



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

TESIS DOCTORAL

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA DE
RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE W/WCN POR LA
TÉCNICA DE ARCO PULSADO”**

Presentado por:

Msc. Rogelio Ospina Ospina

Tesis Dirigida por:

Dr. Jesús Fabián Jurado

**FACULTAD DE MINAS
Medellín 2011**



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA DE
RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE W/WCN POR LA
TÉCNICA DE ARCO PULSADO”**

T E S I S

Para optar al título de:

Doctor en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de Materiales

Msc. Rogelio Ospina Ospina

Tesis Dirigida por:

Dr. Jesús Fabián Jurado

**FACULTAD DE MINAS
Medellín 2011**

*A las personas que creyeron en mí
y que todo era posible, mis padres y
especialmente a mi mentor -amigo
Alfonso Devia Cubillos Q. E. D.*

Agradecimientos

Todo mi agradecimiento con amor y humildad, a mis padres Consuelo y Aladino, a mi esposa, hermanos, sobrinos y familiares, por todo su apoyo dedicación y paciencia durante el desarrollo de esta etapa de mi vida.

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología COLCIENCIAS por todo el apoyo recibido a través del programa de apoyos a doctorados nacionales 2006, en el Convenio establecido (Colciencias – Icetex).

A los grandes maestros del Instituto de Física de Plasma de la Universidad de Buenos Aires en cabeza del Dr. Héctor Kelly, Dra. Adriana, Dra. Diana y Dr. Fernando.

A Leandro, Laura, Ariel y Ana por hacerme sentir parte de sus familias en un hermoso país como Argentina, totalmente nuevo para mí.

También quiero agradecer de manera muy especial a mis directores, Dr. Jesús Fabián jurado, por la gran ayuda brindada y sus sabias enseñanzas.

A los integrantes del Laboratorio de Física de Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales Pedro, Elisa, Vicente, Diego, Diana, Harvy, Daniel, Cristian, Gonzalo, Santiago, por haberme acogido en todos estos años de formación y por su gran colaboración.

Al laboratorio RDAI de La Universidad del Valle, a su director Dr. Federico Sequeda, Alex, Juan Manuel, Michel por su gran colaboración.

A todos los que de alguna forma me colaboraron en esta etapa de formación muchas.....muchas gracias

Resumen

Durante los últimos años el carbonitruro de tungsteno ha sido estudiado para aplicaciones industriales principalmente como barrera de difusión sobre cobre para microcircuitos electrónicos, este material puede ser muy prometedor para aplicaciones en la industria metalmecánica por sus excelentes propiedades físicas químicas y tribológicas, siendo de gran importancia la investigación en la producción de estas películas en reactores y por técnicas que se puedan escalar a nivel industrial.

En este trabajo se planteo la producción de un sistema de recubrimiento en bicapa de W/WCN, donde la capa de W ayuda a mejorar la adherencia y el desempeño de la capa de WCN, para depositar estas películas se utilizo un sistema semi-industrial de deposición física de vapor asistida por plasma de arco pulsado, depositando primero las monocapas de W y de WCN sobre acero AISI 304 para encontrar las condiciones de formación de las películas y estudiar la descarga de esta ultima por medio de espectroscopia de emisión óptica (OES) para posteriormente depositarlas en bicapa sobre pastillas de buril de acero rápido (AISI M2 o M2) a esta ultima capa se le vario la temperatura de deposición desde temperatura ambiente hasta 200 °C cada 50 °C. Los recubrimientos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), microscopia de barrido electrónico (SEM), microscopia de transmisión electrónica (TEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), microscopia de fuerza atómica (AFM), nanoindentación, pin on disk, perfilometría, prueba de rayado, espectroscopía Raman y infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR),. Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo permitieron la caracterización química, estructural y morfológica de las películas además de determinar propiedades mecánicas y tribológicas de las mismas.

Palabras claves: PAPVD, Arco Pulsado, Nanocompósito, WCN

Abstract

In the last years, tungsten carbonitride (WCN) has been studied for industrial applications mainly as diffusion barrier of copper for electronic circuits; this material can be very promising for applications in mechanical industry due to its outstanding physical, chemical and tribological properties, been of highly importance in the research of production of films with this material in reactors and by techniques scalable to industrial level.

In this work, the production of bilayer coatings systems of W/WCN, where the W layer helps in the adherence improvement and the behavior of WCN part, is made. For deposition of the films, pulsed arc semi-industrial plasma assisted physical vapor deposition (PAPVD) system was used, first growing the monolayers of W and WCN independently in AISI 304 steel in order to find the formation condition of the material and to study the discharges by optical emission spectroscopy (OES) and then deposit the bilayers (W/WCN) on AISI M2. Substrate temperature of the films on M2 during deposition was varied to 200°C with steps of 50°C. Coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), nanoindentation, pin on disk, profilometry, scratch, Raman spectroscopy, Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). The characterization techniques used in this work allowed chemical, structural, and morphological analysis of the films in order to elucidate its mechanical and tribological properties.

Keywords: PAPVD, pulsed arc, nanocomposite, WCN

Contenido

Agradecimientos	4
Resumen	5
Abstract	6
CAPITULO I	15
INTRODUCCIÓN	15
1.1 Estado del arte.....	18
Referencias	20
CAPITULO II.....	24
MARCO TEÓRICO.....	24
2.1 Descargas eléctricas en gases	25
2.2 PAPVD (Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma)	25
2.2.1 Sputtering	26
2.2.2 Ablación laser	26
2.2.3 Evaporación por arco	27
2.3 Mecanismos de crecimiento	28
2.3.1 Etapas de crecimiento	28
2.3.2 Microestructura.....	30
2.4 Clasificación, propiedades y características de materiales cerámicos.....	34
2.4.1 Propiedades y características de materiales cerámicos	35
2.4.2 Cerámicos metálicos	35
2.4.2.1 Carburos intersticiales	36
2.4.2.2 Carburos covalentes	37
2.4.2.3 Carburos intermedios	37
2.4.2.4 Carburos tipo sal	37
2.5 Características de los recubrimientos	37
2.5.1 Adherencia.....	37
2.5.2 Intercaras	38
2.5.3 Dureza	39
2.6 Propiedades del sustrato de acero AISI M2, y materiales formados a partir del tungsteno....	39
2.6.1 Sustrato acero AISI M2.....	39
2.6.2 Tungsteno	41
2.6.2.1 Defectos en la red.....	42
2.6.2.2 Vacancias.....	42
2.6.2.3 Impurezas intersticiales	42
2.6.3 Carburo de tungsteno.	43

2.6.4 Nitruro de tungsteno.....	46
2.6.5 Carbonitruro de Tungsteno.....	48
2.7 Propiedades tribológicas.....	53
2.7.1 Tribología de recubrimientos duros	54
2.7.2 Simulación de desgaste.	58
2.8 Técnicas de caracterización	61
2.8.1 Difracción de rayos X (XRD).....	61
2.8.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	62
2.8.3 Microscopio electrónico de barrido ambiental (E-SEM).....	63
2.8.4 Microscópio de barrido por sonda (SPM)	63
2.8.5 Nanoindentador.....	64
2.8.6 Prueba de rayado.....	65
2.8.7 Pin On Disk	65
2.8.8 Espectroscopia de Emisión Óptica (OES).....	65
2.8.9 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Furrier (FT-IR).....	67
2.8.10 Espectroscopia Raman	68
2.8.11 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	69
2.8.12 Simulación DFT.....	70
Referencias	71
CAPITULO III	76
MATERIALES Y DISEÑO EXPERIMENTAL	76
3.1 Sustratos	77
3.1.1. Acero AISI 304.....	77
3.1.2. Acero rápido AISI M2.....	79
3.2 Sistema utilizado para la deposición de W/WCN	82
3.3 Diseño experimental para la deposición de W y WCN.....	84
3.3.1 Optimización de parámetros de deposición.	84
3.4 Parámetros de caracterización	86
3.4.1 Difracción de rayos X (XRD).....	86
3.4.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	86
3.4.3 Microscopio electrónico de barrido ambiental (E-SEM).....	86
3.4.4 Microscópio de barrido por sonda (SPM).	87
3.4.5 Nanoindentador.....	87
3.4.6 Prueba de rayado.....	87
3.4.7 Pin on disk.	87
3.4.8 Espectroscopia de emisión óptica (OES).....	87
3.4.9 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Furrier (FT-IR).....	87

3.4.10 Espectroscopia Raman	88
3.4.11 Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	88
3.4.12 Simulación DFT.....	88
Referencias	89
CAPITULO IV	90
RESULTADOS, ANALISIS Y CONCLUSIONES	90
4.1 Caracterización de la Monocapa de W sobre acero inoxidable AISI 304	91
4.1.1 Espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico	91
4.1.2 Difracción de rayos X	92
4.2 Caracterización de Monocapas de WCN sobre acero inoxidable AISI 304	93
4.2.1 Espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico	93
4.2.2. Difracción de rayos X.	96
4.2.2.1 Ley de Vegard.....	100
4.2.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X.....	102
4.2.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	105
4.2.5 Microscopia de barrido por sonda.....	108
4.2.6 Microscopia de transmisión electrónica	111
4.2.7 Espectroscopia de emisión óptica	112
4.3 Sistema de recubrimientos W/WCN sobre acero AISI M2	117
4.3.1. Monocapa de W sobre acero AISI M2	117
4.3.1.1. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico	118
4.3.1.2 Difracción de Rayos X	118
4.3.2 Caracterización de los recubrimientos de W/WCN sobre acero AISI M2	119
4.3.2.1. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico.	119
4.3.2.2 Difracción de rayos X.....	124
4.3.2.3 Espectroscopia Raman	128
4.3.2.4 Nanoindentación, pin on disk, perfilométria, rayado	131
4.4 Simulación por DFT de la estructura hexagonal del WCN	143
Referencias	150
Conclusiones	155
-En las monocapas de WCN aumentó la concentración del N con el aumento en el número de arcos, debido a los remanentes de energía de cada arco que permitieron la inclusión de este en la estructura.	155
Aportes	156
Perspectivas	156
Publicaciones	157

Lista de Figuras

Capítulo II

Figura 1: Modelo de producción de plasma para arcos Pileta líquida.....	28
Figura 2: Etapas de crecimiento de una película.....	29
Figura 3: Modelo general de las zonas TMD (Thornton, Movchan y Demchishin).	30
Figura 4: Modelo general de las zonas TMD y la evolución al modelo de Barna y Adamik.	32
Figura 5: Imágenes de microscopía electrónica del esquema de las estructuras de los materiales. ..	33
Figura 6: Tipos de Intercaras a) Abrupta, b) Compuesta, c) Por interdifusión, d) Anclaje mecánico	39
Figura 7: Estructura cúbica centrada en el cuerpo del W.	41
Figura 8: a) Estructura cristalina hexagonal WC y b) estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo WC.....	43
Figura 9: Diagrama de fases para el WC.....	44
Figura 10: Espectro de difracción de películas de WC policristalina sobre acero AISI 304.....	45
Figura 11: a) Estructura cristalina hexagonal WN, b) estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo WN y c) estructura cristalina cúbica centrada en las caras WN.....	46
Figura 12: Diagrama de fases para el WN.....	47
Figura 13: Difracción de rayos x de un recubrimiento de WN sobre acero AISI 304.	48
Figura 14: a) Estructura cristalina hexagonal WCN y b) estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo WCN.....	48
Figura 15: Espectros angostos de XPS para a) W4f, b) C1s y c) N1s para recubrimientos de WCN.	49
Figura 16: Difracción de rayos x de un recubrimiento de WCN en rango de medida θ - 2θ a) 25-65 b) 20-120.	50
Figura 17: Difracción de electrones SAED del recubrimiento de WCxNy depositadas a diferentes voltajes de polarización a) 0V, b) -80 V y c) -120V.....	51
Figura 18: Simulación de las densidades de estados de las estructuras a) cúbica, b) hexagonal por DFT.....	52
Figura 19: Esfuerzos residuales del recubrimiento en función del voltaje de polarización de WCN.	52
Figura 20 a) estrés intrínseco, b) dureza del recubrimiento en función del voltaje polarización de WCN.	53

Figura 21: Parámetros involucrados en los procesos tribofísicos y químicos durante el contacto de recubrimientos en movimiento.	54
Figura 22: División de los comportamientos tribológicos del revestimiento en mecánica de contacto.	55
Figura 23: La correlación entre la rugosidad de la superficie, la relación entre la dureza del recubrimiento y el sustrato, el espesor de la capa, el tamaño y la dureza de los escombros en el contacto	55
Figura 24: Fractura del recubrimiento sobre sustratos blandos.	56
Figura 25: Las reacciones triboquímicas.....	57
Figura 26: Interacción entre las superficies en movimiento.	58
Figura 27: Modelos de simulación de desgaste están estandarizados.	59

Capítulo III

Figura 1: EDS del Acero AISI 304.	78
Figura 2: Patrón de difracción de una probeta de acero inoxidable 304.	78
Figura 3: EDS del acero AISI M2.....	79
Figura 4: Patrón de difracción de una probeta de acero AISI M2.	80
Figura 5: Curva de carga y descarga del nanoindentador en la muestra de AISI M2.	80
Figura 6: Curva de coeficiente de fricción del acero AISI M2.....	81
Figura 7: a) Curva de perfilometría de la huella de desgaste causada por el pin on disk del acero AISI M2 y b) imagen de microscopía óptica de la huella de desgaste.....	82
Figura 8 : a) cámara de reacción, b) sistema de potencia c) esquema de deposición.	83

Capítulo IV

Figura 1: EDS de la monocapa de W sobre acero inoxidable AISI 304.	91
Figura 2: Imagen SEM de la muestra de W sobre acero 304 a) 100x, b) 200x, c) mapeo químico superficial WL y d) mapeo químico superficial de WM.....	92
Figura 3: Patrón de difracción de la monocapa de W sobre el acero 304.....	92
Figura 4 : Espectros EDS de las películas de WCN para las muestras crecidas a) 2 arcos, b) 3 arcos y c) 4 arcos.	93
Figura 5: Imagen SEM de la muestra de WCN sobre acero 304 a) 2arcos, b) 3 arcos y c) 4 arcos..	96
Figura 6: Mapeo químico superficial de la sonda EDS de las películas de WCN a) WM, b) CK y c) NK.....	97
Figura 7: Patrón de difracción de la monocapa de WCN sobre el acero 304.	96

Figura 8: Orientaciones cristalográficas de la monocapa de WCN de 4 arcos sobre el acero 304. ..	97
Figura 9: Deconvolución del difractograma de la muestra de WCN sobre acero 304 a 4 arcos.....	99
Figura 10: curva de ajuste para la fase de WCN de la muestra sobre AISI 304 de 4 arcos.....	101
Figura 11: Espectro Amplio de XPS de la muestra de 4 Arcos.	102
Figura 12: Espectro angosto del C1s de XPS de la muestra de 4 Arcos.	103
Figura 13: Espectro angosto del N1s de XPS de la muestra de 4 Arcos.	104
Figura 14: Espectro angosto del W4f de XPS de la muestra de 4 Arcos.	105
Figura 15: Espectro infrarrojo de las películas obtenidas a temperatura ambiente y 200°C.	106
Figura 16: Banda observada entre 3000 y 2800 cm^{-1}	106
Figura 17: Banda observada entre 2000 y 2300 cm^{-1}	107
Figura 18: Banda observada entre 1800 y 900 cm^{-1}	107
Figura 19: Imágenes de AFM, para diferentes números de arcos a) 2 arcos, b) 3 arcos, c) 4 arcos y d) escalón del espesor de la muestra crecida a 4 arcos.....	108
Figura 20 a) Tamaños de grano y b) espesores en función del número de arcos.....	111
Figura 21: Imagen TEM de la muestra de WCN depositada a temperatura ambiente.	112
Figura 22: Espectros tomados variando el número de pulsos.....	113
Figura 23: Graficas de la ecuación $y=mx$	114
Figura 24: (a) líneas espectrales empleadas para el cálculo de la temperatura electrónica (b) intercepto de las ecuaciones para la obtención de T_e en el caso de la descarga producida a 4 arcos.	115
Figura 25: a) Espectro EDS y b) Micrografía SEM, de las películas de W crecidas sobre AISI M2.	118
Figura 26: Patrón de difracción de la monocapa de W sobre AISI M2.....	119
Figura 27: Espectros EDS del W/WCN crecida sobre AISI M2 a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C y e) 200°C	120
Figura 28: Grafica de concentración a) C y b) N en función de la temperatura.	121
Figura 29: Micrografías SEM de W/WCN depositadas sobre AISI M2 a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C y e) 200°C.	122
Figura 30: Patrones de difracción de los recubrimientos de W/WCN, sobre acero AISI M2 en función de la temperatura.	124
Figura 31: Patrones de difracción a) ambiente y b) 150°C.....	126
Figura 32: Orientaciones de WCN a ángulos bajos a) (001) y b) (110).	127
Figura 33: Espectro Raman de las películas de W/WCN en función de la temperatura.	128
Figura 34: Procesamiento del Espectro Raman de las películas de W/WCN.	129

Figura 35: Curva característica de carga y descarga de la muestra de 150 °C.....	131
Figura 36: Durezas en función de las temperaturas de crecimiento de los recubrimientos de W/WCN.....	132
Figura 37: Curvas de coeficiente de fricción.	132
Figura 38: Curva de coeficiente de fricción para el recubrimiento de W/WCN crecido a 150°C..	133
Figura 39: Perfil de la huella de desgaste de los recubrimientos de W y W/WCN a) W, b) ambiente, c) 50°C, d) 100 °C e) 150 °C y f) 200 °C.	135
Figura 40: Micrografías ópticas de los recubrimientos de W/WCN Ambiente, 50, 100, 150 y 200°C.	136
Figura 41: Micrografías SEM de la huella de desgaste del recubrimiento de W/WCN a 150 °C.	137
Figura 42: a) Curva de rayado, b) Imagen óptica del rayado, c) Lc1 y d) Lc2 de la muestra de W/WCN a 150 °C.....	138
Figura 43: Imágenes en 3D de AFM para los recubrimientos de W/WCN a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100 °C, d) 150 °C, e) 200 °C y f) escalón del espesor de la muestra crecida a temperatura ambiente.	139
Figura 44: a) Tamaño de grano, b) espesor y c) rugosidad en función de la temperatura de las muestras de W/WCN.....	141
Figura 45: Primera simulación realizada a) consta de 4 átomos de W y un átomo de C y b) resultados.....	143
Figura 46: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.	143
Figura 47: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno en sus etapas medias de formación y b) diferencias en la reactividad de los átomos presentes.	144
Figura 48: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.....	144
Figura 49: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno completa dopada con un átomo de carbono y b) diferencias en la reactividad de los átomos presentes.	147
Figura 50: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.....	148
Figura 51: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno cuasi-completa b) interacción típica determinada por la Repulsión de Pares de Electrones en la Capa de Valencia (RPECV).....	146
Figura 52: a) Orbitales moleculares b) densidad total de electrones.....	147
Figura 53: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno completa dopada con un átomo de N y b) rango neutro de la distribución.	149
Figura 54: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.....	150
Figura 55: Relación existente entre la energía total y el número total de átomos en el sistema.	148
Figura 56: Espectro Raman teórico y experimental del WCN.....	149

Lista de Tablas

CAPÍTULO III

Tabla 1: Composición química elemental del Acero AISI 304.	77
Tabla 2: Composición química elemental del Acero AISI M2.....	79
Tabla 3: Condiciones de deposición para las monocapas de W.	85
Tabla 4: Condiciones de deposición para las monocapas de WCN.	85

CAPÍTULO IV

Tabla 1: Semi-cuantificación elemental EDS de las películas de WCN.	94
Tabla 2: Fases de la monocapa de WCN sobre el acero 304.....	96
Tabla 3: Planos de la monocapa de WCN sobre el acero 304.	98
Tabla 4: Parámetros de red de la WC, WN y WCN.....	98
Tabla 5: Tamaño de Cristalito y Microdeformación de la fase de WCN en la muestra de 4 arcos.	102
Tabla 6: Tamaño de grano, espesor y rugosidad de las películas de WCN sobre acero 304.....	110
Tabla 7: Especies y sus longitudes de onda (λ) identificadas en el plasma.	113
Tabla 8: Reacciones presentes en el plasma (ae – alta energía y be – baja energía).....	114
Tabla 9: Parámetros del plasma calculados a partir de los espectros ópticos de emisión	114
Tabla 10: Parámetros empleados para el cálculo de T_e [39, 40,41].....	116
Tabla 11: Parámetros empleados para el cálculo de n_e [39, 40,41].....	117
Tabla 12: Semi-cuantificación de los espectros EDS.	120
Tabla 13: Posición de las bandas obtenidas, el ancho de las bandas D y G, las áreas y la relación de áreas de las bandas D y G (I_D/I_G) con respecto a la temperatura.	130
Tabla 14: Relación del coeficiente de fricción con la profundidad máxima y ancho de la huella de desgaste.	134
Tabla 15: Cargas críticas cohesivas Lc_1 y adhesivas Lc_2	139
Tabla 16: Tamaños de grano, espesores, rugosidad e imágenes 2D de AFM para los recubrimientos de W/WCN a diferentes temperaturas.....	140

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

“En este capítulo se presenta una breve introducción, estado del arte, objetivos planteados y la hipótesis”

La tecnología de superficies en películas delgadas donde las propiedades superficiales y las intercaras juegan un papel preponderante en la ciencia de materiales, y han tenido desde los años 70 un verdadero y notorio desarrollo en todas y cada una de sus áreas de aplicación, como la aeronáutica, aeroespacial, metalmecánica, automotriz entre otras [1].

A nivel industrial existe una gran Interés de recubrir 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 económica y viable, es por eso que se hace necesario realizar investigaciones en esta área.

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 gran número 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. Pero a pesar de los grandes avances en la ciencia de nuevos materiales aun quedan muchos eslabones por recorrer, como es la adecuada escogencia del material a recubrir y el tipo de recubrimiento necesario de acuerdo a sus aplicaciones. Además, para optimizar determinadas propiedades de los recubrimientos, es necesario diseñar adecuadamente el proceso de deposición seleccionando la técnica y los parámetros indicados. 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.

Las técnicas de Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma (PAPVD, por sus siglas en ingles) han generado un aumento en la eficiencia en las técnicas tradicionales para recubrimientos como electrodeposición, ataque químico, deposición física de vapor, deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en ingles), 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 eléctricamente hacia el sustrato [2]. Por estas razones, cada vez es más amplio el grupo de materiales utilizados en la producción de recubrimientos, encontrándose reportes de películas metálicas y cerámicas a base de Ti, Cr, W, Zr, TiN, TiC, ZrN, WC, entre otros [3, 4, 5 y 6].

El concepto de producción de recubrimientos en monocapas se ha ido transformando para dar un mayor rendimiento o durabilidad a la pieza recubierta. En la actualidad la mayoría de los recubrimientos se producen en forma de bicapas, multicapas, superredes, recubrimientos graduales

o nanocompósitos [7], 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 [8,9] graduales como Ti/TiN/TiCN [10] y superredes de Cr/V [11]. Estos materiales han sido producidos por diferentes técnicas, Deposición Química de Vapor Asistida por Plasma (PACVD, por sus siglas en inglés) y PAPVD [12]; de esta última se destaca el sistema arco pulsado. Esta técnica es muy utilizada en la preparación de películas delgadas por la alta tasa de evaporación, alta velocidad en el proceso de depósito, además de su aplicabilidad para todo tipo de metales [13]. El gran aumento en el número de técnicas de crecimiento han generado que al momento de producir recubrimientos, se deba tener en cuenta gran cantidad de variables de proceso tales como: presión de trabajo, temperatura del sustrato, gas de llenado, voltaje de descarga, entre otras [14]. Además, se hace necesario realizar un estudio exhaustivo de los requerimientos para determinar el arreglo de capas adecuadas para aplicaciones específicas.

Algunos de los materiales empleados en la producción de recubrimientos duros son el tungsteno y sus compuestos derivados WC, WN y WCN, debido a su alta dureza y estabilidad química [15]. La literatura reporta estos cerámicos metálicos a base de tungsteno empleándolos en la elaboración de utensilios de corte para mecanizado de herramientas, construcción de piezas requieren elevada resistencia térmica o mecánica, bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste [16], como cojinetes de ejes, pastillas de buril, brocas, entre otras [17].

El objetivo general planteado en esta investigación es encontrar el método para sintetizar un sistema de recubrimientos en bicapa nanoestructurado a base de W como S/W/WCN por medio de arco pulsado y depositarlos sobre herramental de corte como futura aplicación industrial y evaluar sus propiedades estructurales, químicas, tribológicas y correlacionarlas con la temperatura del sustrato en la deposición. Para llevar esta investigación se plantearon los siguientes objetivos específicos.

1. Determinar las condiciones de crecimiento y producir los recubrimientos en monocapas de W, WCN y bicapas de W/WCN.
2. Establecer y realizar el estudio de las propiedades químicas, estructurales morfológicas, mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de W, WCN y W/WCN.
3. Determinar el efecto de la temperatura en el crecimiento del recubrimiento de WCN en las bicapas de W/WCN.
4. Simular por medio de teoría de densidad funcional (DFT) la estructura cristalina del WCN en condiciones ideales y analizar la estructuración de la molécula.

1.1 Estado del arte

Trabajos realizados por distintos autores reportan el crecimiento de WC en bicapas o multicapas, algunas veces combinadas con otros metales, como WC-Co, por ser materiales que poseen una favorable combinación de alta dureza, razonable tenacidad de fractura y alta resistencia al desgaste, Krakhmalev et al. [18], también WC-C por sus aplicaciones en ingeniería, por su bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste [19]. 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 difícil 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 [20]. Por otro lado, la introducción de metales en las películas aumenta la deformación plástica de la capa, la relajación de las tensiones y la reducción de porosidad debido a las interfases que se forman [21], lo cual 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 [22].

El crecimiento de películas de WN ha sido reportado por diferentes autores, por técnicas como magnetron Sputtering, Shen et al. [23]; este nitruro pertenece a una clase de refractarios que posee una combinación única de excelente dureza, buena estabilidad química, alto punto de fusión y alta conductividad [24]. Recubrimientos ternarios a base de W como el WCN han sido reportados especialmente por Deposición Química de Vapor (CVD) [25], Deposición de Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en ingles), Kim et al. [26]. Los materiales basados en tungsteno han sido producidos por diferentes técnicas entre las cuales están, PACVD [27] y PAPVD como Ablación Láser [28], evaporación por arco [29] y pulverización catódica [30].

El WCN actualmente ha sido depositado principalmente por dos técnicas ALD y CVD, en investigaciones enfocadas en barreras de difusión.

La deposición por ALD ha producido numerosos estudios. La mayoría de los reportes de WCN por ALD han empleado química de halogenuros con una fuente de tungsteno WF₆, NH₃ como fuente de nitrógeno y trietil boro (TEB) como fuente de carbono. La composición de las películas depositadas fue W: N: C = 55:15:30 [31]. La concentración de impurezas tales como O, F y B en las películas fue baja (< 0.5 at. % O, < 0.5 at. % F and < 0.5 at. % B) [32], sin embargo, se detecto F en la interface entre Si y WCN. [33] esto es indeseable ya que los halógenos presentes en la interface pueden afectar severamente la adherencia de las películas. De hecho, la energía de adhesión entre el WCN y SiO₂ es de 1,5 j/m² medida por medio del método de las cuatro puntas [34]. Sin embargo,

La baja fuerza de adhesión no causo delaminación de la película [35]. A pesar del uso de precursores Halógenos, la deposición de WCN no mostro porosidades y tuvo buena adherencia en cobre. La película de WC_xN_y fue nanocrystalina con la posición de los picos indicando la presencia de WN y WC o una fase simple de WCN. El tamaño promedio de cristalito está entre 3 y 7 nm [36]; la densidad de las películas fue de 15.37 g/cc, la cual está cerca al valor en volumen. La estructura densa del WCN se cree que es la responsable de la mínima difusión del O en la película después de la exposición al aire. La película se mantuvo estable después de un calentamiento a 700°C [37].

Las películas depositadas por CVD en un reactor vertical de pared fría de cuarzo se utilizaron tres precursores orgánicos diferentes para producir películas delgadas de WC_xN_y [$Cl_4(RCN)W(NPh)$] (1a, R=CH₃ y 1b, R=Ph), $Cl_4(RCN)W(NPr)$ (2a, R=CH₃ y 2b, R=Ph) y $Cl_4(RCN)W(NC_3H_5)$ (3a, R = CH₃ y 3b, R = Ph)[25]. Del estudio de las películas delgadas usando estos precursores, fue evidente que la fuerza del enlace C- N tiene un gran aporte en el contenido de nitrógeno de las películas depositadas. Las películas depositadas con 1a, b tienen gran cantidad de W pero poco N; debido al fuerte enlace N-C resulta en la ruptura del enlace W-N. las películas depositadas con 2a,b y 3a,b tienen un contenido de nitrógeno más alto debido a la fuerza relativamente más pequeña del enlace N-C, incluso cuando el contenido de nitrógeno estaba por debajo de los niveles deseados para aplicaciones en barrera de difusión. Estudios previos en la deposición de WCN por deposición química de vapor metal-orgánico (MOCVD, por sus siglas en ingles) usando 1a,b, 2a,b y 3a,b han mostrado que las películas poseen bajo contenido de N. Como se discutió antes, el exceso de N en películas de barrera de difusión es deseable debido a que aumentan el rendimiento de la misma llenando las fronteras de grano, Otra preocupación en la deposición usando los precursores 1a, b, 2a, b y 3a, b fue que la temperatura más baja a la que fueron depositadas fue de 450°C o mayor; Se desea depositar películas de WC_xN_y a temperaturas incluso menores a las que los dieléctricos de bajo k son térmicamente estables por debajo de 450°C.

En el 2009 Y.D Su et al. [38,39] mostraron una caracterización más completa de películas de WCN crecidas por magnetrón sputtering sobre sustrato de Si (100) por 120 minutos variando el voltaje de polarización del sustrato 0 a -200V, las muestras fueron caracterizadas por XRD, XPS, difracción de electrones y algunas propiedades mecánicas. (Analizadas en el capítulo II). En el laboratorio de física de plasma tiene una amplia trayectoria en producción de películas delgadas por diferentes técnicas, y uno de los intereses principales del Laboratorio de Física de Plasma es conseguir una aplicación en la industria de este tipo de recubrimientos como W, WC, WN y WCN, en un reactor PAPVD de arco pulsado semi-industrial con el fin de escalarlo al reactor industrial.

Referencias

- [1] Y. Sun and T. Bell, Plasma surface engineering of low alloy steel, *Mater. Sci. Eng. A* 140 (1991), 419.
- [2] *Procesamiento de Materiales por Plasma*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, 6 edición (2003).
- [3] J. Musil, V. Poulek, V. Valvoda and, R. Kužel 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] J. Kovac, P. Panjan, A. Zalar, XPS analysis of W_xC_y thin films prepared by sputter deposition, *Vacuum* 82 (2008) 150–153.
- [7] 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.
- [8] 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).
- [9] 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.
- [10] E. Restrepo, A. Mariño, A. Baena, C. Agudelo, H. Castillo, A. Devia, Structural and Morphological Difference Between Ti/TiN/TiCN Coatings Grown From, Plasma And Fusion Science, 875, (2006) 262-265.

- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Raymond L. Boxman. *Electrical Discharges And Plasmas – A Brief Tutorial*. Handbook Of Vacuum Arc Science And Technology. Edited By R.L. Boxman, D.M.Sanders, P.J. Martin. Noyes Publications.
- [14] Jwo-Huei Jou, Cheng-Sheng Chung, Mechanical characteristics of aluminum thin films on silicon and gallium arsenide *Thin Solid Films*, 235 (1993) 149-155.
- [15] Andreas Bock, Burghard Zéiler, Production and characterization of ultrafine WC powders, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 (2002) 23–30.
- [16] J. Guttler, J. Reschke, Metal-carbon layers for industrial application in the automotive industry *Surface and Coatings Technoly* 60 (1993) 531.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] N. J. M Carvalho, J. DeHosson Characterization of mechanical properties of tungsten carbide/carbon multilayers: Cross-sectional electron microscopy and nanoindentation observations. . *Thin Solid Films* 388 (2001), 150.
- [20] E. N. 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.
- [21] 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 bu unbalanced magnetron sputtering *Surface and Coatings Technology*, 60 (1993), 525-530.

- [22] Vieira MT, Ramos AS. The influence of ductile interlayers on the mechanical performance of tungsten nitride coatings, *Journal Materials Processing Technoly* (1999) 92–93: 156–61.
- [23] Y.G. Shen *, Y.W. Mai, Effect of oxygen on residual stress and structural Properties of tungsten nitride films grown by reactive magnetron sputtering *Materials Science and Engineering B76* (2000) 107–115.
- [24] Y.G. ShenU, Y.W. Mai, Effect of deposition conditions on internal stresses and microstructure of reactively sputtered tungsten nitride films *Surface and Coatings Technology* 127 (2000) 239-246.
- [25] H. M. Ajmera, A.T. Heitsch ,et al., Deposition of WN_xCy Using the Allylimido Complexes $Cl_4(RCN)W(NC_3H_5)$: Effect of NH_3 on Film Properties *Journal of The Electrochemical Society*, 155 10 (2008) H829-H835.
- [26] Y. T. Kim , J.H. Park, Pulse plasma assisted atomic layer deposition of W-C-N thin films for Cu interconnects *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim* (2005) R164 - R166.
- [27] J. P. Palmquista, Z. Czigan, M. Oden, J. Neidhart, L. Hultman, U. Jansson, Magnetron sputtered W–C films with C_{60} as carbon source, *Thin Solid Films* 444 (2003) 29–37.
- [28] Kanicky V, Otruba V, Mermet J-M. *Spectrochim Acta Part B*, 55 (2000), 1601.
- [29] R. Ospina, H.A. Castillo, V. Benavides, E. Restrepo, Y.C. Arango, D.F. Arias, A. Devia, Influence of the annealing temperature on a crystal phase of W/WC bilayers grown by pulsed arc discharge, *Vacuum* 81 (2006) 373–377.
- [30] I. Djerdj, A.M. Tonejc, A.Tonejc, N.Radic, XRD line profile analysis of tungsten thin films, *Vacuum* 80 (2005) 151–158.
- [31] W. M. Li, K. Elers, J. Kostamo, S. Kaipio, S. Huotari, M. Soininen, P. J. Soininen, M. Tuominen, S. Haukka, S. Smith, and W. Besling, *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference*, 191, June (2002).
- [32] W. M. Li, M. Tuominen, S. Haukka, H. Sprey, and I. J. Raaijmakers, Diffusion barrier material for Cu metallization using ALD- WN_xCy , *Solid State Technology*,(2003), 103 106.
- [33] J. Y. Kim, S. Seo, D. Y. Kim, Remote plasma enhanced atomic layer deposition of TiN thin films using metalorganic precursor, *J. Vac. Sci. Technol*,(2004) A.22 8.

- [34] S. Smith, W. -M. Li, K. -E. Elers, and K. Pfeifer, Physical and electrical characterization of ALCVD TiN and WN_xC_y used as a copper diffusion barrier in dual damascene backend structures (08.2), *Microelect. Eng.* **64**, (2002) 247.
- [35] S. Smith, G. Book, W. M. Li, Y. M. Sun, P. Gillespie, M. Tuominen, and K. Pfeifer, Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference, San Francisco, CA, (2003)135.
- [36] S. H. Kim, S. S. Oh, K. -B. Kim, D. -H. Kang, W. -M. Li, S. Haukka, and M. Tuominen, Atomic-layer-deposited WNC thin films as diffusion barrier for copper metallization, *Appl. Phys. Lett.* 82, (2003).4486.
- [37] S. J. Wang, H. Y. Tsai, Thermal stability of sputtered tungsten carbide as diffusion barrier for copper metallization *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001),G500.
- [38] Y.D. Su, C.Q. Hu, C. Wang, M. Wen, D.S. Liu, W.T. Zheng Stress induced preferred orientation and phase transition for ternary WC_xNy thin films *Applied Surface Science* 255 (2009) 8164–8170.
- [39] Y.D. Su, C.Q. Hu, C. Wang, M. Wen, D.S. Liu, W.T. Zheng Effects of bias voltage and annealing on the structure and mechanical properties of $WC_{0.75}N_{0.25}$ thin films *Applied Surface Science* 255 (2009) 8164–8170.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

“Este capítulo desarrolla una recopilación de conceptos necesarios para entender los procesos y variables que pueden intervenir en la producción de películas delgadas. El estado del arte de los recubrimientos de WCN y una descripción básica de los equipos de caracterización utilizados”

En este capítulo se realizó una recopilación de conceptos necesarios para entender los procesos y variables que pueden intervenir en la producción de películas delgadas por el método de deposición física de vapor asistida por plasma empezando con la parte básica de descargas en gases hasta la diferentes técnicas que pertenecen a este método, también se recopiló información de los mecanismos de crecimiento y microestructura para interpretar la formación de las películas realizadas con esta técnica, también una descripción de los compuestos a base de W, se aclaran algunos conceptos de tribología que son necesario para evaluar el rendimiento de estos recubrimientos, así como una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Descargas eléctricas en gases

Una descarga eléctrica es el paso de una corriente eléctrica a través de un medio o de un dispositivo que está aislado normalmente. Un ejemplo es el rayo, donde el medio es aire, que bajo condiciones normales es un conductor muy pobre. Sin embargo, cuando un alto voltaje o un campo eléctrico son aplicados, el medio cambia de estado de aislador a conductor y se produce el transporte de carga. Alguna fracción de los átomos y moléculas presentes en el medio se ionizan, formando un plasma y la corriente eléctrica es conducida por el movimiento primario de electrones libres, con alguna contribución por el movimiento de los iones [1,2]. Normalmente, la movilidad de los iones es mucho menor que la de los electrones ($M \gg m$), salvo en el caso en que n_+ , $n_- \gg n_e$ (siendo n_+ la densidad de iones positivos, n_- la de iones negativos y n_e la de electrones), así que la conducción eléctrica es debida a los electrones. Entonces:

$$j = -en_e v_d = en_e v \mu_e E \equiv \sigma E;$$
$$\sigma = en_e \mu_e = \frac{e^2 n_e}{m v_d} = 2.82 * 10^{-4} n_e \frac{(cm^{-3})}{v_m (s^{-1})} * 1/\Omega cm$$

En donde σ es la conductividad del medio. La conductividad de un gas débilmente ionizado está determinada principalmente por el grado de ionización $\alpha = n_e/N$.

2.2 PAPVD (Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma)

Las técnicas de PAPVD han significado un aumento en la eficiencia en las técnicas tradicionales para recubrimientos, aventajando a muchas otras en áreas como recubrimientos duros y aun más en piezas de gran tamaño.

Industrialmente los equipos de PAPVD son usados para obtener diferentes tipos de recubrimientos, para diferentes aplicaciones que incluyen grandes campos como la metalurgia, microelectrónica y óptica.

Los procesos de PAPVD pueden ser usados para depositar películas de elementos y aleaciones así como compuestos usando procesos de deposición reactivos. En procesos de deposición reactivos, los compuestos son formados por la reacción del material que se deposita con el gas o gases de llenado del reactor (ejemplo CH_4/Ar para producir carburos). En general, los distintos procesos PAPVD son extraordinariamente sensibles al grado de limpieza de las superficies y a los distintos parámetros del proceso, tales como temperatura, presiones parciales del gas residual, grado de ionización del material [3,4].

Los procesos básicos de PAPVD son Evaporación, Sputtering, Magnetron Sputtering y Ablación Laser.

2.2.1 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 debido al intercambio de momento lineal con los iones que bombardean los átomos de la superficie, las partículas energéticas son generalmente iones de un material gaseoso acelerado en un campo eléctrico. El sputtering fue observado por Grove en 1852 y Pulker en 1958 en un pistón de las bombas de vacío. El termino sputtering químico y sputtering electroquímico ha sido asociado con procesos donde por bombardeo de la superficie de un blanco con especies reactivas 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 [5].

2.2.2 Ablación laser

Una de las técnicas de depósito de películas delgadas que ha dado notables resultados en los últimos años es la de ablación láser o PLD por su sigla en inglés (Pulsed Laser Deposition). Inicialmente esta técnica era poco considerada debido a su tendencia de depositar macropartículas junto con átomos y moléculas. Sin embargo, debido al éxito para depositar capas finas de cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica, se despertó un gran interés en el perfeccionamiento de la técnica, utilizándose ya hoy a escala industrial.

Conceptualmente PLD es extremadamente simple, la configuración experimental más escueta consiste en un porta-sustrato y un porta-blanco. Un haz de alta intensidad de láser pulsado se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato [7].

2.2.3 Evaporación por arco

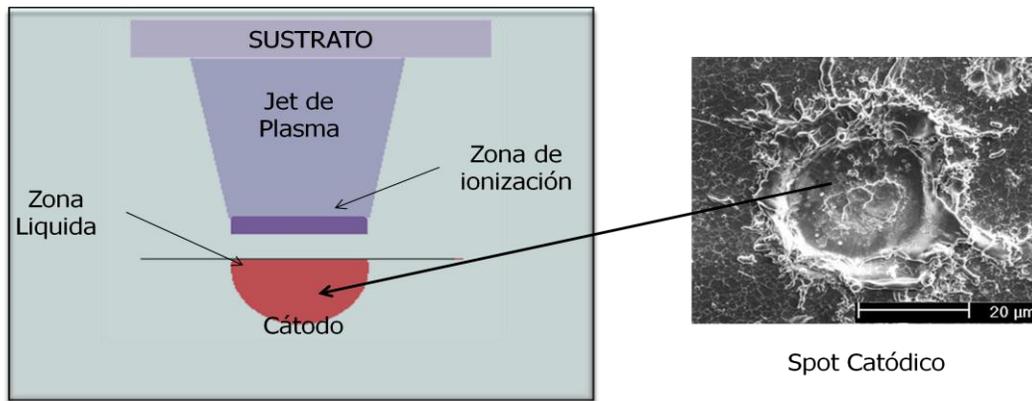
Los arcos en vacío son descargas eléctricas de alta corriente donde la corriente eléctrica se conduce por medio del plasma, este consiste en el material ionizado emitido de los electrodos en forma de arco como resultado de la descarga. Un arco se puede iniciar por una chispa o descarga Glow y puede existir en un ambiente de presión de gas alta, baja o solamente en el vapor de sus electrodos volatilizados, en los procesos de evaporación, las especies que se evaporan pasan de un estado inicial sólido al estado líquido, por aporte de energía térmica y luego a la fase vapor.

Los sistemas de recubrimientos basados en arcos de vacío se pueden describir por tres atributos básicos: duración del arco que se puede definir de acuerdo a su fuente de alimentación en un arco continuo o pulsado, electrodo donde el vapor del arco es producido y filtrado de macro partículas [8]. El modelo más conocido para la producción de plasma por arco es el de piletta líquida. En el spot catódico, debido a la gran densidad de corriente, se forma una piletta de metal fundido por medio de calentamiento Joule como se observa en la figura 1. La superficie de la micropiletta líquida evapora grandes cantidades de material catódico, y produce electrones mediante la combinación de emisión termiónica y por campo. Los electrones son acelerados por un campo eléctrico local, después de recorrer un camino libre medio, chocan con el material evaporado y lo ionizan en una región plana cercana a la superficie del cátodo. Esa región de plasma muy densa se expande en ambas direcciones, tanto hacia el ánodo como al cátodo. Debido a la diferencias de masas electrónicas e iónicas resulta un proceso de difusión ambipolar en el cual la difusión de los electrones livianos es igualada con el flujo iónico mediante la generación de un campo eléctrico producido por el exceso de carga positiva en la región de ionización. Este campo retrasa la expansión de los electrones mientras acelera los iones. Esta región con exceso de carga positiva es la que genera el campo eléctrico en la superficie del cátodo que produce la emisión de electrones por campo eléctrico. Este campo acelera los electrones fuera del cátodo y una fracción de los iones hacia el mismo, contribuyendo a un calentamiento local en el spot junto con el efecto Joule debido a la concentración de corriente eléctrica. El calentamiento local debe ser balanceado por evaporación y conducción térmica hacia el interior del cátodo.

La fracción de plasma que viaja en dirección opuesta al cátodo, se expande y se enfría convirtiendo la energía térmica en una energía dirigida. Esta expansión del jet de plasma junto a las fuerzas electrostáticas debidas a la región con exceso de cargas positivas explican las altas energías dirigidas observadas en los iones.

El jet de plasma eyectado desde el spot puede ser proyectado sobre un sustrato generando de esta manera un recubrimiento. A su vez, inyectado un gas reactivo en la cámara de descarga a una presión adecuada, es posible obtener una reacción química entre iones y los átomos gaseosos y obtener enorme variedad de recubrimientos [9].

Figura 1: Modelo de producción de plasma para arcos Pileta líquida.

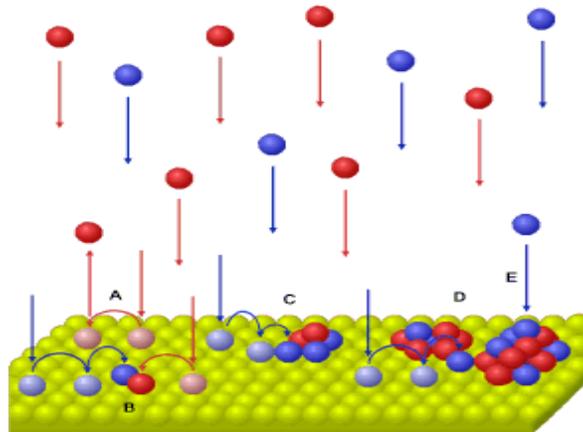


2.3 Mecanismos de crecimiento

2.3.1 Etapas de crecimiento

La demanda industrial para procesamiento a bajas temperaturas en dispositivos y manufactura de productos hace que las películas se depositen a una relación T_s/T_m 0.2-0.3 donde T_s (temperatura del sustrato) y T_m (temperatura de fusión del material) las cuales son menores del punto de fusión del material. Por lo tanto la síntesis de la película generalmente tiene lugar lejos del equilibrio termodinámico [10]. La producción de películas delgadas usualmente se da gracias a procesos de nucleación y crecimiento de fases. Cada una de estas fases envuelve adsorción difusión superficial, enlaces químicos, formación de islas, coalescencia, entre otros. Por consiguiente, la microestructura durante la deposición se desarrolla típicamente en una manera competitiva y las limitaciones cinéticas inducidas por crecimiento a baja temperatura permiten la síntesis controlada de fases metaestables y de estructuras artificiales tales como multicapas y nanofases de materiales. [11]. Entre más alta sea la movilidad superficial de los adátomos "más perfecta" será la estructura de la película. La movilidad puede ser realizada aumentando la energía de los adátomos que llegan, como por ejemplo, incrementando la temperatura del sustrato o bombardeando el sustrato con iones energéticos o átomos [12]. A continuación se presenta las etapas de crecimiento de una película empezando por la etapa de nucleación, tal como se muestra en las figura 2.

Figura 2: Etapas de crecimiento de una película.



