductor diferencial variable lineal
EPMA	Microanalizador de sonda de electrones
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
CLSM	Microscopia de barrido láser confocal
VAMAS	Versailles Project on Advanced Materials and Standards
RH	Humedad Relativa



## Introducción

La demanda de piezas con mejor desempeño, a un costo razonable y en poco tiempo, sumado a la competencia entre industrias ha influenciado los avances tecnológicos en el campo de conformado de metales. El uso de velocidades ultra altas, ha generado la búsqueda de nuevos y más avanzados materiales con mejores características de desgaste[1]. En el caso del maquinado, el aumento en la velocidad de corte significa un aumento en la tasa de remoción, lo cual bajaría el costo de metal removido, pero también un aumento en el uso de fluido refrigerante y una disminución de la vida de la herramienta lo que aumenta los costos de servicio, reemplazo de las herramientas dañadas y mantenimiento y eliminación de refrigerantes, siendo estos últimos, muchas veces mayores que el costo mismo de la herramienta [2]. En el caso de conformado de chapa metálica, el punzón se desgasta debido a fenómenos de fricción deslizante y la implicación económica al reparar la herramienta es evidente [3]. Frente a este panorama, la búsqueda de mayores tasas de producción está directamente relacionada con la investigación de materiales para herramientas no solo más resistentes al desgaste sino también que disminuyan el uso de lubricantes.

El acero AISI M2, se caracteriza por estar altamente aleado, contiene grandes cantidades de molibdeno junto con cromo, vanadio y cobalto. Generalmente se emplea en la fabricación de herramientas de corte para operaciones de mecanizado en torno, sierras limadoras, fresadoras, brocas, etc., pero su uso también se extiende, de forma creciente, a la fabricación de troqueles de conformado [4]. Este acero tiene muy buena tenacidad y es resistente a altas temperaturas, lo que lo ha mantenido vigente durante cien años de evolución en materiales de herramientas de corte, en los que ningún otro tipo de aceros para herramienta lo ha superado [5]. Las razones expuestas han promovido investigaciones para mejorar su capacidad de corte y como resultado de las mismas se ha utilizado técnicas de recubrimiento como las PVD

para revestir las herramientas de acero rápido e incrementar las condiciones de corte y con ello la productividad y el acabado superficial de las piezas fabricadas [6].

El acero 316L es un acero inoxidable austenítico con molibdeno más resistente a la corrosión por picadura que los aceros inoxidables austeníticos convencionales como el 304 y con reducido contenido de carbón para prevenir la formación de carburos de cromo [7]. Debido a su buena resistencia a la corrosión y biocompatibilidad es usado en el campo medico como material de implante. Sin embargo, se han observado casos donde ocurre corrosión por picadura así que se han buscado técnicas para mejorar su resistencia a la corrosión como las películas delgadas [8].

La técnica de sputtering se presenta como una de las técnicas más avanzadas y con mejores características para efectuar el depósito de gran número de materiales en forma de capa delgada, por ello ha alcanzado un alto grado de popularidad tanto a nivel de laboratorio como industrial. No obstante, se debe hacer claridad en el hecho de que para lograr una evolución desde los desarrollos obtenidos a nivel de laboratorio, donde se usan condiciones de depósito estáticas y los sustratos tienen superficie plana justo frente al plasma, hacia unidades de tamaño industrial de calidad, es importante que el trabajo de investigación se realice sobre un material sustrato representativo y con procesos y equipos que puedan ser llevados hasta los requisitos de producción[9], [10], por ejemplo, para depositar recubrimientos uniformes en herramientas industriales con geometría tridimensional complicada, los sustratos deben rotar alrededor de tres ejes (rotación planetaria), para garantizar depósitos uniformes [11].

Los mayores éxitos en recubrimientos incluyen recubrimientos duros [12] como lo son los recubrimientos cerámicos que han encontrado amplias aplicaciones en muchos campos debido a sus propiedades como alto punto de fusión, alta dureza, estabilidad química y resistencia al desgaste, por lo que han sido usados en tribología para reducir el desgaste de componentes en contacto [2], [15]. A pesar de sus propiedades, los recubrimientos cerámicos presentan alto coeficiente de fricción por lo que el uso de un lubricante adecuado aumentaría aun mas su resistencia al desgaste [14].

El carburo de niobio es conocido por poseer una combinación de propiedades que lo hacen interesante para una gran cantidad de aplicaciones, entre ellas un gran número de características potencialmente interesantes para su uso en aplicaciones de desgaste [16] como alta dureza [17], alta tenacidad y modulo de Young, además tiene excelente estabilidad química y un alto punto de fusión (3873 K), lo cual es una buena indicación para su uso en ambientes de alta temperatura [18], [19].

El carburo de niobio también tiene una alta conductividad e incluso una fase superconductor en una temperatura de transición de 6 K [20], además se ha estudiado para aplicaciones en biocompatibilidad [21] y microelectrónica [16].

La búsqueda de unos recubrimientos con mejor resistencia al desgaste ha resultado en el desarrollo de una clase de películas lubricantes solidas [15], los lubricantes sólidos son usualmente aplicados como una alternativa en ambientes de operación donde el aceite lubricante no puede ser usado y han encontrado usos prácticos en equipos de vacío, aviación, aplicaciones espaciales[22], [23], equipos de transmisión de potencia lo cual significa una reducción significativa en el consumo de energía [24] , la industria alimenticia para evitar la contaminación, en el maquinado para mejorar el desempeño de la herramienta, y en general en casos donde un lubricante liquido no puede desempeñarse o su eficiencia es limitada [25].

El bisulfuro de molibdeno ha sido ampliamente estudiado como un material de baja fricción [26], su estructura cristalina es hexagonal y el comportamiento lubricante se debe a la formación de “sanduches”, una capa de molibdeno con dos capas de azufre, dentro de estos hay enlaces covalentes muy fuertes pero la unión entre “sanduches” está dada por débiles fuerzas de Van der Waals, esta unión débil entre capas resulta en una baja resistencia al corte y baja fricción en la dirección de deslizamiento, por ello su buena lubricidad [25].

Ahora bien, el bismuto es un semimetal altamente anisotrópico del grupo V que tiene un bajo punto de fusión (271 °C) y conductividad térmica de un orden de magnitud menor que los metales típicos [27]. Tiene una estructura electrónica peculiar, que es responsable de superconductividad en partículas con dimensiones reducidas, eficiencia termoeléctrica

mejorada y gran magneto resistencia en películas delgadas [28]. El bismuto cristaliza en estructura romboédrica y forma bicapas de átomos entre las cuales hay débiles enlaces comparados con los enlaces entre cada capa, por ello los cristales de bismuto se deslizan fácilmente a lo largo de estos planos [29].

Investigaciones realizadas a nanopartículas de bismuto demostraron que tienen buena solubilidad en el aceite y pueden ser directamente usados como aditivos de lubricantes, además, tienen excelentes propiedades anti desgaste bajo diferentes cargas ya que se pueden fundir y formar películas instantáneas de metal entre las superficies en frotamiento para prevenir su contacto directo [30].

Aun cuando se tienen películas delgadas con buenas propiedades anti desgaste y películas que facilitan la lubricación solida, ellas por si solas no pueden actuar como un agente resistente al desgaste y de bajo coeficiente de fricción, por ejemplo, cuando los recubrimientos duros son dañados pueden formar partículas actuando como grillas y hacerlo fallar más rápidamente, y los lubricantes sólidos tienen baja dureza, pobre resistencia al desgaste y se oxidan fácilmente en la humedad del aire [31].

Por lo expuesto arriba, una nueva generación de recubrimientos multicapas ha llamado la atención de tribólogos con la intención de lograr el mejoramiento de propiedades como la resistencia al desgaste, dureza, tenacidad y menor resistencia a la corrosión y oxidación con respecto a las monocapas homogéneas tradicionales [31]. La combinación de un recubrimiento cerámico duro con un lubricante solido provee las mejores propiedades de cada película y puede ser ideal en aplicaciones de herramientas de corte [15].

El propósito de este proyecto es evaluar la resistencia al desgaste y la microestructura de una bicapa conformada por carburo de niobio como recubrimiento cerámico duro y bismuto como lubricante solido, depositados sobre sustratos de acero AISI M2 por la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado. También se evaluara la resistencia a la corrosión en los recubrimientos producidos sobre aceros inoxidables AISI 316L para valorar su aplicación en ambientes severos de corrosión como el agua marina.

La microestructura de las bicapas producidas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y microscopía laser confocal. La resistencia al desgaste se evaluó con un sistema pin on disc siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G99 y la resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas, para finalmente correlacionar el coeficiente de fricción, la tasa de desgaste y la corrosión con la microestructura obtenida.

### **Objetivo General**

Evaluar la resistencia al desgaste y la microestructura de recubrimientos bicapa a escala nanométrica de Bi/NbC sobre aceros rápidos producidos con el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado.

### **Objetivos Específicos**

- Producir recubrimientos bicapa a escala nanométrica de Bi/NbC sobre acero AISI M2.
- Caracterizar la microestructura de los recubrimientos producidos mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Evaluar la resistencia al desgaste con un sistema de pin on disk siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G99.
- Correlacionar el coeficiente de fricción, la tasa de desgaste y la microestructura obtenida en los recubrimientos producidos.



# 1. Antecedentes

## 1.1 Locales

A nivel nacional se han hecho bastantes investigaciones por la técnica magnetrón sputtering, la mayoría de estas han sido de nitruros metálicos especialmente nitruro de niobio. Desde el año 2011 se ha trabajado esta técnica para producir recubrimientos de bismuto y óxido de bismuto y se han estudiado su resistencia a la corrosión y algunas propiedades ópticas.

### 1.1.1 Recubrimientos $Me_xN$ por Sputtering

Ipaz y colaboradores [32] en su trabajo depositó bicapas de Cr/CrN en silicio (100) y acero RUS-3 mediante pulverización catódica D.C asistido por campo magnético con argón y nitrógeno como gases de trabajo y un blanco de cromo, variaron las relaciones Ar/N<sub>2</sub> y caracterizaron la microestructura con difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y realizaron el ensayo de desgaste con un sistema pin on disc para finalmente analizar la huella mediante microscopía óptica, microscopio electrónico de barrido (SEM) y perfilometría, además analizaron la rugosidad de los recubrimientos mediante microscopio de fuerza atómica (AFM) y probaron la adherencia mediante scratch test, concluyeron que coexistían la fase hexagonal Cr<sub>2</sub>N y cubica CrN y que el coeficiente de fricción tiende a disminuir en películas poco rugosas y depositadas con bajos contenidos de N<sub>2</sub>.

Osorio y colaboradores [33] creció recubrimientos TiN/ZrN en un equipo de pulverización catódica con blanco Ti y Zr en atmósfera Ar/N<sub>2</sub> (93% Ar y 7% N<sub>2</sub>) a 250°C en sustratos de acero AISI M2. Previo al depósito de cada capa depositaron una capa adherente de 300 nm de Ti para la monocapa TiN y Zr para ZrN y de Ti para TiN/ZrN.

La estructura cristalina y la topografía fue determinada por Difracción de rayos X (DRX), microscopia de fuerza atómica (AFM), analizó dureza, adherencia y coeficiente de fricción, concluyendo que a pesar de que las monocapas mejoraron las propiedades de resistencia al desgaste del sustrato, la multicapa presento los mejores resultados aumentando casi cinco veces la dureza del acero y con una tasa de desgaste de  $10^{-4} \text{ m}^3/\text{Nm}$ .

Pacheco y colaboradores [34] creció películas TiN en sustratos de acero M2 por magnetrón sputtering RF en atmosfera de Ar y  $\text{N}_2$  (3 sccm Ar y 5 sccm  $\text{N}_2$ ) y un blanco de titanio, al realizar difracción de rayos X (DRX) encontró que a potencias de 450 y 550 W existen dos planos preferencialmente (111) y (200) y al aumentarla a 750 W el crecimiento es preferencial en el plano (111).

### 1.1.2 Recubrimientos NbN por Sputtering

Cáceres y colaboradores [35] depositó películas NbN sobre sustratos de acero inoxidable 304 por la técnica sputtering con magnetrón desbalanceado y balanceado, estudio el efecto de corrosión, erosión y el efecto sinérgico corrosión-erosión a diferentes velocidades y ángulos de impacto de las partículas erosivas, concluyo que debido a la porosidad del recubrimiento hubo corrosión galvánica y por ello un aumento en la degradación de la película y posterior pérdida de adherencia y desprendimiento localizado.

Buitrago [36] creció películas NbN en vidrio y silicio por la técnica RF magnetrón sputtering variando la temperatura del sustrato y las potencias en el blanco, la caracterización la hizo mediante difracción de rayos x (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y XPS, encontró que todas las películas depositadas fueron de naturaleza cristalina y dependiendo de la potencia las películas pueden mantener la estructura cristalina del blanco de NbN o crecer con orientación preferente, en SEM encontraron granos de aproximadamente 20 nm.

Hernández y colaboradores [37] evaluó la resistencia a la corrosión de multicapas NbN/Nb sobre acero inoxidable 304, variando el periodo de la multicapa pero manteniendo constante el espesor total en 1 micra. Realizo polarización potenciodinámica y espectroscopia de



impedancia electroquímica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y encontró una estructura columnar con baja rugosidad en todas las multicapas. Concluyó que éstas mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato formando una barrera de difusión del electrolito.

### 1.1.3 Recubrimientos $Me_xC$ por Sputtering

Gómez y colaboradores [38] depositó multicapas de Cr/CrC por RF magnetron sputtering, la dureza de los recubrimientos aumenta cuando el periodo de la multicapa disminuye. Durante el ensayo de desgaste se encontró que se formaron partículas y el análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) mostró que estas estaban compuestas de cromo, carbón y oxígeno, por espectroscopía Raman demostró que para la bola de acero se formaron partículas de óxido de hierro y para la bola de alúmina partículas de óxido de cromo. Estas películas presentaron coeficientes de fricción entre 0,28 y 0,65.

El menor valor de coeficiente de fricción se obtuvo durante el tiempo que se desgastó la capa externa de  $Cr_3C_2$  en los recubrimientos multicapas, la siguiente capa de cromo y las bicapas internas se desgastan con alta fuerza de fricción. También encontró que el coeficiente de fricción de 0.65 en la etapa final de desgaste de las multicapas es el mismo medido en una capa única de cromo depositada en condiciones idénticas, lo cual sugiere que las debris formadas en el desgaste de la primera capa de Cr juegan un papel decisivo en el alto coeficiente de fricción.

Rincón y colaboradores [39] depositó películas de carburo de tungsteno con diferentes contenidos de carbón por la técnica magnetron sputtering RF a partir de un blanco de WC en acero rápido. Utilizó dos procesos diferentes de depósito, el primero con atmósfera de argón puro y la segunda con una mezcla reactiva de gas  $Ar/CH_4$ . Las películas obtenidas en la primera configuración mostraron fase cúbica WC con orientación preferente (200), mientras que las depositadas en atmósfera reactiva mostraron orientación preferente (111).

Las películas depositadas con la primera configuración mostraron mayor dureza (20 GPa) que las otras (19 GPa). Las multicapas no mejoraron la dureza de sus componentes individuales y los valores de dureza disminuyen cuando lo hace el periodo de la multicapa.

El autor relaciona los valores de dureza con los esfuerzos internos de los recubrimientos ya que encontró grandes esfuerzos compresivos sobre todo en las películas depositadas a partir del blanco WC (6.7 GPa). Los esfuerzos internos crean grandes diferencias en los ensayos de rayado, donde las películas con menores valores de esfuerzos internos muestran los mayores valores de carga crítica, en el caso de la película WC depositada en atmosfera reactiva la carga crítica fue de 1200 mN mientras en la película depositada a partir del blanco WC fue 700 mN. El autor también encontró que las películas se adhieren a los sustratos gracias a una intercapa de cromo ya que sin ella las películas se delaminarían parcialmente incluso antes de la prueba de rayado.

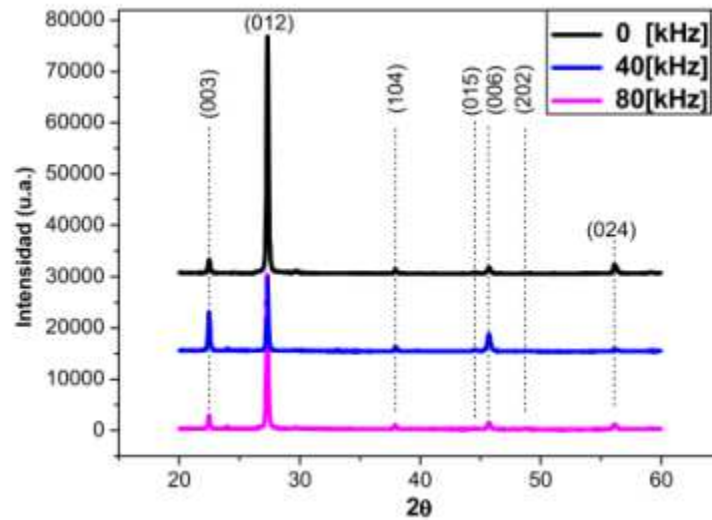
Las películas depositadas en atmosfera reactiva mostraron bajo coeficiente de fricción (0.12), mientras en la otra configuración se midió un coeficiente de fricción tres veces mayor. La tasa de desgaste determinada después de 3000 vueltas se encontró menor en la configuración de sputtering reactivo.

#### **1.1.4 Recubrimientos Bi por Sputtering**

Ortiz y colaboradores [40] depositó películas de bismuto sobre sustratos 316L, Ti6Al4V, vidrio y silicio mediante la técnica sputtering con magnetrón desbalanceado UBM (unbalanced magnetron por sus siglas en ingles ) D.C pulsado, con un flujo Ar de 9 sccm y con una potencia constante de 68 W, variando la frecuencia de pulso. Los recubrimientos depositados los caracterizaron microestructuralmente haciendo uso de difracción de rayos X (XRD - X ray diffraction), microscopía electrónica de barrido (SEM - scanning electron microscopy) y microscopía de fuerza atómica (AFM – atomic force microscopy). La energía de ligadura la estableció con XPS (X-ray photoelectron Spectroscopy – espectroscopia de fotoelectrones por rayos X).

En la Figura 1-1 se observa el patrón de rayos-X de las películas de bismuto depositadas a tres diferentes frecuencias; 0, 40 y 80 kHz. El autor identificó la fase Romboédrica para las películas de bismuto donde encontró las siguientes orientaciones: (003), (012), (104), (015), (006), (202) y (204) ubicados en la posición 22.49, 27.16, 37.93, 39.61, 44.6, 48.7 y 56.1, respectivamente, estos corresponden a las señales de difracción característicos de bismuto.

Figura 1-1. Difractogramas de películas de Bi depositadas a diferentes frecuencias [40].

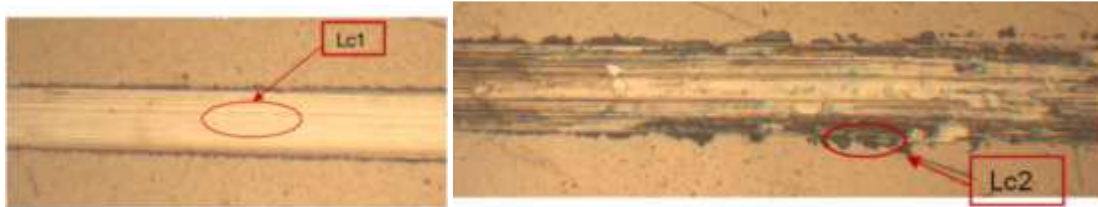


Calculó el tamaño de grano para la señal de difracción correspondiente al plano (012), encontrando el menor tamaño de grano para la película depositada a 40 kHz con un valor de 34,84 nm, el mayor tamaño para la película depositada a 80 kHz 35,65 nm, mientras que el valor obtenido para la película crecida a 0 kHz fue 35,57 nm.

Evaluó la adherencia de las películas por medio de un ensayo de rayado donde encontró dos zonas importantes de falla, en una primera zona se presentaron fisuras paralelas al movimiento del indentador, para las películas depositadas a 40 kHz esta falla cohesiva se presentó en 3 N, para las depositadas a 80 kHz a 1 N y para las películas a 0 kHz en la mitad de los dos anteriores.

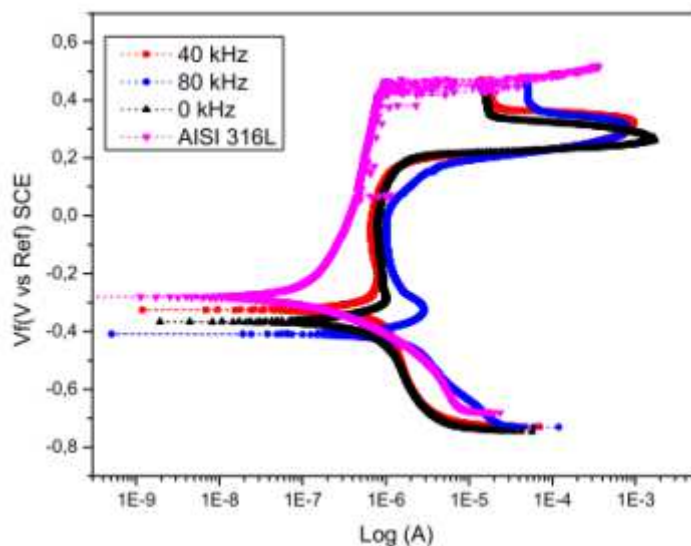
En la segunda zona de falla (falla adhesiva) encontró astillamiento en los bordes de la huella esta falla se presenta en 5.6 n, 6.2 N y 4.5 N para las películas depositadas a 0 kHz, 40 kHz y 80 kHz respectivamente. En la Figura 1-2 se pueden apreciar las dos fallas encontradas.

Figura 1-2. Falla cohesiva y adhesiva encontradas para películas de Bi [40].



Finalmente, evaluó la resistencia a la corrosión por medio de pruebas electroquímicas a través de ensayos de polarización potenciodinámica (Figura 1-3) y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados indican que para las películas de bismuto depositadas a 40 kHz se obtuvo una mayor resistencia a la corrosión comparada con las películas crecidas a 0 y 80 kHz. Además relacionó la morfología de las películas, y encontró que cuando se presentó una mayor rugosidad y una menor cantidad de partículas de bismuto se obtuvo una menor resistencia a la corrosión.

Figura 1-3. Curvas potenciodinámicas para películas de Bi depositadas a diferentes frecuencias [40].



## 1.2 Internacionales

A nivel internacional no se encuentra bibliografía en la que se investigue la bicapa Bi/NbC a desarrollar en este trabajo con magnetron desbalanceado o un trabajo que relacione la evaluación de su comportamiento tribológico. Sin embargo, se han encontrado investigaciones realizadas a cada uno de los componentes en forma de monocapa, no solo por el método de sputtering sino también por otros métodos. A continuación se van a analizar para efectos de esta investigación.

### 1.2.1 Producción de recubrimientos NbC

Bendavid y colaboradores [18] depositó sobre silicio (100) por medio de un sistema de arco catódico filtrado al vacío películas de NbC y NbN con temperaturas entre 350 y 400°C, investigando la influencia de la energía de depósito de los iones de niobio, las presiones de nitrógeno y metano en la composición, la estructura y propiedades mecánicas.

En el caso de NbC, en la medida que aumenta la presión de metano a 0,4 Pa y mayores, se empiezan a observar los picos de NbC, los datos indican que estas películas consisten en una fase NbC con estructura cúbica FCC, el autor también encontró que hay una gran orientación preferente (111) en la medida que aumenta el voltaje bias.

En la medida que aumenta el voltaje bias también observaron que aumentaban los esfuerzos internos, a 0 V de bias el esfuerzo fue de 2.2 GPa mientras que a 100 V de 3.5 GPa. La dureza medida fue relacionada con el voltaje bias y con la presión parcial de metano. A 0.13 Pa la dureza es 19 GPa y aumenta a 45 GPa a 0.8 Pa, este comportamiento se debe a que a bajas presiones de metano hay más contenido de niobio metálico resultando en baja dureza.

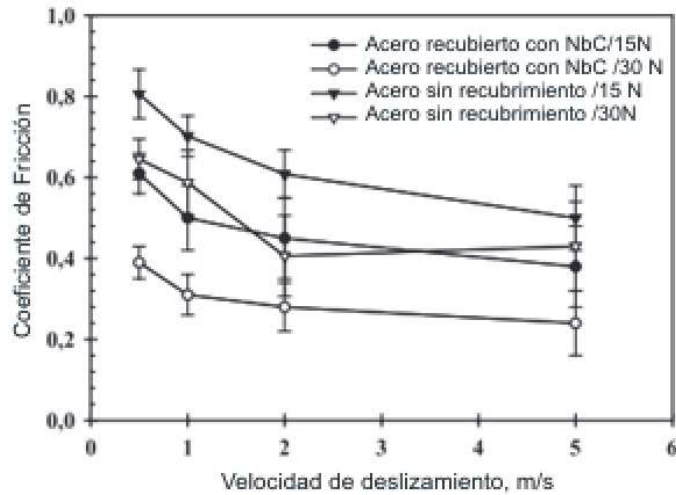
Talyzin y colaboradores [41] depositó películas  $Nb_xC_{60}$  de pobre cristalinidad a 100°C por medio de la co-evaporación de niobio y  $C_{60}$  en condiciones de ultra alto vacío. Encontró que a mayor contenido de Nb ( $x > 5.5$ ) se empieza a descomponer el  $C_{60}$  para formar NbC, mientras que con  $x < 5.5$  se forma un nuevo compuesto fullerido (materiales altamente superconductores

usados en capacitores) que exhibe excelentes propiedades eléctricas y un color diferente al  $C_{60}$ .

Oliveira y colaboradores [42] depositó películas muy duras y altamente resistentes al desgaste de carburo de niobio por la técnica TRD (Difusión termo reactiva) en sustratos de acero AISI H13 y M2, encontró que debido al relativamente bajo espesor de la capa, su dureza superficial no afecta la tenacidad del sustrato que gobierna la unión sustrato-capa. Las durezas de las películas obtenidas en los aceros AISI H13 y AISI M2 fueron  $2333.3 \pm 56.4$  y  $2344.9 \pm 69.6$  HV<sub>0.050</sub>, respectivamente. La resistencia al desgaste micro abrasivo de las películas NbC fue mayor que la de el sustrato H13 sin recubrir y muy parecida a la de las películas depositadas en el sustrato de M2. La capa formada en M2 fue más gruesa que la de H13 debido al mayor contenido e carbón de M2.

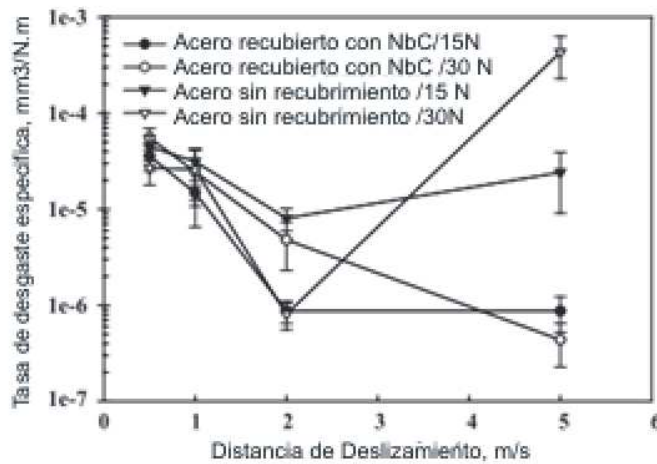
U. Sen y colaboradores [43] Obtuvo por TRD una capa de NbC densa suave y compacta con una dureza 1792 HV con una fase NbC muy intensa (111) y Nb<sub>2</sub>C en menor cantidad (200). El ensayo de desgaste que realizaron fue pin on disc con un disco de acero AISI D2 por 1 km con cargas de 15 y 30 N y velocidades de deslizamiento de 0.5, 1, 2 y 5 m/s. En la Figura 1-4 se observa que el coeficiente de fricción obtenido para el acero recubierto es el 75% del acero sin recubrimiento. Además se observa que el coeficiente de fricción disminuye con el aumento en la velocidad de deslizamiento y la carga lo cual se explica porque el aumento en la velocidad produce aumento en la temperatura en la zona de contacto produciendo oxidación.

Figura 1-4- Coeficiente de fricción de capas NbC depositadas por TRD. Imagen tomada y adaptada de [43].



Por otro lado la variación de la tasa de desgaste específica con la velocidad de deslizamiento se muestra en la Figura 1-5 donde se observa que bajo 2 m/s los valores de tasa de desgaste específica de la película NbC son hasta diez veces menores que para el acero sin recubrimiento, lo cual explican teniendo en cuenta que a velocidades superiores a 2.5 m/s una capa de oxido se forma y produce desgaste severo.

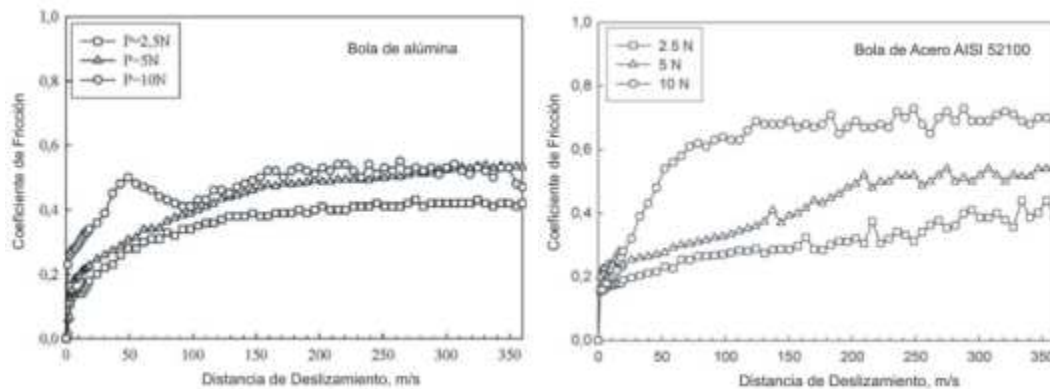
Figura 1-5. Tasa de desgaste específica de capas NbC depositadas por TRD. Imagen tomada y adaptada de [43].



S. Sen y colaboradores [44] Depositó una capa densa de NbC, compacta y firmemente unida a los sustratos de acero por la técnica TRD, encontró la presencia de la fase cubica de NbC con dureza de 2512 HK, el coeficiente de fricción aumento con la distancia de deslizamiento hasta 100 m y sobre esta distancia no hubo cambio significativo en él.

El ensayo de desgaste pin on disc fue realizado con cargas de 2.5, 5 y 10 N, con velocidad de deslizamiento de 0.1 m/s, velocidad de rotación del disco de 190 rpm, diámetro de la huella de 10 mm durante 60 minutos con bolas de alúmina y acero AISI 52100. En la Figura 1-6 se presentan los datos de coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para las bolas de alúmina y acero. El coeficiente de fricción aumenta con la distancia de deslizamiento hasta 100 m. Los valores encontrados para la bola de alúmina fueron 0.4, 0.49 y 0.52 a 2.5, 5 y 10 N respectivamente, por lo que en la medida que aumenta la carga aumenta el COF. En el caso de la bola de acero los COF fueron 0.34, 0.47 y 0.68 a 2.5, 5 y 10 N, respectivamente. Este comportamiento puede ser explicado por el aumento en la temperatura en la pista desgastada debido al incremento en el valor de la carga que causa más oxidación.

Figura 1-6. Curva de coeficiente de fricción de capas NbC depositadas por TRD. Imagen tomada y adaptada de [44]

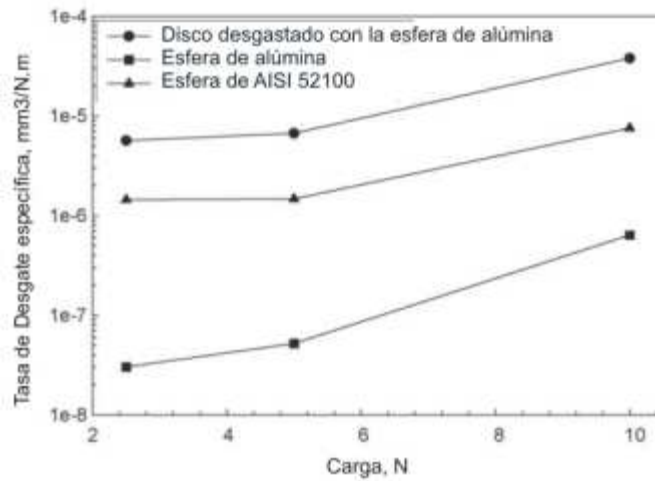


La Figura 1-7 muestra la variación de la tasa de desgaste específica con la carga aplicada. Es claro que la tasa de desgaste específica aumenta con el aumento de la carga y que es menor para la bola de alúmina que para la de acero. Esto se puede deber a la alta dureza de la alúmina



ya que el aumento en la tasa de desgaste es inversamente proporcional a la disminución en los valores de dureza del material. Finalmente las tasas de desgaste volumétricas de la alúmina y el acero AISI 52100 están entre  $3.03 \times 10^{-8}$ – $6.36 \times 10^{-7}$  y  $5.66 \times 10^{-6}$ – $3.79 \times 10^{-5}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$ , respectivamente. Para el disco recubierto con NbC la tasa de desgaste volumétrica estuvo entre  $1.44 \times 10^{-6}$  y  $7.55 \times 10^{-6}$   $\text{mm}^3/\text{N m}$ .

Figura 1-7. Tasa de desgaste específica de capa NbC. Imagen tomada y adaptada de [44]



### 1.2.2 Recubrimientos NbC producidos mediante la técnica de Sputtering

Varios autores han obtenido películas NbC por la técnica de sputtering [16], [45], [46], [47], sin embargo, el camino que tomaron para obtenerlo tiene claras diferencias. A continuación se van a exponer algunas investigaciones realizadas con el fin de estudiar diferentes propiedades de películas NbC obtenidas por la técnica sputtering.

Zoita y colaboradores [16] uso un equipo de magnetrón sputtering RF con un blanco de Nb de 2 pulgadas y atmosfera reactiva de Ar y CH<sub>4</sub> con una potencia RF de 400 W variando la relación de flujos F<sub>R</sub> (2%-20%), la temperatura del sustrato y el voltaje bias. Caracterizó las películas obtenidas sobre sustratos de silicio con difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de electrón Auger (AES), usó perfilometría para obtener el espesor de la película y microscopia de fuerza atómica (AFM) para determinar la rugosidad. Por otro lado Braic [45] deposito NbC

sobre sustratos de  $Ti_6Al_4V$  y Silicio (100) en un equipo DC magnetrón sputtering con un blanco de Nb y corriente de 900 mA fijando el voltaje bias en -100 V y la temperatura en  $400^\circ C$ , al igual que Zoita, varió la relación de flujos  $F_R = CH_4 / (Ar + CH_4)$  entre 15% (NbC-1) y 45% (NbC-4); estudió las películas por medio de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, XPS y perfilometría para luego analizar su resistencia a la corrosión y biocompatibilidad y compararlo con el sustrato  $Ti_6Al_4V$ .

En ambos casos encontraron que al aumentar el contenido de metano disminuye la tasa de depósito y que se presentó un cambio de la fase hexagonal  $Nb_2C$  a cúbica NbC según el contenido de carbón (Figura 1-8 y Figura 1-9). A bajos contenidos de carbón existe una mezcla  $Nb_2C$  con Nb metálico FCC que disminuye en la medida que  $F_R$  aumenta y a  $F_R = 45\%$  se forma una estructura nanocompuesto donde NbC coexiste con a-C amorfo.

Figura 1-8: DRX de películas NbC con 900 mA, -100V bias y  $400^\circ C$ . Imagen tomada y adaptada de [45].

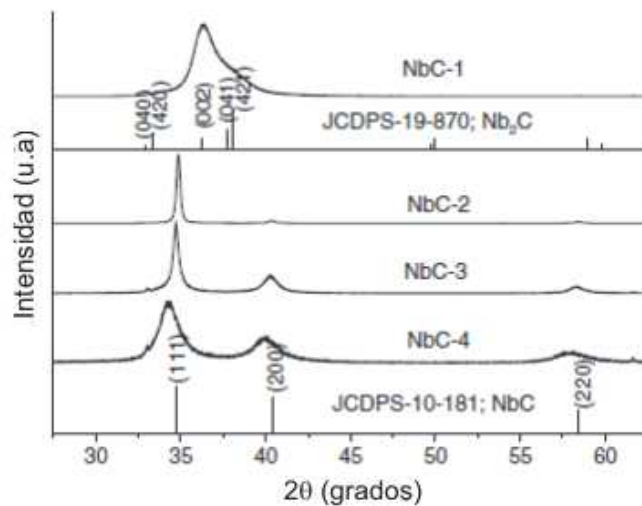
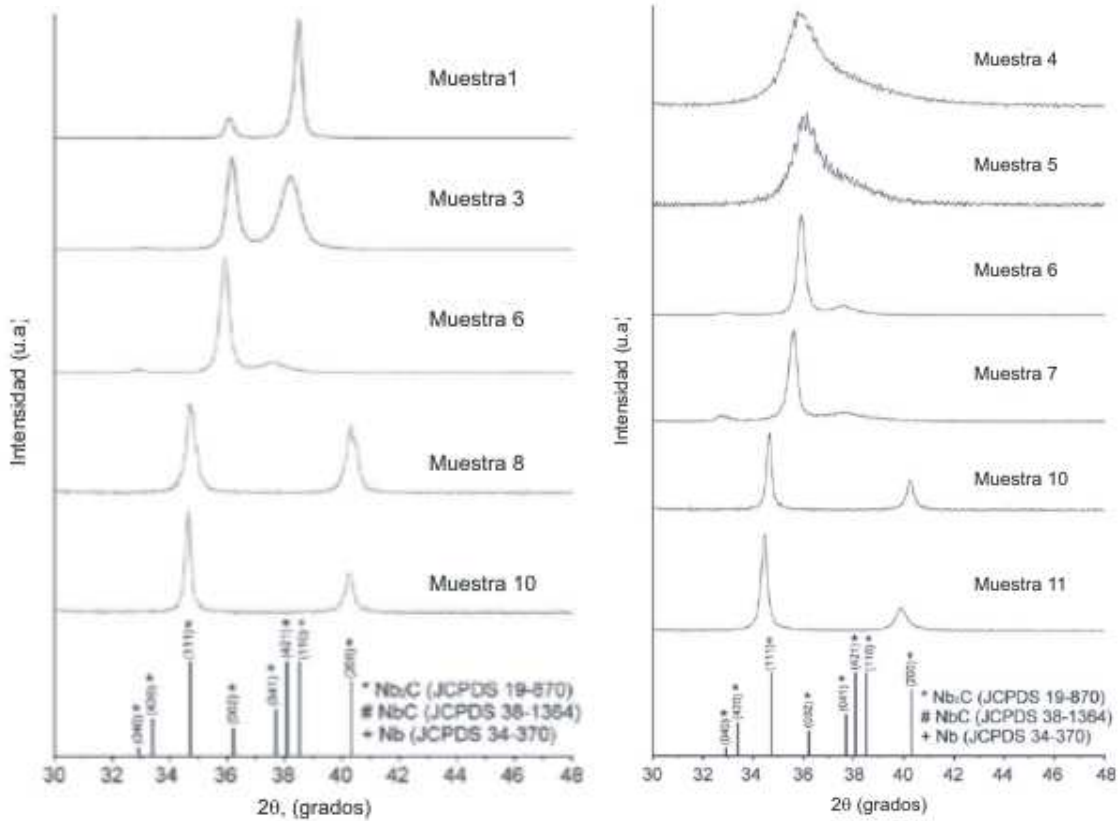


Figura 1-9: DRX de películas NbC. Imagen Tomada y adaptada de [16].

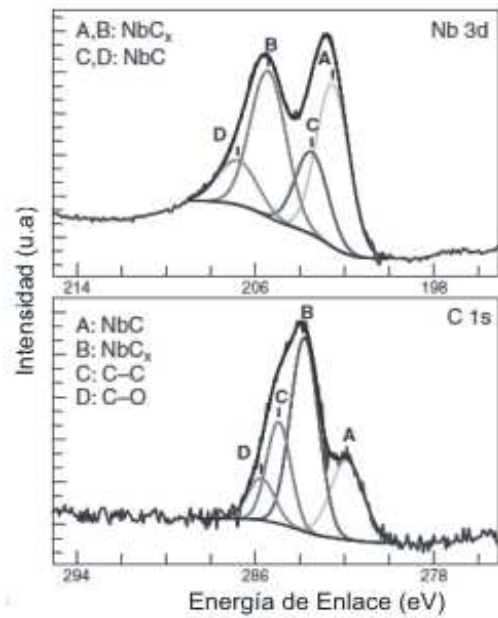
Muestra 1: 750°C,  $F_R=10$ , Bias=60 V; Muestra 3: 750°C,  $F_R=5$ , Bias=60 V; Muestra 4: 100°C,  $F_R=10$ , Bias=60V; Muestra 5: 400°C,  $F_R=10$ , Bias=60V; Muestra 6: 750°C,  $F_R=10$ , Bias=60V; Muestra 7: 750°C,  $F_R=10$ , Bias=300V; Muestra 8: 750°C,  $F_R=15$ , Bias=60V; Muestra 10: 750°C,  $F_R=20$ , Bias=60V; Muestra 11: 750°C,  $F_R=20$ , Bias=300V.



En la Figura 1-9 se aprecia que en la media que disminuye la temperatura las líneas de difracción se vuelven más anchas como resultado de un tamaño de grano reducido, pero en la Figura 1-8 también se aprecia que al aumentar la cantidad de carbono los picos se vuelven no solo más anchos sino más débiles, de nuevo sugiriendo la formación de una morfología más fina.

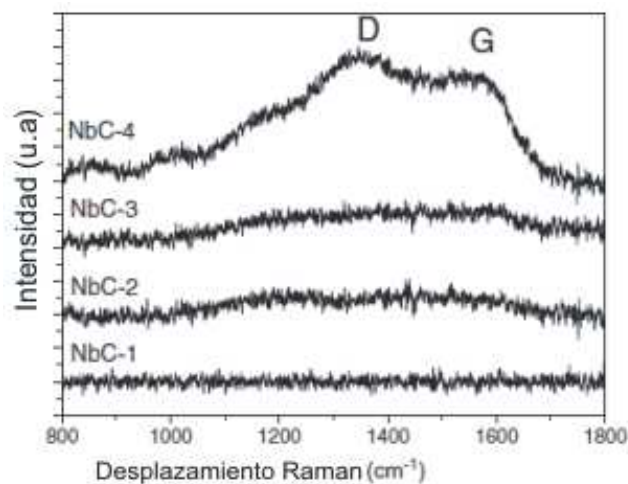
En el análisis de XPS encontraron que todas las películas tienen composición similar, una fase NbC casi estequiometría, una  $NbC_x$  subestequiométrica y con  $x < 1$ , cuya proporción disminuye con el aumento de  $CH_4$ , y una fase a-C (Figura 1-10).

Figura 1-10: Espectro XPS Nb 3d y C1s de la película NbC-4. Imagen tomada y adaptada de [45]



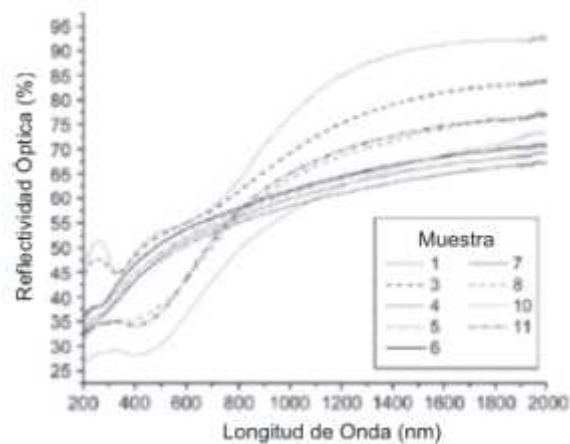
Con la espectrometría Raman, Figura 1-11, se encuentran las bandas D y G para la película de mayor contenido de carbono lo cual indica la presencia de enlaces C-C lo cual confirma los resultados de XPS donde unido a fases NbC coexiste una matriz a:C, y en las películas de menor contenido las bandas D y G pueden ser difícilmente vistas y sugieren solo la presencia de NbC.

Figura 1-11: Espectro Raman de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [45]



Las curvas en el espectro de reflectividad Figura 1-12, muestran diferentes formas dependiendo de la estructura cristalina de las películas. El aumento en el contenido de carbón determina la disminución de los valores de reflectividad, así como para mayores temperaturas de crecimiento y voltaje bias se observa un aumento en la reflectividad.

Figura 1-12: Espectro de reflectividad especular de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [16].



En cuanto a la rugosidad se encontró una disminución con el aumento de bias debido a un efecto suavizante de la superficie por el mejoramiento en el bombardeo iónico, también se pudo apreciar el aumento de la rugosidad con el aumento de la temperatura debido a un aumento en el tamaño de grano [16].

Finalmente en análisis de corrosión y viabilidad celular, encontraron que todos los recubrimientos tiene buenas características de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión comparados con el sustrato, pero las de mayor contenido de carbono, es decir, la estructura nanocompuesto mezcla de NbC y a-C provee las mejores cualidades anticorrosivas y de biocompatibilidad [45].

Barzilai [46] obtuvo películas Nb por la técnica sputtering RF con una potencia de 400 W a una temperatura de 473 K y posteriormente obtuvo las películas NbC templando las películas Nb en vacío entre 1373 K y 2073 K durante entre media y tres horas.

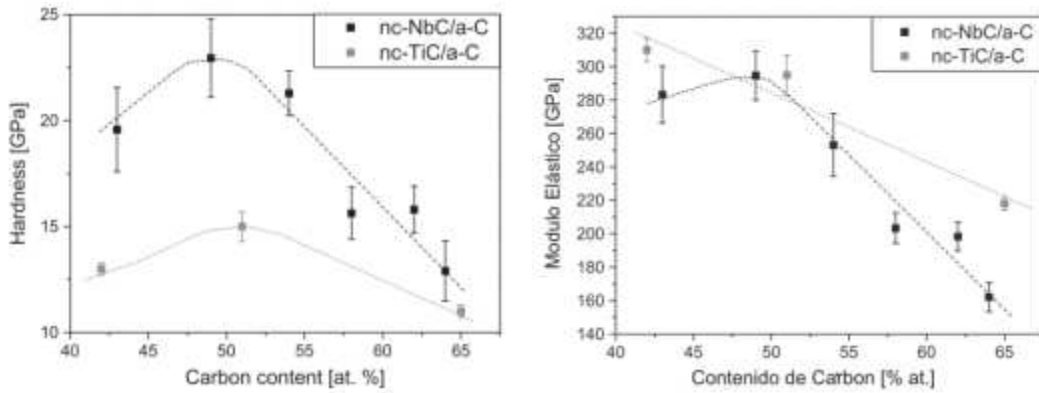
Encontró que el voltaje bias negativo promueve el crecimiento del recubrimiento Nb en los planos (200) y (110) y que con el aumento del voltaje bias hay un aumento en la probabilidad de desorción o re sputtering de átomos de los planos menos densos, por ello el plano (110) se mantiene con una densidad mayor de átomos comparado con otros planos.

Nedfords [47], obtuvo recubrimientos nanocompuestos de granos nanocristalinos NbC<sub>x</sub> en una matriz amorfa de carbón (NbC/a-C) a partir de dos blancos, uno de Niobio y otro de Carbono en atmosfera de argón. Encontró que las películas más ricas en metal exhiben microestructura columnar menos prominente que los recubrimientos más ricos en carbón, de la misma manera el tamaño de los granos depende del contenido de carbón con un tamaño promedio de 45 nm para el más rico en metal comparado con granos de 3-5 nm para el más rico en carbón.

