



**“SINTESIS Y ESTUDIO DEL
COMPORTAMIENTO DE BICAPAS DE
TUNGSTENO, CARBURO DE TUNGSTENO
(W/WC) OBTENIDAS POR LA TÉCNICA
SPUTTERING DC”**

**“SYNTHESIS AND STUDY OF THE BEHAVIOR
OF TUNGSTEN, TUNGSTEN CARBIDE (W/WC)
BILAYERS OBTAINED BY DC SPUTTERING
TECHNIQUE”**

LILIAM CRISTINA AGUDELO MORIMITSU

TESIS DE MAESTRIA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE
MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA Y QUIMICA
PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS - FISICA
MANIZALES, CALDAS**

2011

INTER-AULAS - ACADEMIA - QUÆRE - VERUM



**“SINTESIS Y ESTUDIO DEL
COMPORTAMIENTO DE BICAPAS DE
TUNGSTENO, CARBURO DE TUNGSTENO
(W/WC) OBTENIDAS POR LA TÉCNICA
SPUTTERING DC”**

**“SYNTHESIS AND STUDY OF THE BEHAVIOR
OF TUNGSTEN, TUNGSTEN CARBIDE (W/WC)
BILAYERS OBTAINED BY DC SPUTTERING
TECHNIQUE”**

**Tesis presentada como requisito para optar al grado de:
Magister en Ciencias - Física**

**Directora
ELISABETH RESTREPO PARRA Ph.D**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE
MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA Y QUIMICA
PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS - FISICA
MANIZALES, CALDAS**

2011

INTER-AULAS - ACADEMIA QUÆRE-VERUM

A mis padres

Lya Morimitsu Escobar y Gerardo Agudelo Quiroz.

A quien, desde algún lugar día a día me acompaña y fortalece

Luis Carlos Escobar Copete

(D.E.P.)

Hay un lugar donde todo es posible...!

AGRADECIMIENTOS

A toda mi familia por la confianza, palabras de aliento, y compañía brindada durante todo mi proceso de formación.

Quiero dar mis mayores agradecimientos a la directora de este trabajo la Doctora Elisabeth Restrepo Parra, por todo su apoyo, colaboración, correcciones y sobre todo por la amistad y confianza que me ha brindado durante estos años.

Al Director del Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, el profesor Pedro José Arango Arango y al mentor del Laboratorio y grupo de investigación el profesor Alfonso Devia Cubillos (D.E.P.) por todo el apoyo y por permitirme hacer parte de este gran grupo de investigación, además de poner a mi disposición la infraestructura del laboratorio para el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros e integrantes del grupo de investigación del Laboratorio de Física del Plasma, los antiguos y los presentes, por su colaboración durante todo el tiempo que tomo realizar cada parte de este proyecto.

Al grupo de investigación del Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle, por su colaboración y apoyo académico.

A todas y cada una de las personas que de una u otra forma me animaron y colaboraron para seguir adelante.

A COLCIENCIAS por el apoyo económico como Joven Investigadora-año 2008.

A la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por toda la formación académica brindada y por hacerme beneficiaria de la CONVOCATORIA DE APOYO A TESIS DE POSGRADO- DIMA 2010.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos en el proceso de producción y caracterización de recubrimientos en monocapas de Tungsteno (W), Carburo de Tungsteno (WC) y bicapas de (W/WC) sintetizados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, por medio de la técnica PAPVD Sputtering DC no reactivo asistida por campo magnético. Los recubrimientos fueron obtenidos usando dos blancos como material de aporte, un blanco circular metálico de W de 2" de diámetro y 99.995% de pureza para la capa inicial de W y un blanco de WC de 2" de diámetro y pureza 99.995% para la capa final de WC, todos los recubrimientos se obtuvieron en una atmosfera de Argón variando la temperatura del sustrato a temperatura ambiente (RT), 100, 200 y 300°C. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) donde se observó una disminución en la concentración del porcentaje atómico de Carbono con respecto al Tungsteno, de lo cual se puede inferir la formación de una fase subestequiometrica del compuesto. Los resultados de Difracción de Rayos – X mostraron la presencia de la fase cubica BCC de la capa de W y de la fase FCC de la capa de WC, además se encontró una mayor orientación en la dirección (200), también se calculó el tamaño de cristalito y la microdeformación para los recubrimientos de W/WC en función de la temperatura de crecimiento donde se observó un mejor comportamiento para la bicapa crecida a 300°C. Se realizaron estudios de composición química empleando Espectroscopía Raman y Espectroscopía Auger. Los resultados obtenidos por Raman evidencian la presencia de enlaces W-O, W-C y W=C, lo cual se confirma en los resultados obtenidos por Espectroscopía Auger, además por medio del perfil de profundidad se observó el comportamiento de las monocapas del recubrimiento en función del tiempo de erosión. Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Perfilometría se estudió la morfología de las capas a base de W en función de la temperatura de deposición y se observó una leve disminución tanto en la rugosidad como en el tamaño de grano, mientras el espesor de las bicapas presentó una leve tendencia a aumentar. Para las capas de WC crecidas sobre el acero 316L se pudo observar por medio de SEM la pobre adherencia que estas capas presentan cuando no se genera la capa intermedia de W. Por otro lado, los estudios de nanodureza revelaron que superficies densas con granos finos y baja rugosidad presentan una mayor dureza. El comportamiento tribológico de los recubrimientos tanto en monocapa como bicapa fue medido usando un sistema Ball on Disc, donde se observó una disminución en el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste para las bicapas, sin embargo no se presenta una influencia significativa con respecto a las temperaturas de deposición.

Palabras Clave: W/WC, Sputtering DC, Microestructura, Propiedades Mecánicas y Tribológicas

ABSTRACT

This research presents the results obtained in the process of production and characterization of Tungsten (W), Tungsten Carbide (WC) coatings and (W/WC) bilayers, synthesized on stainless steel AISI 316L substrates by DC nonreactive sputtering technique assisted by magnetic fields PAPVD. Coatings were obtained using two targets, a circular W metal target 2" in diameter and 99.995% purity for the initial layer of W and a WC target 2" in diameter and 99.995% purity for final WC layer. All coatings were obtained in an argon atmosphere by varying the substrate temperature at room temperature (RT), 100, 200 and 300 °C. The coatings were characterized using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) where it was observed a decrease in the concentration of Carbon atomic percentage with respect to Tungsten, inferring the formation of a sub-stoichiometric phase of the compound. X-ray Diffraction results showed the presence of the cubic BCC phase of the W layer and the FCC phase of the WC layer and found a major orientation in the direction (200). Also the crystallite size and microstrain were calculated for the W/WC coatings according to the temperature of growth, where An improved behavior is observed for the bilayer grown at 300°C. Studies of chemical composition were realized using Raman Spectroscopy and Auger Spectroscopy. The results obtained by Raman demonstrate the presence of W-O, W-C and W=C linkages, confirmed in the results obtained by Auger Spectroscopy, also by means of the depth of profile behavior of the monolayers was observed according to the time of erosion. Using Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Profilometry the morphology of the W-based coatings was studied as a function of deposition temperature. A slight decrease was observed in both the roughness and in grain size, while the thickness of the bilayers presented a slight tendency to increase. For the WC layers grown on the steel 316L it was possible to observe by means of SEM, the poor adhesion that these layers present, when the intermediate layer of W is not generated. On the other hand, studies of nanohardness revealed that dense surface with fine grains and low roughness presented a higher hardness. Tribological behavior of the coatings both in monolayer and bilayer were measured using a Ball on Disc system, where noted a decrease in the coefficient of friction and the wear rate for bilayers, however it does not show a significant influence with regard to the temperatures of deposition.

Keywords: W/WC, Sputtering DC, Microestructure, Mechanical and Tribological properties.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	v
ABSTRACT	vi
Lista de Figuras	ix
CAPITULO 1.....	1
Introducción	1
1.1Objetivos	3
1.2 Objetivo General	3
1.3 Objetivos Específicos	3
Referencias.....	5
CAPITULO 2.....	6
2.1 Recubrimientos Duros.....	6
2.1.2 Propiedades Mecánicas de un Sistema Recubrimiento-Sustrato.....	6
2.1.3 Tipos de Interfase.....	9
2.2 Técnicas de Producción de Recubrimientos en Fase Vapor.....	10
2.2.1 Deposición Física por Pulverización Catódica (Sputtering).....	10
2.2.2 Sputtering Asistido por Campo Magnético.....	12
2.2.3 Sputtering Reactivo y No - Reactivo.....	14
2.2.4 Variables en el Proceso Sputtering (presión - temperatura)	15
2.3 Materiales Duros	17
2.3.1 Clasificación	17
2.3.2 Carburos	20
2.3.4 Carburos Intersticiales.....	22
2.3.5 Carburo de Tungsteno.....	27
2.3.6 Recubrimientos duros de W-WC	29
Referencias.....	32
CAPITULO 3.....	35
Materiales y Desarrollo Experimental	35
3.1 Sistema Magnetron Sputtering DC	35
3.2 Acero AISI 316L.....	36
3.3 Preparación de Sustratos de Acero AISI 316L	37

3.4 Proceso Experimental para la Obtención de las Capas Tungsteno, Carburo de Tungsteno (W/WC).....	37
3.5 Técnicas de Caracterización para los Recubrimientos W/WC	38
3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	38
3.5.2 Espectroscopia RAMAN	39
3.5.3 Espectroscopia de Electrones Auger (AES).	40
3.5.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX)	40
3.5.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	41
3.5.6 Nanoindentación	42
3.5.7 Tribometro y Perfilometro	43
Referencias	45
CAPITULO 4.....	46
Resultados y Análisis	46
4.1 Introducción.....	46
4.2 Análisis Estructural y Composicional	46
4.2.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	46
4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	49
4.2.3 Espectroscopía Raman	56
4.2.3 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)	57
4.3 Análisis Morfológico	59
4.3.1 Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)	59
4.3.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	61
4.4 Perfilometría →Espesor y rugosidad.....	64
Referencias	74
CAPITULO 5.....	76
5.1 Conclusiones.....	76
5.2 Perspectivas de la Investigación	77

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de las diferentes zonas en un sistema recubrimiento/sustrato	7
Figura 2. Correlación entre parámetros fundamentales de un recubrimiento duro.	8
Figura 3. Tipos de interfase 1) Abrupta, 2) Compuesta, 3) de difusión, 4) de anclaje mecánico. [10].	10
Figura 4. Proceso de Sputtering (configuración diodo).	11
Figura 5. Mecanismo de deposición por la técnica de PVD magnetron Sputtering.	14
Figura 6. Zonas de crecimiento de películas delgadas en función de la temperatura.	15
Figura 7. Modelo TMD Thornton, Mouchan, Demchishin en función de temperatura para procesos de Sputtering.	15
Figura 8. Esquema de diferentes aspectos de crecimiento en recubrimientos.	17
Figura 9. Estructura del carburo intersticial.	23
Figura 10. Estructura hexagonal simple del cristal Carburo de Tungsteno.	24
Figura 11. Comparación de los puntos de fusión del carburo intersticial y su metal anfitrión.	26
Figura 12. Diagrama de fase del W-C. [53].	28
Figura 13. Estructura cristalina del Carburo de Tungsteno c-WC _{1-x} tipo (NaCl).	29
Figura 14. Sistema de Sputtering Pfeiffer PLS160 del Laboratorio de Física del Plasma de la UNAL - Manizales.	36
Figura 15. Difractómetros de Rayos – X (DRX)	39
Figura 16. Espectrómetro RAMAN.	39
Figura 17. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	41
Figura 18. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	41
Figura 19. Nanoindentador NANOVEA	42
Figura 20. Tribómetro tipo Ball On Disc.	43
Figura 21. Perfilómetro XP – 2 AMBIOS	44
Figura 22. EDX de la monocapa de (a) W y (b) WC, sobre acero inoxidable AISI 316L respectivamente.	47
Figura 23. Análisis EDX de los recubrimientos de W/WC a distintos valores de temperatura.	48
Figura 24. DRX del sustrato de acero 316L.	49
Figura 25. DRX de la capa de W depositada sobre acero 316L a temperatura ambiente.	50
Figura 26. DRX de la capa de WC depositada sobre un sustrato de acero 316L a temperatura ambiente.	50
Figura 27. DRX de las bicapas de W/WC depositadas por la técnica del Magnetron Sputtering sobre acero 316L a diferentes temperaturas del sustrato.	51
Figura 28. Datos obtenidos de los DRX como función de la temperatura del sustrato (a) parámetro de red, (b) microdeformación, (c) tamaño de cristalito y (d) textura cristalográfica.	52

Figura 29. DRX obtenidos para la muestra de W/WC crecida a TS=300 °C y sometida a un proceso térmico de recocido.....	55
Figura 30. Espectros RAMAN de las bicapas de W/WC obtenidas a diferentes temperaturas del sustrato sobre sustratos de acero AISI 316L.....	57
Figura 31. (a) Espectros de electrones Auger obtenidos para las capas de W y de WC y (b) perfil de profundidad de la bicapa W/WC obtenida a 300 °C sobre sustratos de acero AISI 316L.....	58
Figura 32. Micrografía SEM del recubrimiento de WC sobre acero 316L a 300°C de temperatura de deposición.	60
Figura 33. Micrografía SEM del recubrimiento de W/WC a 300°C de temperatura de deposición.	60
Figura 34. Imagen SEM del espesor de la bicapa de W/WC crecida sobre sustratos de acero AISI 316L a 300 °C.....	61
Figura 35. Imágenes AFM de las monocapas de (a) W y (b) WC obtenidas sobre sustratos de acero AISI 316L.....	62
Figura 36. Imágenes de AFM (a) bicapa de W/WC a RT (b) bicapa de W/WC a 100°C, (c) bicapa de W/WC a 200°C (d) bicapa de W/WC a 300°C, sobre acero AISI 316L.....	63
Figura 37. Rugosidad de la bicapa W/WC en función de la temperatura de crecimiento.	66
Figura 38. Curvas carga descarga para las bicapas de W/WC sintetizadas a RT, 100, 200 y 300°C.....	67
Figura 39. Resistencia al cortante de los recubrimientos en bicapa de W/WC respecto a la variación de la temperatura del sustrato.	68
Figura 40. Coeficientes de fricción, para los recubrimientos de W, WC y las bicapas de W/WC sintetizadas a las diferentes TS sobre el acero AISI316L.	69
Figura 41. Características de la pista de desgaste para el acero 316L después del proceso Ball on Disc.	70
Figura 42. Pista de desgaste después del proceso Ball on Disc para los recubrimientos de W y WC RT.....	71
Figura 43. Pistas de desgaste, recubrimientos en bicapa de W/WC sintetizado a las diferentes temperaturas.	72

Lista de Tablas

Tabla 1. Grupo de materiales duros.....	17
Tabla 2. Propiedades y comportamiento esquemático de los diferentes grupos de materiales duros	18
Tabla 3. Electronegatividad y elementos que forman carburos refractarios.	20
Tabla 4. Radio atómico del carbono y algunos otros elementos [49].	21
Tabla 5. Elementos que forman carburos intersticiales.	22
Tabla 6. Composición y estructura de carburos intersticiales.....	24
Tabla 7. Tendencia de los enlaces M – M y M – C.....	26
Tabla 8. Composición y propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L.	37
Tabla 9. Condiciones del proceso para la síntesis de los recubrimientos.....	38
Tabla 10. Especificaciones generales del sistema nanoindentador NANOVEA	42
Tabla 11. Especificaciones generales del sistema CSM-Tribometer.....	43
Tabla 12. Condiciones experimentales para el análisis de propiedades tribológicas	43
Tabla 13. Especificaciones generales del Perfilometro XP – 2 AMBIOS.....	44
Tabla 14. Porcentajes atómicos (%at) para las monocapas de W y WC por EDX .	47
Tabla 15. Porcentajes atómicos (%at) para recubrimientos de WWC por EDX....	48
Tabla 16. Parámetros morfológicos de las monocapas de W y WC obtenidas sobre acero AISI 316L.....	62
Tabla 17. Rugosidad y tamaño de grano para recubrimientos de WWC sobre sustratos de acero 316L a diferentes temperaturas obtenidos a partir de mediciones AFM.....	64
Tabla 18. Espesores de los recubrimientos a base de W.....	65
Tabla 19. Rugosidad del acero 316L y las monocapas de W y WC.....	65
Tabla 20. Dureza y modulo de elasticidad para el sustrato y capas protectoras a base de W.	67
Tabla 21. Resultados de coeficiente de fricción para los recubrimientos obtenidos sobre el acero AISI 316L.	70
Tabla 22. Coeficientes de desgaste para los sistemas recubrimiento de W, WC y bicapas de W/WC sintetizadas a las diferentes temperaturas de sustrato.	73

CAPITULO 1

Introducción

Una rama de la tecnología de materiales que ha tenido un vertiginoso desarrollo a partir de los años 70 es la tecnología de superficies y de películas delgadas en las cuales las propiedades superficiales y de interfases juegan un papel preponderante. Es bien conocido que muchas de las propiedades de los materiales dependen fuertemente de los efectos superficiales [1]. Propiedades tales como la resistencia al desgaste y a la abrasión, la dureza y la resistencia a la corrosión dependen de las características que presenta la superficie externa del material. A nivel industrial existe un gran Interés de proteger piezas de maquinaria y herramientas, que en muchos casos son costosas y que están expuestas a fuertes condiciones de trabajo. Por esta razón se está explorando continuamente la producción de nuevos materiales que permitan suplir estas necesidades. Los recubrimientos son una alternativa viable para estas aplicaciones y es por eso que se hace necesario realizar investigaciones en esta área.

Para mejorar las propiedades de los materiales, especialmente los metales, se utilizan diferentes procedimientos para cubrir las superficies con capas que presenten un mejor comportamiento en cuanto a la propiedad deseada; por ejemplo, la nitruración proporciona una capa superficial con una buena resistencia a la abrasión. Sin embargo, la capa superficial endurecida por este método es frágil y puede agrietarse o astillarse si la herramienta se somete a impactos mecánicos o cambios bruscos de temperatura. Otros métodos de revestimiento superficiales consisten en depositar un material sobre la superficie de aceros utilizados ampliamente en herramientas de corte y aplicaciones en que se requiere alta resistencia al desgaste, a la corrosión y un bajo coeficiente de fricción [2]. Por otro lado, las técnicas de PAPVD entre ellas, la pulverización catódica asistida con campo magnético (*Magnetron Sputtering*) es una de las opciones más viable, ya que ha generado un aumento en la eficiencia en las técnicas tradicionales para recubrimientos, debido a la condición de no equilibrio del plasma que permite generar especies reactivas a temperaturas relativamente bajas y aumentar la velocidad de deposición, por la presencia de iones que se pueden acelerar electrónicamente hacia el sustrato [3]. Por estas razones, cada vez es más amplio el grupo de materiales utilizados como recubrimientos, encontrándose reportes de películas metálicas y cerámicas a base de Ti, Cr, W, Zr, TiN, TiC, ZrN y WC [4-7]. Los materiales utilizados para estos recubrimientos pertenecen a la clase general de los cerámicos y pueden clasificarse de acuerdo a sus características de unión química como [8]:

Cerámicos Metálicos: nitruros, carburos y boruros de metales de transición, ejemplo: TiN, TiC, CrC, WC, NB.

Cerámicos Covalentes: nitruros, carburos y boruros de Al, Si, diamante, SiC, BN.

Cerámicos Iónicos: óxidos de Al, Zr, Ti, Be como Al₂O₃, ZrO₂, BeO.

Todos estos materiales son reconocidos por su dureza, alto punto de fusión y buena estabilidad química. En especial, los recubrimientos de materiales duros con base en metales del grupo VIB Cr, Mo, W enlazados con carbón forman carburos de composición cristalográfica atómica similares [9]. De estos tres carburos, se destaca el WC por sus aplicaciones industriales, gracias a su dureza, estabilidad química a elevadas temperaturas, resistencia a desgaste, resistencia a la oxidación, resistencia a la corrosión [10,11], relativo bajo coeficiente de fricción y conductividad eléctrica semejante a los metales. Debido a sus grandes bondades, estos recubrimientos son útiles en procesos industriales, donde se emplean aceros o fundiciones que están expuestos a condiciones extremas de abrasión y temperatura, para aumentar la eficiencia de sus propiedades y su vida útil, dando así una mayor eficacia a los procesos; Además, reportes en la literatura muestran que la producción de una capa inicial de un metal de este grupo sobre los sustratos de acero, seguida por una capa de nitruro o carburo, hace que los recubrimientos posean mayor dureza, al mejorar la resistencia a la propagación de grietas y por la relajación de las tensiones del recubrimiento [12], aumentando además la adherencia al sustrato y mejorando las propiedades tribológicas [13, 14].

Por otro lado, los procesos asistidos por plasma, como por ejemplo PACVD (plasma assisted chemical vapor deposition) y PAPVD (plasma assisted physical vapor deposition), son en este momento los más utilizados para el tratamiento de superficies, especialmente para la producción de recubrimientos [15]. En la actualidad los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de equipos para el procesamiento de materiales por técnicas asistidas por plasma, debido principalmente a las condiciones de alta energía en las que se encuentra el estado plasma. Este desarrollo se puede observar, en la producción de reactores para procesamientos por plasma, además de fuentes de energía de alta potencia, controladores y sistemas de vacío de alta tecnología. Es por esto que se tiene gran variedad de técnicas, de acuerdo a la búsqueda de aplicaciones tales como Sputtering DC, RF o Magnetron Sputtering [16]. Sin embargo, a pesar de los grandes avances en la ciencia de nuevos materiales, aun quedan muchos estudios por realizar, como es la adecuada escogencia del material a recubrir y el tipo de recubrimiento necesario, de acuerdo a sus aplicaciones. Además, para obtener determinadas propiedades de los recubrimientos, es necesario optimizar el proceso de depósito, seleccionando la técnica y los parámetros adecuados. También resulta imprescindible, posterior al crecimiento, caracterizar estructural,

mecánica y tribológicamente los recubrimientos con el fin de establecer sus propiedades y consecuentemente determinar su desempeño.

La presente tesis de maestría contiene capítulos organizados de la siguiente manera: El capítulo 1 presenta algunas consideraciones generales sobre los recubrimientos duros y su importancia en aplicaciones industriales y los objetivos planteados en el trabajo de investigación. El capítulo 2 hace referencia a algunos de los aspectos más relevantes sobre los recubrimientos duros. Además, se presenta un resumen de las características de los carburos y algunas de las propiedades del sustrato AISI 316L y del carburo de tungsteno (WC) y se describe la técnica para la producción de recubrimientos por PAPVD (Sputtering DC). El capítulo 3 presenta el método experimental para la síntesis y caracterización de los recubrimientos de W/WC. Los resultados y análisis se presentan en el capítulo 4 y en el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas durante el desarrollo del trabajo de investigación y las perspectivas de investigación en el área.

1.1 Objetivos

Para el desarrollo de este trabajo se trazaron los siguientes objetivos, de acuerdo al planteamiento del problema de investigación dado en el área problemática de producción de nuevos materiales-recubrimientos duros:

1.2 Objetivo General

Producir y analizar el comportamiento morfológico, estructural y tribológico de recubrimientos en bicapa de Tungsteno, Carburo de Tungsteno (W/WC) obtenidos por la técnica Sputtering DC sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L.

1.3 Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones tales como, presión, tiempo de deposición, distancia inter-electrodica y flujo de gas de trabajo más favorables para producir recubrimientos en monocapa de Tungsteno (W) y Carburo de Tungsteno (WC), sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L usando la técnica PAPVD Sputtering DC y a partir de dichas condiciones producir las bicapas Tungsteno/Carburo de Tungsteno (W/WC) variando la temperatura del sustrato.
- Determinar mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) el porcentaje atómico de los elementos presentes en las

capas de W y WC crecidas sobre sustratos de acero AISI 316L, usando Difracción de Rayos – X (XRD) conocer las estructuras cristalográficas y parámetros de red de las monocapas. Además, por medio de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Perfilometría caracterizar topográficamente los recubrimientos de W y WC para conocer la rugosidad, espesor y tamaño de grano de los recubrimientos.

- Evaluar el comportamiento de las bicapas W/WC en función a la variación de temperatura aplicada a los sustratos AISI 316L durante el proceso de deposición por medio de la técnica Sputtering DC. Esta evaluación se realizara por medio de las técnicas de caracterización EDX, XRD, Raman y AES, para conocer el comportamiento estructural de las bicapas además se usaran las técnicas SEM, AFM y perfilometría para analizar las propiedades morfológicas a las que tengan lugar los recubrimientos, también se medirá del comportamiento mecánico de los recubrimientos por medio de la técnica de nanoindentación, por otro lado a partir del sistema Ball on Disc se identificara el comportamiento tribológico de las diferentes capas. Por último se correlacionaran los resultados obtenidos con respecto a los encontrados para los recubrimientos en monocapa (W y WC).

Referencias

- [1] Y. Sun and T. Bell, Plasma surface engineering of low alloy steel, *Mater. Sci. Eng. A* 140 (1991), 419.
- [2] D. T. Quinto. Mechanical property and structure relationships in hard coating for cutting tools. *J. Vac. Sci Technol. A6* (1988), 2149.
- [3] *Procesamiento de Materiales por Plasma*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, 6 edición (2003).
- [4] Musil, V. Poulek, V. Valvoda and, R. Kuzel Jr., H. A. Jehn and, M. E. Baumgärtner, Relation of deposition conditions of Ti-N films prepared by d.c. magnetron sputtering to their microstructure and macrostress, *Surface and Coatings Technology*, 60, (1993), 484-488.
- [5] E. Kusano, A. Sato, N. Kikuchi, H. Nanto, A. Kinbara, Preparation of TiC films by alternate deposition of Ti and C layers using a dual magnetron sputtering source, *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 378–382.
- [6] A. Fragieli, M.H. Staia, J. Muñoz-Saldaña, E.S. Puchi-Cabrera, C. Cortes-Escobedo, L. Cota, Influence of the N₂ partial pressure on the mechanical properties and tribological behavior of zirconium nitride deposited by reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3653–3660.
- [7] J. Kovac, P. Panjan, A. Zalar, XPS analysis of W_xC_y thin films prepared by sputter deposition, *Vacuum* 82 (2008) 150–153.
- [8] Holleck. Material selection for hard coating. *J. Vac. Sci Technol. A4* (1986), 2661.
- [9] Oyama, S.T. *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*, Blackie Academic & Professional, 1996.
- [10] Kramer BM, Judd PK. *J Vac Sci Technol A*, 3, 6, (1985), 2439.
- [11] Esteve J, Zambrano G, Rincon C, Martinez E, Galindo H, Prieto P. *Thin Solid Films*, 373, (2000), 282.
- [12] M. Berger, U. Wiklund, M. Eriksson, H. Engqvist, S. Jacobson, The multilayer effect in abrasion — optimising the combination of hard and tough phases, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, (1999), 1138-1144.
- [13] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews, *Tribology of thin coatings*, *Ceramics International* 26 (2000) 787-795.
- [14] E. Bemporad, M. Sebastiani, C. Pecchio, S. De Rossi, High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2155–2165.
- [15] Gissler, J. Haupt, A. Hoffman, P. N. Gibson, D. G. Rickaby. *Thin Solid Films*, 199 (1991) 113.
- [16] M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press, (New York, 1992)

CAPITULO 2

2.1 Recubrimientos Duros

2.1.1 Generalidades

Las propiedades de los materiales duros se usan principalmente para incrementar la resistencia al desgaste de herramientas y componentes mecánicos. Con el objetivo de lograr bajos desgastes, no solo se requiere superficies duras sino también coeficientes de fricción bajos, la rugosidad y la interdifusión son unos de los fenómenos importantes que afectan la fricción. La soldadura por difusión por ejemplo es una de las principales causas que afectan las herramientas de corte y cojinetes. Incrementando la resistencia a la corrosión es otro importante prerequisite para aumentar la vida útil de los sistemas. Por otro lado, para un buen desempeño de las herramientas y de partes mecánicas se requiere de ciertas propiedades específicas del material en bulto como, alta conductividad térmica, alta tenacidad y una alta resistencia a las tensiones.