A- Nucleación: Los iones evaporados que llegan al sustrato con cierta energía la pierden en interacción con la superficie hasta alcanzar un equilibrio térmico donde son adsorbidos. La difusión de los átomos se presenta cuando ellos después de haber recorrido una cierta distancia encuentran una posición donde la energía de enlace es más elevada. La partícula queda enlazada formando un sitio de nucleación. Luego de esto se forman agregados de átomos.

B- Crecimiento de Islas: según el mecanismo de Volmer-Weber la formación de islas se da cuando los átomos que llegan a un sitio de nucleación interaccionan mas entre ellos que con el sustrato.

C- Coalescencia de Islas: Durante la coalescencia (fusión) de islas, hay una fuerte tendencia por coarsening (recristalización con la migración del límite de grano (GB) que puede ocurrir durante y después de la coalescencia) de la isla por difusión de átomos de la superficie y movimiento de límite de grano. La isla con la más baja energía por átomo consume las otras, puesto que el sistema intenta minimizar la superficie global y energía de la interfase. Así, el coarsening durante la coalescencia es el primero y más activo fenómeno que llevan a la selección de orientaciones preferenciales.

D- Formación de Islas y Canales: Después de que las islas coalescen, los nuevos átomos que van llegando se incorporan a la microestructura a través de procesos de difusión superficial y de adsorción. Además, cuando las islas coalescen se forman canales vacíos entre las islas. Estos canales hacen que las fronteras de grano queden inmóviles.

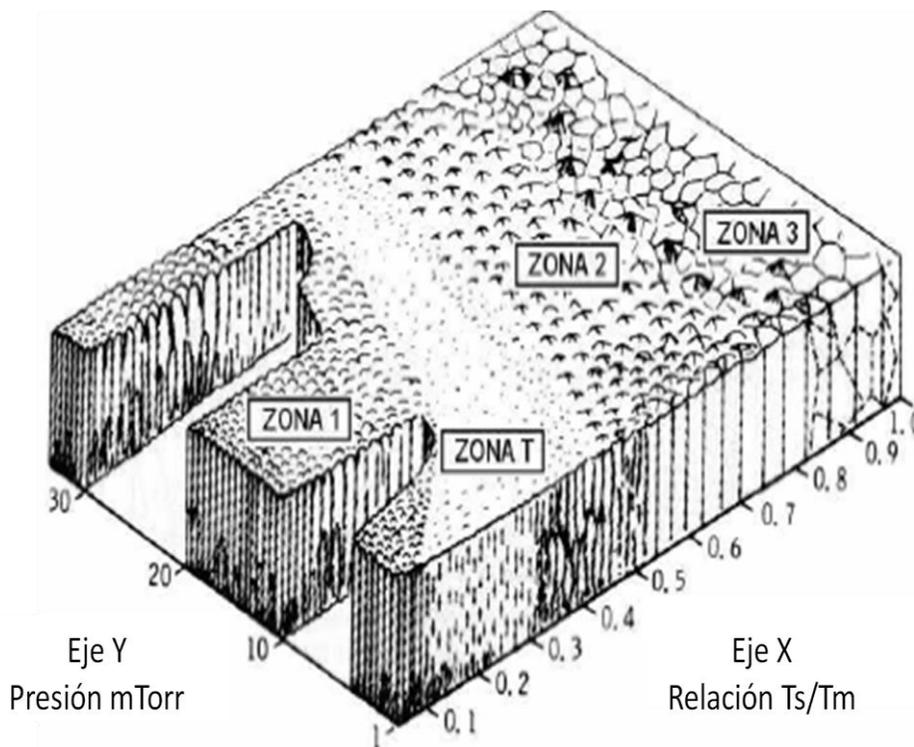
E- Desarrollo de una Estructura Continua y Crecimiento de la Película: Al igual que en las etapas iniciales, los nuevos átomos que van llegando se incorporan a la microestructura por difusión superficial y absorción. Además de esto, también se presentan procesos de difusión hacia el interior con el objeto de llenar los poros y los canales que se han formado.

2.3.2 Microestructura

Se ha encontrado que la morfología y estructura de las capas dependen de la relación T_s/T_m . Un modelo para la estructura de una película crecida fue propuesto para películas evaporadas por Movchan y Demchishin y extendido a sputtering por Thornton y Messier, Giri y Roy [4]. El modelo identifica tres zonas estructurales distintas en función de la relación entre la temperatura del sustrato T_s y el punto de fusión del material T_m figura 3. Relaciona la movilidad térmicamente-inducida, la movilidad por bombardeo inducido y la estructura observada de la película. La movilidad térmica aumenta como el cociente entre la temperatura del sustrato y el punto de fusión (en unidades de la temperatura absoluta, K). Para sputtering, la movilidad para bombardeo iónico inducido se relaciona inversamente con la presión de sputtering puesto que el voltaje bias aumenta mientras se reduce la presión. Este modelo se puede generalizar más a fondo para incorporar los efectos de la energía de los adatomos o de iones que se condensan. Cuatro zonas se identifican con la estructura de la película que cambia gradualmente a partir de una zona a otra.

En las siguientes descripciones, el termino grano se puede referir a una estructura separada de sus vecinos por un vacío o por una región estrecha, llamada un límite de grano [4].

Figura 3: Modelo general de las zonas TMD (Thornton, Movchan y Demchishin).



Zona I $T < 0.3 T_m$:

De baja temperatura, caracterizada por cristales delgados con punta redonda.

La Zona T:

Introducida por Thornton arreglo denso de granos fibrosos mal definidos.

La zona II. $0.3 T_m < T < 0.7 T_m$:

Caracterizada por una estructura columnar posiblemente muy densa.

Zona III. $T > 0.7 T_m$:

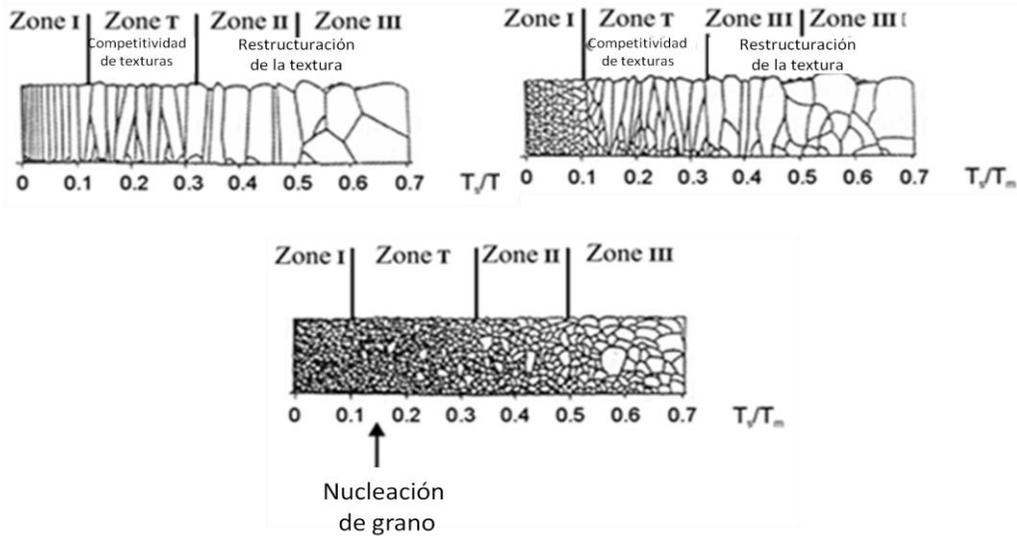
Contiene grandes granos cristalinos.

En los sistemas de arco el bombardeo de iones agrega energía al sustrato, aumentando la temperatura eficaz, y también el sputtering y redistribución de la película creciente, reduciendo el efecto de sombra. Como resultado, la zona I y la zona de la transición T son suprimidas o desaparecidas y la transición entre las zonas II y III ocurre en cocientes más bajos de T/T_m [4].

La temperatura del sustrato controla los procesos de difusión durante el crecimiento del recubrimiento y afecta en forma directa la estructura del mismo. En particular, una alta temperatura favorece la deserción de impurezas, promueve la difusión superficial de los átomos adsorbidos hacia posiciones de equilibrio y favorece la coalescencia de los centros de nucleación. En esas condiciones, el recubrimiento se desarrolla con una mayor perfección estructural y con una mayor densidad y tiene, por tanto, mejores propiedades mecánicas que un recubrimiento similar producido a menor temperatura. Además, la densidad del recubrimiento crece con la temperatura presumiblemente como resultado de la mejora estructural. En este trabajo se espera obtener los recubrimientos de W y WCN entre la zona I y la zona T del modelo general de las zonas TMD [4].

La microestructura de las películas es cualitativamente bien descrito por el modelo de zonas TMD, sin embargo, este modelo puede cambiar fuertemente si las impurezas o aditivos selectivos se incorporan en la película. Las impurezas o aditivos detienen el crecimiento de grano y estimulan la re-nucleación de granos. Este fenómeno da lugar a la formación de una estructura globular, que se expande en el modelo de TMD para bajos y altos valores de T_s / T_m al aumentar el contenido de impurezas o aditivos en la película. Para medios y altos contenidos de impurezas o aditivos en la microestructura columnar la zona I del TMD, desaparece totalmente. Este hecho se describe en un modelo que fue desarrollado por Barna y Adamik. Los recubrimientos de nanocompuestos se comportan en la de forma que predice el modelo de Barna y Adamik figura 4 [13].

Figura 4: Modelo general de las zonas TMD y la evolución al modelo de Barna y Adamik.



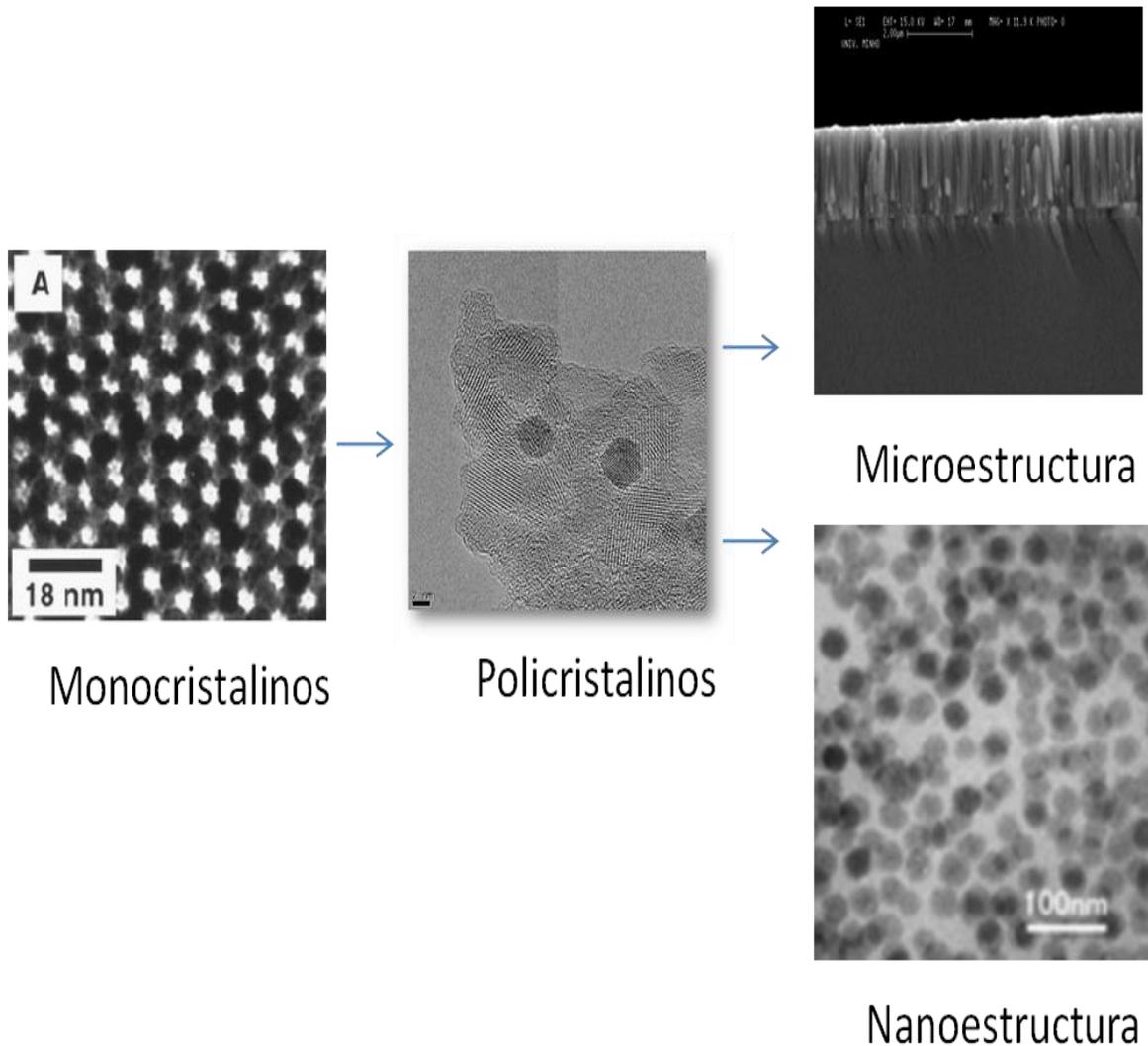
Cuando se depositan nanocompuestos en fase de vapor el carburo o nitruro de metales de transición se nuclean para formar las fases cristalinas. En ausencia de elementos que conducen a la formación de fases amorfas (por ejemplo, silicio), la formación de la fase cristalina sigue los modos de crecimiento conocidos como cristales columnares con orientación preferentes. La adición de elementos que conducen a las fases amorfas, influye drásticamente en el modo de crecimiento de la fase cristalina. Estos granos seguirán creciendo hasta que las partes de su superficie sean cubiertas por el co-deposito de la fase amorfa.

En el caso de un Si_3N_4 o a-C: H (en la energía suficiente de iones), estos materiales son eficaces como barreras de difusión, por lo tanto el grano subyacente ya no está expuesto al flujo de partículas del plasma que conducen al crecimiento del grano. Como consecuencia de ello las especies recién llegadas, cristalitas en formación se re-nuclean y de esta manera conllevan a una reducción de tamaño de grano. Cuanto mayor sea la fracción de la fase amorfa, más rápido los cristalitas en crecimiento son cubiertos con la fase amorfa y, en consecuencia, los granos siguen siendo pequeños y su frecuencia de nucleación aumenta. Este comportamiento se puede observar en nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocompuestos. Cuando el tamaño de grano se reduce a valores pequeños (por ejemplo, por debajo de 10 nm) queda excluida la actividad de la dislocación y la medida de la dureza es mayor. Otro concepto para la formación de los recubrimientos de nanocompuestos describe que la formación de la nanoestructura en recubrimientos de nanocompuestos es la consecuencia de la descomposición espinodal que tienen lugar durante la deposición. Mientras que las interfaces de nanocompuestos se forman por la inmiscibilidad (o mejor.

Solubilidad mutua extremadamente baja) de las dos fases o más, la formación de interfaz en nanocapas es simplemente una consecuencia de la secuencia de deposición [14].

En la figura 5 se muestran imágenes de microscopía electrónica las posibles acomodaciones de los átomos como las estructuras (micro y nano) de los materiales.

Figura 5: Imágenes de microscopía electrónica del esquema de las estructuras de los materiales.



*Imágenes extraídas de Depart. de Física, Universidade do Minho, **The University of St Andrews**,
Kyoto Institute of Technology, Graduate School of Science and Technology, Fundación del
Laboratorio de Nanotecnología INNN-UAM

2.4 Clasificación, propiedades y características de materiales cerámicos

La ingeniería de superficies de sustratos metálicos con recubrimientos cerámicos llama fuertemente la atención en el sector industrial y científico, debido a la gran variedad de propiedades como resistencia a la erosión, resistencia a la oxidación y corrosión. Sin embargo un recubrimiento es altamente funcional solamente si la interfase entre la película y el sustrato es fuerte [15]. Las propiedades de un recubrimiento o de una superficie modificada dependen en forma compleja de las variables que controlan el proceso y de las características de los propios materiales involucrados.

En el caso de un recubrimiento, la adherencia del mismo al sustrato depende simultáneamente de las condiciones de limpieza previa del sustrato, de su rugosidad superficial, propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tensiones internas), compatibilidad fisicoquímica de los materiales del sustrato y del recubrimiento, potencial de referencia, temperatura del sustrato durante el proceso de formación de la película, de condiciones tales como el nivel de impurezas presentes en el plasma, velocidad de formación del recubrimiento, etc. [4]

Las propiedades mecánicas usualmente son interpretadas y evaluadas en términos de la microestructura, tamaño de grano e influencia de la composición química. Para hacer las cosas realmente complicadas, la textura, tamaño de grano, tamaño del cristalito y defectos, en general, también depende en la composición y parámetros de proceso [16].

¿Cómo pueden ser mejorados los recubrimientos? Basados en los requisitos expresados en la práctica (incremento de la durabilidad, alta velocidad de maquinado, calidad de la superficie) se deben trasladar en términos de parámetros físicos y químicos.

Estas propiedades características, como dureza, coeficiente de fricción, rugosidad o conducción térmica, son relacionadas con características básicas en la composición, la fase cristalina y estructuras a nivel microscópico.

Los recubrimientos en multicapas crean la gran posibilidad en el área de modificación de las propiedades de la superficie apuntando a obtener mejores características anti-desgaste. Propiedades anti-desgaste de recubrimientos en multicapas dependen de la clase de materiales de las capas individuales que forman un recubrimiento en multicapa y en el método de esta composición. El stress (Tensiones) total tiene una influencia en la adherencia del recubrimiento en el sustrato y en la dureza [17]. Este aparece en el recubrimiento después de que se haya formado y es un parámetro importante en la contribución de características anti-desgaste.

La deposición de estructuras en multicapas representa un medio de adaptar la composición y microestructura de un recubrimiento para tomar ventaja de las características especiales de los

diferentes materiales duros y su comportamiento sinérgico. La motivación para usar multicapas en el campo de películas protectoras anti-desgaste es predominantemente:

- Facilitar una fuerte adherencia entre la película y el sustrato.
- Obtener películas protectoras contra el desgaste con una baja reactividad química y baja fricción.
- Incrementar la dureza y tenacidad del recubrimiento [18].

2.4.1 Propiedades y características de materiales cerámicos

Las características físicas especiales de los cerámicos se derivan fundamentalmente de su tipo de enlace [19]. Sus enlaces iónicos o covalentes les confieren una alta estabilidad y son resistentes a las alteraciones químicas, a temperaturas elevadas pueden conducir iónicamente, pero muy poco en comparación con los metales. Son generalmente aislantes y tienen una amplia gama de propiedades mecánicas, sin embargo, su comportamiento mecánico real suele ser menos predecible que el de los metales, por eso su uso en aplicaciones críticas es muy limitado [20]. Los materiales cerámicos no son tan simples como los metales, sin embargo pueden clasificarse y estudiarse en función de sus estructuras cristalinas. En ciertos materiales cerámicos, la brecha de energía entre las bandas de valencia y conducción es tal, que un electrón que pase a través de ella, producirá fotones dentro del espectro visible del ojo humano, esta luminiscencia se observa como dos efectos distintos: fluorescencia y fosforescencia. En la fluorescencia, todos los electrones excitados vuelven a la banda de valencia y los fotones correspondientes son emitidos una fracción de segundo después de haberse eliminado el estímulo. Predomina una longitud de onda que corresponde a la brecha de energía. Los materiales fosforescentes tienen impurezas que introducen un nivel donante dentro de la brecha de energía, los electrones estimulados bajan primero al nivel de donante y quedan atrapados, por lo que deberán escapar para regresar a la capa de valencia. Esto se traduce en un retardo antes de que los fotones sean emitidos, porque después de haber eliminado el estímulo, los electrones capturados por el nivel donante escapan de forma gradual. Los cerámicos aislantes tienen una brecha de energía muy grande entre las bandas de energía y de conducción. Si la potencia de los fotones incidentes es menor a la brecha de energía, ningún electrón ganará la suficiente energía como para escapar de la banda de valencia y por tanto, no ocurrirá absorción [20].

2.4.2 Cerámicos metálicos

Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química, térmica y elevada resistencia a la compresión. Carburos y nitruros de metales de transición como Ti, Cr, V, W, Zr son cerámicos metálicos y son de gran interés tecnológico por tener propiedades únicas

como alta dureza, alto módulo de Young, alta conductividad eléctrica, refractarios, estables químicamente, resistentes a la corrosión, estas propiedades hacen que estos materiales sean ideales para aplicaciones por medio de películas delgadas [21,22]. La estructura y la diferencia en estas juegan un papel importante en el desarrollo de la intercara sustrato-capas, en la formación de intercara dentro de las capas y también en la posibilidad de crecimiento epitaxial de una capa [23, 24] todas estas propiedades hacen que estos materiales sean ideales para una aplicación industrial, como aumentar la vida útil de un herramienta de corte.

Los carburos, nitruros y boruros de metales de transición cristalizan en las llamadas estructuras intersticiales, es decir, muchas redes densamente empaquetadas de grandes átomos metálicos con átomos no metálicos posicionados en huecos octaédricos, y ensamblando la red metálica por fracciones de enlace covalente e iónico [25].

Los nitruros y carburos de metales de transición tienen una clasificación semejante. Los carburos por definición pueden ser clasificados en cuatro categorías las cuales son comúnmente identificadas como:

1. Carburos Intersticiales
2. Carburos covalentes
3. Carburos intermedios
4. Carburos tipo salinos

Entre los factores por controlar en la formación de carburos, tenemos: la diferencia en electronegatividad entre el carbón y otros elementos, el tamaño de los átomos y las características del enlace de estos átomos.

2.4.2.1 Carburos intersticiales

La diferencia en electronegatividad entre los dos elementos de un carburo intersticial es grande, el átomo de carbón tiene un tamaño más pequeño que los otros átomos, que permite la existencia de intersticios en la red. Los carburos intersticiales son compuestos cristalinos de una matriz metálica y carbón, los átomos de la matriz se arreglan generalmente en una estructura compacta y el carbón ocupa sitios intersticiales específicos en la estructura.

Características principales:

- Sus estructuras intersticiales conducen a una combinación de enlaces metálicos, covalentes, e iónicos.
- Son sobre todo fases no estequiométricas, el ordenamiento de los átomos de carbón es común.

- Combinan las características físicas de los cerámicos y las características electrónicas de metales, es decir, alta dureza y resistencia con altas conductividades eléctricas y térmicas.
- Tienen los puntos de fusión más altos que cualquier otro grupo de materiales.
- Tienen alta estabilidad térmica y química.

2.4.2.2 Carburos covalentes

La diferencia en electronegatividad entre los dos elementos del carburo covalente es pequeña. El átomo de carbón es ligeramente más pequeño que el otro átomo. El enlace es esencialmente covalente.

2.4.2.3 Carburos intermedios

Algunos metales de transición de los grupos VII y VIII como son el Manganeso, Hierro, Cobalto y Níquel también forman carburos pero, sus radios atómicos son también pequeños para acomodar el átomo de carbón en posiciones intersticiales sin muchas distorsiones de la red. Los átomos de carbón están bastante cercanos para que los enlaces de carbón-carbón y las cadenas de carbón se formen.

2.4.2.4 Carburos tipo sal

Los carburos tipo sal son formados con carbón y los elementos más electropositivos, que se encuentran en los grupos I, II y III a la izquierda de la tabla periódica. Estos elementos tienen una diferencia de electronegatividad de 2 o más el cual corresponde a un enlace atómico que es por lo menos 50% iónico.

2.5 Características de los recubrimientos

Como hemos visto los carburos y nitruros de metales de transición poseen propiedades que tienen infinidad de aplicaciones. Pero si vamos a recubrir una pieza, el recubrimiento debe cumplir con una serie de parámetros como:

2.5.1 Adherencia

En la sección 2.4, se mostró que la adherencia depende fuertemente de los parámetros de proceso, pero, ¿qué es la adherencia? La adherencia puede ser definida como la condición en la cual dos superficies se mantiene juntas por fuerzas de valencia, anclaje mecánico o ambas. Aunque es una propiedad muy importante en una película desde el punto de vista funcional, esta no está aún bien entendida. Sin embargo existen diferentes modelos que explican diferentes tratamientos teóricos para la adherencia.

Entre ellos tenemos la adhesión fundamental la cual se expresa como la suma de todas las interacciones intermoleculares entre los materiales en contacto. La adhesión termodinámica que se define como WA , el trabajo (W) requerido para separar una unidad de área (A) de dos superficies formando una interfase y la adhesión práctica es la fuerza necesaria para desprender una película del sustrato. [4]

2.5.2 Intercaras

Las intercaras se forman por la interacción del sustrato con el recubrimiento o entre recubrimientos y los esfuerzos debidos a diferentes coeficientes de expansión térmica de los materiales; se convierten en puntos críticos que hay que tener en cuenta. Existen varios tipos de intercaras como se muestran en la figura 6

La intercara abrupta presenta un cambio súbito entre la película y el sustrato del orden del espaciado interatómico. Existe una baja interacción entre la película y el sustrato donde dominan esencialmente fuerzas de Van der Waals y una baja interdifusión. Debido a que no hay afinidad química entre la película y el sustrato, en la interfase queda limitada a una delgada región de unas pocas dimensiones de espesor. Las tensiones y defectos son confinados en la interfase produciendo gradientes de tensión alta y baja adhesión, las pequeñas rugosidades tienden a promover mejor adhesión.

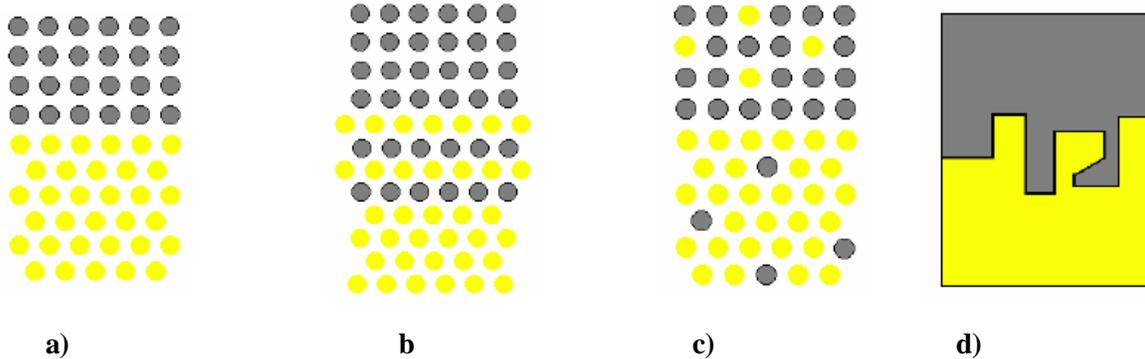
La intercara compuesta se caracteriza por una capa o multicapas de muchas dimensiones atómicas, es creada por reactividad química entre los átomos de ambos componentes del sistema e interdifusión entre los átomos de la película y el sustrato. Estos compuestos formados son frecuentemente frágiles debido a las altas tensiones generadas por cambios volumétricos que acompañan las reacciones. [26].

La Intercara de difusión tiene como efecto dominante la difusividad y se caracteriza por un cambio gradual en la composición entre la película y el sustrato, la solubilidad de la película y el sustrato excluye la formación de compuestos en las intercaras. Las intercaras de difusión tienen una alta adherencia y en ciertos casos es posible producirlas intencionalmente en base a bombardeo del sustrato con iones, de esta manera átomos retrodispersados del sustrato se mezclan con los átomos de vapor que llegan a la película. El condensado puede ser pensado como una fase metaestable en la cual la solubilidad de los componentes excede el límite de equilibrio. Generalmente las altas concentraciones de defectos puntuales y desorden estructural introducidas por estos procesos amplían la difusión entre materiales que naturalmente no se mezclan o adhieren. [27]

Por último Intercara de anclaje mecánico caracterizada por un enganche entre el material depositado cuando la rugosidad del sustrato es predominante. La intensidad de la adhesión depende principalmente de las propiedades mecánicas de la película, el sustrato y de la geometría interfacial.

Una superficie fracturada por la rugosidad produce un anclaje mecánico que conduce a una alta adhesión.

Figura 6: Tipos de Intercaras a) Abrupta, b) Compuesta, c) Por interdifusión, d) Anclaje mecánico



2.5.3 Dureza

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

Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material. En cuanto a los efectos de la microestructura, los siguientes aspectos son dominantes, el tamaño de grano, el efecto de borde del grano, estructuras metaestables, impurezas y textura. En líneas generales puede decirse que la dureza del recubrimiento está directamente relacionada con la mayor o menor facilidad de deslizamiento de dislocaciones en la microestructura resultante. [27]

2.6 Propiedades del sustrato de acero AISI M2, y materiales formados a partir del tungsteno

2.6.1 Sustrato acero AISI M2

Los aceros rápidos, de alta velocidad o AISI M2 se usan para herramientas, generalmente de series M y T (AISI-SAE). Con molibdeno y tungsteno (también puede tener vanadio y cromo), tienen buena resistencia a la temperatura y al desgaste. Generalmente son usados en herramientas como brocas, fresos, machos, para realizar procesos de mecanizado.

El AISI M2 fue descubierto en 1897 por Frederik Winslow Taylor, Ingeniero americano más conocido por haber puesto las bases de la Organización Científica del Trabajo (Taylorismo), Trabajando en la Bethlehem Steel descubrió tras muchos experimentos, que añadiendo Wolframio a un acero aleado en una proporción 18-8 aumentaba su punto de fusión desde 500 °C hasta 800 °C. Se baso en el acero RMS descubierto por Robert Mushet 30 años atrás y que venía siendo empleado como mejor acero para herramientas de corte. Pensado como acero de herramienta pudo aumentar la velocidad de corte habitual de 10 m/min hasta 40 m/min

Los Acero Rápidos (AISI M2) tienen altos niveles de dureza y muy buena resistencia al desgaste a altas temperaturas de laminación. Esta calidad se produce por el método de Doble Colada Centrifugada (CC Dúplex) y el material del núcleo es hierro de Grafito Esferoidal (SG) Perlítico. Su composición y subsecuente tratamiento térmico aseguran que la dureza de la capa exterior del material AISI M2 alcanzará los 8-9 GPa, con una dureza uniforme a lo largo de su vida útil, mientras que la estructura de carburos complejos de Vanadio, Tungsteno, Niobio y Molibdeno en una matriz martensítica asegura un desgaste uniforme así como una alta resistencia al desgaste. Este tipo de cilindro se utiliza en posiciones de acabado para incrementar los tiempos de trabajo y obtener un mejor acabado en la superficie del producto.

Las herramientas de aceros de alta velocidad tienen en común la capacidad de mantener alta dureza a temperaturas elevadas: típicamente, 7GPa a 540 °C y 6.5 GPa a 595 °C. Por lo tanto, el término de alta velocidad implica, que estos aceros se utilizan principalmente para herramientas de corte que generan un calor considerable durante el mecanizado de alta velocidad del acero y otros metales. Además de excelente dureza en caliente o dureza en rojo debido a la capacidad de los aceros de alta velocidad para resistir ablandamiento aun cuando estén al rojo vivo. Los aceros de alta velocidad poseen una serie de aleaciones únicas y características del procesamiento. Estas características incluyen la aleación y el contenido de carbono suficientes para proporcionar el exceso de aleación de carburos en el tratamiento térmico de las herramientas, el endurecimiento en las temperaturas cerca o en sus puntos de fusión, el endurecimiento con tamaños de grano fino austenítico, el endurecimiento de profundidad por el enfriamiento lento con aire, y el endurecimiento secundario destacado durante su revenido.

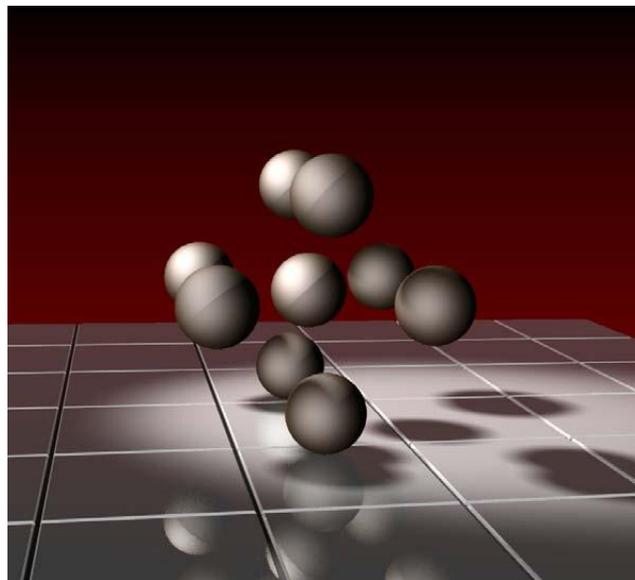
La austenización para el endurecimiento es un paso crítico en el tratamiento térmico de los aceros de alta velocidad. La austenización se lleva a cabo en el campo muy alto de temperaturas de la fase austenita-carburos, justo por debajo o en las temperaturas donde inicia la fusión. La austenización es muy corta, del orden de 2 a 5 min. En vista de las altas temperaturas, se recomienda hacerla en dos etapas, una de precalentamiento y otra de calentamiento a la temperatura de austenización final, esto con el fin reducir al mínimo el choque térmico.

Al igual que todos los aceros otro punto importante es la austenización de los aceros de alta velocidad, el ajuste de los volúmenes de las fracciones de los carburos como de su matriz química para el desarrollo óptimo de las respuestas al endurecimiento posterior al temple.

Los aceros de alta velocidad se diferencian de los demás aceros en la notable estabilidad de los carburos de aleación que se han incorporado durante el recocido de las microestructuras de la aleación y su transformación primaria. Los carburos $M_{23}C_6$ (ricos en cromo) se disuelven a temperaturas relativamente bajas y se disuelve por completo en la austenización $1095\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, el principal M_6C (ricos en tungsteno y molibdeno) y carburos MC (ricos en carburo de vanadio) son estables a temperaturas mucho más altas y, de hecho, nunca se disuelven por completo a pesar de las altas temperaturas austenización que utilizan para el endurecimiento.

2.6.2 Tungsteno

Figura 7: Estructura cúbica centrada en el cuerpo del W.



El tungsteno tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo como se muestra en la figura 7 y brillo metálico gris plateado; su punto de fusión es de 3410°C siendo el más alto de todos los metales. Este metal exhibe una baja presión de vapor, alta densidad y gran fuerza a temperaturas elevadas en ausencia de aire y es extremadamente duro [29]. Desde el punto de vista químico, el tungsteno es relativamente inerte, no es atacado con facilidad por ácidos comunes, álcalis o agua regia e hidrógeno, pero puede reaccionar con una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico. A altas temperaturas puede reaccionar con sales oxidantes fundidas como el nitrito de sodio, cloro, bromo,

yodo, dióxido de carbono, monóxido de carbono, azufre gaseoso, carbono, boro, silicio y nitrógeno. En el caso de recubrimientos, el tungsteno es de gran elección para aplicaciones en microelectrónica y dispositivos opto electrónicos, sus amplias propiedades lo hacen adecuado para contactos e interconexiones de dispositivos ULSI/VLSI, además, como barrera de difusión en tecnología a base de Al-W, capas de absorción en mascarar de litografía de rayos X [30] y como capa intermedia de recubrimientos cerámicos, forma una intercara con el sustrato que ayuda a la adherencia de la película, ya que mejora la resistencia a la propagación de grietas y la relajación de las tensiones del recubrimiento [31].

2.6.2.1 Defectos en la red

Incluso en tungsteno muy puro y largo tiempo de recocido siempre contiene defectos en la red, tales como vacancias y dislocaciones. La concentración de defectos depende de la temperatura, deformación del material, y de la pureza.

2.6.2.2 Vacancias

La energía de formación de una mono vacancia en E_f de tungsteno es de 2.801 a 4.47eV/atom. La concentración de vacancias se da por $c = 760 \cdot \exp(-72500 / RT)$ y alcanza el 3,4% en el punto de fusión. La migración de vacancias comienza entre 350 y 450 °C, así como los valores calculados de la energía de activación están entre 1.3 y 2.3 eV / átomo.

2.6.2.3 Impurezas intersticiales

En una red bcc dos sitios intersticiales pueden ser ocupados en octaédricos y tetraédricos el Oxígeno, nitrógeno y carbono ocupan lugares octaédricos y el hidrógeno en posiciones tetraédricas en la red del tungsteno. Las impurezas intersticiales inducen distorsiones red y causan la alteración de las propiedades mecánicas.

2.6.2.4 Dislocaciones

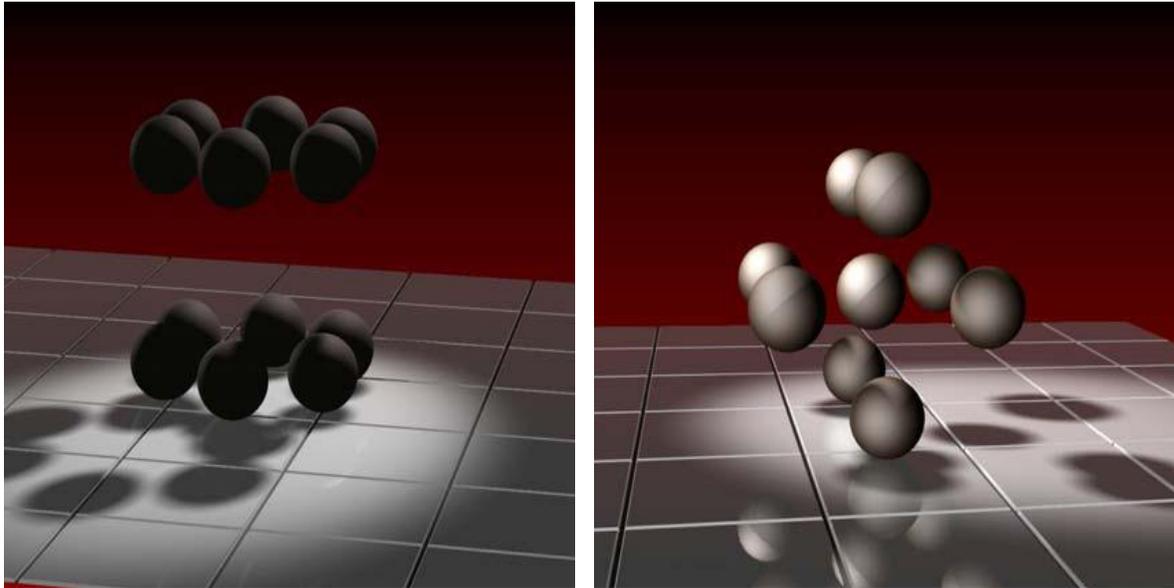
La densidad de dislocaciones (líneas dislocación /cm²) medidas en una zona con un haz de electrones están entre los 5×10^3 y 10^6 . El deslizamiento es el mecanismo básico de la deformación plástica de los mono-cristales tungsteno.

El deslizamiento se produce más densamente en dirección [111] o bien en los planos (110), (122) y temperaturas elevadas en (111). Los datos para la difusión superficial de los átomos de tungsteno en su red en una dirección general son $D_0 = 4 \text{ cm}^2/\text{s}$ y $Q = 3.14\text{eV/atom}$ y la energía de activación para la migración en los planos (100), (110) y (211) es 2.79eV/atom.

El W tiene un papel muy importante en el sistema de recubrimientos propuesto de W/WCN, ya que la monocapa de tungsteno ayuda al acople de la película de WCN y a la no migración del carbón hacia el acero que puede conllevar a zonas de desprendimiento del recubrimiento [29]

2.6.3 Carburo de tungsteno.

Figura 8: a) Estructura cristalina hexagonal WC y b) estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo WC.

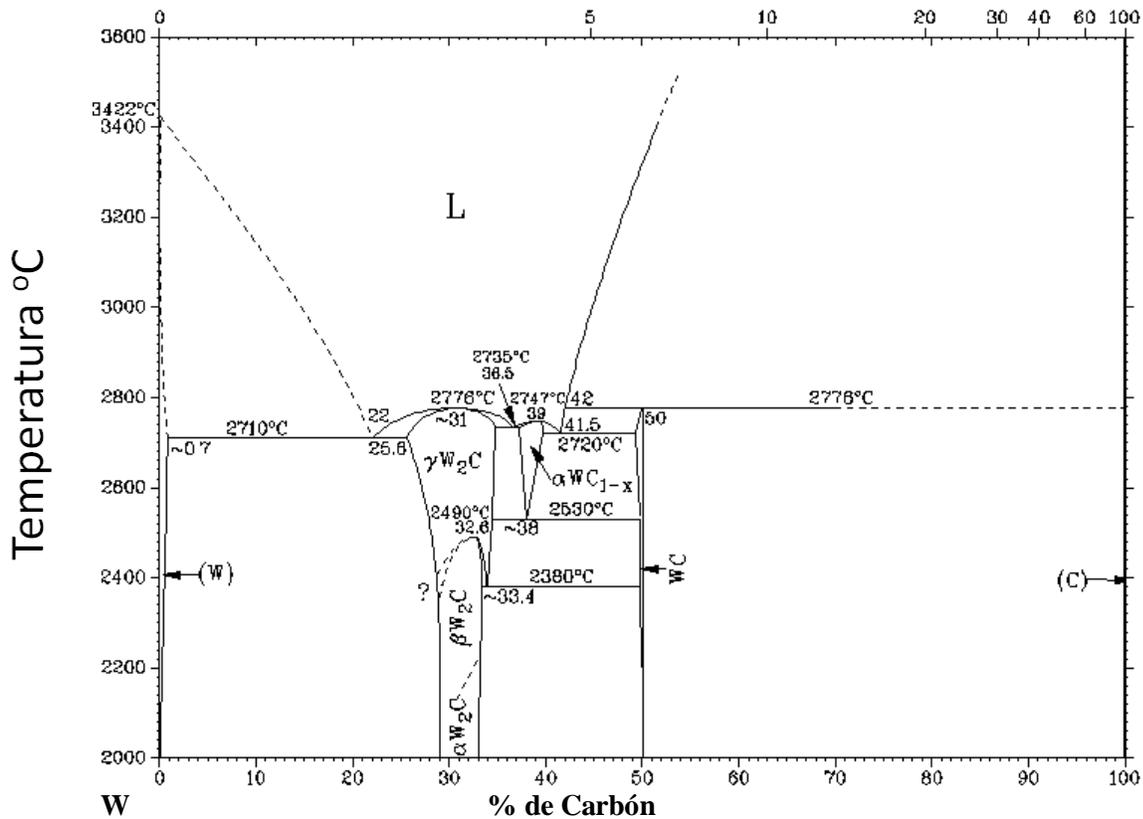


a)

b)

El carburo de tungsteno es un cerámico metálico de estructura cristalina hexagonal (figura 8a) [32], siendo α -WC la única fase del WC termodinámicamente estable a temperatura ambiente [33], aunque en algunos casos puede presentar otra estructura tipo roca de sal NaCl (figura 8b) [34]. El WC posee brillo metálico gris plateado más oscuro que el W puro, por sus altas propiedades mecánicas, eléctricas y químicas es un material prometedor para una variedad de aplicaciones, especialmente en forma de películas delgadas. Recubrimientos de carburo de tungsteno puro o aleado con cobalto o hierro, exponen alta resistencia al desgaste y baja fricción, su dureza a altas temperaturas es una característica muy notable. Por otra parte, el carburo de tungsteno es altamente resistente a la corrosión en medios ácidos. Debido a su estabilidad a altas temperatura, inercia química y buena conductividad eléctrica, el WC como película delgada es un material prominente como barrera de difusión para dispositivos de microelectrónica, diseñados para funcionar a elevadas condiciones de temperatura y en ambiente hostiles [35]. En la figura 9 se muestra el diagrama de fases para el WC.

Figura 9: Diagrama de fases para el WC.



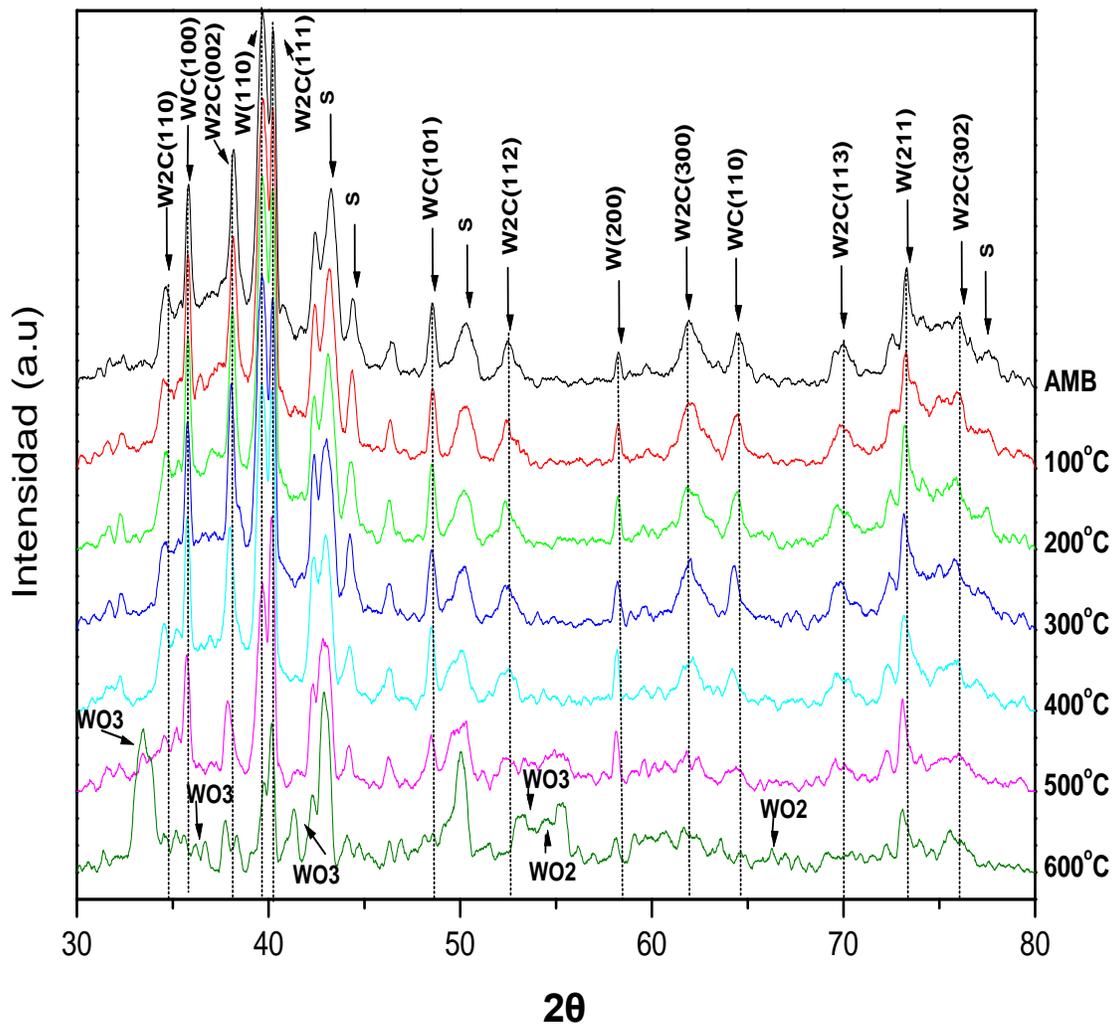
*Figura extraída de la base de datos de la ASM International.