La dureza de los recubrimientos nc-NbC/a-C varía de 23 GPa a 13 GPa, la cual es menor comparada con el valor reportado de 27 GPa para una muestra de NbC. El modulo elástico varía de 295 GPa a 162 GPa. En comparación con el modulo reportado para la muestra NbC es dos veces mayor (500 GPa). Se puede observar en la Figura 1-13, que la dureza y el modulo de elasticidad de los recubrimientos nc-NbC/a-C son máximos en un contenido de carbón alrededor de 50 % at.

Finalmente Nedfords habla de la relación dureza y modulo de elasticidad (H/E) ya que algunos autores hablan la resistencia al desgaste a partir de esta [48–50]. En este caso la relación H/E de nc-NbC/a-C aumenta de 0.069 a 0.080 con el aumento del contenido de carbono comparado con un aumento de 0.042 a 0.050 para los recubrimientos nc-TiC/a-C. Esto sugiere una mejor resistencia al desgaste para los recubrimientos nc-NbC/a-C comparados con los recubrimientos nc-TiC/a-C.

Figura 1-13. Dureza y Modulo de elasticidad para nc-NbC/a:C y nc-TiC/a-C. Tomado y adaptado de [47]

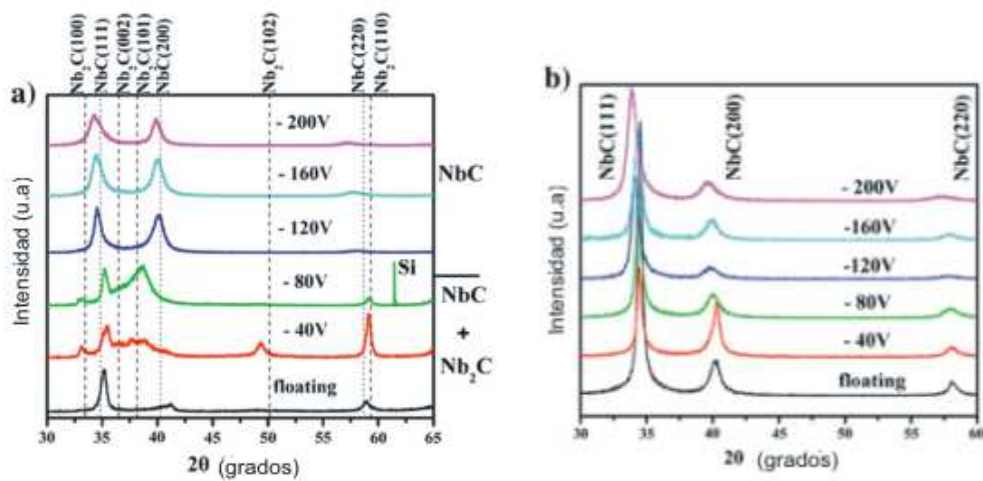


Zhang [51] deposita películas NbC en sustratos de silicio (100) usando magnetron sputtering D.C en una atmosfera reactiva de metano y argón. Estudió el efecto de voltaje bias y del flujo de metano en la estructura, composición, morfología, propiedades mecánicas y comportamiento tribológico de las películas NbC.

Encontró que las películas crecidas con 6 sccm de metano (Figura 1-14 a) y 80 sccm de argón mostraron una transición de la mezcla de la fase hexagonal ( $\text{Nb}_2\text{C}$ ) y cubica (NbC) hasta solamente la fase cubica con el aumento del valor de bias. Las películas depositadas con 16 sccm de metano (Figura 1-14 b) y 80 sccm de argón solo presentaron fase cubica.

Por otro lado, también encontró que en la medida que aumentaba el valor de voltaje bias la película presento una superficie menos rugosa pero también aumentaron los esfuerzos compresivos.

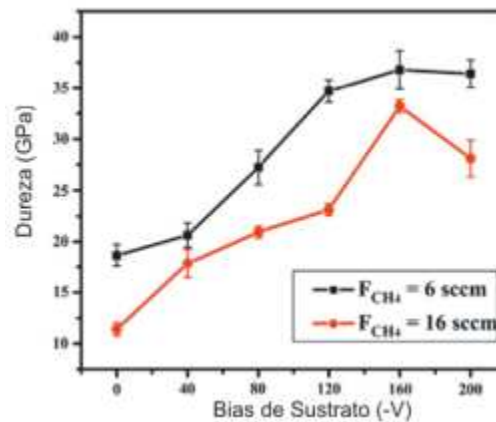
Figura 1-14. DRX de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [51].



La Figura 1-15 muestra la dureza y el modulo de elasticidad como función del voltaje bias. Cuando la película se deposita con flujo de metano de 6 sccm y sin bias la película presenta la menor dureza de 18,6 GPa y cuando el bias aumenta la dureza aumenta rápidamente y alcanza un valor máximo de 36,8 GPa en -160 V y luego disminuye levemente a 36,4 GPa en -200 V. Cuando la película se deposita con flujo de metano de 16 sccm la dureza es solo 11,4 GPa en bias flotante. Cuando el bias aumenta a 160 V la dureza obtenida es de 33,2 GPa y luego 28,1 GPa en 200 V. Este comportamiento en la dureza se explica por que cuando el bias es menor de 160 V los iones de carbón llegando a la superficie de la película tienen alta energía y aumenta la movilidad de adatomos y mas especies de carbón ocupan las posiciones intersticiales lo que conduce a la formación de películas cristalinas y más densas. Cuando el bias aumenta de 160 a 200 V la extremadamente alta energía de bombardeo hará crecer las películas con defectos y por ello disminuye su dureza.



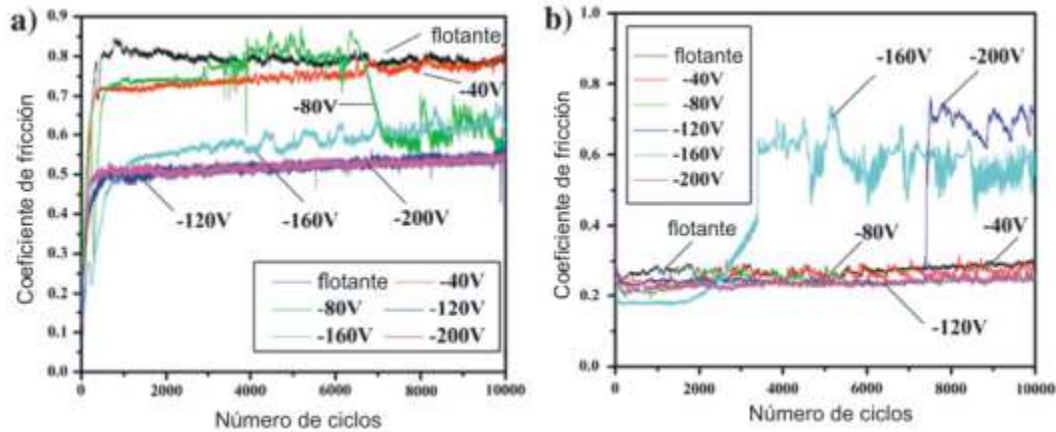
Figura 1-15. Dureza en función de voltaje bias de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [51].



El coeficiente de fricción es menor para las películas obtenidas con flujo de metano de 16 sccm comparado con las películas con 6 sccm lo que supone la presencia de grafito o carbono amorfo en la película crecida a 16 sccm. Sin embargo, la gran cantidad de esfuerzos resulta en resistencia al desgaste pobre.

La Figura 1-16 muestra los coeficientes de fricción para las películas crecidas con flujo de 6 sccm (a) y 16 sccm (b) a diferentes voltajes. Obtuvo un valor de COF entre 0.7 y 0.8 para las películas crecidas en valor de voltaje menores de 80 V y disminuye hasta un valor de (0.5-0.6) en mayores valores de bias. La disminución en el COF se atribuye al incremento de carbón acompañado por la transición de fase de la mezcla de hexagonal y cubico a solamente cubico. Las películas crecidas con flujo de 16 sccm muestran un valor de coeficiente de fricción de 0.25 y se atribuye a la existencia de un exceso de carbón en las películas que forman grafito. La películas tuvieron pobre resistencia al desgaste debido a la gran cantidad de de esfuerzos internos que presentan las películas.

Figura 1-16. Coeficiente de fricción de películas NbC. Imagen tomada y adaptada de [51].



### 1.2.3 Recubrimientos $Me_xC$ y Comportamiento Tribológico

Tang [13] depositó carburo de titanio por magnetrón sputtering en sustrato de acero inoxidable 440C en una atmósfera de argón a una presión de 8 mtorr y metano a 0,3 mtorr, con una potencia de 6 Kw durante cinco minutos con voltaje bias de -100 V, con una tasa de depósito de 150 nm/min y depósito intercapas metálicas de Ti, Cr o Mo a 3 Kw, en general, la capa TiC tuvo un espesor entre 2 y 3 micras y las intercapas entre 50 y 500 nm.

La fricción y el desgaste fueron investigados para los recubrimientos de TiC de 2  $\mu\text{m}$  con intercapas de 50 nm y 500 nm de Cr y Ti, así como para el recubrimiento TiC sin intercapa. Utilizó un sistema pin on disc donde el pin era una esfera de alúmina de 3,2 mm de diámetro y la velocidad de deslizamiento fue 10,21 cm/s con cargas de entre 25 y 500 gramos. Para el recubrimiento sin intercapa su coeficiente de fricción estuvo entre 0.19 y 0.22, pero los recubrimientos con intercapa mostraron una curva de coeficiente de fricción más suave y estable. Los análisis con microscopio mostraron que la superficie de recubrimiento sin intercapa fue severamente delaminada durante el proceso de desgaste. La adherencia y la dureza se mejoraron con intercapas de Cr y Ti lo cual propició la resistencia al desgaste de las películas.

Costa [52] depósito por RF sputtering multicapas de fluorocarbon, a partir de un blanco de carburo de tungsteno y un blanco de politetrafluoroetileno (PTFE) en atmósfera de argón, sobre sustratos de acero M2 templados y revenidos con dureza de 9 GPa, encontró que la composición química de la capa de WC no se vio afectada por la presión de argón. Obtuvo capas densas con estructura FCC y alta dureza, pero fallan a baja carga normal durante un ensayo pin on disc y su coeficiente de fricción fue mayor que el del sustrato, este comportamiento deficiente lo relaciono con la baja cohesión de la película ya que en el ensayo hubo delaminación.

La capa de fluorocarbon fue amorfa y de baja dureza, presento menor coeficiente de fricción que el WC pero mayor que para materiales de baja fricción y se detectaron durante el ensayo partículas que disminuyeron el coeficiente de fricción.

En cuanto a las multicapas, tuvieron baja adherencia entre las capas y con el sustrato, el proceso de fractura da lugar a un recubrimiento casi completamente despegado del sustrato, dureza menor a la del WC. Hubo una disminución significativa del coeficiente de desgaste comparado con WC pero el coeficiente de fricción fue muy alto lo cual solo se explica por el bloqueo mecánico inducido por la descamación del recubrimiento.

Harry y colaboradores [53] realizo pruebas de rayado para analizar la falla de multicapas de carburo de tungsteno, encontró que las capas que contiene carbón tiene mayores valores de dureza y morfología densa, el mayor daño de esas capas relativamente frágiles fue la formación de escamas. En contraste, las capas de tungsteno se comportaron como un material dúctil firmemente adherido al sustrato. Observó una reducción en el daño mecánico cuando aumento el espesor de la capa de W que con morfología columnar fue capaz de acomodar el desplazamiento del indentador a través del movimiento relativo de las columnas. El desplazamiento de las columnas bajo el indentador puede llevar a una disipación parcial del esfuerzo o energía guardada en la capa y prevenir el desprendimiento de las películas de la superficie del sustrato.

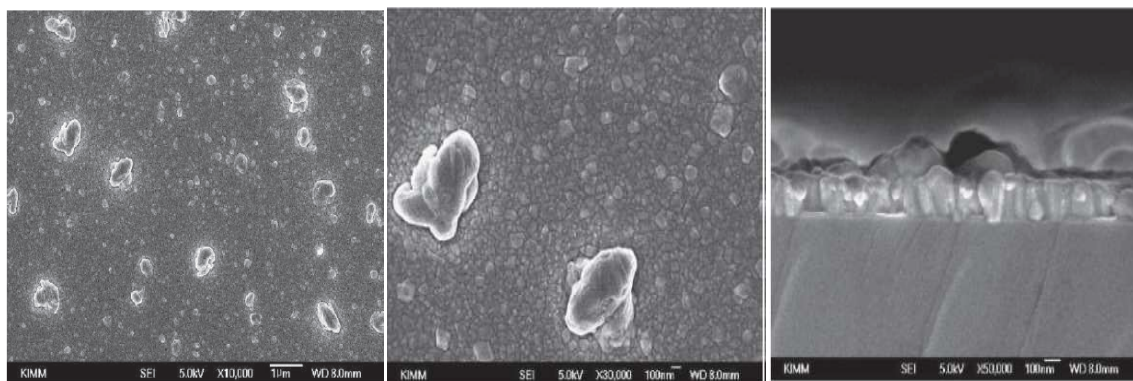
Pei [54] creció recubrimientos nanocompuestos TiC/a-C depositados por co-sputtering de un blanco de grafito y uno de carburo de titanio con magnetrón balanceado con una combinación de potencia RF y DC en atmosfera de argón. Los recubrimientos estaban compuestos de nanocristales TiC embebidos en una matriz amorfa de carbón, esta estructura homogénea combina baja fricción con alta tenacidad y resistencia al desgaste. La relación H/E es dominada por el contenido de carbono lo cual resulta en una alta resistencia al desgaste.

### 1.2.4 Recubrimientos Bi por Sputtering

Kim y colaboradores [55] Creció películas de bismuto por el sistema RF magnetrón sputtering con un flujo de argón de 3 sccm, potencia 30 W durante diez minutos sobre vidrio.

Las películas depositadas a temperatura ambiente están compuestas de granos con tamaño de aprox. 50-100 nm. Grandes partículas esféricas de 0,5-0,8 micras se presentan en la superficie con una densidad de  $10^5$  mm<sup>-2</sup>. La sección transversal muestra granos con estructura columnar. Debido al crecimiento columnar y la presencia de grandes partículas tienen una gran rugosidad superficial y mala cristalinidad como se muestra en la Figura 1-17.

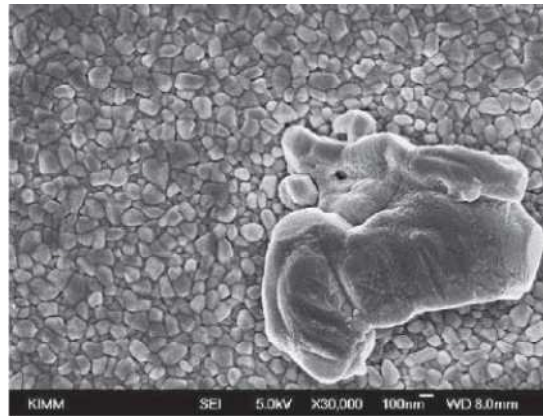
Figura 1-17: Imágenes SEM de películas de BI depositadas a temperatura ambiente.[55]



Las películas depositadas a 100°C presentan grandes granos (100 nm) y distribución de partícula similar (Figura 1-18), esto se debe a que el calentamiento del sustrato hace que

partículas pequeñas de bismuto se muevan fácilmente y se unan con los átomos más cercanos. La desaparición de los pequeños granos hace los límites de grano más claramente visibles.

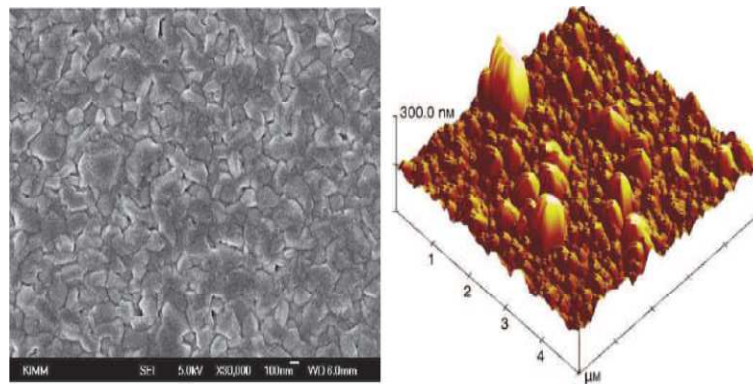
Figura 1-18: Imagen SEM de películas depositadas a 100°C [55].



A 120°C inicia la coalescencia de los granos donde el movimiento de granos y difusión superficial de átomos son mejorados como se observa en la Figura 1-19 izquierda. Con el aumento de la temperatura del sustrato, las partículas superficiales aumentaron hasta 2 micras. La densidad de partículas disminuyó a  $8 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ .

En el análisis con AFM (Figura 1-19 derecha) se encuentra una gran discrepancia en los valores medidos de la muestra depositada a esta  $T^\circ$ , en la cual partículas anormalmente grandes están presentes.

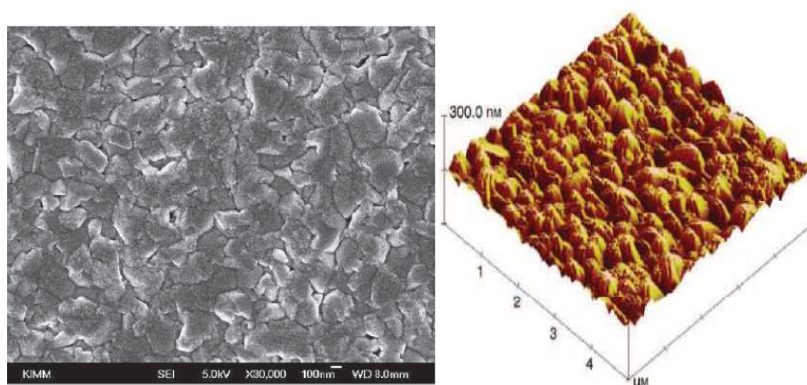
Figura 1-19: Imagen SEM (izquierda) y AFM (derecha) de película Bi depositada a 120°C [55].



Esta temperatura puede ser considerada como un punto de transición donde las características de nucleación y el proceso de difusión superficial durante el crecimiento de la película presentan un cambio.

A 140°C, la densidad de partículas disminuyó significativamente, los granos más grandes miden 300 nm.

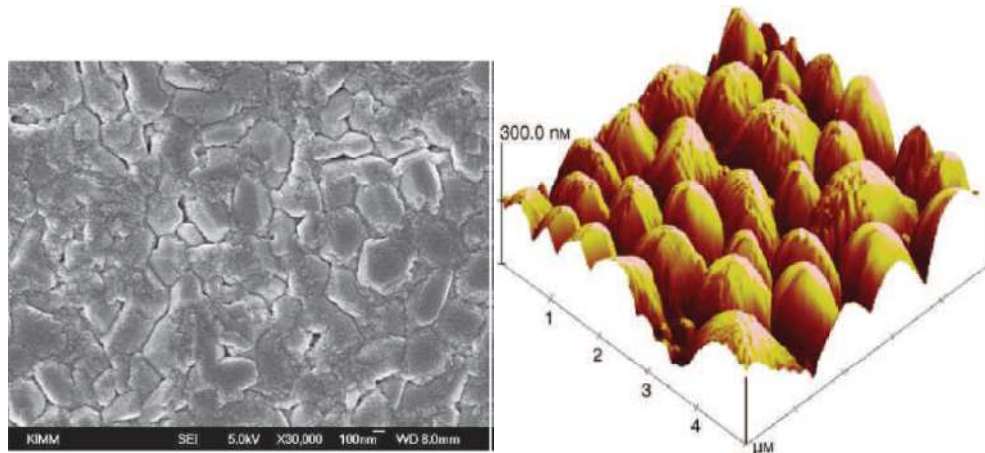
Figura 1-20: Imagen SEM (izquierda) y AFM (derecha) de película de Bi depositada a 140°C



En la imagen AFM (Figura 1-20 derecha) se muestra la superficie más suave con RSM de 22 nm. La mayoría de los granos han crecido uniformemente en cada lugar de nucleación y la coalescencia de granos ocurrió en toda la superficie.

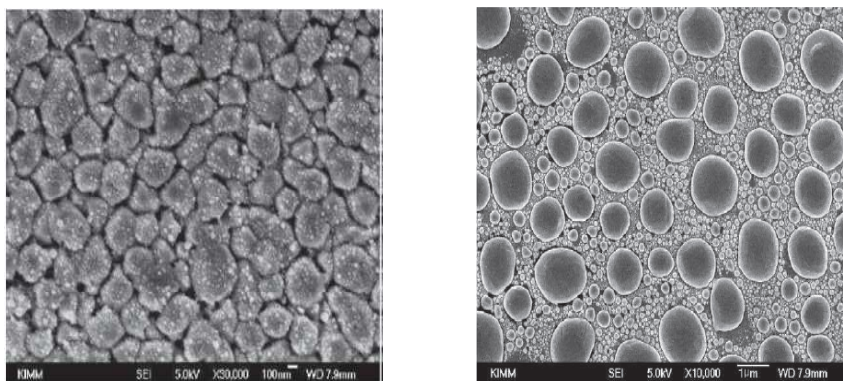
En las películas depositadas a 160°C la coalescencia de los granos durante la deposición ocurrió vigorosamente e incluso granos mas grandes se generaron. El tamaño de los granos alcanza 1 micra y la altura de los montículos es comparable al espesor de la película. La fusión superficial de bismuto y la formación de islas inició a esta temperatura de sustrato (Figura 1-21).

Figura 1-21: Imagen SEM (izquierda) y AFM (derecha) de película de Bi depositada a 160°C [55]



A 175 °C la segregación de granos superficiales se observa y el tamaño de ellos es similar al de los depositados a 160°C como se ve a la izquierda de la Figura 1-22. Finalmente a 200°C el bismuto en la superficie se funde completamente y existe como gotas en fase líquida. Tiene distribución de partícula bimodal, las gotas grandes de entre 0.8 y 1 micra y las pequeñas de 0,2 micras. (Figura 1-22 derecha)

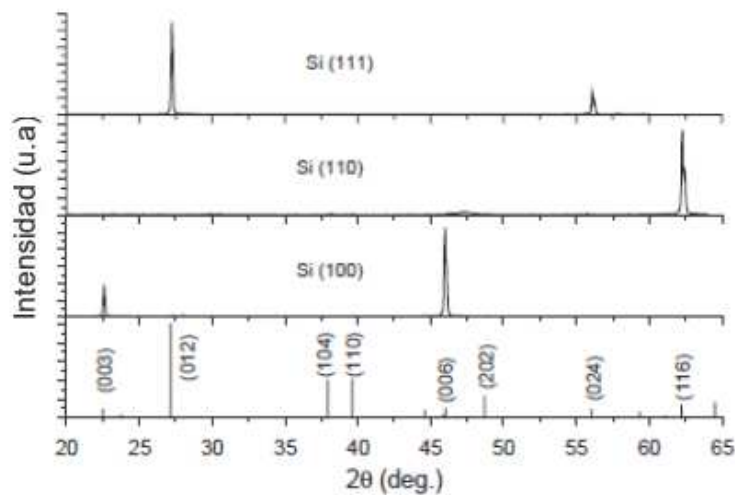
Figura 1-22: Imagen SEM de película de BI depositada a 160°C (izquierda) y 200°C (derecha). [55]



La distribución bimodal fue inducida por aglomeración de gotas líquidas en el sustrato. La nucleación tridimensional muestra que los átomos de bismuto llegaron a la superficie más fuertemente unidos al otro que al sustrato, esto explica la pobre adherencia en el vidrio.

Hsu [56] depositó películas de bismuto en un sistema sputtering DC con una corriente de 20 mA y realizó un recosido posterior a 267°C durante ocho horas. Las películas fueron depositadas en sustratos de silicio con diferentes orientaciones, Si(100), Si(110) y Si(111) obteniendo diferentes orientaciones cristalinas dependiendo de la orientación del sustrato. Es así como el Bi con Si(100) creció preferentemente en la dirección [003] y Si(111) con textura de grandes granos creció en [012] como se observa en Figura 1-23.

Figura 1-23: Patrones de DRX para películas Bi sobre diferentes sustratos. Imagen tomada y adaptada de [56].



Barón [57] depositó películas de bismuto sobre vidrio por magnetrón sputtering con corriente D.C. para detectar Cd (II) y Pb (II) mediante pruebas de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada, a estas capas depositadas con corrientes DC de 0.2, 0.25 y 0.3 amperios y flujo de Ar de 10 sccm durante diferentes tiempos (300, 600, 720, 900 segundos) se les determinó la rugosidad y los espesores, se obtuvo la tasa de depósito, el tamaño de grano, se corroboró la estructura cristalina del bismuto y la pureza del depósito.

Encontró que a menor corriente y tiempo de depósito, la rugosidad es menor, pero en la mitad que la corriente aumenta, la rugosidad aumenta considerablemente. Obtuvo por DRX



los picos de difracción en planos como: (003), (012), (104), (015), (113), (024), (107), (116), (018), (009), (027), con el plano (012) siempre con mayor intensidad.

El autor propuso un diseño de electrodo para los depósitos de bismuto por magnetron sputtering, el cual se acondicionó de acuerdo a las características del sistema, tales como, la ubicación de las señales en los voltamperogramas de los elementos a detectar, el electrodo de referencia, la saturación del electrodo de bismuto, la pobre conductividad eléctrica del bismuto y el ruido en el equipo “potenciostato”, proponiendo al final un diseño de electrodo, el cual fue exitoso dentro del rango de concentraciones a detectar de Cd(II) y Pb (II) con el que se trabajó.

Se determinaron las ventanas de potencial para los electrodos de bismuto depositados a diferentes condiciones por medio de pruebas potencio-dinámicas, el intervalo de potencial de la ventana en general fue de -1.2 a -0.4V para pH ácidos y un ligero desplazamiento hacia valores más negativos para pH básicos, se observó un mejor comportamiento horizontal por parte del electrodo de bismuto con la solución reguladora de acetato con pH 4.6 para todas las pruebas potencio-dinámicas y se encontró despreciable el efecto del espesor de la capa de bismuto depositada en la ventana de potencial.

Demostró a nivel de laboratorio, como las películas de bismuto depositadas por magnetron sputtering y mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada funcionan exitosamente para la detección en ppb de Cd (II) y Pb (II). Después de una serie de ajustes preliminares relacionadas con la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada SWASV, los electrodos fabricados operaron exitosamente en el intervalo de concentraciones de 100 a 350 ppb para Cd (II) y Pb (II), con coeficientes de correlación “R<sup>2</sup>” por encima de 0.99 para la detección conjunta de los dos elementos y una reproducibilidad aceptable de 7.11 y 5.65% para la detección de Cd (II) y Pb (II) contenidos en una misma solución.

### 1.2.5 Recubrimientos Bi otras técnicas

Boffoue [27] depósito películas de Bi por la técnica PLD ( pulsed laser deposition) con una presión base de  $5 \times 10^{-8}$  mbar, un laser Nd: YAG, haz de 533 nm, duración de pulso 10 ns, tasa de repetición de 10Hz barrido de 2mm/s y duración de 15 minutos sobre sustratos de vidrio a 200°C , en todas las películas se observan gotas y escasas partículas esféricas, esas burbujas se han observado en prácticamente todos los materiales evaporados por PLD cuando trabajan con laser visible o infrarrojo.

Se formaron películas porosas compuestas de columnas abiertas con algunos vacíos extendidos a lo largo de los límites de columna con una rugosidad de aproximadamente 15 nm. Se observó el crecimiento típico de islas tridimensionales según el modelo Volmer-Weber, mostrando que los átomos crecen fuertemente enlazados a ellos mismos y no al sustrato.

Finalmente encontró que entre 20°C y 80°C las películas de bismuto son policristalinas con eje trigonal orientado con los planos (0001) densos paralelos al sustrato, y a mayores temperaturas los cristales tienen orientación aleatoria.

Kuman [28] usó la técnica de evaporación térmica sobre sustratos de Si(100), variando la temperatura de depósito, donde encontró que a temperaturas superiores a 100°C, el bismuto nuclea , tiene forma de poliedro y se espera que este en fase líquida, el crecimiento de grano toma lugar en la cima de las películas conduciendo a una estructura columnar. También observó el incremento en el tamaño de grano columnar con el espesor encontrando para un tamaño de grano máximo de 50 nm un largo de 500 nm. Encontró películas cristalinas y preferencialmente orientadas con los planos (0001) paralelos a la superficie.

Las películas depositadas a altas temperaturas revelan islas de partículas de bismuto. Cuando la unión sustrato átomos es débil, la agregación de islas representa los estados tempranos de crecimiento del recubrimiento y puede conducir a la formación de estructuras superficiales bien definidas con interface sustrato-átomos abrupta.

El inicio de la coalescencia de granos es observado a muy alta temperatura, la cual está cerca al punto de fusión donde se intensifica el movimiento de partículas y difusión de átomos en la superficie, lo cual explica la formación de islas con grano columnar y rugosidad superficial creciente.

Dauscher [58] deposito por la técnica PLD películas de bismuto tanto en silicio como en vidrio a diferentes temperaturas, a temperatura ambiente, las películas tuvieron superficies suaves independiente de las gotas micrométricas ligadas a la técnica de depósito con rugosidades entre 4.7 y 5.2 nm.

A 185°C las morfologías difieren según el sustrato, en silicio, se observa un ondulado regular de aproximadamente 100nm, mientras en vidrio, las películas son partículas submicronicas esféricas de 100-300 nm en diámetro con grandes hueco entre ellas, donde el alto de las columnas da un espesor aparente de 70 nm y la rugosidad superficial aumento a 18 nm.

La microestructura de las películas de vidrio y silicio no es la misma, en DRX se encontró que las películas sobre vidrio a temperatura ambiente son pobremente cristalizadas, los picos de difracción empiezan a aparecer para una temperatura de 120°C y su intensidad es máxima a 185°C, mientras las depositadas en silicio a temperatura ambiente son perfectamente cristalinas y presentan una fuerte textura en (012) mientras los depositados a 185°C son casi amorfos con espesores de película alrededor de 25 nm en ambos casos.

Las diferencias en el crecimiento entre Si y Vidrio se mantienen mientras la película se vuelve continua, donde la textura es (0001) paralelos al sustrato. Esta textura ha sido encontrada en general para el crecimiento de películas de Bi sin importar el sustrato y el método de depósito.

Mammeri [59] deposito películas de bismuto sobre Si(100) a temperatura ambiente por la técnica de evaporación en alto vacio, donde obtuvo granos pequeños y uniformemente estructurados de aproximadamente 50 nm y más grandes de 200 nm orientados aleatoriamente en (003), (012), (104), (110), (006), (202), (024) y (009).

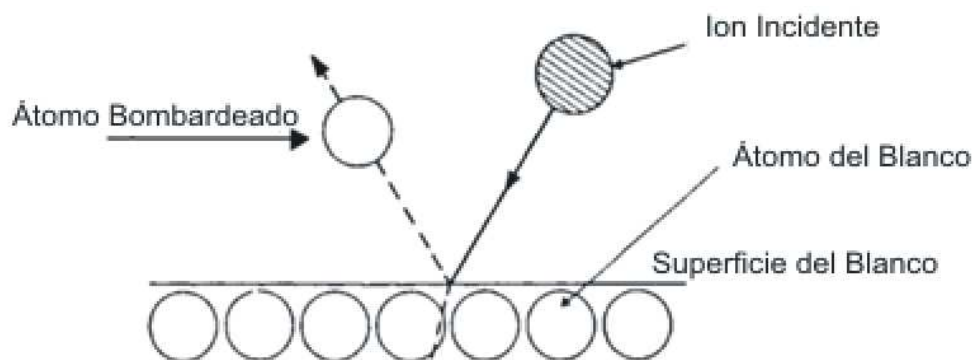


## 2. Marco Teórico

### 2.1 Fundamentos de Sputtering

El proceso de sputtering es una técnica empleada en depósito de películas delgadas para diferentes aplicaciones, para ello, una superficie sólida denominada 'blanco', es bombardeada con partículas energéticas, usualmente iones de gas noble acelerados en un campo eléctrico, que, como se ve en la Figura 2-1, realizan una transferencia de momento y se da una vaporización física de los átomos del dicho blanco [9], que son retro dispersados debido a las colisiones entre los átomos superficiales y las partículas energéticas [60].

Figura 2-1: Interacción ion-blanco en el proceso de sputtering [60].

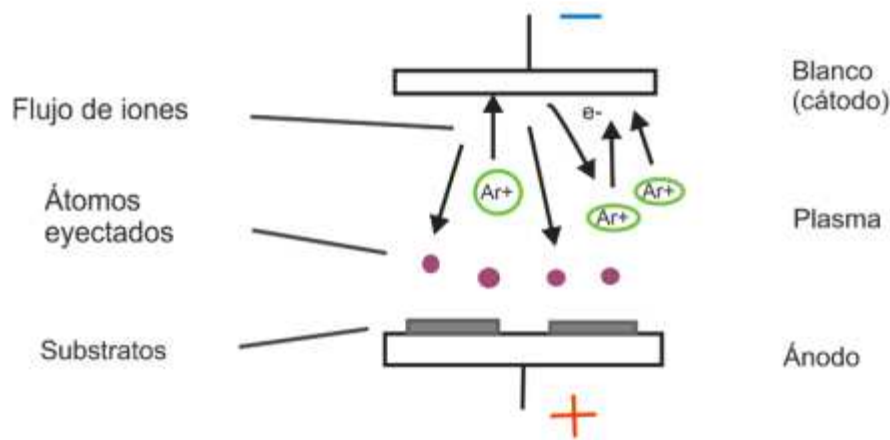


La configuración más simple de esta técnica es un ánodo y un cátodo dentro de un sistema de vacío, bajo las condiciones correctas, con voltaje adecuado entre los electrodos y una presión de gas apropiada [61], el gas se ioniza y se convierte en una descarga de plasma, de esta forma, los iones bombardean el blanco (cátodo) y estos átomos dispersados se ubican en el

sustrato a recubrir, que se ubica en el ánodo, y así se forman las películas por esta técnica (Ver Figura 2-2).

Varios sistemas de sputtering han sido propuestos para el depósito de películas delgadas incluyendo diodo DC, DC magnetrón balanceado y desbalanceado, DC magnetrón pulsado, entre otros.

Figura 2-2: Realización de recubrimientos por la técnica Sputtering [62].



### 2.1.1 Sputtering con Magnetron Desbalanceado

En la forma más convencional de sputtering, DC diodo, los electrones que son eyectados del cátodo son acelerados lejos de este y no son eficientemente usados para sostener la descarga. Para poder mantener los electrones cerca de la superficie del blanco se aplica un campo magnético y gracias a una adecuada configuración de los magnetos se consigue hacer que los electrones circulen en un camino cerrado de la superficie del blanco, gracias a esto, hay un alto flujo de electrones y se forma un plasma muy denso y así los iones pueden ser acelerados del plasma al cátodo sin pérdida de energía debido a colisiones físicas y de intercambio de carga lo cual produce una alta tasa de bombardeo con un bajo potencial[62].

Dentro de las desventajas de esta configuración están que el plasma no es uniforme sobre la superficie del blanco por lo que el patrón de depósito es dependiente de la posición del sustrato con respecto al blanco, y el plasma es confinado cerca al cátodo y no está disponible para activar los gases reactivos en el plasma cerca al sustrato [60]. Como alternativa esta situación se presenta la configuración magnetrón desbalanceado puede ser usada donde el campo magnético es tal que algunos electrones pueden escapar de la región del cátodo y crear un plasma lejos de la superficie del magnetrón y proveer los iones para activar el gas reactivo para procesos de depósito como sputtering reactivo [9].

### 2.1.2 Sputtering Reactivo

La técnica sputtering puede ser usada para depositar películas de materiales compuestos tanto por bombardeo de un blanco compuesto o por bombardeo de un blanco elemental en una presión parcial de un gas reactivo [9]. Por ejemplo al bombardear un blanco de Al en la presencia de oxígeno, el aluminio reacciona con el oxígeno y a pesar de que el aluminio se deposita como un metal, puede rápidamente reaccionar en la superficie de la película para formar un óxido [61]. Otros ejemplos de sputtering reactivo son el depósito de nanocompuestos de carbón amorfo y metal en atmósfera Ar/CH<sub>4</sub> con blancos de Ti, W, Mo y Nb [63]; bicapas TiN/AlN a partir de dos blancos de Ti y Al puro en atmósfera Ar/N<sub>2</sub> [64].

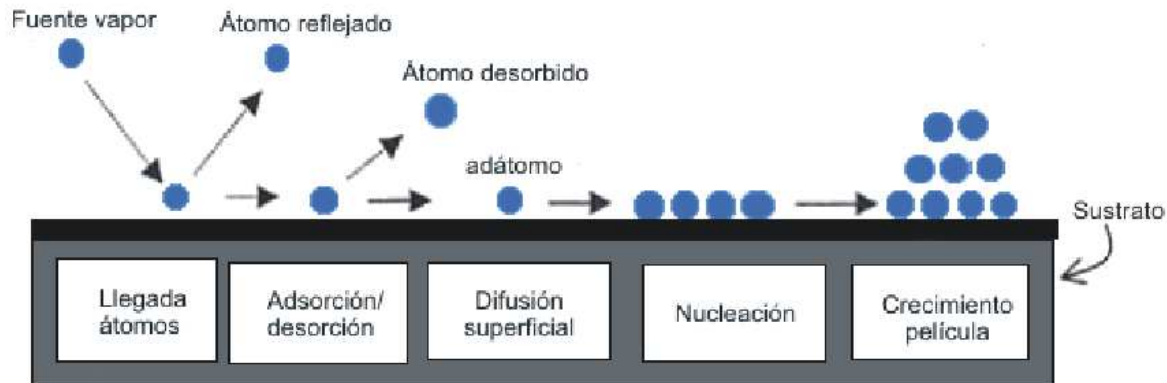
## 2.2 Fundamentos de Crecimiento de Recubrimientos

El crecimiento de una película atómica ocurre como resultado de la condensación de átomos que están móviles en la superficie (adatomos). Las propiedades de una película de material formado por cualquier proceso PVD depende de cuatro factores que afectan el crecimiento de la película y las propiedades como son la condición superficial del sustrato (rugosidad, contaminación, composición), parámetros del proceso de depósito, detalles del crecimiento de la película sobre el sustrato, las propiedades mecánicas del sustrato [9].

Los procesos de depósito envuelven tres pasos fundamentales que son la producción de una especie atómica, molecular o iónica adecuada; el transporte de las especies hasta el sustrato y

la condensación de las especies en el sustrato ya sea directamente o por una reacción química o electroquímica para así formar un sólido [60]. En la Figura 2-3, se pueden observar las diferentes etapas en el crecimiento de recubrimientos.

Figura 2-3: Etapas de crecimiento de películas delgadas [65].



### 2.2.1 Adsorción de Especies

En la fase inicial, las especies unitarias pierden su componente de velocidad normal al sustrato y son físicamente adsorbidas en la superficie de este, debido a que no están en equilibrio térmico con el sustrato y se mueven sobre la superficie, se da una interacción mutua y se forman grandes clúster que son inestables termodinámicamente y pueden tender a desorber en el tiempo dependiendo de los parámetros de depósito [60].

### 2.2.2 Proceso de Nucleación

Si los parámetros de depósito son tales que un clúster colisiona con otra especie adsorbida antes de que sea desorbida, este empieza a crecer hasta un tamaño crítico, se vuelve termodinámicamente estable y se dice que la barrera de nucleación ha sido superada.

Así se consigue el crecimiento de clúster en tamaño y número hasta lograr una densidad de nucleación que junto con el tamaño promedio del clúster dependen de parámetros como la



energía de las especies que inciden, la tasa de incidencia, las energías de activación de absorción, desorción, difusión térmica, y la temperatura, topografía y naturaleza química del sustrato.

El crecimiento del clúster puede ser por difusión superficial de las especies adsorbidas, caso en el que crece paralelo al sustrato, pero también puede crecer perpendicularmente si las especies inciden directamente, en general, crece más rápido lateralmente que perpendicular y el clúster crecido se denomina isla [60].

### **2.2.3 Estado de Coalescencia**

El siguiente estado en el proceso de formación de la película es el estado de coalescencia, en el que pequeñas islas empiezan a coalescer con las otras reduciendo el área superficial del sustrato. Esta tendencia a formar islas grandes se llama aglomeración y se incrementa con el aumento de la movilidad superficial de las especies adsorbidas por ejemplo aumentando la temperatura.

Así se van formando grandes islas dejando pequeños espacios de sustrato sin cubrir pasando de una estructura de islas discontinuas a una estructura de red porosa, posteriormente se llenan los espacios y se forma así una película completamente continua [60].

### **2.2.4 Crecimiento de Películas**

El proceso de crecimiento puede resumirse como un proceso de nucleación, difusión superficial y crecimiento controlado de los núcleos tridimensionales, formación de una estructura de red y su relleno posterior para obtener una película continua.

Dependiendo de los parámetros termodinámicos del proceso, la superficie del sustrato y la nucleación inicial, los estados de crecimiento pueden describirse en tres modos [65]:

#### **2.2.4.1 Modelo Volmer-Weber**

La nucleación de la película ocurre en la forma de un clúster tridimensional sobre la superficie del sustrato y tanto el número de clúster como el tamaño de este aumenta formando islas hasta que coalesce con otros para formar una película continua.

#### **2.2.4.2** Modelo Frank-Van Der Merwe

La nucleación ocurre en la forma de monocapa y estas monocapas crecen juntas para formar una capa continua de recubrimiento. En este crecimiento, la interacción entre los átomos del sustrato y la monocapa es más fuerte que entre los átomos de las capas. El crecimiento se da de monocapa en monocapa.

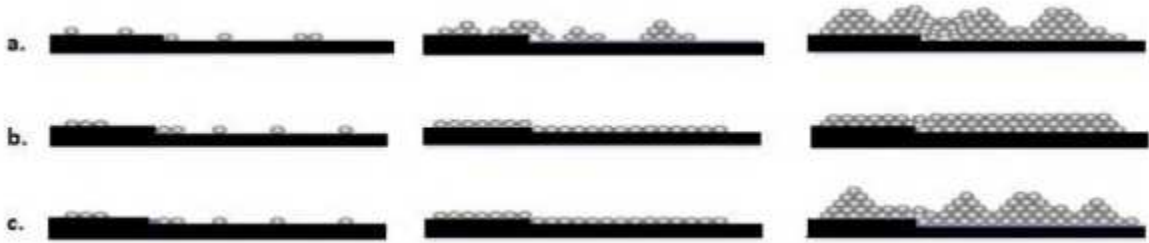
#### **2.2.4.3** Modelo Stranski-Krastonor

Este modelo combina las características del crecimiento capa a capa y nucleación de islas, aquí la nucleación y el crecimiento ocurren como en el modo capa a capa hasta producir un número finito de monocapas, posteriormente ocurre una formación de clústers sobre estas capas.

En la Figura 2-4 se pueden observar los diferentes modelos de crecimiento de películas.

Una vez se forma una capa continua de material sobre el sustrato, los átomos que van llegando a la superficie nueva se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales; también se presentan procesos como la difusión de adátomos a lo largo de las juntas de granos o bien hacia el interior de los mismos para llenar los poros y canales que se han formado; estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas más altas y son activados térmicamente. A temperaturas bajas predomina la difusión superficial, mientras que a altas los procesos dominantes pueden ser desorción o difusión a lo largo de las fronteras de grano o hacia el interior. Cada uno de estos mecanismos determina el modo de crecimiento por lo que la morfología y estructura dependen de la relación temperatura sustrato sobre temperatura de fusión del material depositado [66].

Figura 2-4: Modelos de crecimiento de películas. a) Volmer Weber. b) Frank-Van Der Merwe. c) Stranski-Krastonov.



## 2.3 Parámetros de Depósito y Microestructura de un Recubrimiento (Modelo de Estructura por Zonas)

La difusión superficial de los átomos y la desorción son caracterizados por la energía de activación que se relaciona con el punto de fusión del material. La importancia de un proceso sobre otro para ser dominante depende de la temperatura del sustrato, las microestructuras de las películas se espera que muestren una dependencia común de la temperatura del sustrato con la temperatura de fusión ( $T/T_f$ ).

### 2.3.1 Modelo de Estructura de Zonas Movchan y Demchishin

El primer modelo de estructura de zonas fue propuesto por Movchan y Demchishin en 1969, quienes depositaron películas delgadas en sustratos sobre los cuales se mantuvieron gradientes de temperatura. A partir de allí, la microestructura de las películas fue representada como función de  $T/T_f$  en tres regiones [65]:

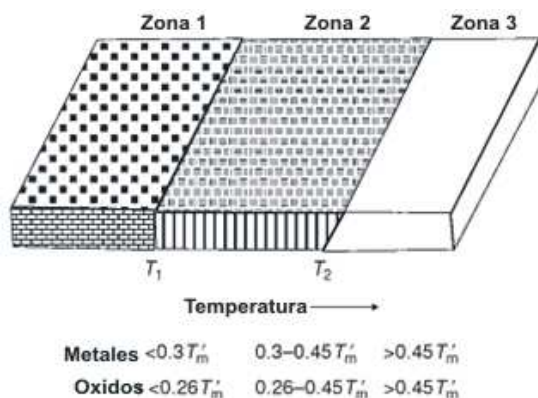
Zona I ( $T/T_f < 0.25$ ): Los cristales son cónicos con superficie en forma de domo y son separados por límites huecos. Los cristales son muy defectuosos y su tamaño aumenta con  $T/T_f$  al aumentar la energía de activación, lo que quiere decir que hay muy poca difusión superficial. El tamaño de los domos aumenta al aumentar el espesor de película con grandes vacíos en la cima de la película.

Zona II ( $0.25 < T/T_f < 0.5$ ): Los granos columnares se separan por límites densos e intercrystalinos. La superficie de los granos es de apariencia suave. La energía de activación es de difusión superficial.

Zona III ( $0.5 < T/T_f < 1$ ): Los granos son equiaxiales y revelan una superficie brillante, el diámetro de los granos aumenta con  $T/T_f$  y hay energía de activación de difusión volumétrica.

La representación gráfica de este modelo se puede ver en la Figura 2-5.

Figura 2-5: Estructura de zonas de los granos en una película según Movchan y Demchishin [65]



### 2.3.2 Modelo de Estructura de Zonas Thornton

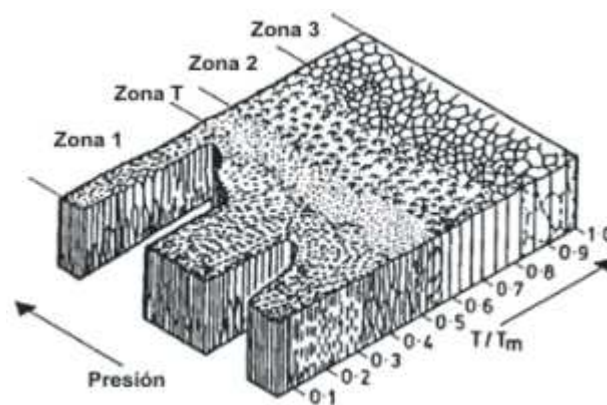
En 1975 Thornton extendió el modelo introduciendo otro parámetro además de la temperatura, para tener en cuenta las características de la microestructura de películas realizadas con la técnica sputtering [65].

Si la presión aumenta, aumentan las colisiones elásticas entre las especies bombardeadas y evaporadas con la atmosfera de gas inerte y esta condición aumenta el flujo de depósito y resulta una estructura de Zona I más abierta como se puede observar en la Figura 2-6. Si la presión disminuye, aumenta el bombardeo energético de partículas densificando la película [65].

Zona I: Morfología porosa de cristales cónicos con cimas en forma de domo con una superficie rugosa. Esta morfología es el resultado de baja difusión superficial de los átomos incidentes debido a la baja temperatura de sustrato, por ello, se forman muy pocos núcleos y los cristales crecen con vacíos entre ellos [65], [67], [68].