La realización de tales herramientas y componentes mecánicos con una alta resistencia al desgaste se puede obtener de dos maneras. Por un lado, se pueden producir materiales compuestos consistentes de una fase dura que le da al material una cierta resistencia al desgaste y una fase metálica que proporciona ductilidad al material. Por otra parte, las propiedades de la superficie pueden ser separadas de las propiedades del material en bulto depositando sobre la superficie un recubrimiento duro. La ventaja de la segunda solución es que no se requiere un compromiso entre la superficie y las propiedades del material en bloque.

La protección de materiales por recubrimientos duros es uno de los métodos más importantes y versátiles para mejorar el desempeño de componentes mecánicos en aplicaciones industriales. Los recubrimientos duros hoy en día son ampliamente usados para incrementar la vida de las herramientas de corte y aumentar su resistencia al desgaste.

2.1.2 Propiedades Mecánicas de un Sistema Recubrimiento-Sustrato

Debido a que existe una gran cantidad de materiales que se emplean como recubrimientos duros, es importante tener algunos criterios para la selección del material más apropiado para una necesidad específica. La figura 1 presenta algunos criterios importantes para la combinación de recubrimiento/sustrato. Estos

critérios se fundamentan en el hecho de que se deben distinguir tres zonas que determinan las exigencias de los materiales a seleccionar [1].

La interfase recubrimiento/sustrato: La adherencia, la interacción entre recubrimiento/sustrato y los esfuerzos debidos a diferentes coeficientes de expansión térmica de los materiales; se convierten en puntos críticos que deben tenerse en cuenta.

El material del recubrimiento: la composición y la microestructura del material utilizado como recubrimiento, determinan propiedades tales como, el tamaño de grano, la dureza, las tensiones internas, la resistencia mecánica, la resistencia a la fractura, la estabilidad térmica y la conductividad térmica.

La superficie del recubrimiento: se deben tener en cuenta las interacciones del recubrimiento con la pieza de trabajo o con el entorno durante su desempeño.

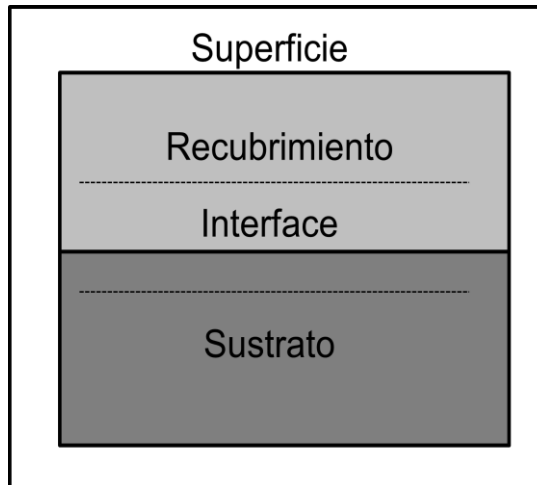


Figura 1. Esquema de las diferentes zonas en un sistema recubrimiento/sustrato

Desde el punto de vista de su importancia en aplicaciones tecnológicas, los recubrimientos duros deben tener además propiedades tales como alta tenacidad y resistencia al desgaste para ser utilizados como recubrimientos anti-desgaste, por ejemplo depositándolos sobre aceros para herramientas de corte. Deben presentar además buena resistencia a la oxidación, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción para aplicaciones en maquinado de piezas y una buena adherencia y compatibilidad con el sustrato sobre el cual se depositan.

La mayoría de los problemas, relacionados con la selección de los materiales para la elaboración de los recubrimientos se debe a que las propiedades deseadas, no se pueden obtener simultáneamente, para un mismo material. Por ejemplo, un aumento de la dureza y la resistencia mecánica del recubrimiento se relacionan con la disminución de la tenacidad y la adherencia.

El concepto de producción de recubrimientos en monocapas se ha ido transformando. En la actualidad, la mayoría de los recubrimientos se producen en forma de bicapas, multicapas, superredes o recubrimientos graduales [2], con el fin de mejorar varias propiedades al mismo tiempo. Es así como en la literatura especializada en esta área se encuentran trabajos realizados con diversidad de materiales y diferentes números de capas como Ti/TiN, TiN/ZrN, W/WC, TiN/TiC, TiN/TiAlN [3,4] graduales como Ti/TiN/TiCN [5] y superredes [6]. Estos materiales han sido producidos por diferentes técnicas PACVD y PAPVD [7]; entre las cuales se destaca el sistema magnetrón Sputtering DC. Esta técnica es muy utilizada en la preparación de recubrimientos en multicapa gracias al aumento en la tasa de deposición, confinamiento de electrones libres sobre la superficie del cátodo, para la disminución en la formación de procesos de re-Sputtering en la capa, además de su aplicabilidad para todo tipo de metales refractarios, incluso materiales aislantes [8]. El gran aumento en el número de técnicas de deposición han generado que, al momento de producir recubrimientos, se deba tener en cuenta una gran cantidad de variables de proceso tales como: presión de gas, temperatura del sustrato, tensión aplicada al cátodo, entre otras [9]. Otro parámetro importante es la corriente de la descarga cuando se tiene una tensión fija, ya que ésta regula la velocidad de Sputtering, lo que resulta en un parámetro de control muy adecuado, para determinar el arreglo apropiado de capas para aplicaciones específicas.

La interrelación entre los parámetros de deposición, las propiedades de los recubrimientos y el desempeño de trabajo con la estructura de los recubrimientos son muy importantes (figura 2) Una buena escogencia del tipo de materiales y de los parámetros del proceso redunda en unas buenas propiedades del recubrimiento y de su óptimo desempeño.

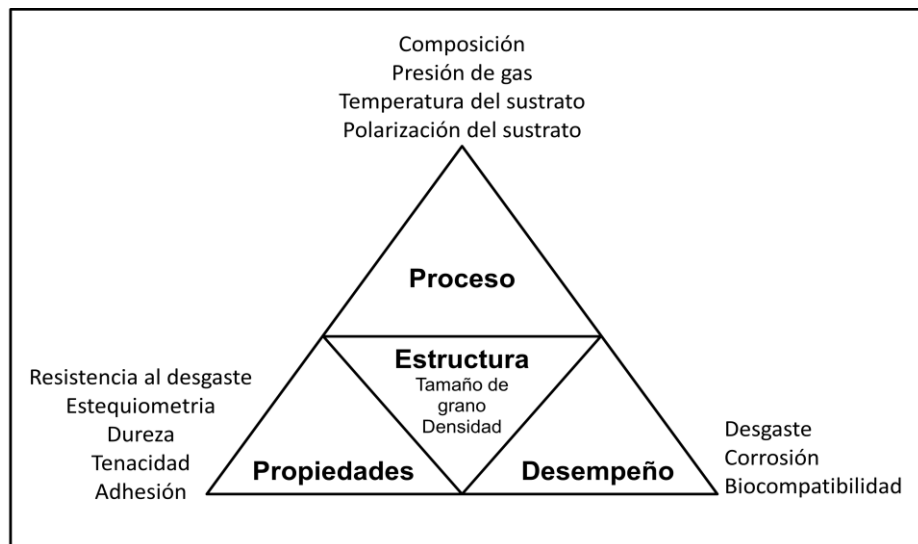


Figura 2. Correlación entre parámetros fundamentales de un recubrimiento duro.

2.1.3 Tipos de Interfase

Existen en la práctica distintos tipos de interfase entre el recubrimiento/sustrato o recubrimiento/recubrimiento en el caso de las multicapas, como se ilustra en la figura 3. La interfase abrupta presenta un cambio súbito entre la capa de recubrimiento y el sustrato del orden del espaciamiento interatómico. Existe una baja interacción entre la capa el sustrato donde dominan esencialmente fuerzas de Van der Waals y una baja interdifusión. Las tensiones y defectos son confinados en la interfase produciendo gradientes de tensiones altas y baja adhesión, pero las pequeñas rugosidades tienden a promover una mejor adhesión. La interfase compuesta está caracterizada por una capa de muchas dimensiones atómicas que es creada por reacciones químicas e interdifusión entre los átomos del recubrimiento y el sustrato. Estos compuestos formados son frecuentemente frágiles debido a las altas tensiones generadas por cambios volumétricos que acompañan las reacciones. Tales interfases surgen en recubrimientos metálicos activos con oxígeno sobre metales óxidos o compuestos intermetálicos y metales. La adhesión es generalmente buena si la capa es delgada. Si el efecto dominante es la difusividad de las especies del recubrimiento en el material del sustrato, se forma una interfase de difusión que se caracteriza por un cambio gradual de las propiedades de ambos materiales. Debido a las diferentes movilidades se pueden generar vacancias que pueden debilitar la interfase, sin embargo la interdifusión resulta en una buena adhesión. Esta interdifusión puede ser promovida intencionalmente en base a implantación iónica combinada con deposición. Por último, la interfase mecánica es caracterizada por un anclaje entre el material depositado con una superficie rugosa del sustrato. La intensidad de la adhesión depende inicialmente de las propiedades mecánicas y las características de la estructura interna del recubrimiento y el sustrato y la geometría interfacial.

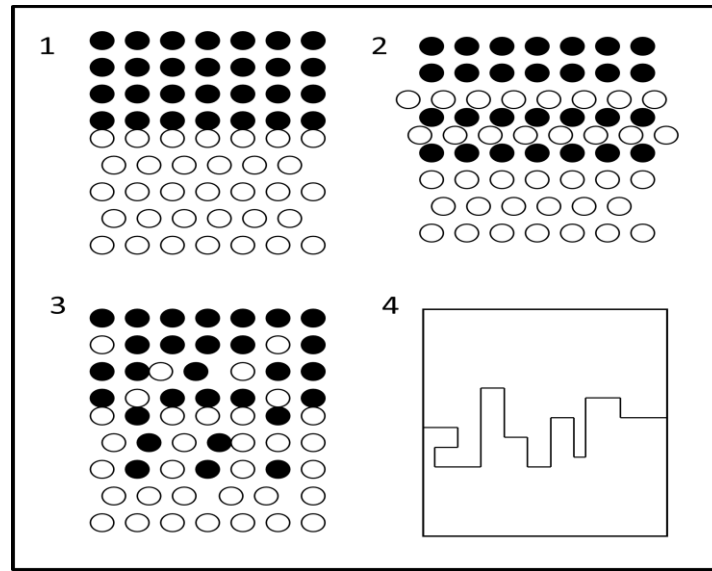


Figura 3. Tipos de interfase 1) Abrupta, 2) Compuesta, 3) de difusión, 4) de anclaje mecánico. [10].

2.2 Técnicas de Producción de Recubrimientos en Fase Vapor

En general, los procesos de deposición en fase vapor se basan en la formación de un plasma del material que se desea depositar en la superficie del sustrato donde se obtiene un recubrimiento tipo capa delgada; el proceso se desarrolla en vacío o en atmósferas controladas para evitar contaminación [11]. En este punto, se pueden diferenciar dos grandes grupos de técnicas de deposición en fase vapor, química (PACVD) y física (PAPVD) [12]. En técnicas de deposición química, el recubrimiento se genera a partir de reacciones químicas entre los gases precursores, mientras en técnicas de deposición físicas, el recubrimiento se forma por evaporación o pulverización de un blanco sólido; en esta tesis de Maestría en Ciencias – Física, se usó un sistema de pulverización tipo Sputtering, mediada por campo magnético – Magnetron Sputtering y haciendo uso de una fuente de potencia de corriente directa (DC).

2.2.1 Deposición Física por Pulverización Catódica (Sputtering)

El proceso físico de Sputtering o pulverización, involucra la evaporación física (no térmica) de átomos o moléculas de la superficie de un material mediante un bombardeo con iones energéticos y no reactivos. Este proceso físico tiene su fundamento en intercambio de momento lineal de los iones que bombardean los átomos de la superficie, las partículas energéticas son generalmente iones de un

material gaseoso acelerado en un campo eléctrico (figura 4). La técnica de Sputtering fue descubierta inicialmente por Grove en 1852 y Pulker en 1958 en un pistón de las bombas de vacío. Los términos Sputtering químico y Sputtering electroquímico han sido asociados a procesos donde por bombardeo de la superficie de un blanco con especies reactivas se produce una especie volátil. Este proceso a menudo se denomina plasma reactivo o implantación de iones reactivos y es muy importante en el proceso de películas delgadas [13].

La deposición de películas por Sputtering fue reportada por primera vez por Wright en 1877 y fue posible debido a que solo era necesario un relativamente bajo vacío para la deposición por Sputtering. Edison patentó un proceso de Sputtering para la deposición de plata sobre cilindros de cera de fotografía en 1904. La deposición por Sputtering no fue ampliamente utilizada en la industria sino hasta la necesidad de desarrollos reproducibles, estables y fuentes de evaporación de larga vida; los primeros artículos acerca de este tema fueron publicados por Whener [14,15], Maissel [16] y Holland [17].

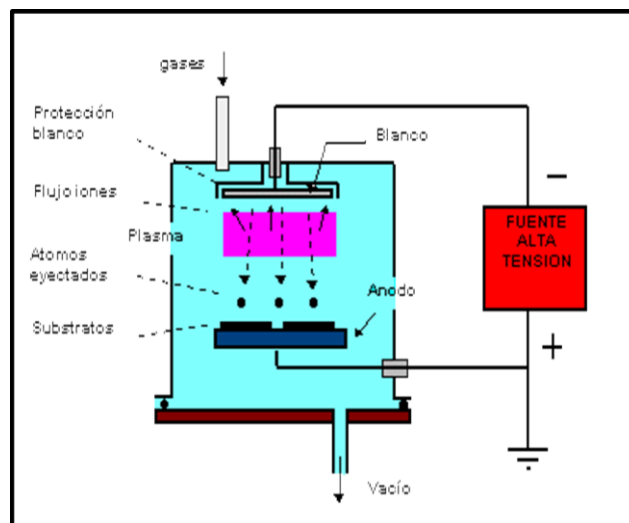


Figura 4. Proceso de Sputtering (configuración diodo).

La configuración de Sputtering más sencilla es la correspondiente a un diodo (figura 4), formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, a los que se les aplica un alto potencial DC, provocando una descarga eléctrica [18]. En esta configuración, la intensidad del campo eléctrico en cercanías del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo; el resto del espacio comprendido entre el cátodo y ánodo lo ocupa el plasma, siendo el gradiente de potencial en esta zona prácticamente nulo. Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material, se producen otros efectos, como son, la emisión de iones secundarios, emisión de radiación y de electrones secundarios; parte de los

electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo, la emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. El proceso de Sputtering, tiene lugar en un reactor de vacío, evitando contaminación; la presión óptima del proceso depende del sistema con que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga [19]. Cuanto menor es esa presión, mayor es el recorrido libre medio, por tanto mayor la energía con la que los átomos alcancen el blanco y sustrato. Sin embargo si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y la descarga se extingue rápidamente.

Las energías de los átomos o moléculas arrancadas por Sputtering (del orden de 10^2 eV) a determinada velocidad de deposición son aproximadamente un orden de magnitud mayor a aquellas obtenidas por evaporación a la misma velocidad. Sin embargo, debido a que la eficiencia del Sputtering es en realidad baja y las corrientes iónicas son limitadas, las velocidades de deposición por Sputtering son invariablemente uno o dos órdenes de magnitud menores que las de evaporación, bajo condiciones normales. En lugar de ser intensivo, energéticamente hablando, el proceso de Sputtering es más adecuado para la deposición de películas multicomponentes, donde los distintos átomos, son eyectados aproximadamente capa por capa del blanco multicomponente y el recubrimiento se forma casi homogéneamente sobre el sustrato, correspondiendo al blanco [20].

Con el término deposición por Sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser empleado como cátodo en la descarga luminosa [21]. El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película. Esta técnica es utilizada para producir películas delgadas de menos de $3 \mu\text{m}$ y muy duras, por ejemplo, nitruro de titanio (TiN) y carburo de tungsteno (WC), los cuales se aplican extensamente en herramientas de corte para aumentar resistencia al desgaste, oxidación, estabilidad química y la vida útil de ésta [22]. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos por Sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente [21], además existen diferentes tipos de procesos de Sputtering como RF, DC y Magnetrón.

2.2.2 Sputtering Asistido por Campo Magnético

Algunas de las limitaciones de esta técnica han sido superadas por diversas variaciones del método de Sputtering tradicional, fundamentalmente al poner el

sustrato a potencial negativo o incluir campos magnéticos para obtener una mayor aceleración de los iones [23].

Una forma alternativa de obtener una alta eficiencia de ionización con base en los electrones secundarios emitidos por el cátodo y aumentar el camino libre medio de los electrones es mediante la aplicación de un campo magnético transversal, normal al campo eléctrico de la descarga para confinarlos en las proximidades de la región de emisión. La aplicación de este campo magnético transversal da lugar a cambios importantes en el proceso básico de Sputtering. Los electrones secundarios generados en el blanco no bombardean el sustrato debido a que son atrapados en trayectorias cicloidales cerca del blanco, así disminuye la temperatura a la que se calienta el sustrato y disminuye el daño por radiación. Este hecho permite recubrir sustratos que no resistan temperaturas altas (como plásticos) y superficies sensibles [24]. La técnica Sputtering DC asistida con campo magnético es ampliamente utilizada para generar plasmas altamente ionizados a baja presión en procesos de recubrimientos por PVD basados en Sputtering con alta velocidad de deposición. La ventaja principal del magnetrón Sputtering es que permite utilizar eficientemente la potencia de la descarga en el cátodo (>60%) para generar altas densidades de corriente (50 mA/cm^2) a tensiones relativamente bajas (500-1000 V) obteniendo velocidades de deposición como mínimo un orden de magnitud mayor que los sistemas tradicionales, además de poder utilizar cátodos de gran tamaño lo que permite el recubrimiento de piezas de gran superficie tales como paneles de vidrio o laminas delgadas de diferentes materiales en procesos de alimentación continua [25], también en el crecimiento de películas compuestas, multicapas de nitruros y carburos de metales de transición (Ti, Al, Zr) con fines fundamentalmente de aplicaciones como recubrimientos duros [21].

Existen en la práctica tres variantes básicas de geometrías de magnetrones: cátodos planos, cilíndricos y cónicos. Todas estas variantes utilizan el mismo concepto para confinamiento de electrones. La variante más avanzada de este tipo de descarga para procesos de recubrimiento es al momento la denominada magnetrón no balanceado o desbalanceado, que se caracteriza por producir un intenso bombardeo de la superficie de los sustratos a ser recubiertos con iones de baja energía, lo que favorece el desarrollo de películas compactas de mínima porosidad y alta calidad, además al aumentar la densidad del plasma sobre el blanco, supera la limitación de la disminución de corriente debido al aumento de la distancia blanco-sustrato [26]. El campo magnético esta creado por imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo (figura 5).

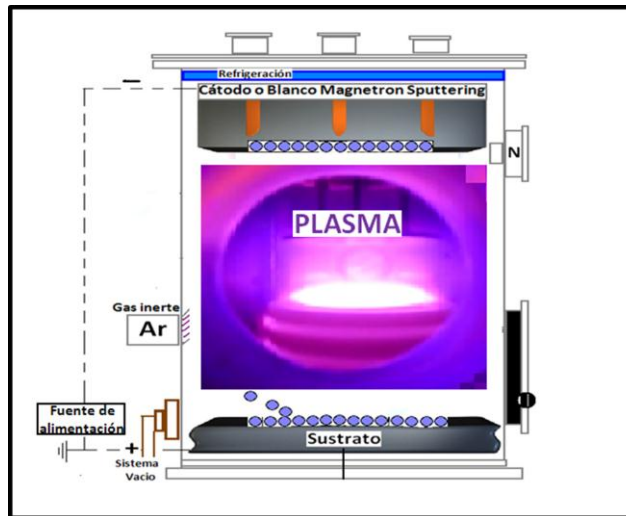


Figura 5. Mecanismo de deposición por la técnica de PVD magnetron Sputtering.

2.2.3 Sputtering Reactivo y No - Reactivo

Se denomina Sputtering no reactivo, al proceso donde el gas de trabajo no reacciona químicamente con el blanco precursor usando gases inertes, normalmente argón, por su alto rendimiento y economía [18]. Si el proceso se realiza en presencia de un gas no inerte, el proceso de Sputtering es reactivo. La calidad y propiedades de los recubrimientos dependerán de la concentración del gas reactivo en el reactor evaporador, el cual modificara química y físicamente el material de síntesis que se depositará sobre la superficie del sustrato. Normalmente, los procesos reactivos usan una mezcla de gases (reactivos y no reactivos) a concentraciones diferentes, gracias a que normalmente los gases reactivos son menos eficientes que los no reactivos; La proporción de gas reactivo es la que define el tipo de estequiometría y cristalografía del material a depositar, por tanto sus propiedades específicas (mecánicas, ópticas, magnéticas, entre otras) [27]. En este caso para la formación de la bicapa de W/WC se usó una atmosfera inerte, 100% argón; donde los átomos de argón son ionizados por la descarga eléctrica en presencia de los electrones libres del medio, siendo atraídos hacia el cátodo, cuando los iones de argón colisionan con el material del blanco W o WC, según sea el caso, los átomos del material (cátodo) son eyectado hacia el sustrato donde se depositarán si tienen la energía suficiente para llegar allí y formar la capa de recubrimiento.

2.2.4 Variables en el Proceso Sputtering (presión - temperatura)

Los modelos de crecimiento en recubrimientos que se muestran en la figura 6, fueron inicialmente desarrollados por Mouchan y Demchishin en 1969 [28] y adaptados por Thornton en 1974 para equipos de pulverización catódica. Messier modificó el modelo en 1984 para introducir los efectos de conglomeración y defectos en el sustrato [29], recientemente, éste ha sido mejorado por Nelly & Arnell [28]; utilizando los modelos se establece que la microestructura de los recubrimientos depositados por PVD está determinada por: la rugosidad de la superficie del sustrato, condiciones de deposición, flujo y energía de los iones, además la movilidad de los átomos en la superficie. Uno de los modelos más sencillos que permite explicar la influencia de la presión y la temperatura en la deposición por PVD, fue establecido por Thornton. Este autor, basándose en los trabajos previos desarrollados por Demchishin, puso de manifiesto la influencia de la presión del gas y la relación entre temperatura del sustrato (T) y la temperatura de fusión del material a depositar (T_{fus}), en la morfología de la capa obtenida [30].

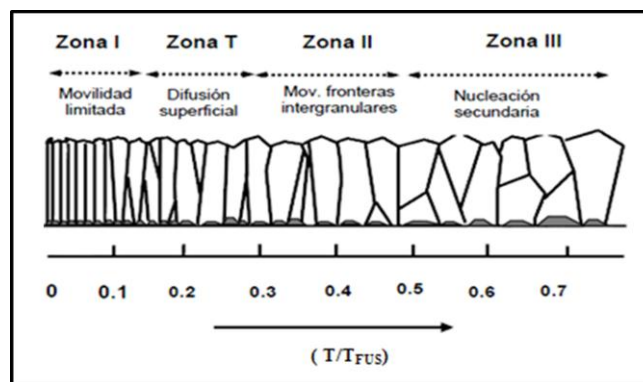


Figura 6. Zonas de crecimiento de películas delgadas en función de la temperatura.

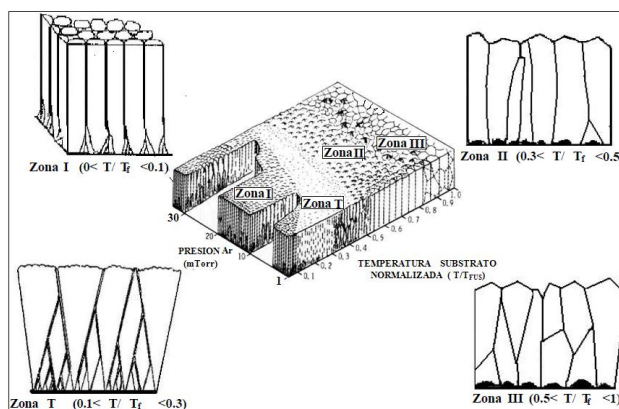


Figura 7. Modelo TMD Thornton, Mouchan, Demchishin en función de temperatura para procesos de Sputtering.

En principio, estudiando la influencia de la variable (T/T_{fus}) en el proceso de deposición, se pueden distinguir diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas y una zona de transición, que es introducida concretamente por Thornton para explicar el crecimiento mediante la técnica de Sputtering como se presenta en la figura 7 [30].

Zona I (relación $T/T_{fus} < 0.1$): caracterizada por temperaturas de deposición bajas, donde los átomos adsorbidos contienen baja energía; cuando alcanzan el sustrato no presentan movilidad superficial, por tanto es inhibido el crecimiento de grano y coalescencia de islas. Se produce efecto sombra ya que los puntos más elevados de la superficie impiden la llegada de los átomos adsorbidos a zonas situadas detrás de ellos; como consecuencia, las estructuras tienen morfología alargadas e intercomunicadas, produciendo alta cantidad de poros [31]

Zona T (relación $0.1 < T/T_{fus} < 0.3$): si la superficie del sustrato es especular y los átomos llegan perpendicular a la cara del sustrato, se produce cierta difusión en la superficie, el recubrimiento inicialmente crece en estructura de granos pequeños, mejorando la movilidad de los átomos adsorbidos en la vecindad de los granos, provocando morfología entre ellos en forma de V, alargándose con el aumento del espesor de capa; se obtiene una densificación columnar que garantiza buenas propiedades mecánicas [31].

Zona II (relación $0.3 < T/T_{fus} < 0.5$) Crecimiento determinado por la migración de los átomos adsorbidos a las zonas intergranulares, progresando a partir de los granos generados inicialmente. La estructura es columnar, densa y está formada por granos microcristalinos, cuyo tamaño aumenta con la relación T/T_{fus} [32].