La obtención del WC se produce por reacción de polvos de W mas carbón negro a una temperatura de 1600 °C, reacción en atmosfera inerte $WO_3 + C$ que es la más utilizada en la industria, electrolisis u fundición de sales y por métodos de alta energía de formación de vapor de W.

Tiene una densidad de 15.7 a 17.2 g/cm^3 . La dureza depende de su estructura cristalina pero en su fase hexagonal cristales WC solo muestran una anisotropía pronunciada de la dureza, la dureza Knoop a temperatura ambiente del plano basal (0001) varía desde 2200 hasta 2500, dependiendo de la dirección y del largo del eje diagonal del indentador, y en los planos prisma alcanza solo 1000 en la dirección [0001] y 2500 en la dirección perpendicular a esta. El comportamiento anisotrópico de la dureza llega por lo menos hasta 900 °C. En WC policristalino aumenta la dureza con la disminución del tamaño de grano con la Relación de Hall-Petch, [36,37] (describe la variación de la dureza con el tamaño de grano en materiales policristalinos) y alcanza unos valores de 2400 a 2800 Kg/cm^2 (HV 30GP). El WC muestra una alta plasticidad, la formación de bandas de deslizamiento se puede observar en cerca de las indentaciones de la dureza o en las muescas en las pruebas de compresión, en los planos prisma los planos de deslizamiento son (1010), y las direcciones de

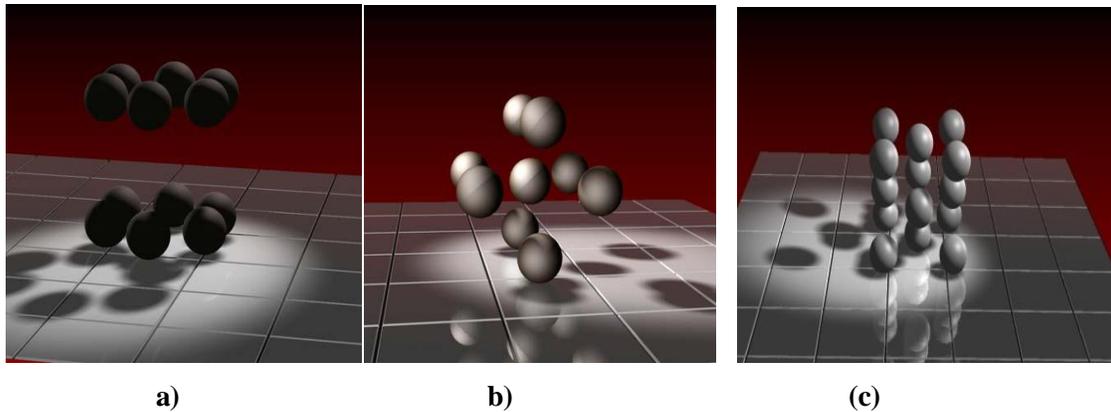
deslizamiento $\langle 1120 \rangle$ y $\langle 0001 \rangle$, la plasticidad de WC es un aspecto importante para su uso como componente duro en metales duros. Otros valores de propiedades físicas del WC como la energía superficial de $1.7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, Coeficiente lineal de expansión térmica de $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Superconductividad a 10 K temperatura crítica, resistividad eléctrica de $17\text{-}25 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, conductividad térmica $1.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y modulo de elasticidad $670\text{-}707 \text{ GPa}$. El alto modulo de elasticidad del WC es solo superado por el diamante y por el W_2B_5 y la alta conductividad eléctrica y térmica son los criterios más importantes para su uso en metales duros [29]. En trabajos previos se obtuvieron películas de WC a partir de un blanco de W y atmosfera de llenado de metano y argón obteniendo películas policristalinas como muestra la figura 10.

Figura 10: Espectro de difracción de películas de WC policristalina sobre acero AISI 304.



2.6.4 Nitruro de tungsteno

Figura 11: a) Estructura cristalina hexagonal WN, b) estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo WN y c) estructura cristalina cubica centrada en las caras WN.



El nitruro de tungsteno es un cerámico metálico de estructura cristalina FCC [38], aunque en algunos casos puede presentar estructura tipo hexagonal y BCC (figura 11) [39], el WN posee brillo metálico gris plateado parecido al W, posee altas propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Recubrimientos de nitruro de tungsteno, exponen alta resistencia al desgaste y baja fricción, su dureza a altas temperaturas es una característica muy notable. Por otra parte, el nitruro de tungsteno posee las mismas características del WC es altamente resistente a la corrosión en medios ácidos. Debido a su estabilidad a altas temperatura y buena conductividad eléctrica, el WN como película delgada es un material muy investigado y utilizado especialmente como barrera de difusión para dispositivos de microelectrónica, diseñados para funcionar a elevadas condiciones de temperatura [40].este material es producido principalmente por deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en ingles) y sputtering. En la figura 12 se muestra el diagrama de fases del WN.

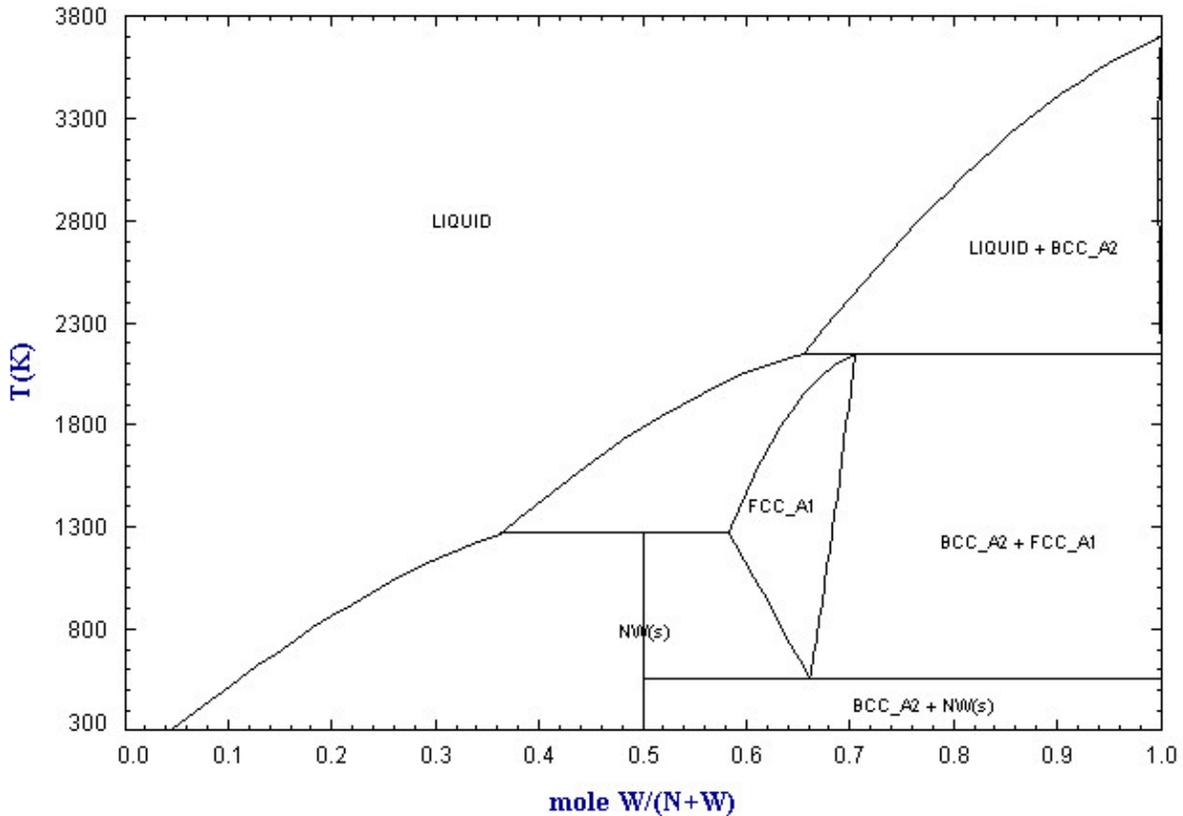
La solubilidad del nitrógeno en el tungsteno sólido es muy baja incluso a altas temperaturas y de alta presión. El nitrógeno es intersticial disuelto en la red de tungsteno.

La producción del WN se hace a partir de la reacción de polvo de W con gas de amoniaco a 825-875 °C o por calentamiento directo de un alambre de W en flujo de amoniaco a 2500 °C o por técnicas de alta energía de vaporización del W.

En películas delgadas crecidas por sputtering a menores temperaturas de crecimiento, las películas pueden tener fases cristalinas desordenadas o amorfas y su calidad cristalina depende de la movilidad superficial de los adátomos. Para la deposición a una presión baja, de 6 de mtorr, la penetración, reordenamientos atómicos locales, el incremento de los desplazamientos atómicos, las partículas W y átomos de W vecinos del lugar de la colisión puede adquirir la energía suficiente para la mejorar la movilidad. Cuando se produce este aumento es suficiente para superar la barrera

de la superficie de difusión, los átomos son capaces de llegar a los sitios, que son propicios para el crecimiento cristalino estable.

Figura 12: Diagrama de fases para el WN.



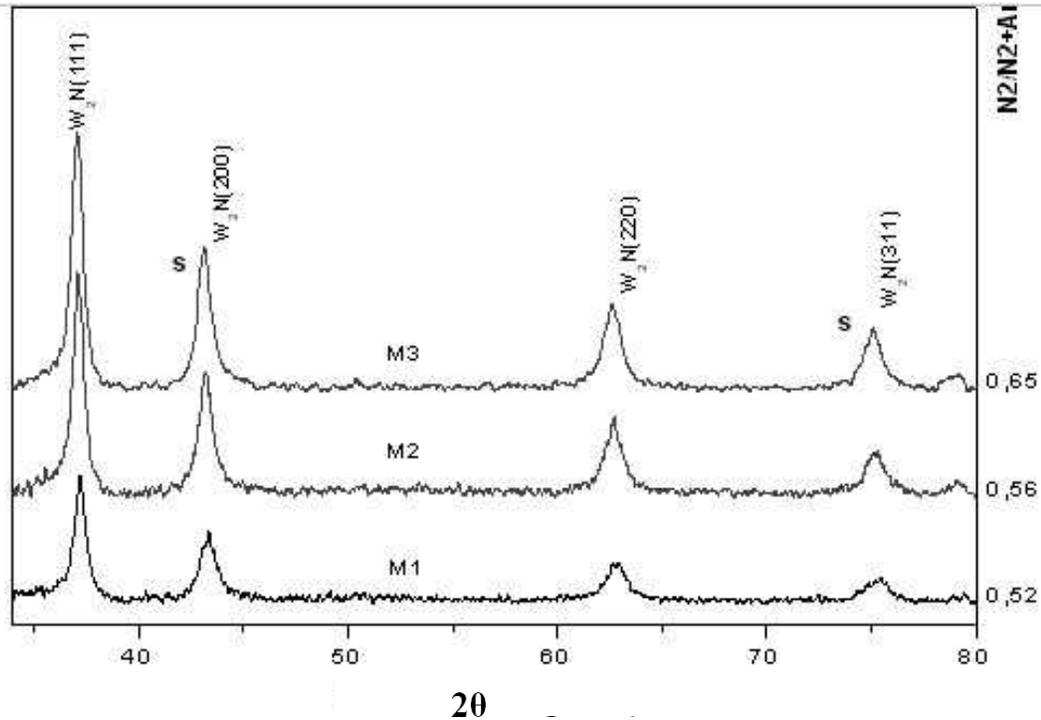
*Figura extraída de Factsage.

A medida que aumenta la presión parcial de N_2 , la movilidad de las partículas W disminuye. Esto se puede entender por el hecho que el nitrógeno puede actuar como un obstáculo para la difusión de W o pueden atrapar la difusión de W, o puede servir como un sitio de nucleación para defectos en la red. Por lo tanto, el crecimiento de partículas de W no pueden ser lo suficientemente móviles para migrar a los sitios preferidos para el crecimiento cristalino. Cuando la concentración de defectos inducida permanente por el nitrógeno incorporado excede la concentración de equilibrio de los defectos móviles, produce la amorfización. La cristalización mejora con el aumento de la presión parcial de N_2 puede ser un consecuencia directa del creciente flujo de N_2 mediante la restauración de la estequiometría de la fase cristalina W_2N o indirecta de los cambios en la distribución de las partículas energéticas de la descarga. Una explicación alternativa es que, con el aumento de la presión parcial de N_2 , la transferencia de energía a la película en crecimiento es mayor. Esto

aumentará la movilidad atómica en la superficie y puede ser responsable para el cambio del crecimiento de amorfo a policristalino [41].

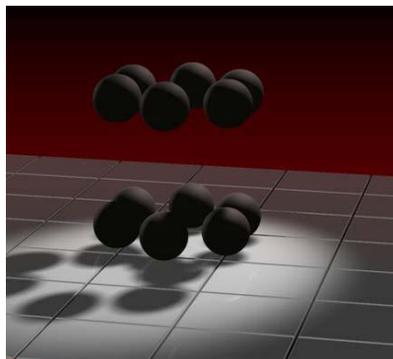
En el laboratorio se realizaron trabajos previos con la deposición de películas delgadas de WN con un cátodo de W y variando la relación de concentración de gases de N/Ar y se obtuvo la fase cubica de W_2N como se muestra en la figura 13.

Figura 13: Difracción de rayos x de un recubrimiento de WN sobre acero AISI 304.

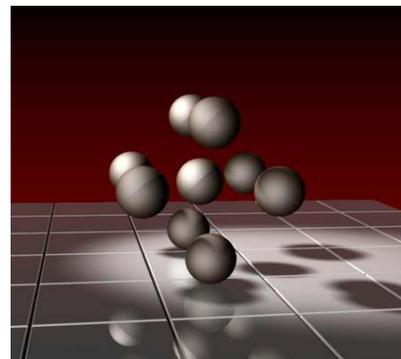


2.6.5 Carbonitruro de Tungsteno

Figura 14: a) Estructura cristalina hexagonal WCN y b) estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo WCN.



a)



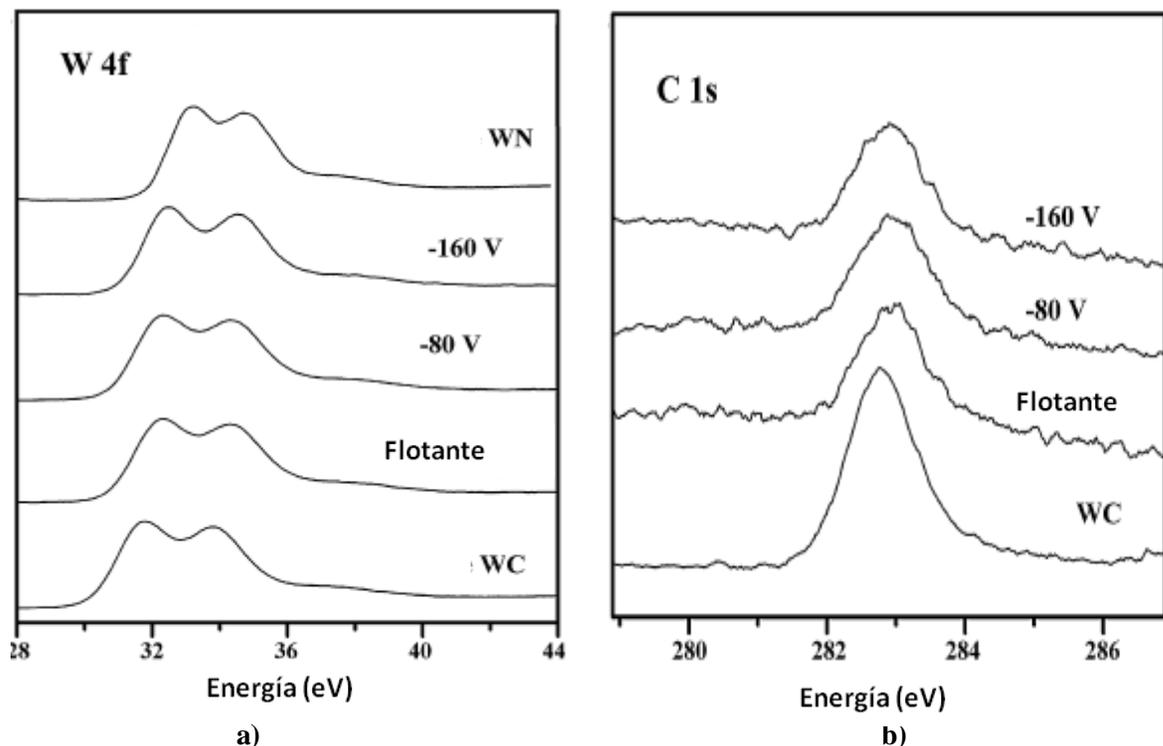
b)

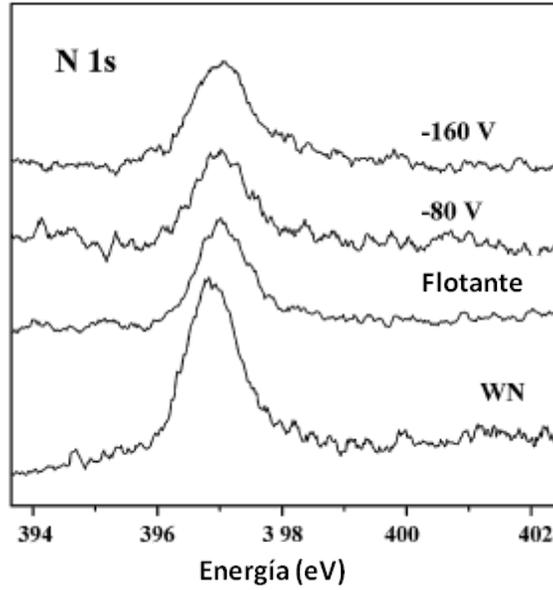
El carbonitruro de tungsteno es un cerámico metálico de estructura cristalina cubica y hexagonal figura 14 [42]. El WCN posee brillo metálico gris plateado oscuro, y mantiene las propiedades del WC y el WN, y es investigado en aplicaciones de barrera de difusión [43], la mayoría de estas películas son crecidas por ALD y CVD. Hasta el momento no se tiene conocimiento del diagrama de fases de este compuesto.

En los reportes conocidos hasta el 2009 se conocían caracterizaciones muy básicas de este recubrimiento donde solo mostraban resultados químicos elementales y morfológicos de estos recubrimientos [44,45]. A finales del año 2009 Y.D. Su et al. [46,47] publico dos artículos donde muestra el crecimiento de películas por sputtering dc una caracterización más detallada del recubrimiento con XPS, XRD y Difracción de electrones. En estos trabajos se depositaron películas de WC_xN_y por medio de la técnica magnetrón sputtering DC, variando el voltaje de polarización de la muestra hasta -200V, sobre sustratos de silicio (1 0 0) con una temperatura de 500 °C con una atmosfera de llenado $CH_4/N_2/Ar$ y estudian la tensión intrínseca, orientación preferencial y la transición de fases cristalinas.

Con XPS (figura 15) concluyeron que no hay cambio en la estequiometria obtenida de las películas $WC_{0.75}N_{0.25}$ cuando varían el voltaje de polarización y hay un corrimiento intermedio de los espectros angostos desde el WC al WN.

Figura 15: Espectros angostos de XPS para a) W4f, b) C1s y c) N1s para recubrimientos de WCN.

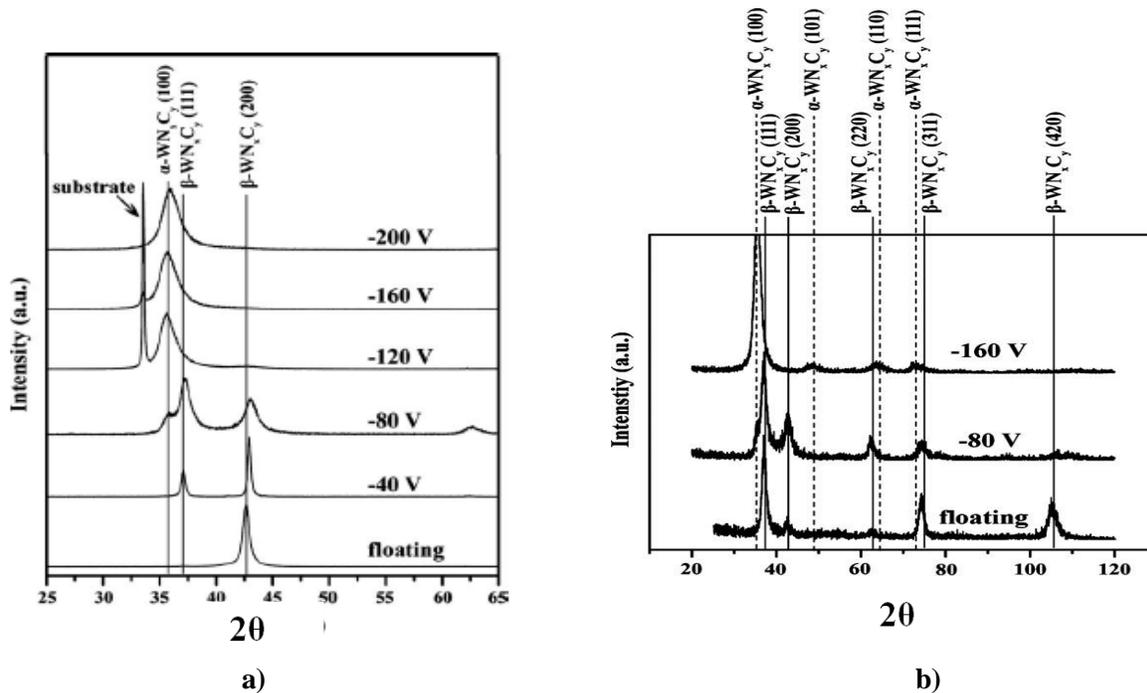




c)

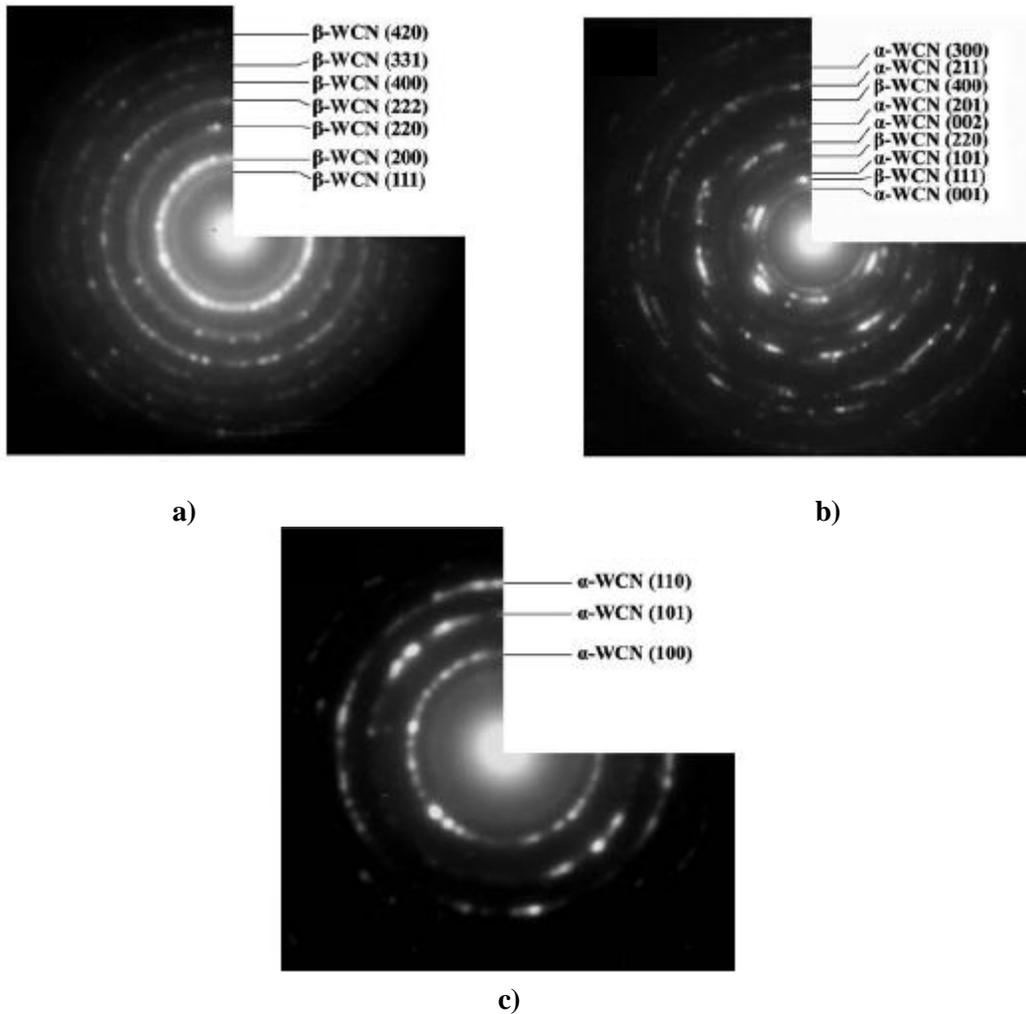
Por XRD figura 16 en a) en un barrido de 25-65 θ -2 θ , se pudo observar un cambio de fases progresivo a medida que se aumenta el voltaje de polarización de una fase β -WCN a α -WCN, en b) se muestra un barrido más amplio de 20-120 θ -2 θ con todas las orientaciones.

Figura 16: Difracción de rayos x de un recubrimiento de WCN en rango de medida θ -2 θ a) 25-65 b) 20-120.



Por difracción de electrones SAED figura 17 muestra los patrones característicos de las películas WC_xN_y depositadas a voltaje de polarización a) 0V, b) -80 V y c) -120V donde se puede observar las fases de β - WC_xN_y , una mezcla de β - WC_xN_y y α - WC_xN_y y α - WC_xN_y respectivamente, que concuerdan con los patrones obtenidos por difracción de rayos X.

Figura 17: Difracción de electrones SAED del recubrimiento de WC_xN_y depositadas a diferentes voltajes de polarización a) 0V, b) -80 V y c) -120V.



Los resultados XPS y SAED, combinados con la teoría densidad funcional (DFT) fueron utilizados para calcular la estructura electrónica de $WC_{0.75}N_{0.25}$ (figura 18). Por otra parte encontraron que el esfuerzo de compresión aumenta drásticamente con el aumento del voltaje de polarización (figura 19) y este a su vez conduce a un cambio pronunciado en la orientación preferencial y la fase de la estructura la película como se observo en XRD.

Figura 18: Simulación de las densidades de estados de las estructuras **a)** cubica, **b)** hexagonal por DFT.

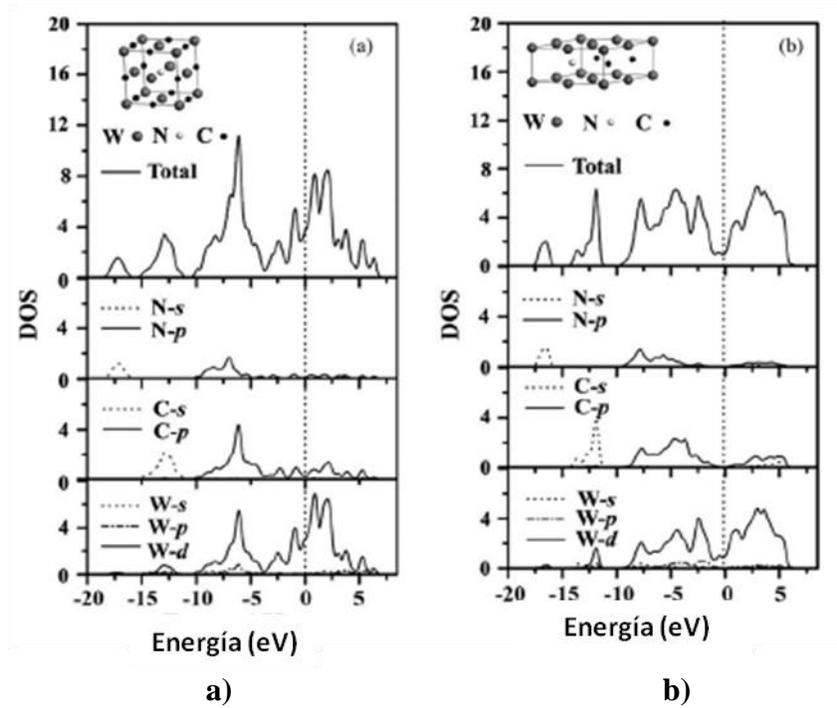
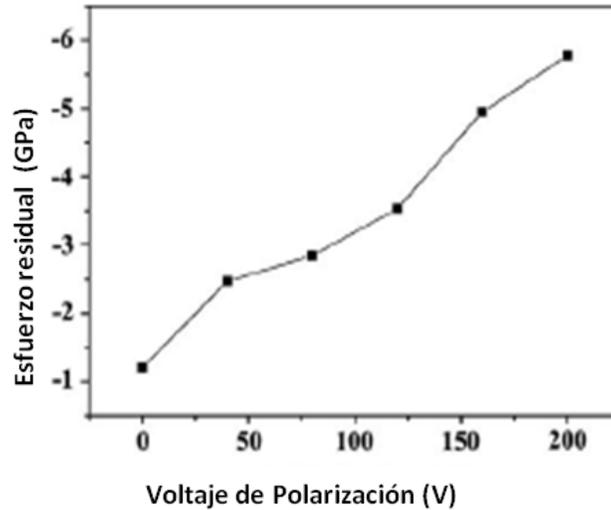
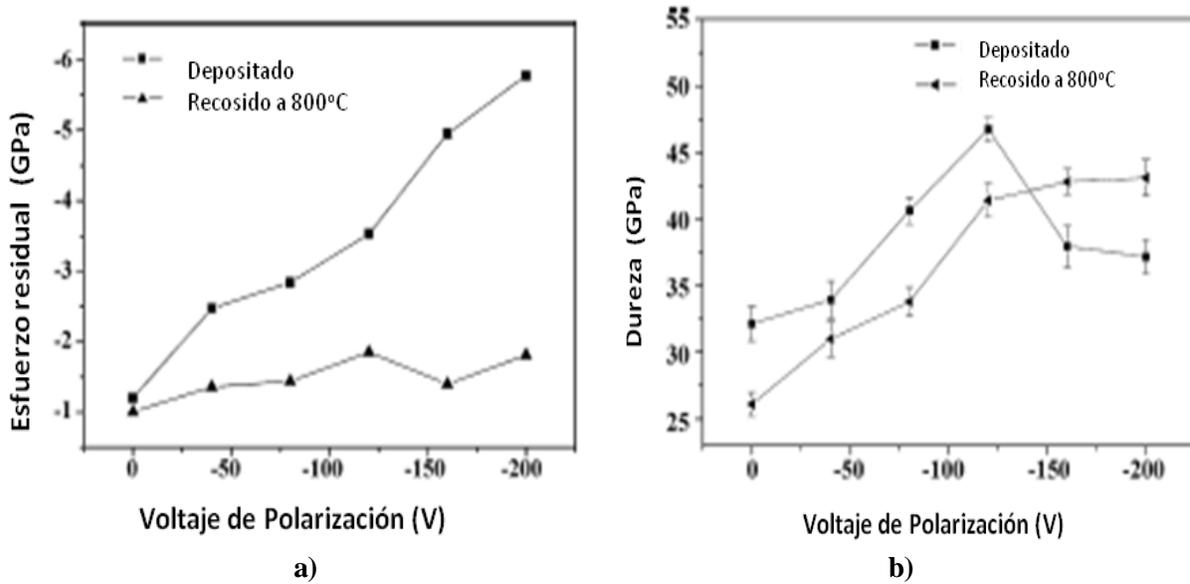


Figura 19: Esfuerzos residuales del recubrimiento en función del voltaje de polarización de WCN.



En estos trabajos también muestran la variación del estrés intrínseco del material y la dureza en relación con el voltaje polarización antes y después del calentamiento de la muestra a 800 °C figura 20.

Figura 20 a) estrés intrínseco, **b)** dureza del recubrimiento en función del voltaje polarización de WCN.



2.7 Propiedades tribológicas

Las propiedades tribológicas se refieren a las interacciones entre dos superficies en contacto que se encuentran en movimiento relativo y como consecuencia se producen fenómenos como la fricción, el desgaste y la lubricación. Estos tienen una función fundamental en la vida de los elementos de maquinas. El termino tribología viene del término griego tribos, que significa frotamiento o rozamiento y logia que viene a ser ciencia, por tanto la traducción literal será “la ciencia del frotamiento” [48].

En la interacción entre dos superficies aparecen diversos fenómenos cuyo conocimiento es de vital importancia. Estos tres fenómenos fundamentales son:

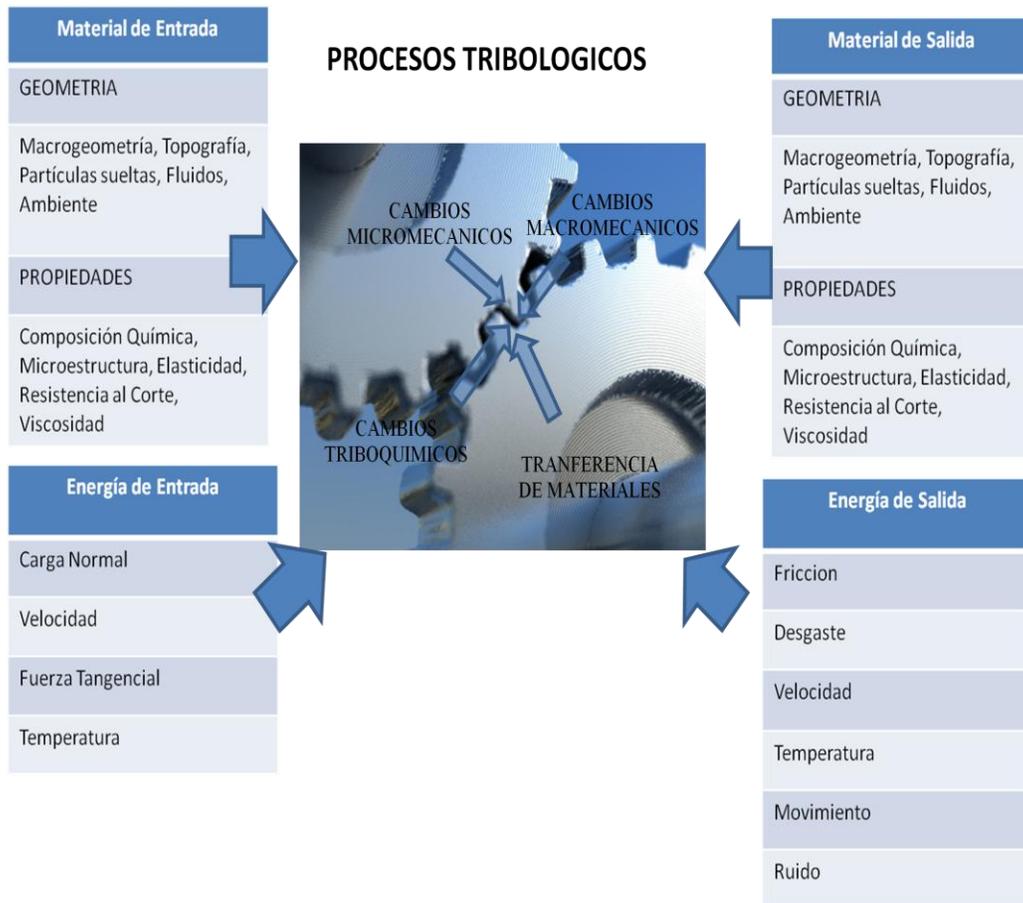
1. **FRICCIÓN:** Efecto que proviene de la existencia de fuerzas tangenciales que aparecen entre dos superficies sólidas en contacto cuando permanecen unidas por la existencia de esfuerzos normales a las mismas.
2. **DESGASTE:** Consiste en la desaparición de material de la superficie de un cuerpo como consecuencia de la interacción con otro cuerpo. El mecanismo de desgaste de un sistema con recubrimiento involucra una progresiva pérdida de volumen del material de la película debido al deslizamiento por fricción o por una falla abrupta en la adhesión de la película al sustrato cuando la energía localizada de tensión excede la energía de adhesión de la intercara del sistema película/sustrato.

3. ADHESIÓN: Capacidad para generar fuerzas normales entre dos superficies después de que han sido mantenidas juntas. Es decir, la capacidad de mantener dos cuerpos unidos por la generación anterior de fuerzas de unión entre ambos [49].

2.7.1 Tribología de recubrimientos duros

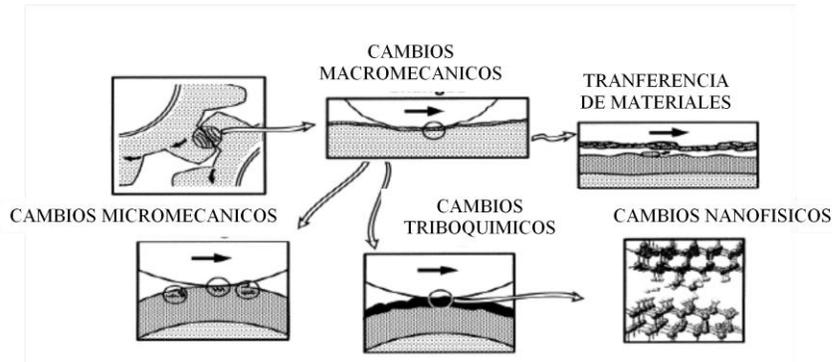
Varios son los parámetros involucrados en los procesos tribofísicos y químicos durante el contacto de recubrimientos en movimiento (figura 21); Es por eso que los fenómenos conectados a la tribología de recubrimientos duros son difíciles de distinguir, no es frecuente que un desgaste específico ante otros materiales ocurra sin participación de varios fenómenos.

Figura 21: Parámetros involucrados en los procesos tribofísicos y químicos durante el contacto de recubrimientos en movimiento.



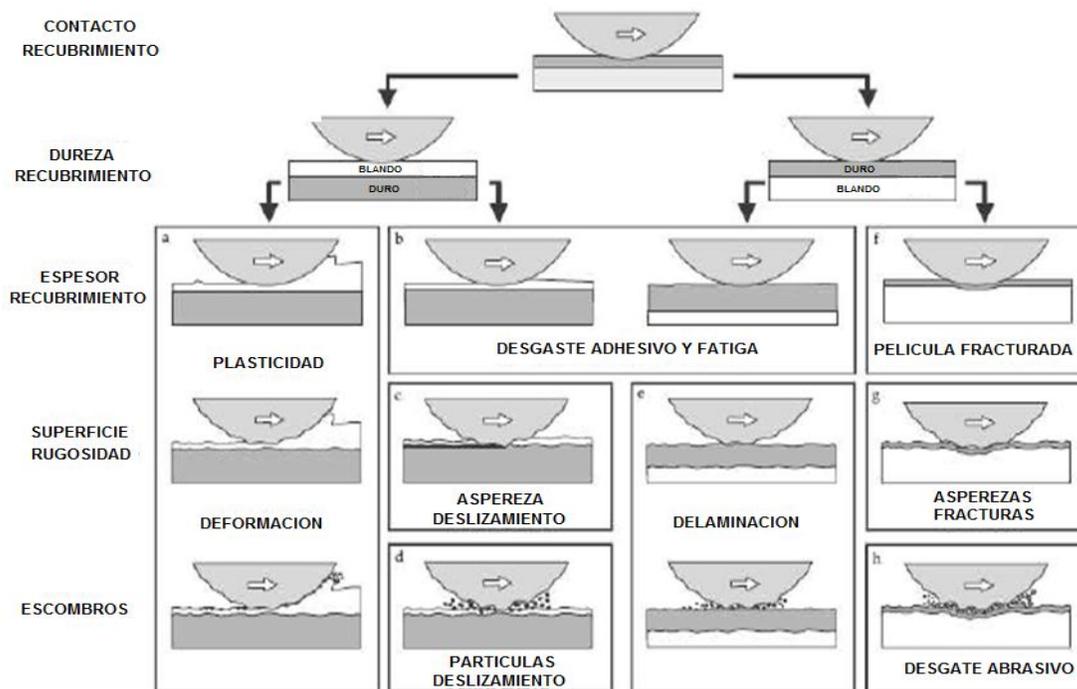
Una forma de describir los escenarios comunes para el comportamiento tribológico de revestimiento en mecánica de contacto es dividir las situaciones (figura 22), en macromecánica, micromecánica, y nanomecánicos o efectos nanofísicos [50].

Figura 22: División de los comportamientos tribológicos del revestimiento en mecánica de contacto.



La fricción y el desgaste son fenómenos macroscópicos, en los mecanismos tribológicos son descritos por el estrés y la distribución de la deformación sobre el área de contacto total, plástico y elástico, en consecuencia deformación compresiva o tensil y la formación de partículas de desgaste. Hay cuatro parámetros típicos que controlan el comportamiento tribológico de contacto: la rugosidad de la superficie, la relación entre la dureza del recubrimiento y el sustrato, el espesor de la capa, el tamaño y la dureza de los escombros en el contacto [51]. La correlación entre los cuatro parámetros (figura 23), da lugar a varias condiciones de contacto caracterizada por diferentes mecanismos tribológicos [52].

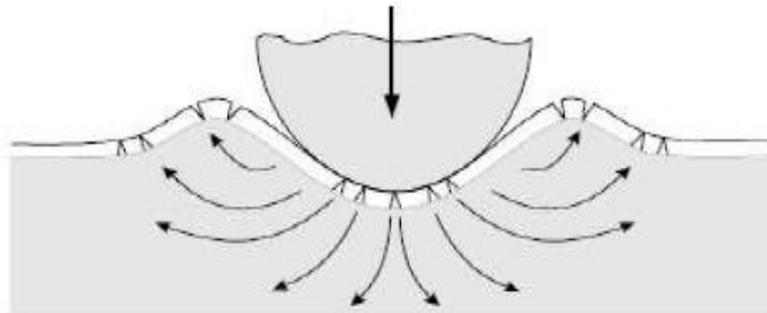
Figura 23: La correlación entre la rugosidad de superficie, la relación entre la dureza del recubrimiento y el sustrato, espesor de la capa, tamaño y la dureza de los escombros en el contacto.



La relación entre la dureza del sustrato / recubrimiento es un parámetro importante. La reducción de la fricción puede ser lograda mediante el uso de películas blandas; estas películas pueden reducir la tensión superficial originada por el deslizamiento que dan lugar a grietas de la interface, y eventualmente a un desgaste severo. Los Recubrimientos duros también pueden reducir la fricción y el desgaste por que evitan el arado o la formación de surcos si se aplica sobre un sustrato blando.

El espesor del recubrimiento afecta tanto la formación de surcos como la fricción en los recubrimientos blandos. La rugosidad en los recubrimientos blandos afecta el grado de penetración de los escombros a través de la capa hasta el sustrato y se ve afectado por el espesor del recubrimiento. La reducción de la superficie de contacto y menor fricción se puede lograr mediante la aplicación de una capa dura, que sea lo suficientemente gruesa como para soportar un sustrato blando cuando se le aplique una carga. Por otra parte recubrimientos duros no tan gruesos no son indicados para sustratos blandos, ya que se fractura cuando la superficie del sustrato se deforma (figura 24).

Figura 24: Fractura del recubrimiento sobre sustratos blandos.



Una rugosidad alta tiene una influencia negativa en la fricción y el desgaste, durante un deslizamiento de rayado pueden producir asperezas duras conduciendo a un desgaste por abrasión o por fatiga, estas también reducen el área de contacto concentrándolo en partes muy puntuales de alta tensión, produciendo asperezas que se incrustan en la película aumentando la fricción, estas partículas siempre están presentes pero en lo posible es mejor evitarlas porque estas pueden afectar la película o el material de diferentes formas trituración, incrustación y atrapamiento.

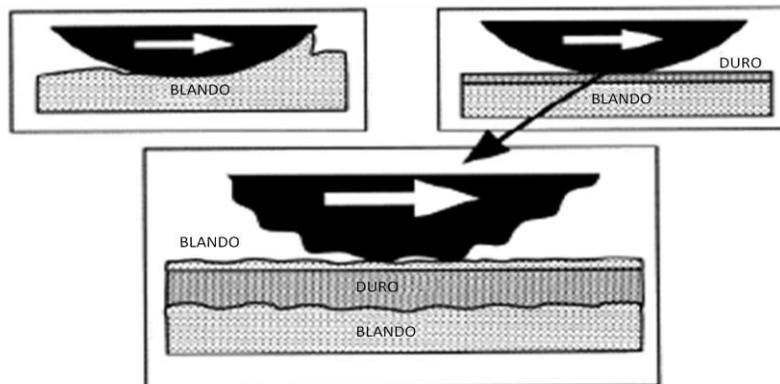
Las tensiones y la deformación como el contacto de aspereza-aspereza son descritos por micromecánicos tribológicos que tienen tamaños característicos de nanómetros a 1 micra, los mecanismos básicos para la nucleación de fisuras es el corte y la fractura, las grietas nucleadas aportan a la formación de partículas que aumentan el desgaste. La comprensión de los mecanismos

tribológicos en esta escala es fundamental y es por eso que hay que realizar más investigación para entender estos fenómenos en escala más pequeña [52].

Las reacciones triboquímicas que tienen lugar en la superficie del recubrimiento durante un contacto mecánico por deslizamiento puede cambiar la composición de la superficie cambiando las propiedades mecánicas [53]. Esto afecta a la fricción y el desgaste de la capa, ya que estos fenómenos tribológicos incluyen los mecanismos de la superficie, relacionados con por ejemplo cizallamiento, grietas, asperezas y arado. Las altas presiones locales y deltas de temperaturas que pueden alcanzar 1000 °C en una superficie sometida a un deslizamiento, pueden desencadenar reacciones triboquímicas formando focos de asperezas. Estas reacciones se divide en dos partes, en la formación de una película delgada sobre el recubrimiento y la oxidación de este.

La formación de una película delgada sobre el recubrimiento sucede por ejemplo, mediante el deslizamiento de un recubrimiento de DLC de bajo coeficiente de fricción de 0.1-0.05 μ [53, 54] rica en hidrocarburos formando una película delgada de grafito que puede ser la explicación del bajo coeficiente de fricción ya que cuando se forma la película, el recubrimiento actúa como un sustrato duro y esta inhibe la formación de surcos reduciendo la fricción (figura 25).

Figura 25: Esquema de reacciones triboquímicas.