Thornton introdujo la Zona T que es la transición entre las zonas I y II. A altas temperaturas de sustrato aumenta la movilidad atómica, se forman más núcleos, pequeñas islas y durante su coalescencia crecen hasta formar una estructura columnar densa con granos más gruesos [65], [68].

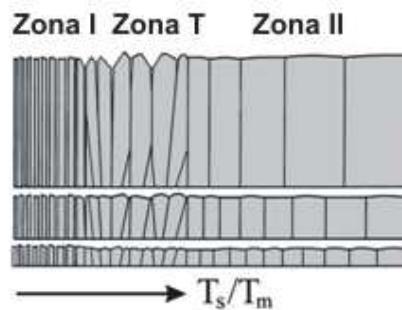
Figura 2-6: Representación esquemática del modelo de Thornton [68].



Zona II: A mayores temperaturas aumenta la difusión superficial y volumétrica y crecen granos columnares más gruesos (Ver Figura 2-7).

Zona III: Se forman granos equiaxiales y la superficie del recubrimiento se vuelve cada vez más suave.

Figura 2-7: Representación esquemática del modelo Thornton (Estructura de los granos) [67].



## 2.4 Aceros Rápidos

Los aceros rápidos son llamados así debido a su habilidad de maquinarse a altas velocidades de corte. Ellos son aleaciones complejas basadas en hierro, carbono, cromo, vanadio, molibdeno o tungsteno o combinaciones de ellas y en algunos casos cantidades substanciales de cobalto. Los contenidos de carbono y sus aleantes son balanceados a los niveles de dar alta respuesta al endurecimiento, resistencia al desgaste, alta resistencia al efecto suavizante del calor y buena tenacidad para uso efectivo en operaciones de corte industriales. [69]

Estos aceros tienen alto contenido de aleantes, suficiente carbono para permitir el endurecimiento a 64 HRC, tienen un exceso de partículas de carburo que por disolución parcial durante el tratamiento térmico, proporcionan a la matriz de acero la resistencia al desgaste, dureza en caliente y demás propiedades características de ellos [70].

Sus propiedades pueden variar ampliamente debido a cambios en la composición química por ello la ASTM los clasifica como [69]:

Tipo T: Se caracterizan por su alto contenido de tungsteno con otros elementos aleantes y son los tipos T1, T2, T4, T5, T6, T8, y T15.

Tipo M: Son M1, M2, M3, M4, M6, M7, M10, M30, M33, M34, M36, M41, M42, M43, M44, M46, M47, M48, y M62, se caracterizan por un alto contenido de molibdeno con otros elementos aleantes.

Los tipos M2, M3 y M10 se clasifican además según el rango de carbono, el M3 es además clasificado según el contenido de vanadio.

Los tipos M50 y M52 son considerados aceros rápidos intermedios debido a que tienen menor grado de aleación y normalmente están limitados a soportar menores condiciones de servicio.

### 2.4.1 Acero AISI M2

El acero AISI M2 fue el primer material con elevado rendimiento de corte utilizado para la fabricación de brocas, herramienta inventado por la “Moses Twist Drill and Machine Company” en el año 1820 en los Estados Unidos.[6]

Tiene carburos, martensita y algo de austenita residual y presenta alta dureza y estabilidad térmica. En general, este acero es mantenido a alta temperatura para estabilizar y homogenizar la austenita que se transforma a martensita durante el enfriamiento, dándole tenacidad al material. Posteriormente a temperaturas intermedias relajan algunos esfuerzos y se transforma la austenita retenida en ferrita [1].

La tenacidad de fractura y dureza del acero M2 ha sido medida después de una variedad de tratamientos térmicos y se encontró que es muy sensible a estos, y sus propiedades varían dependiendo de la temperatura de austenización y revenido. [71]

De acuerdo con la literatura el Acero AISI M2 es constituido por una matriz ferrítica o martensítica en la cual están embebidos los carburos MC y  $M_6C$  [72]. Esos carburos tienen estructura cubica centrada en las caras (FCC). Los  $M_6C$  son una mezcla de carburo de hierro molibdeno y tungsteno; presentan también vanadio en baja concentración. Los MC son básicamente carburo de vanadio no estequiometrico con molibdeno y tungsteno disuelto.

La microestructura de este acero rápido está fuertemente influenciada por el proceso de obtención [72], idealmente, algunas de las mejores propiedades mecánicas son esperadas

cuando la microestructura muestra una distribución homogénea de los carburos en la matriz, la Tabla 2-1 muestra una visión de las características de los carburos MC y  $M_6C$  y la composición química.

La  $M_6C$  corresponde al carburo  $Fe_4Mo_2C$  o  $Fe_3W_3C$ . Los compuestos que la M representa son vanadio, cromo, molibdeno o tungsteno. El carburo MC corresponde a VC. [73]

**Tabla 2-1: Características promedio de los carburos en el acero AISI M2 [73].**

Carburo	Dureza (HV)	Estructura Cristalina	Composición Química (% at.)				
			V	Cr	Fe	Mo	W
$M_6C$	1500	FCC	6	7	50	21	16
MC	2800-3000	FCC	72	6	4	10	8

En la Tabla 2-2 se puede observar la composición química del acero AISI M2.

**Tabla 2-2: Composición química del acero AISI M2 [69].**

Carbón	Manganeso	Fosforo	Azufre	Silicio	Cromo	Vanadio	Tungsteno	Molibdeno
<b>0,78-1,05</b>	0,15-0,40	0,03	0,03	0,20- 0,45	3,75- 4,50	1,75-2,20	5,50-6,75	4,50-5,50

## 2.5 Acero Inoxidable 316 y 316L

El acero 316 es un acero inoxidable austenítico aleado al cromo níquel que contiene molibdeno lo cual aumenta la resistencia general a la corrosión, mejora la resistencia a la picadura, y provee mayor resistencia a elevadas temperaturas, las propiedades son similares a las del tipo 304 pero esta aleación es más fuerte a elevadas temperaturas y tiene mejor resistencia a la corrosión por ácidos. El 316L es una versión con muy bajo contenido de carbón que minimiza la precipitación de carburos en la soldadura [74].



## 2.6 Niobio (Nb)

El niobio es un metal refractario y dúctil, soporta temperaturas excepcionalmente altas de 2468°C, es de color gris brillante que tiende a tornarse azul cuando está en contacto con el aire; pertenece al grupo de los metales de transición, tiene alta densidad y peso, es resistente a la corrosión y, magnífico conductor térmico y de electricidad.

Los mayores productores son Brasil, Nigeria y Australia, el depósito más grande de pirocloro, principal mineral del que se obtiene el Nb, está en Brasil en la región de Araxá y es propiedad de la Compañía Brasileña de Metalurgia y Minería (CBMM). El informe del TIC indica que las reservas mundiales de Nb, 460 millones de toneladas aproximadamente, son suficientes para abastecer la demanda por los próximos 500 años [75].

### 2.6.1 Estructura y Propiedades

Según el ASM Metals Handbook [76] el niobio tiene estructura cubica centrada en el cuerpo con parámetro de red  $a=0.3294$  nm; diámetro atómico de 0,294 nm y plano de deslizamiento (110), su peso atómico de 92.9064 y su densidad a 20°C de 8,57g/cm<sup>3</sup>.

Dentro de sus propiedades térmicas esta su punto de fusión de 2468°C, punto de ebullición a 4927°C.

En cuanto a las propiedades químicas, en general, el niobio es de moderada a altamente resistente a la corrosión en la mayoría de medios acuosos que son usualmente considerados altamente corrosivos, tales como minerales ácidos diluidos, ácidos orgánicos y líquidos inorgánicos. Algunas notables excepciones son alcalinos fuertes diluidos, ácidos minerales concentrados, ácido fluorhídrico, todas atacan los metales rápidamente. El niobio y sus aleaciones son remarcablemente resistentes a la corrosión en ciertos metales líquidos, notablemente metal litio y aleaciones sodio potasio y a altas temperaturas (900 a 1010°C).

Dentro de las propiedades mecánicas, es altamente dependiente de la pureza, particularmente del contenido de elementos intersticiales [77]. Tiene una resistencia a la tensión 585 MPa, porcentaje de elongación del 5%, dureza de 80 HV y templado tiene una resistencia a la tensión de 275 MPa, resistencia a la fluencia de 207 MPa y porcentaje de

elongación 30% con reducción en área de 80%, la dureza es de 80 HV, relación de Poisson a 25°C de 0,38. Su modulo elástico de 103 GPa, corte de 37,5 GPa.

### 2.6.2 Aplicaciones

El niobio es usado como un elemento de aleación en superaleaciones a base de níquel y cobalto así como en algunos grados de acero inoxidable y aceros de baja aleación. También es usado como base de aleaciones para varias combinaciones con zirconio, hafnio, tungsteno, tantalio y molibdeno para aumentar las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Esas aleaciones han encontrado uso en aplicaciones aeroespaciales, pero deben ser recubiertas usualmente con silicio para servicio a elevadas temperaturas. Aplicaciones de erosión corrosión [77] se han encontrado para aleaciones de niobio con elementos del grupo IV (titanio, zirconio y hafnio) y grupo VI (molibdeno y tungsteno) en las que la subsecuente reacción con carbón, oxígeno y nitrógeno es tal que una superficie muy dura es formada sobre el sustrato. Aleaciones Niobio-Titanio y Niobio-TiN son usadas como superconductores [78].

Hay un creciente interés en el potencial del Tantalio y el Niobio para su uso como biomaterial [79], además se han estudiado recubrimientos a base de niobio para implantes dentales [80].

## 2.7 Carburos Intersticiales

Los carburos intersticiales son compuestos cristalinos de metal y carbón. Los átomos de metal generalmente están dispuestos en una estructura de empaquetamiento compacto y el carbono ocupa sitios intersticiales en ella.

Los elementos que forman el grupo de los carburos refractarios intersticiales son los del Grupo IV (Ti, Zr, Hf), Grupo V (V, Nb, Ta) y Grupo VI (Cr, Mo, W).

Estos carburos tienen características importantes como que sus estructuras tienen una combinación de enlaces metálicos, covalentes y iónicos, combinan las propiedades físicas de los cerámicos y las propiedades electrónicas de los metales, es decir, alta dureza y resistencia

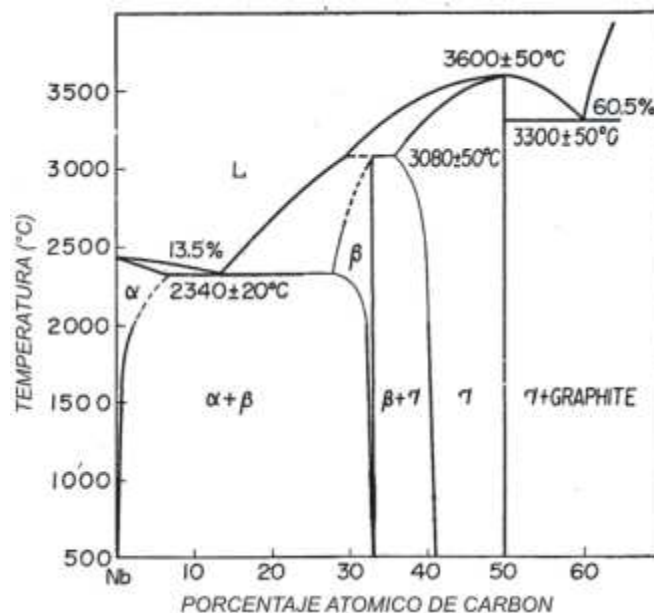
con alta conductividad térmica y eléctrica, además tienen altos puntos de fusión y estabilidad térmica y eléctrica [81]. Estas propiedades los sugieren para aplicaciones potenciales de resistencia al desgaste y barreras de difusión [51].

Los carburos del grupo V se caracterizan porque tanto los enlaces metal-metal como metal-carbón son muy fuertes, tienen dos composiciones, un subcarburo  $M_2C$  con átomos de carbón en la mitad de los sitios octaédricos (estructura HCP) y un monocarburo MC (estructura FCC) con átomos de carbón en todos los sitios octaédricos. Solo la fase monocarburo es de importancia industrial [20].

### 2.7.1 Carburo de Niobio

El Carburo de niobio ha atraído la atención debido a que posee excelentes propiedades, por ejemplo, no muestra mucha conductividad eléctrica como TiC o ZrC pero tiene alta dureza, tenacidad y extremadamente alto módulo de Young [43]. Adicionalmente tiene buen comportamiento tribológico, es químicamente inerte y tiene alto punto de fusión, lo que lo hace muy interesante como recubrimiento protector.

Figura 2-8: Diagrama de Fases Carbono-Niobio. Imagen tomada y adaptada de [82].



En el sistema NbC, se conocen cuatro fases sólidas como se puede observar en el diagrama de la Figura 2-8 y Tabla 2-3. Estas son la fase- $\alpha$  con estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo. El mayor límite de solubilidad del carbón en esta fase es en 1900°C. Con un porcentaje atómico de carbono de 1.8 en 1700°C, 0.4 en 1500°C, 0.2% en 1200°C y 0.08 a bajas temperaturas.

Hay una reacción eutéctica entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en 2340°C y el porcentaje atómico de carbono es de 13.5. La fase  $\beta$  es una solución sólida de Nb<sub>2</sub>C y tiene arreglo hexagonal compacto de átomos de niobio, su grupo espacial es C<sub>3m</sub> y el símbolo de pearson hP<sub>3</sub>. La región Nb<sub>2</sub>C está entre la composición estequiometria de 2 moles de niobio y un mol de carbón: 33% at.C.

La micro estructura de la aleación con 33.3 % at C muestra reacción peritectica a 3080°C donde hay una mezcla de fases Nb<sub>2</sub>C ( $\beta$ ) y NbC ( $\gamma$ ). La fase  $\gamma$  es una solución sólida NbC y muestra estructura del tipo cubico NaCl, grupo espacial Fm<sub>3m</sub> y símbolo de pearson cF<sub>8</sub>. Su punto de fusión esta en 3600°C en la composición estequiometria de 50% at. C. Aleando más de 50% at de carbón se llega hasta el punto eutéctico de NbC ( $\gamma$ ) y la fase grafito en 3300°C con 60.5 %at C.

Tabla 2-3. Estructuras y parámetros de red para el sistema NbC. Tomada y adaptada de [82].

Nb ( $\alpha$ ) BCC	Nb <sub>2</sub> C ( $\beta$ ) HCP (átomos Nb)			NbC ( $\gamma$ ) Cubica NaCl	Referencia
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	
-	3.122	4.964	1.59	4.4691	[20]
-	3.113	4.949	1.59	4.422-4.462	
-	3.111-3.120	4.944-4.958	1.59	4.424-4.457	
-	3.10	4.93	1.59	-	[82]
-	3.119-3.122	4.955-4.963	1.59	-	
-	3.109-3.113	4.944-4.956	1.59	-	
-	-	-	-	4.452	
3.294	-	-	-	-	

En la Tabla 2-4 se muestran las propiedades de la carburo de niobio:

Tabla 2-4: Estructura y algunas propiedades de NbC [20].

---



---

Peso Molecular: Nb<sub>2</sub>C 197.82 g/mol; NbC 104.92 g/mol  
 Color: Algunas veces gris con un tinte lavanda.  
 Densidad: Nb<sub>2</sub>C 7.79 g/cm<sup>3</sup>  
                   NbC 7.85 g/cm<sup>3</sup>  
 Punto de Fusión: Nb<sub>2</sub>C 3080°C (descomposición); NbC 3600°C ( funde sin descomposición)  
 Conductividad Térmica: 14.2 W/m°C at 20°C  
 Resistividad Eléctrica : 35 μΩ . cm  
 Dureza Vickers: 19.65 GPa  
 Modulo de Elasticidad: 338-580 GPa  
 Modulo de Corte: 214 GPa  
 Resistencia a la ruptura transversal: 300-400 MPa  
 Resistencia a la oxidación: Se oxida en aire a 800°C

---



---

El carburo de niobio ha sido usado en elementos de calentamiento para hornos eléctricos o en ambientes de alta temperatura. Puede encontrar aplicaciones en muchos campos como el mecánico por su resistencia al desgaste, químico, medico (biocompatibilidad) [45] y microelectrónica [16].

Las propiedades de las películas de carburo de niobio no han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, a continuación se presentan los resultados encontrados por algunos autores:

Tabla 2-5. Algunas propiedades de películas NbC obtenidas por diferentes técnicas.

Propiedad Evaluada	Resultado	Técnica de Deposito	Referencia
<b>Dureza (GPa)</b>	19 – 45	Arco catódico filtrado	[18]
	23	Difusión Termo reactiva	[42]
	17,57	Difusión Termo reactiva	[44]
	18.6-36.8	Magnetron Sputtering	[51]
<b>Coefficiente de Fricción</b>	0.3-0.4	Difusión Termo reactiva	[42]
	0.4-0.7	Difusión Termo reactiva	[44]
	0.25-0.5	Magnetron Sputtering	[51]
<b>Tasa de desgaste específica</b> (X 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)- Pin on Disc	1.0	Difusión Termo reactiva	[42]
	1.44-7.55	Difusión Termo reactiva	[44]

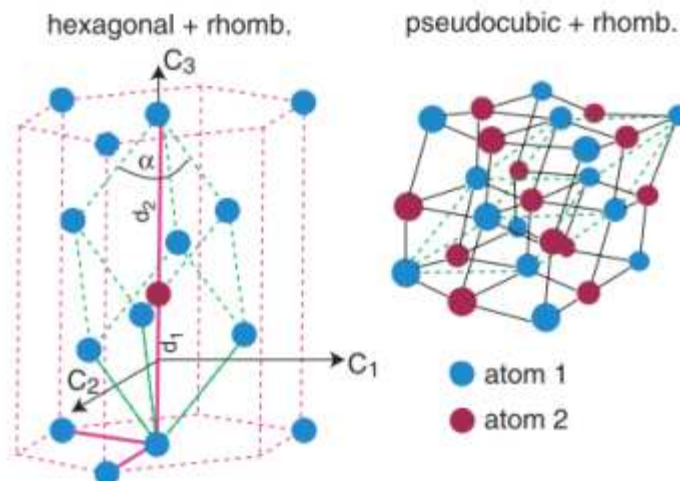
## 2.8 Bismuto

El bismuto ocupa el lugar 73 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y es tan escaso como la plata. Su nombre significa plomo blanco en griego, es de color blanco plata con un poco de rosado y tiene brillo metálico [83]. Su peso atómico es 208,980, densidad a 25°C es 9.808 g/cm<sup>3</sup>, punto de fusión de 271.4°C y de ebullición de 1564 °C, su dureza es de 7 HB y modulo elástico 32 GPa [76].

### 2.8.1 Estructura

El bismuto cristaliza en estructura romboédrica, estructura típica de los semimetales del grupo V (grupo espacial R<sub>3m</sub>, A7 estructura del arsénico). Cada átomo tiene tres átomos vecinos equidistantes y tres vecinos equidistantes próximos un poco más lejos. Eso resulta en bicapas empacadas de átomos perpendiculares a la dirección romboédrica [111] en la cual cada átomo tiene enlace covalente con sus tres vecinos cercanos. Los átomos próximos están en la bicapa adyacente y en enlace en cada bicapa es más fuerte que el enlace intercapas. Esto explica porque los cristales de bismuto fácilmente se forman a lo largo del plano (111). Alternativamente la estructura puede ser descrita como hexagonal o pseudocúbica [29] como se muestra en la Figura 2-9.

Figura 2-9: Estructura cristalina del bismuto [29].



### 2.8.2 Aplicaciones

El bismuto es usado en la producción de aleaciones de bajo punto de fusión como un estabilizador de carburos en la manufactura de hierro maleable y como un aditivo para aceros de bajo carbono y aluminio para mejorar la maquinabilidad. Componentes de bismuto son usados para catalizadores, para aplicaciones en la industria farmacéutica y como semiconductor [76].

El bismuto metálico y los compuesto de bismuto han sido ampliamente usados en la manufactura de aleaciones, pigmentos cosméticos y fármacos. Recientemente el uso de bismuto se ha incrementado como sustituto de otros metales pesados como el plomo [84].

## 2.9 Fundamentos de Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro. Los inventos más relevantes de nuestros antepasados están relacionados con la fricción: Ellos aprendieron a usar el calor debido a la fricción para iniciar el fuego y también descubrieron la fricción de rodadura, es decir, encontraron que era más sencillo mover objetos pesados su estaban en rodillos que arrastrándolos, gracias a ello se dio la invención de la rueda.

La fricción juega un papel importante en la cotidianidad y en procesos industriales, algunas veces es muy deseable ya que esta ayuda a iniciar el movimiento de un cuerpo, cambiando su dirección y deteniéndolo, sin esta, no sería fácil desplazarnos, coger objetos, no podrían funcionar los trenes de laminación, no se daría la soldadura por fricción, no se podrían frenar los automóviles. A pesar de ello, la fricción también es contraproducente por ejemplo en maquinaria industrial, donde es responsable de la disipación y pérdida de energía, esta energía se puede disipar en forma de calor o con un proceso de deformación que resulta en desgaste de las superficies en movimiento.

La fricción es la resistencia tangencial al movimiento experimentada cuando un cuerpo se mueve relativo a otro. El coeficiente de fricción es la fuerza de fricción dividida por la fuerza normal en el contacto.

Debido a que a nivel microscópico las superficies no son completamente planas sino que tienen picos y valles, cuando dos superficies se ponen en contacto, existen puntos donde algunas asperezas de cada cuerpo entran en contacto y si la presión de contacto es cercana a la dureza del material más suave, ocurre deformación plástica y posteriormente soldadura fría entre ellas, una vez inicia el deslizamiento en dirección tangencial, la soldadura se rompe debido a la fuerza de fricción. Durante el deslizamiento, nuevas micro soldaduras se forman y rompen continuamente.

Bowder y Tabor [85] también incluyeron el efecto de arado en el concepto de fricción. Cuando una aspereza dura o una partícula dura penetra en un material más suave y generando un surco por deformación plástica en el material. Esta acción crea resistencia al movimiento.

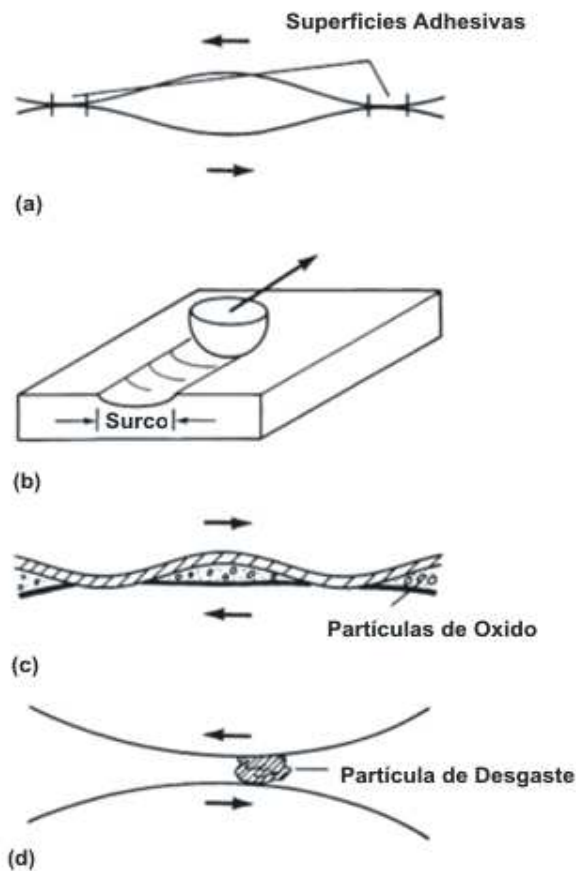
Algunos otros investigadores [86] se han concentrado más en el efecto de las pérdidas por deformación plástica en la fricción. Ellos mostraron que la resistencia al movimiento parte del trabajo realizado cuando las asperezas son deformadas plásticamente cuando se deslizan sobre otras.

Los mecanismos a nivel microscópico que generan fricción se pueden observar en la Figura 2-10.



Figura 2-10: Mecanismos que generan fricción.

(a) Adhesión, (b) arado, (c) Deformación y fractura de óxidos, (d) Partícula de desgaste atrapada.[87].



El estado cronológico de un contacto deslizante influencia considerablemente su comportamiento friccional. Un contacto deslizante se da a través de algunos estados de diferentes mecanismos de fricción en el periodo de rodaje antes de que el periodo de estado estable sea alcanzado. Esos estados son específicos para los materiales ensayados, el arreglo experimental y las condiciones ambientales.

Los diferentes estados son mostrados en la Figura 2-11 y son:

Estado I: En el primer estado de movimiento la fuerza de fricción es el resultado del arado de la superficie por las asperezas. La superficie es pulida y por ello el estado inicial del coeficiente

de fricción en el estado inicial es independiente de las combinaciones de material, condiciones superficiales y condiciones ambientales.

Estado 2: El proceso de pulido en el estado 1 ha removido la contaminación superficial y los elementos de la superficie desnuda aparecerán resultando en un lento aumento en el coeficiente de fricción.

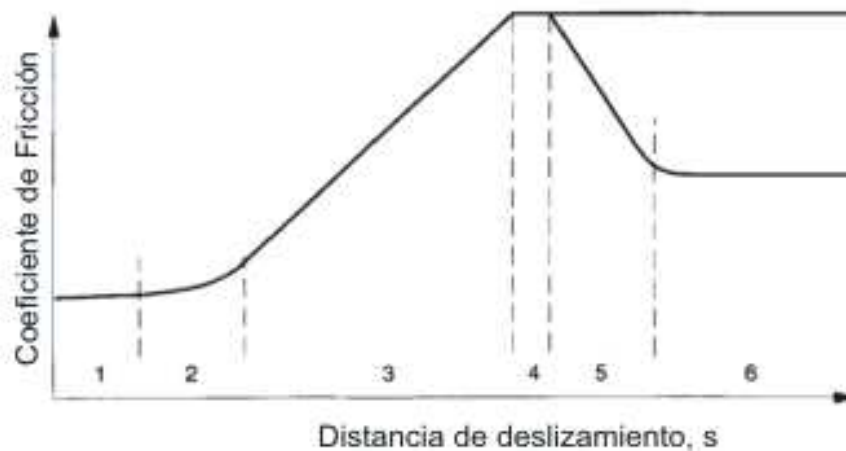
Estado 3. El coeficiente de fricción aumenta debido a un rápido aumento en el número de partículas desgastadas atrapadas entre las superficies deslizantes como consecuencia de altas tasas de desgaste. Algunas de estas partículas de desgaste quedan atrapadas entre las superficies causando arado.

Estado 4: El número de partículas atrapadas entre las superficies se mantienen constantes debido a que el número de partículas atrapadas es el mismo que el número dejando la interface. Cuando dos materiales idénticos se deslizan uno sobre otro o cuando el mecanismo del estado 5 no es significativo, el estado 4 representa la fricción de estado estable.

Estado 5: En algunos casos, como cuando una superficie estacionaria muy dura se desliza contra un espécimen suave, las asperezas de la superficie dura se eliminan gradualmente, creando una superficie lisa como un espejo. La fuerza de fricción disminuye, debido a la disminución de la deformación asperezas y arado, porque las partículas de desgaste no se pueden anclar tan fácilmente a una superficie pulida.

Estado 6: El coeficiente de fricción se estabiliza lentamente y alcanza un valor de estado estacionario como la superficie dura se convierte en espejo liso en un grado máximo y la superficie más suave también adquiere un acabado de espejo.

Figura 2-11. Seis estados de mecanismos de fricción que ocurren en el primer periodo del contacto deslizante. Imagen tomada y adaptada de [88].



## 2.10 Daño Superficial y Desgaste

El desgaste se define como la pérdida de material por un cambio en la forma de un cuerpo sólido debido a acción mecánica, para que ello suceda, debe haber por lo menos dos cuerpos distintos, cada uno con su propia superficies límite; estos cuerpos deben estar en contacto mutuo, cargados por una fuerza y deben estar en movimiento relativo sus superficies de contacto, si estas condiciones existen y un cambio irreversible es observado en la superficie, el tamaño o forma de alguna o las dos piezas, se concluye que han sufrido desgaste [89].

El daño superficial es definido como cambios topográficos y/o microestructurales en una superficie. Este daño superficial en un sistema es generado por diferentes micromecanismos activos en la superficie. El daño observado es entonces el efecto acumulativo a gran escala de esos micromecanismos.

### 2.10.1 Clases de Daños Superficiales

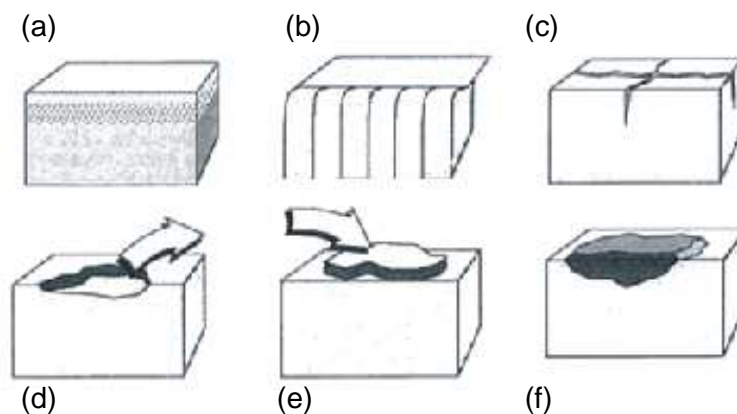
Todos los tipos de daño mostrados en la Figura 2-12 influenciarán en la práctica la capa superficial, se puede ver que usando la presente definición de cambios topográficos y

estructurales en una capa superficial, el daño no es necesariamente perjudicial. La pérdida de material y deformación plástica envuelta en la puesta en marcha de un motor naturalmente daña las superficies vírgenes, pero esto es favorable para el motor. Es obvio que la pérdida de material es solo un tipo de daño superficial pero es frecuentemente el más importante.

Los tipos de daño superficial que se muestran en la Figura 2-12 que se pueden clasificar según el intercambio, la pérdida o la ganancia de material. En el primer caso puede haber daño causado por cambios estructurales como envejecimiento o temple (Figura 2-12 a), daño por deformación plástica (Figura 2-12 b) que se revela con un cambio de forma o agrietamiento superficial causado por deformaciones térmicas (Figura 2-12 c).

El daño superficial causado por pérdida de material se relaciona con el desgaste y se puede dar por fractura por cortante, extrusión, formación de viruta, fractura frágil, fatiga o difusión (Figura 2-12 d). Finalmente, el daño con ganancia de material (Figura 2-12 e) se puede dar por recolección de partículas sueltas, transferencia de material entre superficies o se puede dar por degradación de material por reacciones químicas (Figura 2-12 f) con el ambiente o por contacto entre superficies.

Figura 2-12: Tipos de daño superficial [87].



El daño superficial observado en una superficie tribológicamente cargada es usualmente una combinación de dos o más de los ilustrados en la Figura 2-12, esto quiere decir que varios mecanismos están funcionando simultáneamente, interactúan mutuamente para aumentar los

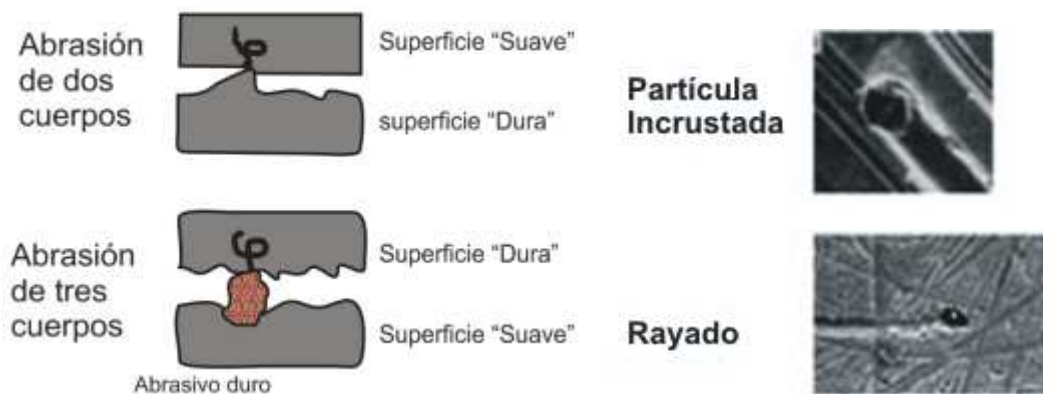
efectos uno al otro, como ejemplo esta el efecto sinérgico de erosión-corrosión, donde la capa oxidada es más propensa a ser erosionada y la erosión aumenta la velocidad de oxidación exponiendo superficies metálicas desnudas a la atmosfera. Existen también efectos combinados que conducen a una reducción de los efectos individuales como la disminución de desgaste adhesivo por la formación de una capa de oxido [87].

## 2.10.2 Tipos de Desgaste

La ASTM define los siguientes tipos de desgaste [90]:

- **Desgaste Abrasivo:** Se debe a partículas duras o protuberancias duras que son forzadas y movidas a lo largo de una superficie solida. La abrasión es típicamente categorizada de acuerdo a los tipos de contacto, así como al ambiente de contacto. Los tipos de contacto incluyen desgaste de dos o tres cuerpos. El primero ocurre cuando un abrasivo se desliza a lo largo de la superficie y el último cuando un abrasivo está atrapado entre las superficies (Ver Figura 2-13).

Figura 2-13: Desgaste Abrasivo [91].



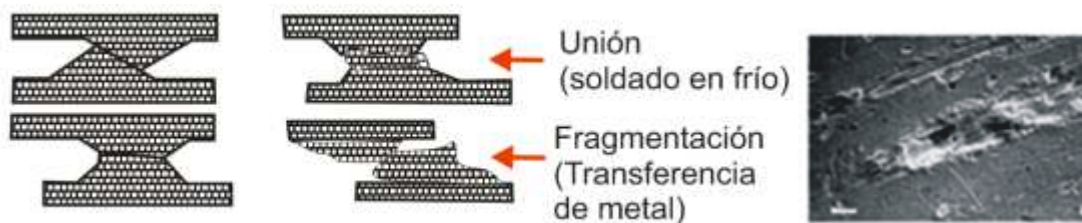
- **Desgaste Deslizante y Adhesivo:** El desgaste adhesivo es definido ambiguamente como desgaste deslizante, pero estos dos no son estrictamente sinónimos. El desgaste deslizante se da por movimiento relativo en el plano tangencial de contacto entre dos cuerpos sólidos mientras el desgaste adhesivo es debido a la unión localizada entre las

superficies de contacto de sólidos que conducen a la transferencia de material entre las dos superficies o la pérdida de cualquiera de las superficies.

El desgaste adhesivo denota una acción de desgaste en la cual no hay un agente específico identificado como la causa del desgaste. Sin embargo la adherencia fue confirmada en 1930 como el mayor contribuyente a la resistencia al deslizamiento (fricción) y se infiere que es también operativa en desgaste. Por lo tanto si no hay sustancias abrasivas, la amplitud de deslizamiento es mayor que la de rozamiento y la tasa de pérdida de material no se rige por los principios de la oxidación, se dice que ocurre desgaste adhesivo.

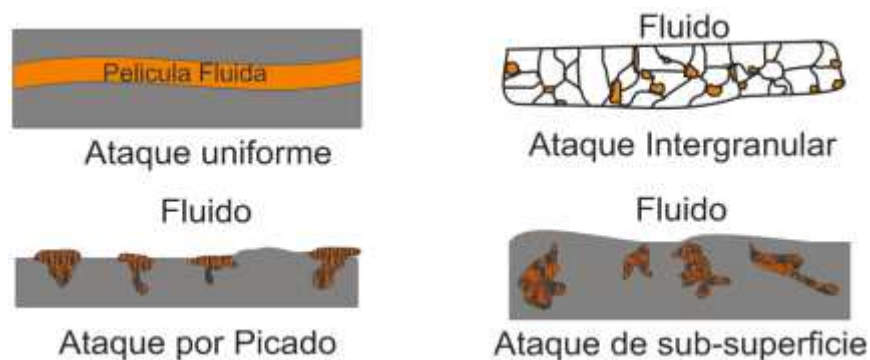
La adhesión no es la causa del desgaste pero es la consecuencia del contacto. El desgaste ocurre cuando las interfaces en contacto se hacen deslizar y las regiones localmente adheridas se deben separar (Ver Figura 2-14). Esta separación puede ocurrir por uno o dos modos de falla de sólidos resultando en un amplio rango de tasa de desgaste.

Figura 2-14: Desgaste Adhesivo [91].



- **Desgaste Corrosivo:** Desgaste definido como la degradación de materiales en los cuales tanto corrosión como desgaste están envueltos. Los efectos combinados de corrosión y desgaste pueden resultar en pérdida total de material que es mayor que los efectos aditivos de cada uno solo, lo que indica sinergismo entre los dos procesos [87]. ASTM lo define como la reacción a una sustancia química o electroquímica (Figura 2-15) del material [90].

Figura 2-15: Desgaste Corrosivo [91].



- **Desgaste por Fatiga:** Desgaste de la superficie de un sólido causada por la fractura resultante de la fatiga de un material.
  
- **Desgaste por Rozamiento:** Desgaste producido por el movimiento oscilatorio de pequeña amplitud, usualmente tangencial, entre dos superficies solidas en contacto que usualmente están en reposo. Una de las consecuencias inmediatas del proceso en condiciones atmosféricas es la producción de partículas de oxido, por lo tanto el termino desgaste de rozamiento o corrosión de rozamiento es aplicado al fenómeno. El movimiento es usualmente el resultado de vibración externa, pero en muchos casos es la consecuencia de uno de los miembros de contacto siendo sujetado a un esfuerzo cíclico (fatiga), el cual da lugar a la iniciación temprana de grietas de fatiga. Esto es llamado fatiga de rozamiento o de contacto.
  
- **Desgaste por Impacto:** Desgaste debido a colisiones entre dos cuerpos sólidos donde algún componente del movimiento es perpendicular al plano tangencial de contacto.
  
- **Desgaste de Rodadura:** Desgaste debido al movimiento relativo entre dos cuerpos sólidos disconformes cuyas velocidades superficiales en contacto nominal son idénticas en magnitud, dirección y sentido. Este tipo de desgaste es la mayor causa de falla en elementos como rodamientos, dientes de engranajes o contacto rueda-riel, levas y rodillos de trenes de laminación [87].

- **Erosión de partículas sólidas:** Es la pérdida de material que resulta de impacto repetido de partículas sólidas pequeñas (Figura 2-16). En algunos casos es muy útil como en sandblasting pero en otras puede ser un serio problema como en turbinas de vapor y chorro.

Figura 2-16: Desgaste por Erosión [91].



## 2.11 Mecanismos Tribológicos en Superficies Recubiertas

La tribología de las superficies en contacto con movimiento relativo es un proceso que depende de ciertos parámetros como la geometría de contacto, las propiedades del material, los parámetros ambientales, la carga normal, velocidad, fuerza tangencial y temperatura.

Según Holmberg [92], durante el proceso tribológico pueden ocurrir cambios físicos (Desgaste Tribo-mecánico) representados por la pérdida de material en la superficie y químicos (Desgaste Tribo-químico) en los que hay modificación superficial causa por reacciones químicas, estos cambios terminan en desgaste y fricción.

El mecanismo de desgaste tribo-mecánico depende de parámetros como la relación de durezas entre el recubrimiento y el sustrato, el espesor de película, la rugosidad de las superficies en contacto y las partículas producto del desgaste.

El mecanismo tribo-químico se da durante el contacto cambiando la composición y las propiedades mecánicas de las capas y puede ser por la formación de una película sobre el recubrimiento o por la oxidación de superficies metálicas. Estas reacciones se producen normalmente por acción de la temperatura instantánea que sirve como catalizador para que haya reacción con los elementos del ambiente [88].



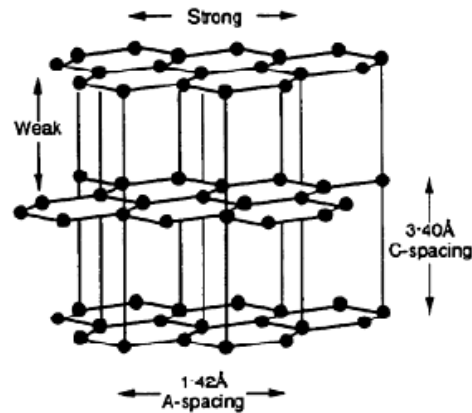
## 2.12 Lubricación Sólida

Los lubricantes sólidos son películas delgadas compuestas de un sólido o combinación de sólidos entre dos superficies en contacto para disminuir el desgaste y la fricción, además de reducir y en un futuro próximo eliminar el uso de aceites no biodegradables y tóxicos. El desarrollo de lubricantes sólidos se ha promovido sobre todo para aplicaciones de altas temperaturas, presiones y ambientes, los cuales no permiten el uso de fluidos orgánicos [87], en los campos de equipos de vacío, aviación, aplicaciones espaciales.

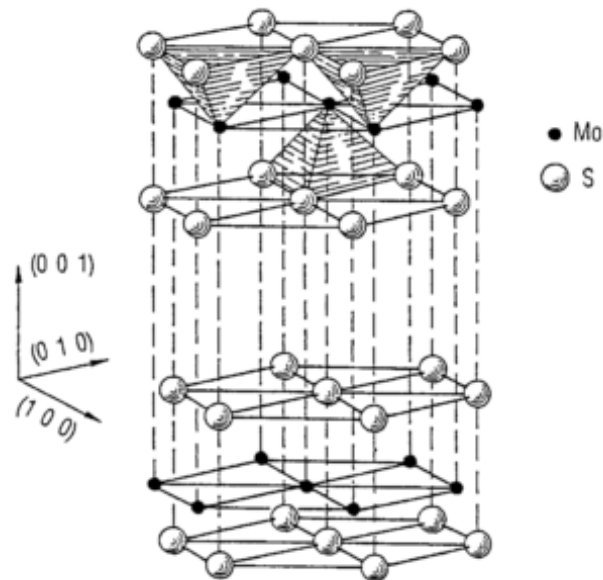
El grafito formado tiene estructura hexagonal en la que los planos individuales consisten en átomos muy fuertemente empaquetados, separados por una relativamente gran distancia de los planos vecinos por lo que los enlaces entre estos es débil ( Ver Figura 2-17), esta estructura es una de las razones por las que tiene aplicaciones como lubricante sólido [87]. A pesar de su deseable estructura cristalina, el grafito no es un lubricante sólido intrínseco, lubrica en atmósfera de aire normal, pero falla al lubricar a grandes altitudes o en vacío.

Hay evidencia experimental que el grafito debe adsorber humedad o algún otro vapor condensable como hidrocarburos para poder ser lubricante [93], y que incluso en presencia de vapores condensables, el grafito no lubrica por encima de la temperatura de desorción. Sin embargo, hay investigaciones que afirman que hay restauración de la lubricación alrededor de los 425°C debido a la interacción del grafito con óxidos de metal ya que el óxido de las superficies se cree que promueve la adherencia del grafito a las superficies lubricadas. La temperatura máxima para lubricación con películas de grafito es limitada por la oxidación alrededor de 550°C [94].

Figura 2-17: Estructura cristalina del Grafito [87].



El bisulfuro de molibdeno es el sólido lubricante más ampliamente usado para aplicaciones espaciales y es usado en aplicaciones de rodamientos de precisión, principalmente en rodamientos con sensor de clima y cojinetes de cardán, para este, la baja fricción ha sido reportada bajo una variedad de condiciones de deslizamiento [95]. A diferencia de los fluidos lubricantes, el  $\text{MoS}_2$  es útil para uso de ambiente de vacío debido a su baja presión de desgasificación y falta de migración. [25]

Figura 2-18: Estructura Cristalina de Bisulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) [26].

El  $\text{MoS}_2$  es formado por apilamiento de ‘sanduches’ de la capa del metal de transición (Mo) con dos capas de calcógeno (S). Dentro de los sanduches hay un fuerte enlace covalente, pero debido a la gran distancia que hay entre ellos, solo interactúan unas débiles fuerzas de Van der Waals (Ver Figura 2-18). Este débil enlace entre capas de  $\text{MoS}_2$  resulta en baja resistencia al corte y con ello, baja fricción en la dirección de deslizamiento. Esto implica que el plano basal de los cristales en películas policristalinas es paralelo a la dirección de deslizamiento para buena lubricación [96].

El bisulfuro de molibdeno también ha sido usado como capa de sacrificio para aplicaciones en sistemas de micro-electromecánica ya que los microswitch tienen partes móviles, superficies en contacto y se les aplican fuerzas dinámicas [97], para equipos de transmisión de potencia debido a que puede mejorar su eficiencia y representar una reducción significativa del consumo de energía.[24]

Sin embargo, esas películas lubricantes secas (dicalcogenuros de metales de transición, TMD, sulfuros, selenuros, o telurios de tungsteno, molibdeno y niobio) no son actualmente suficiente en términos de resistencia al desgaste. Las investigaciones están avanzando también en materiales estructurados de súper red poniendo capas de dos o más materiales en una estructura periódica regular [22], uniéndolas con elementos o compuestos, es decir, el depósito de sistemas TMD-C (W-S-C [98–101]), Mo-Se-C [102–104] y W-Se-C. Esas películas exhiben excelentes propiedades tribológicas tanto en aire seco como húmedo y se desempeñan bien bajo extremadamente altas presiones de contacto. Los TMD-C consisten en plaquetas de TMD embebidas en una matriz amorfa de carbono. Estos estudios dieron paso a un concepto de deslizamiento basado en la formación de una delgada tribocapa de TMD entre las superficies de contacto, una reorientación subsuperficial de las plaquetas TMD y la entrada de carbón en el área de contacto (mayoritariamente en la forma de grafito). Típicamente, W-S-C son más duros que Mo-Se-C, desde el punto de vista tribológico, W-S-C es más térmicamente estable que Mo-Se-C aunque los coeficientes de fricción de este último fueron menores cuando se probaron en atmósferas húmedas.[105]

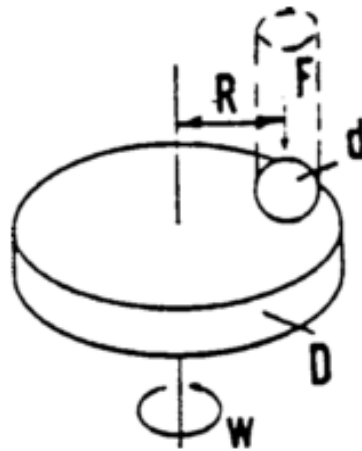
### 2.13 Ensayo de Desgaste. Sistema Pin on Disc

Para el ensayo de desgaste de pin en disco, la norma ASTM G99 [106] cita que se requiere un pin con una punta redondeada en posición perpendicular respecto a un disco plano. En ocasiones, una bola sostenida rígidamente es usada como el pin.

La máquina de prueba causa el giro del disco o del pin alrededor del centro del disco. En el primer caso el camino de deslizamiento es un círculo en la superficie del disco. El pin es presionado contra el disco a una carga específica usualmente por medio de un brazo o palanca de pesos.

En la Figura 2-19 se muestra la configuración del sistema donde:  $F$  es la fuerza normal en el pin,  $d$  es el diámetro del pin o la bola,  $D$  es el diámetro del disco,  $R$  es el radio de la pista de desgaste, y  $w$  es la velocidad de rotación del disco.

Figura 2-19: Sistema de ensayo de desgaste Pin on Disc [106].



La cantidad de desgaste en cualquier sistema será en general, dependiente de la carga aplicada, las características de la máquina, la velocidad de deslizamiento, la distancia de deslizamiento, el ambiente y las propiedades de material.

El típico pin es cilíndrico o esférico. Los diámetros son del rango de 2 a 10 mm. El diámetro típico del disco es de 30 a 100 mm y tiene un espesor en el rango de 2 a 10 mm. La rugosidad promedio de la superficie debe ser de 0.8  $\mu\text{m}$  o menos es más recomendado.