Zona III (relación $0.5 < T/T_{fus} < 1$) proceso dominado por fenómenos de difusión interna y recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Las impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a nucleaciones secundarias. La morfología de los granos evoluciona desde la columnar hasta granos de tipo equiaxiales, acercándose a lo que ocurre en un material en bloque.

En los modelos de microestructura considerados, la temperatura tiene la mayor influencia en el crecimiento, sin embargo, para procesos asistidos por plasma donde es posible reducir considerablemente esta temperatura, los fenómenos de difusión se facilitan gracias al suministro de especies activadas que requieren de menor energía para la formación de los arreglos atómicos. La energía con que estas especies llegan al sustrato tiene efecto importante en la formación del recubrimiento. La diferencia entre el modelo de crecimiento de Thornton respecto a trabajos anteriores, es la incorporación de la presión de Sputtering, éste parámetro tiene en cuenta la interacción de los átomos con el gas de la descarga; dicha interacción, reduce la energía de llegada de los átomos a la superficie y por

tanto, la morfología es diferente dependiendo del valor de presión en el reactor (figura 8) [33].

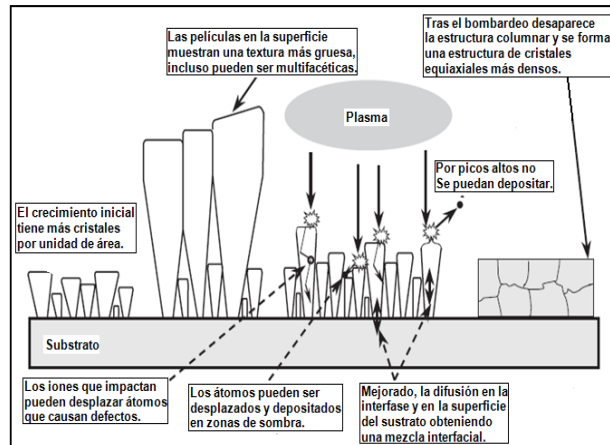


Figura 8. Esquema de diferentes aspectos de crecimiento en recubrimientos.

2.3 Materiales Duros

2.3.1 Clasificación

Los materiales duros para recubrimientos pueden ser divididos en tres grupos dependiendo del tipo de enlaces (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Grupo de materiales duros.

Metálicos	Covalentes	Iónicos
Boruros Carburos Nitruros de metales de transición	Boruros Carburos Nitruros de Al, Si, B Diamante	Óxidos de Al, Zr, ti, Be
TiB, TiC, VC, WC , Ti(CN), TiN, (TiAl)N	B ₄ C, SiC, c-BN, Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , BeO

Los recubrimientos del grupo de los materiales metálicos duros se usan ampliamente para incrementar el tiempo de vida de las herramientas de corte mejorando su comportamiento al desgaste. Estos materiales cristalizan generalmente en una estructura cubica centrada en las caras como la estructura del cloruro de sodio y pueden tener durezas hasta de 30 GPa, puntos de fusión de 4000°C, módulos de elasticidad entre 400 y 800 GPa y coeficientes de expansión térmica entre 6 y 12x10⁻⁶ K⁻¹. Los materiales covalentes presentan una alta rigidez

en su estructura debido a su alto grado de direccionalidad en los enlaces y a sus pequeñas distancias interatómicas, esto los hacen unos buenos candidatos como recubrimientos con altas durezas, como por ejemplo, recubrimientos de carbono tipo diamante con 80 GPa y el Nitruro de boro cubico con 50 GPa. Estos materiales poseen coeficiente de expansión térmica bajos, entre 1 y $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, módulos de elasticidad altos y alta estabilidad química. Los materiales iónicos poseen durezas relativamente bajas entre 7 y 20 GPa. Los módulos de elasticidad son bajos para los materiales iónicos duros y poseen coeficientes de expansión térmica altos [1].

En la Tabla 2 se puede observar las ventajas y desventajas de cada uno de los diferentes grupos de materiales duros con respecto a aplicaciones como recubrimientos duros.

Tabla 2. Propiedades y comportamiento esquemático de los diferentes grupos de materiales duros

Comportamiento	Dureza	Fragilidad	Punto de fusión	Coefficiente de exp. térmica	Adherencia a sustrato metálico	Apropiado para multicapas
Alto	C	I	M	I	M	M
Medio	M	C	C	M	I	I
Bajo	I	M	I	C	C	C

I: Enlace iónico, C: Enlace covalente y M: Enlace metálico.

Comparando esas y otras propiedades relevantes de los diferentes grupos de materiales en una manera esquemática como muestra la Tabla 2.2 se puede establecer lo siguiente [34]:

- Los materiales covalentes son muy apropiados como recubrimientos duros sometidos a altas cargas. Sin embargo su adhesión es baja sobre sustratos metálicos, así que altas tensiones de compresión conducen a una fácil delaminación del recubrimiento si el sistema se usa para maquinación.
- Los materiales metálicos duros son los más apropiados y versátiles como capas intermedia.
- Los materiales iónicos duros son adecuados, en particular, para las superficies debido a su alta estabilidad y su baja tendencia a interactuar con el medio externo.

Sin embargo, debido a las características y propiedades individuales de los materiales duros, como se mencionó anteriormente el concepto de recubrimiento duro ha evolucionado de monocapa a recubrimiento multicapa. Hoy en día, la mayor parte de los recubrimientos comerciales de alta calidad tienen estructura multicapa; esto implica el uso de dos o más capas de materiales mutuamente

solubles a fin de promover el desarrollo de interfases altamente adherentes entre ellos. El material de la primera capa, en contacto con el sustrato, tiene por función principal promover una buena adherencia, en tanto que las capas externas son las responsables de la dureza, la disminución en el coeficiente de fricción, la resistencia mecánica, la abrasión y la reacción química con el entorno, logrando así un óptimo desempeño en las aplicaciones.

Algunos de los materiales empleados en la producción de recubrimientos duros en forma de monocapa y/o multicapas son el tungsteno y sus compuestos derivados, gracias a su alta dureza y estabilidad química [35]. La literatura reporta que el carburo de tungsteno ha sido empleado en la elaboración de utensilios de corte para mecanizado de herramientas, construcción de piezas que requieren elevada resistencia térmica o mecánica, relativo bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste [36], como cojinetes de ejes, pastillas de buril, brocas entre otras [37]. Sin embargo su alto coeficiente de fricción de 0.5 a 0.6 sin lubricación es un inconveniente y limita su total desempeño. Otro de los problemas del carburo de tungsteno es su fragilidad debido al alto módulo elástico y falta de compliancia plástica. Por tal motivo, numerosas investigaciones se han orientado hacia la reducción del coeficiente de fricción e incremento de la tenacidad del recubrimiento de carburo de tungsteno usando estructuras compuestas. Uno de los primeros sistemas producidos en ese sentido fue el crecimiento de WC en bicapas o multicapas, algunas veces combinadas con otros metales, como WC-Co, reportado por Krakhmalev et al. [38], por ser materiales que poseen una combinación favorable de alta dureza, tenacidad de fractura y alta resistencia al desgaste. Carvalho et al. [39] presentaron investigaciones de WC-C, material que posee aplicaciones en ingeniería, gracias al bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste. Por otro lado, el uso de multicapas mejora la resistencia al desgaste y con una combinación favorable de capas, se puede mejorar la dureza y disminuir la rugosidad, propiedades difíciles de alcanzar empleando únicamente monocapas. La disminución de la rugosidad en películas cerámicas duras se puede obtener acoplándola con una capa dúctil metálica, como es el caso de capas de Ti, TiC, TiN en recubrimientos de TiCN, reportados por LoBiondo et al. [40]. Por otro lado, la introducción de metales en las películas mejora la deformación plástica de la capa, la relajación de las tensiones y la reducción de porosidad [41], lo que permite mantener las propiedades tribológicas de la película. La literatura reporta además que, la adherencia entre las multicapas y el sustrato es uno de los factores más importantes en el crecimiento de multicapas [42], además la interfase juega un rol importante en las pruebas de corrosión de los recubrimientos [43]. Los materiales a base de elementos metálicos, como tungsteno, han sido producidos por diferentes técnicas entre las cuales están, Deposición Química a Vapor Asistida por Plasma (PACVD) [44] y Deposición Física a Vapor Asistida por Plasma (PAPVD) como Ablación Láser [45], evaporación por arco [46] y Magnetron Sputtering [47].

2.3.2 Carburos

Tabla 3. Electronegatividad y elementos que forman carburos refractarios.

																Carburos Covalentes				
H																B	C	N	O	F
2,1																2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Li	Be														Al	Si	P	S	Cl	
1,9	1,5														1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
Na	Mg															Carburos Intersticiales				
0,9	1,2																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				
0,9	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,0	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5				
Ca	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2				

Tres características generales e interrelacionadas atómicamente juegan un papel esencial en la formación de carburos (y en todos los compuestos) por ejemplo, la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el otro elemento, el tamaño de los respectivos átomos y las características del enlace de estos átomos [48].

La electronegatividad puede definirse como la tendencia de un elemento a ganar electrones y formar iones negativos. De acuerdo a la literatura, el carbono y el nitrógeno presentan más alta electronegatividad que algunos de los otros elementos en la tabla periódica presentada en la tabla 3 (2.5 y 3.0 respectivamente).

La diferencia en la electronegatividad entre el carbono y el otro elemento que forman un carburo es un factor importante para determinar la naturaleza del compuesto. Como se observa en la Tabla 3, las diferencias de electronegatividad entre los elementos que pueden formar carburos intersticiales y el carbono son muy grandes en comparación con las de los carburos covalentes, la cual es bastante pequeña. El segundo factor que controla la formación de un carburo es el radio atómico de los elementos constituyentes. El radio atómico de los elementos los cuales pueden formar carburos covalentes o intersticiales, son listados en la Tabla 4. los cuales forman un conjunto útil de valores empíricos a considerar.

Tabla 4. Radio atómico del carbono y algunos otros elementos [49].

Elemento	Numero Atómico	Radio Atómico (nm)	Tipo de Carburo
Boro	5	0,088*	C
Carbono	6	0,078*	
Nitrógeno	7	0,074*	
Oxígeno	8	0,066*	
Silicio	14	0,117*	C
Titanio	22	0,1467*	I
Zirconio	40	0,1597**	I
Niobio	41	0,1456**	I
Molibdeno	42	0,1386**	I
Hafnio	72	0,1585**	I
Tantalio	73	0,1457**	I
Tungsteno	74	1,1394**	I

*Radio Tetraedral

**Numero de Coordinación (NC) = 12

C = Carburo Covalente

I = Carburo Intersticial

Los valores presentados en la Tabla 4 son los que permiten la hibridación prevalente en la formación de los carburos.

La importancia del radio atómico se hará evidente en la estructura del carburo. Cuando la diferencia de radio atómico entre los átomos es grande, se forman carburos intersticiales (ejemplo WC); por el contrario, cuando la diferencia es pequeña, se producen carburos covalentes.

El otro factor importante en la formación y la estructura de los carburos es la naturaleza del enlace entre el átomo de carbono y el otro elemento constituyente del compuesto. Se notara entonces que el enlace, la electronegatividad y el tamaño están todos interrelacionados.

El enlace, se puede denominar como la fuerza de atracción que mantiene junto a los átomos de una molécula o un cristal. Este es caracterizado por dos factores: su longitud determinada de mediciones espectroscopia o difracción) y su fuerza (determinada de mediciones cuantitativas de la energía de cohesión durante su formación). La naturaleza del enlace es una función de la configuración electrónica de los elementos constituyentes del compuesto, los tipos de orbitales disponibles y la polaridad del enlace. Generalmente, los enlaces de menor longitud son más fuertes que los de gran longitud.

Los enlaces en los carburos refractarios pueden ser iónicos, metálicos, covalentes o combinación de estos.

Los carburos refractarios se pueden clasificar en dos categorías, las cuales comúnmente son identificadas como [50]:

- Carburos covalentes, formados por elementos B y Si. La diferencia de electronegatividades entre los dos elementos del carburo es pequeña. El átomo de carbono es solo ligeramente más pequeño que el átomo del otro elemento, siendo esencialmente sustitucionales. Su enlace es esencialmente covalente, solamente el carburo de silicio (SiC) y el carburo de boro (BC), completan el criterio de ser refractarios, siendo materiales de alta dureza y resistentes al desgaste, teniendo alto punto de fusión ($\approx 1800^{\circ}\text{C}$).
- Carburos intersticiales, están formados por los elementos W, Ta, Hf, Mo, Nb, Zr, Cr, V y Ti. En estos carburos la diferencia de electronegatividad entre los dos elementos es grande ($\approx 0,2$ eV). El átomo de carbono tiene un tamaño mucho más pequeño que el otro átomo, permitiendo que este se coloque en los intersticios de la red. Teniendo enlaces parcialmente covalente o iónico, pero principalmente metálico lo cual explica porque los carburos intersticiales se asemejan a los metales. Al igual que las aleaciones metálicas, sus composiciones es muchas veces indeterminada y su conductividad eléctrica y térmica es alta. Tienen alto punto de fusión, alta dureza, alta estabilidad térmica y son químicamente inertes.

2.3.4 Carburos Intersticiales

Las estructuras intersticiales fueron formuladas empíricamente por Hagg en 1931, quien observó que los metales de los nueve primeros elementos de transición cumplen con el criterio de tamaño y espacios disponibles para formar carburos intersticiales (Tabla 5).

Tabla 5. Elementos que forman carburos intersticiales.

Periodo	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Cuarto	Titanio	Vanadio	Cromo
Quinto	Zirconio	Niobio	Molibdeno
Sexto	Hafnio	Tantalio	Tungsteno

Los carburos intersticiales son compuestos con una estructura cristalina donde el átomo de la especie metálica es el elemento anfitrión y los átomos de carbono ocupan los sitios intersticiales octaédricos, Figura 9. Las principales características de los carburos intersticiales son:

- Sus estructuras intersticiales llevan a una combinación de enlaces metálico, iónico y covalente.
- Son principalmente fases no estequiométricas y el ordenamiento de los átomos de carbono es común.
- Combinan las propiedades físicas de cerámicas y las propiedades electrónicas de los metales, ejemplo: alta dureza con alta conductividad térmica y eléctrica.
- Tienen los más altos puntos de fusión comparados con cualquier otro grupo de materiales.
- Tienen una muy alta estabilidad térmica y química.

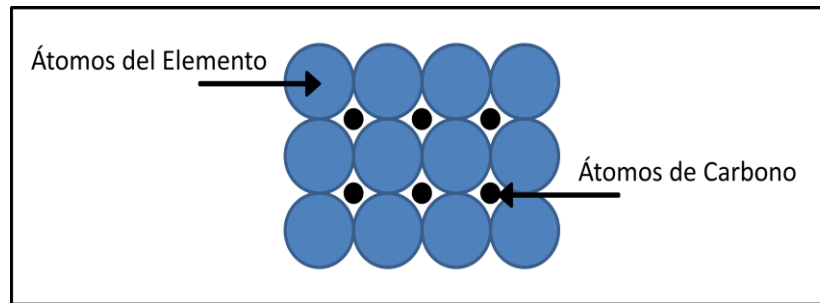


Figura 9. Estructura del carburo intersticial.

Los átomos de un metal en una estructura cristalina de empaquetamiento compacto tales como FCC, BCC y HCP pueden ser visualizadas como esferas sólidas, las cuales no pueden llenar todo el espacio disponible. Los volúmenes vacíos entre estas esferas son conocidos como sitios intersticiales. Estos sitios pueden ser de dos tipos: los sitios intersticiales tetraédricos con cuatro átomos del metal rodeando los espacios vacíos y los sitios intersticiales octaédricos, con seis átomos del metal rodeándolos. Otro sitio para el átomo de carbono se encuentra en la estructura hexagonal simple (hex) la cual puede ser encontrada en el Carburo de Tungsteno (WC) y en el Carburo de Cromo (CrC). Esto es un caso especial donde capas de átomos de metal no están desplazadas lateralmente sino que están apiladas directamente una sobre otras formando una secuencia de capas AA o BB. Tales estructuras no son de empaquetamiento compacto y no terminan formando sitios octaédricos; los sitios intersticiales posibles son prismas triangulares como se muestra en la figura 10.

El cociente entre el radio del átomo intersticial y el radio atómico del átomo de metal debe ser menor a 0,59 para que un carburo intersticial se pueda formar. El cociente del radio atómico de los componentes elementales (R_I/R_M) determina la adaptabilidad de un sistema para formar estructuras intersticiales, así como el tipo de estructura cristalina que el compuesto adoptara. Los nueve primeros metales de transición poseen las características de estructuras anfitrionas para formar carburos intersticiales, con la excepción en el límite del Cromo. El coeficiente del radio es menor para los carburos del grupo IV y más alto para los del grupo VI. El

modelo diseñado establece restricciones sobre el tamaño permitido de los dos elementos, de manera que el átomo de carbono pueda ocupar los sitios intersticiales disponibles y por consiguiente se pueda formar el carburo. La población de estos sitios intersticiales en la estructura cristalina del metal es lo que determina la estequiometría del carburo.

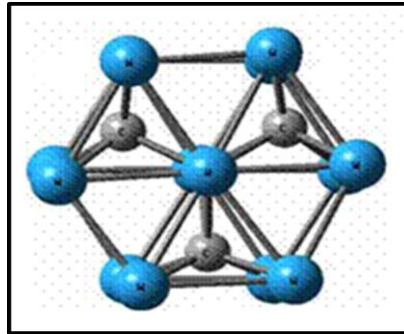


Figura 10. Estructura hexagonal simple del cristal Carburo de Tungsteno.

Los carburos intersticiales también pueden ser considerados estructuras defectuosas, la cantidad de vacancias causadas por la ausencia de átomos de carbono pueden llegar a ser hasta de un 50% en algunos casos, lo cual se ve reflejado en que: Los carburos intersticiales se forman en un rango amplio de composiciones y pueden ser considerados materiales que esencialmente no poseen una estequiometría definida.

Tabla 6. Composición y estructura de carburos intersticiales.

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
TiC _{1-x} (fcc)	V ₂ C (hcp) V ₄ C ₃ * V ₆ C ₅ * V ₈ C ₇ * VC (fcc)	Cr ₂₃ C ₆ (fcc) Cr ₇ C ₃ * Cr ₃ C ₂ (hcp)
ZrC _{1-x} (fcc)	Nb ₂ C (hcp) Nb ₃ C ₂ * Nb ₄ C * NbC (fcc)	Mo ₂ C (hcp) Mo ₃ C ₂ * MoC
HfC _{1-x} (fcc)	Ta ₂ C (hcp) Ta ₃ C ₂ * Ta ₄ C ₃ * TaC (fcc)	W₂C (hcp) WC (hex) WC_{1-x} (fcc)

fcc= Cubica Centrada en las Caras

hcp= Hexagonal de Empaquetamiento Compacto

hex = Hexagonal Simple

*No identificada

Las composiciones estequiométricas y estructura de la mayoría de los carburos intersticiales son mostradas en la Tabla 6, en ella se nota que la estructura y composición de los carburos intersticiales aumenta en complejidad con el incremento del número del grupo en la tabla periódica, pero son generalmente similares entre cada grupo, además muestra que casi todos los mocarburos tienen una estructura FCC.

Por otro lado un punto interesante de estudio teórico y experimental en los arreglos estructurales de los carburos intersticiales es la naturaleza compleja de sus enlaces, siendo este el resultado de una combinación de enlace iónico, covalente y metálico, por lo que es incierta la forma como los átomos de carbono y metal se conservan juntos. Además el arreglo espacial de estos carburos es extremadamente estable.

Las características estructurales y propiedades de los carburos intersticiales son generalmente diferentes a aquellas que se podría esperar de una solución sólida simple de átomos de carbono en los intersticios del metal de transición, indicando estas características un cambio notable en el enlace atómico. Algunas de las mayores diferencias entre el metal y el carburo son:

- Los carburos son duros y fuertes mientras que los metales anfitriones son maleables y mucho más suaves
- El punto de fusión de los carburos es generalmente mucho más alto que el del metal parental
- Un cambio a una estructura más estable ocurre en todos los casos cuando se va de una matriz metálica a la de un carburo

Estas diferencias indican que los carburos intersticiales permanecen juntos por enlaces considerablemente más fuertes que los enlaces puramente metálicos de los metales parientes. La matriz de átomos de metal son los que mantienen la estabilidad de la estructura, porque el espaciamiento atómico de los átomos de carbono es demasiado grande para que alguna interacción atómica significativa resulte del solapamiento de las capas electrónicas y estos puedan contribuir a la estabilidad de la estructura.

La determinación exacta de la estructura de banda electrónica y la densidad de estados es esencial para obtener una representación precisa de la estructura de estos carburos y entender sus mecanismos de enlazamiento y la relación entre sus características y propiedades generales.

Si se compara los puntos de fusión de los carburos intersticiales y sus metales anfitriones, así como las energías de enlace de estos carburos se puede lograr una visión cualitativa de los enlaces M – M y M –C, figura 11

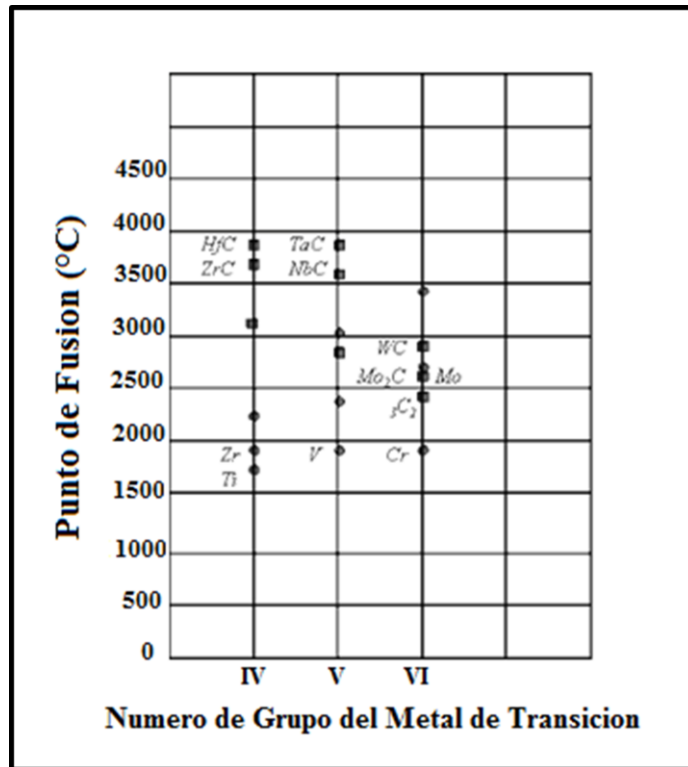


Figura 11. Comparación de los puntos de fusión del carburo intersticial y su metal anfitrión.

Los carburos del grupo IV tienen puntos de fusión mucho más alto que los de sus metales anfitriones, mientras que los carburos del grupo VI los metales tienen sus puntos de fusión más altos que los correspondientes a los carburos. El punto de fusión del metal puede ser usado como una referencia para la magnitud de la fuerza de enlace M - M, así como también mide el punto de fusión del carburo la magnitud de la fuerza de enlace M - C, se puede llegar a establecer la siguiente tendencia, Tabla 7.

Tabla 7. Tendencia de los enlaces M - M y M - C.

Grupo IV	M - M Débil	M - C Muy fuerte
Grupo V	M - M Fuerte	M - C Fuerte
Grupo VI	M - M Muy fuerte	M - C Débil

Como se ha visto, la estructura atómica de los carburos intersticiales es una mezcla de enlaces iónico, covalente y metálico. Como un resultado, las propiedades de estos compuestos reflejan su estructura mixta y combinan características metálicas y cerámicas.

Enlace Metálico:

- Alta conductividad térmica.
- Alta conductividad eléctrica.
- Color típico de los metales y opacidad.
- Composición indeterminada (como las aleaciones).
- Secuencia de fases distintas.

Enlace Covalente:

- Alta dureza.
- Alta fuerza de enlace.
- Frágiles.
- Muy alto punto de fusión y refractarios.

Enlaces Iónicos:

- Estructura cristalina cubica
- Alto punto de fusión y ebullición.
- Duros y quebradizos.
- Baja conductividad térmica.

2.3.5 Carburo de Tungsteno

El Carburo de Tungsteno (WC) es el único de los carburos intersticiales estable en una estructura hexagonal a temperatura ambiente. La estructura del WC consiste de alternar láminas de Carbono (C) y láminas de Tungsteno (W). El empaquetamiento es del tipo ABAB, así que la estructura puede ser pensada como un hexagonal compacta (hcp) con sub-redes separadas de W y C [49].

La combinación inusual de las propiedades encontradas en el Carburo de Tungsteno y en los carburos intersticiales, en general, es lo que ha llevado a un cambio en las teorías para estudiar la naturaleza de los enlaces en estos sistemas. En el WC no se puede clasificar los enlaces completamente de un tipo y se ha demostrado que ellos son el resultado de una competencia entre el debilitamiento de los enlaces d-d del W por variaciones en el volumen de la red atómica del metal y el incremento del enlace debido a la ocupación de estados hibridizados por la interacción entre los orbitales d - W y los estados s y p – C [51, 52].

El sistema Carbono (C) – Tungsteno (W) contiene tres fases en las cuales se pueden encontrar los carburos intersticiales: W_2C , WC_{1-x} y WC, figura 12.

La relación de fase en el sistema Tungsteno-Carbono ha sido estudiada por muchos autores [54, 55, 56], a mediados de los años 70, el diagrama de fases fue modificado introduciendo una fase adicional, la estructura cubica sub-estequiométrica WC_{1-x} , [56, 57].

La temperatura de la reacción eutécticoide $W_2C \rightarrow WC + W$ se fijó en 1575 ± 5 K por medios experimentales [58]. Sin embargo el W_2C es usualmente retenido a temperatura ambiente aún a tasas de enfriamiento lentas y pueden ser fácilmente producidas por fusión o por carburización de tungsteno. A bajas temperatura la fase hexagonal es desordenada. El ordenamiento de las fases a alta temperaturas no está aún bien establecido. Por otro lado, la fase cúbica WC_{1-x} se encuentra por ejemplo a temperatura ambiente en muestras rápidamente enfriadas por plasmas spray y fue obtenida en el año 1984 por Srivastava y colaboradores [59] sobre aceros como una única fase por la técnica de pulverización catódica a temperaturas de 500°C .

También, una importante característica del diagrama de fase del W-C es el muy corto rango de homogeneidad del WC. El contenido de carbono corresponde a un valor teórico de la composición estequiométrica, 50 at.-% o 6.13 wt.-%C. Esto significa que existen vacancias de carbono o de tungsteno o intersticios creados por activación térmica. La estructura cristalina de la fase WC_{1-x} , figura 13, es una fase cúbica con constante de red $a = 0.4235$ nm [34].