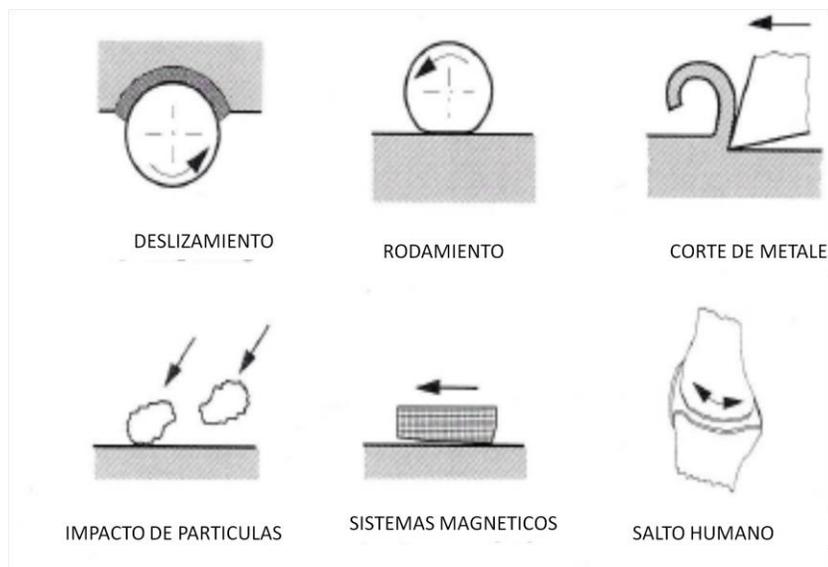
La capa de oxido se forma muy fácil en los metales en ambientes como el aire el cobre, aluminio, níquel, zinc. Los óxidos que se forman pueden tener comportamientos tribológicos diferentes, un ejemplo el oxido formado por el cobre es blando mientras que la capa de oxido formada en aluminio es dura, el tamaño de las partículas de oxido es demasiado pequeñas comparada con la rugosidad de la superficie del material y no contribuye a un efecto tribológico abrasivo. A veces las partículas de oxido se aglomeran formando una película que puede soportar la carga a la que es sometida el material [53].

Los cambios nanofísicos en los recubrimientos están bajo investigación intensiva. Como herramienta de investigación el AFM da la posibilidad de estudiar la fricción y el desgaste a una escala molecular. El objetivo es encontrar los orígenes de la fricción a escala atómica y relacionar las leyes de la microescala con la nanoescala, las investigaciones más recientes de fricción sugieren que está relacionada con las vibraciones de la red de los materiales sometidos al deslizamiento donde sus átomos se mueven en dirección contraria. La energía mecánica necesaria para deslizar las superficies sobre la otra se cree que es convertida en energía elástica, o fonones, que finalmente se convierte en calor, las nuevas investigaciones mostrarán otros resultados o confirmaran lo planteado que conlleven a nuevas teorías que explican el origen de los fenómenos tribológicos en la nanoescala [52, 55,56].

2.7.2 Simulación de desgaste.

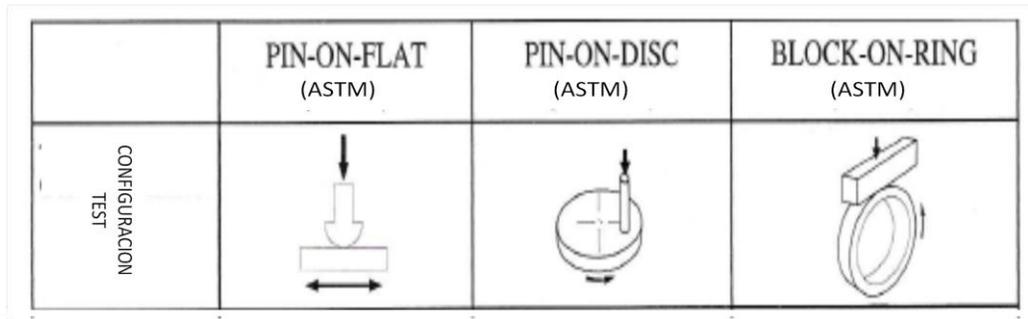
Los recubrimientos duros se utilizan en muchas aplicaciones de maquinas y dispositivos tecnológicos. La interacción entre las superficies en movimiento puede ser de varios tipos, como muestra la figura 26.

Figura 26: Interacción entre diferentes superficies en movimiento.



Dado que la variedad de situaciones de contacto de las aplicaciones reales es elevada, es evidente que los modelos de simulación del desgaste para aplicaciones reales varíen. Algunos de los modelos de simulación de desgaste están estandarizados (figura 27), como pin-on-disc, pin-on-flat, y block-on-ring. [55].

Figura 27: Modelos de simulación de desgaste estandarizados.



El equipo de pin-on-disc y pin-on-flat se utilizan para la evaluación tribológica de recubrimientos respecto al índice de desgaste, coeficiente de fricción, etc. Tanto en seco y lubricado alternativas en condiciones de deslizamiento. La diferencia de estos dos ensayos es la dirección del movimiento de las probetas en pin on flat la dirección es en un solo eje mientras en pin on disk es circular. Consiste en deslizar una bola de Al₂O₃, WC o acero sobre la muestra la cual tiene movimiento. Los parámetros de este ensayo que se pueden variar son la carga se dispone sobre la bola (deslizador), velocidad del ensayo la cual se da en unidades de cm/s y por último se puede variar el tipo de bola. El equipo funciona por medio de un sensor el cual mide la fuerza opuesta ocasionada al deslizar la bola sobre la muestra obteniendo una grafica del coeficiente de fricción contra distancia, ciclos o tiempo. Este equipo por medio del análisis de las curvas obtenidas junto con el conocimiento de la masa perdida o el volumen perdido es posible conocer los tipos de fenómenos tribológicos que ocurren entre este par tribológico a las condiciones de ambiente, carga y velocidad. El equipo de block-on-ring funciona bajo el mismo principio mostrado anteriormente pero las muestras son anillos y el pin es remplazado por una barra, se usa a menudo para la determinación de la tasa de desgaste adhesivo y las pruebas se realizan bajo condiciones de desgaste lubricado [57]. Cuando los materiales se colocan a prueba, las preguntas de la presión de contacto se presentan a menudo. Los materiales con diferentes propiedades mecánicas experimentaran una presión de contacto distinta al aplicar la misma carga. En aplicaciones reales, debido al alto contacto de las áreas, a la plasticidad del recubrimiento y el sustrato nunca se ha alcanzado. Por lo tanto el análisis matemático de las tensiones es una buena aproximación. Una forma de estimar la presión de contacto es con la teoría del contacto de Hertz [57]. En la teoría de contacto de Hertz, la distribución de la presión de contacto, $p(x, y)$, en área de contacto se expresa como:

En la teoría de contacto de Hertz, la distribución de la presión de contacto, $p(x, y)$, en área de contacto se expresa como:

$$p(x, y) = p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2 - \left(\frac{y}{b}\right)^2}$$

Donde P_0 es la presión máxima de contacto, a y b son los ejes mayor y menor en un contacto elíptico. En una situación de contacto entre una rueda elíptica y una superficie plana, los ejes mayor y menor se puede expresar como:

$$\frac{b}{a} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

Cuando R_1 y R_2 son los radios de curvatura principales de la rueda. La presión máxima de contacto para el contacto elíptico puede ser expresado como:

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi ab} = \left(\frac{6PE^{*2}}{R_2}\right)^{\frac{1}{3}} F_1 \left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

Donde F es un factor de forma y E^* es el módulo elástico efectivo, que puede expresarse como:

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}\right)^{-1}$$

Donde E_1 y E_2 son el módulo elástico de la rueda y la muestra, respectivamente. ν_1 y ν_2 son el número de Poisson para la rueda y la muestra, respectivamente. La distancia entre dos puntos cuando se comprime la rueda a la muestra plana se puede expresar como:

$$\delta = \left(\frac{9P^2}{16(R_1 R_2)^{1/2} E^{*2}}\right)^{\frac{1}{3}} F_2 \left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

La teoría de contacto Hertz se basa en varios supuestos:

- La superficie son continuas
- Las tensiones son pequeñas
- Cada sólido puede ser considerado como un semiespacio elástico
- La superficie sin fricción

2.8 Técnicas de caracterización

Los materiales poseen diferentes características físicas, químicas y tribológicas que ayudan a detectarlos en diferentes estados; para esto se cuentan con diferentes equipos que pueden ser utilizados para la caracterización de materiales, ya sea por análisis químico, morfológico o análisis estructural estequiométrico. Equipos como el Difractómetro de Rayos X (XRD), Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (E-SEM), Espectrómetro de Fotoelectrones Rayos X (XPS), Microscopio de Barrido por Sonda (SPM), Espectrómetro Raman, Nanotest, Pin on Disk.

2.8.1 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD) aplicada al estudio de materiales cristalinos, permiten obtener, en forma no destructiva, importante información de los mismos, en el campo específico de los recubrimientos de películas delgadas esta técnica es imprescindible para determinar, fases presentes, cambio de fases a medida de un cambio de temperatura, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales, tensiones, microdeformaciones. La difracción tiene como origen un fenómeno de difusión por un número grande de átomos. Estos átomos están de una forma periódica formando una red cristalina. Esto hace que los rayos x difundidos por cada uno de ellos tenga una diferencia de fases definida entre sí, que puede ser constructiva o destructiva según las direcciones, las diferencias constructivas corresponde a los haces difractados y están definidas en la ley de Bragg [58,59].

Para la extracción de los parámetros microestructurales de los patrones de difracción se utilizó el método de Rietveld con el algoritmo de Pawley y una función de ajuste Pseudo-Voigt con el software TOPAS 3 de Bruker – AXS. El método de Rietveld, consiste en una técnica de refinamiento con el fin de obtener características estructurales del espécimen medido, a partir de un método de ajuste de mínimos cuadrados entre un modelo teórico y el patrón de difracción experimental. Debido que para realizar el refinamiento es necesario tener en cuenta el montaje instrumental del difractómetro, se tuvo en cuenta como datos iniciales para el uso del método de Rietveld los siguientes: Rayos X de Cu K α 1 con una longitud de onda de $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$, radio de goniómetro de 217.5 mm, soler primario de 2.3° y un monocromador en el plano secundario de grafito con un factor de polarización de Lorentz de 26.37.

En el método Rietveld, el algoritmo de Pawley, permite la determinación estructural del espécimen a partir del patrón de difracción teniendo en cuenta un refinamiento simultáneo del patrón completo. Además del refinamiento del perfil del pico y de los parámetros de red, la importancia de este método radica en la selección de las intensidades de cada uno de los picos cuando se realiza una deconvolución de los mismos, teniendo estas intensidades como parámetros de ajuste de mínimos

cuadrados. Para esto es necesario conocer los valores aproximados de las constantes de red y las orientaciones preferenciales [60, 61, 62].

Para el perfil de los picos de difracción, se debe proponer una función que represente la forma experimental del pico, por lo cual en este caso se utilizó una función Pseudo Voigt, la cual consiste en una combinación de perfil Lorentziano y Gaussiano, ya que en difracción el perfil no tiene una función analítica establecida para su descripción.

2.8.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) conocida también como ESCA(Espectroscopia de Electrones para Análisis Químico) se basa en el análisis de la energía de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada con rayos X.

Sobre una muestra en estudio se hace incidir un haz de fotones monoenergéticos de rayos X, de energía $h\nu$ fija. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo energía en el proceso de fotoemisión; parte de esta energía es empleada en arrancar electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de enlace que los une al núcleo, E_B , y el resto es cedida a los mismos como energía cinética, E_C . El balance de energía está dada por la ecuación:

$$h\nu = E_C + E_B$$

para el caso de átomos libres. Dado que $h\nu$ es conocida y E_C se mide, se puede determinar E_B . Cada elemento químico posee una estructura electrónica propia por lo que la determinación de la energía de enlace de uno o más orbitales de cada elemento permite la inmediata identificación del mismo (análisis composicional cualitativo).

En el caso de sólidos, las muestras están conectadas eléctricamente al espectrómetro por lo que se genera un potencial de contacto relacionado con la diferencia entre las funciones de trabajo de la muestra y del espectrómetro, que acelera o retarda los electrones. El balance de energía resulta:

$$h\nu = E_C + E_{FB} + \Phi_{esp}$$

Donde E_C es la energía cinética medida por el espectrómetro, energía de enlace medida respecto al nivel de Fermi y Φ_{esp} es la función trabajo del material con que está construido el espectrómetro. Al tomar como referencia el nivel de Fermi no es necesario conocer la función trabajo de la muestra para determinar E_{FB} .

Los electrones emitidos por una muestra son analizados en función de su energía y cuentas, dando lugar a Espectros de Energía, en el que se observa una distribución de picos netos montados sobre un fondo continuo. Las energías cinéticas son mayores para los niveles menos ligados y la ubicación de los picos en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que les dio origen.

La principal característica de la técnica XPS es su posibilidad de brindar información del estado de combinación química de los elementos que constituyen las superficies. Las energías de enlace de los electrones son sensibles al entorno químico que rodean al átomo del cual provienen y sus valores difieren si se trata de un elemento puro o si se halla combinado con otros [63].

2.8.3 Microscopio electrónico de barrido ambiental (E-SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (E-SEM) puede obtener imagen a una resolución de 120000X y analizar especímenes en bloque. La emisión de electrones del cátodo se da por efecto Schottky o emisión de campo y emisión termoiónica. Los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que puede ser tan bajo como 0.1 KeV o tan alto como 50 KeV. Un haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres dotados de una velocidad elevada. La carga eléctrica de los electrones permite, primero, la aceleración de los mismos mediante campos electrostáticos, lo cual permite una gran estabilidad y control de los parámetros esenciales. La velocidad de los electrones aumenta linealmente con la tensión de aceleración hasta un límite relativista, segundo, en determinadas aplicaciones es necesario conseguir un haz de sección muy fina, por lo que la divergencia inherente del haz debe ser corregida [64,65].

La naturaleza eléctrica de los electrones facilita la modificación de la energía externa del haz, en principio divergente y rectilínea, mediante campos electromagnéticos, de esta forma es posible concentrar el haz mediante un elemento, denominado lente electromagnética.

Los electrones al chocar (inelástica o elásticamente) contra el material transfieren parte de su energía cinética a los átomos del mismo produciendo la dispersión de electrones secundarios de la muestra, los cuales generan una imagen morfológica de la superficie, además el equipo cuenta con otros dos tipos de detectores: detector de Electrones Retrodispersados, el cual genera una imagen de la diferencia de fases en tonalidad de grises de la muestra y un detector de Rayos X Característicos que sirve para obtener un análisis elemental y mapeos químicos de la zona analizada.

2.8.4 Microscopio de barrido por sonda (SPM)

El Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) es un instrumento que sirve para caracterizar los materiales localmente desde el punto de vista superficial midiendo propiedades tales como

conductividad superficial, distribución de carga estática, fricción localizada, campos magnéticos, módulo elástico y cambios de fase, características morfológicas como rugosidad y tamaño de grano. El principio físico es la interacción de los átomos de un elemento fino (radio de curvatura de 5 nm a 50 nm) con los átomos de la superficie que rastrea. Dicha interacción es de tipo de fuerza de Van der Waals, corriente túnel, fuerzas electroestáticas, fuerzas magnéticas entre otros, se obtendrán parámetros en forma de señales eléctricas las cuales a través de circuitos electrónicos especializados y programas de computador serán interpretados para generar imágenes correspondientes a diferentes características de la muestra con una magnificación que va desde los 2.000X hasta los 10.000.000X. Dependiendo de dichas interacciones, el SPM cuenta con varios modos de microscopia las cuales son microscopia de Barrido Tunel (STM), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de fuerza magnética(MFM), microscopia de modulación de fuerza (FMM), microscopia de detección de fase (PDM) y microscopia de fuerza lateral (LFM). En microscopia de fuerza atómica, se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras cuyo radio de curvatura es de 100\AA . La punta está acoplada a la parte final de un cantilever cuya longitud oscila entre 100 mm 200 micras. Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que se defleccione el cantilever, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador genera una imagen topográfica de la superficie. En el régimen de fuerza repulsiva la distancia entre la punta y la muestra está entre 10\AA y 100\AA , y en el régimen de fuerza atractiva, la distancia entre la punta y la muestra está entre 100\AA y 1000\AA . En el régimen de fuerza repulsiva se está trabajando con microscopia de fuerza atómica en modo contacto (AFM-C) y en la atractiva se está utilizando el modo no contacto (AFM-NC) [66].

2.8.5 Nanoindentador

La caracterización mecánica es uno de los ensayos más importantes para clasificar un material. En el caso de los recubrimientos duros la medición de dureza y modulo de elasticidad se hace por medio de la técnica de Nanoindentación, en donde por medio de un indentador de punta de diamante que posee diferentes geometrías deforma plásticamente el material haciendo una medida dinámica de la profundidad de penetración para diferentes cargas a rangos muy bajos $\sim 1\text{mN}$ (curvas de carga y descarga). El sistema utilizado cuenta con un indentador tipo Berkovich, la cual se pone en contacto con la muestra y una superficie de carga se aplica por medio de una bobina y un imán es situado en la parte superior del péndulo. El consiguiente desplazamiento de la sonda en la superficie se controla con un transductor sensible capacitivo y se muestra en tiempo real, en función de la carga [67].

2.8.6 Prueba de rayado

La prueba de rayado consiste en aplicar una carga progresiva al recubrimiento con un indentador Rockwell C para tener una medida de la adhesión donde se reportara en una grafica mediante una curva de coeficiente de fricción vs carga aplicada. Las propiedades de adhesión de los recubrimientos de W y WCN sobre AISI M2 fueron analizados por los siguientes dos términos se puede determinar a través de la distancia de rayado dinámico, la más baja carga critica L_{c1} , la cual se define como la carga a la cual se presentan las primeras grietas o microfisuras (falla cohesiva) y la más alta carga critica L_{c2} , se define como la carga a la cual ocurre la de laminación del recubrimiento en el filo de la huella de rayado (falla adhesiva).

2.8.7 Pin On Disk

Para la prueba pin-on-disk, se utiliza generalmente con el “pin” Una bola, sostenida rígidamente. La máquina de prueba causa que ya sea el “disk” o el “pin” se mueva con respecto al centro de disco. En cualquier caso, el camino de deslizamiento es un círculo en la superficie del disk. El Plano del disco puede ser orientado tanto vertical como horizontalmente. Los resultados del desgaste pueden diferir para diferentes orientaciones. El “pin” se presiona contra el disco con una carga específica por medio de un brazo o nivelador y pesos atados, los resultados del desgaste difieren para diferentes métodos de carga y son presentados como pérdida de volumen en milímetros cúbicos para el pin o el disk por separado. Cuando dos materiales diferentes son probados, se recomienda que cada material sea probado ubicado en las posiciones de pin y de disk. La cantidad de desgaste es determinada midiendo las dimensiones lineales apropiadas de las dos especies, antes y después de la prueba, o pesando ambos especímenes antes y después de la prueba. Si se utilizan las medidas lineales de desgaste, el cambio de longitud o forma en el pin, y la profundidad o cambio de forma de la huella de desgaste en el disk (en mm) se determinan por un método de medición conveniente, tal como calibrado electrónico de distancia o perfilometría. Las medidas lineales de desgaste son convertidas a unidades volumétricas de desgaste (en mm^3) usando las relaciones geométricas apropiadas. Las medidas lineales de desgaste son utilizadas frecuentemente en la práctica cuando la pérdida de masa es generalmente muy pequeña para poder ser medida con precisión. Si se mide la pérdida de masa, su valor será convertido a unidades de pérdida de volumen (en mm^3) usando un valor apropiado para la densidad del espécimen [68].

2.8.8 Espectroscopia de Emisión Óptica (OES).

La espectrometría de emisión es una técnica espectroscópica que analiza las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía. Cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda

discretas en función de su estructura electrónica. Mediante la observación de estas longitudes de onda puede determinarse la composición elemental de la muestra. La espectrometría de emisión se desarrolló a finales del siglo 19, y los esfuerzos teóricos para explicar los espectros de emisión atómica condujeron a la mecánica cuántica.

Hay muchas maneras en que los átomos pueden ser llevados a un estado excitado. El método más simple es calentar la muestra a una temperatura alta, produciéndose las excitaciones debido a las colisiones entre átomos de la muestra. Este método se utiliza en la espectrometría de emisión de llama, y fue también el método utilizado por Anders Jonas Ångström cuando descubrió el fenómeno de las líneas de emisión discretas en 1850.

A pesar de que las líneas de emisión están causadas por una transición entre estados energéticos cuantizados, y pueden ser muy agudas a primera vista, tienen una anchura finita; es decir, se componen de más de una longitud de onda de luz. Esta ampliación de la línea espectral tiene muchas causas diferentes.

La espectrometría de emisión suele llamarse a menudo espectrometría de emisión óptica, debido a la naturaleza de la luz que se emite [69].

Los parámetros fundamentales a analizar de una descarga son sus temperaturas de excitación, electrónica y la densidad electrónica.

La temperatura de excitación, es decir, la temperatura a la que ocurren las transiciones entre los niveles de energía de los átomos se determina utilizando la aproximación del equilibrio termodinámico local (LTE), que se puede aplicar para el caso de los arcos. El LTE se define como el hecho de que los átomos y los iones se encuentren en equilibrio con los electrones libres en el plasma.

Con el fin de obtener la temperatura de excitación T_{exc} se emplean las ecuaciones [70]:

$$y = \ln\left(\frac{I_{21}\lambda_{21}}{g_2 A_{21}}\right) \wedge x = E_2, \quad m = -\frac{1}{kT_{exc}} \quad \text{con} \quad T_{exc} = \frac{1}{km}$$

Donde La intensidad de una línea espectral está dada por la expresión $I_{21} = N_2 A_{21} h \nu_{21}$ [71], siendo N_2 densidad de partículas que se encuentran en el estado 2, A_{21} el coeficiente de Einstein, h la constante de Planck, ν_{21} la frecuencia de la línea $\nu_{21} = hc/\lambda_{12}$ debida a la transición entre los niveles 2 y 1, c la velocidad de la luz y λ_{12} la longitud de onda de la transición, y es E_2 la energía del nivel 2.

Si se realiza la gráfica de la función $y=mx$ empleando las expresiones anteriores. Se obtiene una recta y de la pendiente de esta se determina T_{exc} .

Teniendo T_{exc} , se puede aplicar el modelo descrito por Sola y sus colaboradores [72] para determinar la temperatura electrónica. Este modelo se basa en la relación línea – continuo, que se deriva a partir de la ecuación de Saha, la expresión para la intensidad de las líneas espectrales y la ecuación para la emisión continua.

$$f_1(T_e) = \frac{I_{21}}{\varepsilon_c} \xi \left(1 - G_{ff} \exp\left(\frac{hc}{\lambda_{21}kT_e}\right) \right)$$

La densidad electrónica se refiere al valor promedio de electrones por unidad de volumen presentes en el plasma. Para determinar la densidad electrónica n_e , se aplicó el método de la relación entre intensidades de dos líneas de diferente grado de ionización [70]. Este método se rige por la ecuación.

$$n_e = \frac{g_q A_{qp} \lambda_{rs} I_{rs}}{g_r A_{rs} \lambda_{qp} I_{qp}} \frac{2\pi(m_e k)^{3/2} T_e^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{E_r - E_i - E_q}{kT_e}\right)$$

Donde g_q y g_r son los pesos estadísticos, A_{qp} y A_{rs} son los coeficientes de Einstein, λ_{qp} y λ_{rs} son longitudes de onda m_e es la masa del electrón, k es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, E_r y E_s son los niveles superiores de las dos líneas y E_i es el mínimo potencial de ionización. Esta es la expresión final empleada para determinar la densidad electrónica n_e .

2.8.9 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Furrier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja - IR, es un tipo de espectroscopia vibracional, es decir, una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares. A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en constante vibración. La luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que al irradiar una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han

absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esas vibraciones son básicamente de dos tipos: las de estiramiento, que se hacen a expensas de la longitud del enlace (esto es, la distancia que separa los átomos unidos) y las de torsión, que tienen lugar por rotación a lo largo del eje de los enlaces. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y la computadora se encarga de analizarla y determinar las frecuencias que fueron absorbidas [73].

2.8.10 Espectroscopia Raman

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de tres maneras:

- Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente
- Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (vint).

La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente una millonésima parte). La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La mayoría de las veces ambas energías se encuentran en la región del visible aunque hay casos en los que se observa en la región del UV y la región cercana al IR.

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias hay un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Como ya se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

La espectroscopía de Raman como la conocemos actualmente, fue posible gracias al desarrollo tecnológico del láser. Dado que la dispersión de Raman es mucho menos intensa que la de Rayleigh, se requiere que la fuente de la radiación sea muy potente, por otra parte, en un espectro de Raman analizamos la diferencia entre la energía (número de onda) de la radiación incidente y la emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática; los sistemas láser tienen estas propiedades.

Un sistema de espectroscopia de Raman consiste típicamente de las siguientes partes:

- Fuente de radiación (láser)
- Dispositivo colector, detector
- Espectrógrafo

Al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la de la radiación incidida obtenemos un espectro de Raman. La información que podemos obtener de este espectro es referente a la estructura de la molécula estudiada (modos vibracionales), en otras palabras, la diferencia de frecuencia (energía) es característica para cada modo vibracional y esto nos habla de los enlaces de la molécula [74].

2.8.11 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío. El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado por el pasaje de un potencial entre 40 y 300 kV. Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio. El sistema de lentes

está formado por lentes condensadores objetivos, intermedios y proyectores. Las lentes condensadoras, en los microscopios, más modernos son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra. La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente. Esta pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible [75].

2.8.12 Simulación DFT

Los métodos computacionales son una herramienta útil para observar el comportamiento de los materiales ante diferentes variables de estado, teniendo en cuenta que realizar cálculos sobre la estructura electrónica de los elementos químicos y de los compuestos formados por ellos, puede ser un problema complejo, especialmente al utilizar métodos tradicionales como teoría de perturbaciones y principio variacional, [76] debido a las energías de interacción entre electrones. Para solucionar este problema, se han desarrollado teorías que presentan excelentes aproximaciones a los resultados esperados, los cuales permiten un excelente balance entre exactitud y costo computacional y presentan interfaces gráficas donde se pueden determinar los resultados de una manera práctica. La Teoría de Densidad Funcional (DFT) es un método perteneciente a la Mecánica Cuántica, el cual se utiliza en Física para investigar la estructura electrónica en sistemas compuestos por muchos átomos, cuyo principal objetivo es reemplazar las funciones de onda de un sistema escogido con N electrones por la densidad electrónica, como su cantidad básica; reduciendo en tamaño y complejidad el problema, ya que mientras que la función de onda depende de $3N$ dimensiones (sin tomar en cuenta la evolución en el tiempo), la densidad electrónica es función de 3 variables, además de ser una cantidad más simple desde el punto de vista conceptual y práctico.[77, 78].

Referencias

- [1] R.M Burns, WW Bradley “Protective Coatings for Metals ”, Reihold Publishing Corp; N.York (1967).
- [2] L. R. Boxman. Electrical Discharges And Plasmas – A Brief Tutorial. Handbook Of Vacuum Arc Science And Technology. Edited By R.L. Boxman, D.M.Sanders and P.J. Martin. Noyes Publications.
- [3] Programa de Difusión Tecnológica <http://www.ain.es/boletín/difusin3.htm>.
- [4] Procesamiento de Materiales por Plasma, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, 6 edición (2003).
- [5] J. Roth, “Chemical Sputtering” sputtering by particle bombardment II, Ch 3, Springer-Verlag (1983).
- [6] 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, online 23 August (2008).
- [7] P.D. Willmott and J.R. Huber, Rev. Modern Physics, Pulsed laser vaporization and deposition, (2000) 72, 315.
- [8] Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Donald M Mattox –, William Andrew Inc, Cap 7, (1998) Pag 406.
- [9] Y. Lau, General Electric Company Report, CDR 74 (1974) 154.
- [10] U. Oh, J. Je, L. Oil, Pollution Reports, J.J.Mater. Res., 13-5 (1998), 1225-1229.
- [11] A. Devia, V. Benavides, E. Restrepo, D.F. Arias, R. Ospina. Influence substrate temperature on structural properties of TiN/TiC bilayers produced by pulsed arc techniques, Vacuum. 81 (2006) 378-384.
- [12] A. ortiz, L. shaw. Acta Material. X-Ray Diffraction Analysis of a Severely Plastically Deformed Aluminum, Alloy 52 (2004) 2185-2197.
- [13] A. Cavaleiro, J Th. M. D. Hosson Nanostructured Coatings Springer 413-415.
- [14] A. Voevodin et al. (eds.), Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. 2004 39-40.
- [15] E. Restrepo, V. Benavides, A. Devia, S. Olarte, M. Arroyave, And Y.C. Arango. Study of Multilayer Coatings of Ti/TiN/TiC Produced by Pulsed Arc Discharge. Brazilian Journal of Physics, vol. 34, No. 4B, December, 2004.

- [16] F. Lévy, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, C.Wiemer. Electronic States and Mechanical Properties in Transition Metal Nitrides. *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 284-290.
- [17] J. Smolik, K. Zdunek. Investigation of the influence of chemical composition of Ti(C_xN_{1-x}) layer on the stresses values in the multilayer coating TiC/ Ti(C_xN_{1-x})/TiN. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 398-403.
- [18] L. Hultman, J. E. Sundgren. Structure/ Property Relationships for Hard Coatings. *Handbook of Hard Coatings*. Edited by Rointan F. Bunshah. Noyes Publications.
- [19] J. B. Wachtman, and R. A. Haber, *Chemical Engineering Progress*, (1986). pp. 39-46.
- [20] B. J. Wachtman and A. R. Haber; *Ceramic Films and Coatings*, The Center for Ceramics Research, Rutgers, the State University of New Jersey Piscataway, New Jersey, Noyes Publications (1993).
- [21] A. Mitsuo, S. Uchida, N. Nihira, M. Ikawi.; Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, 103-104 (1998) 98-103.
- [22] icc.ucv.cl/materiales/trabajos_investigacion/ceramicos/resumen.htm
- [23] H. Holleck; Basic Principles of Specific Applications of Ceramic Materials as Protective Layers, *Surface and Coatings Technology*, 43/44 (1990) 245-258.
- [24] J. M. Abella. Tema 16: Mecanismos; Aplicaciones Mecánicas de los Recubrimientos.
- [25] www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/winarsk2.pdf.
- [26] C. Rincon. Proyecto Precompetitivo VIII.7; Producción y Caracterización de Recubrimientos Duros. Coordinador Pedro Prieto Pulido. (2003).
- [27] A. Rodrigo. Caracterización de Dureza, Adherencia y Espesor de recubrimientos duros. Sexto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. (2003).
- [28] P. Juliet, A. Rouzaud, Mechanical properties of hard W-C physically vapor deposited coatings in monolayer and multiplayer configuration, *Thin solid Films*, 290-291 (1996) 232-237.
- [29] W.D. Schubert, E. Lassner, *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* Vienna University of Technology Vienna, Austria Kluwer Academic / Plenum Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- [30] N. Radic, A. Tonejc, J. Ivkov, P. Dubcek, S. Bernstorff, Z. Medunic, Sputter-deposited amorphous-like tungsten, *Surface and Coatings Technology* 180 –181 (2004) 66–70.
- [31] R. Ospina, E. Restrepo, A. Devia, Study of W/WC Coatings Varying the Substrate Temperature, *Plasma and Fusion Science*, 875, (2006), 240-243.

- [32] Y.G. Shen *, Y.W. Mai, Effect of oxygen on residual stress and structural Properties of tungsten nitride films grown by reactive magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering B76* (2000) 107–115.
- [33] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, (1990)
- [34] P. Dubcek, N. Radic, Characterization of grains in tungsten–carbon films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 200* (2003) 329–332
- [35] A. T. John, M. D. Meyer. Review of solid mechanics in tribology, *International Journal of Solids and Structures*, 37 (2000) 391-400.
- [36] E.O. Hall, The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results, *Proceedings of the Physical Society Section B64*(1951) pp. 747-753.
- [37] N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, *Journal Iron Steel Instute*. 174(1953) pp. 25-30.
- [38] K.S. Weil, J.Y. Kim, P.N. Kumta, Synthesis of nanoscale titanium nitride–tungsten nitride alloy, *Materials Letters* 39(1999) 292–297
- [39] T. Yamamoto, M. Kawate, H. Hasegawa*, T. Suzuki Effects of nitrogen concentration on microstructures of WNX films synthesized by cathodic arc method, *Surface & Coatings Technology*193 (2005) 372– 374
- [40] B. Suha, Y. Leea, J. Hwangb, C. Parka Properties of reactively sputtered WN_x as Cu diffusion barrier, *Thin Solid Films* 348 (1999) 299±303.
- [41] Y.G. Shen , Y.W. Mai Microstructure and structure characteristics of cubic WN_x compounds *Materials Science and Engineering A288* (2000) 47–53.
- [42] K.E. Elersa,, V. Saanilab, W.-M. Lib, P.J. Soininenb, J.T. Kostamob, S. Haukkab, J. Juhanojac Atomic layer deposition of W_xN_yTiN and WN_xC_yTiN nanolaminates *Thin Solid Films* 434 (2003) 94–99.
- [43] H. Volders , Z. Tokei , H. Bender , B. Brijsa, R. Caluwaerts , L. Carbonell , Materials characterization of WN_xC_y, WN_x and WC_x films for advanced barriers, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 2460–2465.
- [44] D. Gogova, K. Gesheva , A. Veneva, CVD–WC and WC N diffusion barrier coatings on WCrCo Metalloceramics, *Materials Letters* 35(1998).351–356.
- [45] A.M. Hoyas , C.M. Whelan , J. Schuhmacher , K. Maex , J.P. Celis Atomic layer deposited WN_xC_y films growth on SiC surfaces, *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 2068–2071.

- [46] Y.D. Su, C.Q. Hu, C. Wang, M. Wen, D.S. Liu, W.T. Zheng Stress induced preferred orientation and phase transition for ternary WC_xN_y, Thin Films Applied Surface Science 255 (2009) 8164–8170.
- [47] Y.D. Su, C.Q. Hu, C. Wang, M. Wen, W.T. Zheng Effects of bias voltage and annealing on the structure and mechanical properties of WC_{0.75}N_{0.25} thin films, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 357–364.
- [48] O. Linares, Generalidades de la Tribología Fundamentos de la Lubricación, Fricción y el Desgaste. Widman International S.R.L., Santa Cruz, Bolivia(2005).
- [49] Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM G99 – 05, Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [50] B. Bushan Modern tribology handbook. London: (2001) CRC Press.
- [51] B. Podgornik, J. Vizintin. Tribology of thin films and their use in the field of machine elements. Vacuum 68, (2003) 39-47.
- [52] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews. Tribology of thin coatings, Ceramics International 26, (2000) 787-795.
- [53] K. Holmberg, A. Matthews Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering Tribology series, 28. New York: ELSEVIER. (1994)
- [54] K.H. Habig. Fundamentals of the tribological behaviour of diamond, diamondlike carbon and cubic boron nitride coatings, Surface and Coatings Technology, 76-77, (1995) 540-547
- [55] J. A. Harrison, C. T. White, R. J. Colton, D. W. Brenner. Investigation of the atomic-scale friction and energy dissipation in diamond using molecular dynamics, Thin Solid Films, 260, (1995) 205-211.
- [56] S. Ciraci, A. Buldum. Atomic-scale study of friction and energy dissipation, Wear, 254, (2003) 911-916.
- [57] K. L. Johnson Contact mechanics. Cambridge: Cambridge University Press. (2001)
- [58] B. D. Cullity; Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc; London, (1978).
- [59] H. P. Klug, LE Alexander; X-Ray Diffraction Procedures; Jhon Wiley & Sons, New York, 1974.
- [60] H. Stephen, B. Kathleen, R. Guinebretière. X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials (1ra Ed.) Wiley (2009).

- [61] V. Pecharsky, P. Zavalij,. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (2nd ed.). Springer (2008).
- [62] Bruker Advance. *Diffraction Plus TOPAS 3*.
- [63] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and TiN film nitruros*, (1986) Pág. 13-220
- [64] J. L. Andujar, E.Pascual, G.Viera, E.Bertran, *Optical Emission Spectroscopy Of Rf Glow Discharges Of Methane – Silane Mixtures*, *Thin Solid Films* 317 (1998) 120–123.
- [65] C. Oviedo, *Técnicas de Análisis de Superficies*, Instituto de Tecnología Buenos Aires, 1998.
- [66] D. A. Bonell, B. D. Huey. *Basic Principles of Scanning Probe Microscopy. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Second Edition*. Edited by Dawn Bonnell. Wiley-VCH. 2001.
- [67] A. Rodrigo, H. Ichimura, *Analytical correlation of hardness and scratch adhesion for hard films*, *Surface and Coatings Technology* 148, (2001). Pag. 8–17
- [68] ASTM. G 99-90. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus*. ASTM. 1990.
- [69] J.M. Mermet *Inductively coupled plasma: emission spectrometry*. In: *Spectroscopic diagnostics: basic concepts. Part II, Chapted X*. New York: Wiley-Interscience; 1987.
- [70] M. Larijani, F. L. normand, O. Crégut, *An optical emission spectroscopy study of the plasma generated in the DC HF CVD nucleation of diamond*, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4051-4059.
- [71] E. Restrepo-Parra, J. C. Riaño-Rojas, *Aplicación del procesamiento digital de señales al estudio de espectros ópticos de emisión Dyna*. 76 (2009) 205-215.
- [72] A. Sola, M. D. Calzada, A. Gamero, *On the use of the Lin-to-Continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge*. *Journal of Physics D: Applied Physics* 28 (1995) 1099- 1110.
- [73] E. Olsen, *Espectrometría infrarroja, Métodos ópticos de análisis*. Reverte, Bogota (1986).
- [74] J. Dubessy, T. Lhomme, M.C. Boiron and F. Rull, *Determination of Chlorinity in Aqueous Fluids Using Raman Spectroscopy of the Stretching Band of Water at Room Temperature: Application to Fluid Inclusions*, *Applied Spectroscopy*, 56, 99, (2002).
- [75] D. B. Willians and C. B. Carter. *Transmission electron microscopy*. Plenum press New York. (1996).
- [76] D.J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. 4 ed. Prentice Hall (1994).
- [77] R. Dreizler, E. Gross. *Density Functional Theory*. Plenum Press, New York, (1995).
- [78] K. Burke. *The ABC of DFT*. Department of Chemistry, Rutgers University. April 7, (2003).

CAPITULO III

MATERIALES Y DISEÑO

EXPERIMENTAL

“En este capítulo se muestra una caracterización general de los materiales utilizados así como el desarrollo experimental realizado en esta investigación”

3.1 Sustratos

En este trabajo se utilizaron sustratos de aceros AISI 304 inoxidable y AISI M2. El acero AISI 304 comercial de alto uso en la industria alimenticias, decorativa este acero tiene la ventaja de no tener respuesta magnética permitiendo realizar los análisis XPS a los recubrimientos depositados en él. El AISI M2 es muy utilizado en herramientas de corte como cuchillas, brocas, buriles, machuelos y como en este caso, se utilizaron para recubrir pastillas de buril o insertos.

Los sustratos de AISI 304 fueron preparados a partir de una barra redonda de 1/2" la cual fue cortada en un torno en probetas de 3mm de espesor. Los sustratos de AISI M2 se obtuvieron a partir de un buril cuadrado 1/2" utilizado en la industria metalmeccánica, el cual fue cortado por medio de una cortadora de arco por hilo de molibdeno en probetas de 4 mm de espesor obteniendo las pastillas o insertos de buril. Estos sustratos fueron pulidos con lijas desde número 80 hasta 1500, después pasadas por paño con una solución de alúmina hasta llevarlas a aspecto espejo. El proceso de limpieza se hizo por medio de una cuba ultrasónica en medio de acetona durante 15 minutos.

Los sustratos de AISI 304 fueron analizados por espectroscopia de energía dispersiva y difracción de rayos X, y los sustratos AISI M2 por las técnicas de espectroscopia de energía dispersiva, difracción de rayos X, nanoindentación, pin on disk, y perfilometría estas tres últimas con el fin de comparar el comportamiento tribológico del AISI M2 recubiertas y sin recubrir debido a que este tipo de muestras pueden tener una futura aplicación industrial.

3.1.1. Acero AISI 304

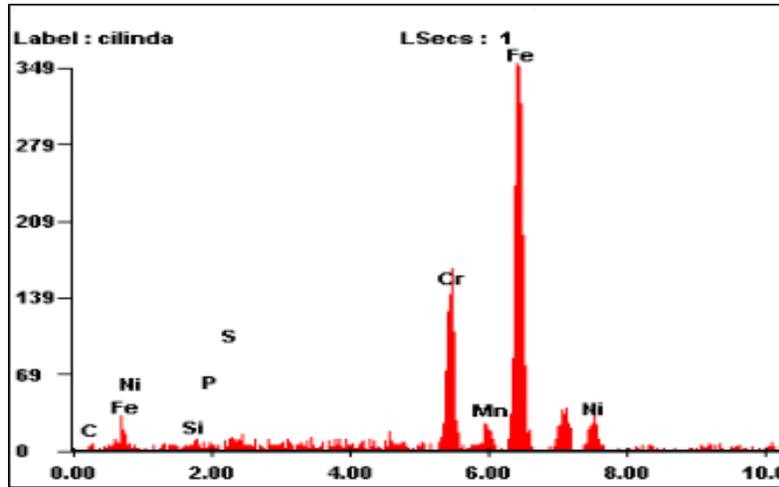
El acero inoxidable AISI 304 es un tipo de acero austenítico con la siguiente composición química tabla 1 [1].

Tabla 1: Composición química elemental del Acero AISI 304.

Elemento	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Fe
%	17-19.5	8-10.5	<0.07	<2	<1	0.045	<0.015	70-75

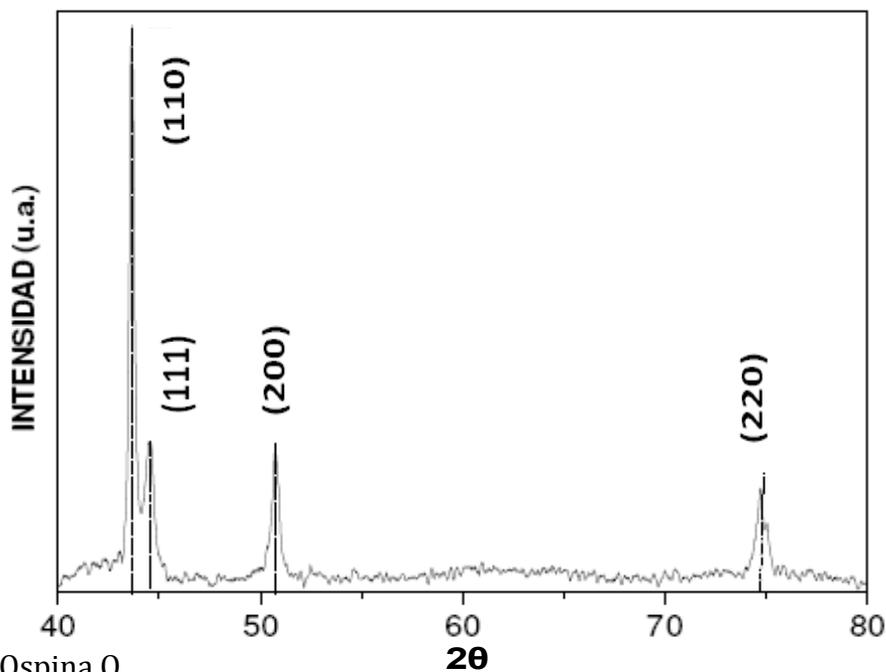
La figura 1 muestra un espectro de EDS donde se identifica los elementos presentes en el acero.

Figura 1: EDS, composición elemental del Acero AISI 304.



En la figura 2 se muestra el patrón de difracción de una probeta de acero inoxidable 304. Se identifica la fase austenítica de la ferrita con estructura cristalina bcc. Se identificaron los planos (111), (200) y (220) en las posiciones 2 theta 43.70°, 50.76° y 74.77° respectivamente, que concuerdan bien con la base de datos. ficha 000220959

Figura 2: Patrón de difracción de una probeta de acero inoxidable 304.



Además se identificó un pico en la posición 2 theta de 44.586° que podría corresponder a la fase de ferrita. Un ligero corrimiento hacia grandes valores en 2 theta con respecto al patrón teórico de hierro sugiere que este pico es una reflexión producida por la radiación del tubo de cobre K α 2 ($\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$). En el patrón teórico la posición 2 θ es 44.354° que corresponde al plano (110) de la celda BCC. En los siguientes análisis se reconocerá este pico como reflexión del sustrato (S).

3.1.2. Acero rápido AISI M2.

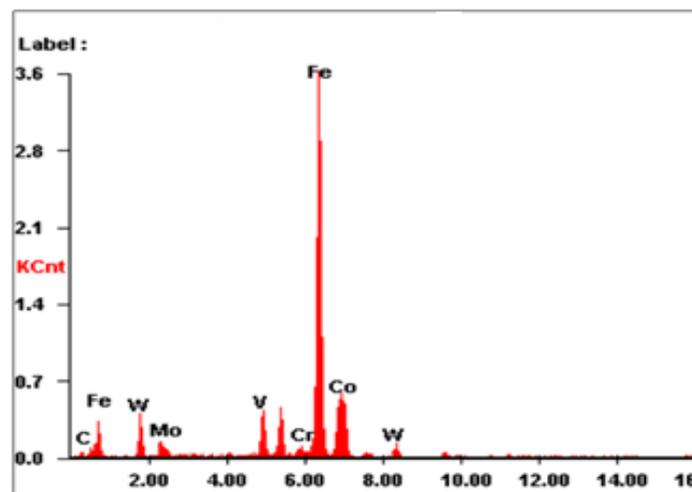
Los aceros AISI M2 son aleaciones férricas del sistema de multicomponentes Fe-C-M el dónde M representa un grupo elementos aleantes comprendiendo Cr, W o Mo, V, y Co principalmente. La tabla 2 muestra la composición elemental del AISI M2 [2].

Tabla 2: Composición química elemental del Acero AISI M2.

Elemento	C	Cr	Mo	W	V	Co	Fe
%	0.9-1	4-6	5-8	6-8	2	5.0	78

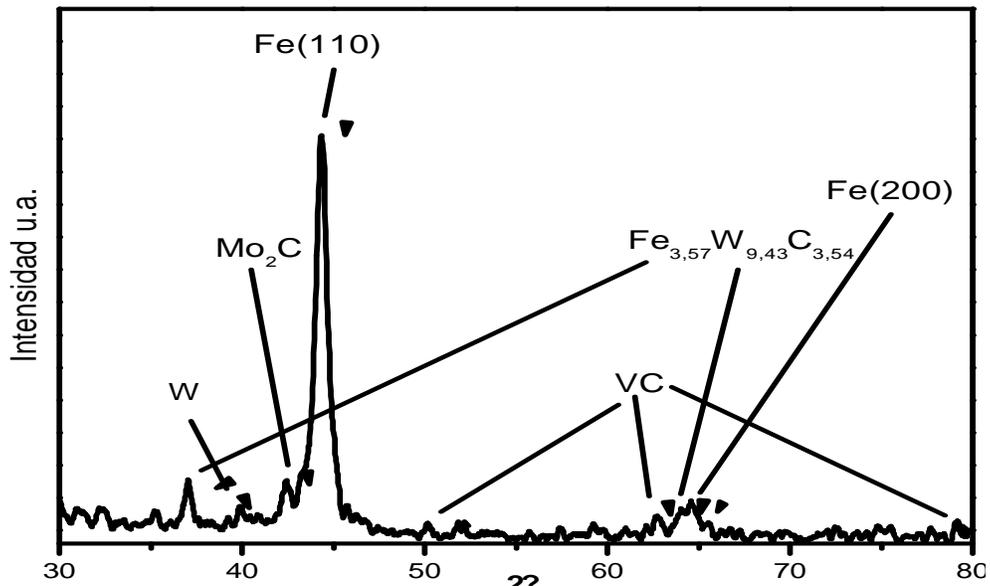
La figura 3 muestra un patrón de EDS donde se identifica los elementos presentes en el AISI M2.