Los resultados de desgaste son reportados como volumen perdido en milímetros cúbicos para el pin y el disco separadamente. La cantidad de desgaste es determinada por medición de dimensiones lineales apropiadas del pin y del disco, antes y después del ensayo. También se puede determinar por peso de ambos antes y después del ensayo.

Si se usa medición lineal, el cambio de longitud o de forma del pin y la profundidad o cambio de forma del disco en la pista de desgaste, en mm, deben ser determinados por alguna técnica metrológica adecuada, estas mediciones se convierten a volumen de desgaste en milímetros cúbicos, usando relaciones geométricas adecuadas. Debido a que la pérdida de masa es muy pequeña como para obtener una medición precisa, el método de medición lineal es más usado. Si es medida la pérdida de masa, el valor de pérdida de masa es convertido a volumen perdido conociendo la densidad del material de la muestra.

Los resultados de desgaste se reportan como graficas de volumen de desgaste contra distancia de deslizamiento usando diferentes muestras para diferentes distancias.

Las siguientes ecuaciones se usan para calcular la pérdida de volumen cuando el pin fue inicialmente de punta esférica de radio R, Ecuación 2-1, y el disco es inicialmente plano, Ecuación 2-2, bajo las condiciones que solo uno de los dos miembros fue significativamente desgastado:

$$\text{Pérdida de Volumen Pin (Punta esférica), mm}^3 = \frac{\pi(\text{diámetro marca de desgaste, mm})^4}{64(\text{radio de la esfera, mm})}$$

Asumiendo que no hay desgaste significantes del disco. Esta es una relación de aproximación geométrica que es correcta al 1% (diámetro de la marca de desgaste/radio de la esfera) <0.3, y es correcta al 5% para (diámetro marca de desgaste/radio de la esfera) <0.7. La ecuación exacta es la Ecuación 2-3.

$$\text{Perdida volumen disco, mm}^3 = \frac{\pi(\text{radio pista de desgaste, mm})(\text{ancho de pista, mm})^3}{6(\text{radio de la esfera, mm})}$$

**Ecuación 2-2**

Asumiendo que no hay desgaste significativo del pin. La ecuación exacta es la Ecuación 2-4.

Las ecuaciones exactas para determinar la pérdida de volumen por desgaste son:

Pin con punta esférica, asumiendo desgaste del disco insignificante:

$$\text{Perdida de volumen del pin} = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \left[\frac{3d^2}{4} + h^2\right]$$

**Ecuación 2-3**

Donde:

$$h = r - \left[r^2 - \frac{d^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$d$  = diámetro de la marca desgastada y,

$r$  = radio de la punta del pin.

El disco, asumiendo desgaste insignificante del pin:

$$\text{Perdida de volumen de disco} = 2\pi R \left[ r^2 \sin^{-1} \left( \frac{d}{2r} \right) - \left( \frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right]$$

**Ecuación 2-4**

Donde:

*R = radio de la pista de desgaste y,*

*d = Ancho de la pista de desgaste.*

Las mediciones de huella de desgaste deben ser hechas por lo menos en dos ubicaciones representativas en las superficies del pin y el disco y los resultados finales promediados.

En situaciones donde tanto el pin como el disco se desgastan significativamente, será necesario medir la profundidad del perfil desgastado en ambos miembros. Un método adecuado usa un perfilómetro que es la única aproximación para determinar la forma final exacta de las superficies desgastadas y de este modo calcular el volumen de material perdido debido al desgaste.

En el caso de desgaste del disco, el promedio del perfil de la pista de desgaste puede ser integrado para obtener el área de sección transversal de la pista y multiplicado por la longitud promedio de pista para obtener el volumen desgastado del disco.

En el caso de desgaste del pin, el perfil de la marca de desgaste puede ser medido en dos direcciones ortogonales, los resultados del perfil promediados, y usados en una figura de revolución calculada para el volumen de desgaste del pin.

Tenga cuidado de usar y reportar el mejor valor de densidad disponible para los materiales ensayados cuando calcule el volumen perdido a partir de la masa perdida medida.

Use la Ecuación 2-5 para convertir la pérdida de masa a pérdida de volumen:

$$\text{volumen perdido, mm}^3 = \frac{\text{masa perdida, g}}{\text{densidad, g/cm}^3} \times 1000$$

La tasa de desgaste se calcula con la Ecuación 2-6 [50]:

$$Q = \frac{\text{volumen perdido}}{\text{Carga normal} \cdot \text{Distancia recorrida}} \cdot \frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}}$$

Ecuación 2-6

Si los materiales ensayados exhiben transferencia considerable entre especímenes sin pérdida del sistema, el volumen perdido no va a reflejar adecuadamente la cantidad actual o severidad de desgaste. En esos casos, este ensayo no debe ser usado.

En cuanto al coeficiente de fricción, debe ser reportado si está disponible, describiendo las condiciones asociadas con las mediciones de fricción.

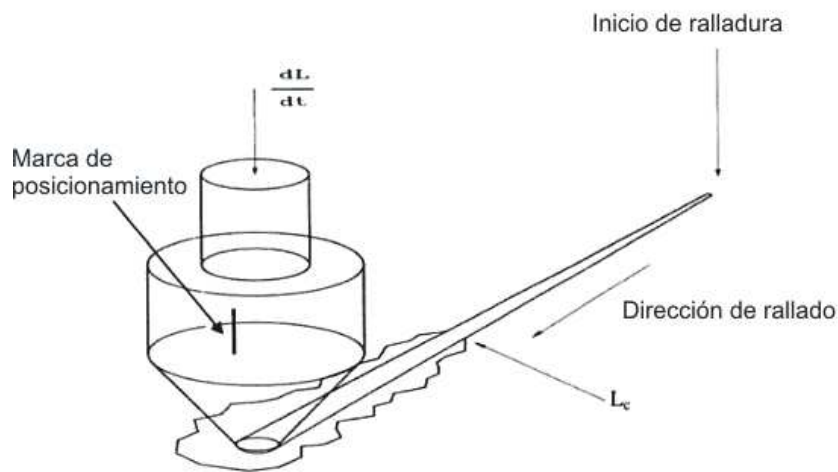
En cuanto a los materiales ensayados se debe reportar el tipo de material, forma, tratamientos, acabado superficial, y procesos de preparación de las muestras, si es apropiado, reportar la dureza.

## 2.14 Ensayo de Rayado

Este ensayo consiste en generar una ralladura con una punta, que normalmente es de diamante o WC, en un área seleccionada de la superficie recubierta bajo carga constante, incremental o progresiva (Figura 2-20). En cierta carga crítica el recubrimiento empieza a fallar. Las cargas críticas normalmente son detectadas de manera precisa por medio de un sensor acústico y pueden ser confirmadas con observaciones en un microscopio óptico.



Figura 2-20. Procedimiento del ensayo de rayado. Imagen tomada y adaptada de [107]



Los datos de carga crítica son usados para cuantificar las propiedades adhesivas de diferentes combinaciones película-sustrato. Además de la emisión acústica, también se puede medir la fuerza normal aplicada, la fuerza de fricción tangencial y la profundidad de penetración. Estos parámetros junto con la información de emisión acústica proveen las propiedades mecánicas del sistema.

Este método da lugar a una medida práctica de adherencia del sistema recubrimiento sustrato que depende de las propiedades y geometría de indentador, la tasa de carga, la tasa de desplazamiento y de las propiedades recubrimiento sustrato (dureza, módulo de elasticidad, mecanismo de falla, micro estructura, rugosidad superficial).

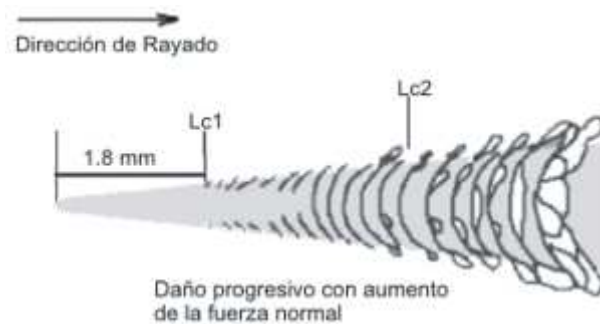
Los niveles específicos y tipos de daño progresivo en la huella de rayado se asocian con la carga aplicada. La carga normal aplicada que produce un daño específico se define como carga crítica de rayado  $L_c$ . Para un sistema recubrimiento sustrato específico, una o más cargas críticas diferentes pueden ser definidas para niveles progresivos de daño del recubrimiento.

El daño del recubrimiento es observado por microscopio óptico o microscopio electrónico de barrido durante el ensayo o después de que sea finalizado.

La norma ASTM C1624 [108] muestra los modos de falla mecánica de recubrimientos cerámicos como carburos, nitruros, óxidos, diamante y DLC en sustratos metálicos o cerámicos como resultado de el ensayo de rayado y es comúnmente usado en películas con espesores entre 0.1 a 30  $\mu\text{m}$ .

Un ejemplo de una huella de rayado en el modo de carga progresiva se muestra en la Figura 2-21 mostrando diferentes daños progresivos. En este caso se definen las cargas críticas como Lc1 que es asociada con el inicio de agrietamiento Chevron, indicando falla cohesiva en el recubrimiento; Lc2 está asociado con el inicio de falla por desconchado extendiéndose desde las grietas de tensión, indicando falla adhesiva entre el recubrimiento y el sustrato.

Figura 2-21. Carga crítica de rayado en un ensayo de carga progresiva [108].



## 2.15 Pruebas Electroquímicas para Evaluar la Corrosión

Los procedimientos de laboratorio son usados para ensayar y generar datos útiles para entender los procesos de corrosión. Muchas técnicas electroquímicas están disponibles entre ellas se encuentran la polarización potenciodinámica y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

### 2.15.1 Polarización Potenciodinámica

En este ensayo, se aplica un potencial entre un electrodo de referencia y un electrodo de trabajo con un potenciostato. El potencial aplicado es variado en un amplio rango. La información recolectada en este tipo de ensayo puede ser usada para construir una curva de polarización la cual es usualmente graficada como  $E_{\text{aplicado}}$  versus el logaritmo de la densidad de corriente medida  $i$ .

Una curva completa de polarización consiste en una parte catódica y anódica. La porción catódica de la curva de polarización contiene información concerniente a la cinética de la reacción de reducción para un sistema en particular. Las características particulares de la parte anódica de la curva de polarización depende fuertemente del sistema metal electrolito. Usualmente una región de transferencia de carga controlada ocurre a potenciales cercanos a  $E_{\text{corr}}$  [109]. Los metales llamados pasivos muestran una transición activo pasiva seguida por una región pasiva y la región de evolución de oxígeno en los potenciales más altos.

Es posible determinar de estas curvas información cuantitativa que se relaciona con la cinética de las reacciones de corrosión y la velocidad de corrosión. La relación entre el potencial aplicado  $E_{\text{aplicado}}$  y la densidad de corriente medida  $i$  en la región de Tafel es:

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{corr}} + \beta a \log \frac{i}{i_{\text{corr}}}$$

Ecuación 2-7

para la curva de polarización anódica y

$$E_{aplicado} = E_{corr} - \beta_c \log \frac{i}{i_{corr}}$$

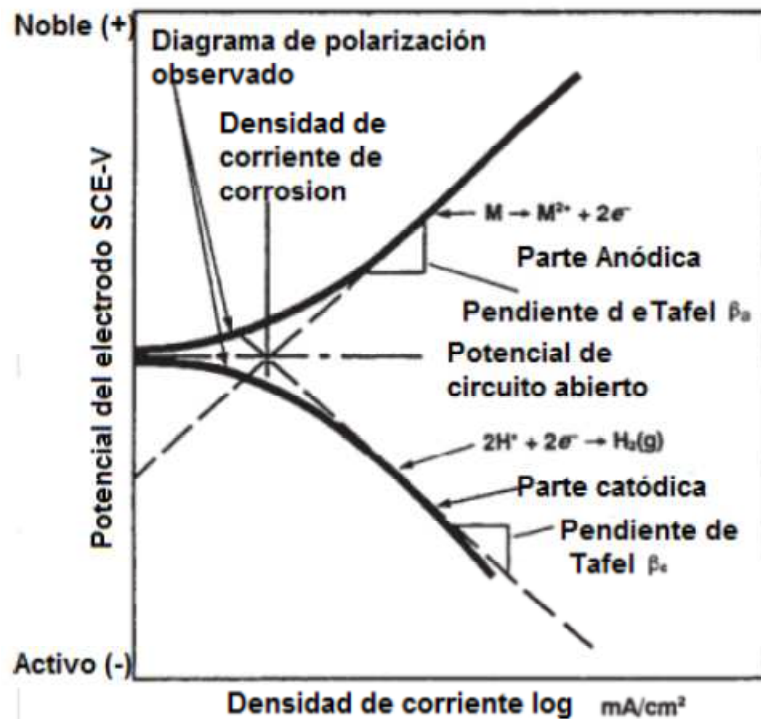
Ecuación 2-8

para la curva de polarización catódica.

En la Ecuación 2-7 y Ecuación 2-8, la pendiente de Tafel anódica,  $\beta_a$ , y la pendiente de Tafel catódica,  $\beta_c$ , son números positivos.

Las graficas  $E_{aplicado}$  versus  $\log i$  son llamadas graficas de Tafel. La densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$  puede ser determinada de acuerdo con la Ecuación 2-7 y Ecuación 2-8 por extrapolación de las líneas de Tafel a  $E_{aplicado}=E_{corr}$  donde  $i=i_{corr}$  (Figura 2-22). Este método de obtención de la densidad de corriente de corrosión es llamado el método de la extrapolación de Tafel.

Figura 2-22. Grafica de Tafel teórica, ilustrando el método de Extrapolación de Tafel [109].



### 2.15.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

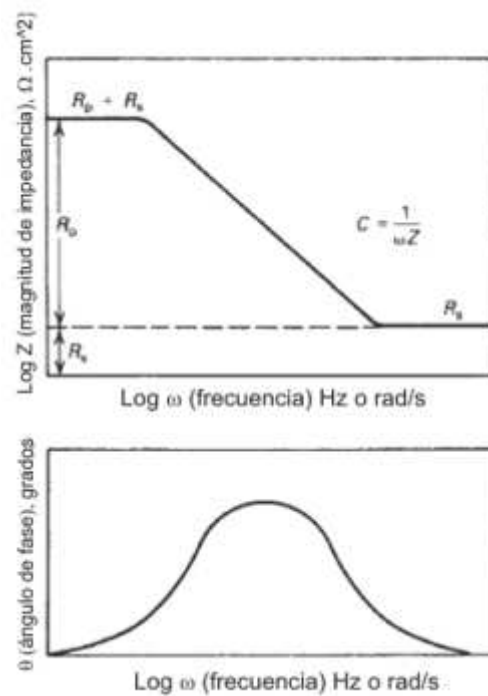
La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica en donde los datos son recolectados como función de la frecuencia de una señal de corriente alterna aplicada. Usualmente un amplio rango de frecuencia debe ser investigado para obtener un espectro completo de impedancia. Dentro de sus ventajas esta que las señales aplicadas son muy pequeñas haciéndola una prueba no destructiva.

El espectro de impedancia puede mostrarse usando coordenadas lineales en graficas de plano complejo en las cuales el valor negativo de la impedancia imaginaria ( $-Z''$ ) es graficado versus la parte real ( $Z'$ ), este gráfico se denomina Grafico de Nyquist. Otra forma de representar los datos EIS es la grafica de Bode donde  $\log |Z|$  y el ángulo de fase ( $\Phi$ ) varían con el logaritmo de la frecuencia de la señal aplicada, con  $|Z|$  siendo el modulo de la impedancia.

En la Figura 2-23 se pueden apreciar los diagramas de Bode, de la grafica de impedancia en función de la frecuencia es posible obtener directamente valores como la resistencia de la solución y de poro, en este grafico, las mesetas horizontales se asocian con elementos resistivos, las pendientes positivas con elementos inductivos y las negativas con elementos capacitivos.

Por otro lado, la grafica de ángulo de fase en función de la frecuencia da información acerca de la formación de capacitores y tiempos de relajación, además cuando el valor del ángulo de fase tiende a  $90^\circ$  el elemento analizado tiene un comportamiento completamente capacitivo y una mínima penetración del electrolito [110].

Figura 2-23. Graficas de Impedancia (arriba) y ángulo de fase (abajo) en función de la frecuencia [111].

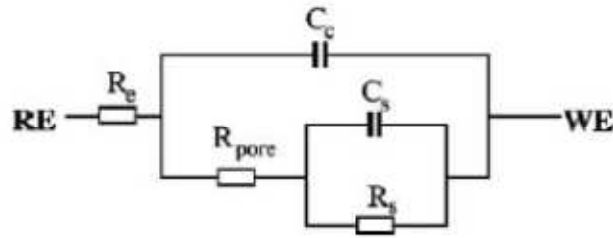


Para análisis los datos obtenidos en un ensayo EIS usualmente se hace uso de un circuito eléctrico equivalente que es una combinación de elementos pasivos como resistencias, capacitancias e inductores que dan la misma respuesta de la celda de corrosión.

Al realizar un ajuste en los datos a un circuito se obtiene valores de diferentes parámetros eléctricos con los que se puede obtener información de velocidad y mecanismo de corrosión [112].

El circuito mostrado en Figura 2-24 es generalmente propuesto para describir la corrosión localizada de aceros con recubrimientos PVD en donde el sustrato de acero está expuesto al electrolito a través de los defectos permeables del recubrimiento [110].

Figura 2-24. Circuito Eléctrico equivalente propuesto para aceros con recubrimiento PVD.



En la Figura 2-24 los elementos conectados en paralelo ( $R_s$ ;  $C_s$ ) son la resistencia y capacitancia del sustrato de acero respectivamente. En serie con estos  $R_{pore}$  es la resistencia eléctrica del poro a la corriente iónica a través de los poros y  $C_c$  representa la capacitancia del recubrimiento.

Una vez se obtienen los valores de los parámetros eléctricos del circuito, es posible determinar la resistencia a la polarización del material ensayado  $R_p$ , con la Ecuación 2-9, y con ella, el porcentaje de porosidad  $P$  del material ensayado.

$$R_p = R_s + R_{pore}$$

Ecuación 2-9

$$P = \left( \frac{R_{p,s}}{R_p} \right) \times 10^{\frac{-|\Delta E_{corr}|}{\beta_a}}$$

Ecuación 2-10

En la Ecuación 2-10,  $R_{p,s}$  es la resistencia a la polarización del sustrato sin recubrimiento,  $\Delta E_{corr}$  es la diferencia entre los potenciales de corrosión del recubrimiento y del sustrato y  $\beta_a$  la pendiente anódica obtenida del ensayo de polarización potenciodinámica [113].

## 2.16 Técnicas de Caracterización

### 2.16.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X es un ensayo no destructivo que se rige por la ley de Bragg quien en 1913 observó que las sustancias cristalinas dan lugar a patrones de rayos reflejados muy característicos y con picos cuya intensidad depende fuertemente de la longitud de onda y de la orientación del cristal con los RX [62].

Empíricamente determino que para poder obtener picos de difracción, los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano de átomos y los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente.

Si  $\theta$  es el ángulo de incidencia, la diferencia en el camino óptico es  $2d\sin\theta$ , donde  $d$  es la distancia de separación de dos planos sucesivos (Ver Figura 2-25). Para que haya interferencia constructiva entre los rayos reflejados, la diferencia en el camino debe ser un número entero  $n$  de veces la longitud de onda incidente, esta es la Ley de Bragg y la Ecuación 2-11 la representa:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 2-11

Conociendo la longitud de onda incidente  $\lambda$  y el ángulo de reflexión  $\theta$ , se puede determinar la distancia interplanar  $d$  y con ella calcular los parámetros de red del material. Cuando la estructura cristalina es cúbica el cálculo se hace a partir de la Ecuación 2-12 y si es hexagonal con la Ecuación 2-13 [114]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

Ecuación 2-12



$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ecuación 2-13

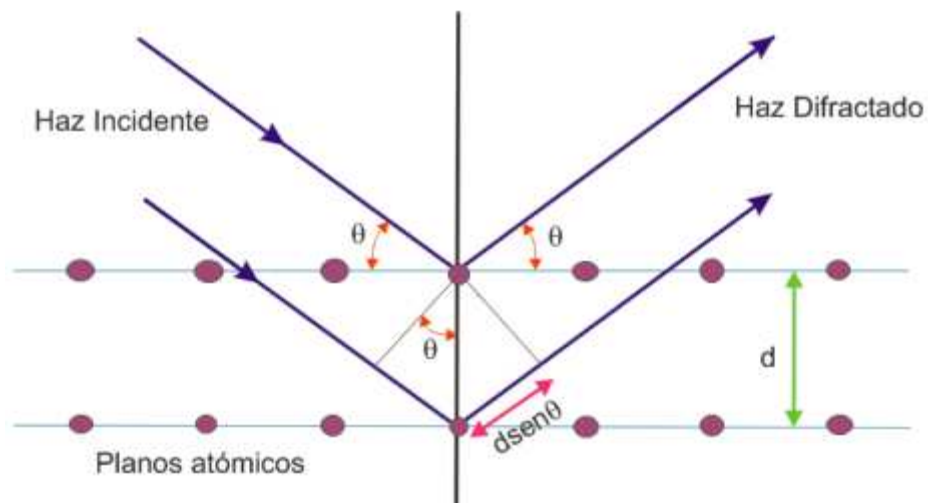
A partir del ancho de los picos de difracción es posible determinar el tamaño de grano con la formula Scherrer [115] Ecuación 2-14:

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9 \lambda}{L \cos \theta}$$

Ecuación 2-14

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de RX,  $\theta$  es el valor del ángulo en el que se observa el pico y  $L$  es el valor del ancho de difracción de una señal a la altura media (radianes).

Figura 2-25: Esquema de la Reflexión de Bragg.



Además del tamaño de grano, con los picos de difracción de rayos X también es posible calcular la textura del material, que indica la orientación preferencial y se halla con la Ecuación 2-15 [116].

$$T_c = \frac{I_{m,hkl} / I_{p,hkl}^0}{\frac{1}{n} \sum I_{p,hkl} / I_{p,hkl}^0}$$

Ecuación 2-15

Donde  $T_c$  es el coeficiente de textura,  $I_m$  es la medida de la intensidad relativa del plano de reflexión  $hkl$ ,  $I^0$  es la intensidad relativa para el mismo plano de una referencia estándar y  $n$  es el número de picos reflejados desde el recubrimiento.

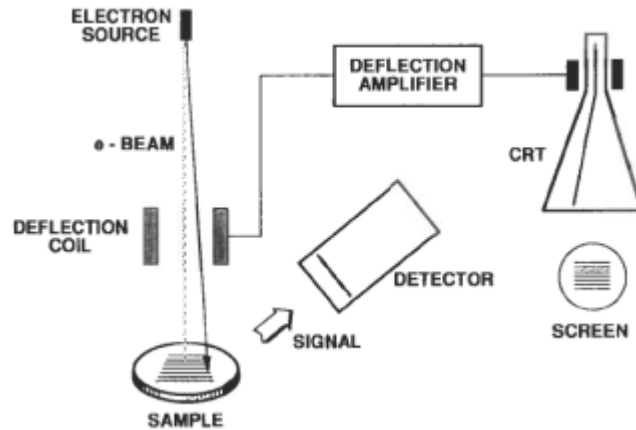
### 2.16.2 Perfilometría

Un perfilómetro desliza una punta de diamante sobre una superficie con una presión muy leve para obtener información acerca de la topografía superficial. El movimiento de la punta acciona una LVDT (transductor diferencial variable lineal) muy sensible que convierte el movimiento en señal eléctrica [117].

Un ejemplo de una LVDT se muestra en la Figura 2-26. Mientras el lápiz se mueve verticalmente, el núcleo de ferrita se desplaza desde la posición de equilibrio a la que las bobinas están conectadas y se acciona una alta frecuencia. La señal de voltaje fuera de equilibrio que es desmodulada y amplificada es proporcional al desplazamiento vertical del lápiz. Algunos transductores son tan sensible como para tener niveles de ruido de 0,1 nm, lo cual significa que estructuras superficiales de un átomo pueden ser detectadas [87].



Figura 2-27: Descripción esquemática de la operación del SEM [118].



#### 2.16.4 Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Esta técnica usualmente se encuentra integrada a un microscopio electrónico de barrido (SEM), micro analizador de sonda de electrones (EPMA) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM) donde aprovecha la energía de los rayos X emitidos debido a la interacción del haz de electrones con la muestra. Se utiliza para identificar la composición elemental de una muestra ya que un átomo emite rayos X con cantidades únicas de energía, por lo que midiendo las cantidades de energía en los rayos X, la identidad del átomo puede ser establecida [119].

#### 2.16.5 Microscopia de barrido láser confocal

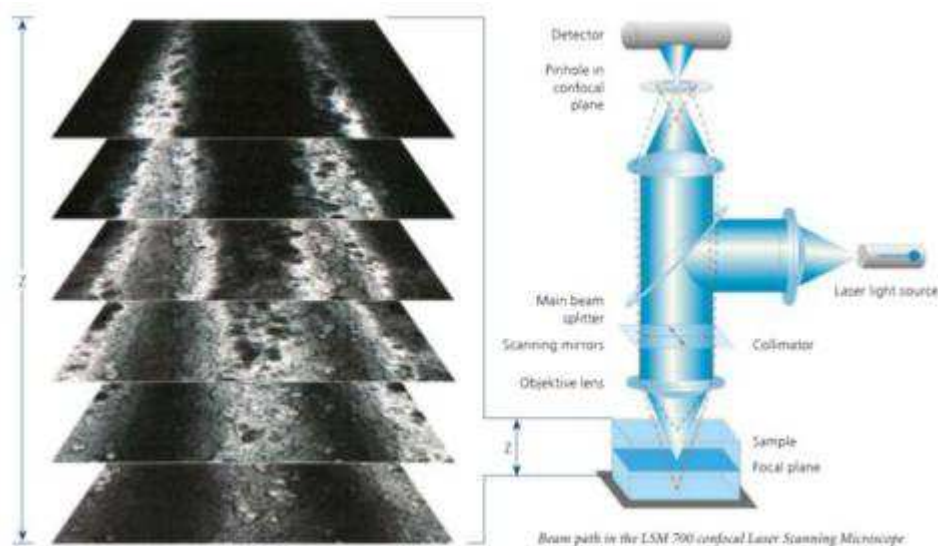
El CLSM por sus siglas en inglés *confocal scanning laser microscope*, es un sistema de microscopia óptica que utiliza la luz de un láser en una trayectoria de rayos confocal para capturar secciones de una muestra de material y combinarlos en una pila de imágenes tridimensionales.

La luz del láser se acopla en el microscopio y toca la muestra en el punto focal de la lente objetivo. La luz reflejada o emitida por la superficie de la muestra pasa a través de la lente del objetivo y después se recoge por una lente de tubo. De esta manera, el haz de láser converge en un segundo punto focal, que se conjuga ópticamente a la primera. Un pinhole en este plano

confocal garantiza que sólo la luz originaria en el plano focal se forma en el detector. La luz de las regiones por encima o por debajo de este plano está completamente bloqueada, mejorando el contraste y la resolución lateral y axial.

El rayo láser se desvía en las direcciones X y Y a través de la muestra y genera una sección óptica de la misma. Si la posición del objeto cambia perpendicularmente al eje óptico, se produce una segunda sección óptica de la muestra. Variaciones sucesivas de la posición Z resulta en una pila de imágenes en tres dimensiones como se observa en la Figura 2-28. Este registro de información es utilizado por el software para calcular la altura de los perfiles y topografías de superficie 3D de la muestra [120].

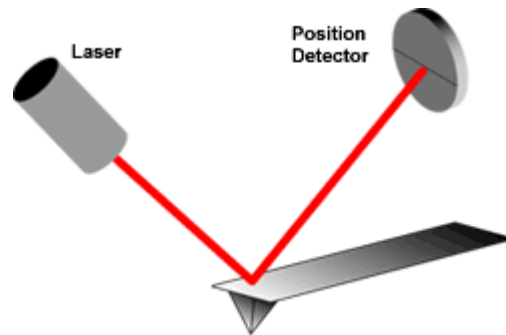
Figura 2-28: Trayectoria del haz en el microscopio de barrido láser confocal LSM 700 [120].



### 2.16.6 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica fue creado por Binnig, Quate, y Gerber en 1985. Originalmente era un fragmento de diamante unido a una tira de papel de oro, las fuerza interatómicas de van der Waals proveían el mecanismo de acción entre el diamante y la superficie. La detección del movimiento vertical del cantiléver la realizaba una segunda punta STM [121].

Figura 2-29. Funcionamiento de un Microscopio de Fuerza atómica [121].



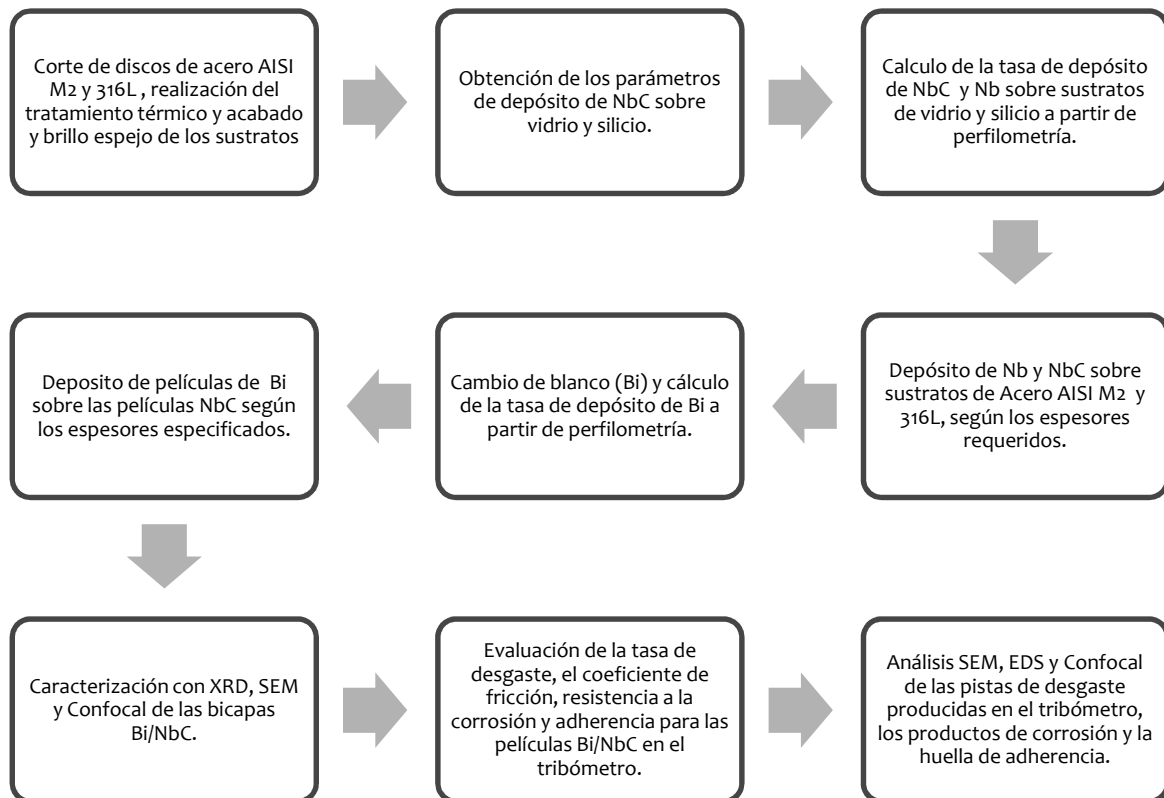
Actualmente, la mayoría de los microscopios de fuerza atómica usan un sistema de deflexión de rayo láser, donde un láser es reflejado desde la palanca reflectiva AFM hasta un detector de posición como se muestra en la Figura 2-29. En la medida que la punta hace un barrido por la superficie, el cantiléver se defleca debido a la topografía de la superficie y es así como el software del computador genera una imagen tridimensional de esta.

Este microscopio puede trabajar en tres modos, el modo de contacto, que es el más simple y la punta se ubica a unos Armstrong de la superficie, el modo de no contacto, donde la distancia de la punta es de entre 10 y 100 Å y el modo de contacto intermitente.

### 3. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los detalles del proceso experimental, la obtención de los recubrimientos, los ensayos de desgaste y corrosión realizados y las técnicas de caracterización que se usaron para entender el comportamiento presentado por las diferentes configuraciones de las bicapas Bi/NbC. En la Figura 3-1 se muestra un diagrama de flujo el cual describe en general el proceso que se llevo a cabo.

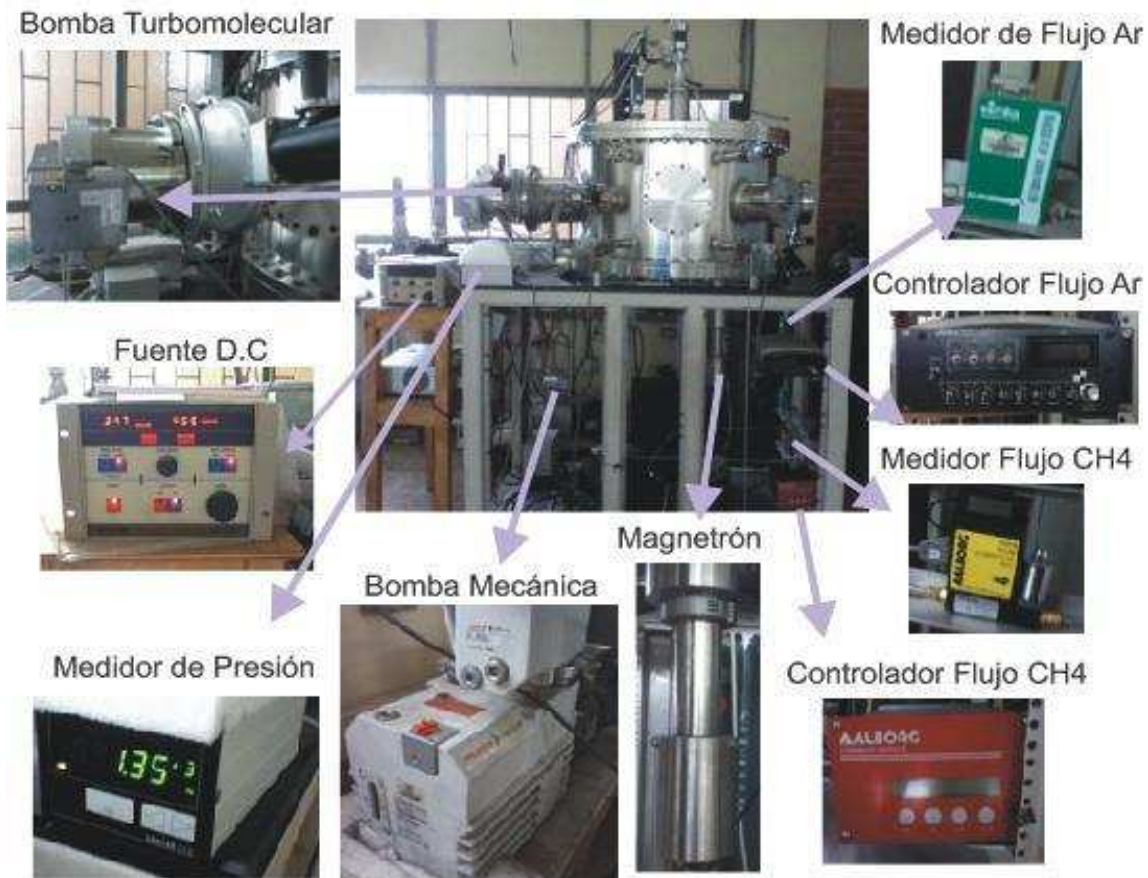
Figura 3-1: Desarrollo Experimental



### 3.1 Sistema Sputtering con Magnetron Desbalanceado

El equipo de sputtering usado para depositar tanto las películas NbC como Bi sobre sustratos de acero AISI M2 y 316L fue un equipo con magnetron desbalanceado marca Gencoa S.A, constituido por una cámara de vacío de un metro de diámetro y 80 cm de altura en acero inoxidable, una fuente de potencia D.C, un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica de paletas rotativas con velocidad de bombeo de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  y una bomba turbo molecular con velocidad de bombeo de  $1800 \text{ m}^3/\text{h}$ . Para medir el flujo de argón se cuenta con un medidor y un controlador de cuatro canales marca MKS y para el flujo de metano se cuenta con un controlador de cuatro canales y un medidor marca Aalborg como se puede observar en la Figura 3-2.

Figura 3-2: Sistema sputtering con magnetron desbalanceado.





## **3.2 Sustratos**

### **3.2.1 Sustrato de Vidrio**

Los sustratos de vidrio se usaron para encontrar los parámetros de depósito de NbC, para su limpieza, fue necesario lavarlos con Jabón Rey, secarlos y sumergirlos en solución sulfocrómica durante dos días. Posteriormente, se deben poner cuatro veces en agua desionizada durante 10 minutos y finalmente, se deben limpiar con acetona e isopropanol con un copito antes de ser usados.

### **3.2.2 Sustrato de Silicio**

Se usaron sustratos de Silicio con una pureza de 99.99% y orientación (100). Para la limpieza de los sustratos se sumergieron en acetona y se mantuvieron durante cinco minutos en ultrasonido, posteriormente se secaron con aire y se sumergieron en isopropanol y mantuvieron de nuevo durante cinco minutos en ultrasonido.

Estos sustratos se emplearon para obtener las tasas de depósito tanto del NbC como del Bi sobre las películas de NbC.

### **3.2.3 Sustrato de Acero AISI M2**

El material fue suministrado por la empresa Bohler Andina, donde este acero se especifica como el S600. Las dimensiones de los sustratos son 31,8 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Una vez cortados, se les realizó tratamiento térmico de endurecimiento según las especificaciones del fabricante [122] para que tuvieran una dureza final de 64 HRC.

Posteriormente se pulieron con lijas de carburo de silicio desde el grano 220, pasando por 240, 320, 360, 400, 600 hasta 1200 para finalmente darles brillo espejo con paño y solución de alúmina como abrasivo.

Para la limpieza se sumergieron en acetona y se mantuvieron durante dos minutos en ultrasonido, posteriormente se secaron con aire y se sumergieron en isopropanol y mantuvieron de nuevo durante dos minutos en ultrasonido.

Los recubrimientos Bi/NbC depositados sobre acero AISI M2 se usaron para realizar el ensayo de desgaste en el sistema Pin on disc, scratch test, caracterización XRD, análisis superficial con Confocal, AFM y SEM.

También fueron usados para hacer el análisis de crecimiento de la película con SEM en sección transversal.


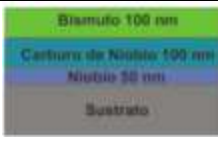

### 3.2.4 Sustratos de Acero 316L

Se emplearon muestras de acero inoxidable de un diámetro de 12.7 mm que fueron pulidos antes de realizar el depósito con lijas de tamaño de grano 240, 320, 400, 600 y 1200, después fueron llevadas a brillo espejo utilizando un paño billar con solución de alúmina. Los sustratos AISI 316L fueron utilizados para estudiar el comportamiento de corrosión de los recubrimientos de NbC, Bi y la bicapa Bi/NbC.

## 3.3 Deposito de los Recubrimientos

Los sustratos de acero AISI M2 y 316L se recubrieron con películas de carburo de niobio y bismuto de 200 nm cada una y bicapas de carburo de niobio y bismuto cada una con 100 nm. Entre el sustrato y es recubrimiento de carburo de niobio se deposito una capa de niobio de 50 nm para mejorar la adherencia del sistema [123–125]. Las configuraciones se muestran en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Configuraciones utilizadas para depositar las bicapas Bi/NbC.

<p><b>Muestra NbC</b> Intercapa Nb 50 nm Carburo de Niobio 200 nm</p>	
<p><b>Muestra Bi/NbC</b> Intercapa Nb 50 nm Carburo de Niobio 100 nm Bismuto 100 nm</p>	
<p><b>Muestra Bi</b> Bismuto 200 nm</p>	

Para obtener los parámetros ideales de NbC se realizaron diferentes pruebas sobre sustratos de vidrio y silicio, variando el flujo de argón y metano hasta obtener una fase cristalina NbC. Los parámetros de depósito seleccionados se resumen en la Tabla 3-2.

**Tabla 3-2: Parámetros de depósito seleccionados para películas NbC.**

Parámetro	Valor
Corriente	300 mA
Flujo de Argón	22 sccm
Flujo de Metano	0,008 sccm
Presión Base	$4.0 \times 10^{-3}$ Pa
Presión de Trabajo	$8.6 \times 10^{-1}$ Pa

La razón por la cual fue necesario trabajar con tan bajo flujo de metano es que cuando se trabaja con gases de bajo peso molecular como el metano, hay menor probabilidad de que estas moléculas sean evacuadas y la velocidad de bombeo se reduce [126], así, el contenido de metano en la cámara es alto y la presión de trabajo del orden de  $2.0 \times 10^{-1}$  Pa. En estas condiciones, el blanco se envenena rápidamente y no alcanza a haber reacción por lo que no se forma el compuesto sobre el sustrato y se forman una gran cantidad de arcos. Para aumentar la probabilidad de que estas moléculas sean evacuadas, se debe hacer uso de una bomba con mayor velocidad de bombeo [127]. Para compensar este inconveniente, fue necesario trabajar con un flujo muy bajo de metano y un elevado flujo de argón ya que a mayor cantidad de iones de argón, es más rápida la disociación de las moléculas de  $\text{CH}_4$  [128].

En la Tabla 3-3 se resumen los parámetros de depósito del Bismuto que fueron encontrados previamente en investigaciones realizadas en el mismo equipo [129], [130].

**Tabla 3-3: Parámetros de depósito del Bismuto.**

Parámetro	Valor
Potencia	40 W
Flujo de Argón	9 sccm
Presión Base	$8.5 \times 10^{-4}$ Pa
Presión de Trabajo	$5.0 \times 10^{-1}$ Pa

## 3.4 Caracterización

### 3.4.1 Difracción de Rayos X

Para determinar las fases presentes en cada recubrimiento se realizó difracción de rayos X con un equipo X-PertPro Panalytical en modo Bragg-Brentano. Las mediciones se realizaron con línea monocromática  $K\alpha$  del cobre, longitud de onda  $1,54 \text{ \AA}$ , intensidad de corriente de 40 mA y diferencia de potencial 45 kV. El rango de barrido fue  $5^\circ$  a  $100^\circ$  con tamaño de paso  $0,02^\circ$  en modo continuo.

### 3.4.2 Perfilometría

Para encontrar los tiempos que debe demorar la descarga según cada configuración y cada material se utilizaron sustratos de vidrio y silicio, en ellos se hizo una marca con Sharpie antes de realizar el recubrimiento y una vez hecho, se limpió con acetona, ello para generar un escalón y poder medir el espesor de películas depositadas durante diferentes tiempos.

El espesor se midió con un perfilómetro Veeco DEKTAK 150 con repetitividad de 10 nm. Las mediciones se realizaron con un desplazamiento de 20 micras y 1 mg de fuerza en el modo de crestas.

### 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La sección transversal de los recubrimientos se analizó con un microscopio electrónico de barrido SEM FEI QUANTA 200 de la Universidad Nacional de Colombia. Las micrografías se realizaron en modo electrones secundarios y retro dispersados, en alto vacío y con voltaje de 30 kV.

Se obtuvieron imágenes de electrones retrodispersados e imágenes de mapas de puntos EDS (mapping) de la superficie de las películas y de las pistas de desgaste con un microscopio JEOL, modelo JSM 6490-LV en alto vacío y con voltaje de 10 kV.

### 3.4.4 Microscopia Laser Confocal

Se realizaron análisis de las pistas de desgaste obtenidas después del ensayo pin on disc para estudiar el ancho de estas. La marca del microscopio es Zeiss LSM 700 con poder de resolución máximo de 250 nm y longitud de onda 405 nm proporcionando imágenes con un aumento máximo de 1000X.

### 3.4.5 Microscopio de Fuerza Atómica

Las imágenes de topografía superficial y la rugosidad de las películas Bi, NbC y Bi/NbC se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica Asyum Research MFP3D-Bio en un área de  $4\mu\text{m}^2$  y resolución de 0.5 nm en modo intermitente.

### 3.4.6 Ensayo de Desgaste

Para la realización de este ensayo se realizó el procedimiento recomendado por la Norma ASTM G99 [106] y el equipo utilizado fue un tribómetro CETR-UMT-2-110, el ensayo se realizó con una bola de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , una carga de 400 g, una velocidad de 689 rev/seg, variando las distancias recorridas entre 120 m, 630 m y 3630 m en un radio de 1.95 mm.

### 3.4.7 Prueba de Rayado

Para evaluar la adherencia de las películas de NbC, Bi y Bi/NbC depositados sobre acero AISI M2 se realizaron pruebas de rayado con el equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. La carga fue progresivamente aplicada hasta un valor máximo de 90N en una longitud de rayado de 9 mm con un indentador Rockwell C 200  $\mu\text{m}$  de radio, velocidad de rayado de 10 mm/min y tasa de carga de 100N/min.

### 3.4.8 Pruebas Electroquímicas

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron con un potencióstato GAMRY referencia 600 en solución a temperatura ambiente de NaCl al 0.35%, potencial inicial -0,3 V Vs

Eoc y potencial final 0,4 V Vs Eoc, con velocidad de barrido de 0.5 mV/s y área de la muestra expuesta a la solución 0.159044 cm<sup>2</sup>. Para espectroscopía de impedancia electroquímica, se utilizó la misma solución con frecuencia inicial de 100 (mHz), frecuencia final de 0.01 (Hz) y voltaje AC de 10 (mV). Las mediciones se realizaron después de 45 min de inmersión de la muestra en la solución, permitiendo que el potencial se estabilizara.

## **3.5 Diseño de Experimentos**

### **3.5.1 Variables Independientes**

Las variables independientes son las configuraciones de las películas como se mostro en la sección 3.3.

### **3.5.2 Variables Dependientes**

Dentro de las variables dependientes se encuentran la microestructura, el volumen perdido en mm<sup>3</sup> y el coeficiente de fricción.

### **3.5.3 Constantes**

Espesor total de bicapa (200 nm): Para realizar el control, es necesario primero medir el espesor en función del tiempo de depósito.

### **3.5.4 Unidades experimentales**

Las unidades experimentales son sustratos de acero M2 de dimensiones 31,8 mm de diámetro y 4 mm de espesor pulidos hasta obtener un acabado espejo.

### 3.5.5 Tratamientos

Se quiere identificar la variación en el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste de las películas de carburo de niobio, bismuto y la bicapa de Bi/NbC depositada por la técnica UBM (Sputtering con Magnetron desbalanceado) y de esta manera conocer cuál es la que proporciona mejor resistencia al desgaste respecto al sustrato.

Para este experimento se tienen dos factores de variación, que son tiempo de depósito, el cual se modificará durante el proceso de generar el recubrimiento y los sustratos sobre los cuales se depositará el recubrimiento.

### 3.5.6 Número de replicas de cada tratamiento

Para determinar el número de replicas de cada tratamiento se debe realizar una prueba piloto sobre los sustratos de acero AISI M2 (Prueba de resistencia al desgaste bajo norma ASTM G99). Una vez obtenidos los resultados de la prueba piloto, se debe determinar la desviación estándar y con este valor realizar un diseño de experimentos (Ecuación 3-1) de tipo factorial con un factor y 3 niveles que serían las tres configuraciones expuestas en la sección 3.3.

$$\Phi^2 = \frac{nD^2}{2a\sigma^2}$$

Ecuación 3-1

Donde D es el valor máximo que se espere varié el experimento; a= 3 ya que es el número de niveles o tratamientos, y el valor de  $\sigma^2$  es el que se obtiene de la prueba piloto,  $\alpha=0,01$  y en las curvas de operación característica [131] se encuentra el número de repeticiones.