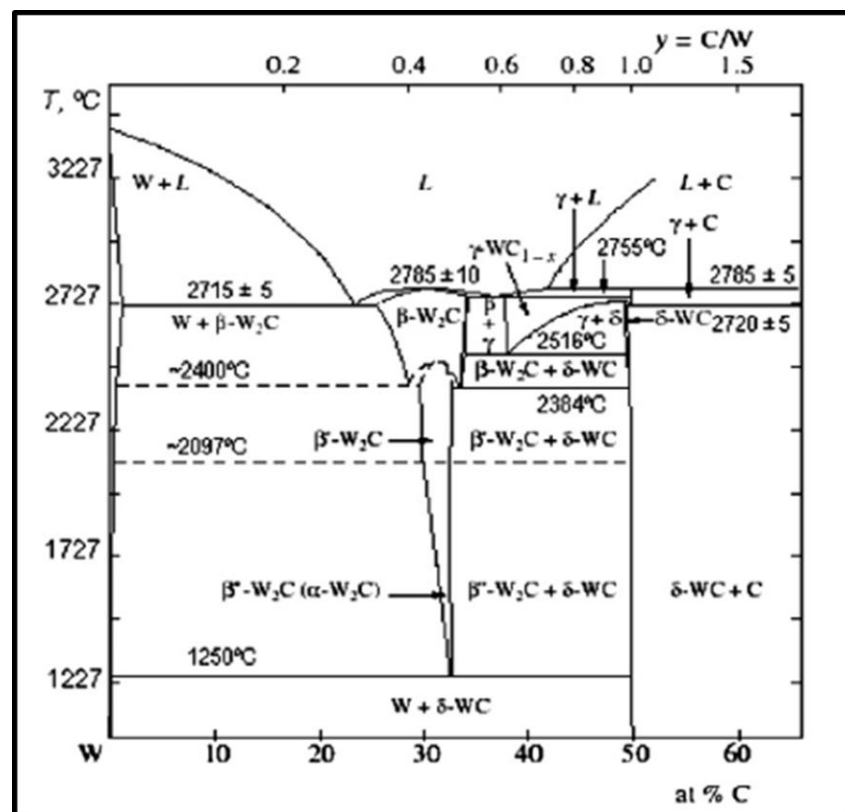


Figura 12. Diagrama de fase del W-C. [53].

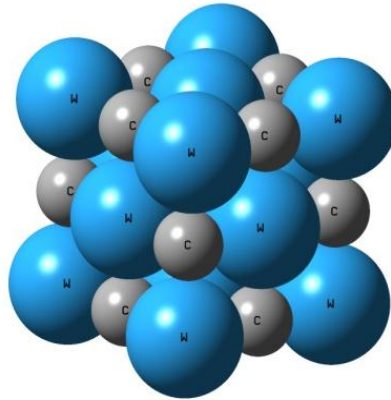


Figura 13. Estructura cristalina del Carburo de Tungsteno c-WC1-x tipo (NaCl).

La estabilidad termodinámica del WC es relativamente baja, la energía libre de formación es de $40 \pm 2 \text{ KJ mol}^{-1}$ a 25°C [60] o $42.3 \pm 0.005T \text{ KJ mol}^{-1}$ en el rango de temperatura de 1150 a 1575 K [59]. El WC tiene mayor calor de formación que los otros carburos del VIa como el Cr_3C_2 y el Mo_2C que son menos estables, pero el calor de formación del WC es bajo con respecto a los carburos cúbicos del grupo IVa y Va como el $\text{VC}_{0.88}$, $\text{TaC}_{0.7}$, $\text{NbC}_{0.7}$, TiC , ZrC , HfC [61].

Con respecto a la microdureza el WC tiene mayor dureza que los carburos del grupo VIa pero es menos duro que los carburos del grupo IVa y Va. De acuerdo a la falta de simetría central de la estructura cristalina, la microdureza del WC es altamente anisotrópica [62, 63, 64].

Hacia mediados de los años 60 se encontró que el WC es perfectamente frágil. Bajo técnicas de indentación se ha observado que el WC muestra apreciable deformación plástica. Otras características importantes del WC es el alto módulo de elasticidad, superior a 700Gpa [65, 66] un valor que es sólo excedido por el diamante y su alta conductividad térmica de $1.2 \text{ Jcm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ [67], ambas ventajas que pueden favorecer la aplicación para recubrimientos en herramientas de corte. La resistencia mecánica del WC no está bien establecida, pero es importante notar que la resistencia a la fractura de partículas de carburo de tungsteno se ha observado que decrece con el incremento del tamaño de las partículas [68,69].

2.3.6 Recubrimientos duros de W-WC

El Carburo de Tungsteno (WC) en películas delgadas ha sido investigado para varias aplicaciones como recubrimientos duros para herramientas y también como posible barrera de difusión para aplicaciones en microelectrónica. Los recubrimientos de carburo de tungsteno se utilizan ampliamente para proteger

contra el desgaste, la erosión y la oxidación a altas temperaturas debido a su alta dureza y excelente estabilidad térmica. Uno de los primeros reportes de recubrimientos duros de Carburo de Tungsteno fueron hechos por Srivastava y colaboradores [70] quienes depositaron estas capas sobre sustratos de acero usando la técnica de pulverización catódica reactiva en un plasma de argón y acetileno. Ellos obtuvieron una mezcla de fases del Carburo de Tungsteno a temperaturas de 200°C y una única fase WC_{1-x} con una concentración de carbono cercana a la fase estequiométrica para una temperatura de 500°C. El carbón sobre la superficie de las capas se depositó en forma de grafito, mientras en el interior de ellas el carbón estaba presente en forma de carburos. La adhesión para capas crecidas a bajas temperaturas, es mayor que para las capas crecidas a altas temperaturas. A altas temperaturas las capas son frágiles correspondiendo a una alta cantidad de carbono tipo diamante disperso en las capas. A pesar de que el WC es utilizado en herramientas de corte, sin embargo su alto coeficiente de fricción de 0.5 a 0.6 sin lubricación es un inconveniente y limita su total desempeño. Al igual que su fragilidad debido a su alto módulo elástico y a la ausencia de alta deformación plástica. Por tales motivos, numerosas investigaciones se han orientado hacia la reducción del coeficiente de fricción y mejorar la tenacidad de recubrimiento de WC usando estructuras compuestas. Uno de los primeros recubrimientos elaborados en ese sentido fueron capas de WC-Co similares a WC-Co cementado [71, 72], adicionando de 6 a 15% de Co como un aglomerante, encontrándose una reducción en el coeficiente de fricción en seco hasta 0.4 con la formación de capas consistentes en fases de carburo cristalino y WCo_4 . La presencia de Co mejora la tenacidad del recubrimiento y reduce la fractura a altas tensiones de contacto [73].

El crecimiento por plasmas químicos (CVD), alrededor de 500°C fue el primer proceso para producir capas homogéneas con superficies suaves sin necesidad de aglomerantes metálicos. La alternativa para este proceso fue variar la estequiometría W_xC_{1-x} para optimizar la fricción y la tenacidad segregando una segunda fase diferente a la tipo carburo. Compuestos consistentes en W y WC hexagonal fue explorado en las primeras investigaciones de WC obtenido por CVD [74, 75]. Se obtuvo en este caso coeficientes de fricción en condiciones de no lubricación en el rango de 0,6 a 1,1. Esta técnica produce recubrimientos de WC con una estructura hexagonal simple termodinámicamente estable. La producción de las diferentes fases del Carburo de Tungsteno requiere condiciones de no equilibrio.

Progresos en pulverización catódica asistida con campo magnético del Carburo de Tungsteno (WC) ha permitido una amplia variación de composición, incluyendo síntesis de Carbono tipo grafito o DLC, fases metaestables de WC como por ejemplo el monocarburo cúbico β - WC_{1-x} y soluciones W-C sólidas duras [76,77]. La mayor disminución en el coeficiente de fricción se obtuvo cuando se sintetizó WC con carbono libre. Estos recubrimientos fueron preparados por pulverización

catódica asistida con campo magnético con una fase amorfa y una fase secundaria de carbono tipo grafito [78].

Por otro lado, los recubrimientos tipo multicapas de W/WC están siendo cada vez más utilizados, ya que la introducción de una capa metálica antes de la película cerámica de WC mejora la deformación plástica de la capa externa, la relajación de las tensiones y la reducción de porosidad [79], lo que permite mantener aún más las propiedades tribológicas del sistema de recubrimiento. Por ejemplo, una capa delgada de W ayuda a la adherencia del WC en aceros con alto contenido de carbón donde suele aparecer una interdifusión del carbón del carburo hacia el acero, lo cual ocasiona una degradación de la capa de WC; para evitar este problema se deposita una capa de W entre el sustrato y el carburo. Además, variando los precursores del WC como el blanco W con atmósfera de Metano y también un blanco de WC con atmósfera de Argón se pueden variar las diferentes fases que aparecen en el sistema, afectando o mejorando el recubrimiento según sea el caso.

Referencias

- [1] H. Holleck. J. Vac. Sci. Technol. A4, (1986), 2661.
- [2] T. Bell, M.H. Sohi, J.R. Betz and A. Boliche, Energy beams in second generation surface engineering of aluminium and titanium alloys, Scand. J. Metall. 19 (1990), 218.
- [3] E. Restrepo, V. Benavides, A. Devia, S. Olarte, M. Arroyave, Y. C. Arango, Study of multilayer coatings of Ti/TiN/TiC produced by pulsed arc discharge, Brazilian J. Phys, 34 (4B) (Diciembre-2004).
- [4] C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, M. F. da Silva, J. C. Soares, Deposition and characterization of multilayered TiN/ZrN coatings, Thin Solid Films 317 (1998) 124-128.
- [5] E. Restrepo, A. Mariño, A. Baena, C. Agudelo, H. Castillo, A. Devia, Structural and Morphological Difference Between Ti/TiN/TiCN Coatings Grown Form, Plasma And Fusion Science, 875, (2006) 262-265.
- [6] A. Liebig, G. Andersson, J. Birch, B. Hjörvarsson, Stability limits of superlattice growth: The case of Cr/V (001), Thin Solid Films 516 (2008) 8468–8472.
- [7] E. Harry, A. Rouzaud, P. Juliet, Y. Pauleau, M. Ignat, Failure and adhesion characterization of tungsten–carbon single layers, multilayered and graded coatings, Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 172–175.
- [8] T. Car, N. Radic, Film thickness variation in a cylindrical magnetron deposition device, Thin Solid Films, 293, (1997), 78-82.
- [9] J. Jou, C. Chung, Mechanical characteristics of aluminum thin films on silicon and gallium arsenide Thin Solid Films, 235 (1993) 149-155.
- [10] M. Ohring. The Materials Science of Thin Films. Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [11] O. Auciello Determination of excited sputtered atoms kinetic energy as a contribution to the understanding of the excitation phenomenon in the Sputtering process. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 194 (1982) 549-553
- [12] L. A. Dobrzanski, D. Pakuła, A. Kriz, M. Sokovic, J. Kopac “Tribological properties of the PVD and CVD coatings deposited onto the nitride tool ceramics” Journal of Materials Processing Technology 175 (2006) 179–185.
- [13] J. Roth , “Chemical Sputtering” Sputtering by particle bombardment II, Ch 3, Springer-Verlag (1983).
- [14] G. K. Whener, , Adv. Electro. Electrón Physics, 7, (1955), 239.
- [15] E. Kay, Adv. Electro. Electron Physics, 17, (1962), 245.
- [16] L. I. Maissel, “The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering,” Physics of Thin Films, (G. Hass and R. E. Thun, eds.), 3, Academic Press (1966), 61.
- [17] L. Holland, “Cathodic Sputtering,” Vacuum Deposition of Thin Films, Ch. 14, Chapman Hall (1961).
- [18] J. M. Sánchez. Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente universidad de Zaragoza departamento de física aplicada. 2006.
- [19] J. M. Albella (Editor). Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones, Madrid 2003.
- [20] Procesamiento de Materiales por Plasma, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, 6 edición (2003), 109-110.
- [21] Difusión Tecnológica: <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/Sputtering2.html>

- [22] J. Musilk, Recent advances in magnetron Sputtering technology, *Surf. Coat. Technol.* 100-101 (1998) 280-286.
- [23] J.W. Lee, Y.C. Kuo, C.J. Wang, L.C. Chang, C.H. Lin, Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 23 August 2008.
- [24] *Procesamiento de Materiales por Plasma*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, 6 edición (2003), 112-113.
- [25] *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Donald M Mattox – 1998, William Andrew Inc, cap 6, Pag 359.
- [26] H. D. Chen Q., Recent Developments and Applications in unbalanced Magnetron Sputtering, *Southwestern Institute of Physics, Annual Report (2005)*, 153-155.
- [27] V. S. Smentkowski “Trends in Sputtering” *Review Progress in Surface Science* 64 (2000) 1-58.
- [28] A. Lakhtakia, R. Messier, S. Chang. “Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics”. *Optik* 117 (2006) 569–580.
- [29] F. Ustel, S. Zeytin. “Growth morphology and phase analysis of titanium-based coating produced by thermochemical method”. *Vacuum* 81 (2006) 360–365
- [30] D.R. McGregor. Grown Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Film for III-V Buffer Layer Applications. PhD thesis, North Carolina State University, 2002. 1.5.1, 4.2.1
- [31] Página de divulgación: <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory/how-are-pvd-coatings-deposited/nucleation-growth/>
- [32] J. M. Albella (Editor). “Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones”, Madrid 2003.
- [33] F. Cai, X. Huang, Q. Yang, R. Wei, D. Nagy. “Microstructure and tribological properties of CrN and CrSiCN coatings” *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 182–188.
- [34] C. A. Rincon. Tesis de doctorado: Elaboración y caracterización de recubrimientos duros en multicapas de W-C/DLC. (2003).
- [35] A. Bock, B. Zéiler, Production and characterization of ultrafine WC powders, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 (2002) 23–30.
- [36] J. Guttler, J. Reschke, *Surf. Coat. Technol.* 60 1993 531.
- [37] R. J. Rodríguez, J. A. García, R. Martínez, B. Lerga, M. Rico, G. G. Fuentes, A. Guette, C. Labruguere, M. Lahaye, Tribological metal-carbon coatings deposited by PVD magnetron Sputtering, *Applied Surface Science* 235 (2004) 53–59.
- [38] P. V. Krakhmalev, J. Sukumaran, A. Gåård, Effect of microstructure on edge wear mechanisms in WC–Co, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Article In press.
- [39] N. J. Carvalho, M. J. DeHosson. *Thin Solid Films* 388 (2001), 150.
- [40] N. E. LoBiondo, R. R. Aharonov, R. P. Fontdnana, An investigation of the properties of Ti-C:H films, *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) 652-657.
- [41] D. P. Monaghan, D. G. Teer, P. A. Logan, I. Efeoglu and, R. D. Arnell, Deposition of wear resistant coatings based on diamond like carbon by unbalanced magnetron Sputtering *Surface and Coatings Technology*, 60 (1993), 525-530.
- [42] M. T. Vieira, A. S. Ramos. *J Mater Proc Technol* (1999) 92–93:156–61.

- [43] S. Rudenja, C. Leygraf, J. Pan, P. Kulu, E. Talimets, V. Mikli, Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 129–136.
- [44] J. P. Palmquista, Zs. Czigany, M. Oden, J. Neidhart, L. Hultman, U. Jansson, Magnetron sputtered W–C films with C₆₀ as carbon source, *Thin Solid Films* 444 (2003) 29–37.
- [45] V. Kanicky, V. Otruba, J. M. Mermet. *Spectrochim Acta Part B*, 55 (2000), 1601.
- [46] R. Ospina, H.A. Castillo, V. Benavides, E. Restrepo, Y.C. Arango, D.F. Arias, A. Devia, *Vacuum* 81 (2006) 373–377.
- [47] I. Djerdj, A.M. Tonejc, A. Tonejc, N. Radic, XRD line profile analysis of tungsten thin films, *Vacuum* 80 (2005) 151–158.
- [48] H. O. Pierson. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Albuquerque, New Mexico: Noyes Publications (1996).
- [49] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch and M. L. Cohen. *Phys. Rev.* 38(14), (1988), 9483-9489.
- [50] D. L. Price and B. R. Cooper. *Physical Review*. 39(8), (1989), 4945 – 4957.
- [51] E. Lassner and W. D. Shubert. *Tungsten: Properties, Chemistry, technology of the element, alloy and chemical compounds*. Vienna, Austria: Kluwer Academic (1999).
- [52] H. W. Hugosson and H. Engqvistm *International Journal of refractory metals & hard materials*. 21, (2003), 55 – 61.
- [53] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos. *Cemented carbide phase diagrams: A review*. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 (2011) 405–418.
- [54] R. Kieffer, F. Benesovsky: "Hartstoffe", Wien, New York, Springer-Verlag, (1963).
- [55] E. K. Storms, *The refractory carbides*, New York, London, Academic Press, (1976).
- [56] E. Rudy, *J. Less-Common Met*, 33,245, (1973).
- [57] D. K. Gupta, L.L. Seigle, *Metall, Trans.*, 6A, 1939, (1975).
- [58] J.C. Angus, F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.* A6, 1778, (1998.)
- [59] E. Martínez, M. C. Polo, E. Pascual, J. Esteve, *Diamond Relat. Mater.* 8, 563, (1999). A. Gruí, V. Patel, B. Meyerson, *J. Mater. Res.* 5, 2531, (1991).
- [60] F. P. Bundy. *Science*, 137, (1962), 1057.
- [61] L. Ramqvist, *Jernkontorets Ann.*, 153, 159, (1969).
- [62] T. Takahashi, E. J. Freise, *Philos. Mag.* 12,115, 1, (1965).
- [63] M. Malli, E. Hillnhgen, *Prakt. Metallogr.* 4, 16, (1967).
- [64] F. Benesovsky, A. Ihrenberger, *Prakt. Metallogr.* 3,126, (1966).
- [65] H. Doy, Y. Fujiwara, K. Miyake, Y. Oosawa, *Metall. Trans.* 1, 1417, (1970).
- [66] S. Ohman, E. Parnama, S. Palmqvist, *Jernkontorets Ann*, 151, 126, (1967).
- [67] O. Rudiger, A. Wikelmann, *Tech. Mitt. Krupp*, 18, 19 (1960).
- [68] R. Arndt, *Z. Metallkd*, 63, 274, (1972).
- [69] H. Pfau, W. Rix, *Z. Metallkd*, 43, 440, (1954).
- [70] P. K. Srivastava, V. D. Vankar, K. L. Chopra, *J. Vac. Sci. Technol.* A3, 2129, (1985).
- [71] K. A. Taylor, *Thin Solid Films*, 40, 189, (1977).
- [72] E. Eser, R.E. Ogale, K. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 401,(1978).
- [73] A. Ramlho, A. Cavaleiro, A. S. Miranda, M. T. Vieira, *Surf. Coat. Technol.* 62, 536, (1993).
- [74] N. J. Archer, K. K. Yee. *Wear*. 48, (1978), 237.
- [75] D. G. Bhat, R. A. Holtzl. *Thin Solid Films*. 95, (1982), 105.
- [76] Ph. Gouy-Pailler, Y. Pauleau. *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, (1993), 96.
- [77] Y. Pauleau, Ph. Gouy-Pailler, S. Paidassi. *Surf. Coat. Technol.* 54-55, (1992), 324.
- [78] M. Malli, E. Hillnhgen. *Prakt. Metallogr.* 3, (1966), 126.
- [79] H. Holleck, *Basic Principles of specific applications of ceramic materials as protective layers*, *Surf. Coat. technol*, 43-44, (1990), 240-250.

CAPITULO 3

Materiales y Desarrollo Experimental

3.1 Sistema Magnetron Sputtering DC

Los recubrimientos de W/WC fueron obtenidos por la técnica Sputtering DC, se utilizó un equipo PFEIFFER Vacuum PLS160, perteneciente al Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, el cual está constituido de los siguientes componentes: Cámara de vacío esférica de acero inoxidable 304 con un diámetro interno de 240 mm, longitud 400 mm y un volumen aproximado de 20 Lt, una válvula de vacío y ventilación DN 10 KF, figura 3.1. Sistema de bombeo: bomba primaria mecánica PFEIFFER VACUUM UNO 005 A, con una velocidad de rotación de 2800 Lt/min a 50 Hz, utilizada para evacuar la cámara a presiones $\approx 10^{-2}$ mbar y una bomba turbo molecular PFEIFFER VACUUM TMH 260 con una unidad de control electrónico TCP 121 con velocidad de rotación nominal de 60000 Lt/min, utilizada para evacuar la cámara a presiones $< 10^{-7}$ mbar. Sistema de monitoreo de presión: controladores de flujo másico modelo FM-8503 OMEGA con capacidad de 0 -100 SCCM y un sistema de control y lectura de cuatro canales Brooks Microprocessor Control & Read Out Unit Modelo 0152/0154. Sensores de presión Gauge range Balzers instruments, sensor de bajo vacío pirani ($p > 10^{-2}$) y un sensor de cátodo frío ($p < 10^{-2}$) en conjunto con un total pressure gauge and controller TPG 300. Además, el sistema cuenta con una fuente DC The Advanced Energy MDX500 Magnetron Drive que genera una potencia hasta 500W con un voltaje de salida de 0 - 600 V o 0-1200 V y una corriente de 0 - 1A o 0 - 0.5 A y un sistema Circular Sputtering Source TORUS® 2” Kurt Lesker.

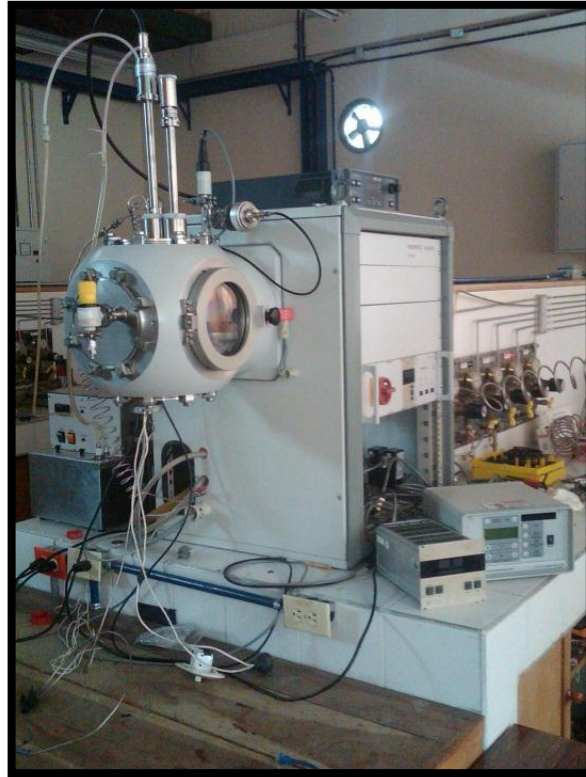


Figura 14. Sistema de Sputtering Pfeiffer PLS160 del Laboratorio de Física del Plasma de la UNAL - Manizales.

3.2 Acero AISI 316L

El acero AISI 316L hace parte de los aceros inoxidable austeníticos, aleados con cromo, níquel, molibdeno en una estructura cubica de caras centradas, tiene una resistencia a la corrosión ligeramente mayor que el 304 y es un acero no magnético [1]. Este tipo de acero se usa en lugar de los aceros convencionales gracias a su contenido de níquel y sus excelentes propiedades tales como: resistencia a la corrosión, dureza a baja temperatura y buenas capacidades de trabajo en caliente; estas características lo hacen útil para aplicaciones biomédicas como tornillos de cadera y juntas articulares [2, 3]. También en la construcción de equipos para la industria de procesamiento de alimentos (por ejemplo: enfriadores de leche, intercambiadores de calor, contenedores de productos químicos, tanques para almacenamiento de vinos y cervezas). En la Tabla 8 se dan algunas de las principales características del acero AISI 316L.

Tabla 8. Composición y propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L.

Composición Química Aproximada	
Cr	16.5 - 18.5%
Ni	10.5 - 13.5%
Mo	2.0 - 2.5%
C	0.03 Max

Propiedades	
Densidad	8.0 g/cm ³
Punto de fusión	1398 °C
Coeficiente de expansión	17.5 µm/m °C (20 - 100 °C)
Módulo de rigidez	70.3 kN/mm ²
Módulo de elasticidad	187.5 kN/mm ² (200 Gpa)

3.3 Preparación de Sustratos de Acero AISI 316L

se utilizaron barras de 25.4 mm de diámetro de acero AISI 316L comercial, fraccionada en cilindros de 4 mm de espesor, cuya superficie fue pulida, utilizando papel abrasivo de Carburo de Silicio con granulometría entre 80 – 1500 y paño impregnado con pasta de alúmina de 1µm, para generar un terminado superficial tipo espejo. Antes de ser inmersos los sustratos en el reactor de de Sputtering, estos fueron sometidos a limpieza ultrasónica por 15 minutos en un fluido de acetona, esto con el fin de eliminar agentes externos al material como grasas y polvoso cualquier otro tipo de contaminación debida a la manipulación.

3.4 Proceso Experimental para la Obtención de las Capas Tungsteno, Carburo de Tungsteno (W/WC)

Los recubrimientos de Tungsteno, Carburo de Tungsteno (W/WC) obtenidos en el presente trabajo fueron depositados mediante la técnica de Sputtering DC, se usaron como material de aporte dos blancos, un blanco de Tungsteno para la capa inicial de W y uno de Carburo de Tungsteno para la capa final de WC ambos con 2" de diámetro y 99.995% de pureza, los cuales fueron ubicados en el magnetrón de manera independiente, de acuerdo con la capa a obtener, ya que el equipo solo cuenta con un sistema magnetrón, lo cual impidió la obtención de las capas de W/WC *in situ*. Los sustratos fueron ubicados dentro de la cámara a 7cm del cátodo sobre un horno (diseñado por el grupo del LAFIP) el cual nos permitió

calentar los sustratos hasta temperaturas de 300°C, una termocupla tipo J acoplada al centro del horno se utilizó para medir la temperatura. Se alcanzó una presión base dentro del sistema de 4×10^{-7} mbar. Posteriormente manteniendo el shutter del magnetrón cerrado y usando un flujo de Ar se generó una limpieza por plasma durante 5 min para realizar la limpieza final de los sustratos y del blanco, según el caso. Finalmente se prepararon las condiciones para realizar los recubrimientos. Tabla 9 condiciones de trabajo para producir recubrimientos de W, WC y W/WC.

Tabla 9. Condiciones del proceso para la síntesis de los recubrimientos.