Figura 3: EDS, composición elemental del AISI M2.



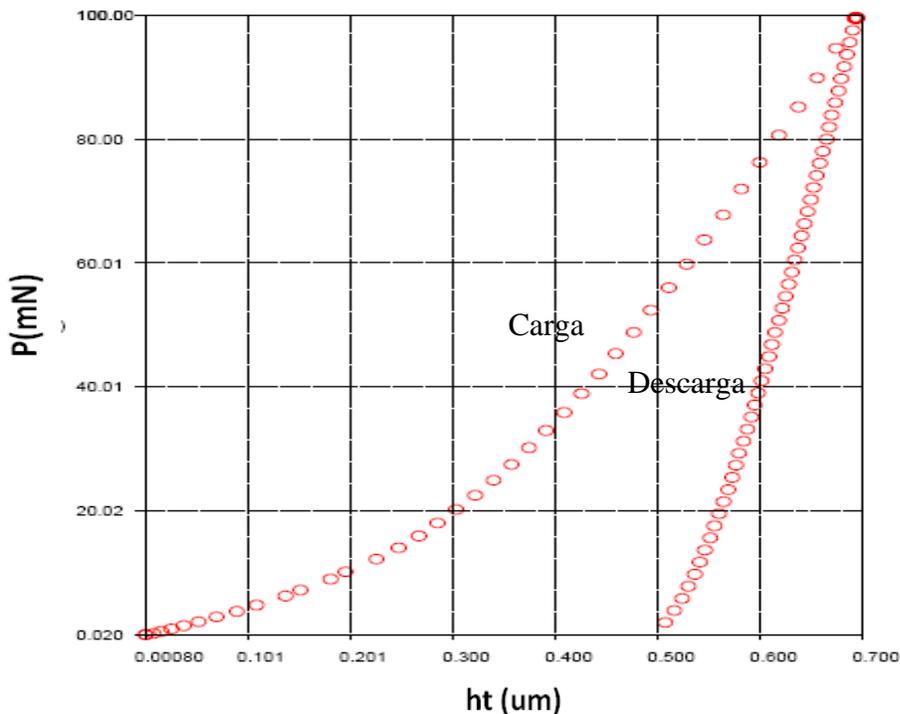
En la figura 4 muestra el patrón de difracción del acero AISI M2, se observaron las fases presentes Fe, Cr, Fe_{0.35}W_{9.43}C_{3.54}, Mo₂C, VC, W y V. Se identificaron los planos principales de Fe (110) y (200) que aparecen en la posición 2 theta 44.354° y 64.528° respectivamente de la celda BCC con un parámetro de red 2.886 Å según la Base de datos: Powder Diffraction File (PDF) Release 2000. International Centre for Diffraction Data.

Figura 4: Patrón de difracción de una probeta de acero AISI M2.



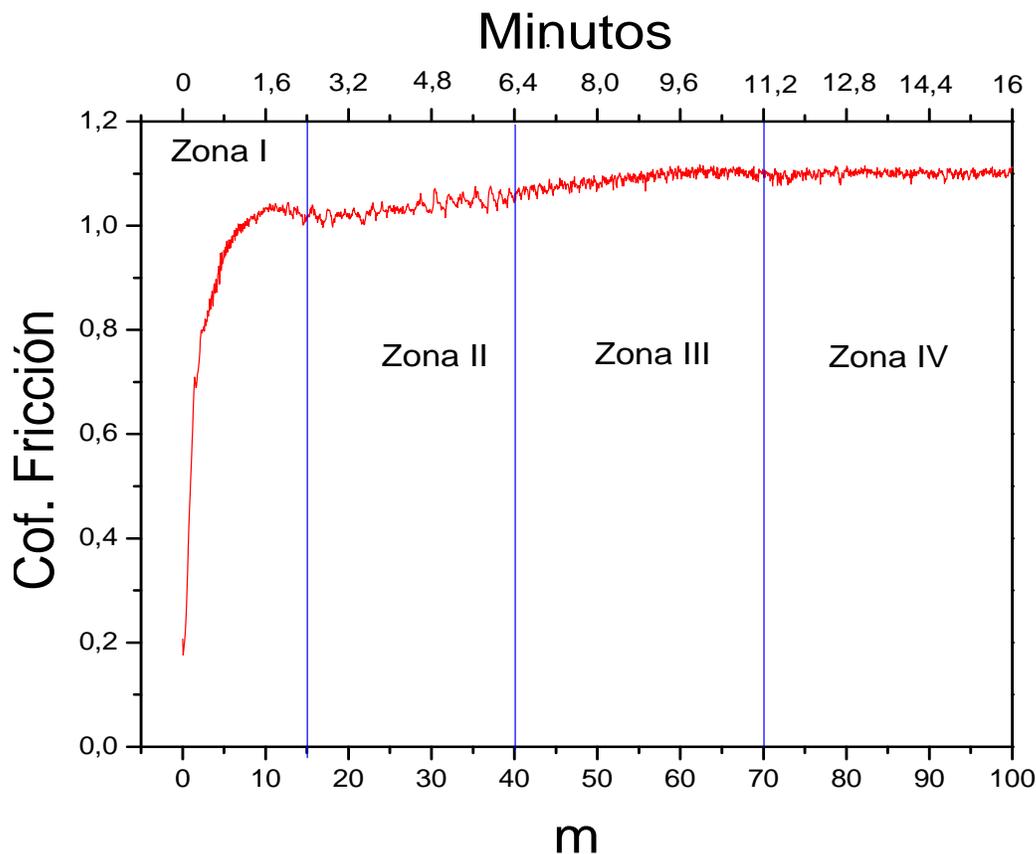
En la figura 5 se muestra una curva característica de carga y descarga de un ensayo de nanoindentación en esta se puede observar la **20** máxima de 100mN y una profundidad de penetración de 700 nm. El valor de la dureza obtenido es de 9 Gp.

Figura 5: Curva de carga y descarga del nanoindentador en la muestra de AISI M2.



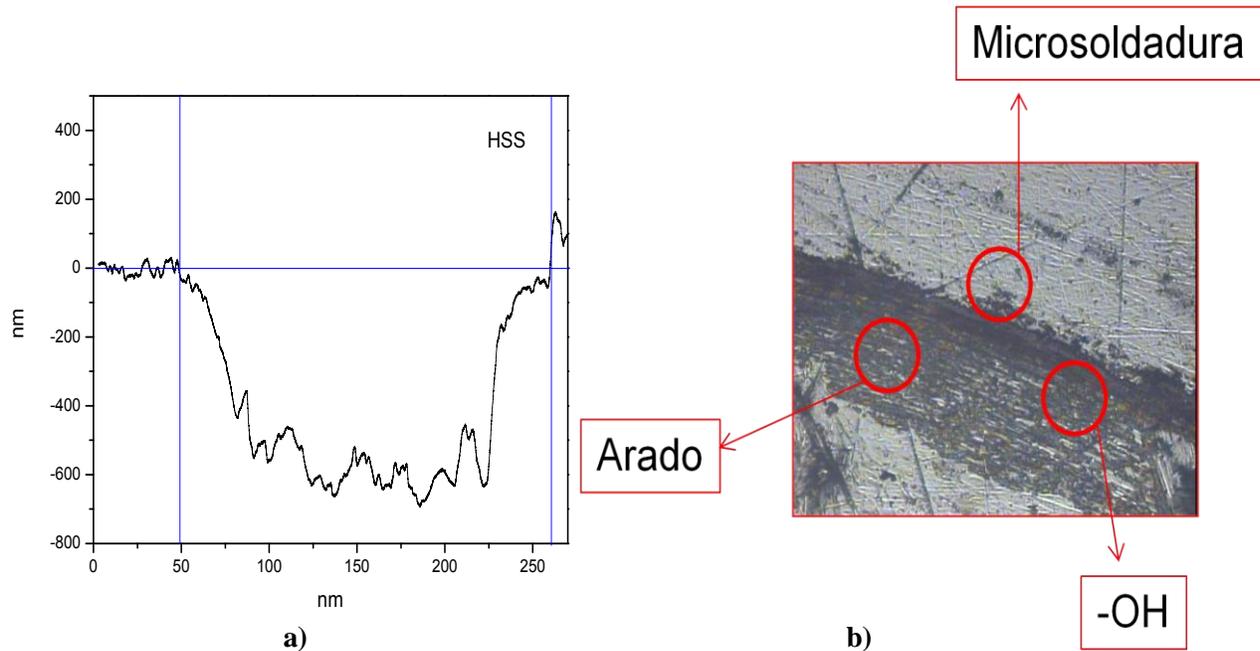
En la figura 6 se muestra la curva del coeficiente de fricción generada en el ensayo de pin on disk, esta puede ser dividida en 4 zonas; la zona I que corresponde al acoplamiento del pin a la muestra, en la zona II se puede analizar un coeficiente de fricción en aumento de 1 a 1.08 con algunas vibraciones que pueden ser atribuidas al desgaste de la capa de oxido formando pequeños escombros o partículas (debris) que hacen que el pin fluctué, en la zona III la curva continua con un pequeño incremento, estabilizándose al final de la curva sin fluctuaciones y en la zona IV se observa una estabilización del coeficiente de fricción.

Figura 6: Curva de coeficiente de fricción del acero AISI M2.



Después de finalizada la prueba la huella del pin fue analizada en un perfilómetro para observar el perfil del desgaste (figura 7a). En esta se observa que el desgaste principal alcanzo una profundidad máxima de 680nm y un ancho de 210nm. En el microscopio óptico se observo la huella para analizar el desgaste producido en la prueba (figura 8b) que está asociada a algunas regiones con microsoldaduras, arado y oxidaciones.

Figura 7: a) Curva de perfilometría de la huella de desgaste causada por el pin on disk del acero HSS y b) imagen de microscopia óptica de la huella de desgaste.



3.2 Sistema utilizado para la deposición de W/WCN

Para depositar los recubrimientos se empleó un sistema de arco. Esta técnica utiliza una fuente de arcos alimentada por un sistema trifásico. Este equipo está acondicionado para trabajar en modo automático y utiliza una interfaz gráfica hecha en LabView para fijar la rutina de procesos con los siguientes parámetros: voltaje interelectródico, número de arcos y ciclo útil de los mismos [3]. Este sistema está adaptado a un reactor que permite la obtención de diferentes tipos de recubrimientos sobre pequeñas piezas planas, llamadas probetas, de dimensiones variables, con el fin de obtener resultados a nivel investigativo. Los componentes básicos del sistema de arco son:

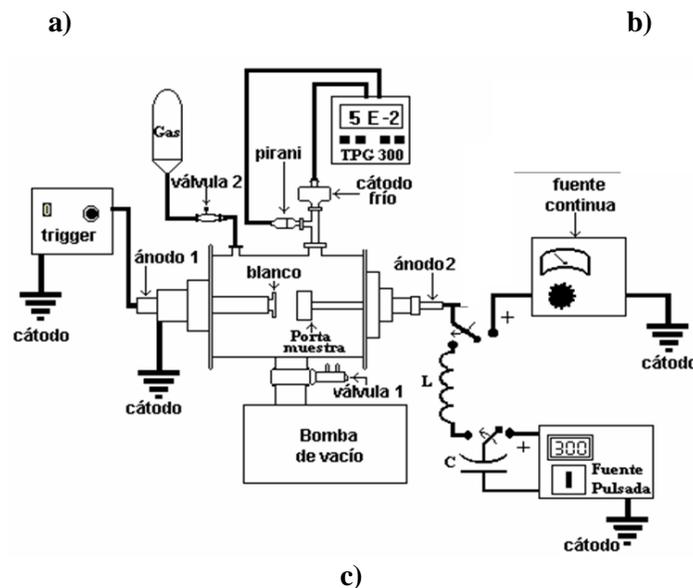
► **Cámara de Reacción:** dentro de ella se lleva a cabo el proceso de deposición de las películas, garantizando las condiciones en la producción de los recubrimientos. Esta construida en acero inoxidable 304 y tiene forma cilíndrica. Posee dos tapas laterales; dos electrodos enfrentados, el cátodo, que cumple la función de portablancos conteniendo el material a evaporar y el ánodo que cumple con la función de portamuestras; orificios para la entrada de gases y el acople de algunos accesorios de medición. Este reactor admite variaciones de presión, que van desde presiones atmosféricas ($7.7 \times 10^2 \text{ mbar}$) hasta medios vacíos (figura 8a).

► **Sistema de Vacío:** compuesto por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular, que alcanzan niveles de vacío del orden de 10^{-5} mbar ; conectadas con válvulas, que permiten amortiguar el trabajo de las bombas. Además, posee una unidad de manejo automática.

► Sistema de Alimentación de Gases: consta de cilindros contenedores de gases, de los que se obtiene la cantidad de gas necesaria para obtener la atmósfera de trabajo requerida. La estación de suministro de gases está compuesta por un sistema de duelos, llaves de paso y reguladores de presión de salida del gas que permiten dispensar los gases hacia la cámara de vacío.

Sistema de Potencia: encargada de suministrar la energía. La potencia requerida para generar el arco es adquirida de un sistema trifásico configuración estrella con 30 kVA de salida máxima (figura 8b). La conversión AC/DC se lleva a cabo con un conversor trifásico completo controlado que permite variar sobre ciertos límites el nivel de voltaje DC en terminales de los electrodos. En la figura 8c se muestra un esquema completo del sistema de deposición.

Figura 8 : Sistema de depósito a) cámara de reacción, b) sistema de potencia c) esquema de deposición.



► Sistema de Medición: que cuantifica la presión, mediante dos tipos de sensores; un sensor de presión pirani, que se encarga de los registros al inicio del proceso de vacío, hasta llegar a una presión de 5×10^{-3} mb y otro sensor de cátodo frío, que se acciona automáticamente y permite medir las presiones hasta del orden de 10^{-9} mbar.

► Sistema de Calentamiento: para calentar los sustratos se diseño un horno resistivo que permite variar la temperatura amb-400 °C, la carcasa del horno se diseño en acero AISI 304 y como resistencia se utilizo un termocoat el cual es una resistencia de Tungsteno recubierta por una capa cerámica y revestida en una vaina de acero inoxidable.

3.3 Diseño experimental para la deposición de W y WCN

3.3.1 Optimización de parámetros de deposición.

La optimización de los parámetros de deposición es una de las partes más importantes en esta investigación, la cual se baso en combinar las condiciones más adecuadas de potencia, distancia interelectrodica, presión, duración del arco relación de flujos N₂/Ar y número de arcos para lograr el recubrimiento. La producción de los recubrimientos se realizó en dos etapas que a continuación se resumen

Primera etapa: Para la deposición de las películas se utilizaron dos blancos de 1" de W de pureza 5N (99.999%) para la monocapa de W y de WC de pureza 5N para la de WCN en atmosferas de llenado de Ar y Ar/N respectivamente. Para la evaporación de los dos blancos primero se fijo la potencia de la fuente, la distancia interelectrodica y las presiones de trabajo al cual se presentaba evaporación de los cátodos y la formación de las monocapas. Posteriormente en el depósito de la monocapa de WCN se vario la relación de flujos de Ar/N encontrando una relación donde más nitrógeno se incorporaba. Además se vario el numero de descargas de 2 a 5 arcos para observar por XRD la formación de la fase de WCN en el recubrimiento todas estas variaciones se realizaron sobre acero AISI 304 a temperatura ambiente. Cuando se fijaron estas condiciones se caracterizo el plasma por medio de OES para analizar las especies evaporadas. Las monocapas de W fue caracterizadas por EDS, SEM y XRD, las monocapas de WCN con la variación del numero de arcos fueron caracterizadas por EDS, SEM, XRD, AFM y a la muestra de cuatro arcos se le realizo XPS, para FT-IR se crecieron monocapas en KCl a temperatura Ambiente y 200 °C, para TEM en Si a Temperatura ambiente. En la tabla 3 y 4 se muestra los parámetros de deposición y la razón de descarte de los parámetros experimentados para las monocapas de W, WCN respectivamente.

Tabla 3: Condiciones de deposición para las monocapas de W.

Muestra	Voltaje	Distancia Interelectrodica	Presión	Duración del Arco	# de arcos	Razón de descarte
M1W	250 V	0.3 Cm	3.0 mb	1s	3	*FPSA
M2W	250 V	0.4 Cm	3.0 mb	1s	3	*FPSA
M3W	250 V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	3	Mala evaporación
M4W	260V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	3	Recubrimiento en polvo
<u>M5W</u>	<u>270V</u>	<u>0.5 Cm</u>	<u>3.0 mb</u>	<u>1s</u>	<u>3</u>	
M6W	270V	0.5 Cm	3.0 mb	2s	3	Delaminación
M7W	270V	0.5 Cm	3.5 mb	1s	3	No homogénea
M8W	270V	0.5 Cm	2.5 mb	1s	3	Delaminación
M9W	270V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	4	Delaminación
M10W	280V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	3	Delaminación
M11W	280V	0.5 Cm	3.5 mb	1s	3	Delaminación
M12W	280V	0.5 Cm	2.5 mb	1s	3	Delaminación

*Formación de puntos de soldadura en el ánodo

Las monocapas de W fueron depositadas en a temperatura ambiente, gas de llenado Ar y una intervalo de arcos de 1 segundo, las condiciones de deposición fijadas fueron las de la muestra M5W.

Tabla 4: Condiciones de deposición para las monocapas de WCN.

Muestra	Voltaje	Distancia Interelectrodica	Presión	Duración del Arco	# de arcos	Ar / N	Razón de descarte
M1WCN	260 V	0.4 Cm	2.5 mb	1s	3	80/20	Mala evaporación
M2WCN	260 V	0.4 Cm	3.0 mb	1s	3	80/20	Mala evaporación
M3WCN	260 V	0.4 Cm	3.5 mb	1s	3	80/20	Mala evaporación
M4WCN	260V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	3	80/20	Mala evaporación
M5WCN	260V	0.5 Cm	3.0 mb	2s	4	80/20	Mala evaporación
M6WCN	270V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	4	80/20	Mala evaporación
M7WCN	270V	0.5 Cm	3.5 mb	1s	4	80/20	Mala evaporación
M8WCN	270V	0.5 Cm	2.5 mb	1s	4	80/20	Mala evaporación
M9WCN	270V	0.5 Cm	3.0 mb	2s	4	80/20	Mala evaporación
M10WCN	280V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	4	80/20	Sin inclusión N
M11WCN	280V	0.5 Cm	3.5 mb	1s	4	80/20	*FPSPC
M13WCN	280V	0.5 Cm	2.5 mb	1s	4	80/20	Delaminación
M14WCN	280V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	4	70/30	Sin inclusión N
M15WCN	280V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	4	60/40	N sin fase WCN
<u>M16WCN</u>	<u>280V</u>	<u>0.5 Cm</u>	<u>3.0 mb</u>	<u>1s</u>	<u>4</u>	<u>50/50</u>	
<u>M17WCN</u>	<u>280V</u>	<u>0.5 Cm</u>	<u>3.0 mb</u>	<u>1s</u>	<u>3</u>	<u>50/50</u>	
<u>M18WCN</u>	<u>280V</u>	<u>0.5 Cm</u>	<u>3.0 mb</u>	<u>1s</u>	<u>2</u>	<u>50/50</u>	
M19WCN	280V	0.5 Cm	3.0 mb	1s	5	50/50	Delaminación

*Formación de puntos de soldadura en el porta cátodo

Las monocapas de WCN se depositaron a temperatura ambiente y un intervalo entre arcos de 1s, se fijaron las condiciones con la muestra M16WCN, después se realizó la variación del número de arcos para observar la evolución del recubrimiento.

Segunda etapa: Después de fijadas las condiciones de deposición, se recubrieron las pastillas de buril de AISI M2 con la bicapa W/WCN primero haciendo los recubrimientos de W y después los recubrimientos de WCN cambiando el cátodo debido que el sistema solo tiene un evaporador, para estos últimos se realizó una variación a la temperatura del sustrato depositando muestras a ambiente, 50 °C, 100 °C, 150 °C y 200 °C estas muestras fueron caracterizadas por EDS, SEM, XRD, nanoindentación, Pin on Disk, perfilometría, rayado, AFM y espectroscopia Raman.

3.4 Parámetros de caracterización

3.4.1 Difracción de rayos X (XRD)

El equipo utilizado para caracterizar las muestras por XRD es un Difractómetro de incidencia rasante marca Bruker con un barrido de θ - 2θ entre 30° y 80° , con un ángulo de incidencia de 0.3° .

Las fases identificadas como los parámetros de red de las fases presentes son de la base de datos Powder Diffraction File (PDF) Release 2000. International Centre for Diffraction Data.

3.4.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para el caso de XPS, la muestra se expusieron a un haz de rayos x producidos por un ánodo de aluminio $K\alpha$, que tienen una energía del fotón de 1486.6 eV, la adquisición de los espectros amplios o de baja resolución se realizó en un rango de energía entre 0 y 1200 eV con una energía de paso de 1 eV, resolución de 1 eV y 10 barridos. La toma de los espectros angostos o de alta resolución, se realizó para los picos, C 1s, N 1s y W 4f con energía de barridos de: 193 a 183, 288 a 278 y 404 a 394 eV respectivamente, todos los espectros angostos se tomaron con pasos de 0.1 eV, resolución nominal de 0.5 eV y 100 barridos por medida.

3.4.3 Microscopio electrónico de barrido ambiental (E-SEM).

Las muestras fueron caracterizadas en un microscopio marca Philips XL30 ESEM y una sonda EDS marca EDAX estándar, los espectros EDS fueron tomados a 15KV con tamaño de spot 5 y a 200X de magnificación. La técnica de EDS se utilizó para hacer mediciones

elementales aproximadas debido a la interacción del haz de electrones con el sustrato apareciendo información de este en los espectros.

3.4.4 Microscópio de barrido por sonda (SPM).

Las muestras fueron medidas por un SPM marca Park Scientific Instrument en modo de AFM con escáneres 20micras para obtener las imágenes del tamaño de grano y de 40 micras para obtener los espesores.

3.4.5 Nanoindentador.

Para caracterizar la dureza de los recubrimiento se midió en un nanoindentador Nanovea Microphotonics utilizando un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a una cabeza de nanoindentación “IBIS” de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES con una compliancia de 0.00035 um/mN y una carga de entre 3 y 5 mN, se uso IBIS SOFTWARE para control de indentación, corrección y análisis de resultados el equipo pertenece al laboratorio de recubrimientos duros aplicaciones industriales RDAI – Universidad del Valle.

3.4.6 Prueba de rayado

El ensayo de rayado (*Scratch Test*), utilizado para medir la adherencia de los recubrimientos, se realizo en un equipo de marca Micro Test, utilizando un indentador tipo Rockwell C de 200 μ m de radio, carga variable de 0 a 90N, velocidad de aplicación de la carga: 1N/seg, distancia: 5mm .

3.4.7 Pin on disk.

Para conocer el coeficiente de fricción se uso un tribómetro Pin on Disc CSEM instruments con una esfera de Alúmina (Al₂O₃) de 6mm de diámetro, velocidad del ensayo 10cm/s, radio de 3mm, distancia de 100m y una carga de 1N, de manera que se determino el coeficiente de fricción para cada recubrimiento y además el tamaño de la huella de desgaste fue analizada por perfilometría.

3.4.8 Espectroscopia de emisión óptica (OES).

Esta espectroscopia se utilizo para medir las propiedades del plasma como densidad electrónica, temperatura de excitación y densidad de plasma. Las medidas fueron realizadas por un espectrómetro de emisión óptica marca Ocean optics 4000 y acoplado al equipo por medio de una sonda fibra óptica durante las descargas realizadas para crecer los recubrimientos de WCN sobre acero AISI 304.

3.4.9 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Furrier (FT-IR).

Las medidas de FT-IR fueron realizadas en un equipo Perkin Elmer Bx Spectrum las muestras fueron depositadas sobre KCl en los extremos de la rampa de temperatura Ambiente y 200°C se

midió en modo de absorbancia de 400 a 4000 cm^{-1} . Estas medidas con el fin de analizar las vibraciones de las moléculas asociadas al carbón.

3.4.10 Espectroscopia Raman.

Esta técnica fue utilizada con el fin de caracterizar la parte amorfa de los recubrimientos derivados de las vibraciones de los picos D y G de las moléculas del C. Los espectros de Raman fueron adquiridos con un Horiba Jobyn Yvon micro-raman con una longitud de onda de 473 nm, potencia de 50 mW del laser, en un rango de 100-2000 cm^{-1} a una temperatura de -70°C en la peltier.

3.4.11 Microscopia de transmisión electrónica (TEM).

Mediante la técnica de microscopia de electrones de transmisión *TEM*, se obtuvo imagen de alta resolución de la morfología y microestructura de la muestra depositada a temperatura ambiente. El equipo utilizado es *JEOL 100 C*, el cual se configuro con 200 kV de aceleración.

3.4.12 Simulación DFT.

Para las simulaciones se utilizo un equipo Dell Server Poweredge 1850 procesador Intel Xeon 3.6 Ghz y se desarrollaron por medio del software Gaussian 98. El método utilizado por el sistema fue Unrestricted Hartree-Fock (UHF) por medio del cálculo de energía punto a punto, con una base de datos 6-31G. Estas simulaciones se realizaron para observar la estabilización de la molécula de WCN en condiciones ideales, a si como simular con ella un espectro Raman y hacer una comparación con el espectro experimental.

Referencias

- [1] A.M. Hunt A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F.C.T. Resende and A.C.S. Sabioni Oxidation of AISI 304 and AISI439 stainless steels *Materials Science and Engineering: A* Volume 447, Issues 1-2, 25 February 2007, Pages 266-276.
- [2] G. I. Alzate, P. F. Lombana, M. E. Espitia, A. Escobar, A. Devia, Caracterización de granos superficiales presentes en acero m1, *revista colombiana de física*, VOL. 39, No. 2, 2007.
- [3] B. D. Cullity; *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc; London, (1978).
- [4] H. P. Klug, LE Alexander; *X-Ray Diffraction Procedures*; Jhon Wiley & Sons, New York, 1974.
- [5] J. L. Andujar, E. Pascual, G. Viera, E. Bertran, Optical Emission Spectroscopy Of Rf Glow Discharges Of Methane – Silane Mixtures, *Thin Solid Films* 317 (1998) 120–123.
- [6] C. Oviedo, *Técnicas de Análisis de Superficies*, Instituto de Tecnología Buenos Aires, 1998.
- [7] D. A. Bonell, B. D. Huey. *Basic Principles of Scanning Probe Microscopy. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Second Edition*. Edited by Dawn Bonnell. Wiley-VCH. 2001.
- [8] A. Rodrigo, H. Ichimura, Analytical correlation of hardness and scratch adhesion for hard films, *Surface and Coatings Technology* 148, (2001). Pag. 8–17
- [9] ASTM. G 99-90. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus*. ASTM. 1990.
- [10] J.M. Mermet, Inductively coupled plasma: emission spectrometry. In: *Spectroscopic diagnostics: basic concepts. Part II, Chapted X*. New York: Wiley-Interscience; 1987.
- [11] E. Olsen, *Espectrometría infrarroja, Métodos ópticos de análisis*. Reverte, Bogota (1986)

CAPITULO IV

RESULTADOS, ANALISIS Y CONCLUSIONES

“En este capítulo se muestran todos los resultados obtenidos partiendo del análisis de las monocapas de W y WCN sobre 304 donde se analizó principalmente la formación del recubrimiento, su composición química, estructura y morfología. Posteriormente se presenta los resultados de la bicapa W/WCN obtenidos sobre el acero AISI M2 para una futura aplicación industrial analizando el comportamiento composicional, morfológico y tribológico en función de la temperatura.”

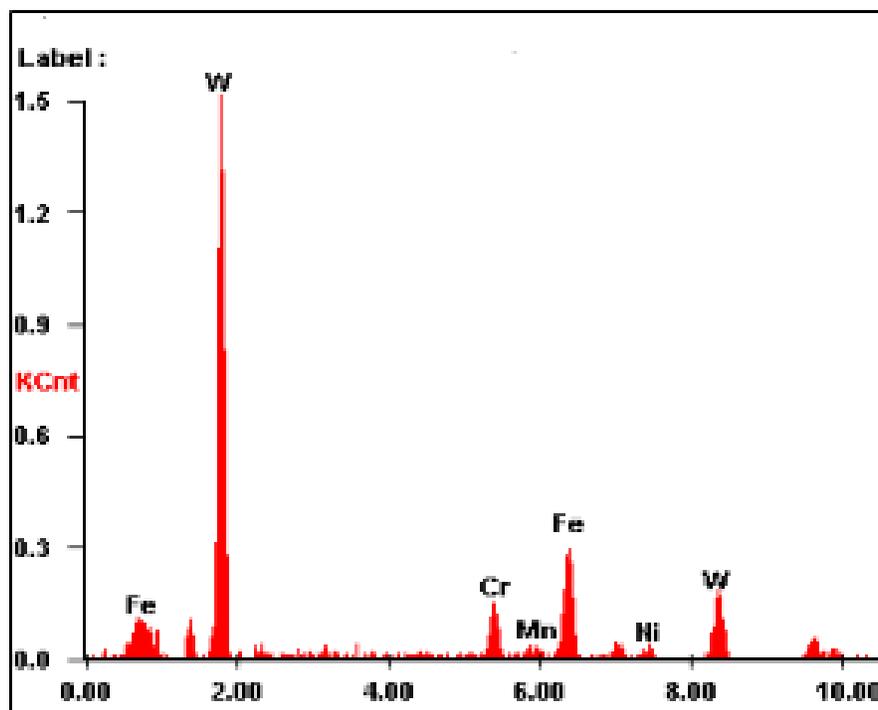
4.1 Caracterización de la Monocapa de W sobre acero inoxidable AISI 304

Las monocapas de W sobre Inoxidable AISI 304 fueron analizadas por espectroscopia de energía dispersiva, microscopia de barrido electrónico difracción de rayos x.

4.1.1 Espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico

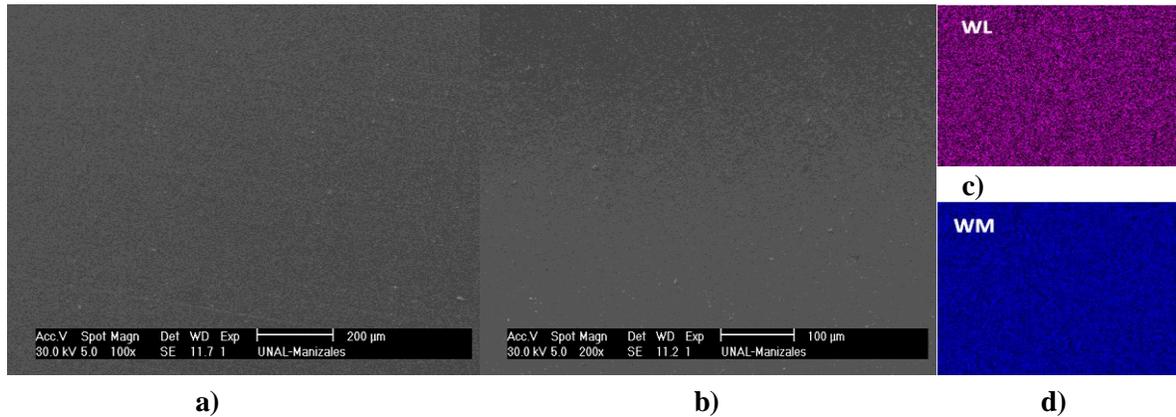
En la figura 1, se observan los picos M y L del espectro EDS característicos del W con una energía de 1.779 eV y 8.395 eV respectivamente, además aparecen picos del sustrato 304 por la interacción del haz de electrones con la muestra, es mayor que el espesor de la película.

Figura 1: EDS de la monocapa de w sobre acero inoxidable AISI 304.



En la figura 2 se puede observar, muestra la uniformidad de la monocapa de W a diferentes aumentos (a) 100X y (b) 200x en estas se puede observar microgotas propias del sistema de deposición. Para confirmar la homogeneidad química elemental de la película se realizó un mapeo químico superficial del W con la sonda EDS, tal como se aprecia en las figuras 10(c) y (d), donde se muestra que los elementos están presentes sobre el área medida.

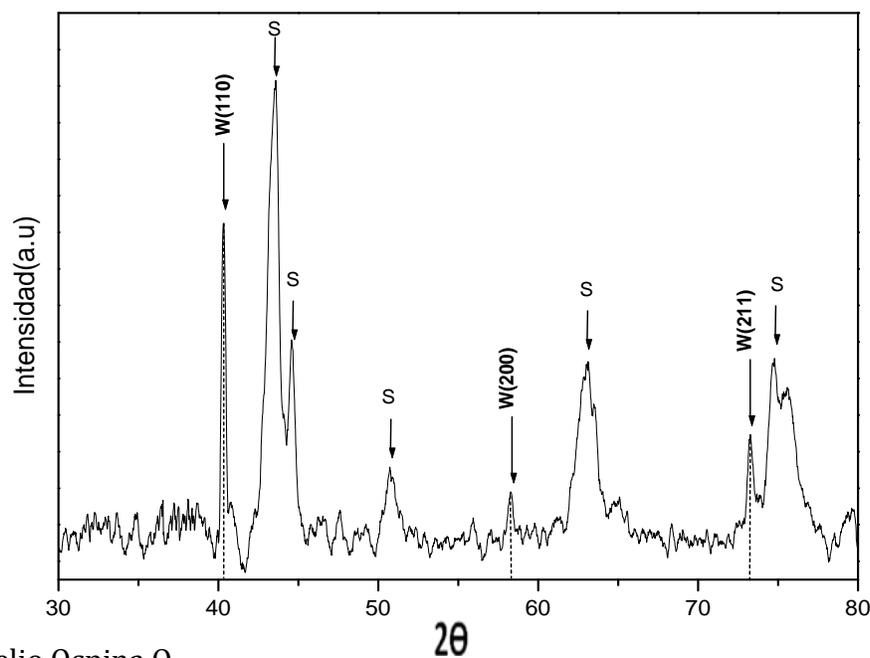
Figura 2: Imagen SEM de la muestra de W sobre acero 304 **a)** 100x, **b)** 200x, **c)** mapeo químico superficial WL y **d)** mapeo químico superficial de WM.



4.1.2 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de la monocapa de W sobre el acero 304 se presentan en la figura 3. Se puede ver señales de tungsteno con estructura cristalográfica BCC orientada en los planos (110), (200), (211) en los ángulos 40.27, 58.28 y 73.20 respectivamente y con un parámetro de red de $3.165 \pm 0.021 \text{ \AA}$, según base de datos ficha 000040806. El pequeño ensanchamiento de los picos de W es debido a un tamaño de cristalito pequeño y a las microtensiones de la película [1]. En este patrón también se muestra los picos del sustrato de acero 304 (S) según la Base de datos ficha 000220959.

Figura 3: Patrón de difracción de la monocapa de W sobre el acero 304.



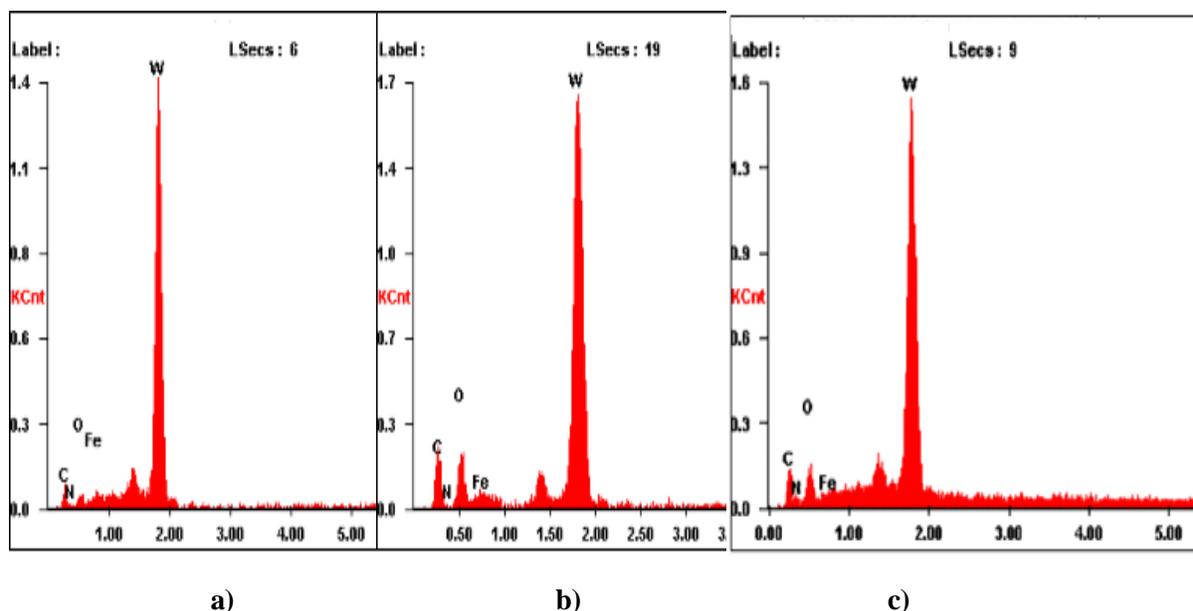
4.2 Caracterización de Monocapas de WCN sobre acero inoxidable AISI 304

Las monocapas de WCN fueron crecidas sobre AISI 304 para fijar la condiciones de crecimiento como el voltaje de descarga, distancia Interelectrodica, presión, relación de gases de atmosfera de llenado. Después de tener las condiciones de obtención del recubrimiento se vario el numero de descargas en el crecimiento en 2, 3 y 4 Arcos. Estas muestras fueron caracterizadas por espectroscopia de energía dispersiva, microscopia de barrido electrónico, difracción de rayos x, microscopia de barrido por sonda, microscopia de transmisión electrónica y difracción de electrones de área seleccionada.

4.2.1 Espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico

En la figura 4 se muestran los espectros EDS de las películas de WCN para las muestras crecidas con 2,3 y 4 arcos (a), (b) y (c) respetivamente. En estos se puede observar la presencia de los elementos del recubrimiento C, N y W, así como el O posiblemente formado por los remanentes de humedad en el reactor y la capa de oxidación que sufren los recubrimientos al ser expuestos al ambiente.

Figura 4 : Espectros EDS de las películas de WCN para las muestras crecidas **a)** 2 arcos, **b)** 3 arcos v **c)** 4 arcos.



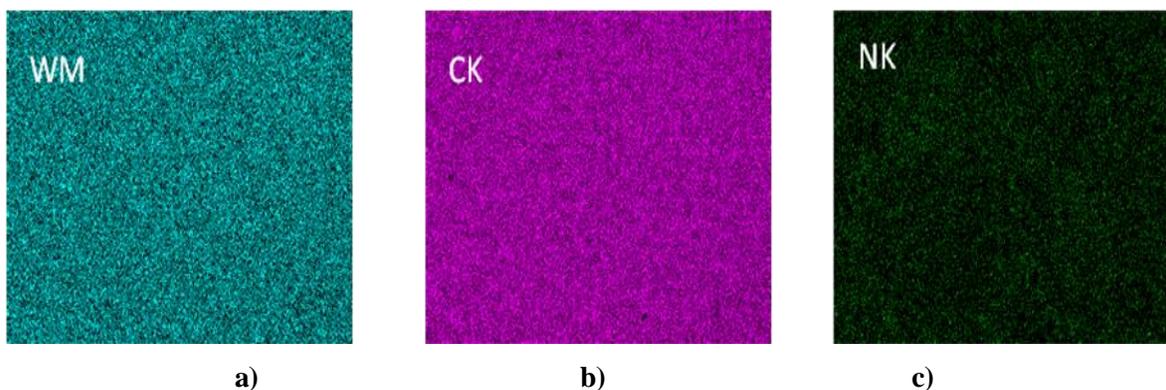
En la tabla 1 se muestra una semi-cuantificación elemental del recubrimiento de cada espectro mostrando un aumento del C y N a medida que se van aumentando el número de arcos, posiblemente debido a la mayor ionización de las especies como a la cantidad de estas que llegan a la superficie del sustrato, este mecanismo favorece un aumento de la movilidad de los átomos en la superficie, a medida que aumenta la temperatura del sustrato por el proceso de formación de los arcos como muestra Ortiz et al. [2].

Tabla 1: Semi-cuantificación elemental EDS de las películas de WCN.

# de Arcos	W (Wt%)	C (Wt%)	N (Wt%)	O (Wt%)
2	83.29	10.23	0.87	2.94
3	67.89	21.29	0.65	9.61
4	59.43	24.56	5.01	10.71

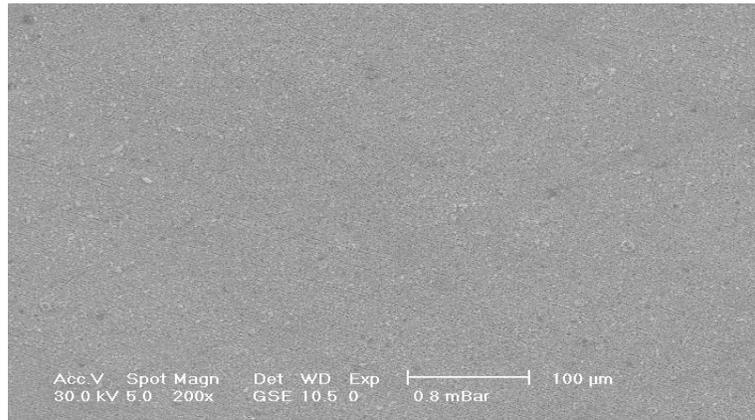
Se realizó a la muestra de cuatro arcos un mapeo químico superficial con la sonda EDS tal como se aprecia en la figura 5. Se puede observar una homogeneidad de los elementos principales que componen el recubrimiento; (WM, CK y NK la nomenclatura M para W y K par el C y N es debido a los niveles de energía de los átomos). Nótese que la imagen del mapeo químico del N muestra una menor intensidad por tener menos concentración en el recubrimiento.

Figura 5: Mapeo químico superficial de la sonda EDS de las películas de WCN a) WM, b) CK y c) NK

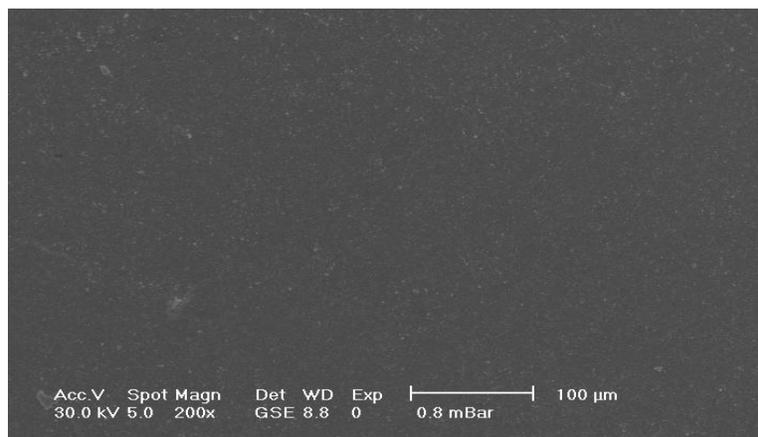


En las micrografías SEM de la figura 6 se observa la homogeneidad de las películas crecidas a 2, 3 y 4 arcos. Se observan macropartículas o microgotas propias del sistema de crecimiento por arco. En la muestra crecida de 2 arcos se alcanza a observar algunas rayas del pulido del sustrato por ser la película más delgada como se muestra más adelante en AFM.

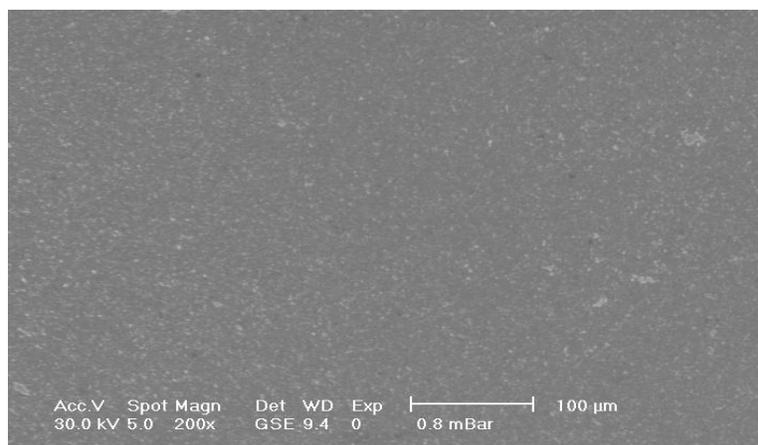
Figura 6: Imagen SEM de la muestra de WCN sobre acero 304 **a)** 2arcos, **b)** 3 arcos y **c)** 4 arcos.



a)



b)



c)

“Con estas técnicas se observó el aumento de la inclusión del N y del C en las películas en función del número de arcos como también la uniformidad de la superficie de la película.”

4.2.2. Difracción de rayos X.

La figura 7 muestra los patrones de difracción de los recubrimientos variando el número de arcos (2, 3 y 4). En los espectros de difracción se observa la presencia de varias fases dependiendo del número de arcos, ver tabla 4 según la Base de datos fichas 010750768 para W_2C , 000040806 para W, 000220959 para $W_2(C,O)$ y 000251256-000251047 para WCN.

Figura 7: Patrón de difracción de la monocapa de WCN sobre el acero 304.