Debido a que al momento de realizar los recubrimientos sobre los sustratos de acero aún no era posible realizar la prueba piloto y el número de repeticiones de cada tratamiento era necesario para saber cuántos sustratos de acero debían recubrirse por cada configuración o tratamiento, fue necesario determinar el número de repeticiones por otro método.

Al investigar acerca de este ensayo, se encontró que se realizó una comparación internacional Round-Robin según norma ASTM E691 [132] en la comparabilidad, repetitividad y reproducibilidad de los ensayos de fricción y desgaste realizado en el marco del Proyecto de Versailles en Materiales Avanzados y Normas (VAMAS por sus siglas en inglés Versailles Project on Advanced Materials and Standards) [87]. Desarrollaron estudios Round-Robin con especímenes de alúmina y acero AISI 52100 en configuración pin on disc, con 32 instituciones participantes de siete países, bajo la guía de un comité internacional en métodos de desgaste.

Las condiciones con las que se realizó el análisis se especificaron con la base de un análisis profundo de las características más relevantes del ensayo:

Bola estacionaria de 10 mm de diámetro y disco rotatorio de 40 mm de diámetro exterior y 32 mm de diámetro de pista. El aire del laboratorio con humedad relativa (RH) de  $50 \pm 10\%$  y temperatura de  $23 \pm 1$  °C ( $73 \pm 2$  °F). No se usó lubricante y el movimiento fue continuo con carga normal de 10 N, velocidad de deslizamiento de 0.1 m/s, distancia de deslizamiento de 1 km y el número de repeticiones fue de 3 a 5.

En la Tabla 3-4 se muestran los valores promedio y desviaciones estándar para las diferentes parejas de materiales.

**Tabla 3-4: Resultados de los ensayos de desgaste deslizante Round-Robin de VAMAS [87].**

	Kit 1 Acero-Acero	Kit 2 Cerámico- Acero	Kit 3 Acero- Cerámico	Kit 4 Cerámico-Cerámico
Coefficiente de Fricción <sup>(a)</sup>	0.60± 0.11	0.76 ± 0.14	0.60 ± 0.12	0.41 ± 0.08
Numero de datos	109	75	64	76
Numero de Laboratorios	26	26	23	26
Tasa de desgaste del sistema, $\mu\text{m}\cdot\text{km}^{-1}$ <sup>(b)</sup>	70 ± 20	Muy Pequeña	81 ± 29	Muy Pequeña
Numero de datos	47	...	29	...
Numero de Laboratorios	11	...	11	...
Diámetro de huella en la bola, mm	2.11 ± 0.27	<sup>(c)</sup>	2.08 ± 0.35	0.3 ± 0.05
Numero de datos	102	...	60	56
Numero de Laboratorios	23	...	21	19
Ancho de la pista de desgaste, mm	<sup>(d)</sup>	0.64± 0.13	<sup>(d)</sup>	No medido
Numero de datos	...	54	...	...
Numero de Laboratorios	...	19	...	...

(a) A 1000 m de distancia de deslizamiento.  
 (b) Determinada de la curva de desgaste (estado estable entre 300 y 1000 m de distancia de deslizamiento).  
 (c) Transferencia de material del disco a la bola  
 (d) Transferencia de material de la bola al disco.



---

Los resultados de la comparación Round-Robin de VAMAS muestran que la reproducibilidad de las mediciones de fricción y desgaste es comparable con las de otras cantidades de ingeniería, siempre y cuando el ensayo se desarrolle bajo condiciones bien controladas.

Al analizar esta información y revisar la norma ASTM E691, para determinar el número de resultados de ensayos por material, establece que un número suficiente de resultados de la prueba debe especificarse para obtener una buena estimación de la medida de repetitividad. Hay casos en los que la desviación estándar será una función del nivel de propiedades que se miden, cuando esto sucede se debe determinar por separado para cada nivel. En general, el número mínimo de resultados de las pruebas de laboratorio será de tres para un análisis químico y tres o cuatro para un ensayo físico u óptico [132].

Con base en esta información y debido a que en el ensayo interlaboratorios se usaron entre tres y cinco repeticiones, para efectos de esta tesis se van a hacer tres repeticiones por cada configuración mostrada en la sección 3.3 del ensayo de pin on disc.

Para los ensayos de corrosión se realizaron tres replicas de cada configuración tomando como base el diseño de experimentos realizado por Ortiz y colaboradores [40].



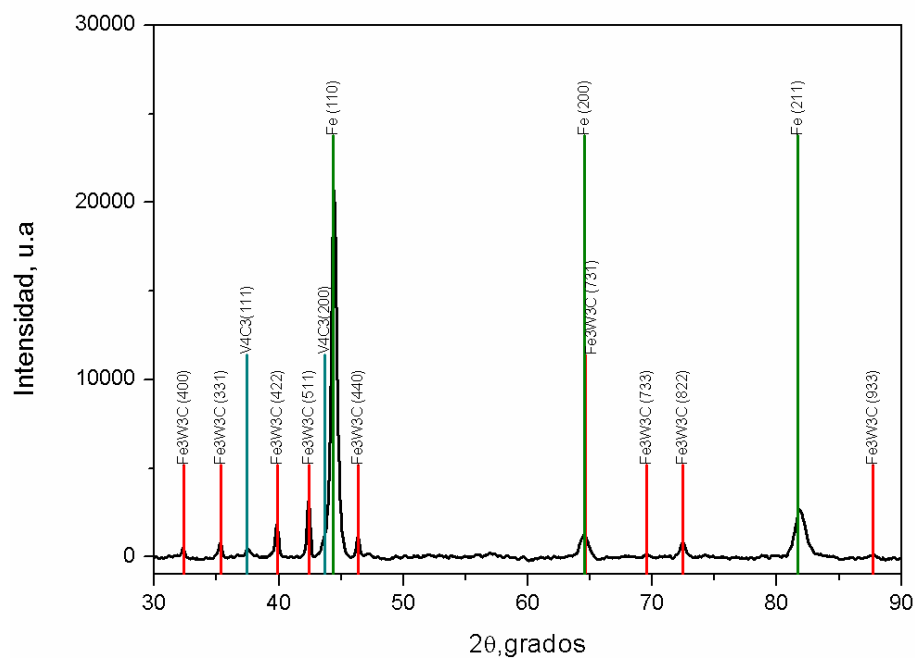
## 4. Resultados y Discusión

En este capítulo se expondrán y analizarán los resultados encontrados durante el desarrollo de este trabajo experimental.

### 4.1 Caracterización de Sustratos

Para la caracterización de los sustratos se realizó un análisis de difracción de rayos X al acero AISI M2 donde se fueron encontrados sus picos característicos (Ver Figura 4-1). Se pueden observar picos de Martensita (Fe- $\alpha$ ), Carburo  $M_6C$  de hierro tungsteno  $Fe_3W_3C$  y Carburo MC de vanadio  $V_4C_3$  que coinciden las cartas 01-087-0721, 01-089-7205 y 00-001-1159 respectivamente.

Figura 4-1: Patrón DRX de Acero AISI M2.



La difracción de rayos X obtenida en la Figura 4.1 , muestra como los picos de los planos Fe(110) y  $V_4C_3(200)$  se confunden en uno solo, situación semejante ocurre con los picos Fe(200) y  $Fe_3W_3C(731)$ . Para poder diferenciarlos fue necesario realizar una deconvolución con ayuda del software ORIGIN, la figura 4.2 muestra los resultados obtenidos para los picos de los planos Fe(110) y  $V_4C_3(200)$  , en tanto que la figura 4.3 muestra el mismo tratamiento para los picos Fe(200) y  $Fe_3W_3C(731)$ .

Figura 4-2. Deconvolución de los picos  $V_4C_3(200)$  y Fe(110) en el patrón DRX del acero AISI M2.

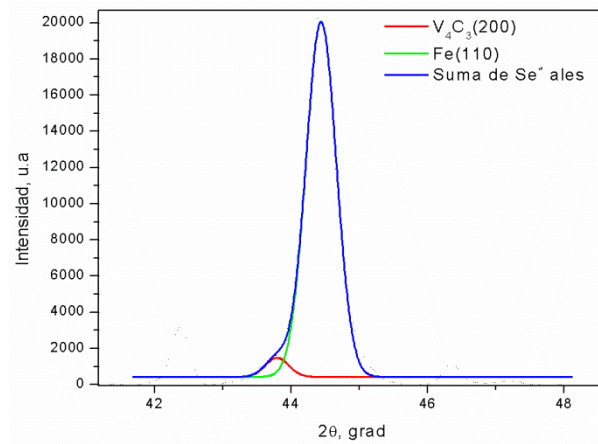
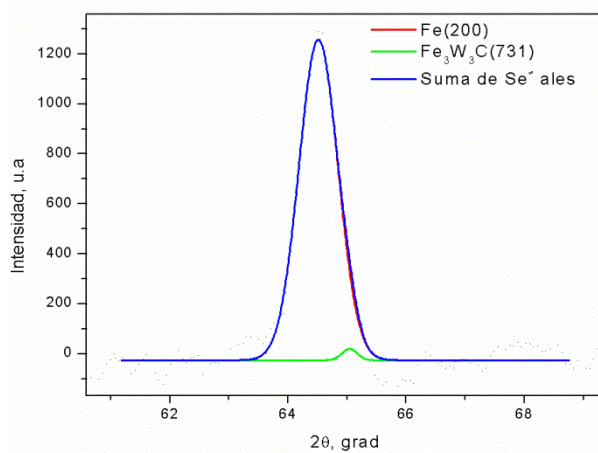


Figura 4-3. Deconvolución de los picos Fe(200) y  $Fe_3W_3C(731)$  en el patrón DRX del acero AISI M2.



Además, se le realizó una prueba de chispa para corroborar su composición química. En la Tabla 4-1 se muestran los resultados:

Tabla 4-1: Análisis de Composición Química del Acero AISI M2.

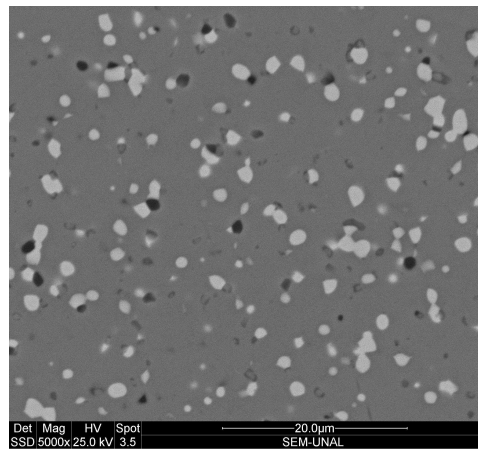
Chispa 1	Fe 82.221	Al 0.008	C 0.815	Mn 0.298	P 0.017
	S 0.001	Si 0.521	Cu 0.113	Ni 0.232	Cr 3.622
	Mo 4.458	V 1.820	W 5.276	Co 0.590	Sn 0.008
Chispa 2	Fe 82.126	Al 0.008	C 0.820	Mn 0.304	P 0.020
	S 0.002	Si 0.529	Cu 0.114	Ni 0.237	Cr 3.631
	Mo 4.469	V 1.809	W 5.313	Co 0.609	Sn 0.009
Chispa 3	Fe 82.189	Al 0.008	C 0.816	Mn 0.309	P 0.022
	S 0.003	Si 0.549	Cu 0.114	Ni 0.240	Cr 3.608
	Mo 4.399	V 1.801	W 5.314	Co 0.621	Sn 0.009
Promedio	Fe 82.179	Al 0.008	C 0.817	Mn 0.304	P 0.022
	S 0.002	Si 0.533	Cu 0.113	Ni 0.236	Cr 3.620
	Mo 4.442	V 1.810	W 5.301	Co 0.607	Sn 0.009

Finalmente se analizó su microestructura atacando la superficie a brillo espejo con Nital y observándola con microscopio óptico. Fue posible observar la estructura en forma de agujas característica de la martensita, además también es notoria la presencia de gran cantidad de carburos sin disolver como se puede apreciar en la Figura 4-4. La superficie del acero también se analizó sin ataque con un microscopio electrónico de barrido, en la micrografía de la Figura 4-5 se pueden observar también los carburos sin disolver. Estos resultados del acero AISI M2 también fueron reportados por otros investigadores [133–135].

Figura 4-4: Micrografía de Acero AISI M2 2000X.

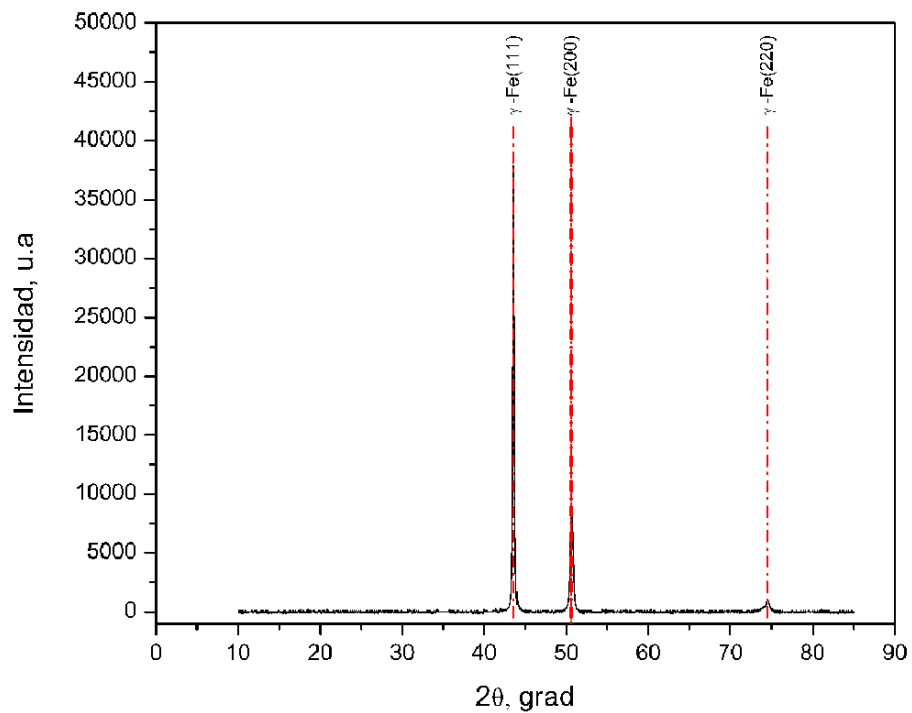


Figura 4-5: Micrografía SEM de Acero AISI M2 sin ataque a 5000x.



En la Figura 4-6 se aprecia el patrón de difracción de rayos X del acero AISI 316L, donde se identifican tres picos en: 43.56, 50.58 y 74.16, que corresponden a los planos (111), (200) y (220) de austenita ( $\gamma$ -Fe), que coinciden con la carta 00-033-0397.

Figura 4-6. Patrón DRX del Acero AISI 316L



## 4.2 Caracterización de las Películas Crecidas

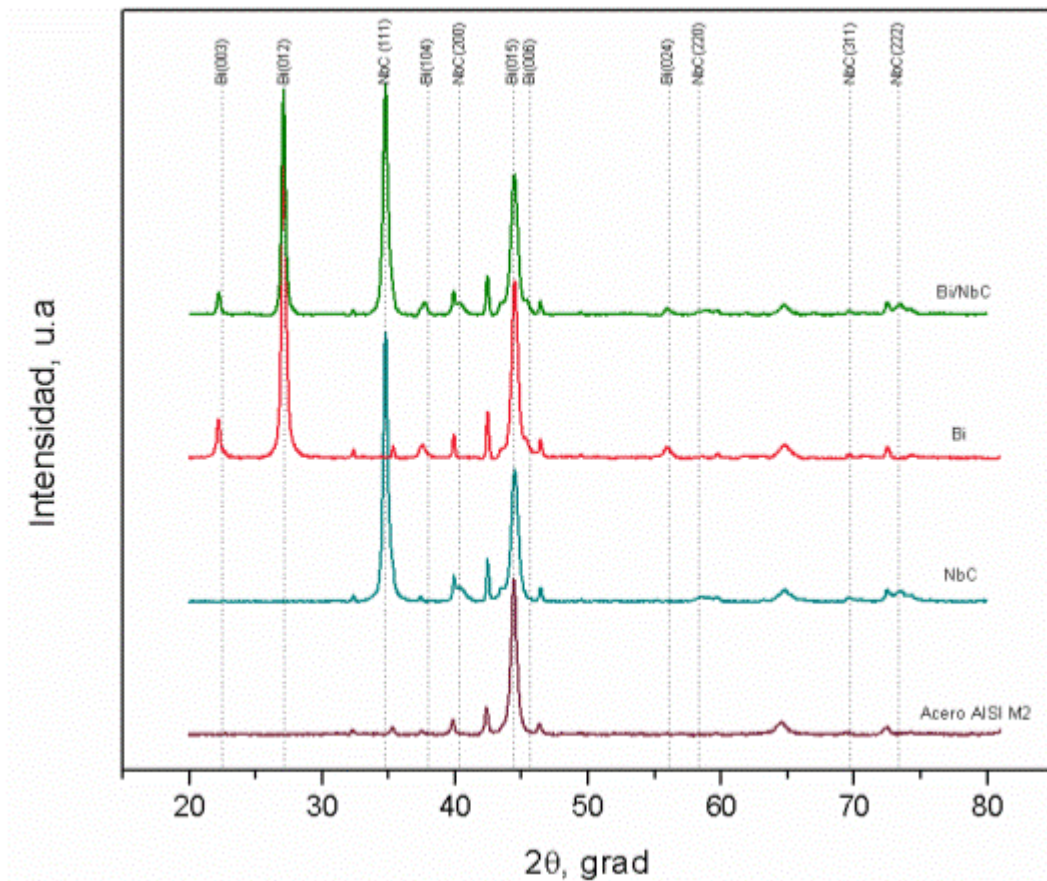
### 4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 4-7 muestra los patrones de las películas crecidas sobre el sustrato de acero AISI M2. Para el recubrimiento de NbC, los principales picos de difracción aparecen aproximadamente en  $34,83^\circ$  y  $40,42^\circ$  los cuales corresponden a la orientación preferencial (111) y (200), aunque también se evidencian de otras orientaciones (220) en  $58,4^\circ$ , (311) en  $70,28^\circ$  y (222) en  $73,49^\circ$ . Estos valores coinciden con la carta 00-038-1364 y corresponde a las señales características de la estructura FCC del carburo de niobio.

En las películas de bismuto se identificó la fase Romboédrica donde se encontraron las siguientes orientaciones: (003) en  $22,49^\circ$ , (012) en  $27,16^\circ$ , (104) en  $37,93^\circ$ , (015) en  $39,61^\circ$ , (006) en  $44,6^\circ$  y (024) en  $56,1^\circ$ . Estos valores coinciden con la carta 00-044-1246, y corresponden a las señales de difracción característicos de bismuto.

Debido a la gran cantidad de picos del sustrato AISI M2 que se pueden confundir con los picos de las películas crecidas, fue necesario hacer deconvoluciones en cada caso con ayuda del software ORIGIN, estos resultados se presentan en el Anexo A, junto con los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las películas crecidas sobre los sustratos AISI 316L.

Figura 4-7. Patrones de difracción de rayos X de bicapa Bi/NbC (arriba), Bi, NbC (medio) y Sustrato Acero AISI M2 (abajo). Los picos que no aparecen indexados hacen parte del sustrato.



#### 4.2.1.1 Cálculo del Tamaño de Grano

Una aproximación del tamaño de grano calculado a partir de la fórmula de Scherrer, Ecuación 2-14, para la película de NbC (suponiendo que el material está libre de microtensiones) fue de 26.96 nm el cual coincide con valores de tamaño de grano reportados por otros autores [16], [45]. El parámetro de red calculado a partir de la Ley de Bragg (Ecuación 2-11) es 4.4634 Å y la distancia interplanar  $d_{111}$  2.5769 Å y  $d_{200}$  2.2323 Å. En la Tabla 4-2 se muestran los datos con los que fue calculado así como los datos teóricos. Al comparar estos valores con los datos del patrón de la carta de referencia (4.4698 Å,  $d_{111}$  2.5806 Å y  $d_{200}$  2.2349 Å) se evidencia que son de menor valor lo cual indica que la película



presenta esfuerzos de tensión como ya fue reportado [51] para recubrimientos NbC depositados por sputtering.

Tabla 4-2. Cálculo del parámetro de red para la película NbC.

Película	$2\theta$ (grad)	$\theta$ (rad)	$\lambda$ (m)	$d_{hkl,calc}$ (Å)	$d_{hkl,teo}$ (Å)	$a_{calc}$ (Å)	$a_{teo}$ (Å)
NbC(111)	34,7713	0,3034370	1,54E-10	2,5769	2,5806	4,4634	4,4698
NbC(200)	40,3545	0,3521597	1,54E-10	2,2323	2,2349	4,4647	4,4698

El tamaño de grano calculado para la película de bismuto fue 22.40 nm que es mucho menor que los valores reportados para este material tanto por sputtering [55] como por otras técnicas [27], [28]. Los parámetros de red calculados son  $a=4.5297$  Å y  $c=11,9853$  Å y la distancia interplanar  $d_{012}$  3,2822 Å y  $d_{003}$  3,9951 Å. En la Tabla 4-3 se muestran los datos con los que fue calculado. Al comparar estos valores con los datos del patrón de la carta de referencia ( $a=4.5460$  Å,  $c=11,86$  Å,  $d_{012}$  3,2822 Å y  $d_{003}$  3,95 Å) se evidencia que  $a_{teorico}$  es mayor que  $a_{calculado}$  mientras que  $c_{teorico}$  es menor que  $c_{calculado}$ , y por esta misma razón, la distancia entre planos (012) es menor que la distancia teórica y la distancia entre planos (003) es mayor que la teórica. Esta situación está relacionada con la presencia de esfuerzos de residuales en la película.

Tabla 4-3. Cálculo del parámetro de red para la película Bi.

Película	$2\theta$ (grad)	$\theta$ (rad)	$\lambda$ (m)	$d_{hkl,calc}$ (Å)	$d_{hkl,teo}$ (Å)	$a_{calc}$ (Å)	$a_{teo}$ (Å)	$c_{calc}$ (Å)	$c_{teo}$ (Å)
Bi(012)	27,1363	0,236808	1,54E-10	3,2822	3,28	4,5297	4,5460	11,9853	11,8600
Bi(003)	22,22517	0,1939512	1,54E-10	3,9951	3,95	4,5297	4,5460	11,9853	11,8600

En la Tabla 4-4 se muestran los datos usados para calcular el tamaño de grano de las películas de carburo de niobio y bismuto. El valor de  $\beta$  se determinó con ayuda del software ORIGIN.

Tabla 4-4. Cálculo del tamaño de Grano.

Película	$\beta$ (grados)	$\beta$ (radianes)	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (radianes)	$\lambda$ (m)	D(m)
NbC (111)	0,30858	0,00538574	34,77132	0,30343701	1,54E-10	2,69666E-08
Bi(012)	0,37772	0,00659246	27,1363	0,23680889	1,54E-10	2,16276E-08

#### 4.2.1.2 Determinación del Coeficiente de Textura

El coeficiente de textura fue calculado con la Ecuación 2-15 donde se compararon las intensidades de los picos de la carta con las intensidades de los picos obtenidos. Se obtuvo un coeficiente de textura de 2.79, que indica una fuerte orientación en la dirección [111] de la película NbC. Este resultado está de acuerdo con otras investigaciones realizadas a estas películas [45], [51].

La orientación (111) es causada por la condición de minimización de la energía total de la película. Ya que la energía de deformación aumenta con la alta energía de las partículas bombardeando, los átomos se disponen en el plano de menor energía de deformación para así reducir la energía total de la película [136]. El plano (111) es el de menor energía de deformación debido a que la deformación  $\epsilon_{111}$  y el módulo elástico  $E_{111}$  son mínimos en los planos (111) [137].

El coeficiente de textura calculado para la dirección [012] de la película de bismuto fue 0.794, con lo que se concluye que esta película no tiene orientación preferente a pesar de la gran intensidad del pico (012), este resultado coincide con los obtenidos por otros autores [27], [28], [55]. La razón es que durante el depósito de estas películas, los átomos o moléculas de bismuto llegan al sustrato en forma líquida [27]. Estas gotas líquidas llegan a la superficie del sustrato sin calentamiento y su movimiento y difusión superficial se ven limitados evitando la formación de películas continuas y favoreciendo la formación de grandes islas de Bi caracterizadas por una estructura aleatoriamente orientada con el plano (012) como fase dominante [28], [59].

### 4.2.2 Perfilometría: Tasa de Depósito y Espesor de las Películas

Para obtener la tasa de depósito de los recubrimientos se tomaron con el perfilómetro entre 5 y 7 medidas del espesor de cada muestra recubierta durante diferentes tiempos. En la Figura 4-8 se muestra la tendencia obtenida para las películas NbC y Bi. La tasa de depósito obtenida para las películas NbC fue de 29 nm/min y para las películas Bi de 350 nm/min. En la figura Figura 4-9 se muestra un escalón medido con el perfilómetro para una película NbC depositada en sustrato de silicio durante 15 minutos.

La diferencia en las tasas de depósito de las dos películas se debe a que cuando los recubrimientos se depositan en modo de sputtering reactivo, como es el caso de las películas NbC que crecieron en atmósfera reactiva de  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ , hay histéresis y envenenamiento del blanco. El compuesto formado en la superficie metálica del blanco disminuye la tasa de depósito [138]. Las películas de bismuto por el contrario crecieron a partir de un blanco metálico en atmosfera no reactiva de argón.

La alta tasa de depósito del bismuto, también se relaciona con la temperatura del blanco durante el proceso de depósito que es cercana al punto de fusión del bismuto (271°C). La tasa de sputtering es inversamente proporcional a la energía de enlace superficial (calor de sublimación), este valor disminuye con el aumento de la temperatura [139]. Cuando la temperatura es cercana a la de fusión del material, hay un aumento exponencial en la tasa de sputtering y se debe a que la tasa de evaporación se vuelve comparable con la tasa de erosión [140].

Figura 4-8. Espesor vs. Tiempo para películas a) Bismuto; b) Carburo de Niobio.

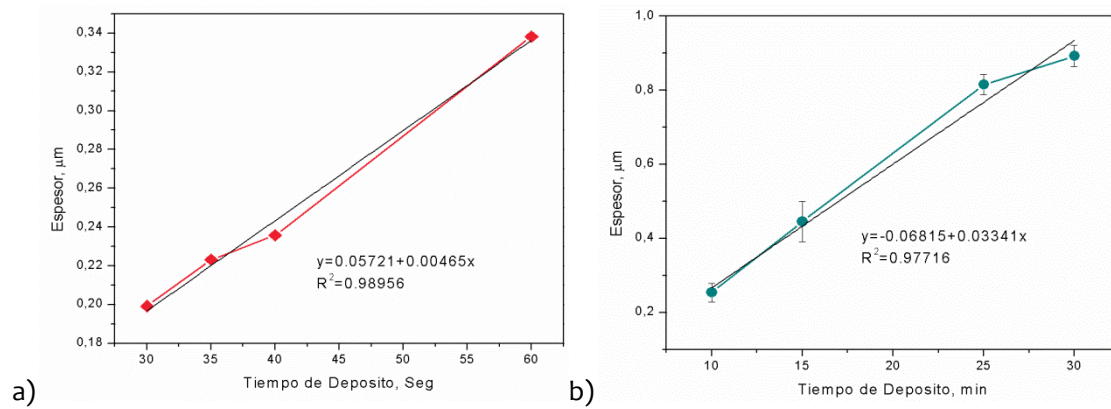
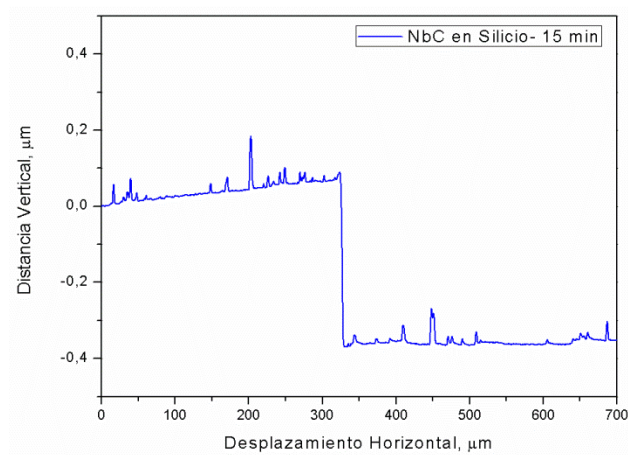


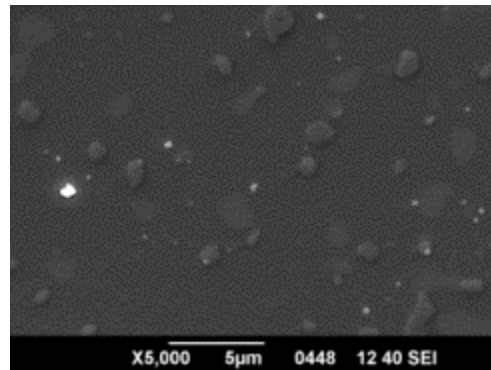
Figura 4-9. Espesor de una película de NbC depositada sobre silicio durante 15 min.



### 4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4-10 se muestra una micrografía SEM a 5000X de un recubrimiento de Carburo de Niobio. Esta película presenta una superficie lisa, con una aparente baja rugosidad y con pocos defectos. La presencia de partículas esféricas en la imagen SEM de la película son los carburos de molibdeno, tungsteno y vanadio precipitados después del tratamiento térmico realizado al sustrato como se expuso en la sección 4.1 (Figura 4-4y Figura 4-5) y que se alcanzan a observar aún con la película NbC a causa de su bajo espesor. En la Figura 4-12 también se visualizan estos carburos precipitados.

Figura 4-10. Micrografía SEM a 5000X de la Película NbC.



En las micrografías de SEM para la bicapa Bi/NbC (Figura 4-11) y la película de Bi (Figura 4-12) se pueden observar partículas esféricas blancas que corresponden a bismuto. Esta forma esférica se debe al bajo punto de fusión del bismuto por lo que se da el depósito de gotas líquidas en el proceso de sputtering [55]. En la bicapa, las gotas de bismuto están repartidas por toda la superficie y son de tamaño homogéneo mientras en la monocapa de bismuto, se observan de dos tamaños.

A pesar de que las dos películas fueron crecidas con el mismo flujo de argón, a temperatura ambiente y con potencia de 40 W DC, el tiempo de depósito de la película de bismuto crecida sobre acero fue el doble del tiempo empleado en la película crecida sobre NbC, por lo que tanto sus espesores como morfología superficial son diferentes.

En ambos casos la película presenta un crecimiento por islas, la razón es que la fuerza de enlace es más fuerte entre los átomos de bismuto comparada con la fuerza de enlace entre los átomos adsorbidos y los sustratos de NbC y de acero [27], de esa forma, la agregación de islas representa los primeros estados de crecimiento de la película, además, el depósito en forma de gotas de las películas de bismuto también favorece el crecimiento de grandes islas [59].

Debido a la existencia de gotas en fase líquida, al aumentar el tiempo de depósito y el espesor del recubrimiento se presenta una distribución de partículas bimodal que puede ser explicado por la aglomeración de gotas que propician la formación de núcleos más grandes en la superficie del sustrato y a un llenado de los vacíos entre las gotas [28]. La explicación anterior justifica la diferencia en la morfología superficial de las películas de bismuto ya que el espesor de la monocapa de bismuto es dos veces mayor que la película de bismuto en la bicapa.

Figura 4-11. Micrografía SEM a 5000X de la Bicapa Bi/NbC.

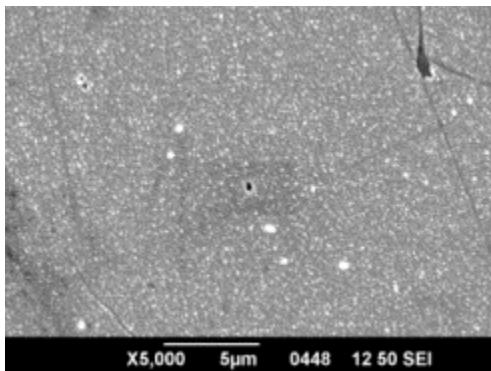
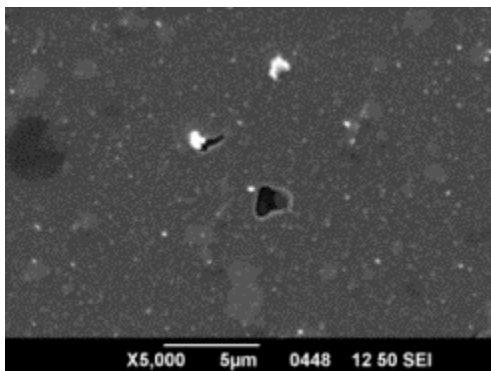


Figura 4-12 Micrografía SEM a 5000X de la Película de Bi.



### 4.2.4 Composición Química por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis de la composición química elemental mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) reveló para la película de carburo de niobio, la presencia de Nb y C en el recubrimiento, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que se deben al contacto de las películas con el medio ambiente. En la Tabla 4-5 se muestra la composición química elemental y la Figura 4-13 muestra el espectro obtenido después del análisis EDS para la película NbC.

Figura 4-13. Espectro EDS obtenido para una película NbC.

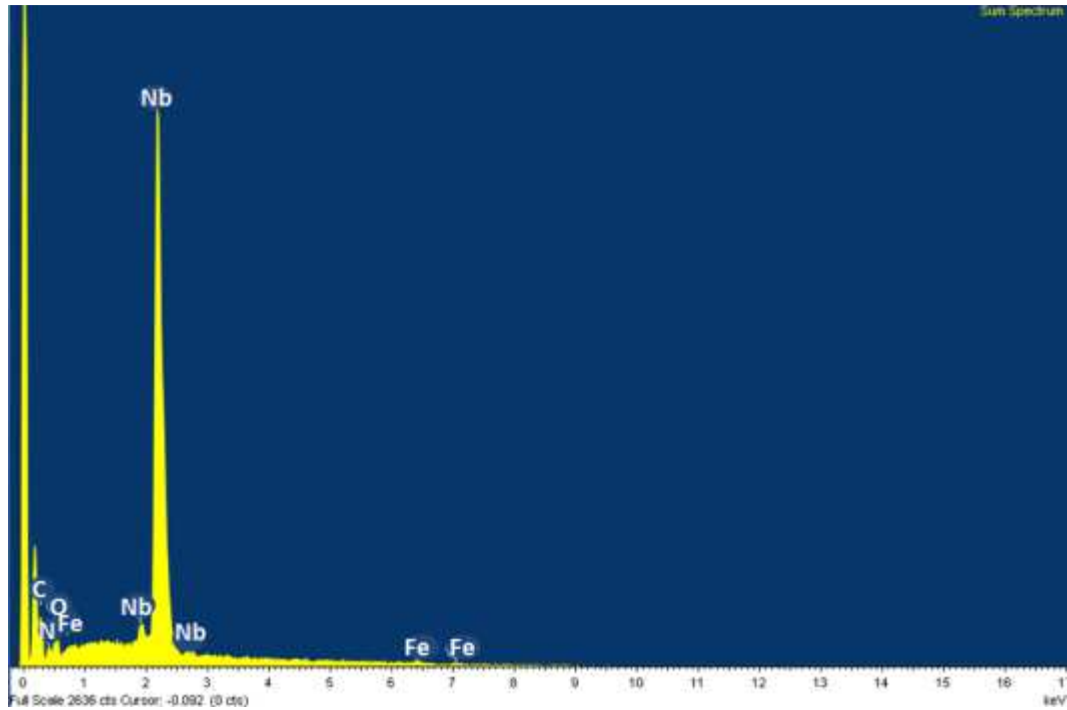


Tabla 4-5. Composición química determinada por EDS de la película NbC.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corrn.	Peso%	Peso% Sigma	Atomico%
C K	0.61	0.3938	10.65	0.87	38.62
N K	0.11	0.2051	3.63	0.89	11.28
O K	0.56	0.8541	4.44	0.42	12.09
Nb L	11.09	0.9254	81.58	1.41	38.24
Totales			100.00		

En la bicapa, el análisis EDS reveló la presencia de Nb, C y Bi en el recubrimiento, Fe que se asocia al sustrato y O que se asocia al contacto de las película de bismuto con el medio ambiente. En la Tabla 4-6 se muestra la composición química elemental y la Figura 4-14 muestra el espectro obtenido después del análisis EDS para la bicapa.

Figura 4-14. Espectro EDS obtenido para la bicapa Bi/NbC.

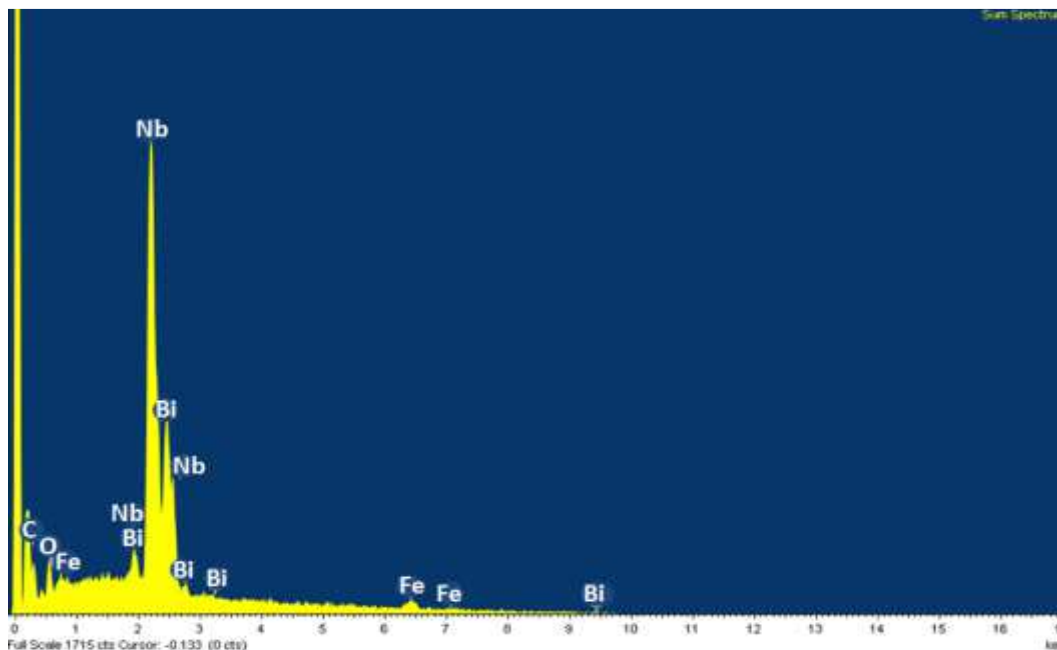


Tabla 4-6. Composición química determinada por EDS de bicapa Bi/NbC.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corrn.	Peso%	Peso% Sigma	Atomico%
C K	0.30	0.5298	4.52	0.73	26.78
O K	0.50	1.0389	3.84	0.41	17.10
Fe L	0.15	0.5845	2.08	1.22	2.66
Nb L	6.82	1.0208	53.84	1.32	41.28
Bi M	3.46	0.7810	35.72	1.25	12.18
Totales			100.00		

Finalmente, el análisis EDS realizado a la película de Bismuto, reveló la presencia de Bismuto en el recubrimiento, Fe, C, Cr y W que se asocia al sustrato y O que se debe al contacto con el



medio ambiente. Ortiz y colaboradores [40] encontraron oxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y bismuto metálico después de análisis XPS a películas de bismuto depositadas por sputtering D.C pulsado, y suponen que la presencia de oxígeno en la película es superficial ya que en DRX no se encontró oxido de bismuto. En la Tabla 4-7 se muestra la composición química elemental y la Figura 4-15 muestra el espectro obtenido después del análisis EDS para la película de bismuto.

Figura 4-15. Espectro EDS obtenido para la película de Bi.

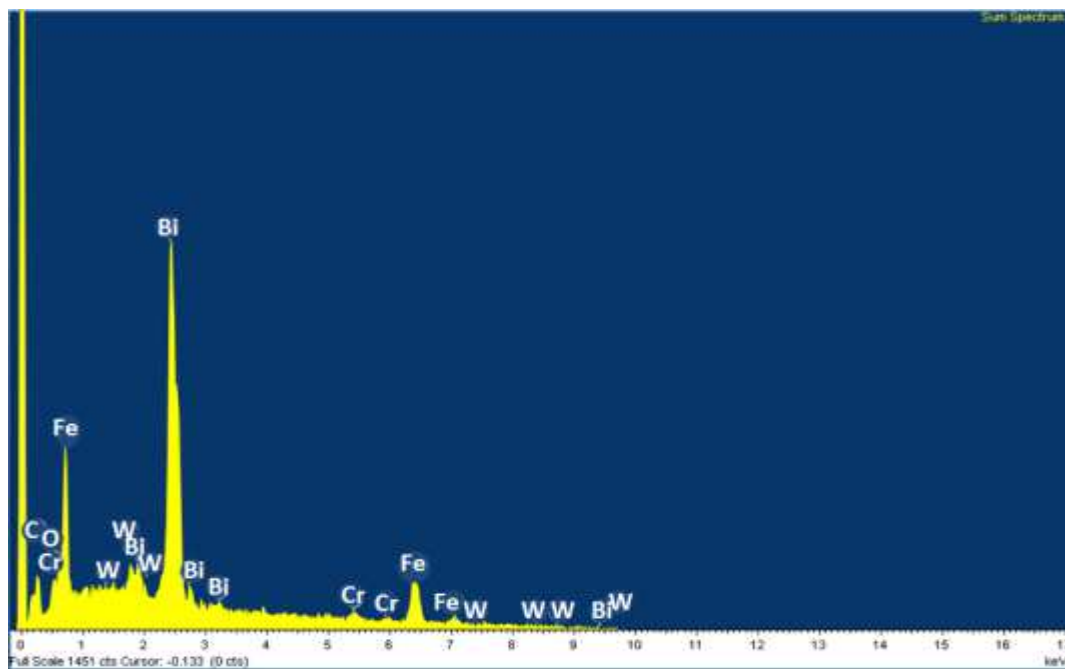


Tabla 4-7. Composición química determinada por EDS de película de Bi.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	Peso%	Peso% Sigma	Atomico%
C K	0.31	1.0058	2.33	0.36	15.90
O K	0.33	1.5722	1.58	0.31	8.12
Cr L	0.30	0.6273	3.71	3.14	5.85
Fe L	2.85	0.6947	31.31	1.64	46.01
W M	0.25	0.8011	2.34	0.54	1.04
Bi M	6.70	0.8704	58.74	2.30	23.07
Totales			100.0		
			0		

#### 4.2.5 Microscopia De Fuerza Atómica

Las observaciones cualitativas de rugosidad realizadas por SEM se confirman con las imágenes de AFM mostradas en la Figura 4-16 y en la Tabla 4-8. Se puede observar para la película NbC una superficie homogénea con granos muy pequeños y muy baja rugosidad (Tabla 4-8). La bicapa presenta gotas (Droplets) grandes de tamaño homogéneo en la totalidad de la superficie. La película de bismuto tiene gran cantidad de pequeñas partículas repartidas en la superficie, y algunas de gran tamaño.

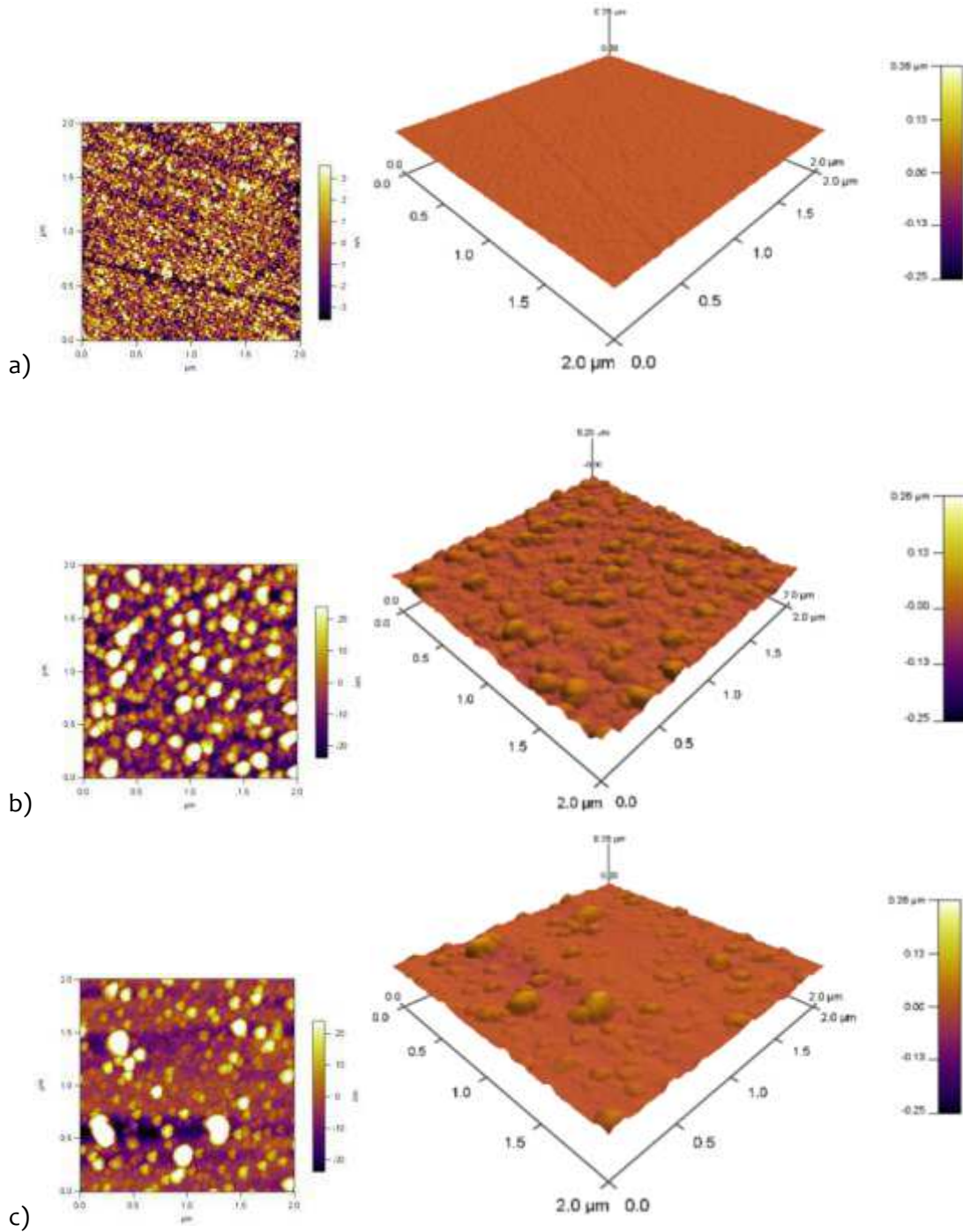
Tabla 4-8. Rugosidad Medida con AFM para las películas NbC, Bi/NbC y Bi.