Material	Blanco precursor	Temperatura (°C)	Presión base (mtorr)	Presión de trabajo (mbar)	Potencia del blanco (W)	Flujo de gas Ar (sccm)	Tiempo de deposición (min)
W	W	RT	4×10^{-6}	6×10^{-3}	100	20	60
WC	WC	RT	4×10^{-6}	6×10^{-3}	100	20	60
W/WC	W, WC	RT	4×10^{-6}	6×10^{-3}	100	20	60
W/WC	W, WC	100	4×10^{-6}	6×10^{-3}	100	20	60
W/WC	W, WC	200	4×10^{-6}	6×10^{-3}	100	20	60
W/WC	W, WC	300	4×10^{-6}	6×10^{-3}	100	20	60

RT: temperatura ambiente

3.5 Técnicas de Caracterización para los Recubrimientos W/WC

A continuación se hace referencia a la forma experimental, para el análisis de las propiedades estructurales, superficiales y tribológicas de los recubrimientos en forma de monocapa y bicapa de W y W/WC.

3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de difracción fueron realizados en un Difractómetro D8 Bruker AXS con óptica de haces paralelos (geometría de haces paralelos). Para permitir la difracción de los planos atómicos perpendiculares a la superficie de la muestra fue utilizada la técnica de Incidencia Rasante para obtener los datos. Se usó una fuente de Rayos X de $\text{Cu K}\alpha$ cuya longitud de onda es 1.5406 Å, apertura del colimador primario de 3 mm, apertura del colimador paralelo secundario de 3 mm seguido por un monocromador secundario de grafito. Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia rasante de 3°, rango de 2θ de 30° a 80°, con barrido de 0.02°/paso (figura 15). Para las muestras en monocapa de W, WC y bicapas W/WC se midieron tres muestras para cada caso, presentando resultados similares.

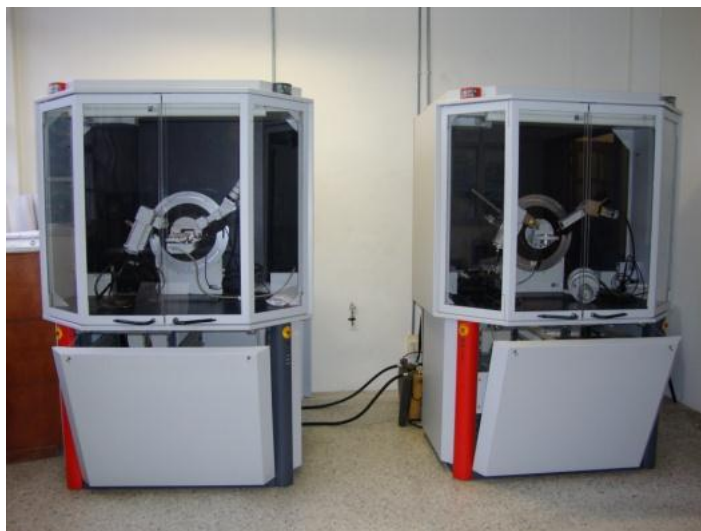


Figura 15. Difractómetros de Rayos – X (DRX)

3.5.2 Espectroscopia RAMAN

Las mediciones Raman se llevaron a cabo utilizando una línea de excitación de 473 nm, con un hole y slit de 1000, un láser *DPSS* a una potencia < 20 mW y resolución lateral de 1 μ m. El *spot* del láser fue focalizado en la muestra utilizando un objetivo de 50x Optic Olympus, en un microscopio Raman HR800 (Horiba - Jobin Yvon), figura 16. Para llevar a cabo estas medidas, de acuerdo con los resultados de DRX se midió una muestra para cada caso.



Figura 16. Espectrómetro RAMAN

3.5.3 Espectroscopia de Electrones Auger (AES).

Para obtener los espectros AES las muestras fueron expuestas a un haz de electrones de energía de 3 KeV en el caso de las capas de W y WC se analizó una muestra para cada caso y se realizaron barridos para los elementos Tungsteno, Carbono, Oxígeno y Hierro en un rango de energía de 0 a 800 eV. Los barridos se realizaron con 10 barridos por elemento, 0.5 eV de energía de paso y 50m por tiempo de paso. Para el análisis de la bicapa en función de la profundidad se realizó un perfil de profundidad a una muestra, la cual correspondió a la bicapa crecida a 300°C, con un cañón de iones que permite bombardear las muestras con un haz de iones de Ar⁺, de energía de 5.0 KeV y densidades de corriente de 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, a una presión del orden de 4.5×10^{-8} Torr. Se obtuvo un perfil del haz de iones con una sección eficaz de aproximadamente 2 mm^2 .

3.5.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX)

El análisis morfológico de las capas de W y WC fueron observadas usando un Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30, donde los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que se puede variar desde 1 KeV a 30 KeV. El flujo de electrones secundarios depende del material a procesar, en especial de su superficie, así como del ángulo de incidencia y de la energía del electrón. El SEM puede generar magnificaciones de hasta 120000X. Además, el equipo cuenta con un detector de Energía Dispersiva de Rayos X, el cual se uso para realizar una semi-cuantificación de los elementos presentes en los recubrimientos (figura 17). Para las muestras en monocapa de W, WC y bicapas W/WC se midieron tres muestras para cada caso, presentando resultados similares.



Figura 17. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

3.5.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Para determinar las características morfológicas de los recubrimientos como tamaño de grano y rugosidad se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Asylum Research MFP-3D[®], (figura 18) El área analizada por AFM fue de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ para los recubrimientos W, WC y W/WC y se realizó en modo no-contacto. El tamaño del grano y la rugosidad se calculó mediante el software estadístico para imágenes (SPIP[®]). En este caso y de acuerdo con los resultados obtenidos por SEM, se midió una muestra para cada caso de los recubrimientos.



Figura 18. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

3.5.6 Nanoindentación

Las medidas de dureza y módulo de elasticidad, se realizaron usando un nanoindentador NANOVEA modulo IBIS - Technology, usando el método tradicional de Oliver y Pharr, figura 19 [4], para ajuste de la curva de descarga. Por ser una técnica destructiva solo se midió una muestra, tanto para las monocapas de W, WC como para las bicapas de W/WC crecidas a las diferentes temperaturas.

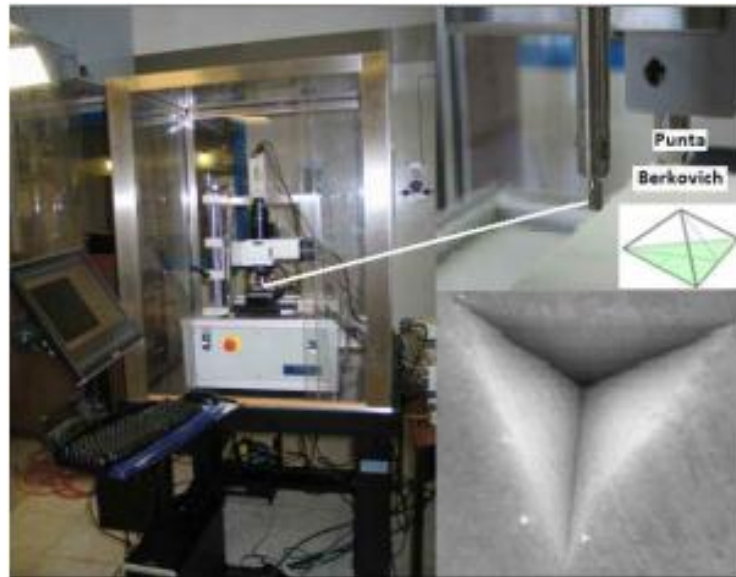


Figura 19. Nanoindentador NANOVEA

Las especificaciones generales del equipo nanoindentación se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Especificaciones generales del sistema nanoindentador NANOVEA

Máxima carga de penetración indentador	4 μm a 25 μm
Resolución de profundidad	0.003 nm
Carga máxima	50 mN a 500 mN
Resolución de carga	0.08 μN
Dimensiones de la base	52 x 56 x 86 cm
Esterescópico	Magnificación 10x, 50x, 100x

3.5.7 Tribómetro y Perfilómetro

Para el estudio del coeficiente de fricción y desgaste de los recubrimientos, se contó con un sistema tipo Ball on Disc (BOD) marca CSM - Tribometer, el cual se representa en la figura 20; cuenta con las especificaciones generales mostradas en la tabla 11.

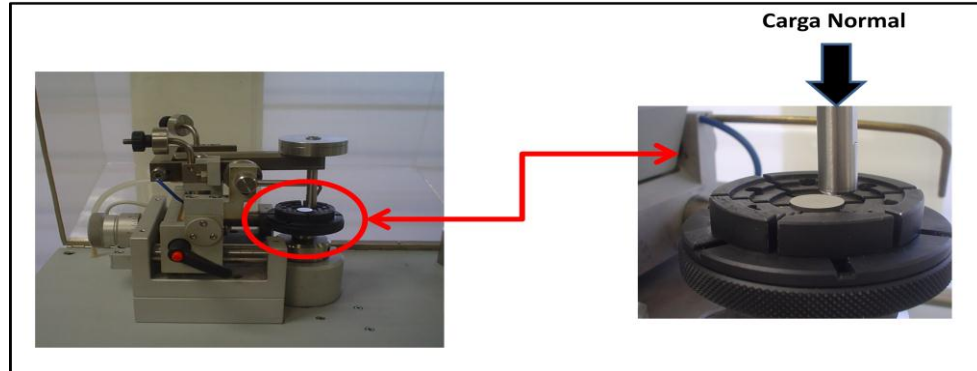


Figura 20. Tribómetro tipo Ball On Disc.

Tabla 11. Especificaciones generales del sistema CSM-Tribometer

CSM Tribometer	
Frecuencia de rodadura	0.3 a 500 r.p.m
Cargas normales	1, 2, 5, 10 N
Resolución de La carga	10 mN
Frecuencia de toma de datos	0.1 a 8 Hz
Velocidad lineal	0.1 a 100 mm/s

Las condiciones experimentales para medir las propiedades tribológicas fueron constantes para el conjunto de capas delgadas estudiadas. Para este análisis se llevaron a cabo las medidas en una muestra tanto para las monocapas de W, WC como para las bicapas W/WC a las diferentes temperaturas de crecimiento. Las condiciones experimentales son mostradas en la tabla 12.

Tabla 12. Condiciones experimentales para el análisis de propiedades tribológicas

Contrapar esférico	Alúmina (Al_2O_3)
Diámetro del contrapar esférico	6mm
Carga normal aplicada	1N
Distancia de recorrido	100 m
Velocidad de la prueba	10 cm/s
Radio de la prueba	3mm
Frecuencia de toma de datos	2 Hz

El análisis de coeficiente de fricción, conto con el apoyo estadístico del software del equipo CSM – tribotest, XTribo 2.5. Para los cálculos de espesor, rugosidad y desgaste, se conto con un perfilometro XP – 2 AMBIOS (figura 21) con las especificaciones generales que se encuentran en la tabla 13. Para este análisis se midió una muestra de cada caso de los recubrimientos tanto en monocapa como para la bicapa de WWC.



Figura 21. Perfilometro XP – 2 AMBIOS

Tabla 13. Especificaciones generales del Perfilometro XP – 2 AMBIOS

Medida de espesores máximo	300 mm
Rango de escaneo	50mm
Resolución vertical	1Å a 10 µm, 15Å a 100 µm, 62Å a 400 µm
Numero de datos máximo por escaneo	60,000
Rango de carga del stylus	0.05 – 10 mg (programable)
PC	Intel microprocessor with Windows XP
Parámetros medibles	
Rugosidad	Ra, Rq, Rp, Rv, Rt, Rz
Parámetros geométricos	Área, el radio de pendiente, perímetro

Referencias

- [1] S. Avner. Introducción a la metalurgia física. McGraw Hill Págs. 360-373, 520, 521 (1988)
- [2] H. G. Svoboda, H. M. De Rosa “Análisis de falla de un implante de cadera”. Congreso CONAMET/SAM 2004.
- [3] J. A. Uribe, L. V. Wilches, A. Toro. “Coeficiente de fricción y mecanismos de degradación superficial en materiales usados para la construcción de implantes de juntas articulares” *Dyna*, noviembre 2004, vol. 71, número 144. Universidad Nacional de Colombia.
- [4] J. M. Meza, C. Chávez, J. M. Vélez. “Indentation techniques: mechanical properties measurement of ceramics” *Dyna*, Medellín – Colombia, 73, 149, pp. 81-93..

CAPITULO 4

Resultados y Análisis

4.1 Introducción.

Este capítulo presenta los resultados obtenidos durante el proceso de síntesis y caracterización de las monocapas de W, WC y bicapas de W/WC sobre sustratos de acero AISI 316L, con el fin de obtener recubrimientos que puedan mejorar o superar algunas de sus ya conocidas propiedades mecánicas o tribológicas. La base para realizar esta investigación fue crear un recubrimiento metálico, en este caso de Tungsteno a partir de un blanco de W, para reducir las tensiones, mejorar la adherencia y posiblemente utilizarlo como barrera de difusión del carbono del WC hacia el sustrato. Por otro lado, obtener la capa de WC que por sus excelentes propiedades mecánicas y tribológicas resulta conveniente crecerla en la superficie expuesta, con el objetivo de mejorar y/o proteger las propiedades del sustrato; esta capa se generó usando un blanco de WC.

4.2 Análisis Estructural y Composicional

4.2.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

En la figura 22 (a), se observan los picos M y L del espectro SEM - EDX característicos del W con una energía de 1.779 eV y 8.395 eV respectivamente. Se identifican además los picos generados por los elementos que componen el sustrato de acero 316L. Esto se debe a que la distancia de interacción del haz de electrones con la muestra es mayor que el espesor del recubrimiento. En la figura 22 (b) se presenta el espectro EDX obtenido de la película de WC sobre acero 316L. En esta figura se observan, además de los picos correspondientes al W, el pico producido por la emisión del Carbono con mucha menor intensidad que la de los demás elementos. En la tabla 14 se presentan las concentraciones de los elementos correspondientes a las capas tales como: W, C y O. Estas concentraciones se obtuvieron por el método que emplea tres factores de corrección denominado ZAF (z-atomic number, absorption and fluorescence), este procedimiento es ampliamente conocido para medir las intensidades de los picos espectrales. Estos tres factores de corrección juegan un papel importante para determinar la verdadera cantidad de elementos presentes en la muestra. El efecto del número atómico Z, ocasiona una menor exactitud (del orden de 5%) en los elementos livianos como C, N y O, mientras que los elementos más pesados como

el W pueden ser determinados con una mayor exactitud (del orden de 1%). Esto hace que las intensidades de las líneas de los elementos livianos generalmente sean muy bajas, a pesar de que sus concentraciones no sean tan pequeñas [1]. La baja concentración de Carbono con respecto al Tungsteno se debe a que la muestra de WC crecida sobre sustrato de acero 316L se produjo a temperaturas menores de 500 °C. De acuerdo con la literatura, la formación de fases estequiométricas estables requiere de una mayor temperatura de crecimiento [2].

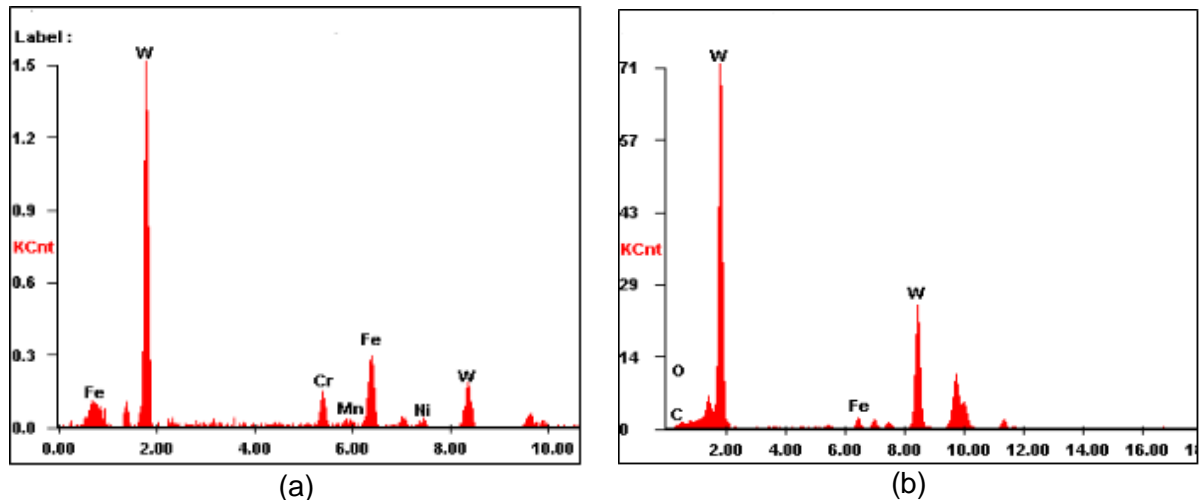


Figura 22. EDX de la monocapa de (a) W y (b) WC, sobre acero inoxidable AISI 316L respectivamente.

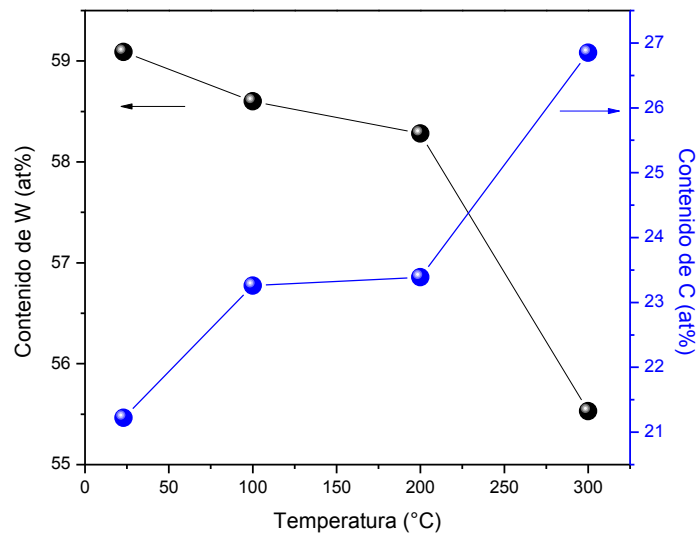
Se obtuvieron además los porcentajes atómicos para las capas de W/WC sobre sustratos de acero 316L a las diferentes temperaturas del proceso de deposición. Adicional al W y C, se observó la presencia del elemento oxígeno en la superficie de las capas, el cual puede atribuirse a la contaminación superficial debido a la exposición al ambiente de los recubrimientos. En estas muestras también se presentaron mayores contenidos de W con respecto al carbón. Este comportamiento se puede explicar por la mayor probabilidad de emisión que tienen los elementos pesados debido al factor ZAF mostrado anteriormente. Además, es necesario tener en cuenta que en el blanco de WC, el Tungsteno presenta una tasa de pulverización cinco veces mayor que el Carbono [3].

Tabla 14. Porcentajes atómicos (%at) para las monocapas de W y WC por EDX .

Monocapa	C	W	O
W	-----	35.24±0.35	31.46±2.5
WC	21.81±1.1	70.01±0.68	8.14±0.78

Tabla 15. Porcentajes atómicos (%at) para recubrimientos de W/WC por EDX.

Temperatura (°C)	C	W	W/C	O
RT	21.22±0.5	59.09±0.2	2.66	15.56±0.3
100	23.26±0.3	58.60±0.3	2.52	15.00±0.4
200	23.39±0.4	58.28±0.2	2.49	15.50±0.2
300	26.85±0.3	55.53±0.2	2.06	14.63±0.4

**Figura 23.** Análisis EDX de los recubrimientos de W/WC a distintos valores de temperatura.

La figura 23 presenta la dependencia de los porcentajes atómicos del W y C con la temperatura para las muestras de W/WC crecidas sobre sustratos de acero 316L. Estos valores se muestran en la Tabla 15. En todos los casos, el contenido del Tungsteno es superior al contenido de Carbón. A partir del diagrama de fases [4] se infiere que el rango en el que se produce la fase estable WC es muy pequeño. Por lo tanto, es conveniente controlar el contenido de carbón para obtener dicha fase [5]. Este resultado se corroborará más adelante por medio del perfil de profundidad obtenido por la técnica AES. Al aumentar la temperatura se facilita la formación de enlaces W-C y por ende se incrementa el porcentaje de carbón en la muestra; es decir, de acuerdo con los reportes de la literatura, a medida que se incrementa la temperatura, se acentúa la formación de la fase estequiométrica del WC hexagonal. Según los reportes, esta fase se forma completamente por encima de 500°C [6]. Es necesario tener en cuenta que en el caso de la bicapa, los espectros EDX incluyen la emisión tanto de la monocapa de WC como de la intercapa de W, lo que produce una mayor intensidad de W. Al aumentar la temperatura, el espesor de la capa de WC tiende a incrementar, como se

estudiará más adelante. Esto disminuye la influencia de la capa de W, que puede aportar gran parte de la emisión del Tungsteno.

4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 24 se presenta el difractograma del sustrato de acero 316L empleado para depositar los recubrimientos. En este difractograma se identifican los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220), correspondientes a la estructura FCC. Este acero tiene una composición $\text{Cr}_{0.19}\text{-Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$, con parámetro de red $a=3.59110 \text{ \AA}$ y grupo espacial Fm3m. Se tomaron además difractogramas a las capas de Tungsteno y Carburo de Tungsteno. La figura 25 presenta el difractograma de la capa de W crecida sobre sustratos de acero 316L a temperatura ambiente. Se observaron los picos correspondientes a los planos (110), (200) y (211) de la estructura BCC que tiene un grupo espacial Im3m y un parámetro de red $a=3.5911 \text{ \AA}$. La figura 26 muestra el difractograma de la capa de WC crecida sobre sustratos de acero 316L a temperatura ambiente. Se observaron los picos correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura FCC que tiene un grupo espacial Fm3m y un parámetro de red $a=4.2355 \text{ \AA}$ [7].

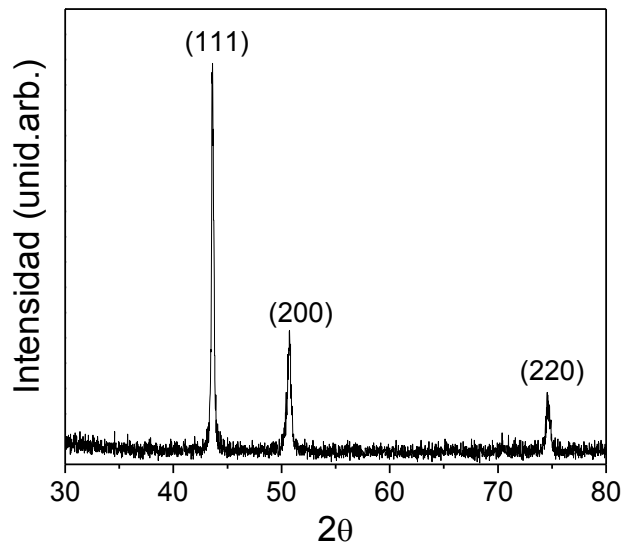


Figura 24. DRX del sustrato de acero 316L.

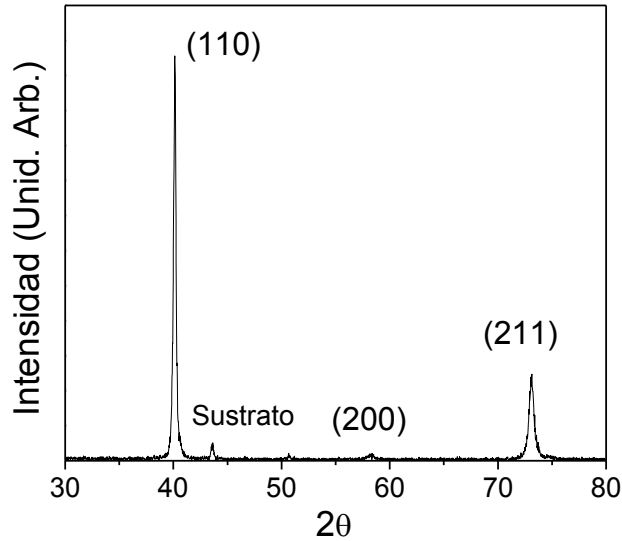


Figura 25. DRX de la capa de W depositada sobre acero 316L a temperatura ambiente.

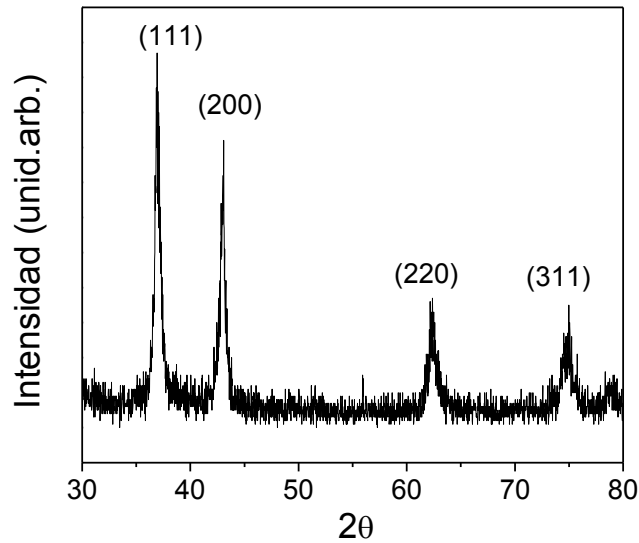


Figura 26. DRX de la capa de WC depositada sobre un sustrato de acero 316L a temperatura ambiente.

En la figura 27 se presentan los difractogramas de las bicapas de W/WC obtenidas sobre los sustratos de acero AISI 316L a temperaturas del sustrato RT, 100, 200 y 300 °C. En estos difractogramas se pueden identificar el pico (100) en 40.2°

correspondiente a la capa de Tungsteno y los picos (111), (200), (220) y (311) ubicados en 36.9° , 42.88° , 62.4° y 74.82° respectivamente, producidos por la capa de WC. La intensidad, ancho y forma de los picos presentan cambios dependiendo de la temperatura del sustrato (T_s), sin embargo estos no son muy significativos, debido a que los rangos de temperatura utilizados en el proceso de crecimiento no logran generar cambios drásticos en la fase del WC. Con el fin de observar la evolución de la microestructura de las bicapas, se realizaron análisis del parámetro de red, los esfuerzos, el tamaño de cristalito y la textura cristalográfica.