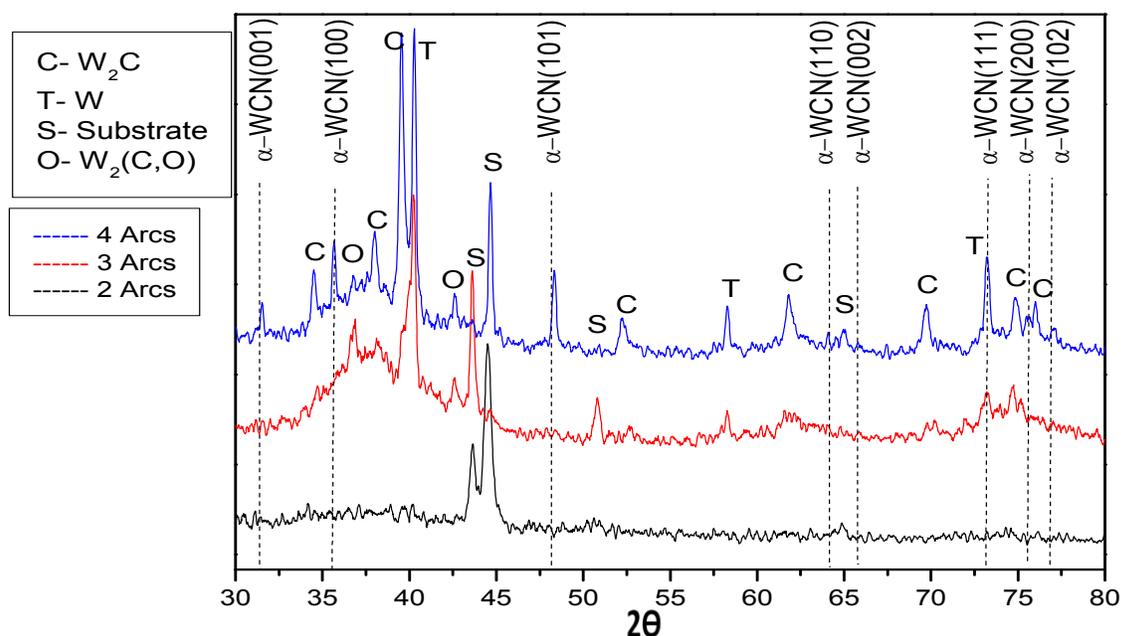


Tabla 2: Fases de la monocapa de WCN sobre el acero 304.

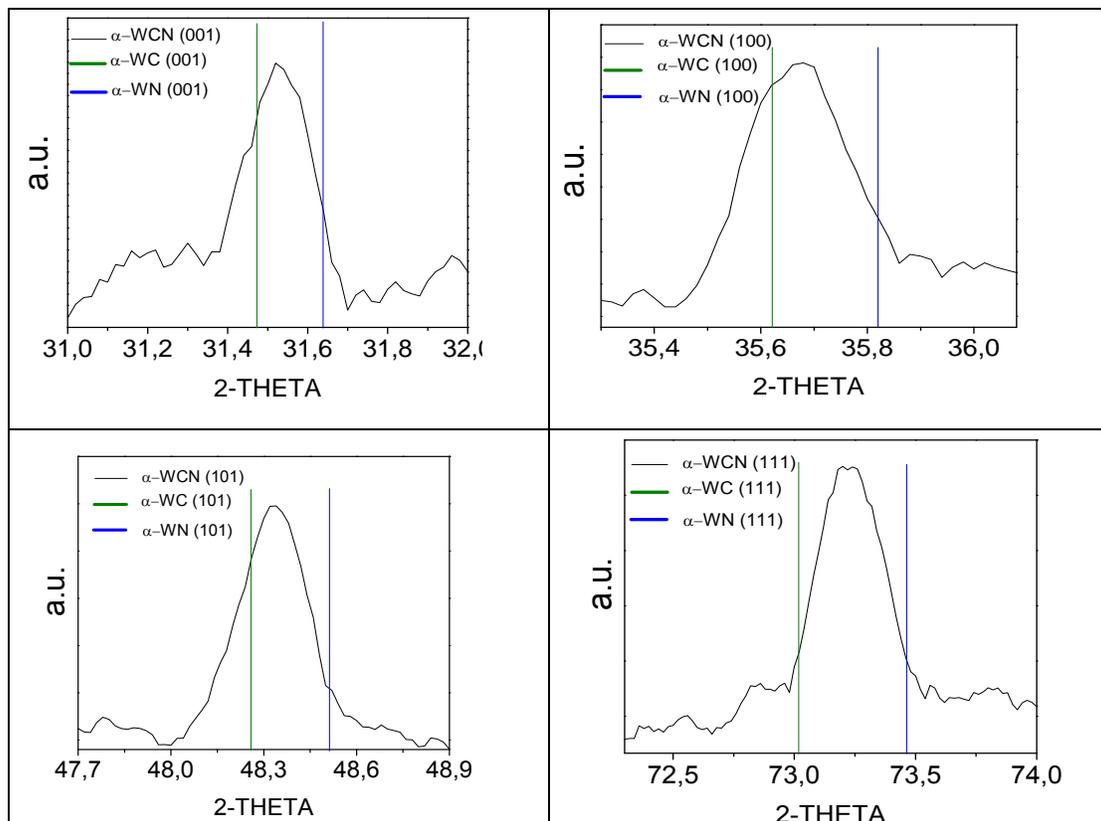
# de Arcos	fases
2	FeCrNi, Fe
3	W_2C , W, $W_2(C,O)$
4	WCN, W_2C , W, $W_2(C,O)$

Un resultado interesante se puede observar con el proceso de transformación de las fases cuando el número de pulsos fue aumentando de 2-4 arcos. Esto posiblemente se debe al aumento de la cantidad de material que llega al superficie del sustrato con cada arco, al aumento de la temperatura de excitación, la temperatura electrónica y a la densidad electrónica del plasma, que serán analizados más adelante por OES. El difractograma del recubrimiento crecido a 2 arcos sólo muestra los picos que pertenecen al sustrato (acero inoxidable 304), y no hay presencia de las fases

crystallográficas que se observaron en los difractogramas de 3 y 4 arcos. Se podría pensar que no se produjo película. Sin embargo, otros análisis como AFM SEM y EDS muestran la presencia de los principales componentes de la película. Los resultados de difracción de rayos X para este caso no presentan evidencia de parte amorfa que normalmente se observa con un ensanchamiento en la base de los picos; la no visibilidad de los picos del recubrimiento se debe a una baja densidad del recubrimiento. Para el espectro de 3 arcos, además del sustrato se forman diferentes fases de W, W_2C y W_2 (C, O). Por último, en tercer caso corresponde a películas crecidas con 4 arcos muestra una gran variedad de fases. Estas fases incluyen no sólo W, W_2C y W_2 (C, O), como en el segundo caso, sino también aparece bien definida una nueva fase que corresponde a α -WCN (hexagonal) como lo reportan Y. Su D. et al [3]. Según los autores, los picos que pertenecen a α -WCN se colocan en una posición intermedia entre la α -WC y WN - α . A sí mismo es reportado para recubrimientos de TiCN donde la posición de los picos está en una posición intermedia entre el TiC y el TiN [4].

En la figura 8 muestra con mayor detalle las diferentes orientaciones cristalográficas del WCN del patrón de difracción de 4 arcos, además se observa la posición intermedia de los picos de WCN.

Figura 8: Orientaciones cristalográficas de la monocapa de WCN de 4 arcos sobre el acero 304.



La tabla 3 muestra el ajuste Rietveld para los picos correspondientes a los planos (001), (100), (101) y (111) de la fase WCN.

Tabla 3: Planos de la monocapa de WCN sobre el acero 304.

Planos	WC (2 θ)*	WN(2 θ)*	WCN(2 θ)
(001)	31.475	31.635	31.518
(100)	35.627	35.818	35.676
(101)	48.267	48.514	48.314
(111)	73.066	73,462	73.188

La Tabla 4 presenta los parámetros de red de la estructura del WC, WN y WCN y a este último el parámetro de red fue calculado con un ajuste Rietveld.

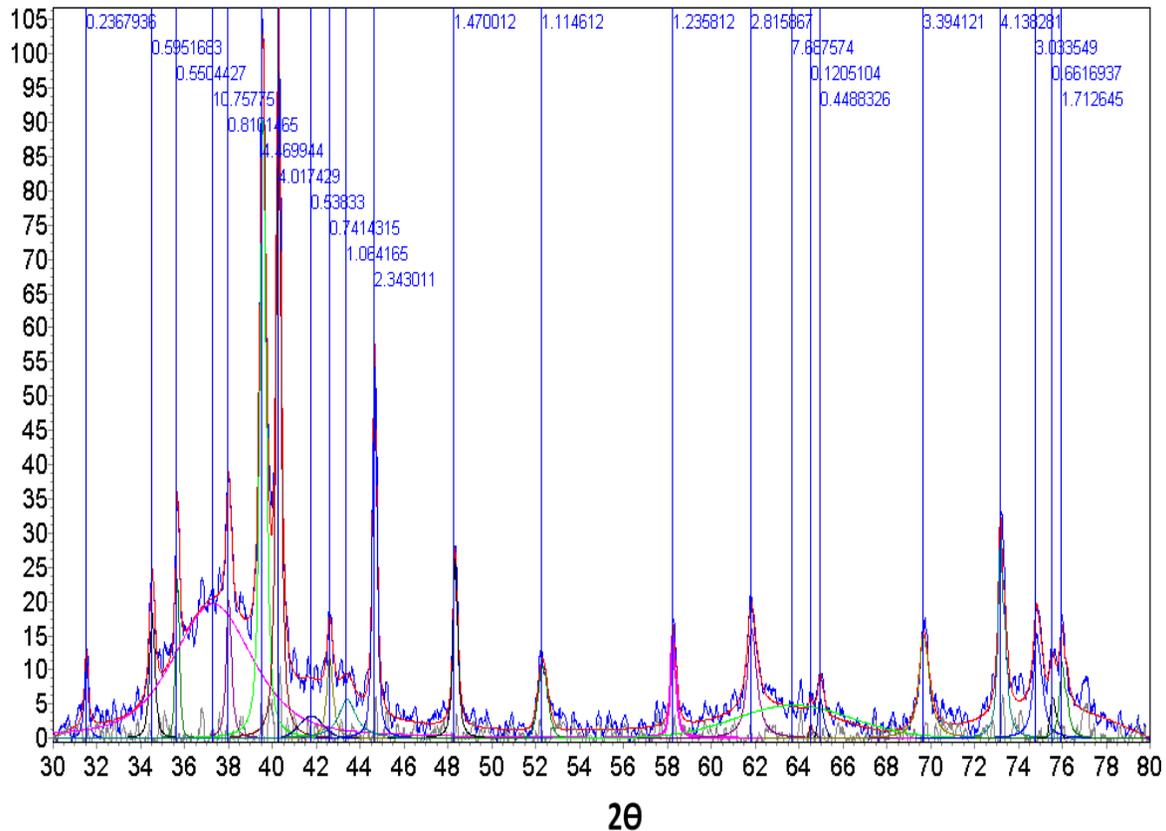
Tabla 4: Parámetros de red de la WC, WN y WCN.

	WC*	WN*	WCN
a	2.9062	2.893	2.9050±0.004
c	2.8378	2.826	2.8398±0.004

De la figura 8 y la tabla 4, se deduce que los picos de α -WCN se acercan a las posiciones del α -WC. Esto posiblemente se debe a que el blanco empleado en el crecimiento de las películas es de WC y el nitrógeno es incorporado por medio gaseoso para realizar el proceso reactivo en la superficie, tal como reporta Schneider et al [4] en una investigación de XRD para películas de TiCN.

En la Figura 9 se muestra la deconvolución del difractograma de la muestra crecida a 4 arcos. Esta deconvolución permite separar las partes cristalina y amorfa, por medio del un refinamiento Rietveld utilizando el algoritmo de Pawly y una función de ajuste Pseudo-Voigt, Los resultados mostraron un porcentaje amorfo de aproximadamente 38%. La deconvolución de los espectros de 2 y 3 arcos no fue posible por la baja definición de los picos de WCN.

Figura 9: Deconvolución del difractograma de la muestra de WCN sobre acero 304 a 4 arcos.



De los espectros mostrados en la figura 8 y de la información anterior se puede deducir que: las mezclas de fases en el recubrimiento se deben propiamente al proceso de arco, del material del cátodo, del gas de llenado del reactor, como a contaminantes o humedad ya que el vacío previo en el reactor es del orden de 10^{-5} mb. Por lo tanto, la composición del recubrimiento puede o no diferir de la composición del cátodo. La presencia de la fase WC también se produjo por las microgotas expulsadas por el cátodo. Básicamente, la diferencia en la composición está afectada por varios fenómenos (1) los diferentes grados de ionización de los diferentes elementos, (2) la composición de las gotas emitidas, (3) la distribución de los átomos neutros de los elementos evaporados, así como (4) la tasa de evaporación de los diferentes elementos [5,6].

La formación de nuevas fases a medida que aumenta el número de pulsos podría atribuirse al calentamiento del sustrato por los arcos, lo que hace posible el proceso de reacción química de los elementos como muestra H.-W. Xin, et al [7]. Los vapores producidos (blanco WC) y gas reactivo (N_2) fueron parcialmente ionizados por los arcos catódicos y acelerados al sustrato con suficiente energía para reaccionar y así formar el compuesto WCN.

La Tabla 4 muestra los parámetros de red de α -WC, WN- α así como el valor calculado para la fase α -WCN. Una vez más se observa la proximidad entre α -WCN y WC- α . Al aumentar el número de

arcos no sólo aparecen nuevas fases, sino también otras orientaciones cristalográficas diferentes a las previamente identificadas. Este cambio sugiere que se inhibe la estructura preferencial por la formación de una estructura policristalina [8].

En general los difractogramas de las películas crecidas a 3 y 4 arcos corresponden a un material con estructura de un nanocompuesto. Es decir, se presentan varias fases cristalinas y regiones amorfas a ángulos bajos (ver figura 7). Esto también se corroboran en los cálculos del tamaño de cristalito y la microdeformación mostrados en la tabla 5. Este comportamiento se presenta habitualmente cuando se utiliza un blanco cerámico como CrB₂ y una mezcla de Ar/N₂ para la producción de recubrimientos, de esta manera se logra el crecimiento de nanocompuestos Cr-BN, observando también las fases de Cr y CrB₂ [8].

4.2.2.1 Ley de Vegard

La composición de elementos de aleación ternaria WC_xN_y (y = 1-x) juega un papel importante no sólo en las propiedades físicas, sino también en el proceso de crecimiento. Las constantes de red de WC_xN_{1-x} se expresan generalmente como una relación lineal de la composición x, suponiendo que la ley de Vegard es válida [9]. En este trabajo se utiliza la ley de Vegard para la aleación ternaria con una estructura hexagonal en el estado fundamental ecuaciones 1 y 2.

$$(1) a_{WCN}(X) = X \cdot a_{WC} + (1 - X) \cdot a_{WN} + \delta_a X \cdot (1 - X)$$

$$(2) c_{WCN}(X) = X \cdot c_{WC} + (1 - X) \cdot c_{WN} + \delta_c X \cdot (1 - X)$$

Donde a y c son los valores del parámetro de red de la estructura hexagonal, δ_a y δ_c son los parámetros de desviación [10]. A partir de estas ecuaciones y sustituyendo los valores de parámetros de red de la tabla 6, por x se obtiene.

$$2.9050 = 2.9062X + 2.893(1 - X) + 0.004X \cdot (1 - X)$$

$$2.8398 = 2.8378X + 2.826(1 - X) + 0.004X \cdot (1 - X)$$

Los valores obtenidos para X de la ecuación (1) 0,92 y 0,93 de la ecuación (2). Estos resultados corroboran que las películas tienen un mayor porcentaje de carbono que el nitrógeno como se muestra por XRD y por EDS.

4.2.2.2 Tamaño de cristalito y microdeformación

Con el fin de analizar el tamaño de cristalito y la microdeformación de la fase WCN se analizó el ensanchamiento de los picos de difracción en términos del FWHM (ancho en la altura media) de los picos mostrados en la figura 9 para la muestra de 4 arcos depositada sobre AISI 304. Para ello se utilizó el método Williamson-Hall XRD Database ICSD: 022259.

$$\beta^2 = \left(\frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + (4\epsilon \tan \theta)^2 + \beta_0^2$$

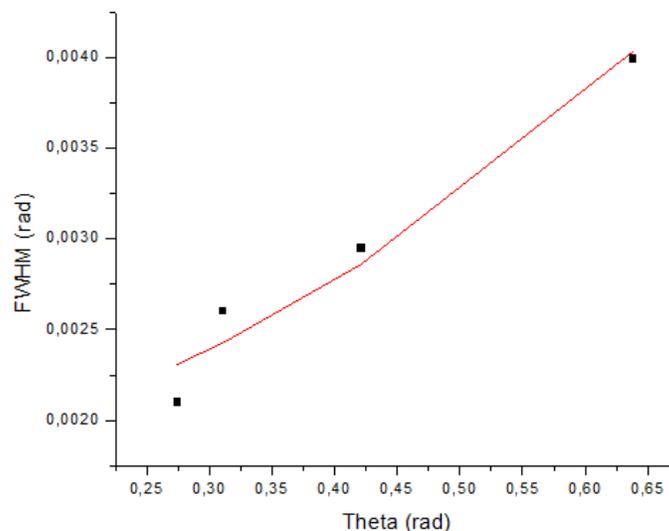
Se puede ver que consiste de tres términos, donde el primero contiene el tamaño del cristalito D, el segundo la micro-deformación ϵ y el tercero consiste en el ensanchamiento instrumental debido a factores propios del equipo β_0 , el valor θ y λ corresponden a el ángulo de Bragg y la longitud de onda de la radiación de Cu (1.5406 Å) incidente respectivamente.

Realizando un refinamiento por medio del software TOPAS 3, se obtuvieron los valores del FWHM (β) para los picos con su respectiva posición (θ). El valor de ensanchamiento instrumental fue medido por medio de una muestra patrón de cuarzo y su valor es 0.03514°.

Teniendo toda esta información, podemos obtener los valores de D y ϵ realizando un ajuste de mínimos cuadrados, teniendo a estos como parámetros de ajuste.

La gráfica nos muestra los datos experimentales y la curva de ajuste para la fase de WCN figura 10:

Figura 10: curva de ajuste para la fase de WCN de la muestra sobre AISI 304 de 4 arcos.



Los valores para el tamaño de cristalito y la microdeformación de la fase de WCN se reportan en la tabla 5.

Tabla 5: Tamaño de Cristalito y Microdeformación de la fase de WCN en la muestra de 4 arcos.

Tamaño de cristalito (D)	78.492 nm
Microdeformación (ϵ)	0.0011 (<i>adimensional</i>)

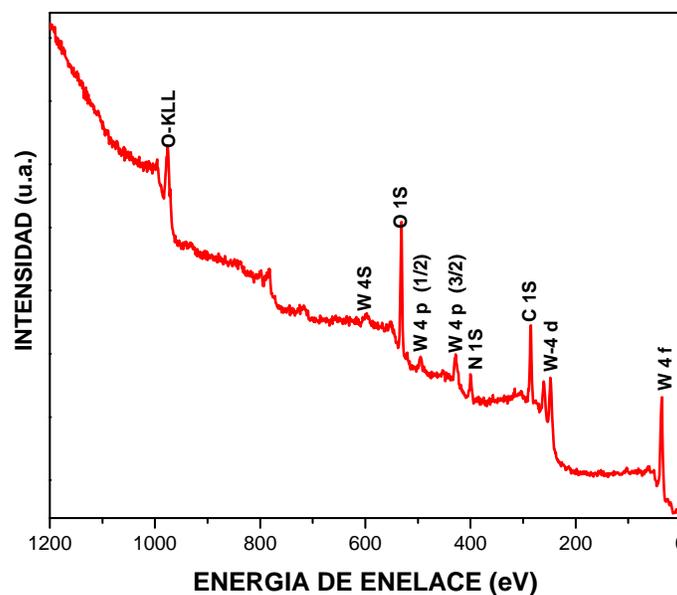
*El ajuste presentó un $CHI^2 = 4.3024 \times 10^{-8}$.

De estos cálculos se puede inferir que los cristales al ser del orden de nm pueden estar embebidos en la parte amorfa que muestran el espectro de XRD figura 9 y esto causa que la microdeformación sea baja.

“De los análisis de difracción de rayos X se puede concluir que las películas crecidas a 4 arcos forman la fase de WCN y muestran un comportamiento policristalino, de multifases y con una componente amorfa del 38%, esta fase tiene un tamaño de cristalito en promedio de 78.4 nm los cuales están embebidos en una matriz amorfa tipo nanocompósito por lo cual genera una microdeformación baja”

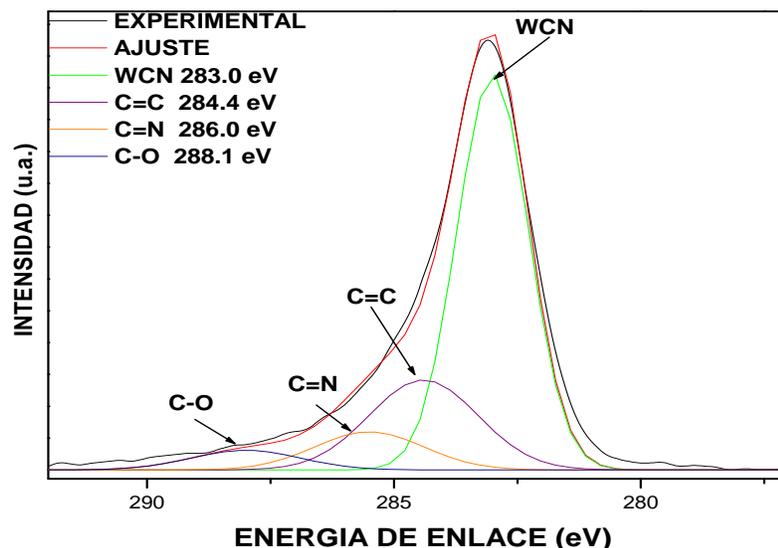
4.2.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X

Figura 11: Espectro Amplio de XPS de la muestra de 4 Arcos.



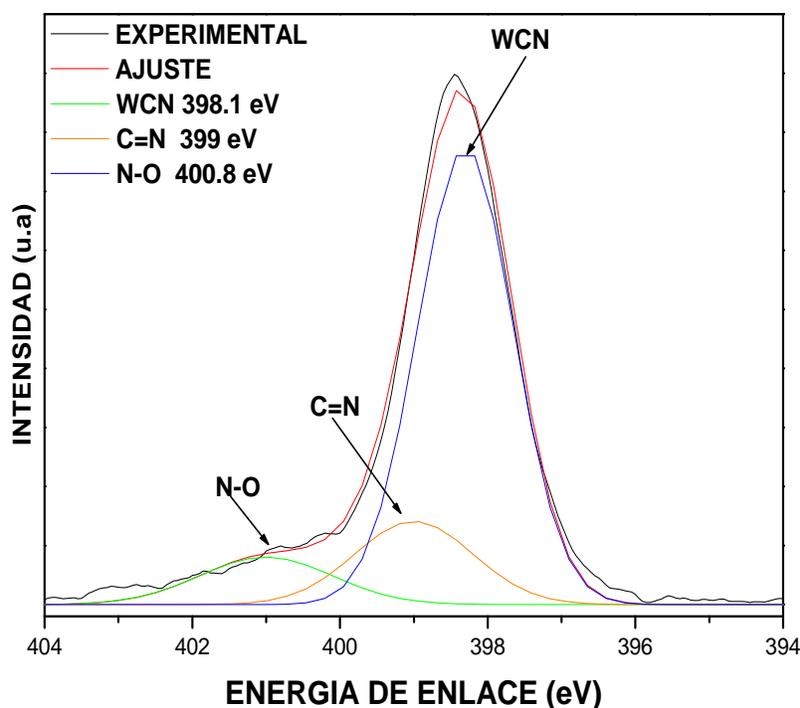
En el espectro amplio o de baja resolución presentado en la figura 11, se puede observar la presencia en las películas de los elementos propios del compuesto WCN, además de la presencia de oxígeno, la cual atribuimos a la contaminación del reactor en el momento de realizar la deposición ya que el vacío base del reactor es del orden 10^{-5} , y a la contaminación de las películas cuando estas se exponen a las condiciones ambientales. El incremento del tamaño del pico de oxígeno que se aprecia en la figura 11, se debe a su alto factor de sensibilidad (0,711) con respecto al factor de sensibilidad que presentan los otros elementos (C 0,296 y N 0,477). Además, se debe tener en cuenta que no fue posible realizarle una limpieza superficial a la película con el cañón de iones [11]. En el espectro angosto o de alta resolución de C1s, para la película de WCN (figura 12), muestra un pico aproximadamente simétrico con energía de enlace de 283.1 eV, que es consecuencia de formación de enlaces de WC, lo que indica enlaces de W-C en las películas de WCN [12]. Ahora bien, este enlace en las películas presentó un corrimiento de 0,5 eV hacia valores de mayor energía en comparación con el valor reportado para la fase pura WC. Dicho corrimiento es atribuido al efecto de incorporación de nitrógeno en las películas, lo que indica que el ambiente químico alrededor de los átomos de C es significativamente influenciado por ésta incorporación. En el espectro angosto del C 1s, ver figura 12, también se muestra un segundo pico atribuido a enlaces C=C y situado en energía de enlace de alrededor 284.4 eV [13]. Es importante señalar que en las películas también se detectó la presencia de enlaces de C=N; que por lo general se sitúan en un rango de energía de enlace entre 284.5 y 289.9 eV [14], y para los recubrimientos crecidos dicho enlace se centro en una energía de 286.0 eV [15].

Figura 12: Espectro angosto del C1s de XPS de la muestra de 4 Arcos.



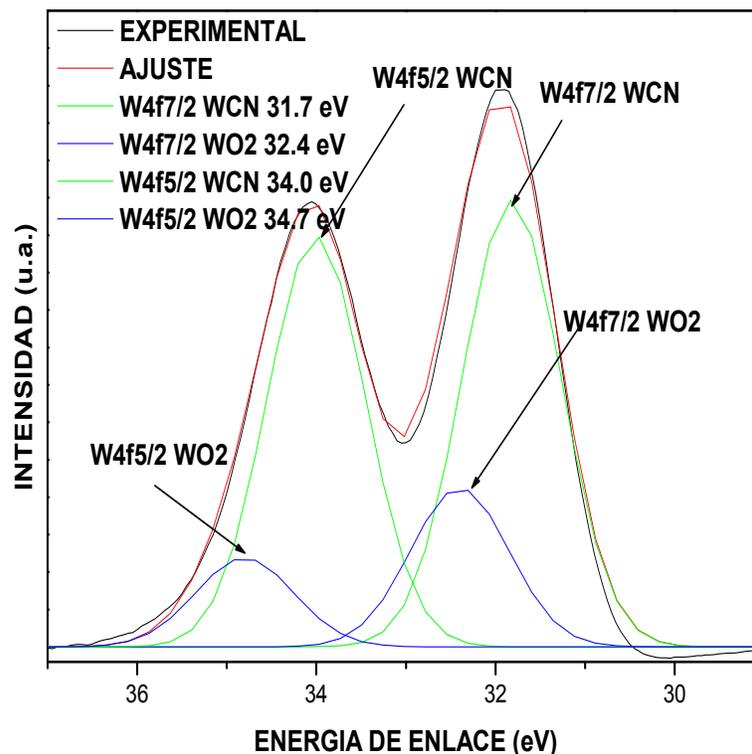
Este resultado también se corroboró con el análisis realizado al pico de N 1s presentado en la figura 13. En esta señal aparecen tres picos, uno de ellos centrado con una energía de enlace de 298.1 eV y el cual es atribuido a la formación de WCN. El segundo pico es atribuido al enlace C=N con una energía de enlace de 399 eV reportado por G. Beshkov et. al. [16] en una investigación de películas de CN_x depositadas por pulverización catódica. El tercer pico corresponde a enlaces con oxígeno N-O, los cuales se centraron en energías de 288 (C1s) y 400.8 (N1s) eV respectivamente. Estos valores de energía reportados por [17,18]

Figura 13: Espectro angosto del N1s de XPS de la muestra de 4 Arcos.



En el espectro angosto tomado en la región del W4f, ver figura 14, muestra un doblete con energía de enlace de 31,7 y 34,0 eV, correspondiente a las señales W4F5/2 y W4F7/2 [12]. La primera señal W 4F7/2 en 31,8 eV, se encuentra entre los picos asignados a las energías de enlace de W-N en 33,1 eV y al W-C en 31,3 eV, lo que indica que los átomos de W se encuentran enlazados con los dos tipos de átomos C y N. Por otro lado en este espectro también se evidenció un segundo enlace atribuido a W-O₂ centrado en energía de enlace de 32.4 y 34.7 eV, reportados por J. F. Moulder et. al. [11] para los picos del doblete W4f7/2 y W4f5/2 respectivamente.

Figura 14: Espectro angosto del W4f de XPS de la muestra de 4 Arcos.



“Con los análisis XPS se pudo observar la presencia de la fase de WCN confirmando los resultados de XRD. En el presente, los compuestos tipos MeC_xN_y , donde Me representan metales de transición, en la mayoría de los reportes encontrados son compuestos con estructura cristalina tipo nanocompuestos, donde los cristalitos son formados de compuestos tipo MeC o $Me(C, N)$ incrustado en una matriz amorfa como lo reportan los autores R. McCann et al. [14], Conformada por enlaces tipos $C=C$ o $C=N$ como se observo en los espectros angostos C1s y N1s.”

4.2.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la figura 15 se observan el espectro infrarrojo en unidades de absorbancia, de las películas obtenidas a temperatura ambiente y 200°C en un rango de 400-4000 cm^{-1} . La amplia banda entre 3700-3100 cm^{-1} de la figura 15 puede ser debida a los enlaces O-H. Al ser el sustrato, KCl, un material higroscópico, se favorece la incorporación de grupos O-H de la atmósfera. No obstante, no se deben descartar contribuciones de N-H, aminas, en esta región; si bien no se incorporó H intencionalmente en la cámara de crecimiento, es normal que queden residuos de aire, los cuales son difíciles de evacuar totalmente, incluso contando con bombas de alto rendimiento como una bomba turbomolecular.

Figura 15: Espectro infrarrojo de las películas obtenidas a temperatura ambiente y 200°C.

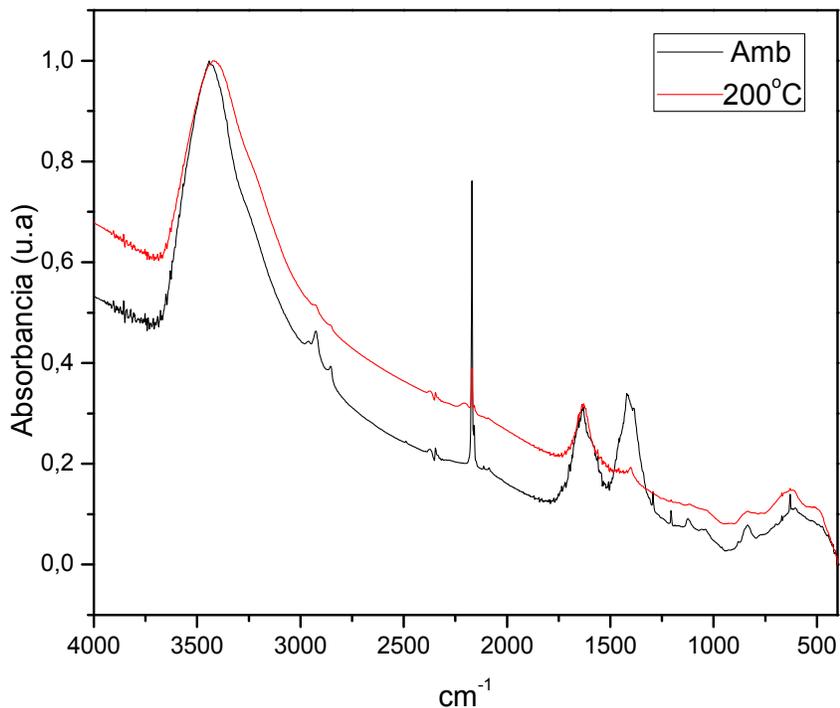
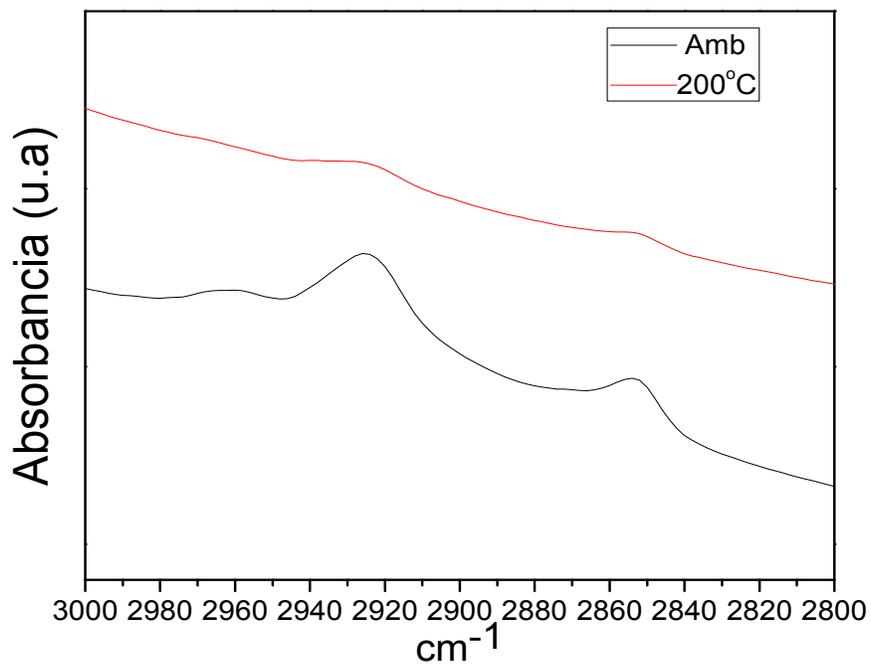
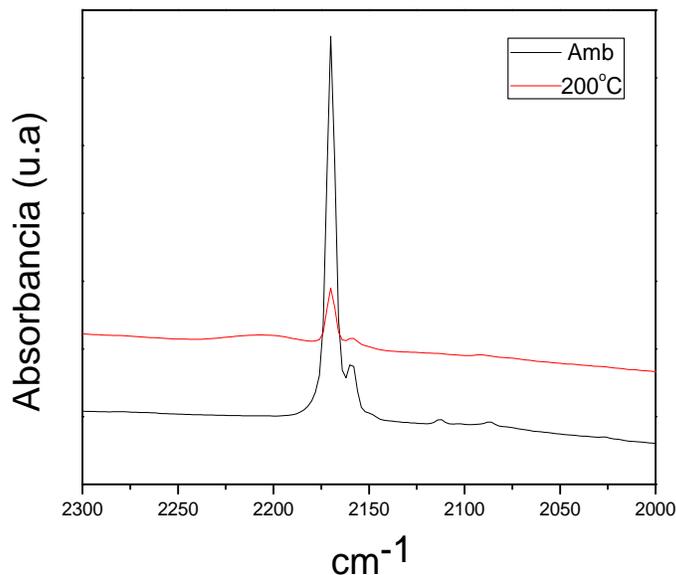


Figura 16: Banda observada entre 3000 y 2800 cm⁻¹.



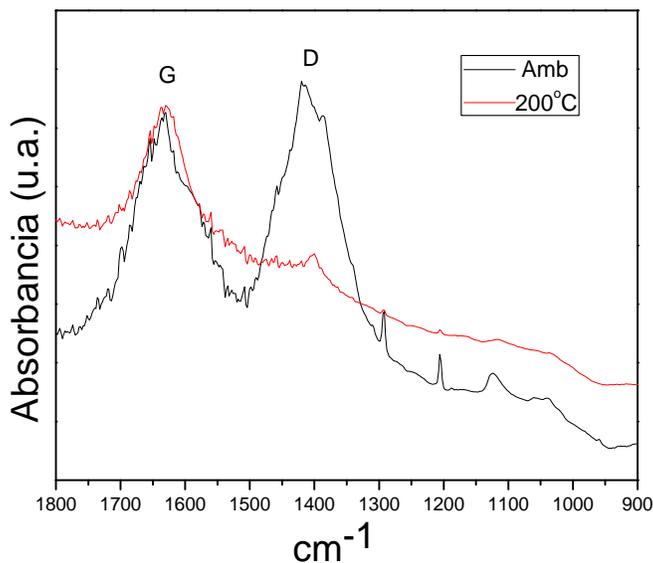
La banda observada entre 3000 y 2800 cm^{-1} de la figura 16, se atribuye a enlaces C-H como lo reportan M. Roy et al. [19], la presencia del carbón hidrogenado se debe por la presencia de humedad y restos de aire en el reactor.

Figura 17: Banda observada entre 2000 y 2300 cm^{-1} .



La banda observada entre 2000-2300 cm^{-1} de la figura 17, indica la presencia del enlace químico entre C y N, que comprende frecuencias vibracionales correspondientes, a carbodimidias ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ~2185-2015 cm^{-1}) [20,21].

Figura 18: Banda observada entre 1800 y 900 cm^{-1} .



La región espectral de mayor interés comprendida alrededor de 1800 cm^{-1} y 900 cm^{-1} (figura 18) presenta una amplia banda vibracional, en la cual varias bandas superpuestas características del material depositado pueden coexistir, puesto que dicha banda se relaciona con las vibraciones de enlaces C-C, C=C, C-N y C=N como lo han reportado en otras investigaciones [22,23,24]. En esta región aparecen dos grandes regiones definidas en relación con las bandas D y G del carbón correlacionadas por espectroscopia Raman [25],

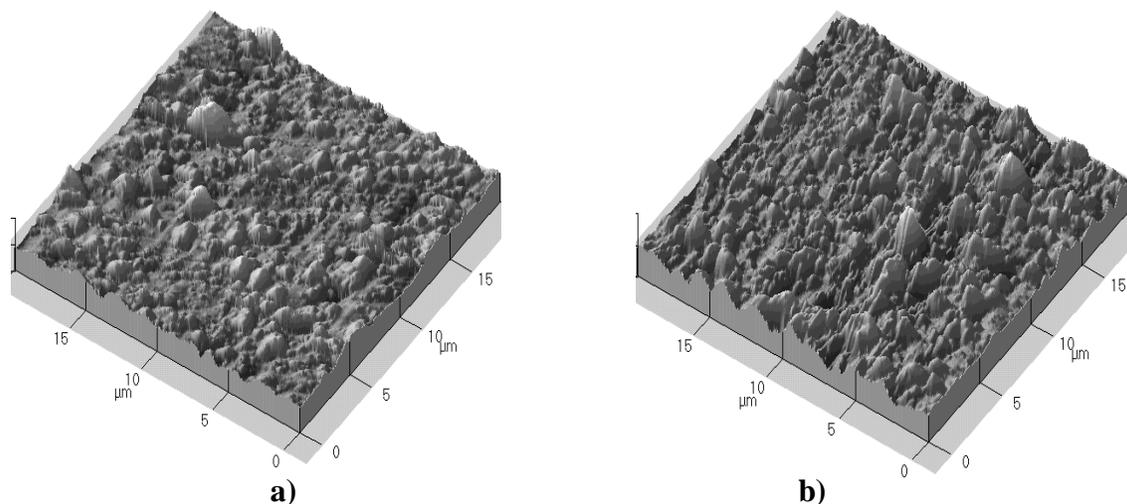
La banda G se debe a las vibraciones de los enlaces sp^2 de C-C y C-N que concuerdan con los análisis de XPS. De acuerdo a la figura 18 es evidente una disminución en la intensidad de ambas bandas a $200\text{ }^\circ\text{C}$, siendo mayor para el caso de la banda D, que contiene las vibraciones de los enlaces sp^3 como lo reporta J. Zhang et al. [23]. La disminución en la intensidad de los picos FTIR debido al aumento en la temperatura se debe a reducción en el espesor de las películas causada por la desorción de material.

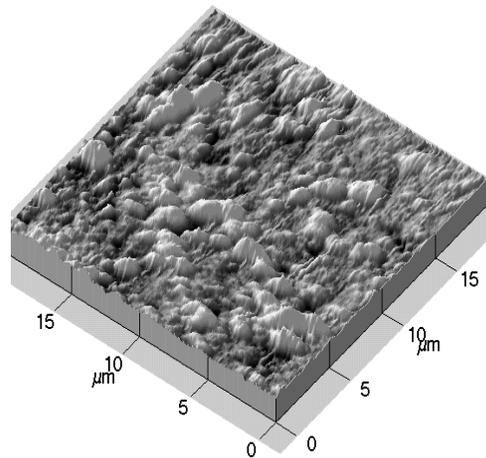
“Se corrobora la presencia de enlaces de C=C y C=N que se observaron con XPS, que hacen parte de la componente amorfa de los recubrimientos”

4.2.5 Microscopia de barrido por sonda

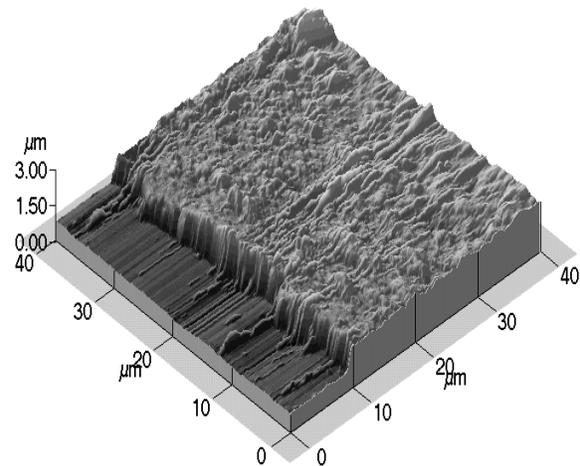
La influencia del efecto de tamaño de grano en la transformaciones de fases para diferentes materiales es estudiado por diferentes autores [26]. Para entender este efecto, el espesor de las películas se midió mediante el uso de la técnica de AFM. La figura 19 muestra imágenes en 3D de AFM. Se observa la rugosidad superficial para diferentes números de arcos 2, 3 y 4, tal como se aprecia en las figuras a)- c) respectivamente, y en la figura d) se muestra el escalón del espesor de la muestra crecida a 4 arcos.

Figura 19: Imágenes de AFM, para diferentes números de arcos a) 2 arcos, b) 3 arcos, c) 4 arcos y d) escalón del espesor de la muestra crecida a 4 arcos.





c)



d)

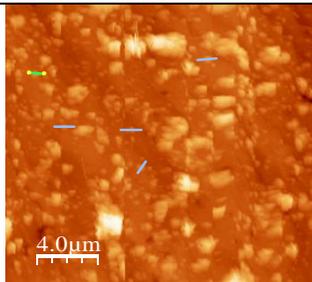
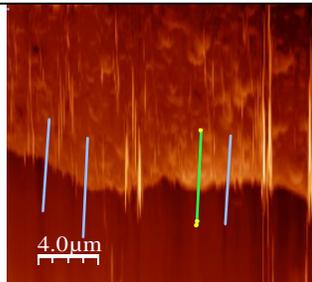
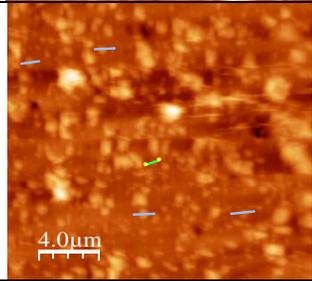
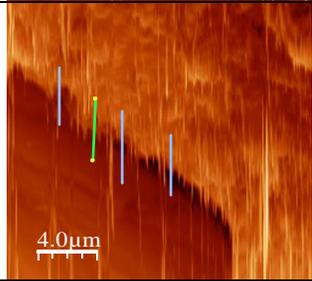
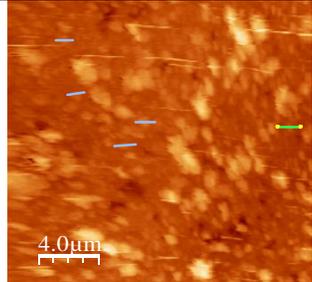
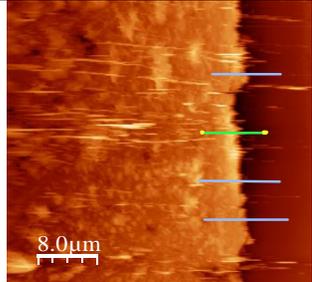
En la tabla 6 se muestra los tamaños de grano, los espesores, la rugosidad (RMS) y las imágenes que fueron obtenidas para medir estos tres parámetros de las muestra crecidas a 2, 3, 4 arcos. El aumento del tamaño de grano y el espesor en función del número de arcos se muestran en las graficas de la figura 20 (a) y (b), respectivamente. De acuerdo con el modelo cualitativo de Movchan y Demchishinh modificado por Thornton [27], este incremento se da cuando más material se deposita. Durante el crecimiento de películas, se inicia la formación de núcleos que determinaran las estructuras de granos muy pequeños. Cuando la capa es continua, la difusión superficial permite la migración de adatomos entre los granos vecinos. Además, los cristales con menor energía de superficie incorporan más material y creciendo por encima de los cristales vecinos, de mayor energía. Este crecimiento de competitivo del tamaño de grano, favorece una microestructura en forma de "V", que se incrementa con el aumento del espesor. Todo ello implica en la formación de una red densa de cristales en forma columnar [28].

Hay un gran número de investigaciones teóricas y experimentales para verificar el efecto del tamaño de grano en transformaciones de fase, teniendo en cuenta la intercara o el borde de grano como un cristal dilatado y el grano como una esfera, un modelo teórico universal para la predicción del tamaño de grano en fases estables de los metales [29], aleaciones y compuestos [30]. Además, el modelo de nucleación de una nueva fase en cristales nanocristalinos [31] demuestra que la barrera de nucleación y el tamaño crítico de la transformación de fase dependen principalmente de la energía de deformación, la energía límite de la interfase y del tamaño de grano. Sin embargo, muchos experimentos indican que la estructura de un material determinado puede variar en función del método de preparación, los parámetros de procesamiento, incluso en el mismo método [32]. las

condiciones de preparación del material afecta la estabilidad de la fase nanocristalina que es bastante compleja debido a su relación con las condiciones de no equilibrio [33].

Por otro lado, la barrera de nucleación y el tamaño crítico de nucleación de una nueva fase dependerán del tamaño de grano de los precursores para una energía dada del límite de grano, así como de una energía límite de la interfase y de la energía de deformación resultantes de la transformación de fase. El tamaño crítico de nucleación de la nueva fase será más grande que el tamaño de grano de la fase principal. En este caso, una vez que la fase de transformación se lleva a cabo, el grano entero se transforma de la fase original en una nueva fase [30]. De acuerdo con esto, es posible que los recubrimientos producidos con 2 y 3 arcos el tamaño crítico de α -WCN no se haya alcanzado, contrario a la muestra de 4 arcos donde si se alcanzó la formación de una fase de α -WCN.

Tabla 6: Tamaño de grano, espesor y rugosidad de las películas de WCN sobre acero 304.