Configuración	Rugosidad (RSM)
NbC	1.351 nm
Bi/NbC	12.791 nm
Bi	12.136 nm

Los valores de rugosidad reportados para películas de bismuto obtenidas por sputtering (22 nm  $R_{RSM}$  con temperatura de depósito 140°C) [55] y por evaporación térmica (44 nm  $R_{RSM}$  con temperaturas de depósito 200°C y 20,7 nm a 100°C) [28] son mayores que los encontrados en esta investigación (ver Tabla 4-8). Esto se debe a que en las otras investigaciones, se usó calentamiento durante el depósito de las películas produciendo una mayor velocidad de nucleación y crecimiento de los granos de bismuto con el subsecuente incremento de la rugosidad [28]. En la película de NbC, la rugosidad obtenida (1.35 nm  $R_{RSM}$ ) fue muy similar a los valores de rugosidad obtenidos por la misma técnica pero con condiciones de depósito diferentes, específicamente elevados valores de voltaje Bias y altas temperaturas de deposición (1.2 nm  $R_{RSM}$  con voltaje Bias de -300 V a 750°C)[16] , (1.37 nm  $R_{RSM}$  -160V a 500°C) [51]. Este valor menor de rugosidad se puede deber al alto flujo de argón con el que se crecieron las películas donde algunos iones de Ar<sup>+</sup> pudieron haber bombardeado la superficie de la película en crecimiento erosionando sus picos mas prominentes y disminuyendo su rugosidad [141]. Además el blanco de niobio tiene una temperatura de fusión más alta que el

bismuto, que permite que no generen micro gotas líquidas en el proceso de sputtering y su posterior depósito en el recubrimiento.

Figura 4-16. Imágenes AFM de películas a) NbC, b) Bi/NbC y c) Bi.



### 4.3 Prueba de Rayado

El tipo de falla durante el ensayo de rayado de la película NbC fue identificado de acuerdo con el Scratch Atlas mostrado en la norma ASTM C1624 [108] cuyos términos se basan en el trabajo realizado por Bull [142]. La carga  $L_{c1}$  representa la carga de iniciación de grietas (carga cohesiva) y la carga  $L_{c2}$  corresponde a descascarado y falla total del recubrimiento con exposición del sustrato (carga adhesiva) [143].

La Figura 4-17 corresponde al ensayo del recubrimiento NbC sobre acero. Se observa que en la medida que el indentador desarrolla el rayado, se generan grietas con forma de arcos como resultado de un campo de esfuerzos compresivos delante del indentador en movimiento, causado por el intento que hace la película de deformarse que termina en agrietamiento debido a su naturaleza frágil [144]. Esta falla se denomina pandeo del recubrimiento (coating buckling) y ocurre en  $L_{c1}$  de 10 N. Finalmente, debido al aumento de carga, se observa el pandeo del recubrimiento pero con pequeñas áreas de recubrimiento desprendidas, esta falla se denomina astillamiento por pandeo (buckling spallation) y ocurre en  $L_{c2}$  de 25 N, a partir de esta carga se evidencia exposición localizada y gradual del sustrato.

En la Figura 4-18 se observa la primera zona de la huella de rayado de la película de Bi. Se puede apreciar las primeras fisuras de recubrimiento que son paralelas al movimiento del indentador a una  $L_{c1}$  de 2 N, posteriormente en una segunda zona se observa apilamiento de material formado por flujo plástico y regiones del recubrimiento delaminado en los bordes de la huella con una carga de  $L_{c2}$  4.5 N. Estos resultados encontrados coinciden ampliamente con los publicados por Jardered y colaboradores [145] quienes explican que en materiales como los metales, la morfología común de un ensayo de rayado es una ranura con dos zonas de apilamiento formadas por el flujo plástico alrededor del indentador durante el experimento.

Figura 4-17. Huella de Rayado de una película NbC (Rayado de izquierda a derecha), a) Falla Inicial, b) Falla Total.

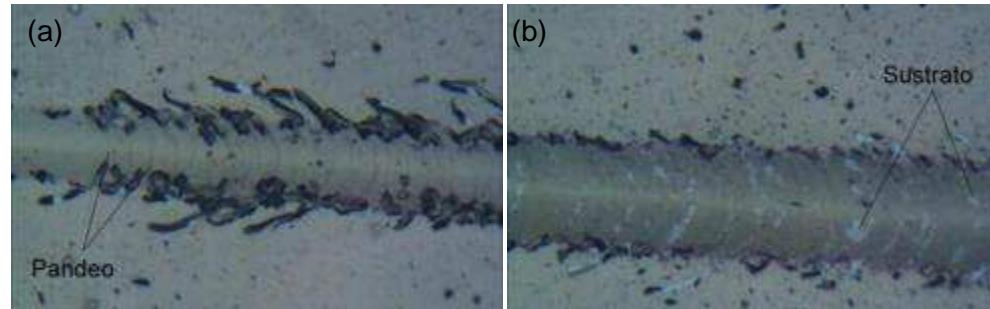
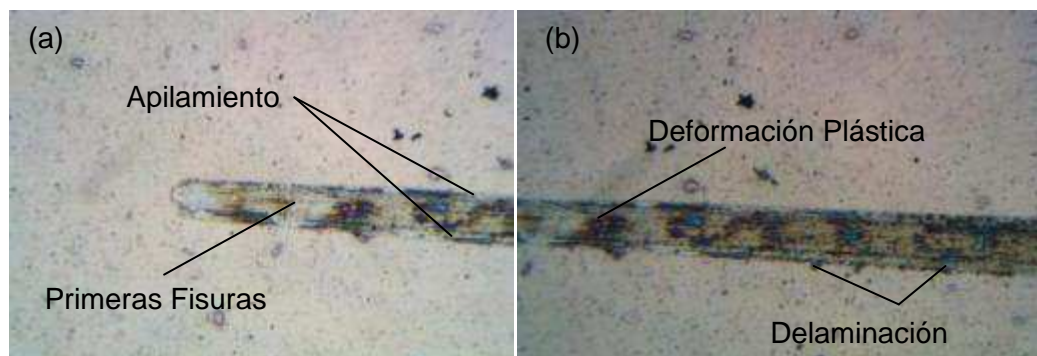


Figura 4-18. Huella de rayado de una película de Bi. (Rayado de izquierda a derecha).a) Falla Inicial, b) Falla Total.



La Figura 4-19 presenta la huella de rayado de la bicapa Bi/NbC, se visualizan varias zonas de falla en la medida que se desarrolla el ensayo de desgaste. Las primeras fisuras de la bicapa se observan en una carga  $L_c$  de 3 N, ver Figura 4-19a. En 10 N se evidencia la primera falla de la película de Bi (Figura 4-19b) hasta que alcanza valores de 14 N donde se da la falla total por descascarado bruto (Figura 4-19c). Más adelante, en 30 N se visualiza la primera falla de la película de NbC (Figura 4-19d) y allí aún se visualizan zonas muy deterioradas o desgastadas de la película de bismuto. En  $L_c$  de 45 N se visualiza la falla total de la película NbC (Figura 4-19e) donde ya no se observa película de Bi, ocurre astillamiento por pandeo y de nuevo hay exposición localizada y progresiva del sustrato.

En la Tabla 4-9 se resumen los resultados de las cargas críticas encontradas para las diferentes muestras producidas en esta investigación. Se observa que la película de NbC presenta muy buena adherencia con el acero. Éstos se comparan con recubrimientos de TiN depositados sobre aleación CoCr por la técnica de sputtering a temperatura ambiente y sin Bias en los que las cargas críticas fueron Lc1 de 13 N y Lc2 de 23 N [146] y con recubrimientos TiC depositados en sustratos de acero rápido con dureza entre 66-69 HRC por la técnica sputtering y presentaron falla adhesiva en Lc2 de 16 N [147], al incluir una intercapa metálica en recubrimientos TiC depositados en sustratos de acero M50 se incremento la adherencia consiguiendo cargas criticas Lc2 de 25 N (intercapa Mo) y 50 N (Intercapa Ti) [148].

La película de bismuto presenta baja adherencia con el NbC y muy baja con el acero, estos resultados están de acuerdo con los reportados en la investigación de Ortiz y colaboradores [40]. En esta investigación depositaron películas de bismuto sobre sustratos de acero inoxidable 316L con la técnica magnetrón sputtering DC pulsado en tres diferentes frecuencias de pulso. Después de la prueba de rayado, se identificaron dos zonas de falla para las películas depositadas a 0 kHz, 40 kHz y 80 kHz, la primera zona se presentan fisuras paralelas al movimiento del indentador con cargas criticas de 2 N, 3 N y 1 N respectivamente. La segunda zona exhibe astillamiento en los bordes de la huella en 5.6 N, 6.2 N y 4.5 N respectivamente.

En este estudio, la falla de la bicapa se da por partes, primero falla la película de bismuto aunque a cargas un poco mayores que sobre el sustrato lo cual implica que la película de bismuto en la bicapa presenta una mejor adherencia a la película de NbC que al sustrato de acero. La película NbC también falla en cargas mayores que sobre el sustrato, esto solo significa un retraso en la falla de la película NbC debido a que primero se destruyó completamente la película de bismuto y luego inició la falla en la película NbC.

Figura 4-19. Huella de Rayado bicapa Bi/NbC. a) Primeras fisuras película Bi. b) Falla Inicial Película Bi. c) Falla Total Película Bi. d) Falla Inicial Película NbC. e) Falla Total película NbC. (Rayado de izquierda a derecha)

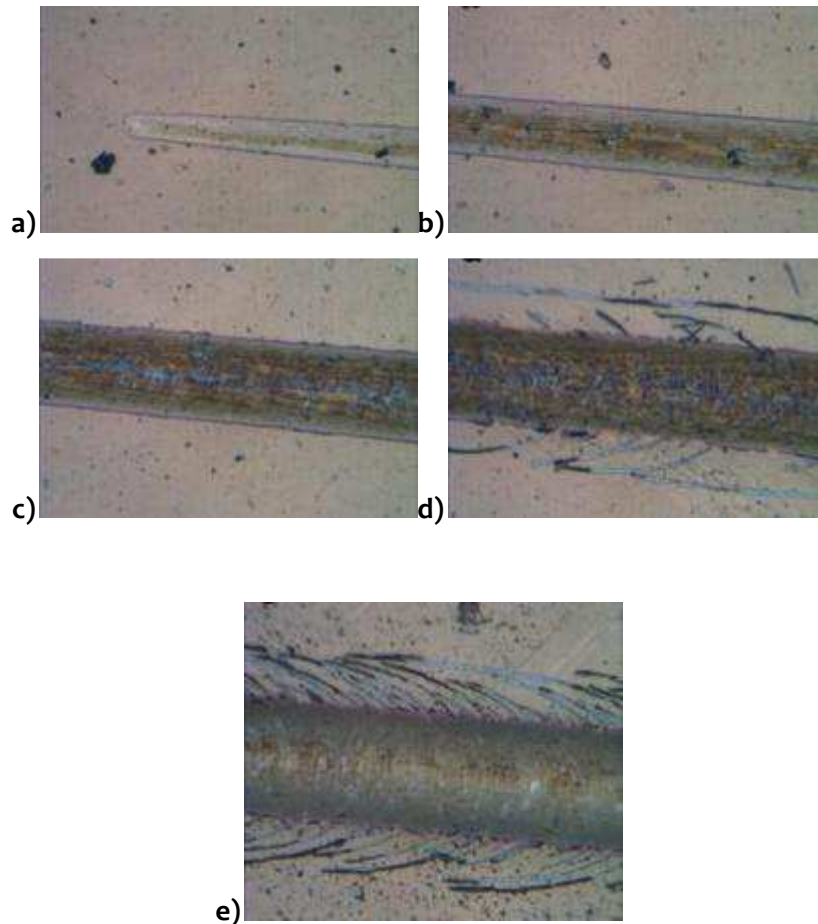


Tabla 4-9. Cargas críticas encontradas en las diferentes configuraciones.  $L_{C1}$  representa la primera falla evidente en la huella de rayado mientras  $L_{C2}$  representa la falla total del recubrimiento con exposición del sustrato.

Configuración	$L_{C1}(N)$	$L_{C2}(N)$
NbC	10	25
Bi	2	4,5
Bi/NbC	Bismuto	3
	NbC	30

Hay investigaciones que sugieren que la adherencia en la interface entre dos materiales es mejor si sus redes coinciden en tamaño y estructura [149]. La adherencia de la película NbC al sustrato se puede explicar por la adición de una capa de niobio de 50 nm entre el sustrato. Esto permite reducir el esfuerzo cortante en la interface sustrato/NbC [123–125], además, su

parámetro de red  $a=3,3004 \text{ \AA}$  presenta un valor intermedio entre el del sustrato AISI M2 ( $a=2,886 \text{ \AA}$ ) y la película NbC ( $a=4,4698 \text{ \AA}$ ) y los tres tienen estructura cristalina cubica, lo que mejora el ajuste atómico.

Al analizar las películas depositadas, se encuentra que los parámetros de red del bismuto (romboédrico)  $a= 4,54 \text{ \AA}$  se ajustan mejor con los de la película NbC que con los del Acero AISI M2, lo cual podría explicar la mayor adherencia de la película de bismuto a la película NbC que al acero. En general, la baja adherencia del bismuto se puede explicar por la diferencia de estructura cristalina con los dos y porque como se observó en el análisis superficial, el crecimiento de la película de bismuto es por islas lo cual quiere decir que los enlaces formados entre los átomos que llegan al sustrato son más fuertes entre ellos que con el sustrato y así se forma una interface abrupta que conduce a una baja adherencia [28].

Cuando un indentador duro penetra un material suave este se deforma plásticamente y esta acción crea resistencia al movimiento. Cuando la resistencia al movimiento del indentador es pequeña, significa que el área de contacto y/o la resistencia al cortante que ejerce la película es baja [88]. La película de bismuto inicia rápidamente su falla cohesiva con deformación plástica representada con un valor bajo de carga critica  $Lc1$ . Esto puede significar una baja resistencia de la película al movimiento del indentador que se debe al fácil deslizamiento entre los planos de la película. Este comportamiento es característico en películas de lubricación solida como el  $\text{MoS}_2$  cuando los planos de mayor deslizamiento se ubican paralelos al sustrato [25]. Sin embargo, como se observó en los diagramas de rayos X, las películas de bismuto tienen algunos planos basales (003) paralelos al sustrato pero en menor cantidad que los (012) que no son los de mayor deslizamiento [29].

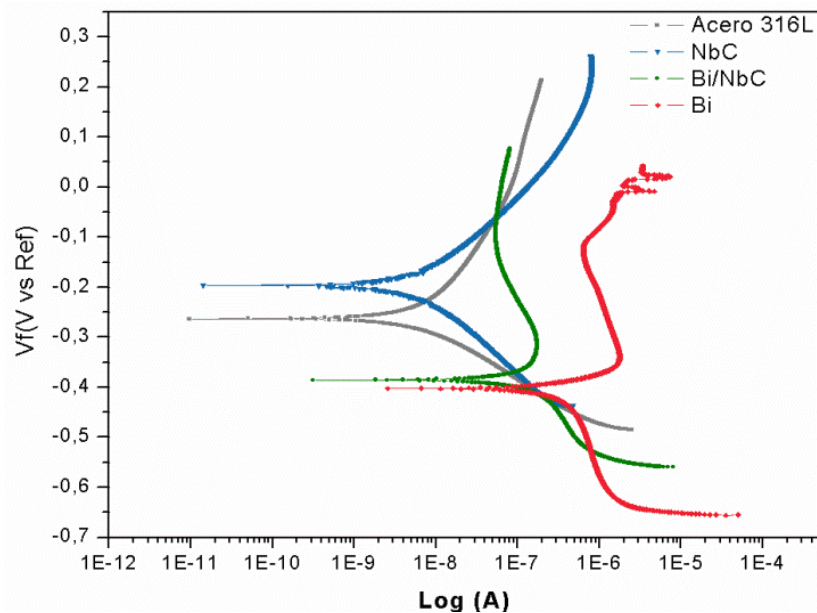


## 4.4 Pruebas Electroquímicas

### 4.4.1 Polarización Potenciodinámica

En la Figura 4-20 se presentan los ensayos de polarización potenciodinámica del acero 316L como de las películas de carburo de niobio, bismuto y la bicapa Bi/NbC. En general se puede apreciar que la película de NbC presenta levemente una mayor resistencia a la corrosión que el sustrato de acero inoxidable. Por otro lado, tanto la película de bismuto como la bicapa Bi/NbC presentan la mayor tendencia a la corrosión con corrientes de corrosión muy cercanas entre sí, pero muy altas comparados con el sustrato y la película NbC, además de tener potenciales de corrosión mucho más negativos. En la Tabla 4-10 se muestran los valores de corriente y potencial de corrosión, ajustados con el software Gamry Echem Analyst, para el sustrato y las películas depositadas en este.

Figura 4-20. Curvas de Polarización Potenciodinámica de Acero 316L y recubrimiento NbC, Bi/NbC y Bi depositados sobre el mismo acero.



Estos resultados se pueden explicar porque las películas de NbC tienen una estructura más homogénea, con granos de menor tamaño y mejor adherencia. Por otro lado, las películas de

bismuto presentaron mayor rugosidad, porosidad y menos adherencia debido al bajo punto de fusión del bismuto que favorece el depósito de gotas (droplets) en el proceso de depósito, esto genera zonas del sustrato expuestas al electrolito, permitiendo un proceso acelerado de corrosión galvánica.

Aunque la densidad de corriente es mayor para la película de bismuto que para la bicapa (Tabla 4-10), en ambos casos es alta y es el resultado de la gran rugosidad de estas películas. La diferencia entre las dos y el mejor comportamiento de la bicapa se puede deber a la adherencia, como se mencionó en la sección anterior, la película de bismuto se adhiere mejor al recubrimiento NbC que al acero.

Tabla 4-10. Valores del ajuste de polarización potenciodinámica de Acero 316L y recubrimiento NbC, Bi/NbC y Bi depositados sobre el mismo acero.

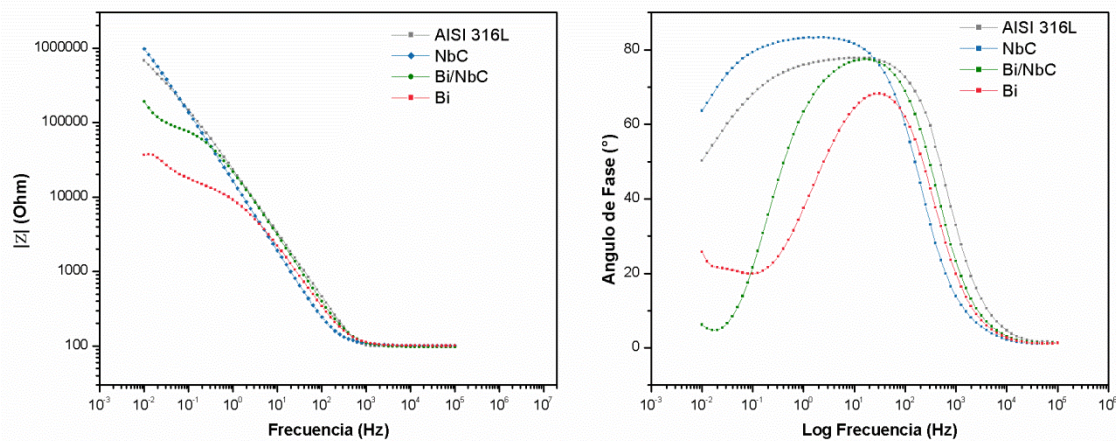
Muestra	$i_{corr}$ [ $nA/cm^2$ ]	$E_{corr}$ [mV]
Acero 316L	12.40	-267.0
NbC	11.20	-202.0
Bi/NbC	322.54	-385.84
Bi	424.0	-402.0

Después de los ensayos de corrosión, los recubrimientos de bismuto presentaron potenciales de corrosión más negativos que el acero y la película NbC y alta degradación de la película permitiendo que el electrolito penetrara hasta el sustrato, este comportamiento hace pensar que estos recubrimientos pueden ser utilizados como ánodos de sacrificio [40], [150].

### 4.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En la Figura 4-21 se muestran las gráficas de impedancia y ángulo de fase en función de la frecuencia para el sustrato de acero 316L y las películas NbC, Bi y Bi/NbC, durante un tiempo de inmersión de una hora. En la gráfica de impedancia se puede apreciar que en bajas frecuencias, el módulo de impedancia del acero 316L es un poco menor que el de la película NbC que es del orden de  $1\text{M}\Omega$ , mientras que la bicapa Bi/NbC presenta un módulo de impedancia de aproximadamente  $200\text{k}\Omega$ , siendo menor que el del acero y la película NbC pero superior al de la película de Bi que es del orden de  $40\text{K}\Omega$ . Esta situación se puede explicar teniendo en cuenta que las películas de bismuto se caracterizarán por una alta porosidad, un alto grado de rugosidad y baja adherencia.

Figura 4-21. a) Impedancia y b) Ángulo de Fase en función de la frecuencia para acero 316L y películas de NbC, Bi/NbC y Bi depositadas sobre este.



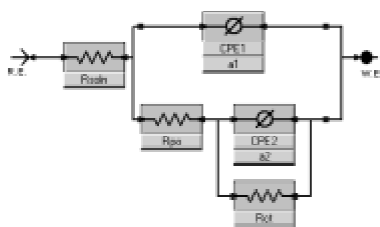
En la gráfica de ángulo de fase, el comportamiento de los recubrimientos evidencia picos definidos en todos los casos. La película de NbC y el acero 316L presentan tiempos de relajación más largos en sus ángulos de fase lo cual se debe a la presencia de dos capacitancias, la del recubrimiento y la de la película pasiva del acero 316L, que mantienen un comportamiento mejor frente a la corrosión durante un intervalo de tiempo más prolongado comparados con las películas de Bi y Bi/NbC, esto se debe a que tanto los recubrimientos cerámicos realizados por PVD y las películas pasivas de óxido formadas en el acero inoxidable

son electroquímicamente inertes y con altas constantes dieléctricas [110]. El ángulo de fase de la película NbC es el mayor de todos y muy cercano a  $90^\circ$  lo cual significa una respuesta altamente capacitiva con una resistencia a la corrosión incluso mayor que la del acero 316L.

Por otro lado, la película de bismuto presenta un menor valor de ángulo de fase y tiempo de relajación al compararlo con la bicapa. Este comportamiento se debe a que al entrar el electrolito por los poros de las películas de bismuto entra en contacto con el acero o con la película NbC en el caso de la bicapa y ya que la película NbC exhibe mejor comportamiento frente a la corrosión que el sustrato, se aprecia mayor valor de ángulo de fase para la bicapa.

El circuito equivalente propuesto para este sistema electroquímico se muestra en la Figura 4-22 que en general es el que se recomienda para recubrimientos porosos. En este circuito eléctrico  $R_{sol}$  representa la resistencia de la solución,  $R_{po}$  es la resistencia a la transferencia de carga a través de los poros,  $CPE_1$  es el elemento de fase constante del recubrimiento,  $R_{ct}$  y  $CPE_2$  describen la transferencia de carga en la interface sustrato/recubrimiento a través de los poros y son la resistencia a la polarización y el elemento de fase constante del sustrato;  $a_1$  y  $a_2$  son los parámetros de ajuste que corresponden a los elementos de fase constante  $CPE_1$  y  $CPE_2$ .

Figura 4-22. Circuito equivalente.



Los resultados obtenidos para el acero y para cada uno de los sistemas recubrimiento-sustrato propuestos se muestran en la Tabla 4-11. Se puede ver claramente que el valor de  $CPE_2$  es menor para la película NbC y mayor en la película de bismuto. Este comportamiento sugiere una mayor cantidad de área de sustrato expuesta en la película de bismuto causado por una mayor cantidad de poros revelados por la penetración del electrolito. El valor de  $CPE_1$  y  $R_{pore}$  en cambio es mayor para la película NbC y disminuye en el siguiente orden: sustrato 316L,

bicapa y película de bismuto. En general se puede decir que las películas de bismuto tienen una menor resistencia a la transferencia de carga en el poro y el electrolito penetra fácilmente a través de ellos hasta que llega al sustrato dejando una mayor área de sustrato expuesta y por ello el valor de  $CPE_2$  es mayor. Por el contrario, la película NbC exhibe una mayor resistencia a la transferencia de carga en el poro lo que indica que es más difícil para el electrolito penetrar hasta el sustrato y por ende hay una menor área de sustrato expuesta lo que explica el menor valor de  $CPE_2$ . Sin embargo, debido a que el electrolito está actuando sobre el recubrimiento, en la medida que aumenta el tiempo de inmersión, aumenta el área del recubrimiento expuesta debido al aumento en la profundidad de los poros y defectos lo cual propicia un mayor valor de  $CPE_1$ .

Tabla 4-11. Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente.

Muestra	Rsol(Ohm)	Rct(Ohm)	Rpo(Ohm)	CPE <sub>2</sub> (S*s <sup>3</sup> )	a <sub>2</sub>	CPE <sub>1</sub> (S*s <sup>3</sup> )	a <sub>1</sub>	Rp(Ohm)
Acero	1,01E+02	1,53E+06	8,48E+04	3,49E-06	6,34E-01	7,33E-06	8,87E-01	1,62E+06
NbC	1,02E+02	3,70E+06	6,61E+04	8,48E-07	5,10E-01	1,05E-05	9,44E-01	3,76E+06
Bi/NbC	9,67E+01	7,49E+04	3,98E+04	8,84E-06	5,20E-01	6,86E-06	9,25E-01	1,15E+05
Bi	9,48E+01	2,67E+02	1,42E+04	8,58E-06	2,97E-05	1,78E-07	8,01E-05	1,45E+04

En la Tabla 4-11 también se muestran los valores  $R_p$  para cada película y para el sustrato calculados a partir de la Ecuación 2-9. Los análisis realizados muestran claramente que la película de NbC presenta el mayor valor de  $R_p$  lo que indica que tiene mejor resistencia a la corrosión debido fundamentalmente, a que este carburo tiene menos porosidad y como consecuencia, menos caminos de penetración del electrolito hacia el sustrato. Este comportamiento está de acuerdo con otras investigaciones realizadas a películas NbC [45] y a películas a base de niobio [80] y con los cálculos de porcentaje de porosidad realizados a partir de la Ecuación 2-10 y que se muestran en la Tabla 4-12.

Tabla 4-12. Porosidad de las películas NbC, Bi/NbC y Bi depositadas sobre sustrato de Acero 316L ( $R_p = 1,62E+06 \Omega/cm^2$ ;  $E_{corr} = -267 \text{ mV}$  y  $B_a = 3,46E+02 \text{ mV/Decada}$ ).

Muestra	Rp ( $\Omega$ )	E <sub>corr</sub> (mV)	%Porosidad
NbC	3'762.080	-202	0,28
Bi/NbC	114.680	-386	6,39
Bi	46.140	-402	14,25

## 4.5 Resistencia al Desgaste

### 4.5.1 Curvas de Coeficiente de Fricción y Tasa de Desgaste

La Figura 4-23 presenta los resultados del coeficiente de fricción de la película de Carburo de Niobio. Al inicio de la curva se observa un incremento en el coeficiente de fricción que posiblemente se debe al pulimiento de las asperezas, posteriormente hay una estabilización alrededor de los 100 metros con un valor de COF de 0.3. De acuerdo al análisis EDS en la pista de desgaste después de 120 metros de recorrido, hay oxígeno, niobio y carbón (Figura 4-26a). Después de los 250m de desplazamiento se observa un aumento abrupto en el coeficiente de fricción (Figura 4-24) y una estabilización posterior en 0.4. Cuando se han recorrido 630 metros, en el borde de la pista de desgaste (Figura 4-26b) se observan partículas de carburo de niobio que indican la fractura del recubrimiento, generando así la formación de un tercer cuerpo en el ensayo de desgaste y produciendo una mayor tasa de desgaste [151]. En el análisis EDS se aprecia un aumento en el contenido de oxígeno sobre la pista y una mayor concentración de hierro lo cual indica el contacto de la bola con el sustrato y una posible formación de óxido de hierro. Después de los 3.6 kilómetros de desplazamiento ya no se aprecia la película en la pista de desgaste (Figura 4-26c) y según el análisis EDS hay gran contenido de hierro y oxígeno lo cual estaría relacionado con la pérdida total de recubrimiento. En estas condiciones de ensayo, el COF (Figura 4-25) se mantuvo estable en 0.4 que corresponde al coeficiente de fricción del sustrato M2.

Figura 4-23. Curvas de Coeficiente de Fricción para las películas NbC, Bi/NbC y Bi a 120 m

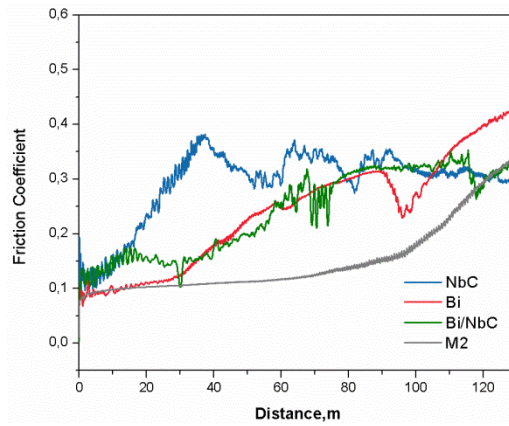


Figura 4-24. Curvas de Coeficiente de Fricción para las películas NbC, Bi/NbC y Bi a 630 m

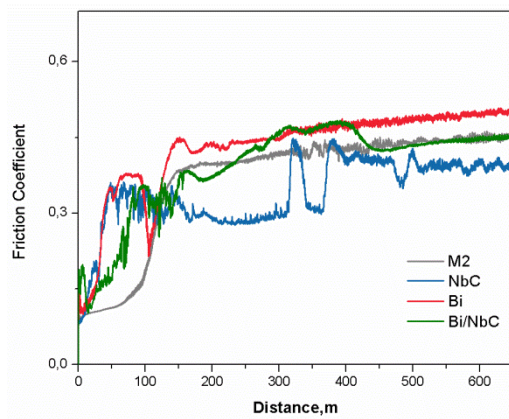


Figura 4-25. Curvas de Coeficiente de Fricción para las películas NbC, Bi/NbC y Bi a 3630 m

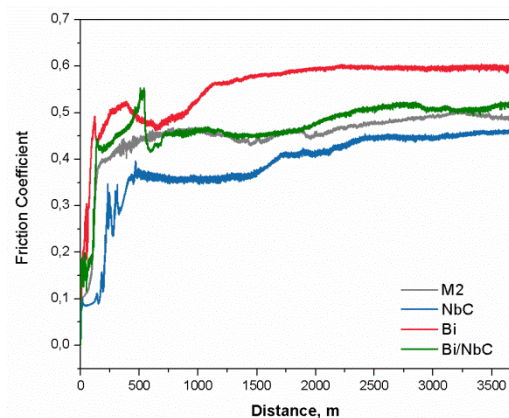
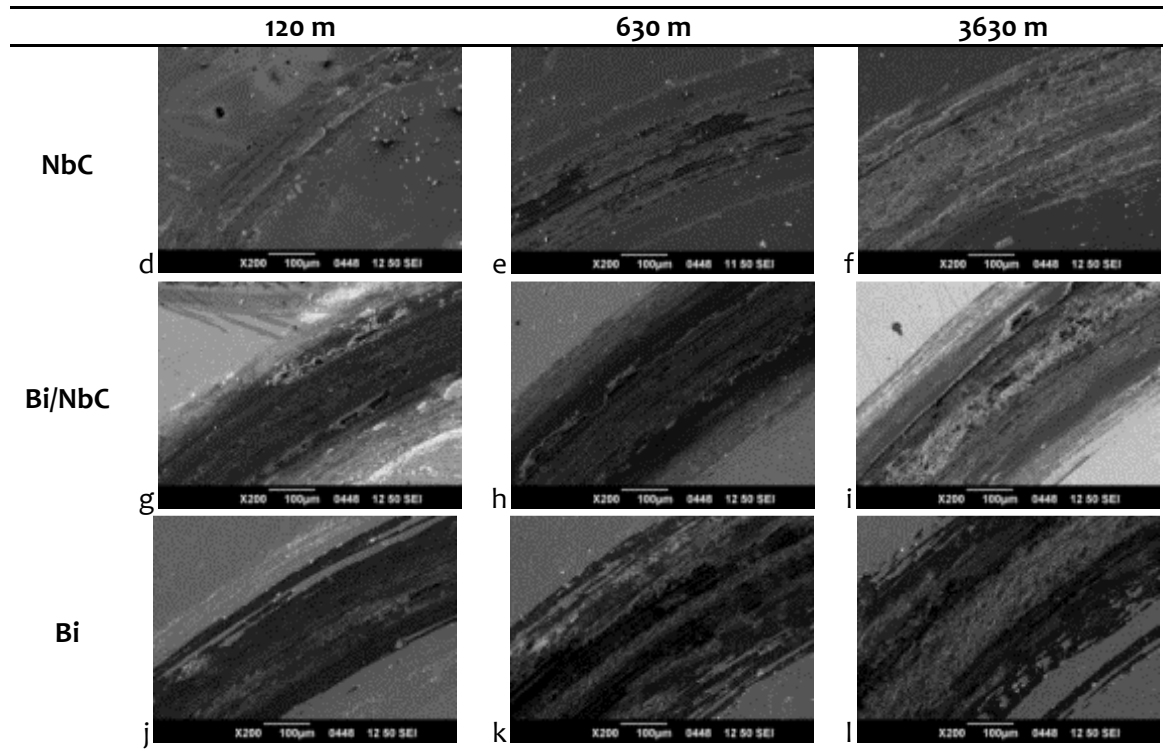


Figura 4-26. Imágenes SEM a 200X para la película NbC; bicapa Bi/NbC y película de Bi después de 120 m; 630 m y 3630 m



Ahora bien, en la bicapa Bi/NbC, se puede apreciar (ver Figura 4-23) una variación en el coeficiente de fricción entre 0.1 y 0.3 durante los primeros 50 metros. Después entre los 50 y hasta aproximadamente 100 m, hay una estabilización del coeficiente de fricción en 0.3. El análisis EDS realizado a la huella después de 120 metros recorridos, muestra partículas de bismuto en el borde de la pista (Figura 4-26g) y en medio de esta, la película NbC un poco desgastada. Por lo anterior se puede decir que desde el inicio del ensayo la tendencia variable del coeficiente de fricción se debe a la alta presencia de escombros debido a la baja resistencia plástica de las asperezas, la alta rugosidad de la película de bismuto y su baja adherencia. La estabilización alrededor de 0.3 se debe al contacto de la bola con la película NbC.

En 100 metros inicia el desgaste de la película NbC (Figura 4-24), y a partir de allí, el coeficiente de fricción aumenta hasta estabilizarse en 0.4 cuando la distancia recorrida es de 400 metros. El análisis EDS después de los 630 m de deslizamiento muestra que la pista de desgaste está dividida en zonas: 1) En el medio de la pista hay gran cantidad de contenido de hierro y



oxígeno, 2) en la parte más externa de la pista aún hay recubrimiento de carburo de niobio (Figura 4-26d), y 3) dentro y fuera de la pista hay partículas desgastadas de bismuto. Desde los 600 m hasta los 3630 m el coeficiente de fricción es constante en 0.4. Este valor de coeficiente de fricción es igual al del acero y sugiere el contacto de la esfera con el sustrato (Figura 4-26e). El análisis EDS de la huella después de 3.6 Km de recorrido, confirma la anterior suposición mostrando grandes trazas de oxígeno y hierro dentro de la pista y en el borde partículas de carburo de niobio, ver Figura 4-26f.

Finalmente, en la película de bismuto se observa un aumento en el coeficiente de fricción desde 0.1 hasta 0.3, con distancias de ensayo entre 0 y 70 m en donde hay un cambio abrupto, y posterior aumento del COF hasta 0.4 (ver Figura 4-23). El análisis EDS después de 120 metros de recorrido, muestra en la pista de desgaste bismuto en pequeñas proporciones, acompañado de un alto contenido de hierro y oxígeno que indican que ya hubo contacto con el sustrato (Figura 4-26g).

Entre 100 y 630 metros se aprecia el aumento del coeficiente de fricción desde 0.4 hasta 0.5 y una estabilización en 0.6 hacia los 170 metros y hasta terminar el ensayo en 3.6 kilómetros (ver Figura 4-24 y Figura 4-25). Los análisis de EDS realizados a las pistas de desgaste después de los 630 metros y los 3630 metros muestran un gran contenido de oxígeno y hierro como respuesta a un acelerado proceso de desgaste del sustrato debido a la pronta falla de la película de bismuto y a la gran cantidad de partículas de desgaste generadas (Figura 4-26 h y Figura 4-26i). El aumento del coeficiente de fricción sobre 0.4 se puede relacionar con la formación de partículas duras a base de hierro, bismuto y oxígeno. Los resultados de EDS para cada una de las huellas de desgaste se muestran en el Anexo B.

Con ayuda del microscopio de barrido láser confocal y el software ZEN 2011, se midió el ancho de la pista de desgaste en cinco zonas diferentes para promediar el ancho de la huella del acero y calcular el volumen removido y la tasa de desgaste. En la Figura 4-27 se muestra una de las imágenes obtenidas para las películas NbC con el perfil trazado y la tabla donde se indica el ancho medido, estas imágenes son igualmente mostradas para las Bicapa, la película Bi y el sustrato en las Figura 4-28, Figura 4-29 y Figura 4-30 respectivamente.

Tabla 4-13. Valores promedio medidos para el ancho de la pista de acero y su desviación estándar.

	NbC		Bi/NbC		Bi	
	Promedio (µm)	Desviación Estándar	Promedio (µm)	Desviación Estándar	Promedio (µm)	Desviación Estándar
120 m	147	32	68	4	120	11
630 m	177	27	120	8	217	23
3630 m	276	14	207	2	319	22

Figura 4-27. Ancho de la Pista de Desgaste de película NbC después de 3630 m



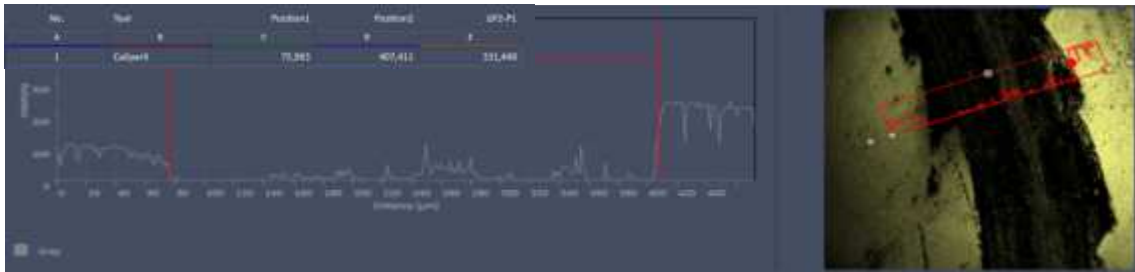
Figura 4-28. Ancho de la Pista de Desgaste bicapa Bi/NbC después 3630 m



Figura 4-29. Ancho de la Pista de Desgaste película Bi después de 3630 m

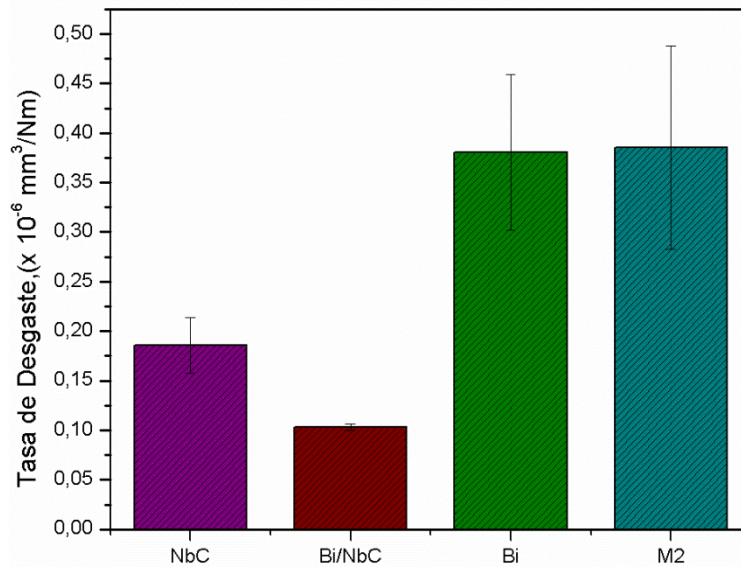


Figura 4-30. Ancho de la Pista de Desgaste del sustrato M2 después de 3630 m



En la Tabla 4-13 se muestran los resultados de las medidas tomadas para cada una de las pistas de desgaste de cada muestra y su desviación estándar. Con estos valores y la Ecuación 2-5 y Ecuación 2-6 se evaluó la tasa de desgaste. Los resultados indican que la película que representa una mayor protección para el sustrato es la bicapa con tasa de desgaste para el acero de  $1,029 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , seguido por la película NbC  $1,85 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  y terminando con la película de bismuto  $3,76 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , en los tres casos las tasa de desgaste es menor que para el acero sin recubrimiento. En la Figura 4-31 se pueden visualizar estos valores.

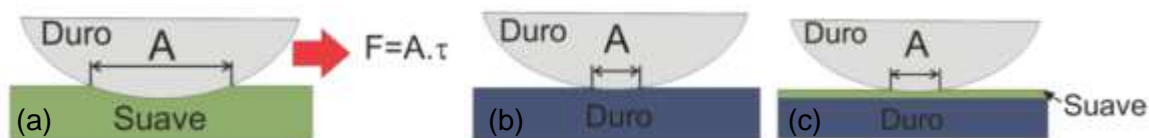
Figura 4-31. Tasa de desgaste calculada después de 3630 m.



#### 4.5.2 Mecanismo de Desgaste y Fricción

La fuerza de fricción en un contacto deslizante es función del área de contacto entre la esfera y la película y de la resistencia al corte ofrecida por la película, por lo tanto para disminuir la fuerza de fricción será necesario reducir alguno de estos dos valores. Holmberg et. al. [88] explica que cuando una esfera dura entra en contacto con una película gruesa y suave (Figura 4-32 a), el área de contacto aumenta, cuando entra en contacto con una película dura el área de contacto disminuye pero el esfuerzo cortante ofrecido por la película es mayor (Figura 4-32 b) y cuando entra en contacto con una película suave y delgada soportada por un sustrato duro, se reduce el área de contacto y la película delgada ofrece menor resistencia al cortante (Figura 4-32 c).

Figura 4-32. Fuerza de fricción cuando una bola se desliza sobre una superficie plana [88].



Se ha demostrado que la formación de una micropelícula de baja resistencia al corte en la superficie de una película cerámica dura disminuye el coeficiente de fricción como en recubrimientos TiN y DLC [92]. El bajo coeficiente de fricción obtenido en la película NbC se puede asociar con un excedente de átomos de carbono en la forma de grafito que favorecen la formación de esta micropelícula y con ella la reducción del coeficiente de fricción, este comportamiento ha sido reportado para recubrimientos de carburo de niobio crecidos por sputtering [51], donde los valores de coeficiente de fricción son cercanos a 0.3. Con otras técnicas de depósito como difusión termo reactiva han reportado valores de coeficiente de fricción entre 0.3 y 0.4 [43], [44].

En cuanto al mecanismo de desgaste, cuando se aplica la carga, el recubrimiento se defleca con la deformación del sustrato. La repetida deflexión causa fractura o grietas de fatiga que lo destruyen. Entre más grueso el recubrimiento mayor su capacidad de soportar carga y habrá menor deformación del sustrato. Sin embargo, el aumento de esfuerzos en el recubrimiento o

la interface recubrimiento/sustrato mientras el recubrimiento se deforma con la superficie del sustrato resulta en nucleación, propagación de grietas, liberación de debris y desgaste total de la película [88].

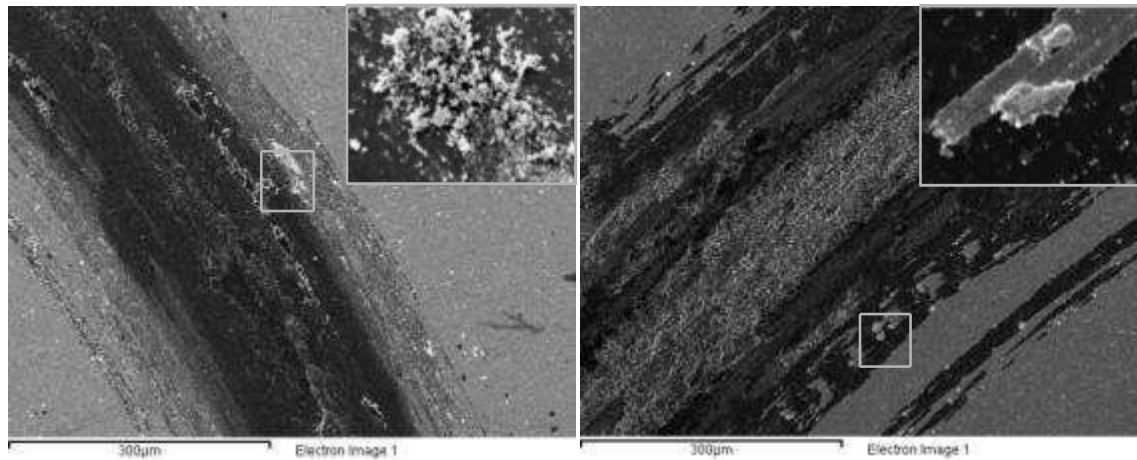
Cuando la película dura tiene bajo espesor, se reduce su capacidad de soportar carga y la deformación del sustrato sucede más fácilmente propiciando su deflexión y falla más rápidamente, este comportamiento fue descrito por la película NbC de la bicapa debido a su menor espesor comparada con la monocapa NbC.

La película de bismuto es una película metálica suave y fue depositada sobre el sustrato de acero M2 y la película NbC que son de mayor dureza, por lo que se puede asociar con el comportamiento mostrado en la Figura 4-32 c, que teóricamente corresponde a la mayor disminución de la fuerza de fricción. Sin embargo, estas condiciones no son suficiente, Teer y colaboradores [25] explican que hay dos parámetros importantes para que haya lubricación sólida: la buena adherencia de la película a la superficie del sustrato y que los planos basales sean paralelos a la dirección de deslizamiento.

Al analizar las curvas de coeficiente de fricción tanto de la película de bismuto como de la bicapa, se puede ver que presentan un coeficiente de fricción inestable causado por su gran rugosidad y baja adherencia. Este hecho igualmente se relaciona con el mecanismo de desgaste de estas películas, donde se combinan el desgaste adhesivo y la deformación plástica. La resistencia a la deformación que ofrecen las asperezas, propiciada por la falta de orientación de los planos basales paralelos al sustrato (sección 4.2.1.2), y las pequeñas debris (que producen arado) también aumentan el coeficiente de fricción [88]

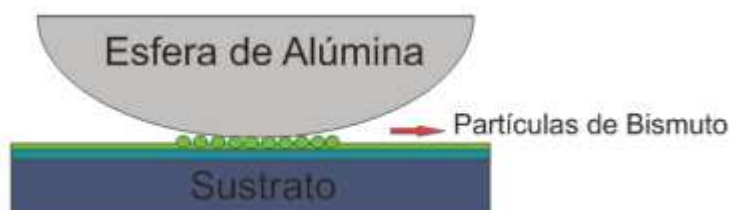
En la Figura 4-33, se observa que la película de bismuto que es la que presenta mayor espesor y menor adherencia, tiene grandes porciones de película delaminada al parecer por causa del arado, mientras la película de bismuto en la bicapa presenta pequeñas partículas de desgaste.

Figura 4-33. Imagen SEM de las partículas de desgaste de la a) Bicapa Bi/NbC y b) Película de Bismuto.



Estas partículas desgastadas en la bicapa posiblemente ayudaron a disminuir la tasa de desgaste de este sistema (calculada en la sección 4.5.1) formando películas instantáneas de partículas de metal entre las superficies previniendo su contacto directo como se muestra en la Figura 4-34. De esta forma, se retrasa la nucleación de grietas de la película subsecuente y mejora la vida al desgaste del sistema, aunque el coeficiente de fricción sea mayor [152]. Este comportamiento anti desgaste fue encontrado también para nanopartículas de bismuto [30].