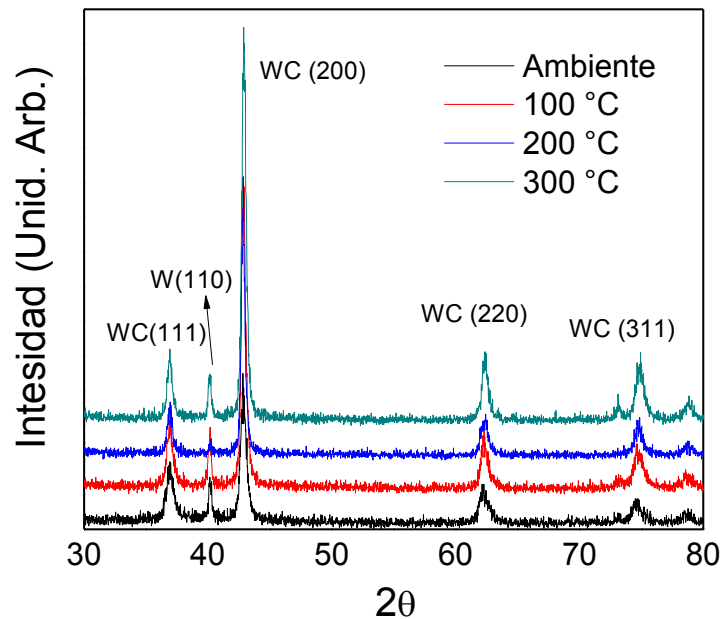


Figura 27. DRX de las bicapas de W/WC depositadas por la técnica del Magnetron Sputtering sobre acero 316L a diferentes temperaturas del sustrato.

La figura 28(a) muestra la evolución del parámetro de red como función de T_s . No se observó una influencia apreciable de la temperatura del sustrato en el parámetro de red, el cual tomó valores menores a los reportados en la literatura para el WC. El parámetro de red calculado por simulación para la fase fcc-WC está reportado en $a=4.39 \text{ \AA}$ [8]; mientras los valores experimentales obtenidos y reportados se encuentran entre 4.22 y 4.27 \AA [9,10]. Es bien conocido que el parámetro de red está muy influenciado por el estrés de la película. Una disminución en el parámetro de red indica un estrés de tipo compresivo [11].

Para el cálculo del tamaño de cristalito y la microdeformación se empleó el método doble Voigt. Este método asume un perfil Voigtiano (e.g. pseudo Voigt) para los picos experimentales. De estos ajustes se puede determinar la componente

Gaussiana y Lorentziana. Estas componentes son ajustadas a las siguientes ecuaciones:

$$\beta_L \cos\theta = \left(\frac{0.9\lambda}{D}\right) + (4\epsilon \sin\theta) \quad (1)$$

$$(\beta_G \cos\theta)^2 = \left(\frac{0.9\lambda}{D}\right)^2 + (4\epsilon \sin\theta)^2 \quad (2)$$

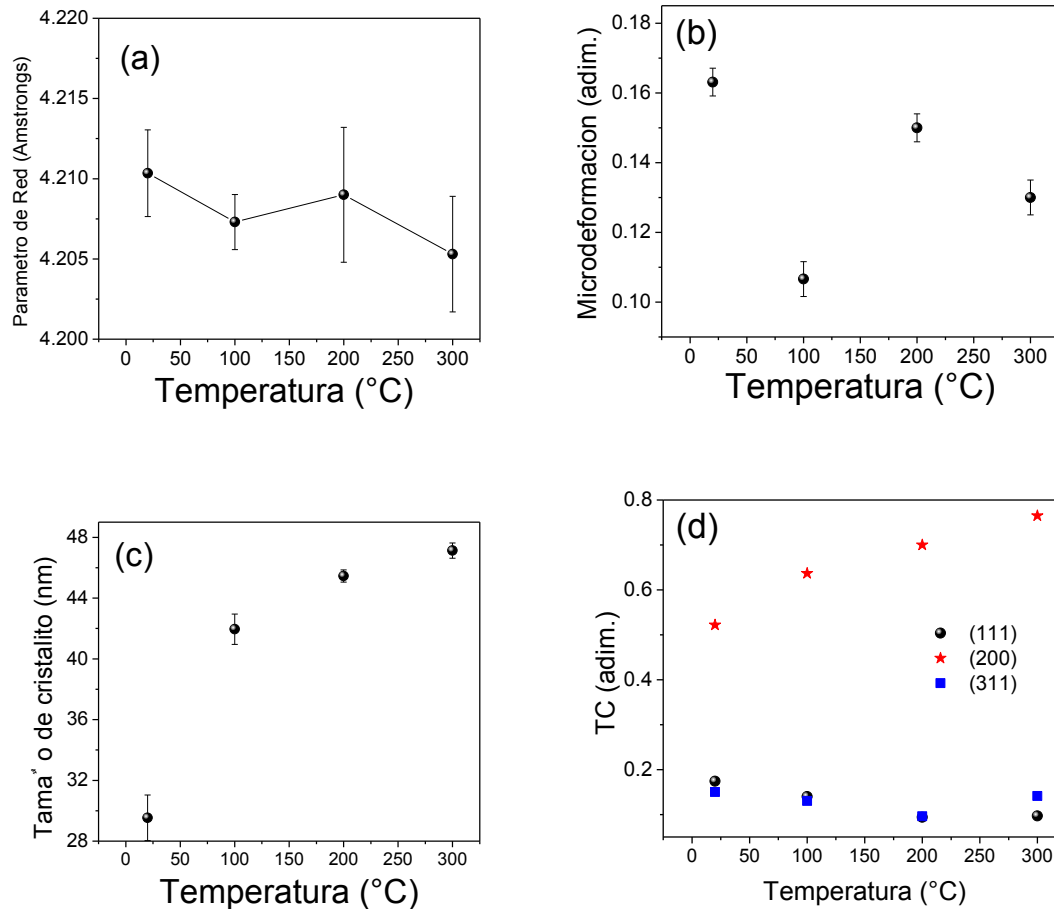


Figura 28. Datos obtenidos de los DRX como función de la temperatura del sustrato (a) parámetro de red, (b) microdeformación, (c) tamaño de cristalito y (d) textura cristalográfica.

Estas ecuaciones representan líneas rectas. La primera se refiere al ajuste de los perfiles Lorentziano o de Cauchy y la segunda a los perfiles Gaussianos. $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ es la longitud de la línea Cu K α empleada por el difractómetro, D es el tamaño del cristalito, ϵ es la microdeformación y θ es el ángulo de Bragg. De estos ajustes se obtendrán los cuatro parámetros:

- Ensanchamiento por microdeformaciones del ajuste lorentziano
- Ensanchamiento por microdeformaciones del ajuste gaussiano
- Ensanchamiento por tamaño de cristalito del ajuste lorentziano
- Ensanchamiento por tamaño de cristalito del ajuste gaussiano

Para obtener un ensanchamiento de microdeformaciones y de tamaño de cristalito como una combinación de gaussiana y lorentziana se aplica la siguiente fórmula para cada una de las contribuciones

$$\beta_{total} = \beta_G \frac{e^{-k^2}}{1-\text{erf}(k)} \quad (3)$$

Donde

$$k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi}\beta_G} \quad (4)$$

De esta forma se obtiene el ensanchamiento total por el tamaño de cristalito y por las microdeformaciones, con el fin de calcular el tamaño de cristalito con la ecuación de Scherrer y la microdeformación con la ecuación de Stokes y Wilson. El criterio de ensanchamiento en este caso es el ensanchamiento integral, el cual se obtiene como el área bajo el perfil dividido la altura del perfil. Este criterio de ensanchamiento es más exacto que el FWHM (*full width high maximum*) ya que tiene en cuenta cada punto del perfil [12].

La figura 28 (b) presenta la variación del micro-estrés como función de T_S . En la gráfica se observa una tendencia a la disminución. Los recubrimientos producidos por técnicas asistidas por plasma como el método de Magnetron Sputtering DC, están sometidos a un enfriamiento muy rápido, desde una temperatura muy por encima de la temperatura de fusión ($T_F=1600$ °C aproximadamente). En un cuerpo totalmente elástico, se desarrolla un esfuerzo tensil muy alto, sin embargo, en un cerámico real, los mecanismos de relajación tales como el enfriamiento rápido que produce agrietamiento perpendicular a la superficie del sustrato y deslizamiento interfacial [13], lo cual reduce considerablemente el estrés residual [14]. Considerando estos mecanismos de relajación y la gran diferencia entre las temperaturas de fusión y de deposición ($20 < T_S < 300$ °C), el estrés por enfriamiento experimentado por cada capa depositada puede considerarse constante, limitado por el esfuerzo mecánico de las capas de W/WC [15].

T_S afecta principalmente el estrés térmico, el cual se debe a la remarcable diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del sustrato de acero 316L ($16 - 18 \times 10^{-6}$ °C⁻¹), la capa de W (4.5×10^{-6} °C⁻¹) y el recubrimiento de WC ($4.5 - 5.6 \times 10^{-6}$ °C⁻¹). Por lo tanto, el estrés térmico residual en los procesos de deposición es principalmente debido al tipo de enfriamiento desde la temperatura de deposición.

La figura 28 (c) presenta la evolución del tamaño de cristalito con respecto a T_S . La morfología del recubrimiento depende fuertemente de la temperatura del sustrato [16]. En general, el tamaño del cristalito incrementa con el aumento de T_S debido a un apreciable incremento en la movilidad de los átomos absorbidos y la difusión superficial, que hace que los cristalitos puedan crecer a tamaños superiores [17,18]

Dentro de las medidas de difracción, se obtuvo además la textura cristalográfica (TC) que se describe como la orientación preferencial que adquiere la capa formada. Para el cálculo de TC se empleó el método de las intensidades de los picos de difracción descrito en [19]. Este método se basa en normalizar las intensidades de los picos de difracción obtenidos experimentalmente con los valores reportados de los datos experimentales. La ecuación obtenida está dada por:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum \alpha_i I_{h_i k_i l_i}} \quad (5)$$

Siendo I_{hkl} la intensidad de la línea a la que se le quiere calcular la textura cristalográfica y α_i el peso de cada una de las líneas con índices de Miller h_i, k_i, l_i .

Para el caso del WC y tomando con ejemplo el cálculo de TC para el plano (200), la ecuación empleada es:

$$TC_{200} = \frac{I_{200}}{\sum 0.4I_{111} + I_{200} + 0.3I_{220} + 0.5I_{311}} \quad (6)$$

En la figura 28 (d) se presenta TC para varias de las líneas de difracción observadas en la figura 4.4, como una función de T_S . Se puede observar un incremento en TC para el caso de la orientación (200), mientras que existe una leve disminución en esta característica para los picos (111) y (311). En general, la intensidad del pico debido al plano (200) es mayor que la de los otros picos, incluyendo el pico (111). Este resultado ha sido reportado en la literatura en trabajos llevados a cabo por Chen, Tay y Lau [20]. El hecho de que la orientación preferencial esté dada en la dirección (200) y no en (111) puede explicarse por las investigaciones llevadas a cabo por Pelleg y sus colaboradores [21] y posteriormente confirmada por Oh and Je [22, 23]. Este modelo fue usado para explicar el cambio de la orientación preferencial comúnmente observado con la variación del espesor de la capa. Estos investigadores sugirieron que la orientación preferencial está determinada por una competencia entre dos parámetros termodinámicos, la energía libre y la energía de deformación. Se estableció que para espesores por debajo de un valor crítico, las capas presentan una orientación preferencial correspondiente a una baja energía de superficie. Este argumento se basa en la gran cantidad de enlaces rotos. Cuando el espesor aumenta, la energía de deformación incrementa mientras que la energía de superficie no se ve muy afectada [24]. Se asume que el estado de deformación

corresponde al plano de compresión; en otras palabras, la energía de deformación se debe a las deformaciones elásticas originadas cuando nuevos cristales son acomodados sobre otros ya formados anteriormente y debido al estrés residual compresivo generado durante el proceso de deposición, por efecto de las partículas de altas energía que golpean la superficie del sustrato con altos momentos, bajo condiciones de altos voltajes y bajas presiones de trabajo [25-27].

Los cambios en T_S durante el proceso de deposición influyen el desarrollo de la textura; así, para bajas temperaturas del sustrato, la movilidad de los átomos absorbidos en la superficie es baja y por ende la textura, incluso en recubrimientos gruesos, se determina en los primeros estados de deposición, donde la nucleación juega un papel importante. Según Thompson [28], la orientación (111), que es la que presenta el mayor empaquetamiento atómico, se ve desfavorecida (decrece) con el aumento de la temperatura por el incremento en la movilidad de los átomos absorbidos. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, existe una mayor relajación y acomodamiento de los átomos absorbidos, disminuyendo la energía de deformación asociada con esta orientación. Teniendo en cuenta que la energía de superficie está asociada a la dirección (200), se puede pensar que esta aumenta con la temperatura del sustrato, ya que existe mayor movilidad y más puntos en la superficie donde se puede producir la nucleación, pero también existe una mayor movilidad de los límites de grano, siendo la energía superficial la que domina el proceso de crecimiento.

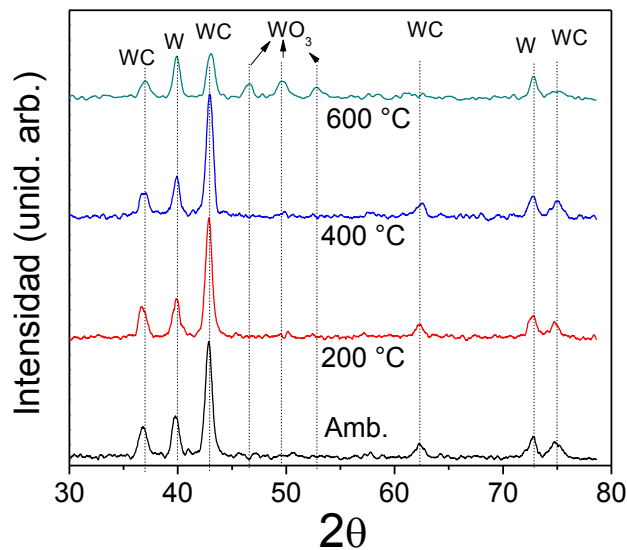


Figura 29. DRX obtenidos para la muestra de W/WC crecida a $T_S=300$ °C y sometida a un proceso térmico de recocido.

Con el fin de estudiar la evolución de la bicapa de W/WC cuando es sometida a altas temperaturas externas, se realizó un proceso de recocido (*annealing*) a la muestra depositada a 300 °C, ya que ésta presentó un buen comportamiento microestructural. En la figura 29 se presentan los difractogramas obtenidos para la muestra de W/WC a temperatura ambiente, calentada a 200, 400 y 600 °C. Hasta 400 °C, las fases de W y WC permanecen prácticamente inalteradas. Sin embargo, a 600 °C, se observó la presencia de óxidos (WO_3) y una notable disminución en la intensidad del pico (200) de la fase de WC, lo que indica una degradación del recubrimiento. De acuerdo con los resultados, la capa de tungsteno no sufre degradación, ya que no se encuentra directamente sobre la superficie, mientras que la capa de WC sufre cambios fuertes. El oxígeno contenido en el ambiente reacciona con el recubrimiento a partir de una temperatura entre 400 y 600°C. De acuerdo a la termodinámica, se puede deducir que el carbón se oxida formando compuestos volátiles, mientras que el tungsteno forma óxidos que permanecen en la superficie [29,30].

4.2.3 Espectroscopía Raman

La figura 30 presenta los espectros Raman para las bicapas de W/WC obtenidas a diferentes temperaturas del sustrato sobre sustratos de acero 316L. En la figura 30(a) se observan los diferentes modos de vibración en la estructura del W – C, donde también se evidencian los picos característicos asignados a los modos bending de los puentes de oxido (O-W-O), a bandas por debajo de 400 cm^{-1} [31]. Aunque en los análisis XRD no se observaron formaciones de fases de óxidos del material, es posible que estén presentes en forma de óxidos amorfos en la superficie. Por otro lado, tampoco se logró identificar las bandas características D y G de la formación de enlaces de C, lo cual indica que la mayor cantidad de carbón debe estar presente dentro de las capas en forma de carburo, enlazados con el tungsteno en la estructura cubica observada en DRX [32]. Generalmente la presencia de las bandas D y G en recubrimientos de WC se observa cuando los materiales son crecidos empleando un hidrocarburo como precursor (metano, acetileno, etc). Prueba de esto es el trabajo realizado por N. Radic y sus colaboradores [33], quienes produjeron WC nanocristalino empleando la técnica de Magnetron Sputtering reactivo dc, con una mezcla de de Ar y C_6H_6 y un blanco de tungsteno. En su trabajo, ellos variaron el porcentaje de C_6H_6 . A medida que este porcentaje disminuía, los picos Raman correspondientes a las bandas D y G del carbón disminuyeron en intensidad, y a muy bajas concentraciones estas bandas prácticamente desaparecieron. Debido a que en nuestro trabajo los recubrimientos fueron producidos en un medio no reactivo (con gas de llenado argón) y con un blanco de WC, no se formaron dichas bandas. Por otro lado, las bandas situadas alrededor de 700 y 800 cm^{-1} pueden ser asociadas al modo stretching del W-C [34]. De acuerdo al análisis realizado por B. Q. Yang, et al. Pequeños corrimientos de las bandas a temperaturas de 400 a 800°C pueden

estar relacionados con cambios de fase entre las fases cristalinas y con el contenido de carbono dentro de la muestra. Sin embargo, debido a que los recubrimientos presentados en este trabajo se crecieron a temperaturas por debajo de 300 °C, el corrimiento en los picos no es apreciable. El incremento en las intensidades de los picos a medida que se aumenta la temperatura puede deberse a un aumento en la cantidad de enlaces pertenecientes a la fase WC. Este resultado concuerda con los datos obtenidos por DRX, en las que se observa un incremento en la intensidad de los picos con la temperatura del sustrato. Además, de acuerdo con las medidas de espesor que se presentaran más adelante, a medida que se incrementa T_S , el espesor también aumenta, generando mayor cantidad de enlaces. En la figura 4.9 (b) se observan tres picos asociados a las bandas de WC: ≈ 681.5 , ≈ 809.2 y ≈ 880.9 . De acuerdo con los reportes de la literatura, los dos primeros pueden ser asignados al modo stretching del W-C, como fue planteado por [35] y la última banda estaría asociada al modo stretching de enlaces dobles del W=C. El incremento en el ensanchamiento de las bandas con el aumento de la temperatura puede deberse a la existencia de distorsiones de la red en la estructura cristalina del material, lo que podría conllevar a un cambio estructural de FCC a HCP si se continuara aumentando T_S [36,37]

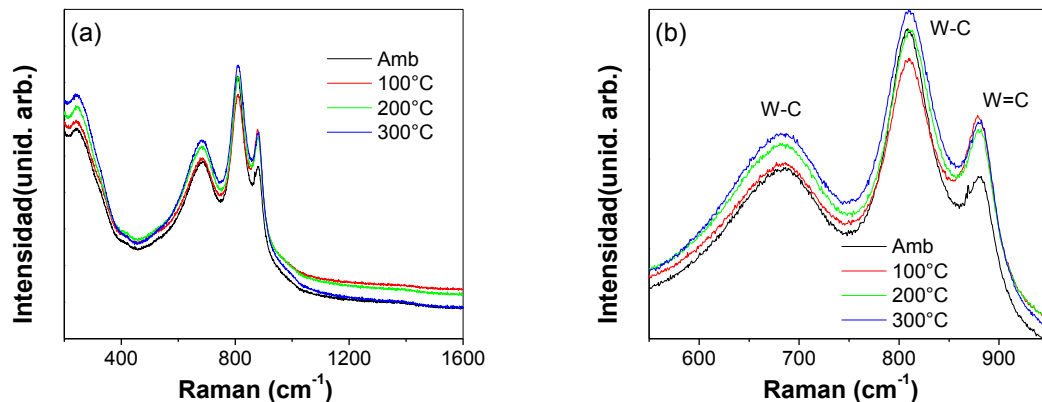


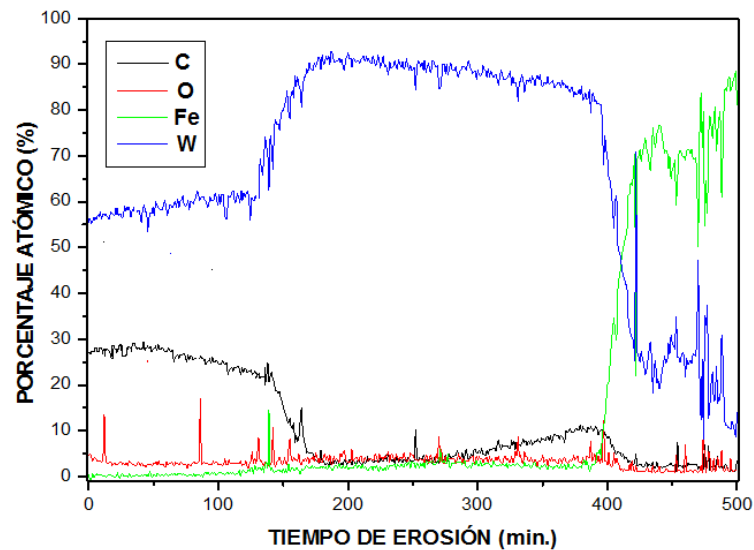
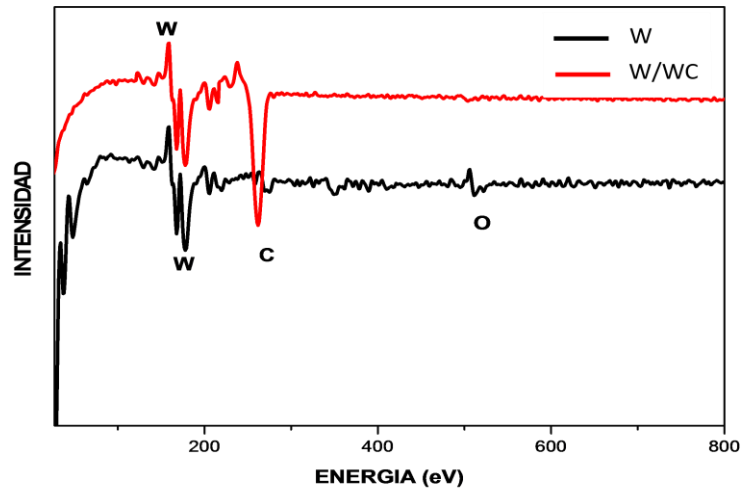
Figura 30. Espectros RAMAN de las bicapas de W/WC obtenidas a diferentes temperaturas del sustrato sobre sustratos de acero AISI 316L.

4.2.3 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

En la figura 31 (a) se presentan los espectros AES, en los que se observa la composición elemental de la monocapa de W y la bicapa W/WC obtenidas sobre sustratos de acero 316L a 300 °C, los cuales están dentro de los valores reportados en la literatura. En la figura 31 (b) se presenta el perfil de profundidad de la muestra de W/WC crecida a 300°C sobre acero AISI 316L, donde se

obtuvieron los porcentajes atómicos de los elementos en función del tiempo de decapado del sistema de recubrimiento.

(a)



(b)

Figura 31. (a) Espectros de electrones Auger obtenidos para las capas de W y de WC y (b) perfil de profundidad de la bicapa W/WC obtenida a 300 °C sobre sustratos de acero AISI 316L.

En la figura 31(a) se observa la presencia de los elementos característicos del sistema además del oxígeno en la capa de W, sin embargo este prácticamente desaparece en la capa de W/WC. Esto probablemente se deba a la característica que poseen los metales a formar capas superficiales de óxidos como medida de protección contra la corrosión [36]. La presencia del oxígeno se puede deber además a la contaminación de la muestra por exposición al medio ambiente, mientras se realizaba el montaje final para la obtención de la capa de W/WC. En el perfil de profundidad de la figura 31(b) se observa la variación de cada uno de los elementos que componen el recubrimiento a medida que se realiza el proceso de ataque (*etching*), en porcentaje atómico. En este perfil se identifican los elementos correspondientes al C, W, O y Fe. En la parte inicial se puede observar la presencia del carbón y el tungsteno, correspondiente a la capa de WC. A partir del perfil de profundidad se puede calcular cuantitativamente la composición del WC, ya que el espesor es mayor que el límite de resolución del equipo. Como se muestra en la figura 31 (b), la relación W/C es del orden de 0.55/0.27~2. Despreciando la contribución de las trazas de elementos como el oxígeno así como los efectos de Sputtering preferencial, se puede determinar la estequiometría del WC_x, con x~27% atómico. Este resultado fue confirmado por las mediciones EDX que presentó un contenido de carbón del 26.85%. Este tipo de análisis para la obtención de la estequiometría ha sido reportado por M. Gubisch y sus colaboradores [38]. En la literatura se reporta que para valores de estequiometría similares a los obtenidos en este trabajo, los recubrimientos de WC deben presentar valores altos de dureza [39-41]. A partir del perfil de profundidad se puede obtener un estimativo del espesor del recubrimiento de WC, ya que la tasa de erosión es del orden de 2 nm/min y teniendo en cuenta que los elementos de la bicapa prácticamente desaparecen aproximadamente a 415 min y se evidencia la presencia del Fe (del sustrato), se puede estimar un espesor total de la bicapa de aproximadamente 830 nm. Este valor es similar a los obtenidos por los análisis de perfilometría que se presentarán más adelante. De aquí se puede inferir que los espesores de las capas de WC y W son de aproximadamente 360 nm y 470 nm respectivamente.

4.3 Análisis Morfológico

4.3.1 Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

En la figura 32 se presenta la imagen SEM de un recubrimiento en monocapa de WC obtenido sobre acero AISI 316L a 300 °C. En esta imagen es posible observar la delaminación que ocurre en la capa de WC, cuando es depositada sin la intercapa metálica de W. Este comportamiento es atribuido a la falta de adherencia que existe entre la capa cerámica y el material del sustrato, lo cual conlleva a la generación de esfuerzos en la capa de WC. Dentro del proceso de

diseño de recubrimientos por PVD existe una práctica muy común, que consiste en la deposición de una intercapa (seed layer, capa de adhesión o buffer layer) [42]. Esta intercapa se utiliza para mejorar la adhesión del recubrimiento, ya que éste es influenciado por esfuerzos generados por la falta de sinergia química, acoplamiento de estructuras cristalinas y diferencias en los coeficientes de expansión térmica.

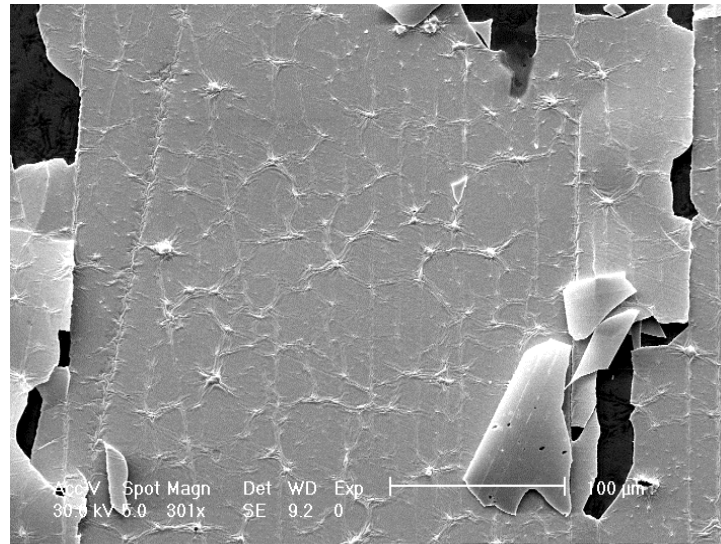


Figura 32. Micrografía SEM del recubrimiento de WC sobre acero 316L a 300°C de temperatura de deposición.