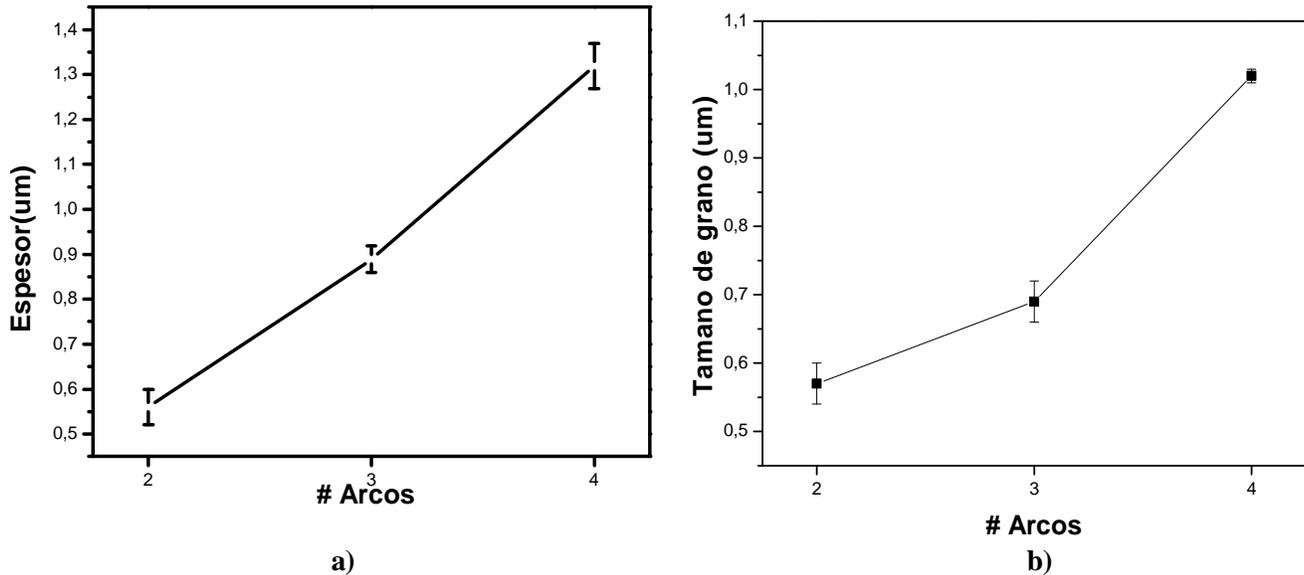
# de Arcos	Tamaño de grano (μm)	Espesor (μm)	RMS (\AA)	Imagen 2D tamaño de grano	Imagen 2D tamaño del espesor
2	0.57 \pm 0.03	0.56 \pm 0.04	0.65 \pm 0.06		
3	0.69 \pm 0.03	0.89 \pm 0.03	0.62 \pm 0.04		
4	1.02 \pm 0.03	1.32 \pm 0.05	0.62 \pm 0.05		

Las películas producidas con 2,3 y 4 arcos muestran valores de rugosidad sin cambios significativos (ver tabla 6). En general la rugosidad de la superficie de las películas depende de

Autor: Rogelio Ospina O. Página 110

varios parámetros, los principales son: la energía de las especies provenientes del blanco que chocan la superficie del sustrato, la temperatura del sustrato y la composición de la película, como estos valores no son modificados la rugosidad es casi constante [34].

Figura 20 a) Tamaños de grano y **b)** espesores en función del número de arcos.



“En estos análisis se observa la tendencia del aumento del tamaño de grano y del espesor en función del número de arcos, con un espesor máximo de 1.32 μm, tamaño de grano máximo de 1.02 μm y una rugosidad casi constante de 0.62 Å”

4.2.6 Microscopia de transmisión electrónica

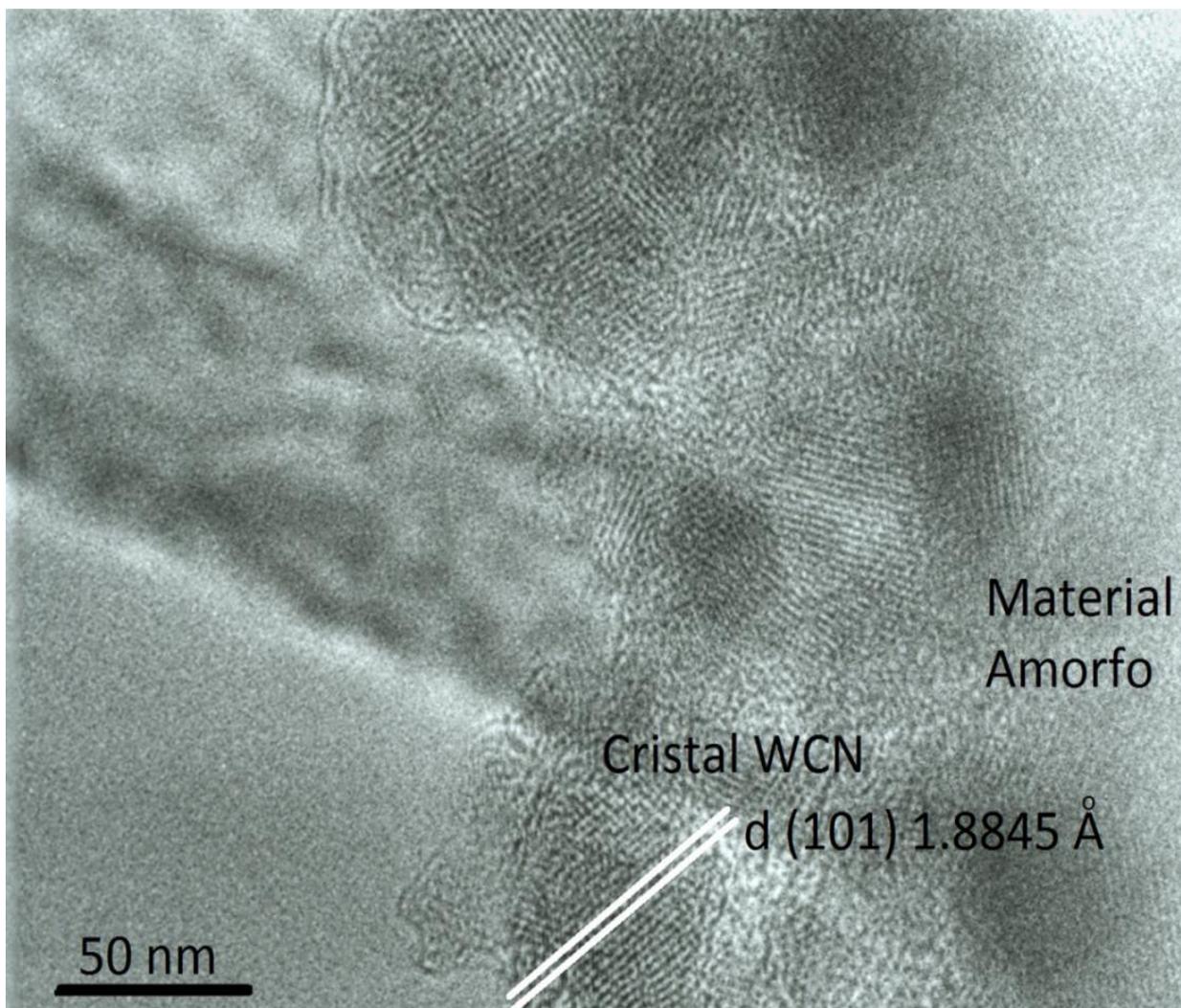
En la figura 21 se presenta la microestructura de la monocapa de WCN a temperatura ambiente se observan zonas de estructura policristalina embebida en una matriz amorfa como se había planteado por XRD. También se observó cristalitas de tamaños hasta de 70 nm que están en el mismo orden de los calculados a partir del patrón de difracción, los cuales nos habían dado 78 nm, esta diferencia es debido a que el cálculo por XRD toma en cuenta toda la película y TEM solo es una pequeña fracción. También se observa la medición de una distancia interplanar (1.8845 Å) y concuerda con la distancia interplanar del plano (101) del WCN. De esta forma se confirma la formación de la microestructura tipo nanocompuesto en los recubrimientos crecidos mediante el método de arco eléctrico pulsado.

La formación del nanocompuesto en el caso de una matriz amorfa de C (con energía suficiente de iones), es un material que se puede aplicar con gran eficiencia como barrera de difusión, debido a que el grano subyacente no está expuesto al flujo de partículas del plasma que conducen al crecimiento del grano. Como consecuencia de ello las especies recién llegadas, cristalitas en formación se re-nuclean y de esta manera conllevan a una reducción de tamaño de grano. Cuanto

Autor: Rogelio Ospina O. Página 111

mayor sea la fracción de la fase amorfa, más rápido los cristalitas en crecimiento son cubiertos con la fase amorfa y, en consecuencia, los granos siguen siendo pequeños y su frecuencia de nucleación aumenta [35].

Figura 21: Imagen TEM de la muestra de WCN depositada a temperatura ambiente.



4.2.7 Espectroscopia de emisión óptica

Para la caracterización de plasma se utilizó el plasma generado para el recubrimiento de WCN de 4 arcos. La figura 22 presenta los espectros ópticos de emisión tomados al plasma para 1, 2, 3 y 4 arcos de la misma muestra. En estos espectros se pueden identificar diferentes especies como se muestra en la tabla 7.

Figura 22: Espectros tomados variando el número de pulsos

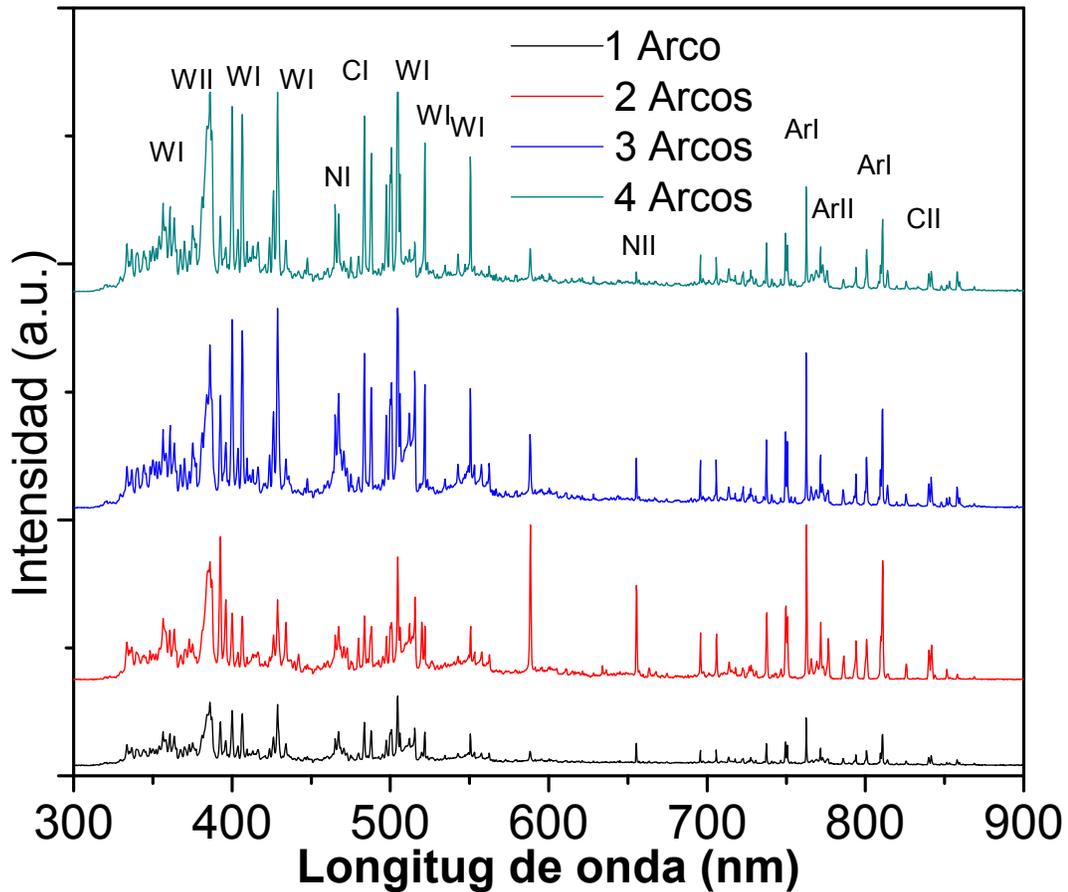


Tabla 7: Especies y sus longitudes de onda (λ) identificadas en el plasma.

Especie	λ (nm)	Especie	λ (nm)	Especie	λ (nm)
W I	356.34	W II	403.77	Ar II	758.9
W I	360.7	Ar I	750.8	Ar II	801.75
W I	400.07	Ar I	763.5	NII	456.47
W II	348.18	Ar I	772.37	CII	840.8

En la figura 22 se puede ver un incremento en la intensidad de los picos a medida que se aumenta el número de arcos. Esto se debe a que el plasma conserva algún grado de excitación y de ionización una vez se ha terminado cada pulso, y de esta manera la energía entregada por el nuevo pulso se puede invertir en nuevas ionizaciones y excitaciones. Ahora bien, una vez se han identificado las especies presentes en el plasma y teniendo en cuenta que los gases de llenado son argón y nitrógeno y que el cátodo es de WC, se pueden determinar algunas reacciones presentes durante la descarga como se muestran en la tabla 8.

Tabla 8: Reacciones presentes en el plasma (ae – alta energía y be – baja energía).

Precursor	Producto	Precursor	Producto	Precursor	Producto
WC + e _{ae}	WI + CI+e _{be}	Ar+e _{ae}	ArI+e _{be}	N ₂ +e _{ae}	2N+e _{be}
WI + e _{ae}	WII+2e	ArI+e _{ae}	ArII+2e	NI+e _{ae}	NII+2e

Con el fin de obtener la temperatura de excitación T_{exc} se emplean las ecuaciones [36]:

$$y = Ln\left(\frac{I_{21}\lambda_{21}}{g_2A_{21}}\right) \wedge x = E_2, m = -\frac{1}{kT_{exc}} \text{ con } T_{exc} = \frac{1}{km}$$

Si se realiza la gráfica de la función de $y=mx$ empleando estas expresiones y se calcula la pendiente se determina T_{exc} (figura 23) para plasmas generados a medida que se realizan los arcos.

Figura 23: Graficas de la ecuación $y=mx$.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: Parámetros del plasma calculados a partir de los espectros ópticos de emisión

No. Pulsos	T_{exc} (eV)	T_e (eV)	n_e (m ⁻³)
1	0.23±0.05	0.47±0.03	1.7±0.2x10 ²¹
2	0.41±0.04	0.54±0.04	3.1±0.3x10 ²¹
3	0.47±0.03	0.65±0.02	5.3±0.5x10 ²¹
4	0.61±0.05	0.72±0.03	7.9±0.3x10 ²¹

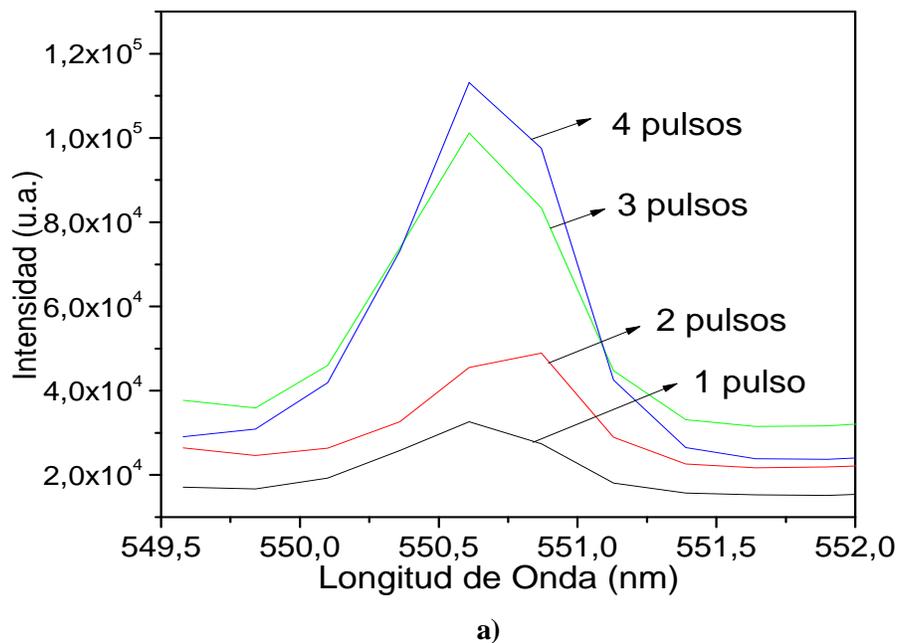
Esta temperatura está de acuerdo con reportes de la literatura para este tipo de descargas [37, 38]. Se observa además un incremento en la temperatura de excitación con el aumento de número de pulsos. Esto se debe a que el sistema conserva energía después de cada pulso. Para la obtención de la temperatura electrónica T_e se utilizaron las expresiones.

$$f_1(T_e) = \frac{I_{21}}{\varepsilon_c} \xi \left(1 - G_{ff} \exp\left(\frac{hc}{\lambda_{21}kT_e}\right) \right)$$

$$f_2(T_e) = 2.0052 \cdot 10^{-5} \frac{A_{21}g_2}{U_{ion}} \frac{\lambda_{21}}{T_e} \exp\left(\frac{E_2}{kT_{exc}}\right) \exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{kT_e}\right)$$

Y se determina a partir del intercepto entre estas las funciones representadas en por estas ecuaciones (Este método se ha reportado en la literatura por Sola et al. [38]). La figura 24 (a) y la tabla 12 presentan las líneas espectrales y los datos empleados en este cálculo. En la figura 24(b) se muestra el intercepto de las dos expresiones anteriores para el caso de 4 pulsos.

Figura 24: (a) líneas espectrales empleadas para el cálculo de la temperatura electrónica (b) intercepto de las ecuaciones para la obtención de T_e en el caso de la descarga producida a 4 arcos.



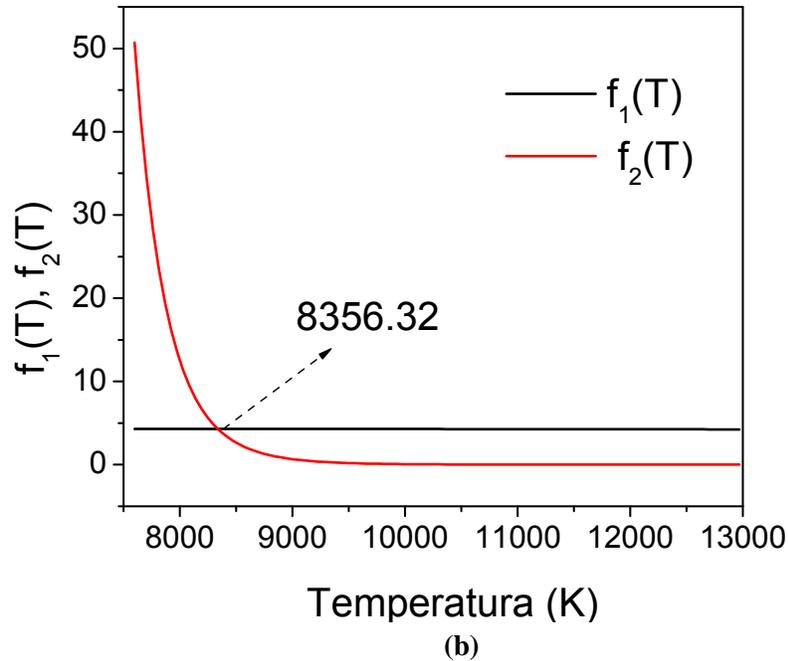


Tabla 10: Parámetros empleados para el cálculo de T_e [39, 40,41].

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
λ (nm)	550.334	E_{ion} (J)	1.278×10^{-18}	ΔE_{ion} (J)	5×10^{-21}
ε_c (cuentas.)	25941.7 (4 pul.)	U_{ion} (adim.)	776.2 (4 pul.)	I	61926.2 (4 pul.)
	33561.2 (3 pul.)		604.47 (3 pul.)		47179.67 (3 pul.)
	23542.7 (2 pul.)		519.6 (2 pul.)		16345.85 (2 pul.)
	15963.7 (1 pul.)		234.65 (1 pul.)		11225.68 (1 pul.)
A_{I2} (s)	2.14×10^7	E_2 (J)	9.545×10^{-19}	G_{ff} (adim.)	1.1 (adim.)
g_2 (adim)	5	ζ (adim.)	1.8 (adim.)		

La tabla 9 contiene los resultados obtenidos para T_e estos valores están dentro del rango reportado para descargas en arco [38,42]. Por último, se llevó a cabo el cálculo de la densidad electrónica n_e utilizando la expresión.

$$n_e = \frac{g_q A_{qp} \lambda_{rs} I_{rs}}{g_r A_{rs} \lambda_{qp} I_{qp}} \frac{2\pi(m_e k)^{3/2} T_e^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{E_r - E_i - E_q}{kT_e}\right)$$

La tabla 11 muestra los parámetros empleados y sus correspondientes valores. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos para n_e , que son del mismo orden de los reportados en la literatura [42]. Nuevamente se observa un incremento de n_e con el número de pulsos, pues cada pulso deja una ionización remanente una vez se termina.

Tabla 11: Parámetros empleados para el cálculo de n_e [39, 40,41].

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
I_{qp}	63287 (4 pulsos) 58861 (3 pulsos) 52931 (2 pulsos) 47358 (1 pulso)	I_{rs}	47628 (4 pulsos) 42536 (3 pulsos) 37829 (2 pulsos) 33650 (1 pulso)
A_{qp} (s)	1.724×10^7	A_{rs}	1.15×10^6
g_q (adim)	7	g_r	2
λ_{qp}	400.87	λ_{rs}	385.1577
E_q	5.54×10^{-19}	E_r	7.77×10^{-19}
E_i	1.278×10^{-22}		

“Con la determinación T_{exc} , T_e y n_e . Se observó un incremento de estos parámetros con el número de pulsos debido a la energía remanente que quedaba en la descarga después de cada pulso”

4.3 Sistema de recubrimientos W/WCN sobre acero AISI M2

Después de fijar las condiciones de crecimiento de las monocapas se depositaron los recubrimientos de W/WCN, estas fueron crecidas sobre pastillas de buril de acero AISI M2 buscando una posible aplicación en la industria metalmecánica. Estos recubrimientos fueron crecidos variando la temperatura del sustrato para la capa de WCN a las temperaturas Ambiente, 50, 100, 150 y 200 °C. En los recubrimientos producidos se analizó el comportamiento tanto químico como tribológico, estas muestras fueron caracterizadas por espectroscopia de energía dispersiva, microscopia de barrido electrónico, difracción de rayos x, microscopia de barrido por sonda, nanoindentación, Pin on disk, Perfilometría, scratch, y Raman.

4.3.1. Monocapa de W sobre acero AISI M2

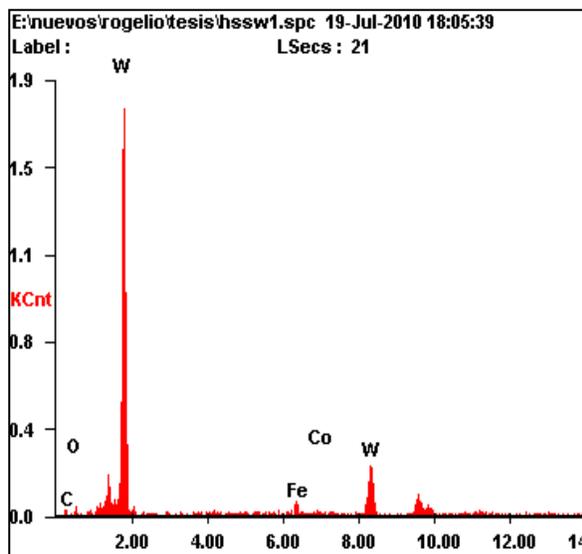
Para mejorar la adherencia de los recubrimientos de WCN, se produjo una película de W la cual tiene un espesor aproximado del 10 % de la capa de WCN. Ese tipo de recubrimiento es importante para que funcionen como una intercara de acople entre el recubrimiento y el sustrato, además,

puede evitar migraciones del C del WCN hacia el sustrato que pueden conllevar a la delaminación de la película.

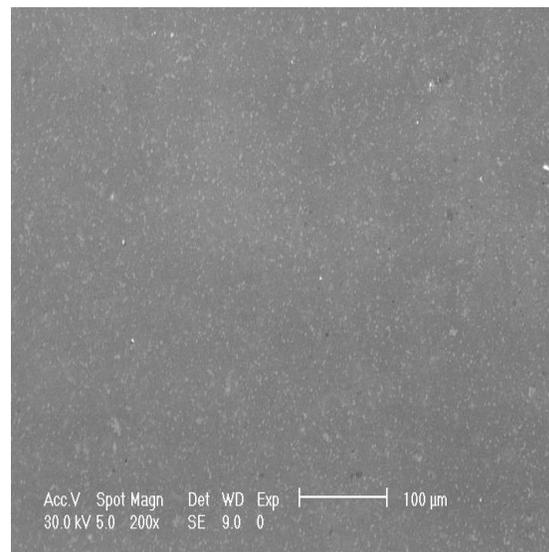
4.3.1.1. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico

En la figura 25a se presenta el espectro EDS de las películas de W. Se observan los picos M y L característicos del W con una energía de 1.779 eV y 8.395 eV respectivamente, como también unos pequeños picos del sustrato AISI M2. En la micrografía SEM de la figura 25b), se muestra que el recubrimiento es homogéneo, como algunas microgotas propias del sistema de producción de los recubrimientos.

Figura 25: a) Espectro EDS y b) Micrografía SEM, de las películas de W crecidas sobre HSS.



a)

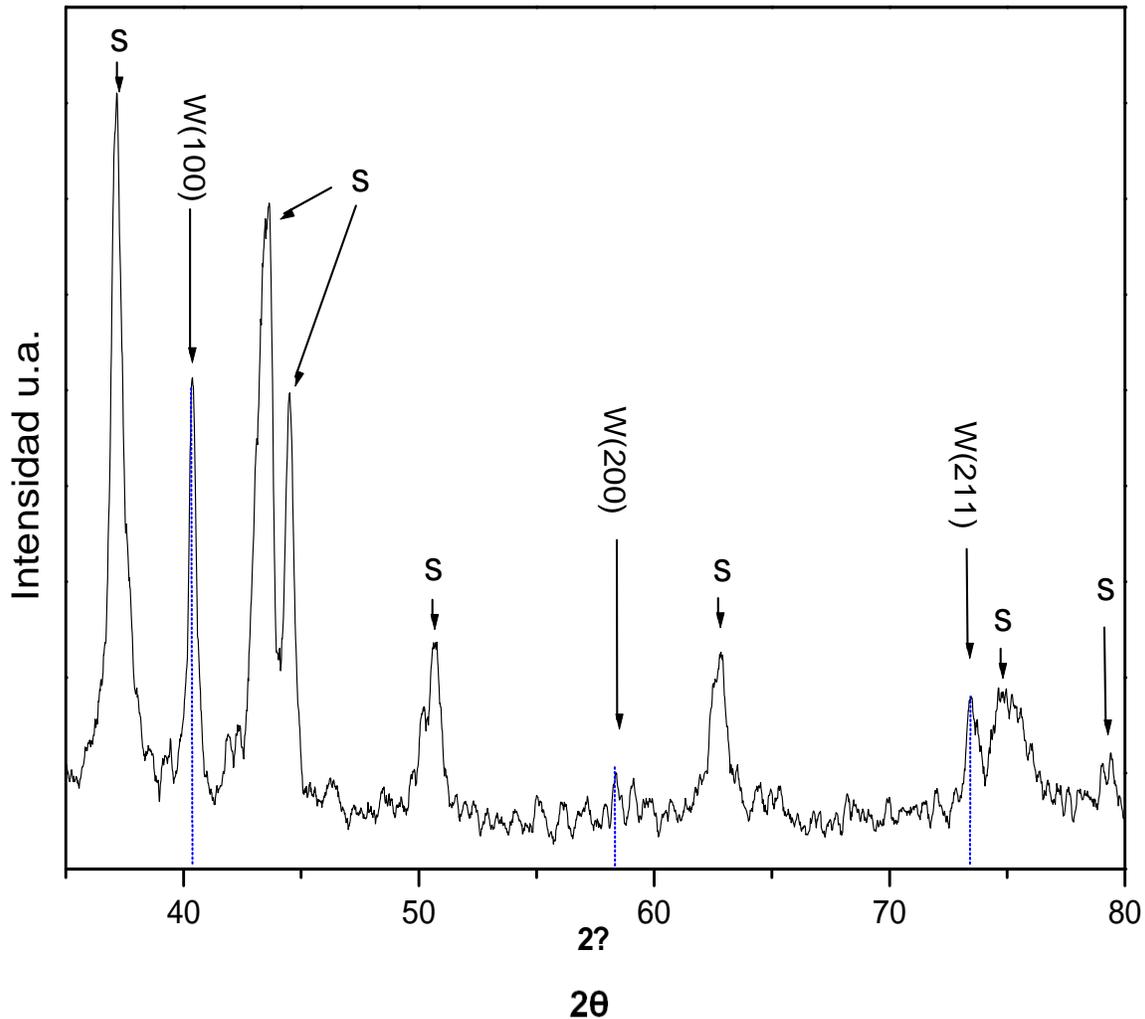


b)

4.3.1.2 Difracción de Rayos X

El patrón de difracción de la monocapa de W sobre el AISI M2 se presenta en la figura 26, se puede observar los picos de tungsteno con estructura cristalográfica BCC orientada en los planos (110), (200), (211) que corresponde a los ángulos 40.27, 58.28 y 73.20 respectivamente y con un parámetro de red de $3.157 \pm 0.017 \text{ \AA}$. Estos resultados concuerdan bien con los resultados obtenidos de la películas depositadas sobre AISI 304 con una pequeña variación de 0.008 en el parámetro de red [1]. (Según la Base de datos: 000040806).

Figura 26: Patrón de difracción de la monocapa de W sobre HSS.

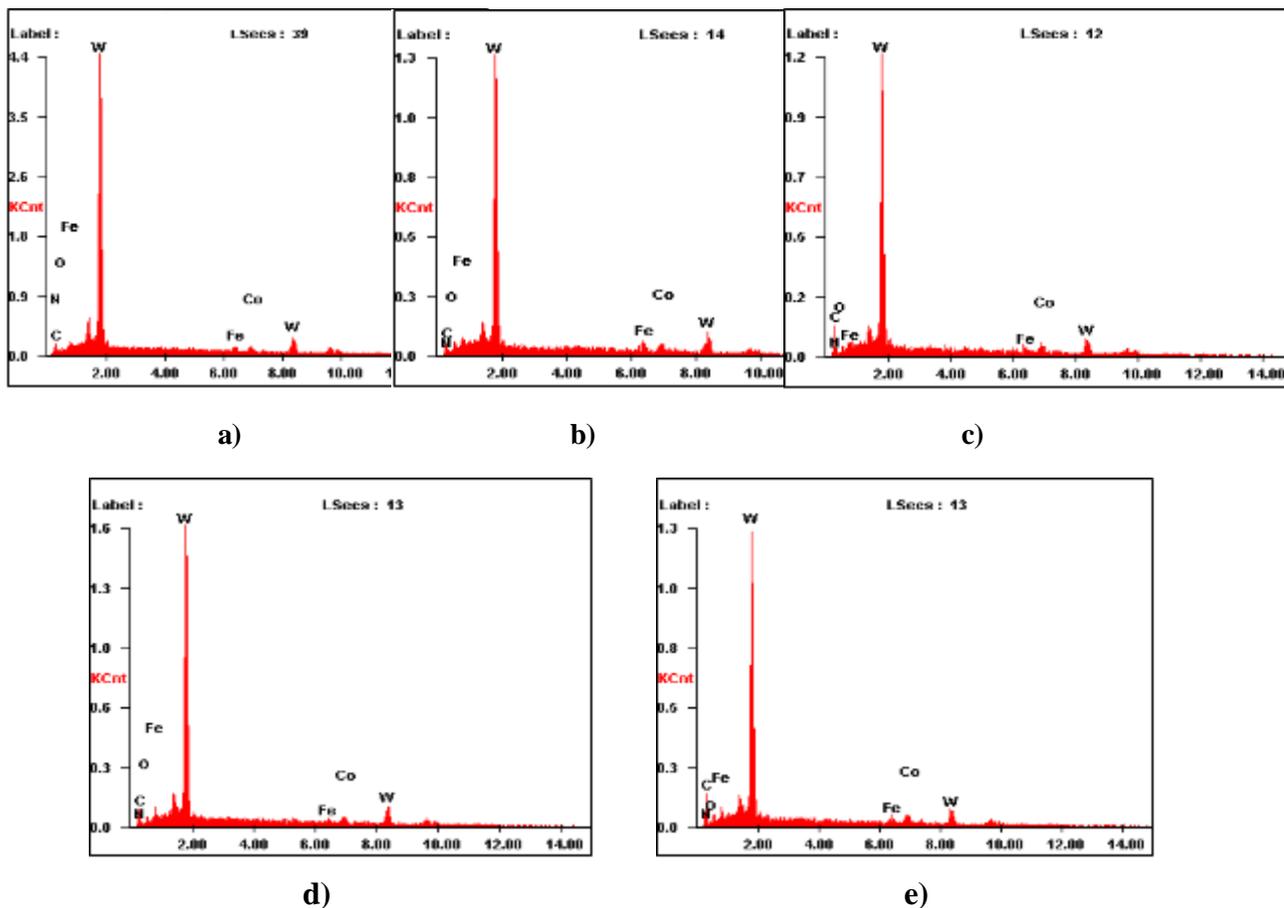


4.3.2 Caracterización de los recubrimientos de W/WCN sobre acero AISI M2

4.3.2.1. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva y microscopia de barrido electrónico.

En la figura 27 se muestran los espectros EDS de los recubrimientos de W/WCN crecidos a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C y e) 200°C. Se puede observar los picos M y L característicos del W con una energía de 1.779 eV y 8.395 eV, como también picos de C y picos muy pequeños de N en 0.282 y 0.382, y las señales Fe y Co del sustrato.

Figura 27: Espectros EDS del W/WCN crecida sobre HSS a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C y e) 200°C



La semi-cuantificación de los elementos de W, C y N de los espectros EDS se presentan en la tabla 12. Las muestra producidas a temperatura ambiente y 150 °C presentan las concentraciones más bajas de carbono y las concentraciones más altas de nitrógeno.

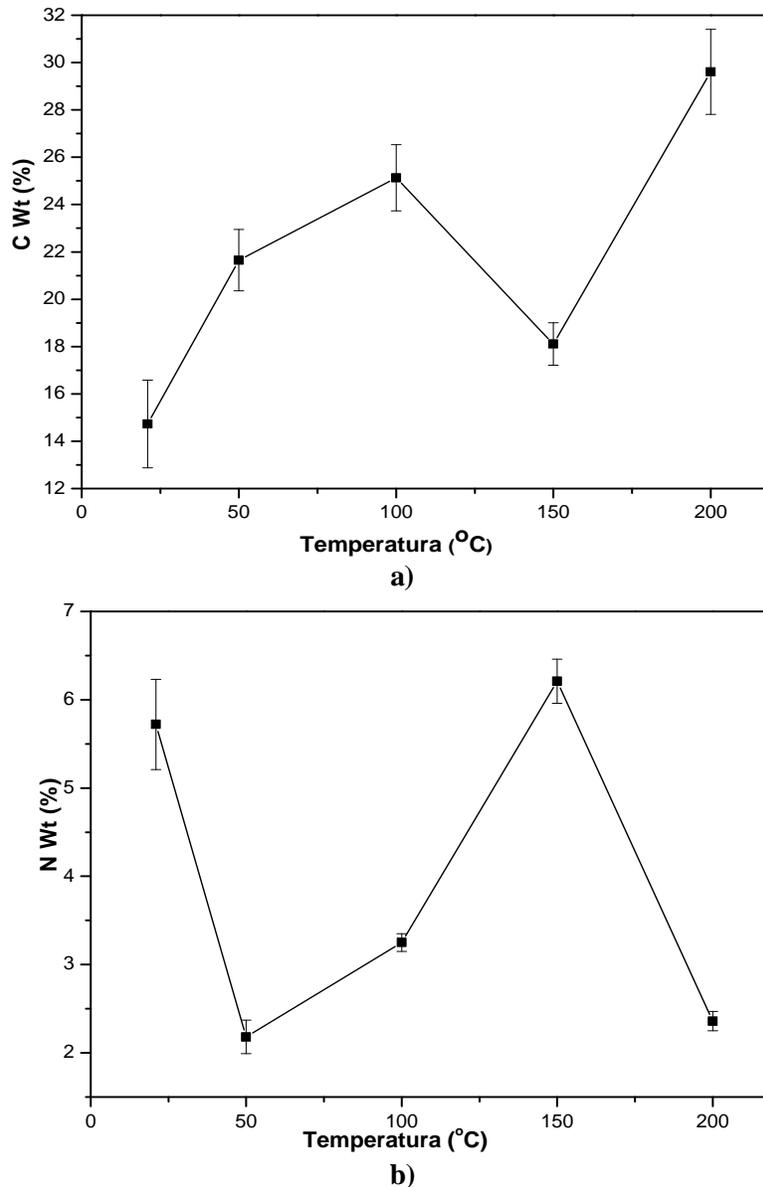
Tabla 12: Semi-cuantificación de los espectros EDS.

Temperatura	W (Wt%)	C (Wt%)	N (Wt%)
WCN Ambiente	69.04±1.3	14.73±1.85	5.72±0.51
WCN 50	62.38±1.6	21.65±1.3	2.18±0.19
WCN 100	58.70±1.2	25.13±1.4	3.25±0.10
WCN 150	63.70±1.9	18.11±0.9	6.21±0.25
WCN 200	55.11±1.7	29.61±1.8	2.36±0.11

La figura 28 muestra el comportamiento de las concentraciones de C y N en función de la temperatura para las muestras crecidas a temperatura ambiente, 50, 100°C, 150°C y 200°C. En la figura 28a se observa que la concentración de carbono tiende a aumentar, esto a la posible

formación de enlaces C-C, C-N, C=C, C=N favoreciendo una amorfización de la muestra. Esto concuerda con los resultados de S. Kukielka a et al. [43] en una investigación de Níquel/carbón hidrogenado amorfo donde a medida que se aumenta la cantidad de C en la deposición se amorfiza el recubrimiento. Las películas depositada a temperatura ambiente y 150 °C presentan menos % de carbón, esto debido a una mayor inclusión de N dentro de la estructura (ver figura 28b).

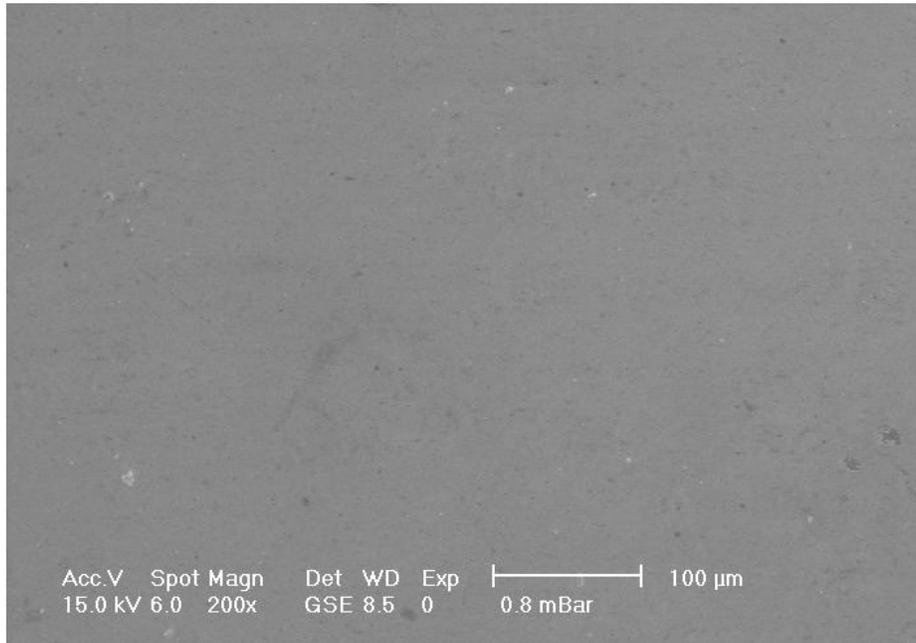
Figura 28: Grafica de concentración a) C y b) N en función de la temperatura.



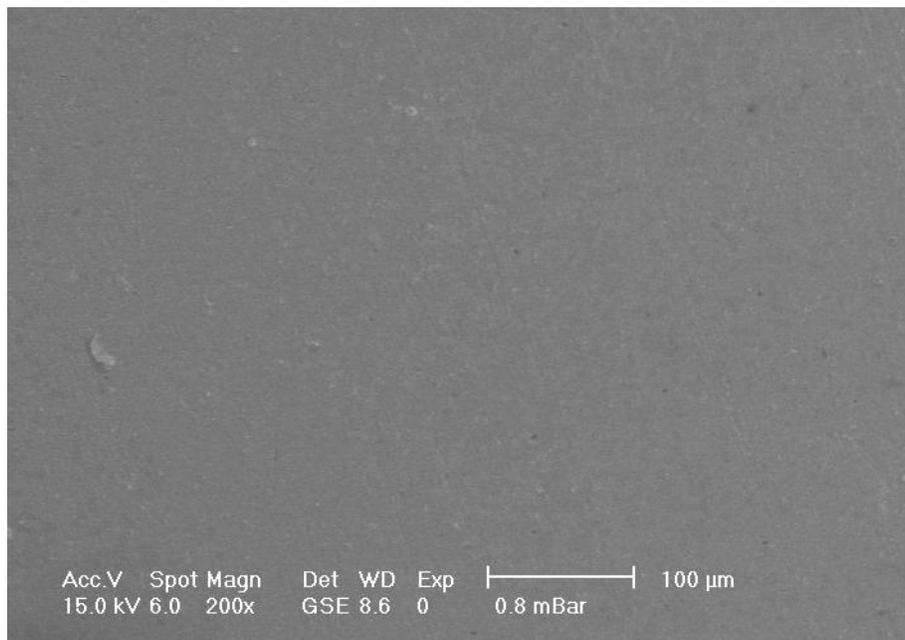
La figura 29 muestra micrografías SEM de las superficies de las muestras a diferentes temperaturas de los recubrimientos de WCN que fueron depositados a temperatura a) ambiente, b) 50°C, c) 100°C, d) 150°C y e) 200°C. Estas películas muestran una superficie homogénea a esta magnificación,

además, se puede observar la presencia de microgotas propias del sistema de deposición (puntos grises claros). Este fenómeno es mas claro en las muestras depositadas a 150°C y 200°C.

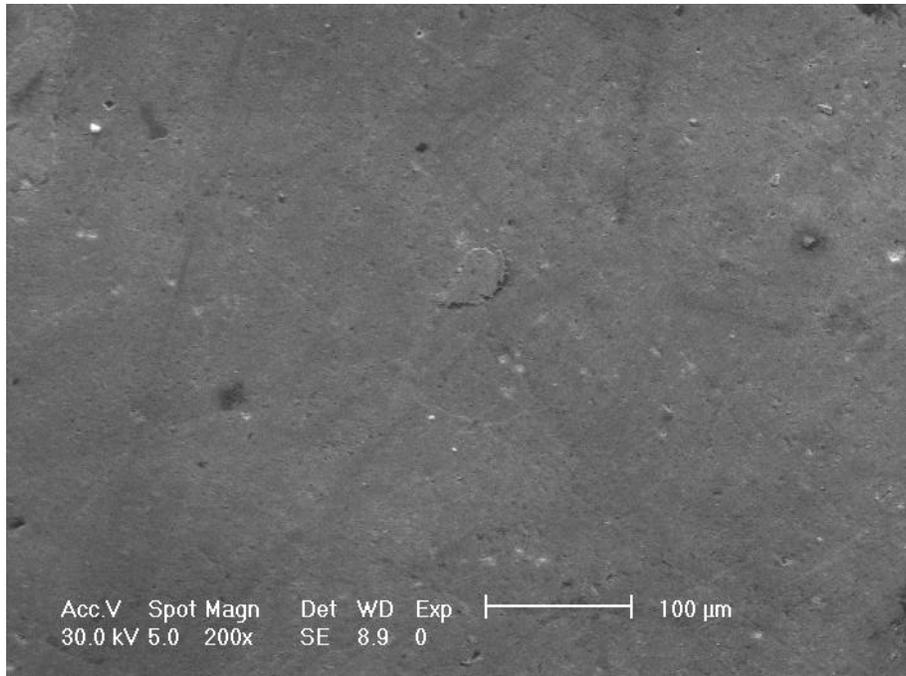
Figura 29: Micrografías SEM de W/WCN depositadas sobre AISI M2 a diferentes temperaturas **a)** ambiente, **b)** 50°C, **c)** 100°C, **d)** 150°C y **e)** 200°C.