Figura 4-34. Partículas de desgaste de Bismuto en la bicapa Bi/NbC.



## 5. Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

En este trabajo, se crecieron películas de NbC y Bi sobre sustratos de acero AISI M2 y 316L por la técnica sputtering con magnetrón desbalanceado a temperatura ambiente y sin polarización.

Las películas NbC se caracterizaron por tener los menores valores de rugosidad. La película de bismuto redujo sus valores de rugosidad cuando se depositó directamente sobre el acero y exhibió distribución bimodal de partícula, lo cual no ocurrió en la bicapa que presentó la mayor rugosidad debido a que sus partículas fueron de mayor tamaño y con más espacios entre ellas.

La película NbC presentó valores adecuados de adherencia debido a la arquitectura sustrato metálico de acero rápido/película metálica de niobio/película cerámica de carburo de niobio que se caracterizan por tener estructura cúbica y cercanía en sus parámetros de red. En general, las películas de bismuto mostraron baja adherencia aunque ésta mejoró cuando se depositó sobre carburo de niobio. Esto posiblemente se puede explicar porque hay menos diferencia en el valor del parámetro de red del bismuto con el del NbC. Finalmente, la película NbC de la bicapa presentó mayores valores de carga crítica que la monocapa NbC, la razón es que la generación de grietas en ella se retrasa por la deformación que sufre la película de bismuto y solo hasta que esta última está a punto de destruirse completamente inicia la falla de la película NbC.

El coeficiente de fricción para la película de bismuto y la bicapa fue inestable debido a la formación de partículas de desgaste que generaron deformación plástica y delaminación del recubrimiento.

Se encontraron las mayores tasas de desgaste en las películas de bismuto sobre acero debido a su baja adherencia en el sistema. Los recubrimientos de carburo de niobio presentaron buena resistencia al desgaste debido posiblemente a su naturaleza cerámica y buena adherencia en el sistema. Finalmente, la bicapa presentó la mejor resistencia al desgaste en los recubrimientos producidos en esta investigación posiblemente por la formación de partículas de bismuto entre las superficies de contacto.

La mejor resistencia a la corrosión se presentó en las películas de NbC y la menor resistencia a la corrosión en las películas de bismuto. De acuerdo a estos resultados no se recomienda el depósito de recubrimientos de bismuto para mejorar la resistencia a la corrosión en un sistema de carburo de niobio- acero inoxidable.

## 5.2 Recomendaciones

Producir los recubrimientos NbC variando el flujo de metano para estudiar el efecto de la variación del contenido de carbono en el recubrimiento, en su resistencia a la corrosión, adherencia, coeficiente de fricción y tasa de desgaste.

Hacer un análisis de XPS de la película NbC para confirmar la composición química y la existencia de enlaces Nb-C y enlaces C-C en forma de grafito que le ayuda a mejorar el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste.

Realizar los ensayos de desgaste en distancias y cargas menores a las reportadas en este trabajo para poder visualizar más claramente el coeficiente de fricción y el comportamiento al desgaste de la película de bismuto y la bicapa. Además, realizar un estudio de composición química Auger y XPS en las pistas de desgaste para ver si están



formando compuestos como una capa intermedia en la zona de contacto de las superficies.

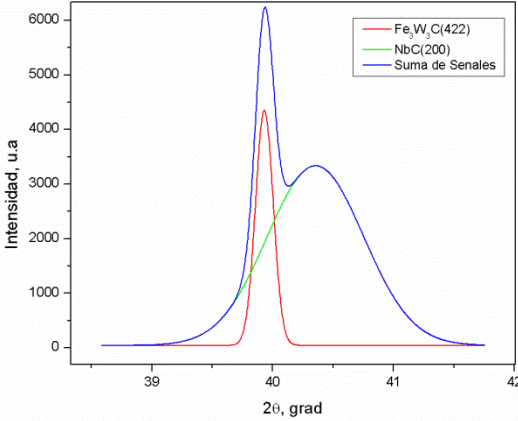
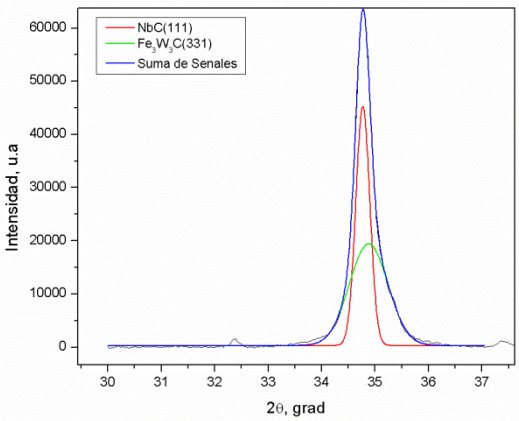
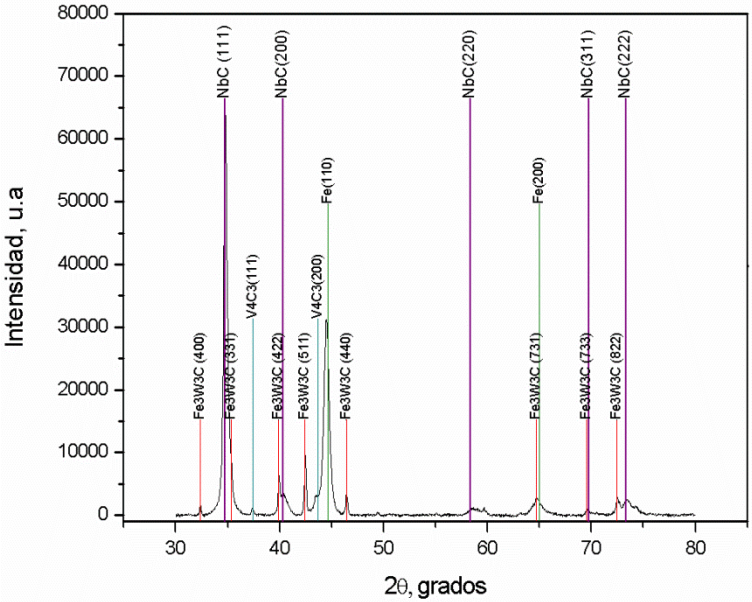
Se recomienda mejorar la adherencia de los recubrimientos de bismuto mediante la aplicación de una película buffer que ajuste mejor con la película y tenga estructura cristalina similar o evitando la llegada de gotas líquidas a la superficie del sustrato que propicia la formación de islas y el crecimiento de los planos (012) para no solo mejorar su adherencia sino también su lubricidad buscando películas altamente orientadas en la dirección de mayor deslizamiento [003].

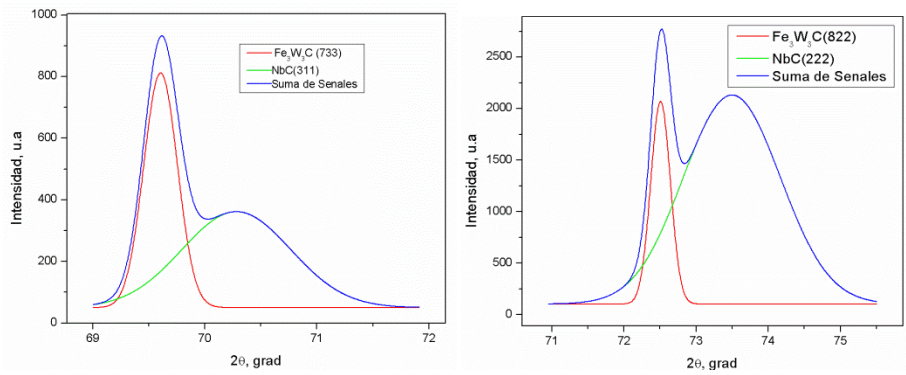
Realizar una investigación más detallada de resistencia a la corrosión de los recubrimientos NbC, donde se evalúe mediante EIS su comportamiento en el tiempo, ya que en esta investigación solo se estudio durante una hora de inmersión. Además, se recomienda estudiar sus posibles aplicaciones en biocompatibilidad.



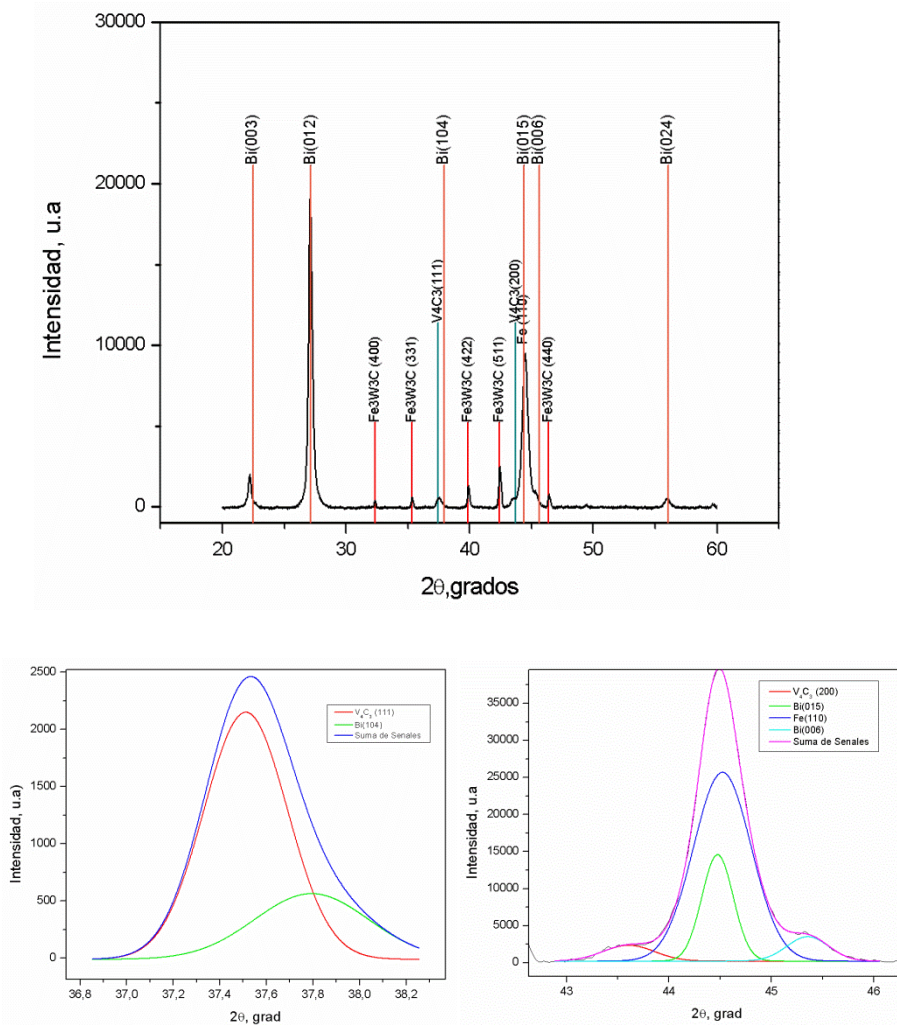
# Anexo A: Diagramas de Difracción de Rayos X y Deconvoluciones

- Diagrama de Difracción de Rayos X y Deconvoluciones de la Película NbC sobre Acero AISI M2

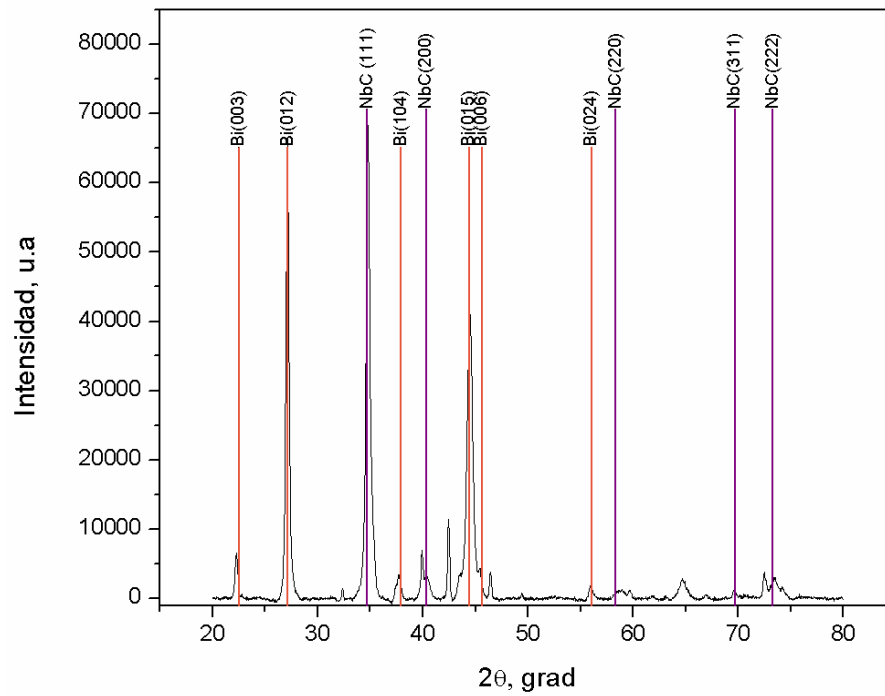




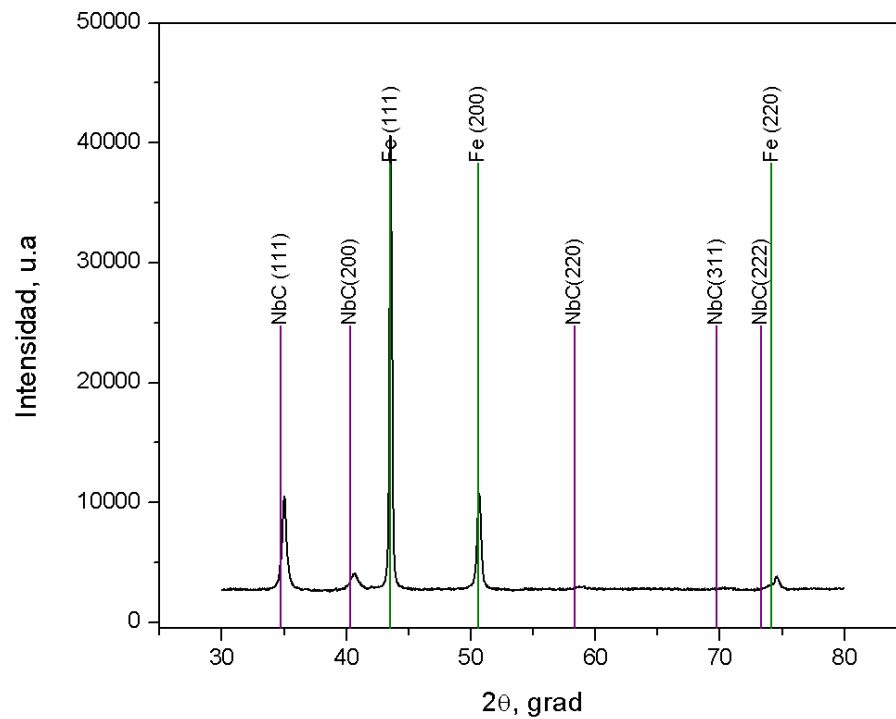
- Diagrama de Difracción de Rayos X y Deconvoluciones de la Película Bi sobre Acero AISI M2



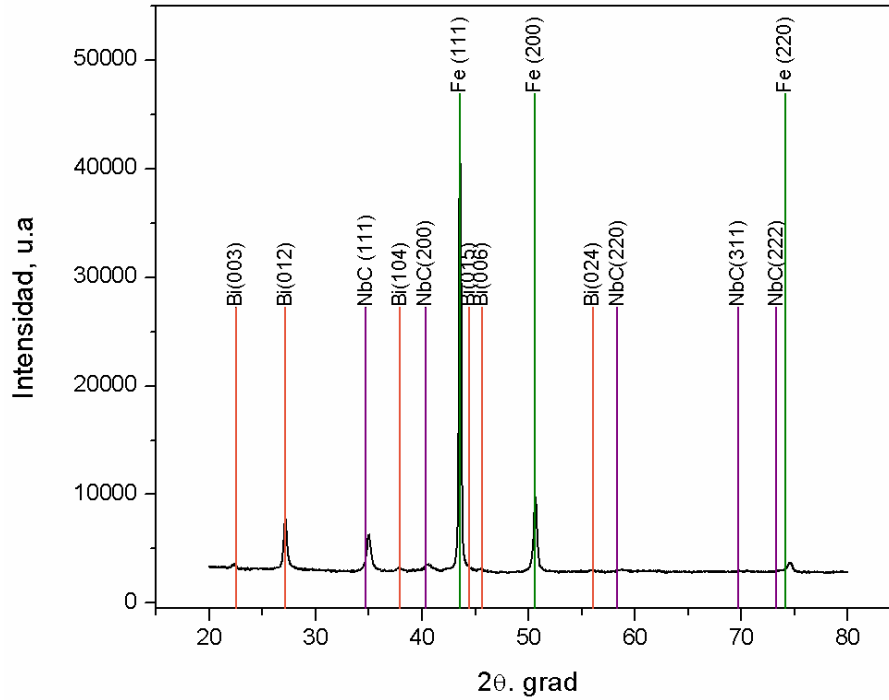
- Diagrama de Difracción de Rayos X de la Bicapa Bi/NbC sobre Acero AISI M2



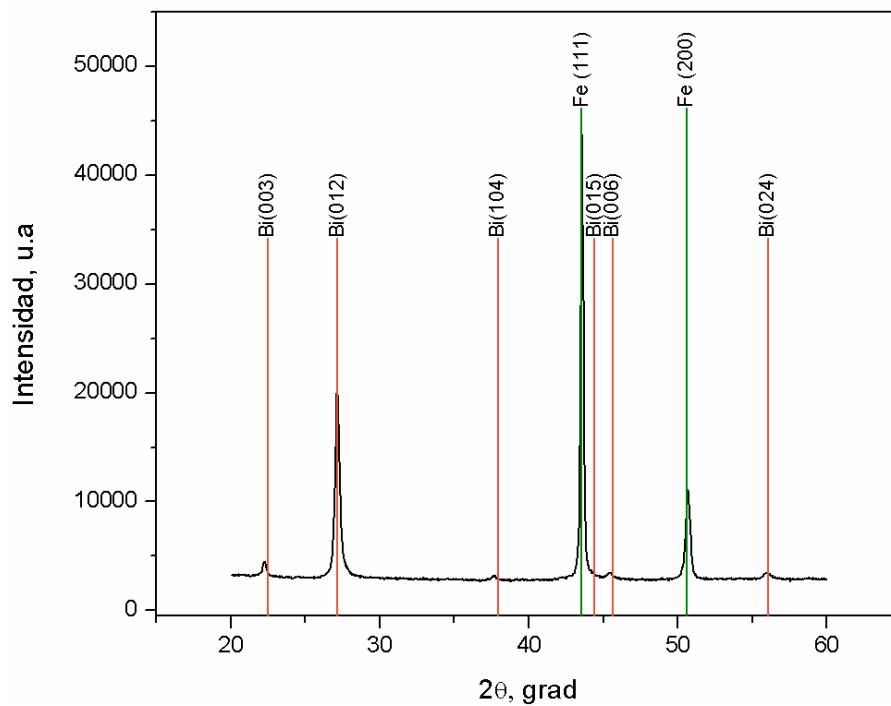
- Diagrama de Difracción de Rayos X de Película NbC sobre Acero AISI 316L



- Diagrama de Difracción de Rayos X de la Bicapa Bi/NbC sobre Acero AISI 316L

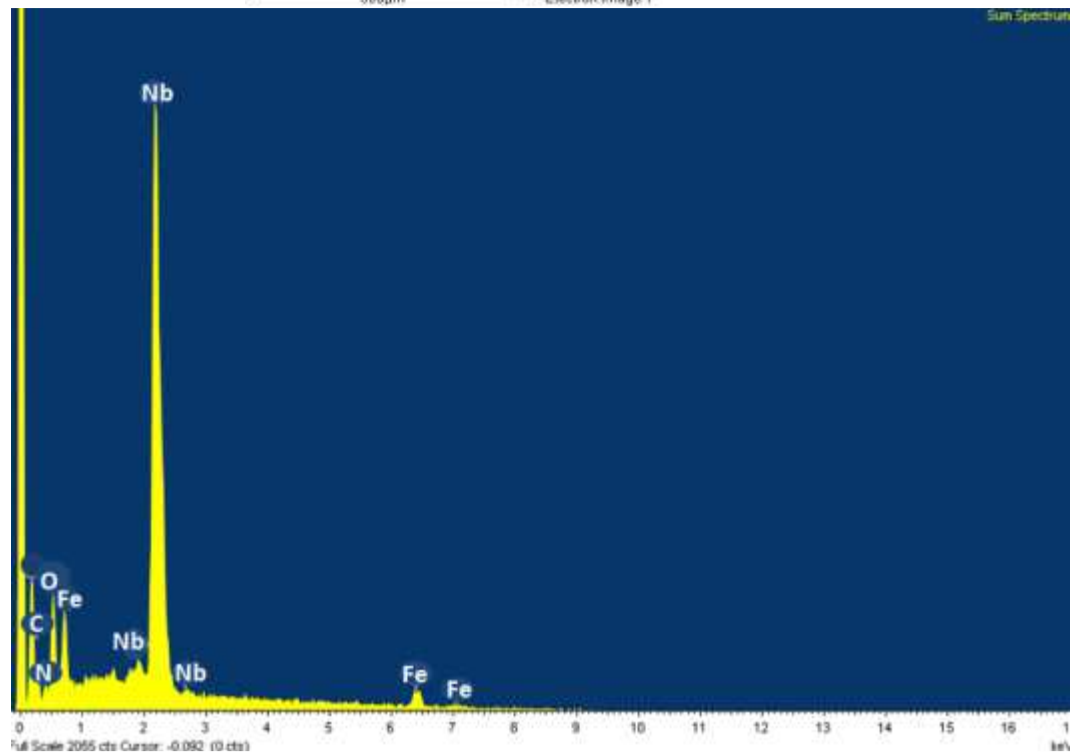
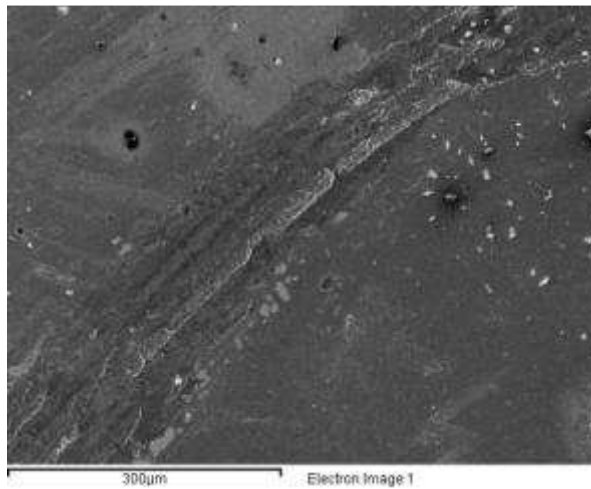


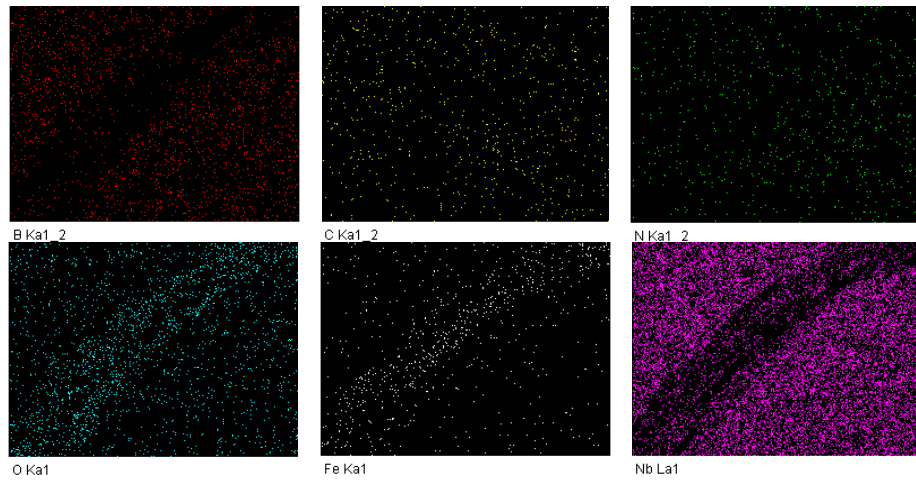
- Diagrama de Difracción de Rayos X de la Película Bi sobre Acero AISI 316L



## Anexo B: Resultados de EDS de las Pistas de Desgaste

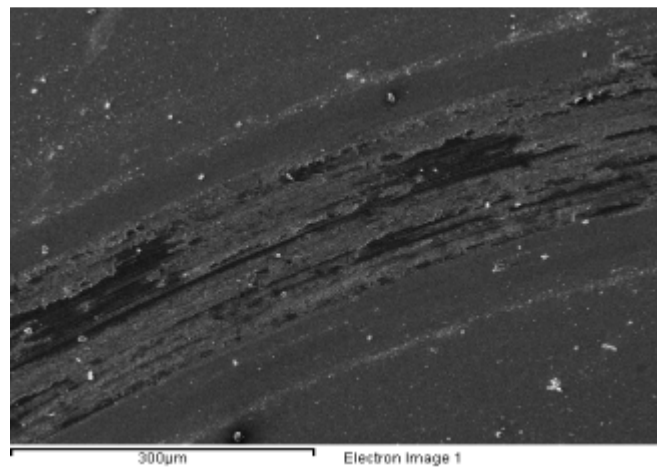
- Pista de Desgaste NbC- 120 m



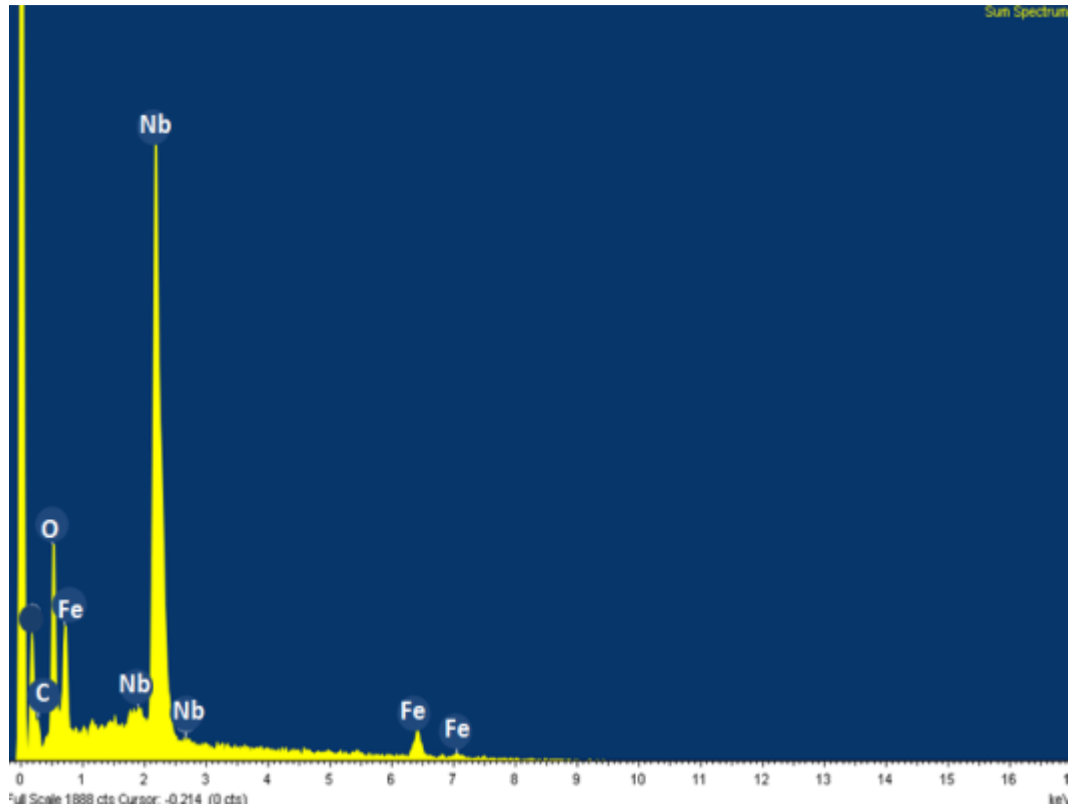


Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
B K	1.24	0.6432	10.48	1.34	31.13
C K	0.49	0.4003	6.67	0.67	17.83
N K	0.15	0.2414	3.40	0.64	7.78
O K	1.40	1.0071	7.53	0.41	15.11
Fe L	1.53	0.5795	14.32	1.03	8.23
Nb L	9.28	0.8744	57.61	1.32	19.92
Totals			100.00		

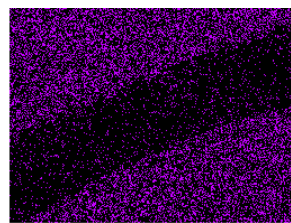
- Pista de Desgaste NbC- 630 m



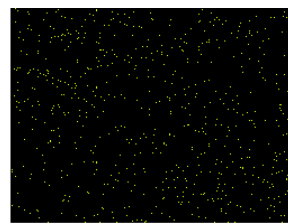




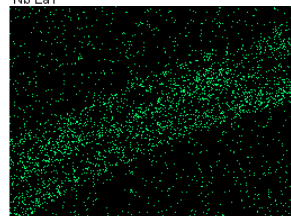
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.35	0.4139	4.61	0.69	12.36
O K	2.49	1.1332	11.98	0.50	24.10
Fe L	2.31	0.5935	21.25	1.14	12.25
Nb L	8.05	0.8628	50.84	1.35	17.61
Totals			100.00		



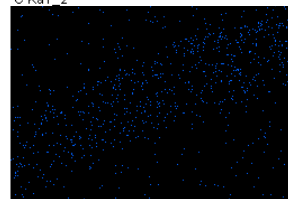
Nb La1



C Ka1\_2

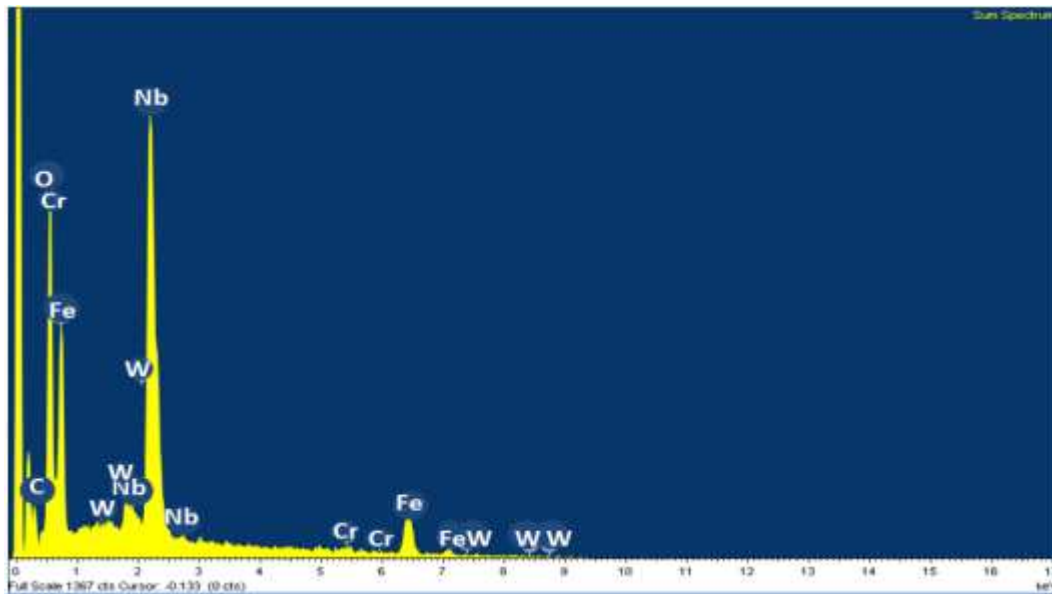
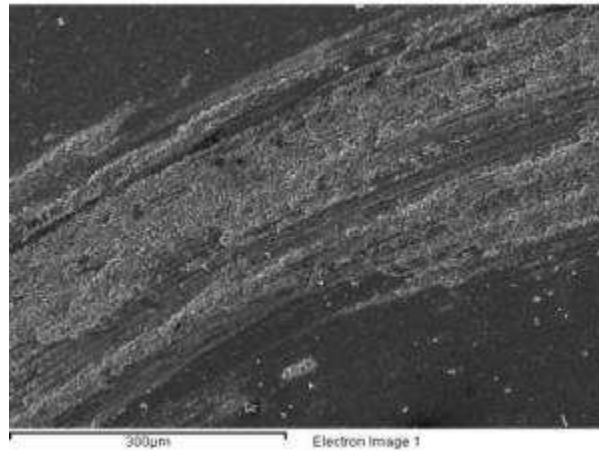


O Ka1

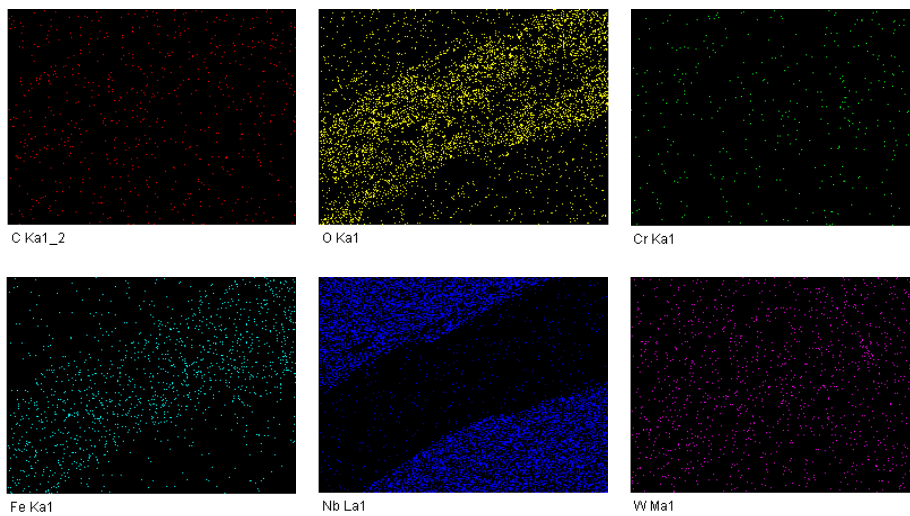


Fe Ka1

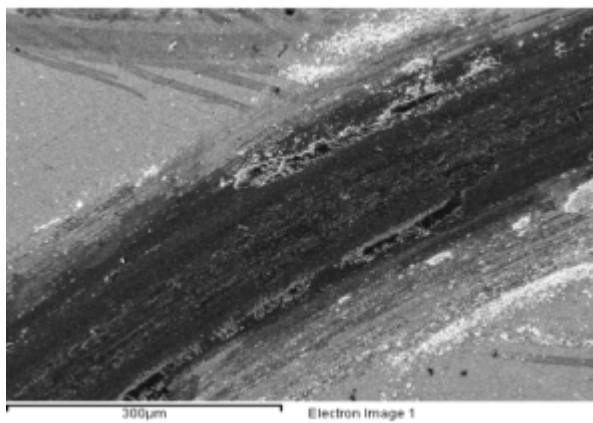
- Pista de Desgaste NbC- 3630 m

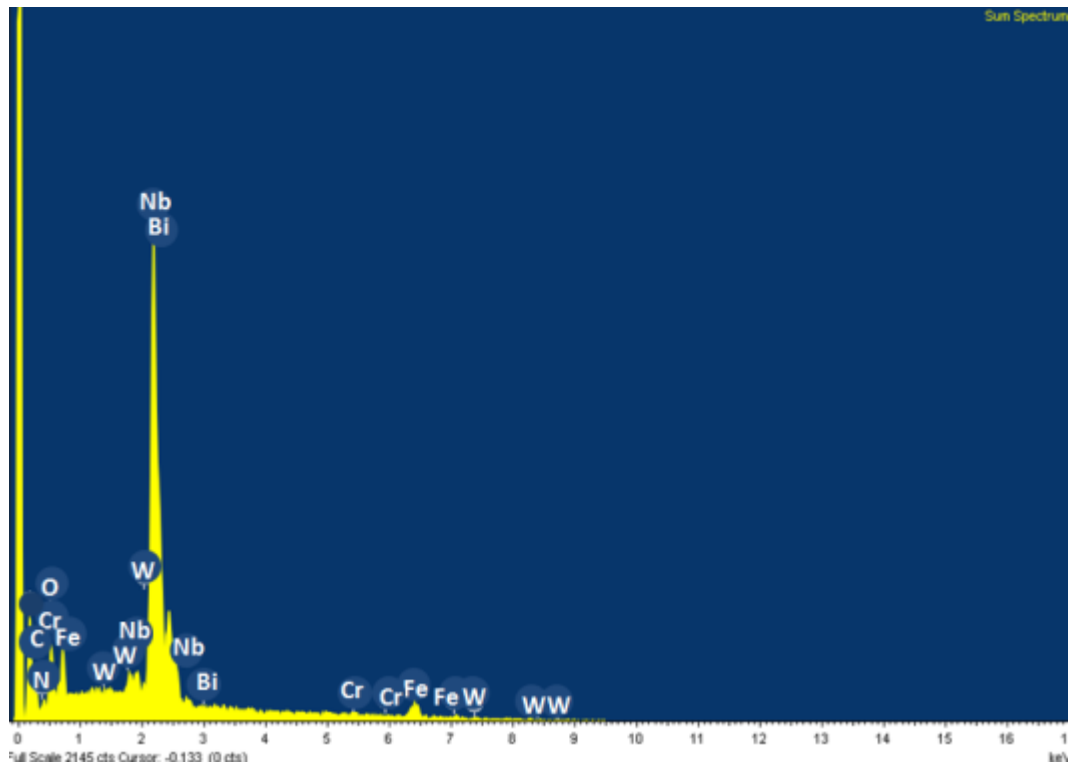


Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.41	0.5559	3.98	0.53	13.36
O K	4.18	1.3668	16.55	0.99	41.70
Fe L	4.38	0.6240	37.96	2.20	27.41
Nb L	6.15	0.8451	39.35	2.19	17.08
W M	0.29	0.7220	2.18	0.42	0.48
Totals			100.00		

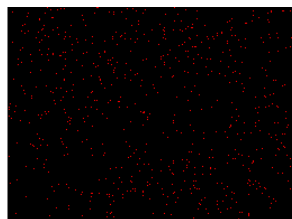


- **Pista de Desgaste Bi/NbC- 120 m**

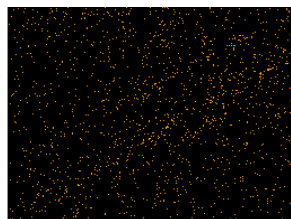




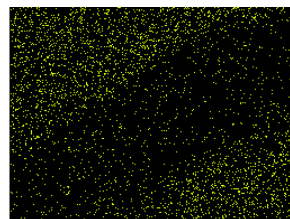
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.40	0.4084	6.24	0.84	18.68
N K	0.11	0.2384	2.88	0.74	7.39
O K	0.98	0.9868	6.26	0.51	14.06
Fe L	1.18	0.5737	12.94	1.26	8.32
Nb L	7.45	0.8892	52.81	2.57	20.43
Bi L	1.31	0.7749	10.62	1.02	3.86
W M	0.18	0.7723	1.45	0.43	0.28
Totals			100.00		



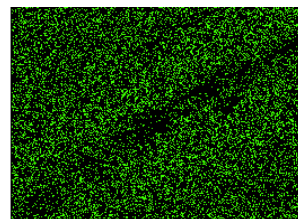
C Ka1\_2



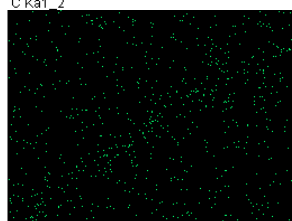
O Ka1



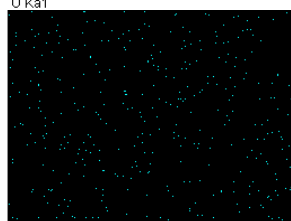
Bi Ma1



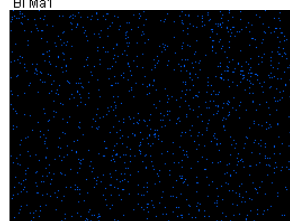
Nb La1



Fe Ka1



V Ka1

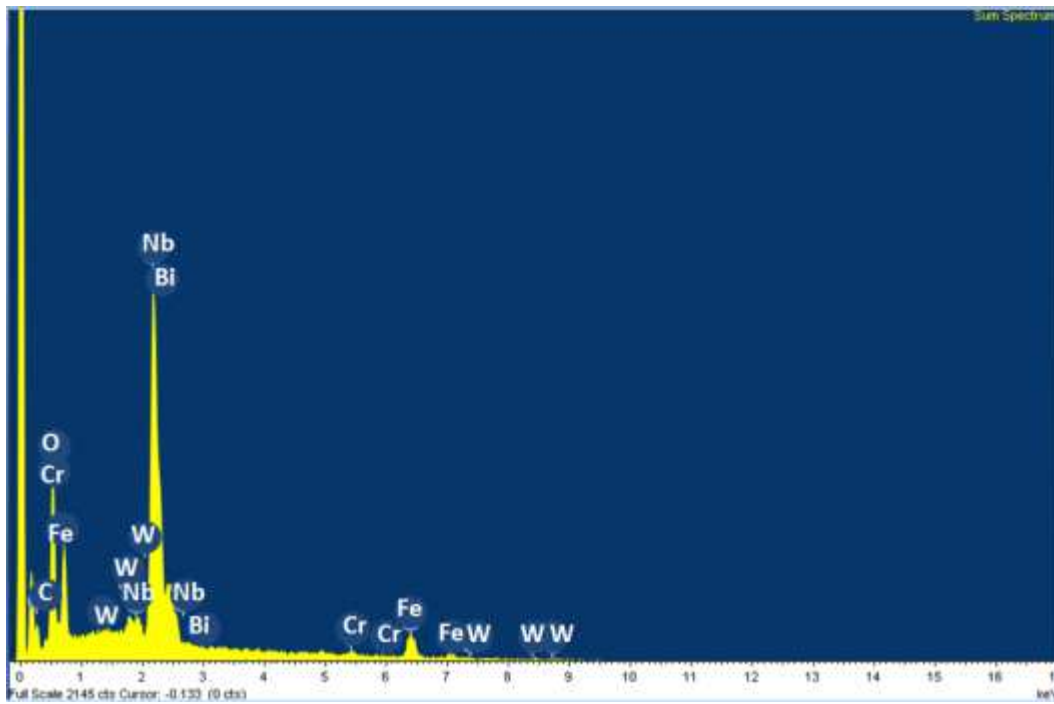
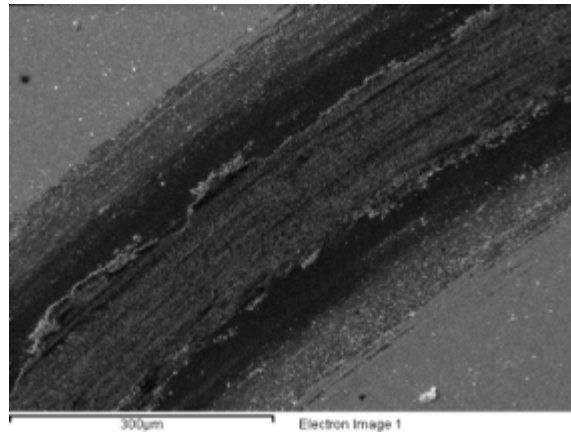


W Ma1

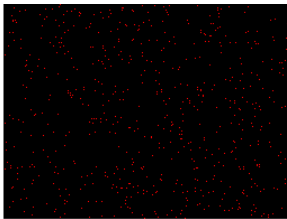


N Ka1\_2

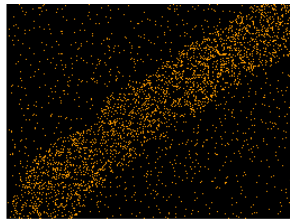
- Pista de Desgaste Bi/NbC- 630 m



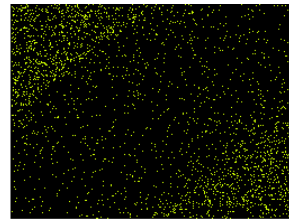
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.35	0.4942	4.45	0.62	16.12
O K	2.78	1.1762	14.90	0.94	40.50
Fe L	2.42	0.5870	26.02	1.78	20.26
V L	0.29	0.8536	2.18	0.56	1.06
Nb L	6.39	0.8676	46.44	2.60	21.74
Bi L	0.94	0.7759	7.67	0.94	3.37
W M	0.33	0.7538	2.77	0.52	0.66
Totals			100.00		



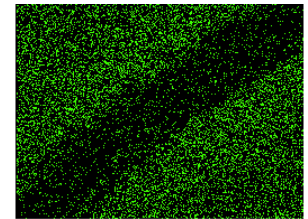
C Ka1\_2



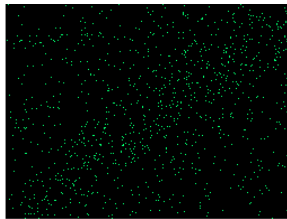
O Ka1



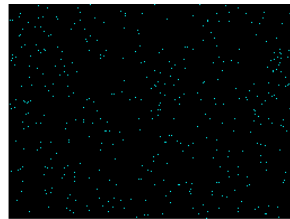
Bi Ma1



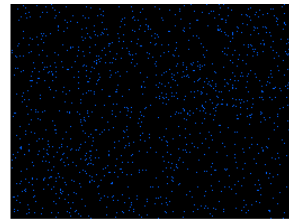
Nb La1



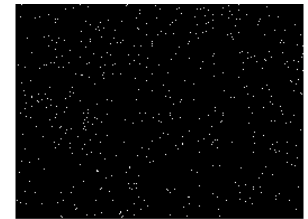
Fe Ka1



V Ka1

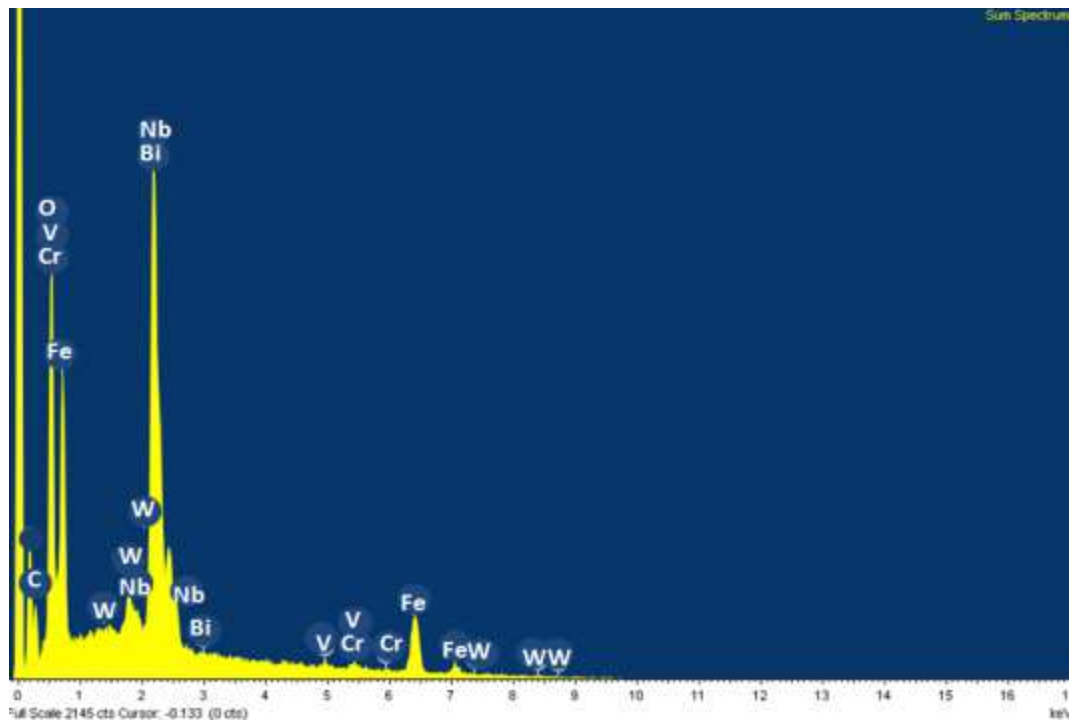
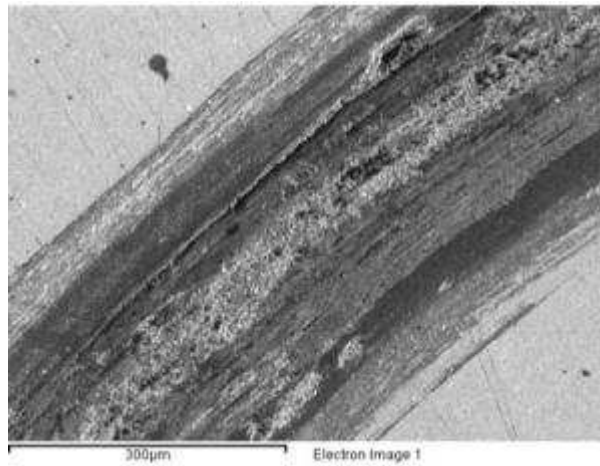