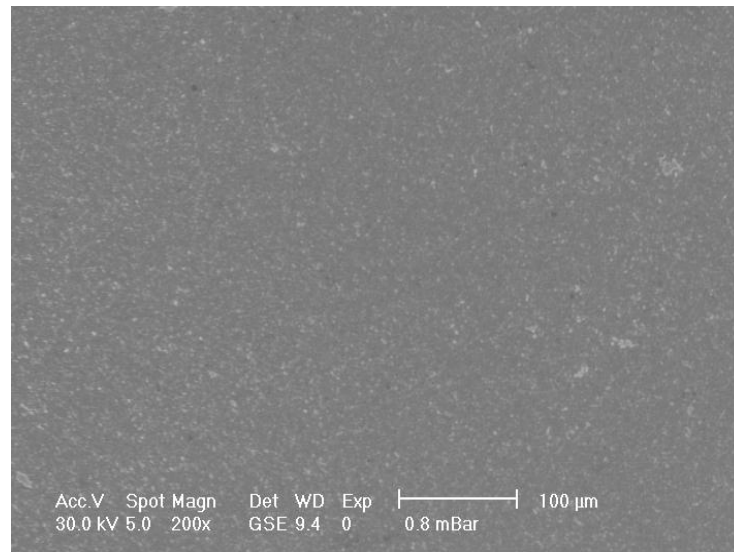


Figura 33. Micrografía SEM del recubrimiento de W/WC a 300°C de temperatura de deposición.

En general, el tipo de interfase generada entre el sustrato y el recubrimiento dominará el comportamiento de la adhesión del sistema [43]. En el caso de recubrimientos como nitruros y carburos depositados sobre acero, es útil producir una intercapa metálica para evitar la grafitización y a su vez aumenten la afinidad química y se establezcan los enlaces carbono-carbono [44]. Las funciones más específicas de una intercapa incluyen: (i) mejorar la tasa de nucleación de la capa cerámica [45, 46] (ii) mejorar las fuerzas de adhesión, (iii) minimizar el esfuerzo térmico residual [47], (iv) mejorar la barrera de difusión del carbono para mantener la concentración de carbono durante el proceso de nucleación y crecimiento [48] y mejorar la compatibilidad estructural para la nucleación de los cristales de WC. En el caso de los recubrimientos de W/WC presentados en este trabajo, la intercapa de W mejoró ostensiblemente la adherencia de la capa externa, como lo muestra la figura 33, donde se presenta una imagen SEM de la bicapa W/WC crecida a 300 °C.

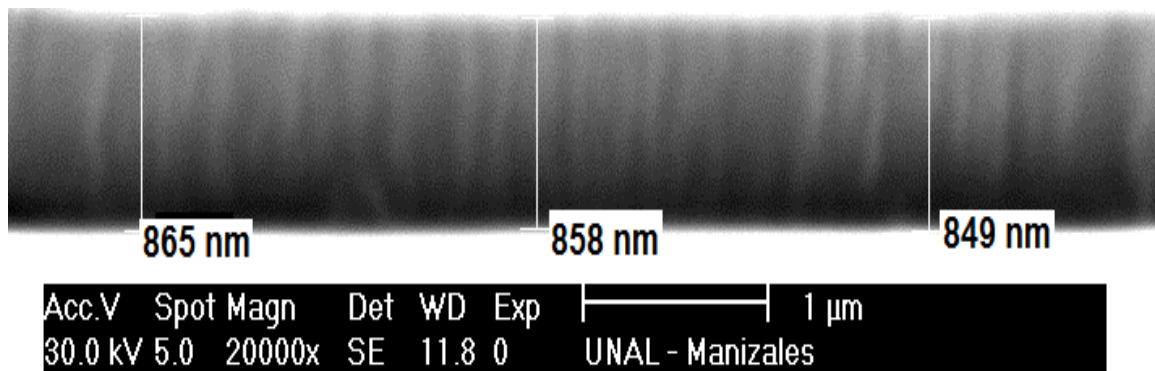


Figura 34. Imagen SEM del espesor de la bicapa de W/WC crecida sobre sustratos de acero AISI 316L a 300 °C.

La figura 34 presenta una imagen SEM de la sección transversal de la bicapa de W/WC obtenida a 300°C, en la que se puede observar valores aproximados para el espesor del recubrimiento de W/WC, en promedio dicho valor es del orden de 853 nm, similar al resultado obtenido por los análisis de perfilometría, que se verán más adelante. Además se puede apreciar el crecimiento columnar de la bicapa, lo cual es una característica de este tipo de materiales obtenidos por la técnica PAPVD, como se reporta en la literatura [49].

4.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Los análisis de AFM realizados sobre las superficies de los recubrimientos permitieron estudiar su morfología, en particular la rugosidad cuadrática media (rms) y el tamaño de grano. En la figura 35 se presenta las imágenes AFM de las monocapas de W y WC crecidas sobre acero 316L. Las imágenes de las

superficies presentan morfologías típicas de materiales producidos como recubrimientos, en los que se puede observar la formación de granos de dimensiones nanométricas. La tabla 16 presenta los valores de rugosidad (rms) y tamaño de grano de las dos monocapas.

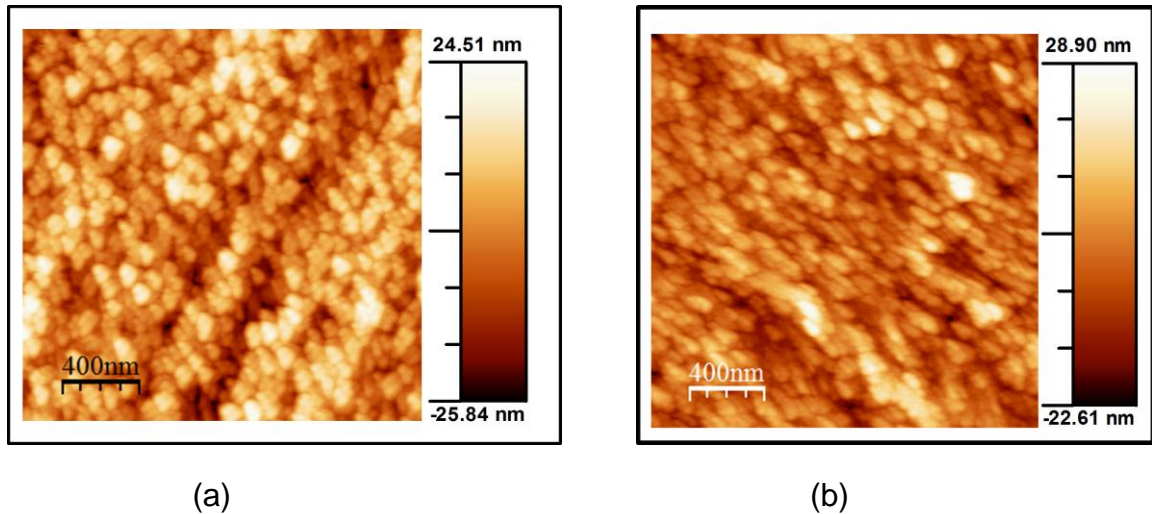


Figura 35. Imágenes AFM de las monocapas de (a) W y (b) WC obtenidas sobre sustratos de acero AISI 316L.

Tabla 16. Parámetros morfológicos de las monocapas de W y WC obtenidas sobre acero AISI 316L.

Monocapa	Rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
W	8.07 ± 0.2	90.66 ± 0.3
WC	6.98 ± 0.3	92.78 ± 0.5

En la figura 36 se muestran las imágenes AFM de las bicapas de W/WC obtenidas sobre sustratos de acero 316L a diferentes T_s . Las imágenes se capturaron barriendo una región de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Las mediciones de tamaño de grano y rugosidad se listan en la tabla 4.4. Se puede observar a escala microscópica que la morfología de las películas, independiente de la temperatura, consiste principalmente de una estructura granular, además se presenta una disminución leve del tamaño de grano. La disminución del tamaño de grano en función de la temperatura se puede explicar de acuerdo con el modelo cualitativo de Movchan y Demchishinh modificado por Thornton [50]. En el cual, durante el crecimiento de los recubrimientos en función de T/T_{fus} , se produce cierta difusión en la superficie y se inicia la formación de núcleos con estructuras de granos muy pequeños. La

difusión superficial permite la movilidad de átomos absorbidos entre los granos vecinos. Además, los cristales con menor energía incorporan más material, creciendo por encima de los cristales vecinos de mayor energía. Esta competencia hace que los granos que inicialmente presentaban tamaños grandes, disminuyan su diámetro a expensas de nuevos granos que se forman en la película o de granos ya existentes pero con tamaños muy pequeños [51].

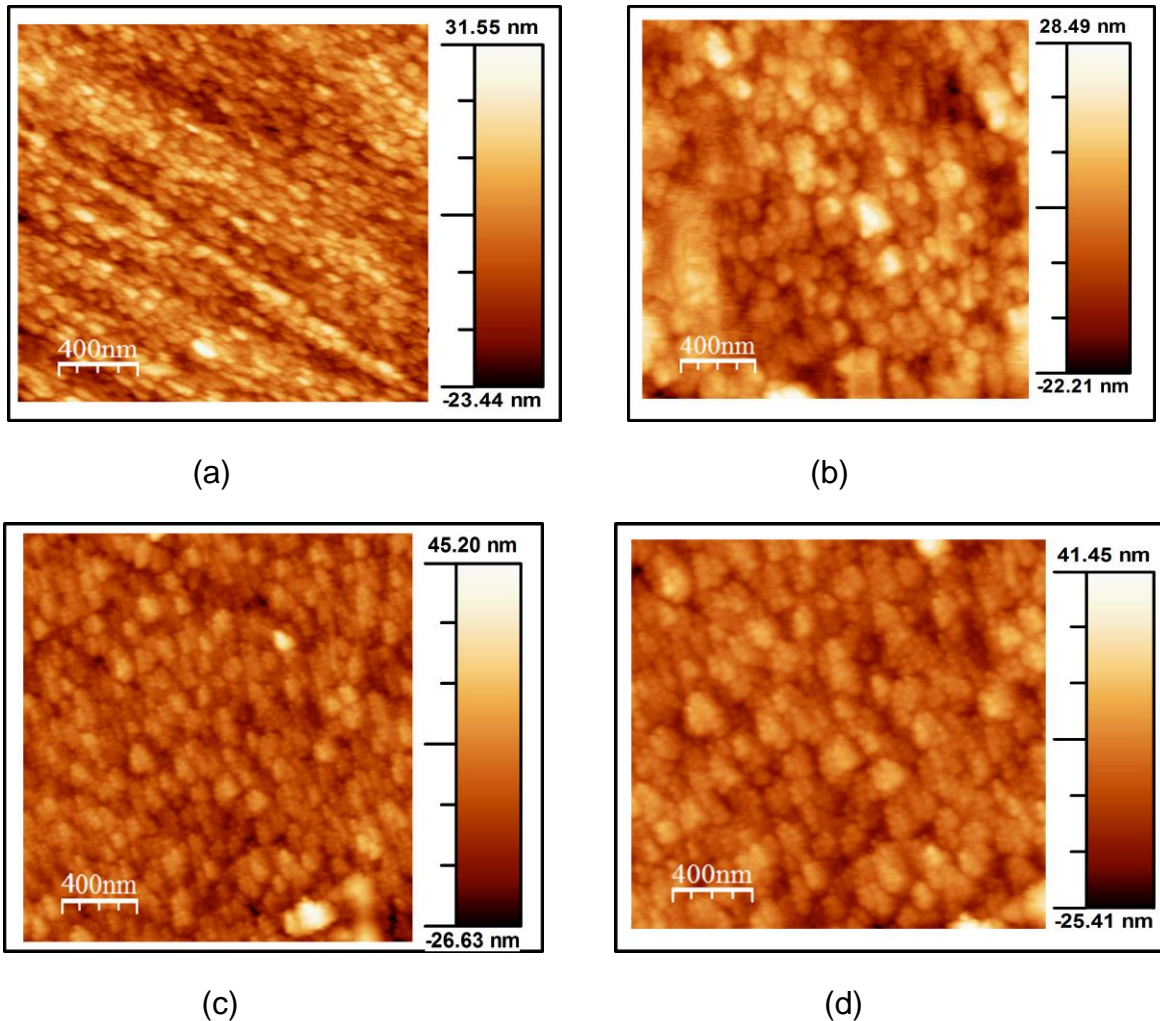


Figura 36. Imágenes de AFM (a) bicapa de W/WC a RT (b) bicapa de W/WC a 100°C, (c) bicapa de W/WC a 200°C (d) bicapa de W/WC a 300°C, sobre acero AISI 316L.

Tabla 17. Rugosidad y tamaño de grano para recubrimientos de W/WC sobre sustratos de acero 316L a diferentes temperaturas obtenidos a partir de mediciones AFM.

Temperatura (°C)	Rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
RT	7,02±0.05	112.67±0.04
100	6,86±0.03	110,73±0.05
200	6,85±0.04	108,68±0.03
300	6,84±0.03	98.33±0.02

En la tabla 17 se presenta además la rugosidad de los recubrimientos como función de T_s . En general la rugosidad de la superficie de las películas depende de varios parámetros, los principales son: la energía de las especies provenientes del blanco que chocan con la superficie del sustrato, la temperatura del sustrato y la composición del recubrimiento [52].

Uno de los principales parámetros que afecta la rugosidad, es la temperatura del sustrato. De acuerdo a las mediciones, se observa una tendencia decreciente muy leve de la rugosidad de las películas. Este comportamiento es debido a que a mayor temperatura existe mayor energía térmica disponible en el sustrato, lo que proporciona energía suficiente para combinar los granos en la superficie y formar superficies mas densas y menos rugosas. Resultados similares se observan en trabajos reportados por M. Devika et al. [53] donde se reporta la disminución de la rugosidad con el aumento de la temperatura en películas de SnS.

4.4 Perfilometría → Espesor y rugosidad

Usando Perfilometría se midieron los espesores de los recubrimientos W, WC y W/WC depositados sobre sustratos de acero AISI 316L. En la tabla 18, se muestran los espesores de los recubrimientos en monocapa (W y WC) y las bicapas (W/WC) a temperaturas del sustrato de RT, 100, 200 y 300°C. Los recubrimientos de W y WC, presentan espesores de 780.34 nm y 730.04 nm respectivamente, los cuales dependen del tiempo de Sputtering y de la energía de ionización del blanco precursor. Para los recubrimientos de W/WC sintetizados a las diferentes temperaturas, se puede evidenciar un leve incremento del espesor con la variación de la temperatura; sin embargo, no difieren ostensiblemente y están dentro de los rangos de error donde en promedio cuentan con un valor del orden de $\sim 853 \pm 10$ nm.

Tabla 18. Espesores de los recubrimientos a base de W.

Material	Espesor (nm)
Acero 316L	-
W (RT)	780.34±10.3
WC (RT)	730.04±12.4
W/WC (RT)	734.00±10.3
W/WC (100°C)	842.33±10.1
W/WC (200°C)	840.67±11.3
W/WC (300°C)	876.33±10.3

En la tabla 19 se muestran las rugosidades del acero 316L y los recubrimientos en monocapa de W, WC, en donde se presentan valores de rugosidad mayores que los obtenidos para las bicapas de W/WC crecidas a temperaturas de RT, 100, 200 y 300°C. En la figura 37 se observa una disminución de la rugosidad en función de la temperatura, lo cual corrobora que el incremento en la temperatura del sustrato aumenta la probabilidad de coalescencia de islas por elevar la energía de formación, provocando un recubrimiento más denso, disminuyendo el tamaño de grano, las imperfecciones superficiales y por tanto la rugosidad. Se observa además que los valores de rugosidad obtenidos por perfilometría son mayores que los obtenidos por AFM. Esto se debe a que la región de análisis empleada por perfilometría es mucho mayor (el diámetro de la muestra) mientras que con la técnica de AFM solo se barre una longitud de 2µm.

Tabla 19. Rugosidad del acero 316L y las monocapas de W y WC

Material	Rugosidad (nm)
Acero 316L	54.67±2.1
W (RT)	57.34±3.5
WC (RT)	22.18±02

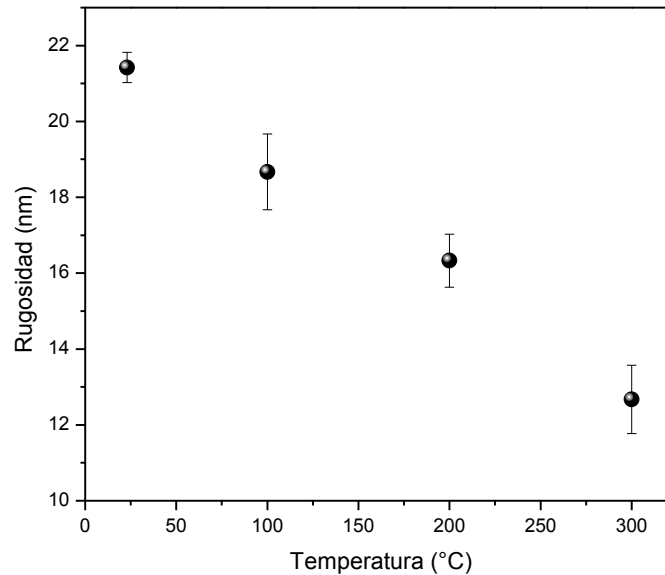


Figura 37. Rugosidad de la bicapa W/WC en función de la temperatura de crecimiento.

4.5 Análisis de Propiedades Mecánicas → Dureza (H) y Modulo de Elasticidad (E)

Se llevó a cabo el análisis mecánico del sustrato AISI 316L, los recubrimientos de W, WC y las bicapas de W/WC sintetizadas a temperaturas de RT, 100, 200 y 300°C, a través del modelo de Oliver y Pharr [54], obteniendo y analizando las curvas de carga – descarga para las capas, con el fin de calcular E y H .

La dureza del acero 316L es del orden de 5 GPa, ya que el material se encuentra dentro del régimen elástico, por su alta maleabilidad y tendencia a la recuperación a bajas cargas ocurrido en el proceso de nanoindentación, [55]. Los recubrimientos en forma de monocapa de W y WC depositados sobre el sustrato de acero 316L a RT, presentan valores de dureza de 15.5 Gpa y 16.2 Gpa respectivamente. En la figura 38 se muestran las curvas de carga - descarga para los recubrimientos en bicapa de W/WC obtenidos a las diferentes temperaturas, depositados sobre sustratos de acero AISI 316L, Los recubrimientos presentan una evolución elastoplástica en el proceso de nanoindentación; además, no existe apilamiento alrededor del indentador [56],

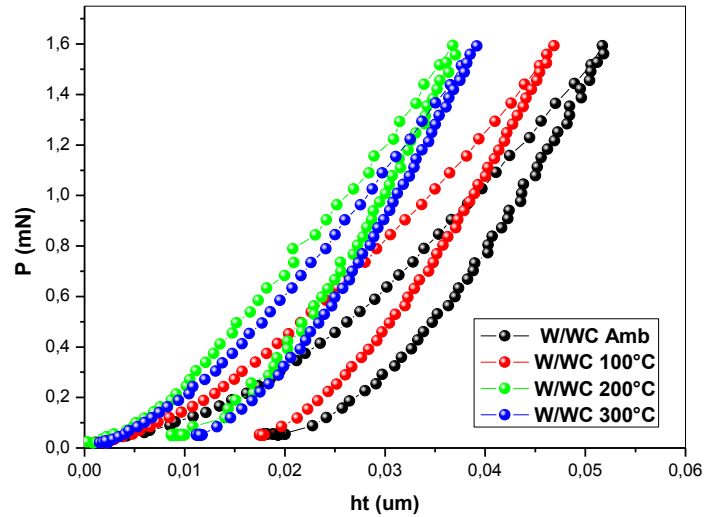


Figura 38. Curvas carga descarga para las bicapas de W/WC sintetizadas a RT, 100, 200 y 300°C

Los resultados de las pruebas mecánicas de dureza y módulo de elasticidad se muestran en la tabla 20. A partir de los datos de la tabla se observa que el sustrato de acero AISI 316L de estructura austenítica tiene menor dureza, comparada con las capas depositadas.

Tabla 20. Dureza y módulo de elasticidad para el sustrato y capas protectoras a base de W.

Temperatura (°C)	Material	Dureza H (GPa)	Módulo de elasticidad E (GPa)	H^3/E^2 (GPa)
	Sustrato(AISI 316L)	5 ± 1.1	223 ± 11.32	25.13×10^{-4}
RT	W/WC	16.65 ± 0.35	256.52 ± 9.19	700.90×10^{-4}
100	W/WC	19.52 ± 1.51	304.44 ± 18.14	802.48×10^{-4}
200	W/WC	25.9 ± 1.88	382.88 ± 27.22	1185.15×10^{-4}
300	W/WC	29.15 ± 0.21	447.5 ± 2.12	1236.88×10^{-4}

La variable H del recubrimiento WC y de la bicapa W/WC sintetizados a RT presenta un valor de dureza del orden de los 16 GPa, lo cual permite inferir que esta variable es independiente del sustrato y de la capa base de W respectivamente. Esto se debe a que en el proceso de nanoindentación la penetración del indentador no supera el 10% del espesor de la capa, eliminando

así los efectos del sustrato [57]. Por otro lado, de acuerdo con el modelo de Hall - Petch [58] se puede observar que la dureza del material aumenta con la disminución del tamaño de grano; el cual está influenciado directamente con la temperatura y a su vez representado en valores menores de rugosidad, como se observó en los análisis morfológicos; según L. P. Ward y PK. Datta [59], la dureza de los recubrimientos está fuertemente relacionada con las modificaciones morfológicas; este estudio reveló que superficies densas con granos finos y baja rugosidad presentan mayor dureza. Por otro lado, en cuanto al módulo de elasticidad, no se aprecian cambios significativos para los recubrimientos en bicapa de W/WC sintetizados a temperaturas de 100 a 300°C, lo que conlleva a la no dependencia de la variable temperatura.

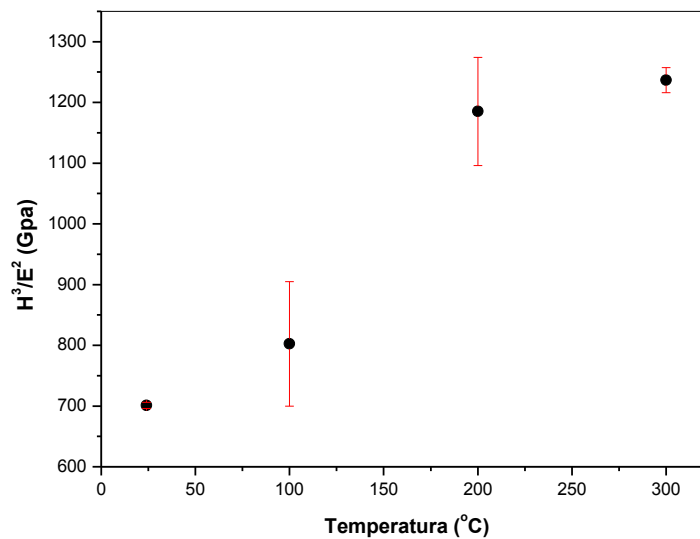


Figura 39. Resistencia al cortante de los recubrimientos en bicapa de W/WC respecto a la variación de la temperatura del sustrato.

En la figura 39 se muestra la resistencia al cortante de los recubrimientos en bicapa de W/WC, a las condiciones de temperatura del sustrato RT, 100, 200 y 300°C. Se observa un aumento en la resistencia al cortante (H^3/E^2) del recubrimiento de W/WC, cuando se trabaja a régimen de temperaturas de 300°C, esto se debe a la mayor probabilidad de coalescencia de islas durante la deposición y menor tamaño de grano en la capa.

4.6. Propiedades Tribológicas → Coeficiente de fricción y desgaste

En la figura 40 se presentan los resultados del coeficiente de fricción (COF) para el acero 316L y los recubrimientos en monocapa de W, WC y bicapas de W/WC, sintetizadas a las temperaturas RT, 100, 200 y 300°C. El ensayo de fricción con bola de alumina no mostro una fuerte dependencia del COF con respecto a T_s , sin embargo, se aprecia una alta influencia de la intercapa de W en los resultados obtenidos para las bicapas. De acuerdo con la figura 40, las curvas de fricción pueden ser divididas en dos partes: la primera parte representa el estado inicial de pulimiento de asperezas entre el tribopar, mientras que la segunda puede ser atribuida a un régimen de desgaste en estado estable. La segunda parte es caracterizada por un fuerte incremento del coeficiente de fricción, dependiendo del sistema; para el caso del acero inoxidable 316L el coeficiente de fricción se incremento hasta alcanzar un valor promedio de 0.7, el cual esta dentro de los valores característico de los aceros, debido a la formación de partículas abrasivas sobre la huella de desgaste, figura 41. Esta parte es en su mayoría independiente de la temperatura. En el caso de las capas de W y WC, los valores del coeficiente de fricción se mantuvieron prácticamente constantes hasta cuando se hicieron evidentes las fallas en el recubrimiento, lo cual es atribuido al desgaste en el estado estable [60].

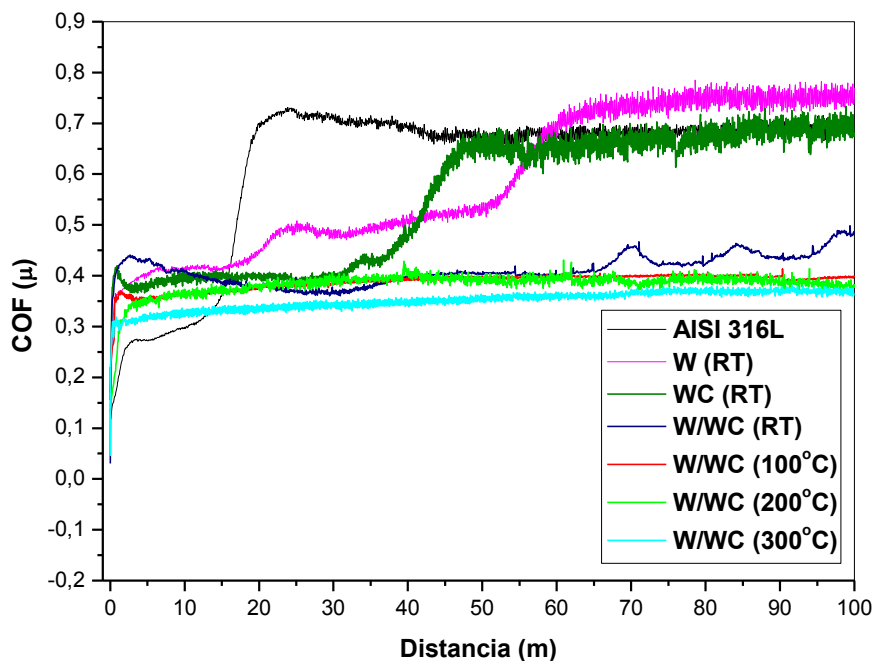


Figura 40. Coeficientes de fricción, para los recubrimientos de W, WC y las bicapas de W/WC sintetizadas a las diferentes T_s sobre el acero AISI316L.