W Ma1

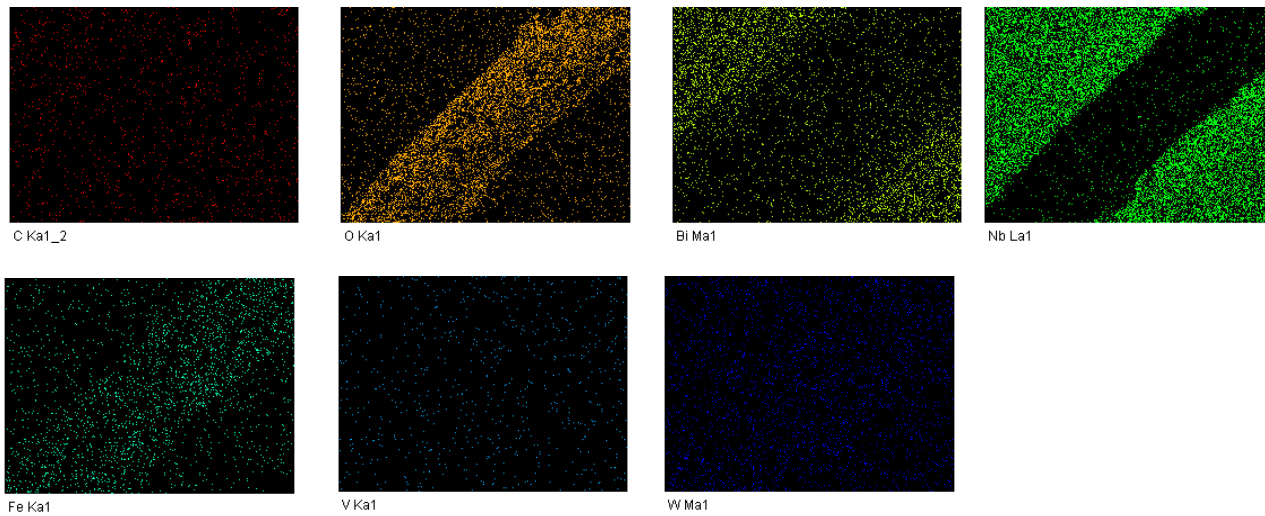


N Ka1\_2

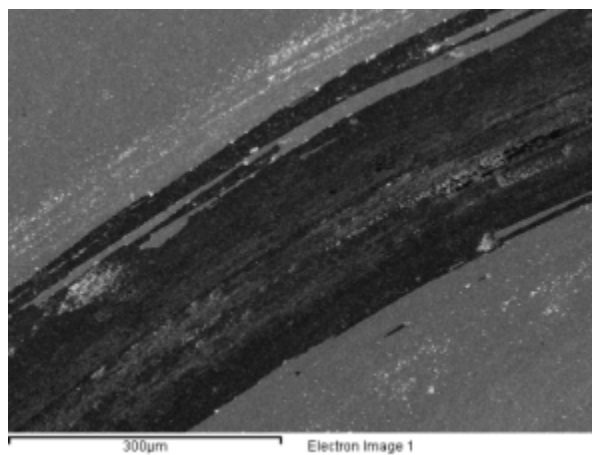
- Pista de Desgaste Bi/NbC- 3630 m



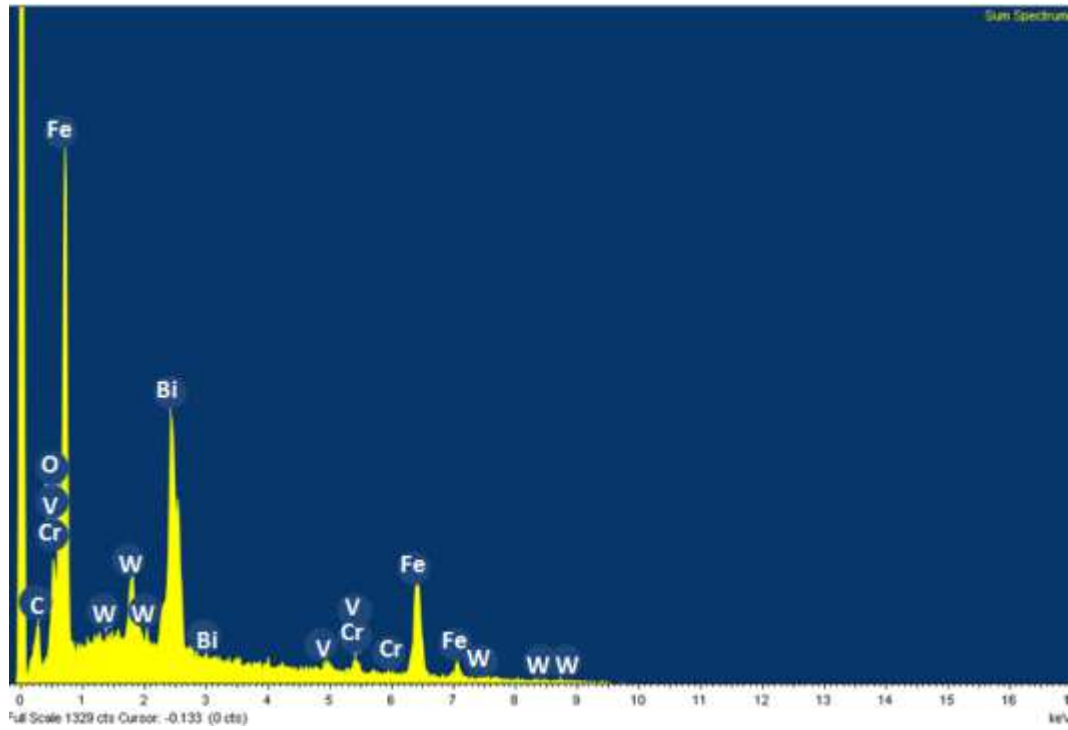
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.52	0.4886	5.79	0.49	14.20
O K	3.58	1.2911	15.12	0.72	27.84
V K	0.15	0.9239	0.87	0.27	0.50
Fe L	3.81	0.6179	33.64	1.58	17.75
Nb L	4.81	0.8326	31.51	1.42	9.99
Bi L	0.86	0.7697	6.10	0.60	1.81
W M	0.24	0.7162	1.82	0.32	0.29
Totals			100.00		



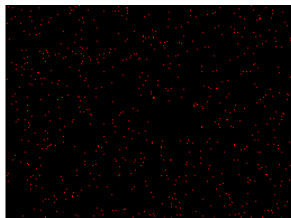
- **Pista de Desgaste Bi-120 m**



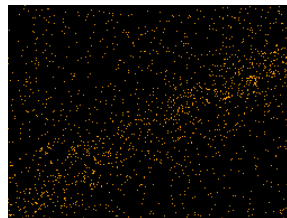




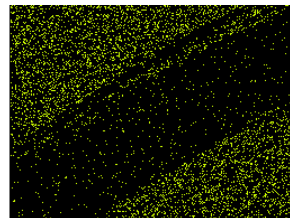
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.28	0.7327	2.35	0.39	10.32
O K	0.81	1.7089	2.95	0.35	9.74
V K	0.26	0.9927	1.61	0.43	1.66
Cr L	0.59	0.6690	5.51	3.30	5.59
Fe L	7.62	0.7231	65.71	2.53	62.09
Bi L	2.36	0.8373	17.58	1.08	9.37
W M	0.48	0.6957	4.30	0.55	1.23
Totals			100.00		



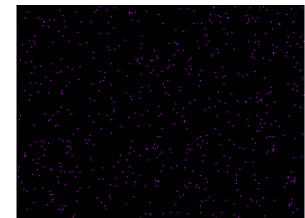
C Ka1\_2



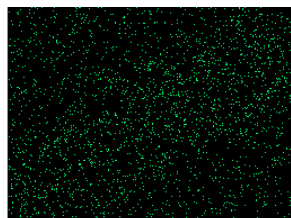
O Ka1



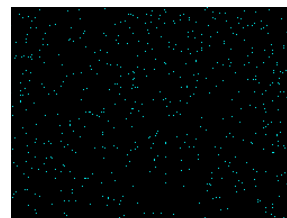
Bi Ma1



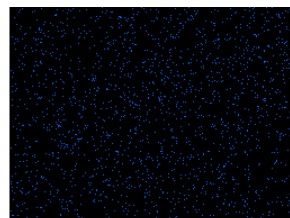
Cr Ka1



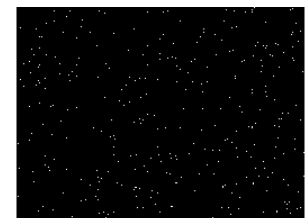
Fe Ka1



V Ka1

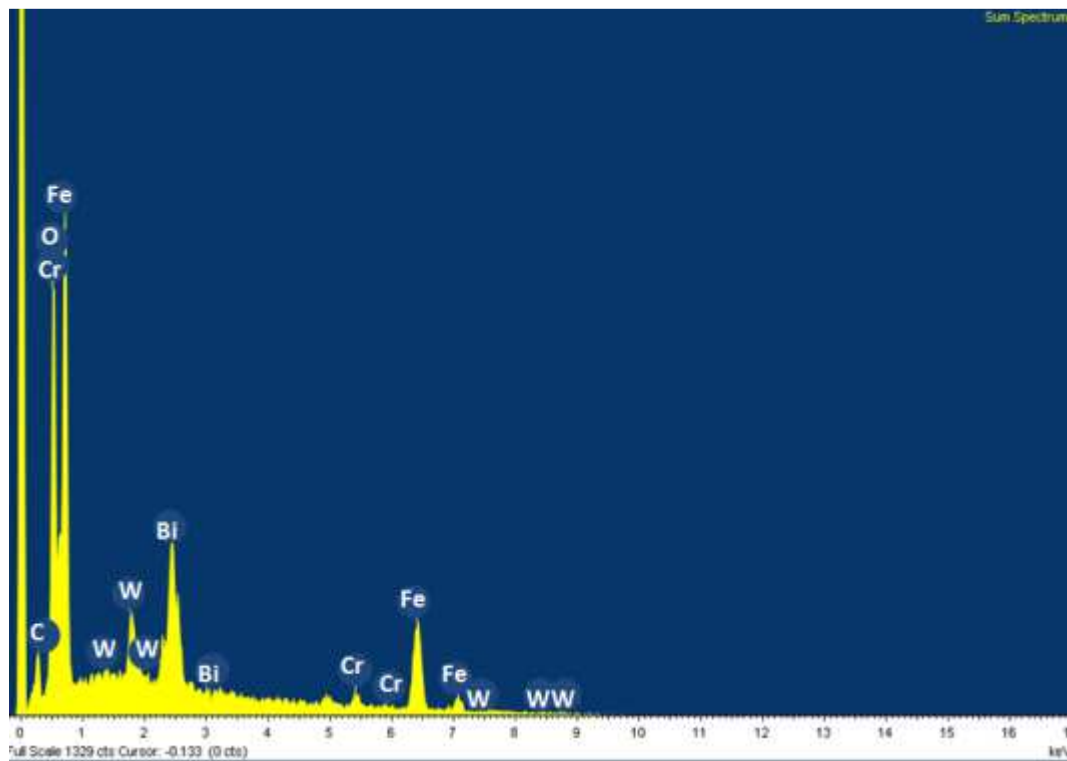
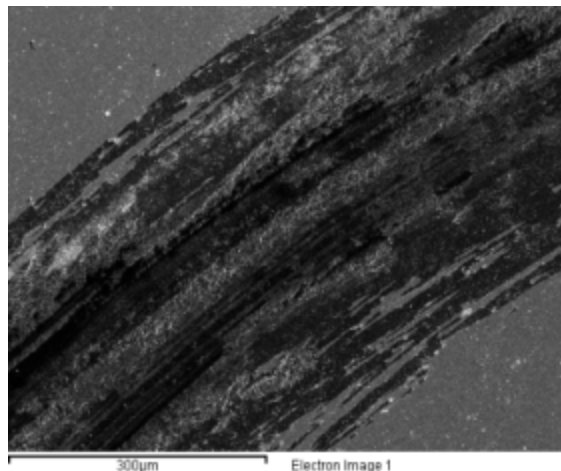


W Ma1

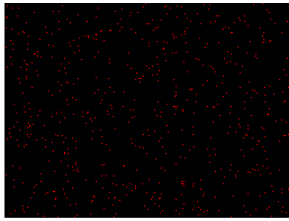


N Ka1\_2

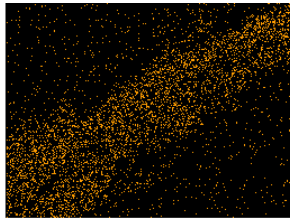
- Pista de Desgaste Bi-630 m



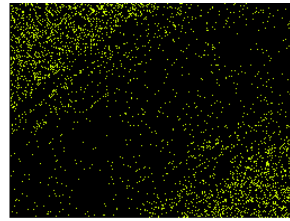
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.37	0.7957	3.06	0.43	10.35
O K	4.16	1.9098	14.30	0.94	36.27
Fe L	7.82	0.7467	68.75	3.89	49.95
Bi L	1.47	0.8080	11.93	1.12	4.89
W M	0.55	0.6783	5.35	0.66	1.18
Totals			100.00		



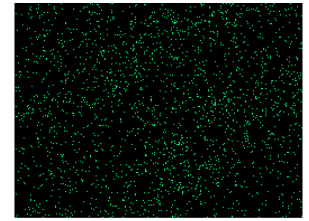
C Kα1\_2



O Kα1

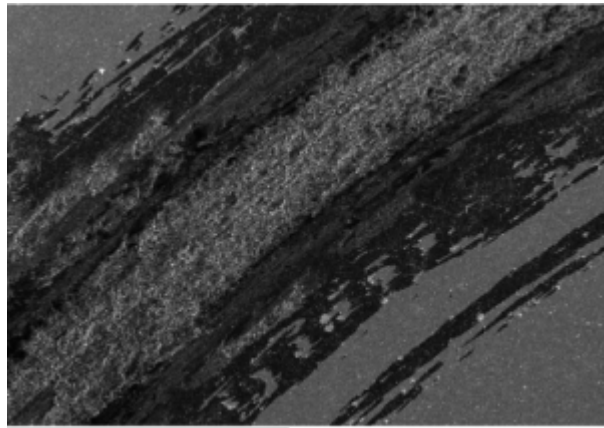


Bi Mα1



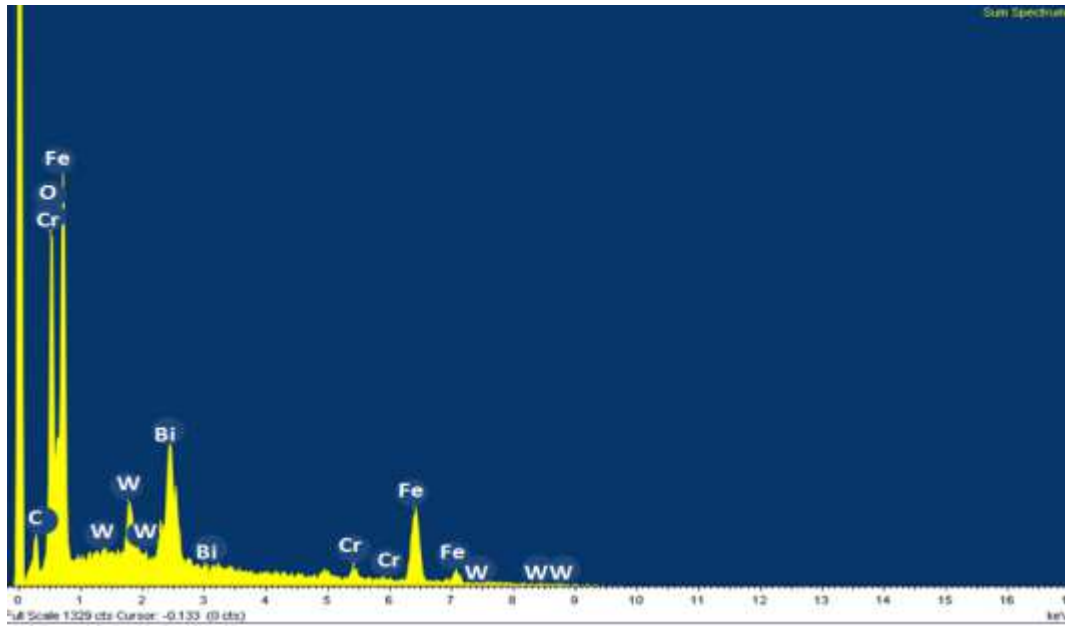
Fe Kα1

- **Pista de Desgaste Bi-3630 m**

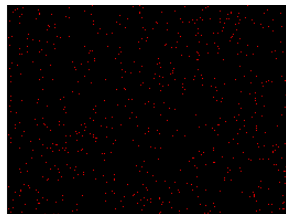


300µm

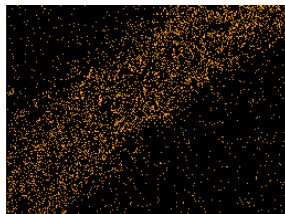
Electron Image 1



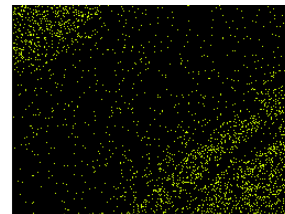
Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.50	0.7715	3.78	0.46	12.53
O K	4.46	1.7544	14.70	0.95	36.55
V K	0.27	0.9519	1.62	0.44	1.26
Fe L	7.84	0.7106	63.73	3.58	45.40
Mo L	0.60	0.8078	4.26	0.67	1.77
Bi L	1.53	0.8112	10.88	1.01	4.37
W M	0.57	0.6828	4.85	0.59	1.05
Totals			100.00		



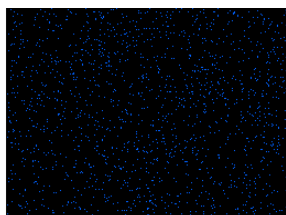
C Kα1\_2



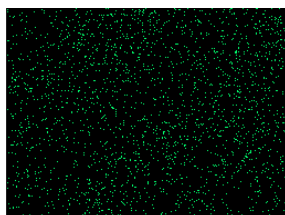
O Kα1



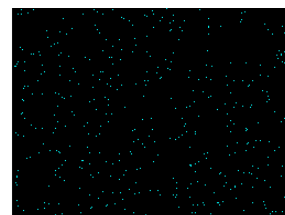
Bi Mα1



W Mα1



Fe Kα1



V Kα1

# Anexo C: Productos Obtenidos

- **Artículo No. 1 (Sometido):** “NbC, Bi and Bi/NbC coatings deposited using unbalanced magnetron sputtering at room temperature on AISI M2 steel substrates”. Thin Solid Films, 2013.

---

## Fwd: Submission Confirmation

---

Jose Manuel Arroyo Osorio <jmarroyoo@unal.edu.co>  
Para: Laura Angelica <laardilar@unal.edu.co>, Jhon Jairo Olaya Florez <jjolayafi@unal.edu.co>

16 de junio de 2013 22:42

----- Forwarded message -----

From: Thin Solid Films <tsf@polymtl.ca>  
Date: 2013/6/16  
Subject: Submission Confirmation  
To: jmarroyoo@unal.edu.co, josemarroyoo@yahoo.com

Dear Prof. Arroyo-Osorio,

We have received your article "NbC, Bi and Bi/NbC coatings deposited using unbalanced magnetron sputtering at room temperature on AISI M2 steel substrates" for consideration for publication in the Thin Solid Films as a Full Length article.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <http://ees.elsevier.com/tsf/>

2. Enter these login details:

Your username is: [jmarroyoo@unal.edu.co](mailto:jmarroyoo@unal.edu.co)

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/TSF/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/TSF/automail_query.asp).

3. Click [Author Login]

This takes you to the Author Main Menu.

4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System  
Thin Solid Films

\*\*\*\*\*  
For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

## Bibliografía

- [1] M. Dubar, A. Dubois, and L. Dubar, "Wear analysis of tools in cold forging: PVD versus CVD TiN coatings," *Wear*, vol. 259, pp. 1109–1116, 2005.
- [2] V. Derflinger, H. Brändle, and H. Zimmermann, "New hard/lubricant coating for dry machining," *Surface and Coatings Technology*, vol. 113, no. 3, pp. 286–292, Mar. 1999.
- [3] G. A. Battiston, R. Gerbasi, D. Paganini, and L. Mamani, "Wear on tool steel AISI M2 , D6 and 52100 coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the MOCVD process," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 179, pp. 81–86, 2006.
- [4] J. Arias, M. Cabeza, G. Castro, I. Feijoo, P. Merino, and G. Pena, "Modificación de los aceros rápidos de herramientas AISI M2 por fusión superficial con láser bajo diferentes condiciones de Modification of AISI M2 high speed tool steels after laser surface melting," *Revista de Metalurgia*, vol. 46, no. 3, pp. 206–218, 2010.
- [5] E. M. Trent and P. K. Wright, "Cutting Tool Materials I: High Speed Steels," in *Metal Cutting*, Cuarta Edi., 2000, pp. 132–174.
- [6] D. M. Kraemer, D. Russo, D. Egidi, M. G. Traverso, P. Corengia, and A. Cabo, "RENDIMIENTO DE BROCAS HELICOIDALES DE ACERO AISI M2 NITRURADAS POR PLASMA DC-PULSADO Y SIN NITRURAR," in *JORNADAS SAM/CONAMET/ SIMPOSIO MATERIA*, 2003, pp. 4–7.
- [7] B. Strauss and E. Maurer, "Stainless steels," *Steels*, vol. 3, pp. 291–379, 1998.
- [8] V. Muthukumar, V. Selladurai, S. Nandhakumar, and M. Senthilkumar, "Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel," *Materials & Design*, vol. 31, no. 6, pp. 2813–2817, Jun. 2010.
- [9] D. M. Mattox, *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION ( PVD ) PROCESSING Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publ. New Jersey: , 1998, p. 943.
- [10] J. Paulitsch, M. Schenkel, T. Zufraß, P. H. Mayrhofer, and W. Münz, "Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5558–5564, 2010.

- 
- [11] P. Panjan, A. Zalar, and T. Peterman, "Sputtering simulation of multilayer coatings in industrial PVD system with three-fold rotation," *Vacuum*, vol. 82, pp. 158–161, 2008.
- [12] N. M. U. Renevier, V. C. Fox, D. G. Teer, and J. Hampshire, "Performance of low friction MoS<sub>2</sub>/titanium composite coatings used in forming applications," *Materials and Design*, vol. 21, pp. 337–343, 2000.
- [13] J. Tang, L. Feng, and J. S. Zabinsky, "The effects of metal interlayer insertion on the friction, wear and adhesion of TiC coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 99, pp. 242–247, 1998.
- [14] Z. Daming, L. Jiajun, Z. Baoliang, and L. Wenzhi, "A study of the friction and wear performance of MoS thin films produced by ion beam enhanced deposition and magnetron sputtering," *Wear*, vol. 210, pp. 45–49, 1997.
- [15] S. Carrera, O. Salas, J. J. Moore, A. Woolverton, and E. Sutter, "Performance of CrNyMoS<sub>2</sub> (Ti) coatings for high wear low friction applications," vol. 167, pp. 25–32, 2003.
- [16] C. N. Zoita, L. Braic, A. Kiss, and M. Braic, "Characterization of NbC coatings deposited by magnetron sputtering method," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 12–13, pp. 2002–2005, Mar. 2010.
- [17] T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson, and C. Mathieu, "FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 325, pp. 46–56, Jan. 2003.
- [18] A. Bendavid, P. . Martin, T. . Kinder, and E. . Preston, "The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163–164, pp. 347–352, Jan. 2003.
- [19] B. Sustarsic, M. Jenko, M. Godec, and L. Kosec, "Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composites," *Vacuum*, vol. 71, no. 1–2, pp. 77–82, May 2003.
- [20] H. O. Pierson, "Carbides of Group V: Vanadium , Niobium and Tantalum Carbides," in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*, Noyes Publ., New Jersey: , 1996.
- [21] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, "Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys.," *Biomaterials*, vol. 25, no. 26. pp. 5705–13, Nov-2004.
- [22] S. Watanabe, J. Noshiro, and S. Miyake, "Friction properties of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> multilayer films under vacuum environment," *Surface and Coatings Technology*, vol. 188–189, pp. 644–648, Nov. 2004.

- [23] S. Watanabe, J. Noshiro, and S. Miyake, "Tribological characteristics of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> solid lubricating multilayer films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, no. 2–3, pp. 347–351, May 2004.
- [24] R. C. Martins, P. S. Moura, and J. O. Seabra, "MoS<sub>2</sub>/Ti low-friction coating for gears," *Tribology International*, vol. 39, no. 12, pp. 1686–1697, Dec. 2006.
- [25] D. G. Teer, J. Hampshire, and V. Fox, "The tribological properties of MoS<sub>2</sub> / metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 95, pp. 572–577, 1997.
- [26] J. Martin, "Superlubricity of Molybdenum Disulfide," in *Superlubricity*, Elsevier., no. 2, A. Erdemir, Ed. Ecully, France: , 2007, p. 19.
- [27] M. O. Boffoue, B. Lenoir, H. Scherrer, and A. Dauscher, "Pulsed laser deposition of bismuth in the presence of different ambient atmospheres," *Thin Solid Films*, pp. 132–137, 1998.
- [28] L. Kumari, S.-J. Lin, J.-H. Lin, Y.-R. Ma, P.-C. Lee, and Y. Liou, "Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 14, pp. 5931–5938, May 2007.
- [29] P. Hofmann, "The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties," *Progress in Surface Science*, vol. 81, no. 5, pp. 191–245, Jan. 2006.
- [30] Y. Zhao, Z. Zhang, and H. Dang, "A simple way to prepare bismuth nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 58, no. 5, pp. 790–793, Feb. 2004.
- [31] J. Haider, M. Rahman, B. Corcoran, and M. S. J. Hashmi, "Deposition and characterization of hard-solid lubricant coating by closed-field magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 1–4, pp. 1080–1083, Oct. 2005.
- [32] L. Ipaz, J. Caicedo, N. A. De Sánchez, G. Zambrano, and M. E. Gómez, "Caracterización tribológica de películas de Cr/CrN depositadas sobre acero RUS-3 por el método de pulverización catódica D.C, asistida por campo magnético," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 30, no. 1, pp. 82–88, 2010.
- [33] J. A. Osorio, "Mejoramiento de propiedades mecánicas y tribológicas en herramientas industriales mediante aplicación de recubrimientos multicapa de TiN / ZrN Improvement of mechanical and tribological properties in industrial tools by means of application of TiN / ZrN m," pp. 91–100, 2010.
- [34] J. . Alfonso, F. Pacheco, C. Moreno, and R. Garzón, "Recubrimientos de TiN realizados mediante magnetron RF," *Revista Colombiana de Física*, vol. 35, no. 1, pp. 1–4, 2003.



- [35] A. de los A. Cáceres Jiménez, “Corrosión erosión de recubrimientos NbN,” 2007.
- [36] J. E. Alfonso, J. Buitrago, J. Torres, B. Santos, and J. F. Marco, “Crystallographic structure and surface composition of thin films grown by RF magnetron sputtering,” *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 11, pp. 1327–1328, Nov. 2008.
- [37] W. Henández Muñoz, “Caracterización de la microestructura y resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio y niobio depositadas con el sistema sputtering magnetron desbalanceado,” 2011.
- [38] M. A. Gómez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteve, “Tribological performance of chromium/chromium carbide multilayers deposited by r.f. magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1819–1824, Nov. 2005.
- [39] J. Romero, J. Esteve, and E. Martinez, “Effects of carbon incorporation in tungsten carbide films deposited by r . f . magnetron sputtering: single layers and multilayers,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 164, pp. 386–391, 2003.
- [40] M. F. Ortiz Bastos, “Recubrimientos de bismuto depositados por la técnica sputtering D.C pulsado,” Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [41] A. Talyzin and H. Hogberg, “Deposition and characterization of Nb x C 60 films,” *Thin Solid Films*, vol. 405, pp. 42–49, 2002.
- [42] C. K. N. Oliveira, R. M. M. Riofano, and L. C. Casteletti, “Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 16–17, pp. 5140–5144, Apr. 2006.
- [43] S. Sen and U. Sen, “Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel,” *Wear*, vol. 264, no. 3–4, pp. 219–225, Feb. 2008.
- [44] U. Sen, “Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel,” *Thin Solid Films*, vol. 483, no. 1–2, pp. 152–157, Jul. 2005.
- [45] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, a. Vladescu, C. N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga, and F. Miculescu, “Preparation and characterization of biocompatible Nb–C coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 12, pp. 4064–4068, Apr. 2011.
- [46] S. Barzilai, M. Weiss, N. Frage, and a. Raveh, “Structure and composition of Nb and NbC layers on graphite,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 197, no. 2–3, pp. 208–214, Jul. 2005.
- [47] N. Nedfors, O. Tengstrand, E. Lewin, A. Furlan, P. Eklund, L. Hultman, and U. Jansson, “Structural, mechanical and electrical-contact properties of nanocrystalline-NbC/amorphous-C coatings deposited by magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 2–3, pp. 354–359, Oct. 2011.

- 
- [48] Y.-Z. Tsai and J.-G. Duh, "Tribological behavior of CrAlSiN/W<sub>2</sub>N multilayer coatings deposited by DC magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 24, pp. 7523–7526, Oct. 2010.
- [49] B. D. Beake, V. M. Vishnyakov, and a. J. Harris, "Relationship between mechanical properties of thin nitride-based films and their behaviour in nano-scratch tests," *Tribology International*, vol. 44, no. 4, pp. 468–475, Apr. 2011.
- [50] K. Chu and Y. G. Shen, "Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films," *Wear*, vol. 265, no. 3–4, pp. 516–524, Jul. 2008.
- [51] K. Zhang, M. Wen, Q. N. Meng, C. Q. Hu, X. Li, C. Liu, and W. T. Zheng, "Effects of substrate bias voltage on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of reactive sputtered niobium carbide films," *Surface and Coatings Technology*, Oct. 2012.
- [52] E. Costa and A. Cavaleiro, "Fluorocarbon and tungsten carbide multilayer coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 97, no. 1–3, pp. 680–686, Dec. 1997.
- [53] E. Harry, A. Rouzaud, P. Juliet, and Y. Pauleau, "Adhesion and failure mechanisms of tungsten-carbon containing multilayered and graded coatings subjected to scratch tests," *Thin Solid Films*, vol. 342, no. 1–2, pp. 207–213, Mar. 1999.
- [54] Y. T. Pei, D. Galvan, J. T. M. De Hosson, and A. Cavaleiro, "Nanostructured TiC/a-C coatings for low friction and wear resistant applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, no. 1–3, pp. 44–50, Aug. 2005.
- [55] D.-H. Kim, S.-H. Lee, J.-K. Kim, and G.-H. Lee, "Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 10, pp. 3525–3531, Mar. 2006.
- [56] J.-H. Hsu, Y.-S. Sun, H.-X. Wang, P. . Kuo, T.-H. Hsieh, and C.-T. Liang, "Substrate dependence of large ordinary magnetoresistance in sputtered Bi films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, pp. 1769–1771, May 2004.
- [57] J. A. Baron Jaimes, "Electrodos de Bismuto para detectar metales pesados," Universidad Nacional Autónoma de México.
- [58] B. Lenoir and H. Scherrer, "Unusual growth of pulsed laser deposited bismuth films on Si<sub>100</sub>," *Applied Surface Science*, vol. 138–139, pp. 188–194, 1999.
- [59] S. Mammeri, S. Ouichaoui, H. Ammi, and R. Zemih, "Sputtering and crystalline structure modification of bismuth thin films deposited onto silicon substrates under the impact of 20–160keV Ar<sup>+</sup> ions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, no. 2, pp. 140–148, Jan. 2010.

- [60] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, vol. 97, no. 9. Yokohama: William Andrew Publishing, 2004, p. 533.
- [61] S. Rossnagel, "Sputtering and Sputter Deposition," in *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, 2001, pp. 319–348.
- [62] J. M. Abella, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, Consejo Su. Madrid: , 2003, p. 701.
- [63] C. Corbella, E. Bertran, M. C. Polo, E. Pascual, and J. L. Andújar, "Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 10, pp. 1828–1834, Oct. 2007.
- [64] M. A. Auger, R. Gago, M. Fernandez, O. Sanchez, and J. M. Albella, "Deposition of TiNyAlN bilayers on a rotating substrate by reactive sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, pp. 26–33, 2002.
- [65] K. S. SreeHarsha, *Principles of physical vapor deposition of thin films*, Elsevier. Londres: , 2006, p. 1160.
- [66] J. H. Quintero Orozco, "Síntesis de películas delgadas de AuNx por medio del sistema de deposición física en fase vapor asistida por plasma (PAPVD)," Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [67] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, and I. Introduction, "Microstructural evolution during film growth," pp. 117–128, 2003.
- [68] S. PalDey and S. . Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 342, no. 1–2, pp. 58–79, Feb. 2003.
- [69] A. International, "ASTM A600: Standard Specification for Tool Steel High Speed," no. Reapproved 2010. pp. 1–14, 2011.
- [70] A. M. Bayer, B. A. Becherer, and T. Vasco, "High Speed Tool Steels," vol. 16, no. Ref 2, pp. 51–59, 1989.
- [71] V. Leskovs and B. Ule, "Improved vacuum heat-treatment for fine-blanking tools from," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 82, pp. 89–94, 1998.
- [72] R. A. Mesquita and C. A. Barbosa, "Spray forming high speed steel — properties and processing," vol. 383, no. January, pp. 87–95, 2004.
- [73] M. M. Serna and J. L. Rossi, "MC complex carbide in AISI M2 high-speed steel," *Materials Letters*, vol. 63, no. 8, pp. 691–693, 2009.

- [74] AKSteel, "Product Data Sheet 316/316L."
- [75] C. Marín Villar, "Tantalio y Niobio: Metales Refractarios- Desmitificando el 'Coltán'," *Metal Actual*, pp. 16–23.
- [76] R. Nunes, J. H. Adams, M. Ammons, and H. S. Avery, "Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials," in *ASM Handbook*, ASM Intern., 1990, p. 3470.
- [77] S. F. Brunatto, a. N. Allenstein, C. L. M. Allenstein, and a. J. a. Buschinelli, "Cavitation erosion behaviour of niobium," *Wear*, vol. 274–275, pp. 220–228, Jan. 2012.
- [78] a. Zamiri, F. Pourboghrat, H. Jiang, T. R. Bieler, F. Barlat, J. Brem, C. Compton, and T. L. Grimm, "On mechanical properties of the superconducting niobium," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 435–436, pp. 658–665, Nov. 2006.
- [79] L. P. Ward and P. K. Datta, "Scratch test adhesion and hardness evaluation of sputtered Nb coatings as a function of the argon gas pressure," *Thin Solid Films*, vol. 271, no. 1–2, pp. 101–107, Dec. 1995.
- [80] G. Ramírez, S. E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, and J. J. Olaya, "Niobium based coatings for dental implants," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2555–2559, Jan. 2011.
- [81] H. O. Pierson, "Interstitial Carbides , Structure and Composition," in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*, Noyes Publ., New Jersey: , 1996.
- [82] H. Kimura and Y. Sasaki, "The Phase Diagram of the Niobium-Carbon system," *Materials Transactions JIM*, vol. 2, no. 2, pp. 98–104.
- [83] M. C. Osorio Abraham, "Universidad autónoma de nuevo león," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- [84] N. Yang and H. Sun, "Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects," *Encyclopedia of Environmental Health*. pp. 414–420, 2011.
- [85] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, no. v. 1. Clarendon Press, 2001.
- [86] D. A. Rigney, J. P. Hirth, and O. S. U. C. D. O. F. M. ENGINEERING., *Plastic Deformation and Sliding Friction of Metals*. Defense Technical Information Center, 1978.
- [87] A. E. Anderson, W. K. Arnold, and B. Avitzur, "Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology," in *ASM Handbook*, ASM Intern., 1992.

- 
- [88] K. Holmberg and A. Matthews, "CHAPTER 3 TRIBOLOGY OF COATINGS," *Tribology Series*, vol. 28, pp. 33–124, 1994.
- [89] "Wear: Basic Principles and General Behavior," *Tribology Series*, vol. 9, pp. 349–399, 1985.
- [90] "Standard Terminology Relating to Wear and Erosion," vol. ASTM G40, pp. 1–9, 2012.
- [91] R. Scott, "Mecanismos Básicos de Desgaste en Sistemas Lubricados," *Noria- Revista Machinery Lubrication*.
- [92] K. Holmberg, A. Matthews, and H. Ronkainen, "Coatings tribology — contact mechanisms and surface design," vol. 31, no. 98, pp. 107–120, 1998.
- [93] R. H. Savage, "Graphite Lubrication," *Journal of Applied Physics*, vol. 19, pp. 1–10, 1948.
- [94] M. B. Peterson and R. L. Johnson, "Friction of possible solid lubricants with various crystal structures," *NACA TN-3334*, 1954.
- [95] M. R. Hilton and P. D. Fleischauer, "Applications of solid lubricant films in spacecraft," *Surface and Coatings Technology*, vol. 54–55, pp. 435–442, 1992.
- [96] G. Weise, A. Teresiak, I. B. P. Markschl, and G. Kampschulte, "Influence of magnetron sputtering process parameters on wear properties of steel / Cr<sub>3</sub>Si or Cr / MoS<sub>x</sub>," vol. 77, pp. 382–392, 1995.
- [97] P. Stoyanov, S. Gupta, R. R. Chromik, and J. R. Lince, "Microtribological performance of Au–MoS<sub>2</sub> nanocomposite and Au/MoS<sub>2</sub> bilayer coatings," *Tribology International*, vol. 52, pp. 144–152, Aug. 2012.
- [98] A. Nossa and A. Cavaleiro, "The influence of the addition of C and N on the wear behaviour of W . S . CrN coatings," *Surface and Coatings Technology*, pp. 984–991, 2001.
- [99] A. Nossa and A. Cavaleiro, "Mechanical behaviour of W–S–N and W–S–C sputtered coatings deposited with a Ti interlayer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163–164, pp. 552–560, Jan. 2003.
- [100] J. V. Pimentel, T. Polcar, M. Evaristo, and A. Cavaleiro, "Examination of the tribolayer formation of a self-lubricant W–S–C sputtered coating," *Tribology International*, vol. 47, pp. 188–193, Mar. 2012.
- [101] T. Polcar, M. Evaristo, and a. Cavaleiro, "The tribological behavior of W–S–C films in pin-on-disk testing at elevated temperature," *Vacuum*, vol. 81, no. 11–12, pp. 1439–1442, Aug. 2007.

- 
- [102] T. Polcar, M. Evaristo, R. Colaço, C. Silviu Sandu, and A. Cavaleiro, "Nanoscale triboactivity: The response of Mo–Se–C coatings to sliding," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 18, pp. 5101–5111, Oct. 2008.
- [103] T. Polcar, M. Evaristo, M. Stueber, and a. Cavaleiro, "Synthesis and structural properties of Mo–Se–C sputtered coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 11, pp. 2418–2422, Feb. 2008.
- [104] T. Polcar, M. Evaristo, M. Stueber, and A. Cavaleiro, "Mechanical and tribological properties of sputtered Mo–Se–C coatings," *Wear*, vol. 266, no. 3–4, pp. 393–397, Feb. 2009.
- [105] T. Polcar, M. Evaristo, and a. Cavaleiro, "Comparative study of the tribological behavior of self-lubricating W–S–C and Mo–Se–C sputtered coatings," *Wear*, vol. 266, no. 3–4, pp. 388–392, Feb. 2009.
- [106] W. Conshohocken, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus 1," vol. 05, no. Reapproved 2010, pp. 1–5, 2012.
- [107] K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Films & Coatings: Volume 2*. VSP, 2001.
- [108] A. International, "ASTM C1624: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing," vol. 05, no. Reapproved 2010. pp. 1–29, 2010.
- [109] T. A. Adler, D. Aylor, and A. Bray, "ASM Handbook Vol 13A Corrosion: Fundamental, testing and protection," in *ASM Handbook*, .
- [110] C. Liu, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I . Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," vol. 45, pp. 1243–1256, 2003.
- [111] R. W. Revie, *CORROSION AND CORROSION CONTROL: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, FOURTH EDI. Hoboken New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC, 2008, p. 513.
- [112] J. M. Flores, R. D. Romero, and J. G. Llongueras, "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión: Notas." Mexico, D.F, pp. 1–33.
- [113] C. Liu, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II . EIS interpretation of corrosion behaviour," *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1257–1273, 2003.
- [114] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.

- [115] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, 2a Edición. San Francisco: , 1963, p. 378.
- [116] M. I. U. Jones, I. R. Mccoll, and D. M. Grant, "Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering," pp. 143–151, 2000.
- [117] "Metrology of Thin Films," 2003. [Online]. Available: <http://www.wafer-bumping.com>. [Accessed: 11-Nov-2012].
- [118] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. Greenwich: Manning Publications Co., 1992, p. 782.
- [119] A. Márquez Herrera, "Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de BaSrTiO por la técnica RF Sputtering," Instituto Politécnico Nacional, 2005.
- [120] Zeiss, "Confocal Laser Scanning Microscope: LSM 700 - Flexibility Without Contact." Carl Zeiss Microscopy GmbH, 07745 Jena, Germany, p. 34, 2009.
- [121] Nanoscience Instruments, "Atomic Force Microscopy." .
- [122] Böhler, "ACERO RAPIDO BÖHLER S600." p. 12.
- [123] Y. S. Hong, S. H. Kwon, T. Wang, D. Kim, J. Choi, and K. H. Kim, "Effects of Cr interlayer on mechanical and tribological properties of Cr-Al-Si-N nanocomposite coating," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, pp. s62–s67, 2010.
- [124] J. Gerth and U. Wiklund, "The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel," *Wear*, vol. 264, pp. 885–892, 2008.
- [125] B. Borawski, J. A. Todd, J. Singh, and D. E. Wolfe, "The influence of ductile interlayer material on the particle erosion resistance of multilayered TiN based coatings," *Wear*, vol. 271, no. 11–12, pp. 2890–2898, 2011.
- [126] D. J. Hucknall, A. Morris, and R. S. of C. (Great Britain), *Vacuum Technology: Calculations in Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2003.
- [127] "Understanding Turbomolecular Pumps." .
- [128] W. Zhang and Y. Catherine, "Deposition of carbon films by the dissociation of methane in r.f. discharge," *Surface and Coatings Technology*, vol. 47, no. 1–3, pp. 69–83, Aug. 1991.
- [129] G. Orozco, "Estudio teórico experimental de recubrimientos de BizMyOz depositados por la técnica de sputtering con magnetron desbalanceado," Universidad Nacional de Colombia, 2012.

- [130] D. M. Otálora, "Estudio de propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos nanoestructurados de bismuto y oxido de bismuto," 2012.
- [131] D. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, 2nd ed. 2006, pp. 108–110.
- [132] ASTM, "Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method," pp. 1–23, 2012.
- [133] A. Fais and G. Maizza, "Densification of AISI M2 high speed steel by means of capacitor discharge sintering ( CDS )," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 2, pp. 70–75, 2007.
- [134] G. F. Vander Voort, "Techniques for Tool Steels," in *Metals Handbook*, vol. 9, no. c, 2004, pp. 644–669.
- [135] F. Zubiri and J. De Damborenea, "Laser coatings to improve wear resistance of mould steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 194, pp. 136–142, 2005.
- [136] U. C. Oh and J. H. Je, "Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 3, p. 1692, 1993.
- [137] J. J. Olaya, D. Maritza, and S. Rodil, "Orientación preferencial en nitruros metálicos depositados con el sistema UBM Preferential orientation in metal nitride deposited by the UBM system," vol. 30, no. 1, pp. 125–129, 2010.
- [138] S. J. Nadel and P. Greene, "Strategies for high rate reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 392, no. 2, pp. 174–183, Jul. 2001.
- [139] A. Galdikas and L. Praniāvichíūs, *Interaction of Ions With a Condensed Matter*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2000.
- [140] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*. Springer, 2007.
- [141] H. Dai, H. Jiang, C. Zhan, and N. Huang, "Effects of Ratio of Mixed Gases on the Surface Roughness and Nano-hardness of a-C:H films," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 52, no. February, pp. 124–127, 2008.
- [142] S. J. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 50, no. 1, pp. 25–32, 1991.
- [143] D. Philippon, V. Godinho, P. M. Nagy, M. P. Delplancke-ogletree, and A. Fernández, "Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion," *Wear*, vol. 270, no. 7–8, pp. 541–549, 2011.



- 
- [144] K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science, 2009.
- [145] V. Jarderet, H. Zahouani, J. . Loubet, and T. . Mathia, “Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test,” *Wear*, vol. 218, pp. 8–14, 1998.
- [146] R. Hallman, “A Study of TiN Coatings on Medical Implants Deposited by HiPIMS,” Luleå University of Technology.
- [147] M. Lindquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, and U. Wiklund, “Tribofilm formation and tribological properties of TiC and nanocomposite TiAlC coatings,” *Wear*, vol. 266, no. 3–4, pp. 379–387, Feb. 2009.
- [148] J. Tang, J. S. Zabinski, and J. E. Bultman, “TiC coatings prepared by pulsed laser deposition and magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 91, no. 1–2, pp. 69–73, May 1997.
- [149] H. B. Bhandari, J. Yang, H. Kim, Y. Lin, R. G. Gordon, Q. Min, J. M. Lehn, H. Li, D. Shenai, E. C. S. J. Solid, S. Sci, P. N-n, Q. M. Wang, and M. Lehn, “Chemical Vapor Deposition of Cobalt Nitride and its Application as an Adhesion-Enhancing Layer for Advanced Copper Interconnects service Chemical Vapor Deposition of Cobalt Nitride and its Application as an Adhesion-Enhancing Layer for Advanced Copper Int,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 1, no. 5, pp. N79–N84, 2012.
- [150] Z. Ahmad, “Cathodic Protection,” in *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 2006, pp. 271–351.
- [151] R. Rodr, J. A. Benito, E. S. Puchi-cabrera, and M. H. Staia, “High temperature wear resistance of ( TiAl ) N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments,” vol. 262, pp. 380–389, 2007.
- [152] S. Jahanmir, N. P. Suh, and E. P. Abrahamson II, “The delamination theory of wear and the wear of a composite surface,” *Wear*, vol. 32, no. 1, pp. 33–49, Mar. 1975.