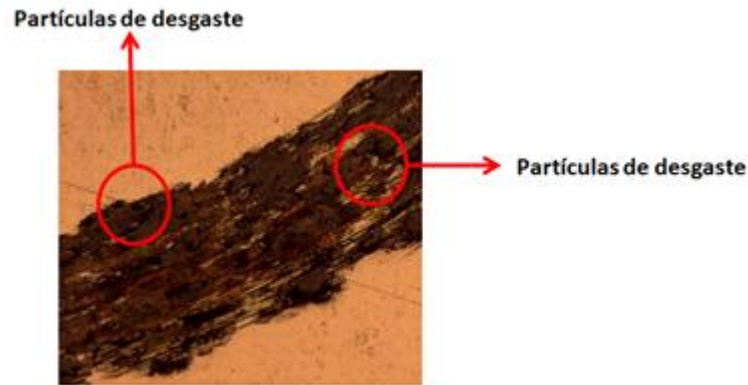


Figura 41. Características de la pista de desgaste para el acero 316L después del proceso Ball on Disc.

Para el caso del recubrimiento de WC, este alcanza valores altos de COF a bajas distancias de deslizamiento en comparación con el recubrimiento de W. Esto sucede debido a que la adherencia del recubrimiento de W es mejor en comparación con la del WC; donde las partículas de desgaste no pueden penetrar la superficie del material y son enviadas fuera de la huella de desgaste, mostrando un comportamiento abrasivo y poca delaminación. En el caso del WC, la pobre adherencia causada por la diferencia entre la estructura cristalina evita que exista un buen intercambio entre los átomos del sustrato y las películas (FCC) del WC, produciendo la formación de partículas de desgaste y mayor delaminación del recubrimiento figura 42b. Así mismo, la monocapa de W presenta una mejor adherencia (menos daños sobre el contacto tribológico) debido al bajo factor de empaquetamiento que ayuda a la difusión entre la película y el sustrato, figura 42a. Por otro lado, los coeficientes de fricción para las bicapas de W/WC depositadas sobre sustratos de acero AISI 316L a RT, 100, 200 y 300°C, mostraron pequeñas variaciones en el COF a medida que T_S incrementa, tabla 21.

Tabla 21. Resultados de coeficiente de fricción para los recubrimientos obtenidos sobre el acero AISI 316L.

Material	COF (μ) promedio
Acero 316L	0.701±0.022
W (RT)	0.654±0.062
WC (RT)	0.552±0.031
W/WC (RT)	0.432±0.015
W/WC (100°C)	0.352±0.032
W/WC (200°C)	0.350±0.001
W/WC (300°C)	0.321±0.001

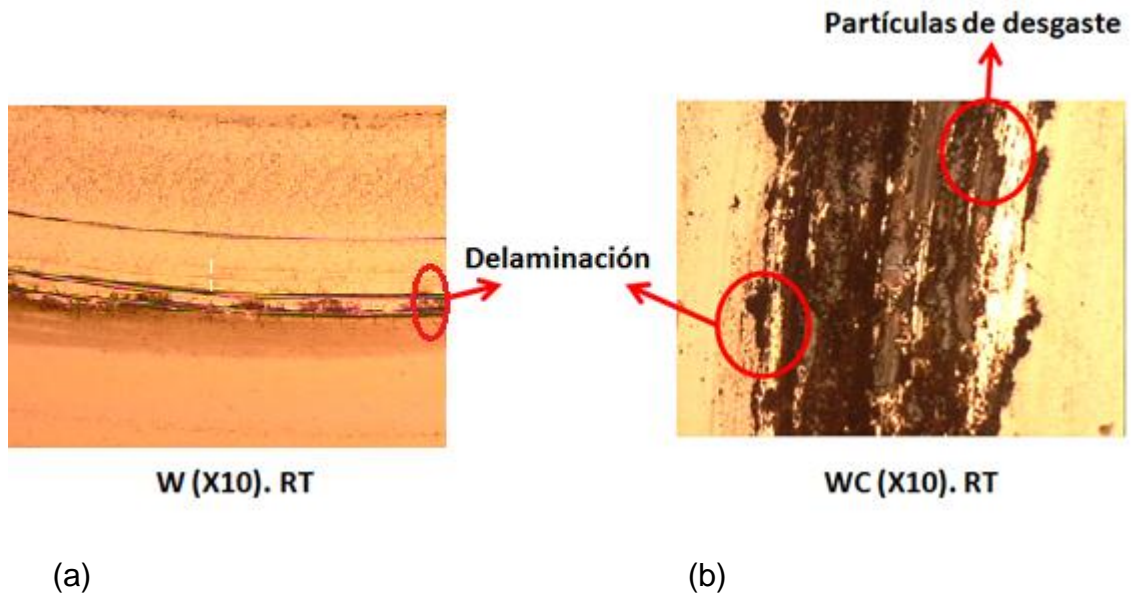


Figura 42. Pista de desgaste después del proceso Ball on Disc para los recubrimientos de W y WC RT.

La temperatura tiene un gran efecto sobre la densificación del recubrimiento y una mayor movilidad de los átomos produciendo una baja rugosidad [61]. En el caso de los recubrimientos de W/WC depositados a temperatura ambiente y 100°C, las imágenes presentadas en la Figura. 43(a) y (b) muestra huellas de desgaste caracterizadas por líneas paralelas en la dirección de deslizamiento (arado) así como la deformación plástica por adhesión sobre el material. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, se corrobora que el desgaste abrasivo fue el mecanismo de falla mas significativo, debido a la constante deformación de debris de desgaste producido por el contacto recubrimiento-bola, lo cual provoco una mayor aceleración del desgaste. Los debris de desgaste producidos pueden provenir ya sea de la bola o del recubrimiento [62]. Las bicapas crecidas a RT y 100°C presentaron un alto desgaste debido a que fueron los recubrimientos que exhibieron menor espesor y alta rugosidad (comparada con las otras bicapas).

Por otro lado, se observo que a medida que la temperatura del sustrato incremento la dureza de los recubrimientos también aumento, lo cual produjo una mayor tensión de contacto generando delaminación de la bicapa de W/WC, como fue el caso de la bicapa crecida a 200°C. Sin embargo al aumentar la temperatura y acercarse a los 300°C se produce un ablandamiento y relajación plástica en la bicapa y el sustrato resultando en una deformación dúctil como mecanismo de desgaste, presentando buena adherencia y sin ninguna muestra de delaminación. El recubrimiento de W/WC depositado a 300°C mostró el mejor desempeño en esta experimentación. La tasa de desgaste de este recubrimiento fue las más baja entre los recubrimientos empleados. Las huellas de desgaste muestran un aparentemente desprendimiento de partículas de desgaste (debris) desde el

recubrimiento. Sin embargo, al observar detalladamente se encontró que el recubrimiento estaba prácticamente intacto y que las huellas observadas se debían al pulimiento de asperezas entre el tribopar. En la figura 43(d) no se observaron importantes daños por desgaste durante este ensayo.

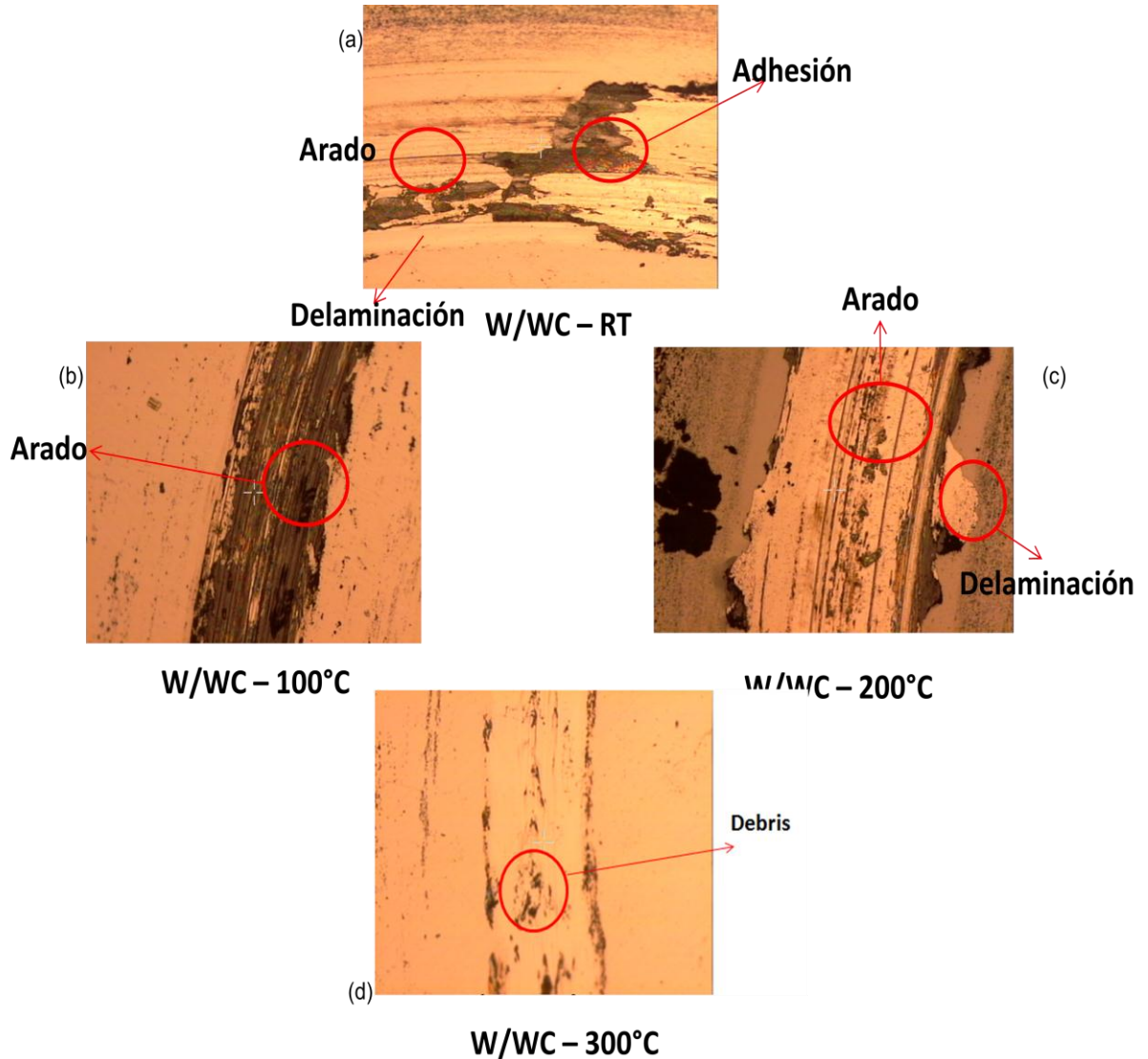


Figura 43. Pistas de desgaste, recubrimientos en bicapa de W/WC sintetizado a las diferentes temperaturas.

Por otro lado, los coeficientes de desgaste (tasas de desgaste) fueron medidos por perfilometría desde el área de sección transversal sobre la pista de desgaste producida por el ensayo BOD, Tabla 22, calculando el volumen medio de desgaste a través de la formulación de Archard [63]. La disminución observada en la tasa de desgaste con respecto a T_S puede estar relacionada con la disminución en el

tamaño de grano del recubrimiento y con la disminución de las tensiones en los esfuerzos elásticos internos, debido a la relajación producida por el incremento en la movilidad de los átomos [61].

Tabla 22. Coeficientes de desgaste para los sistemas recubrimiento de W, WC y bicapas de W/WC sintetizadas a las diferentes temperaturas de sustrato.

Material	Tasa de desgaste (mm^3/Nm)
Acero 316L	1.9814×10^{-15}
W (RT)	1.3227×10^{-15}
WC (RT)	4.1836×10^{-16}
W/WC (RT)	0.8734×10^{-16}
W/WC (100°C)	0.4815×10^{-16}
W/WC (200°C)	0.2754×10^{-16}
W/WC (300°C)	0.1984×10^{-16}

El tipo de desgaste superficial predominante en las capas delgadas a base de W fue de carácter abrasivo. Cuando se realiza el tratamiento superficial con W, WC o W/WC, la tasa de desgaste disminuye comparada con el sustrato de acero AISI 316L; además, se logra observar la sinergia existente entre la capa de W y WC en la bicapa de W/WC, gracias a que esta aumenta el tiempo de vida superficial del acero, en especial para la bicapa de W/WC sintetizada a 300°C.

Referencias

- [1] D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Vélez, TiAlN coatings deposited by triode magnetron Sputtering varying the bias voltage, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 6181-6185.
- [2] A. A. Voevodin, J.P. O'Neill, S.V. Prasad, Zabinski, Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperatures, *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17 (1999) 986-992
- [3] L. Yate, J. M. Caicedo, G. Zambrano, J. C. Caicedo, L. Ipaz, J. Muñoz, P. Prieto, Caracterización de películas delgadas de carburo de tungsteno (W-C) obtenidas por el método de co-Sputtering, *Superficies y Vacío* 21 (2008) 31-33.
- [4] H. E. Exner, *Int Metl Rev* 1979;(4):149–73.
- [5] B. Vamsi Krishna, V.N. Misra, P.S. Mukherjee, Puneet Sharma, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 (2002) 355–374.
- [6] C. Rincón, G. Zambrano, P. Prieto, *El hombre y la máquina*, Núm. 20-21, (2003) 96-103.
- [7] XRD Database ICDD #064904.
- [8] V.G. Zavodinsky, Small tungsten carbide nanoparticles: simulation of structure, energetics, and tensile strength, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 28 (2010) 446–450.
- [9] M. Christensen, S. Dudy, G. Wahnstrom, First-principles simulations of metal–ceramic interphase adhesion: Co/WC versus Co/TiC, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 045408–045415.
- [10] V. G. Zavodinsky, Ab initio study of the fcc-WC(1 0 0) surface and its interaction with cobalt Monolayers, *Applied Surface Science* 257 (2011) 3581–3585
- [11] J. Vetter, H.J. Scholl, O. Knotek, (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation, *Surface and Coatings Technology* 74 75 (1995) 286-291.
- [12] B. C. Okolo. Stress and Microstructure of Sputter Deposited Thin Copper and Niobium Films. *Universität Stuttgart*. 2003.
- [13] S. Kuroda and T.W. Clyne, *Thin Solid Films*, 200 (1991) 49
- [14] P. Scardi, M. Leoni, L. Bertamini, Residual stresses in plasma sprayed partially stabilised zirconia TBCs: influence of the deposition temperatura, *Thin Solid Films* 278 (1996) 96-103
- [15] R. Elsing, O. Knotek and U. Balting, *Sue Coating Technol.*, 43144 (1990) 416
- [16] C. S. Sandu, R. Sanjinés, F. Medjani, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2278–2281.
- [17] J. E. Sundgren, *Thin Solid Films* 128 (1–2) (1985) 21.
- [18] Y. H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* 20 (4) (2002) 1270.
- [19] B. C. Okolo, Stress and Microstructure of Sputter Deposited Thin Copper and Niobium Films, Tesis de Doctorado, Instituto Max Planck (2003) pp 8-9
- [20] M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surf. Coat. Technol.* 76 (1995) 202.
- [21] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, *Thin Solid Films* 197 (1991) 129.
- [22] U. C. Oh, J.H. Je, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1692.
- [23] U. C. Oh, J.H. Je, J.Y. Lee, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 634.
- [24] H. Jiménez, E. Restrepo, A. Devia, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1594–1601
- [25] H. Oettel, R. Wiedemann, *Surf. Coat. Technol.* 76–77 (1995) 265.
- [26] V. Teixeira, *Thin Solid Films* 392 (2001) 276.
- [27] H. Oettel, R. Wiedemann, S. Preibler, *Surf. Coat. Technol.* 74–75 (1995) 273.
- [28] G. B. Thompson, R. Banerjee, X.D. Zhang, P.M. Anderson, *Acta Mater.* 50 (2002) 643.
- [29] H. Romanus, V. Cimalla, J.A. Schaefer, L. Spieb, G. Ecke, J. Pezoldt, *Thin Solid Films* 359 (2000) 146-149.
- [30] Landolt-BoErnstein, *New Series III*, 26 (1990) 495
- [31] Y. S. Ki, *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 297–304
- [32] J.H. Wu, D.A. Rigneya, M.L. Falk, J.H. Sanders, A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 605–611
- [33] N. Radic, B. Pivac, F. Meinardi, Th. Koch, *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 290–295.

- [34] B. Q. Yang, X. P. Wang, H. X. Zhang, Z. B. Wang, P. X. Feng. *Materials Letters* 62 (2008) 1547–1550.
- [35] K. Nonaka, A. Takase, K. Miyakawa, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 274.
- [36] Z. Lu, S.M. Kanan, C.P. Tripp, *J. mater. Chem.* 12 (2002) 983.
- [37] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Plenum Press, new York, 1965.
- [38] M. Gubisch, Y. Liu, L. Spiess, H. Romanus, S. Krischok, G. Ecke, *Thin Solid Films* 488 (2005) 132 – 139.
- [39] Y. Pauleau, Ph. Gouy-Pailler, S. Paidassi, *Surf. Coat. Technol.* 54- 55 (1992) 324.
- [40] A. A. Voevodin, J.P. O'Neill, S.V. Prasad, J.S. Zabinski, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* 17 (1999) 986.
- [41] A. Czyniewski, *Thin Solid Films* 433 (2003) 180.
- [42] Jia-Hong Huang, Fan-Yi Ouyang, Ge-Ping Yu, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7043–7053.
- [43] J. Gerth, U. Wiklund, *Wear* 264 (2008) 885–892.
- [44] K.R. Lee, K. Y. Eun, I. Kim, Jongryoul Kim, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 261-268.
- [45] S. B. Ogale, P. Karve, A.A. Kulkarni, R.P. Sharma, J. Prabjyot, Pal, S.M. Karnetkar, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 _1995. 803-808.
- [46] J. P. Celis, D. Drees, M.Z. Huq, P.Q. Wu, M. De Bonte, *Surf.Coat. Technol.*113, 1999. 165-181.
- [47] C. R. Lin, C.T. Kuo, R.M. Chang, *Thin Solid Films* 308-309 1997. 273-278.
- [48] H. P. Lorenz, *Diamond Relat. Mater.* 1995. 1088-1092.
- [49] H. Jiménez, E. Restrepo, A. Devia, Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD, *Surface & Coatings Technology* 26 (2006) 210-214
- [50] P.J. Martin, R.L. Boxman, P.J. Martin, D.M. Sanders (Eds.), *Handbook of Vacuum Arc, Science and Technology*, Noyes, Park Ridge, NJ, (1995), pp. 367.
- [51] Q. Meng , N. Zhou, Y. Rong, S. Chen, T. Y. Hsu. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation, *Acta Mater* 50 (2002) 4563.
- [52] X. L. Peng, Z.H. Barber, T.W. Clyne, Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques, *Surface and Coating Technology*, vol.138, (2001)pp. 23-32.
- [53] M. Devika , N. Koteeswara Reddy , K. Ramesh , V. Ganesan , E.S.R. Gopal , K.T. Ramakrishna Influence of substrate temperature on surface, Structure and electrical resistivity of the evaporated tin sulphide films *Applied Surface Science* 253 (2006) 1673–1676.
- [54] J. M. Meza, C. Chávez, J. M. Vélez. "Indentation techniques: mechanical properties measurement of ceramics" *Dyna Año* 73, N° 149, pp. 81-93. Medellín – Colombia.
- [55] M. F. Doerner, , W. D. Nix, *J. Mater. Res.*, 1986, 1, 601
- [56] A. Bolshakov , G. M. Pharr, "Influences of pile up on the measurement of mechanical properties by load a depth sensing indentation techniques" *Journal Materials* 13 [4] (1998)1049 – 1058.
- [57] A. M Korsunsky, M. R Mcgurk, S. J. Bull, T. Page. "On the hardness of coated systems," *Surface & Coatings technologies* 99 (1998) 171-183.
- [58] J. M.I Meza "Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas" 2006. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.
- [59] L. P. Ward, P. K. Datta, *Thin Solid Films* 271 (1995) 101-107
- [60] T. Polcar, T. Kubart, R. Novák, L. Kopecký, P. Siroký, Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures, *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 192–199.
- [61] K. Holberg, A. Matthews: "*Coatings Tribology: A concept, critical aspects and future directions*". *Thin Solid Films*, 253 (1994) 173-178.
- [62] E.E. Vera, M. Vite, R. Lewis, E.A. Gallardo, J.R. Laguna-Camacho, A study of the wear performance of TiN, CrN and WC/C coatings on different steel substrates, *Wear* 271 (2011) 2116–2124.
- [63] D. M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J. Gonzalez, F. Sequeda, P. Arango "The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique" *Rev. Society of Vacuum Coaters* (52)2009 (32 - 36) ISSN: 0737-5921

CAPITULO 5

5.1 Conclusiones

Por medio de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos - X (EDX) se determinó el porcentaje atómico de los elementos componentes de las capas de recubrimientos de W, WC y bicapas de W/WC, presentándose una menor concentración de Carbón con respecto al Tungsteno para el caso de la bicapa, lo cual indica una fase subestequiometrica. La concentración de carbón aumenta con el incremento de la temperatura, posiblemente debido al aumento en el espesor, lo cual disminuye el efecto del porcentaje atómico de la capa de W en la medida de EDX.

Los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) de las bicapas de W/WC mostraron la presencia de la fase cubica BCC de la capa de W y de la fase FCC de la capa de WC, presentando un parámetro de red mayor que el reportado para los materiales en bloques, lo cual comúnmente ocurre cuando se crecen materiales en forma de películas delgadas. Además, se encontró una orientación preferencial en la dirección (200), debido a que para pequeñas dimensiones la energía de superficie es mayor que la energía de deformación.

Se realizaron estudios de composición química empleando técnicas como Espectroscopía Raman y Espectroscopía Auger. Los resultados Raman mostraron enlaces W-O, W-C y W=C. Además no se presentaron las bandas D y G correspondientes a enlaces de carbón. Esto se debe a que no se emplearon hidrocarburos como precursores. También se llevó a cabo un perfil de profundidad a la bicapa de W/WC crecida sobre sustratos de acero AISI 316L a 300°C y se observó la presencia de W y C en los primeros minutos del ataque. La relación de concentración W/C~2 es similar a la obtenida por medio de EDX. Posteriormente, se disminuye totalmente el porcentaje de carbón e incrementa al 90% el W, lo que indica la presencia de la capa de W. Por medio de esta técnica se logro inferir un valor para el espesor del recubrimiento, el cual es cercano al obtenido por Perfilometría y SEM.

Por medio de las técnicas AFM, SEM y Perfilometría se realizaron estudios de morfología de los recubrimientos de W/WC crecidos a diferentes temperaturas de sustrato. Se observó una leve disminución tanto en la rugosidad como en el tamaño de grano, debido a la competencia entre granos durante la coalescencia de islas. El espesor de los recubrimientos obtenidos por Perfilometría presentó una tendencia a aumentar levemente, debido a una mayor movilidad de los

átomos absorbidos en la superficie y a un mejor empaquetamiento en la red del material.

Por medio de la técnica SEM se observó la pobre adherencia del recubrimiento de WC sobre sustratos de acero 316L. Dicha adherencia mejoró ostensiblemente con la inclusión de la intercapa metálica de W.

Se obtuvo la dureza de los recubrimientos por medio de mediciones de nanoindentación. Este estudio reveló que superficies densas con granos finos y baja rugosidad presentan mayor dureza (caso de la muestra crecida a 300 °C). En cuanto al módulo de elasticidad, no se aprecian cambios significativos para los recubrimientos en bicapa de W/WC sintetizados a temperaturas de 100 a 300°C, lo que conlleva a la no dependencia de la temperatura.

El comportamiento tribológico de los recubrimientos tanto en monocapa como bicapa fue medido usando un sistema Ball on Disc, donde se observó una disminución en el coeficiente de fricción para las bicapas de W/WC crecidas a temperaturas desde RT hasta 300°C con respecto a las monocapas de W y WC, además del acero 316L, sin embargo no se presenta una influencia significativa en el COF con respecto a las temperaturas de deposición.

El tipo de desgaste superficial dominante en las capas delgadas a base de W es de carácter abrasivo. Las bicapas de W/WC obtenidas presentan un bajo desgaste debido a su baja rugosidad y a un bajo coeficiente de fricción en seco. Las capas intermedias de W proporciona una buena adhesión sobre el acero y la capa superior de WC proporciona una considerable reducción de la tasa de desgaste bajo deslizamiento en seco. Bajo estas condiciones un gran rango de composiciones y con propiedades diferentes pueden ser obtenidas.

En síntesis, el acero AISI 316L junto con su tratamiento superficial en capa delgada de W/WC, que presenta las propiedades más estables a nivel estructural, morfológico y tribo-mecánico, es aquel recubrimiento sintetizado a una temperatura de sustrato de 300°C, en atmósfera no reactiva de argón durante un tiempo de deposición de 60 min a una distancia inter-electrónica de 7cm.

5.2 Perspectivas de la Investigación

Las posibilidades de continuar explorando las propiedades de los recubrimientos a base de W/WC variando algunos otros parámetros en el proceso de deposición para obtener recubrimientos con otras características, como por ejemplo voltaje de polarización del sustrato, potencia del blanco, variación en el número de capas, o combinación de estas capas con otros materiales duros.

Lograr implementar un protocolo con los diferentes resultados para elaborar este tipo de recubrimientos en piezas de uso industrial con el fin de obtener un mejoramiento en su desempeño.

Teniendo en cuenta los procedimientos a realizar para el desarrollo de nuevos proyectos y los avances científicos que se adelantan en el área de recubrimientos de nuevos materiales a nivel mundial, además de su importancia para el desarrollo académico e investigativo tanto de la Universidad Nacional como del país en general, se espera poder generar nuevo conocimiento el cual conlleve a mejorar el desempeño y las aplicaciones industriales de nuevos materiales en forma de recubrimientos sobre distintas piezas industriales.

Con la adecuación e implementación del sistema de evaporación y el procedimiento de elaboración de los recubrimientos duros en forma de bicapas planteados en este trabajo, usando el equipo de Sputtering DC del grupo de investigación del LAFIP de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, se abren nuevas posibilidades de investigación en esta área, haciéndose posible realizar recubrimientos de otros materiales.