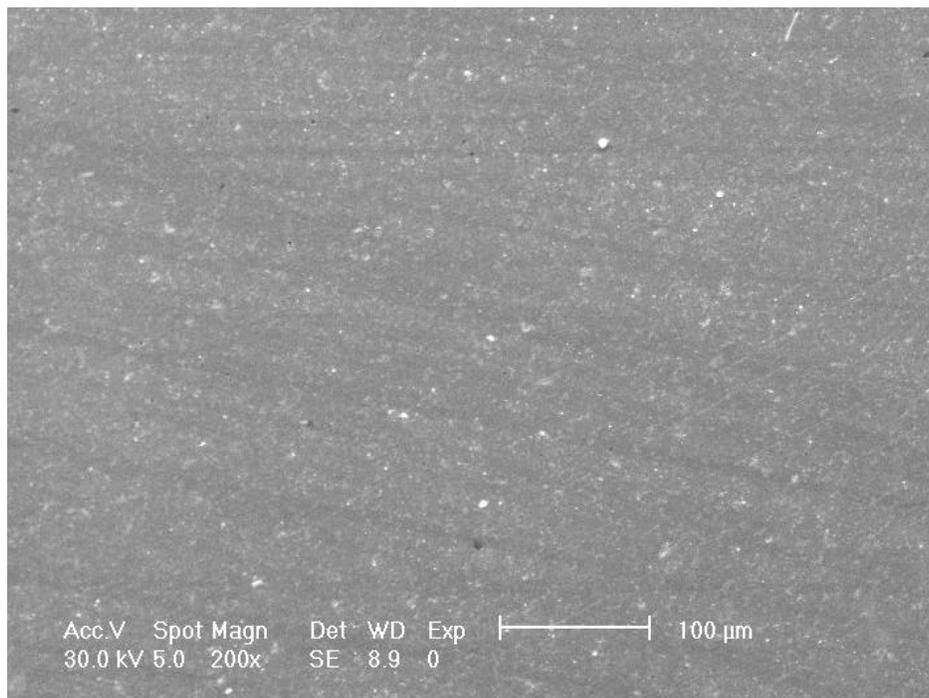
a)



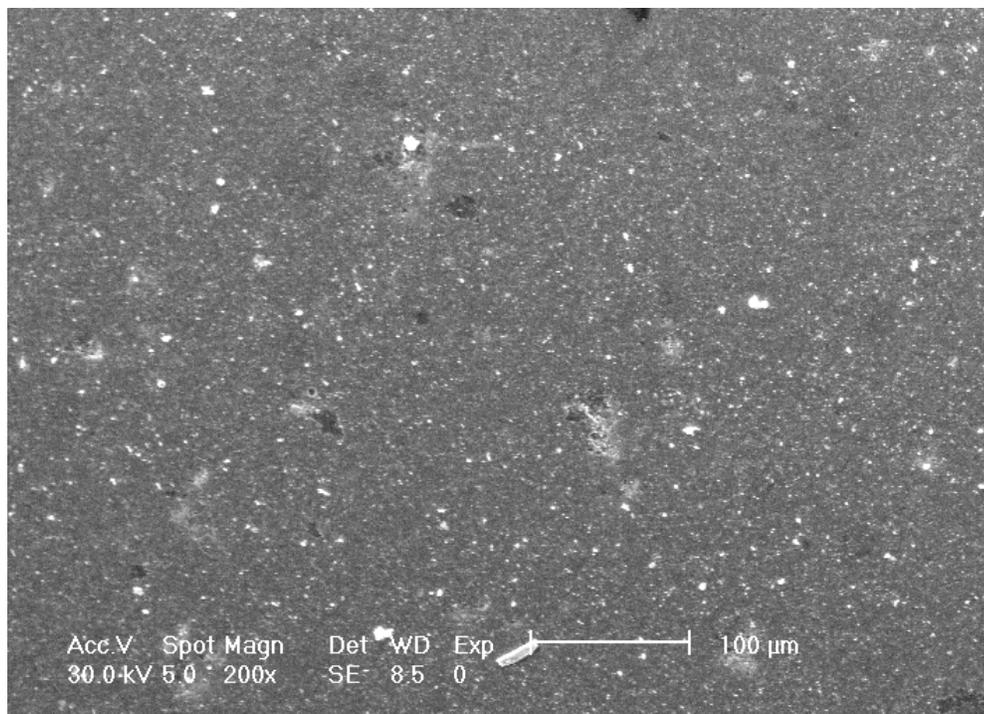
b)



c)



d)



e)

“Cuando se aumento la temperatura del sustrato durante el crecimiento aumento la cantidad de C en las muestras dando mayor posibilidad de formación de la parte amorfa. exceptuando la muestra de 150 °C donde el contenido de C es mas bajo, debido a que es la muestra que mas N contiene y estos compiten en el posicionamiento en la red”

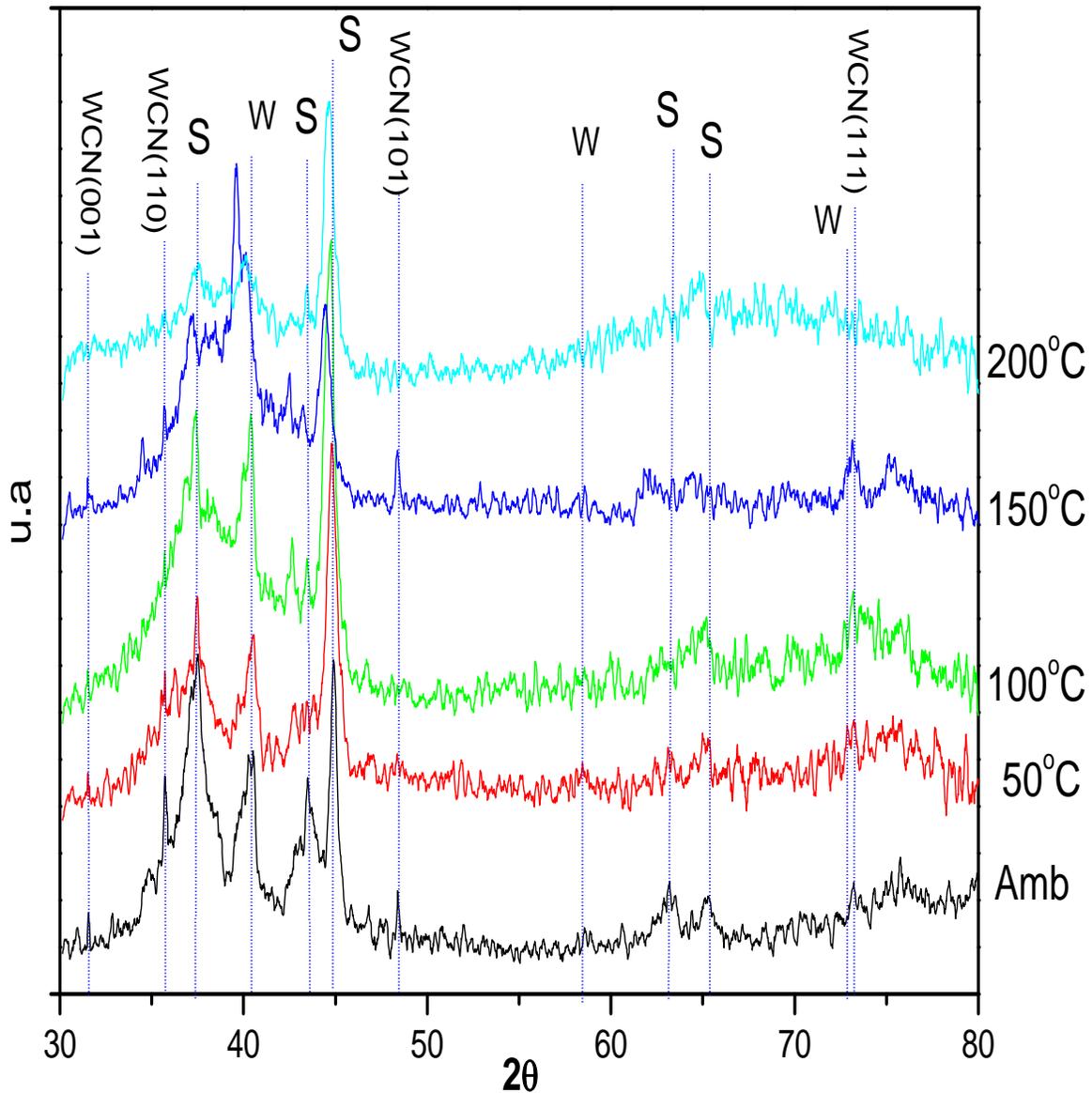
4.3.2.2 Difracción de rayos X

La figura 30 muestra los patrones de difracción de los recubrimientos de W/WCN en una configuración simétrica $\theta - 2\theta$ en un rango de 30 a 80 grados, sobre acero AISI M2 en función de la temperatura de depósito. Se observa la presencia de las fases de W con orientaciones (110), (211), (200) y de WCN con orientaciones (001), (110), (101), (111) reportadas en la Base de datos: 00040806 para el W y 000251256-000251047 para WCN.

La disminución de las intensidades de los picos está asociada a la reducción del espesor, siendo las películas crecidas a temperatura ambiente y 150 °C las más gruesas y las de 200 °C la más delgada, tal como se observa en los análisis más adelante en AFM. Esto debido probablemente a la intensidad de los picos del sustrato que son mayores en las películas más delgadas, es decir el sustrato tiene mayor interacción con los rayos x. Por otro lado, también en el espectro se puede observar la amorfización de las muestra debido a la reducción del tamaño de grano tal como lo reporta P.J. Martinet al. [27]. Este efecto también es producido por la inclusión de carbón a medida

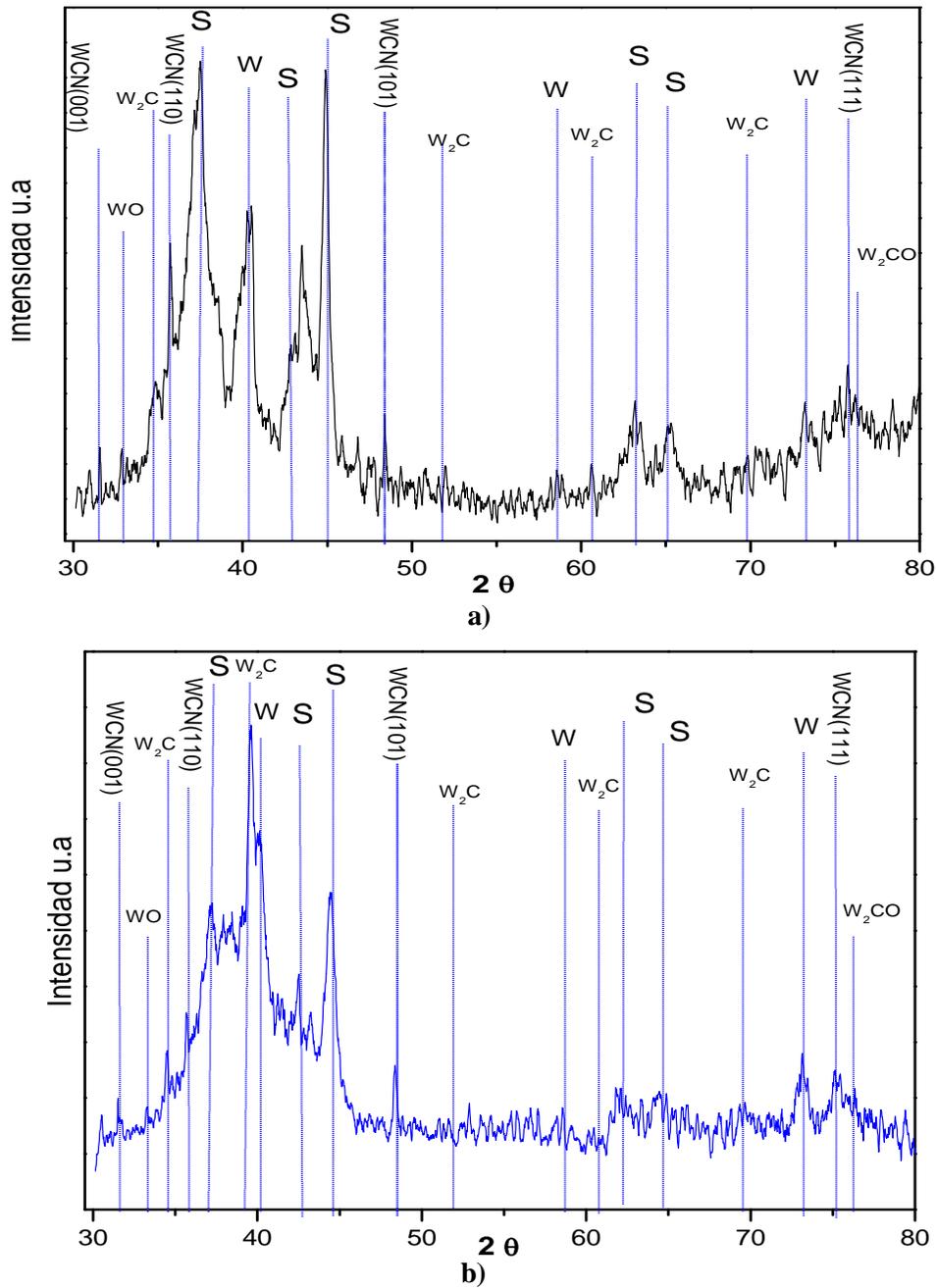
que se aumenta la temperatura (ver figura 29) como se confirmó en EDS y la formación de la estructura tipo nanocompuesto como se observó en TEM.

Figura 30: Patrones de difracción de los recubrimientos de W/WCN, sobre acero AISI M2 en función de la temperatura.



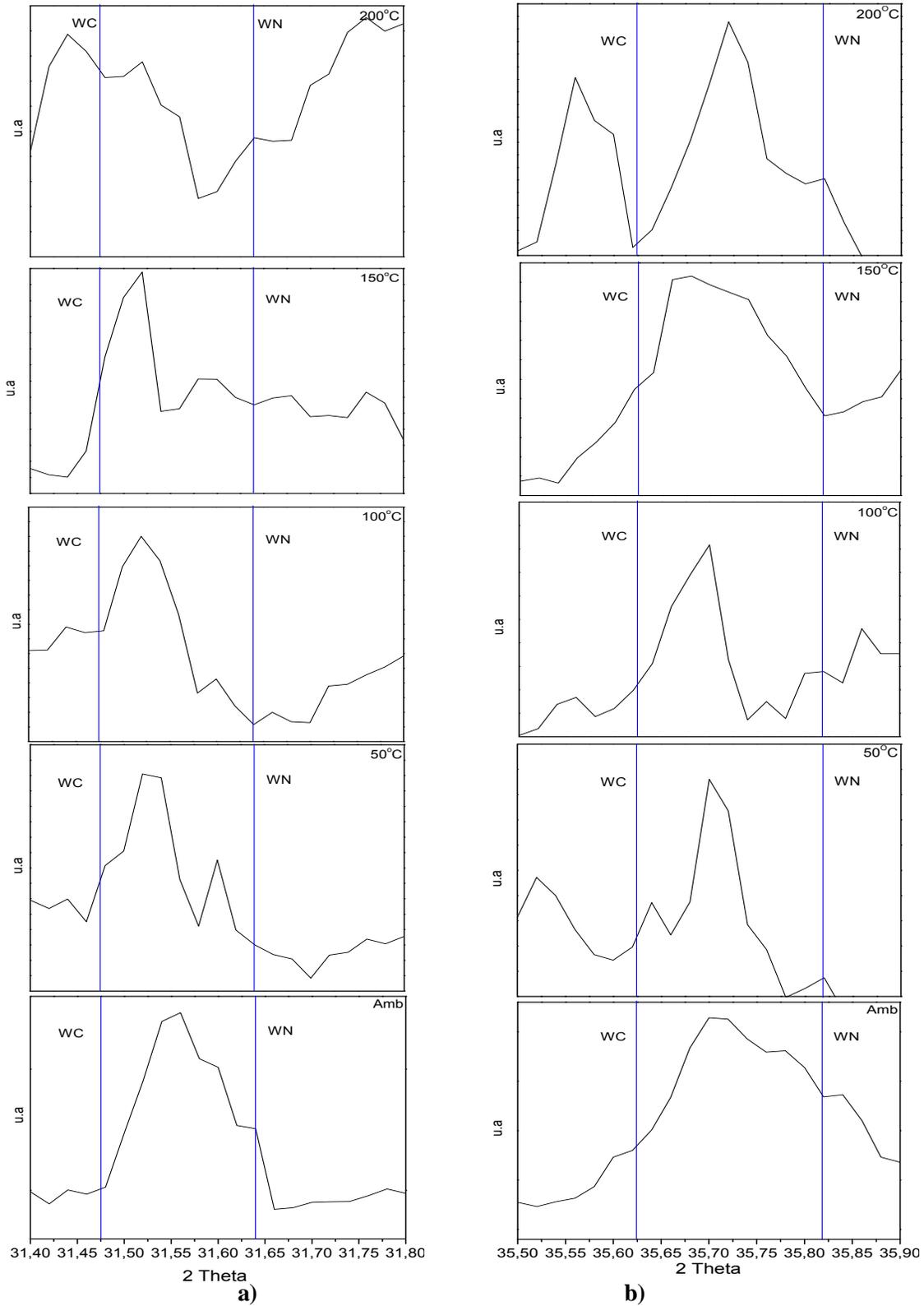
En los espectros figura 31 se pueden tener más detalle de fases presentes de los recubrimientos producidos donde se puede apreciar la existencias de fases W_2C y WCO presentes también el recubrimiento de WCN sobre el AISI 304 (ver figura 7).

Figura 31: Patrones de difracción a) ambiente y b) 150°C.



En la figura 32 se observa las orientaciones preferenciales a) (001), b) (110) de las películas WCN a ángulos bajos, donde está definida la fase que corresponde a α -WCN (hexagonal) tal como lo reportan Y. D. Su [44]. Según los autores, los picos que pertenecen a α -WCN se colocan en una posición intermedia entre la α -WC y $WN-\alpha$, también se observa un corrimiento de los picos a medida que se incrementa la temperatura del sustrato hacia el valor de referencia de WC, de igual manera que se observe en las películas de WCN sobre 304.

Figura 32: Orientaciones de WCN a ángulos bajos a) (001) y b) (110).

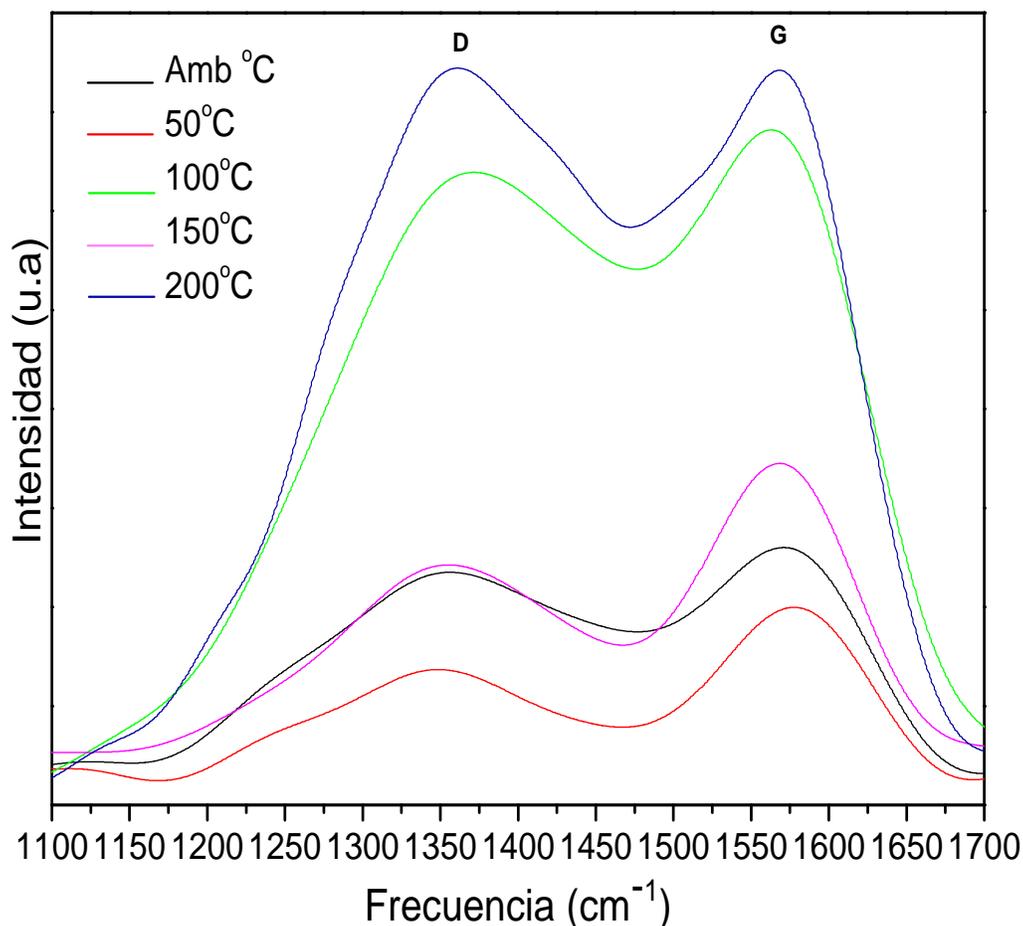


4.3.2.3 Espectroscopia Raman

Con el objetivo de identificar los enlaces que comprenden la región amorfa, se empleó la técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica es de 50 a 230 veces más sensible a sitios sp^2 porque los electrones π son preferencialmente excitados con fotones visibles [45]. Por esta razón, los espectros Raman obtenidos para las películas de WCN otorgaron información de enlaces dobles, además de cambios en la microestructura a medida que se aumentaba la temperatura del sustrato.

En todas las películas de WCN (figura 33) se visualizó, en la región comprendida entre $1100-1700\text{ cm}^{-1}$, los dos picos característicos que exhiben el carbón amorfo, banda D (disorder) y la banda G (graphite). En esta figura también se observa un aumento en las intensidades de las películas depositadas a 100 °C y 200 °C debido al aumento de vibraciones de las moléculas en estas bandas pudiendo inferir que hay mayor cantidad de enlaces sp^2 .

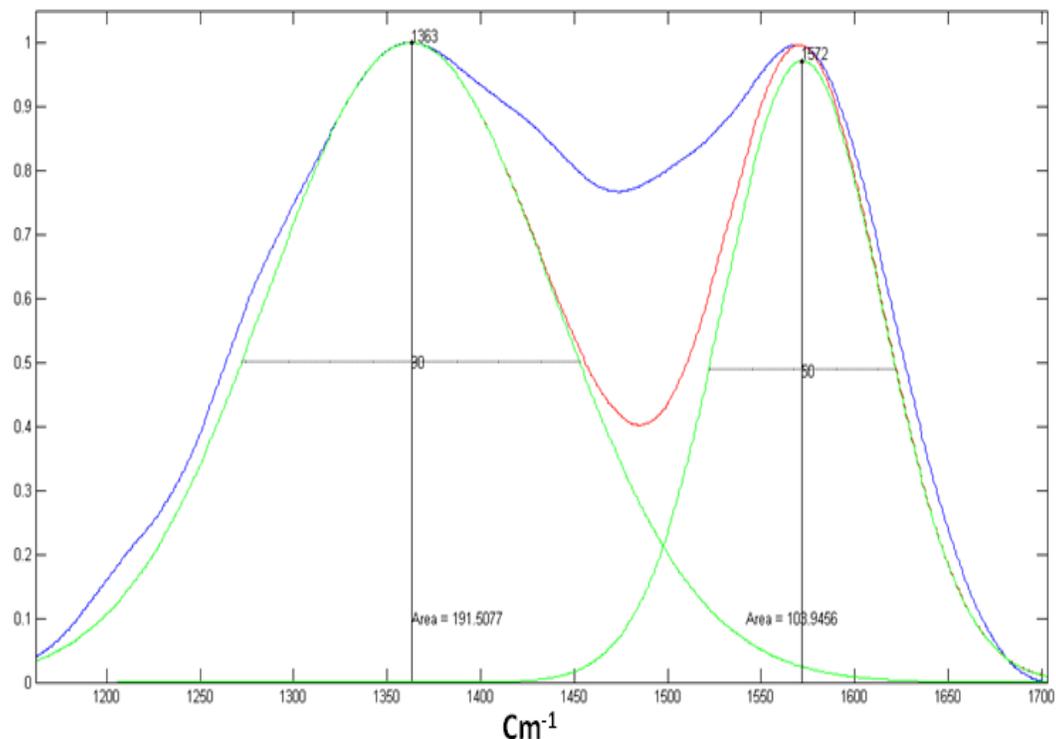
Figura 33: Espectro Raman de las películas de W/WCN en función de la temperatura.



La vibración Raman para una estructura de grafito exhibe sólo un pico Raman aproximadamente en 1580 cm^{-1} , llamado el pico G. Si el grafito llega a ser desordenado en las capas de carbono, este pico se ensancha. Para el grafito policristalino, dependiendo del tamaño de estos cristalitas, aparece un segundo pico alrededor de 1350 cm^{-1} , denominado pico D [46]. Si el orden de largo alcance en el material cristalino se pierde, la fase llega a ser amorfa y los picos D y G se ensanchan.

Para poder realizar la relación de los diferentes espectros se tomo la intensidad máxima de cada uno de los espectros como uno, antes de cualquier ajuste. La utilidad de normalizar un conjunto de espectros es que se pueden visualizar los cambios en la forma y posición de las bandas D y G como función de la temperatura, y se puede visualizar cualquier tendencia de variación de los parámetros de los espectros Raman. En estos espectros, se observa los picos característicos D y G, típicos en las vibraciones moleculares de las películas delgadas de WCN, ubicados entre 1100 y 1700 cm^{-1} . Estos picos G y D con sus respectivas posición, ancho (FWHM), area (I_D y I_G), fueron analizados después de realizar un ajuste con dos funciones gaussianas (ver figura 34), teniendo en cuenta que se alcanza un ajuste razonable y es el más utilizado para estos espectros [47].

Figura 34: Procesamiento del Espectro Raman de las películas de W/WCN.



La posición de las bandas obtenidas, el ancho de las bandas D y G, las áreas y la relación de áreas de las bandas D y G (I_D/I_G) de cada una de las películas se resumen en la tabla 13.

Tabla 13: Posición de las bandas obtenidas, el ancho de las bandas D y G, las áreas y la relación de áreas de las bandas D y G (I_D/I_G) con respecto a la temperatura.

Temperatura (°C)	Posición Banda D (cm ⁻¹)	Posición Banda G (cm ⁻¹)	FHWM D	FHWM G	Área Banda D (I_D)	Área Banda G (I_G)	I_D/I_G
Ambiente	1349	1577	72	42	98,91	89,94	1,09
50	1356	1571	90	40	118,99	85,33	1,39
100	1373	1564	78	40	155,52	102,71	1,51
150	1357	1570	81	48	111,55	104,34	1,06
200	1363	1572	90	50	191,5	103,94	1,84

La incorporación de N en las películas crea enlaces C-N a expensas de los enlaces C-C. Excluyendo las frecuencias de vibración de enlaces sp^1 ($C\equiv N$), todos los otros modos vibracionales CN se encuentran en el rango de las bandas G y D. Por ende, en la región D-G es imposible distinguir los modos debido a los enlaces de C y N ya que estos se traslapan. Luego las bandas D y G consisten de contribuciones C=C y C=N.

El corrimiento Raman de la banda D a altas energías sugiere una densificación de estructuras sp^2 [48] en la red atómica, conllevando, al incremento del contenido de enlaces sp^2 como C=C, C=N. Esto se puede apreciar bien en la muestra depositada a 200 °C, que se caracteriza por el mayor corrimiento, concordando con los patrones de difracción (ver figura 30) donde esta es la más amorfa y con mayor contenido de C.

La posición de la banda G no tiene una tendencia clara pero el corrimiento hacia mayores frecuencias a medida que se elevaba la temperatura de depósito, se debe a la disminución de enlaces sp^3 y al aumento en los enlaces sp^2 [49]

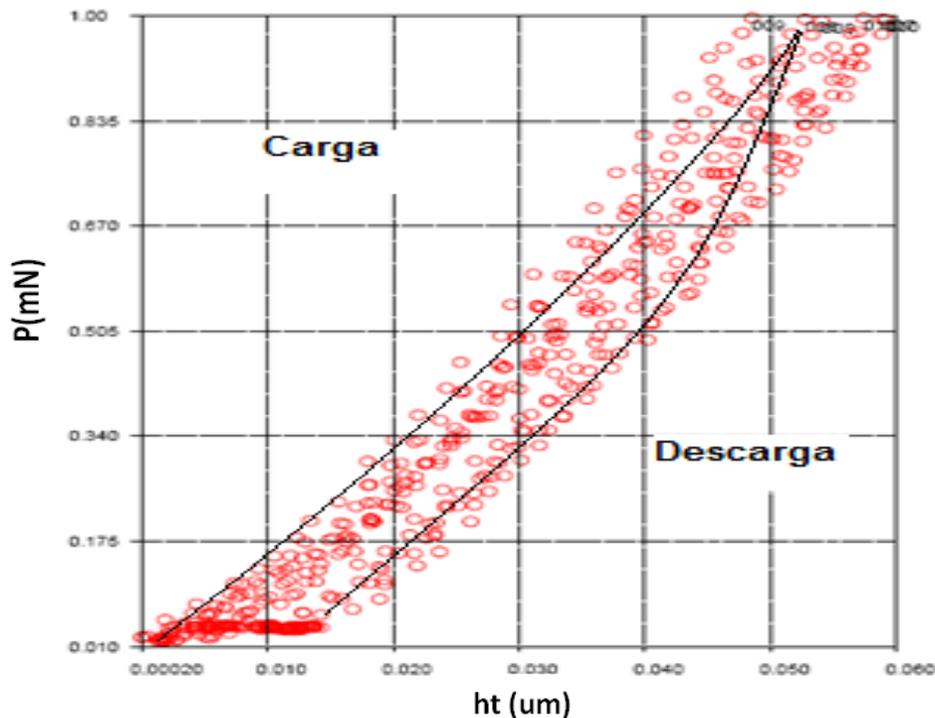
El aumento o la disminución del FHWM de las bandas D y G está asociado a los enlaces sp^2 y sp^3 respectivamente, sin embargo de los recubrimientos de WCN no muestra una tendencia clara.

El aumento de I_D/I_G con la temperatura sugiere que el C sp^2 tienen mayor probabilidad de formar enlaces C=C y/o C=N. También es de aclarar que la muestra de 150 °C presenta la relación más baja debido a ser más cristalina y tener menos contenido de C.

4.3.2.4 Nanoindentación, pin on disk, perfilométrie, rayado

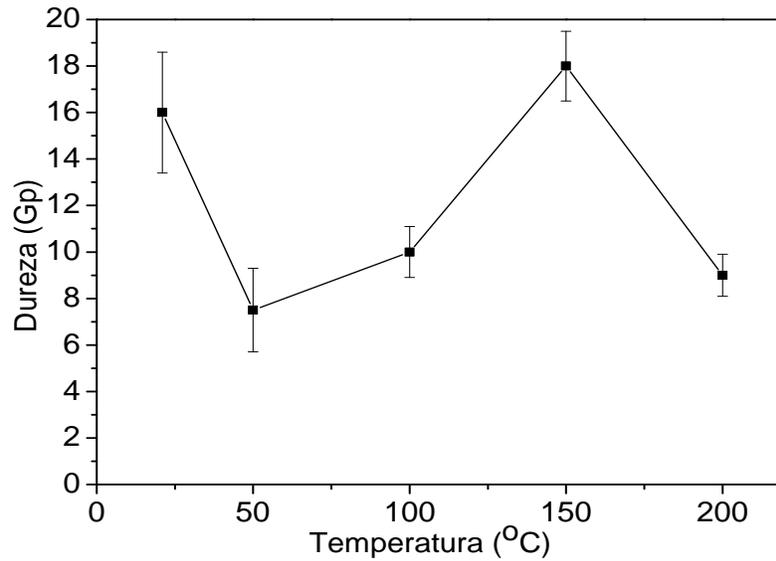
En la figura 35 se observa una curva característica de carga y descarga de un ensayo de nanoindentación cuando indenta la muestra de 150 °C. En esta se puede observar la carga máxima de 1mN y una profundidad máxima de penetración de 60 nm. Con la curva de descarga se calcula la dureza, la cual es calcula por el software del nano tribómetro.

Figura 35: Curva característica de carga y descarga de la muestra de 150 °C.



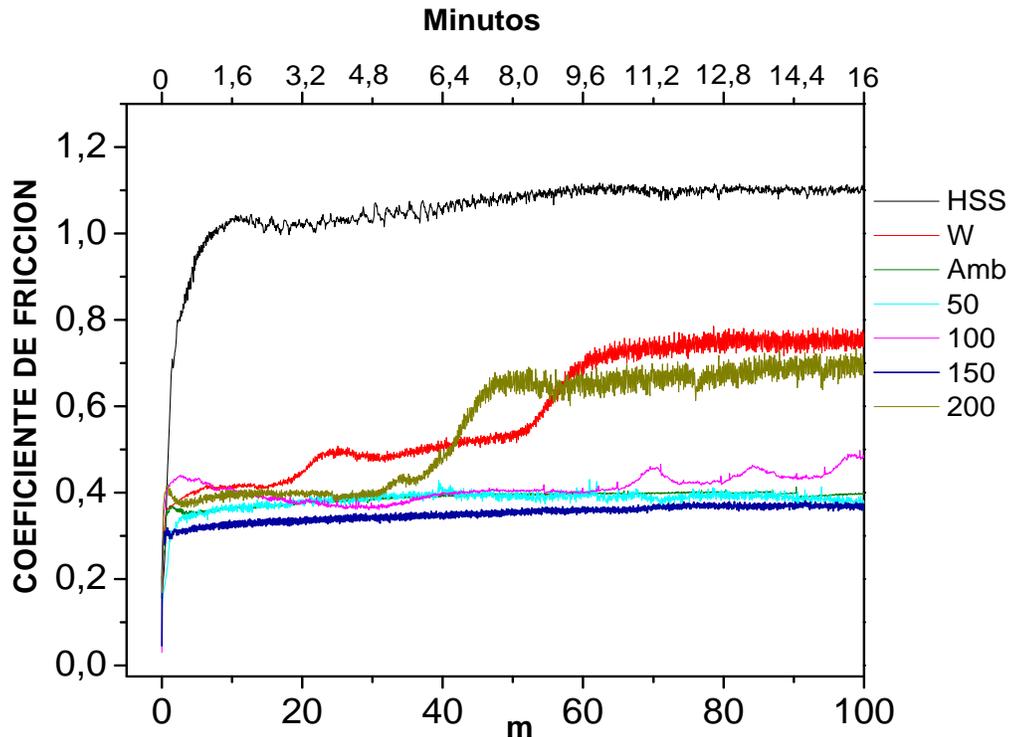
En la figura 36 se muestra el valor de las durezas en función de las temperaturas de crecimiento de los recubrimientos de WCN. Las películas de mayor espesor y con mayor inclusión de N (ambiente y 150 °C) presentaron valores más altos de dureza, por otro lado, la dureza más baja la presenta la película depositada a 50 °C que contiene menos cantidad de N. Esto posiblemente se debe que a mayor cantidad de nitrógeno en las películas es mayor la fase de WCN formada, como muestra el patrones de XRD (figura 26). La dureza en películas delgadas de una sola fase WCN puede alcanzar 45 Gp como reporta Y.D. Su et al. [44]. Las durezas bajas logradas en esta investigación se pueden atribuir al comportamiento policristalino de la muestra por, y la formación de una estructura compuesta de cristalitos inmersos en una matriz amorfa C=C y C=N (enlaces sp_2). En los materiales amorfos se puede producir durezas altas si tienen una mezcla de enlaces sp_2 y sp_3 , con un porcentaje más alto de estos últimos como el DLC.

Figura 36: Durezas en función de las temperaturas de crecimiento de los recubrimientos de W/WCN.



Las curvas coeficiente de fricción en función de la distancia (metros recorridos) del pin se muestra en la figura 37.

Figura 37: Curvas de coeficiente de fricción.



En estas se observan las curvas del sustrato (acero AISI M2), sustrato/W y del sistema de recubrimiento completo sustrato/W/WCN para cada una de las temperaturas a las cual se crecieron los recubrimientos, Amb (ambiente), 50, 100, 150 y 200°C.

En las medidas de coeficiente de fricción, para la fase ternaria del WCN (a las diferentes temperaturas) tiene un valor medio de 0.35 debida a la característica auto lubricante que tiene el tungsteno y la fase hexagonal que tiene este recubrimiento, los planos basales de los mismo actúan a carga normal de contacto como sistema deslizantes bajo régimen cortante planar [50].

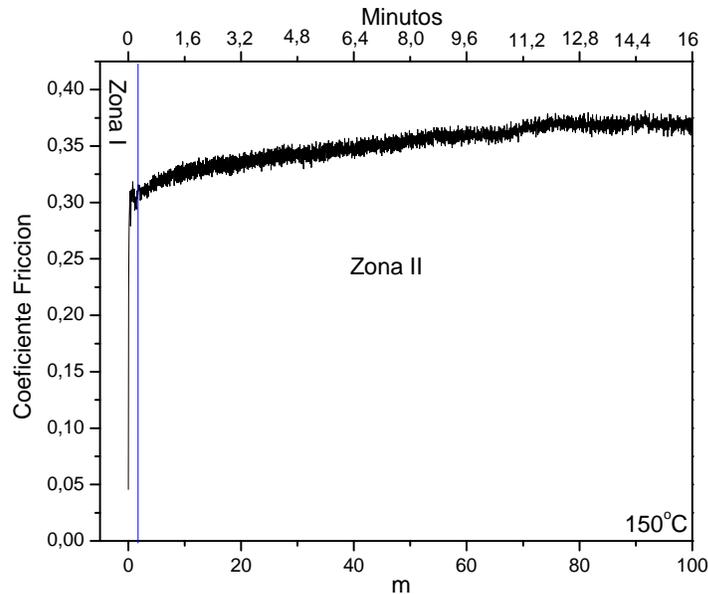
Para todos los sistemas,(figura 37) en los primeros 20 metros de ensayo, se presento un proceso de arado y remoción de asperezas en la superficie del recubrimiento. Estas actuaran como tercer cuerpo, y posteriormente se pueden microsoldar o penetrar en el recubrimiento, debido a el endurecimiento por la deformación plástica en este, o actuara como agente de rodadura. Para los sistemas de WCN los recubrimientos cuentan con un sistema de partículas el cual genera micro cortes a lo largo de la pista de desgaste, hechos que se visualizan para todas las temperaturas a las cuales fueron depositados los recubrimientos (ver figura 37). Los recubrimientos depositados a temperatura ambiente, 50, 100, 150°C mantienen su integridad en el coeficiente de fricción en todo el recorrido de la prueba. También se presentan sistemas estacionarios convirtiéndose la superficie en zonas pulidas tipo espejo. Para los sistemas AISI M2 y W, tiene coeficientes de fricción característicos a aceros con alto contenido de W y fases metálicas como lo reporta J.M. González et al. [51]. Donde existe un proceso de pulido, el coeficiente de fricción se incrementa por los procesos de adhesión y abrasión de las partículas de desgaste; cuando se incrementa dicho numero de partículas, estas son atrapadas entre el par tribológico produciendo alto desgaste y un aumento en el coeficiente de fricción, hecho que se visualiza a 10 m y a 50 m para el AISI M2 y W respectivamente.

Cuando las partículas son atrapadas entre el par tribológico, causan arado, como se puede observar a los recubrimientos depositados a 100 y 150°C. El recubrimiento depositado a 200°C, las asperezas son gradualmente removidas (entre 0 y 40 metros), creando una superficie brillante tipo espejo, donde se pueden apreciar partículas de desgaste laminar. La fuerza de fricción decrece. Debido al decrecimiento en la deformación de las asperezas y el arado, por que las partículas no pueden anclarse fácilmente a la superficie donde ya se removieron asperezas. La fractura de asperezas es menor en el estado estacionario, disminuyendo la producción de partículas que actúan como tercer cuerpo, lo que ocasiona un coeficiente de fricción de 0.65, superior al resto de los recubrimientos y acercándose al coeficiente de fricción de la película de W.

En la figura 38 se muestra en mayor detalle la curva de coeficiente de fricción para el recubrimiento crecido a 150°C, que corresponde al recubrimiento con el coeficiente de fricción más bajo (0.32)

donde se ve la zona I de acople y la zona II de coeficiente de fricción casi constante. Este comportamiento se genera por la formación de una película rica en hidrocarburos formando una película ultradelgada de grafito que puede ser la explicación del bajo coeficiente de fricción ya que cuando se forma la película, el recubrimiento actúa como un sustrato duro y esta inhibe la formación de surcos reduciendo la fricción [52].

Figura 38: Curva de coeficiente de fricción para el recubrimiento de W/WCN crecido a 150°C.



En la tabla 14 se muestra la relación del coeficiente de fricción con la profundidad máxima y ancho de la huella de desgaste observada por perfilometría del AISI M2, W y W/WCN a las diferentes temperaturas de crecimiento. Nuevamente la muestra crecida a 150 °C tiene un mejor comportamiento debido a sus valores más altos de dureza y el menor coeficiente de fricción estas dos propiedades están ligadas con el comportamiento tribológico del sistema recubrimiento sustrato [53].

Tabla 14: Relación del coeficiente de fricción con la profundidad máxima y ancho de la huella de desgaste.

Material	Coefficiente de Fricción	Profundidad Máxima (nm)	Ancho (nm)
AISI M2	1.0	700	210
W	0.7	190	490
W/WCN ambiente	0.35	650	235
W/WCN 50 °C	0.35	700	200
W/WCN 100 °C	0.35	590	330
W/WCN 150 °C	0.32	210	130
W/WCN 200 °C	0.65	750	370

En la figura 39 se observa el perfil de la huella de desgaste de los recubrimientos de W y W/WCN a) W, b) ambiente, c) 50°C, d) 100 °C, e) 150 °C y f) 200 °C.

Figura 39: Perfil de la huella de desgaste de los recubrimientos de W y W/WCN a) W, b) ambiente, c) 50°C, d) 100 °C e) 150 °C y f) 200 °C.

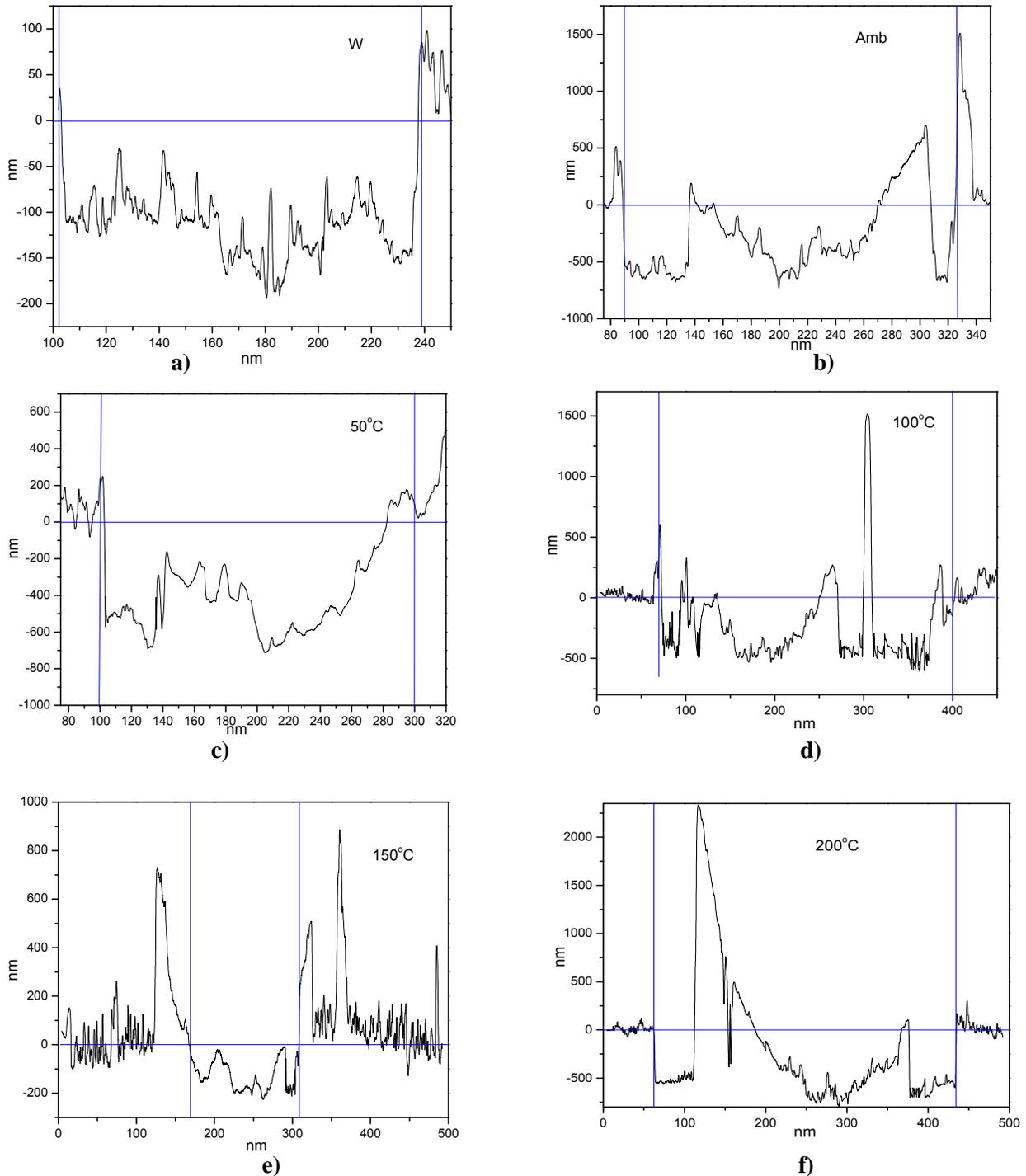
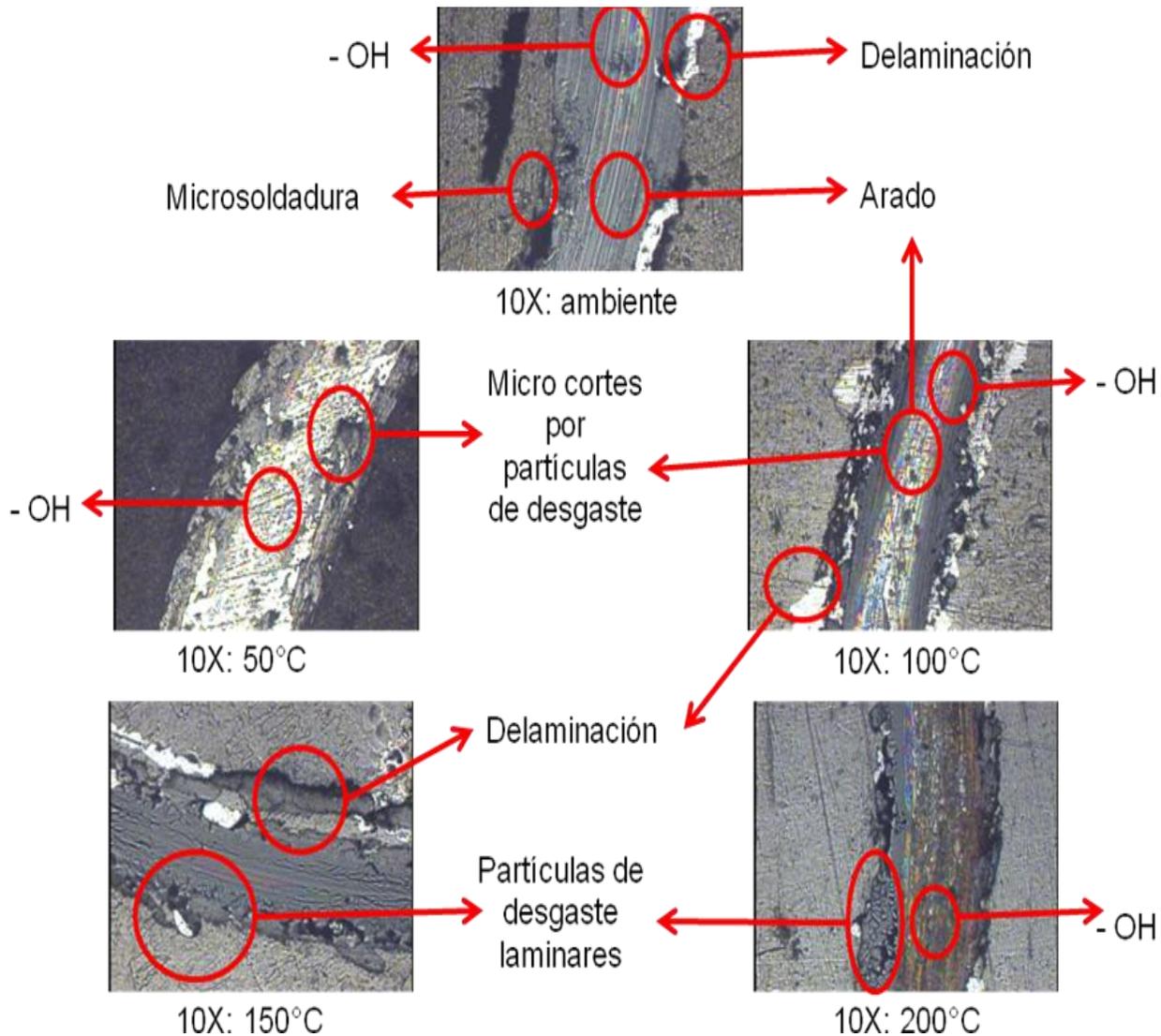


Figura 40: Micrográficas ópticas de los recubrimientos de W/WCN Ambiente, 50, 100, 150 y 200°C.

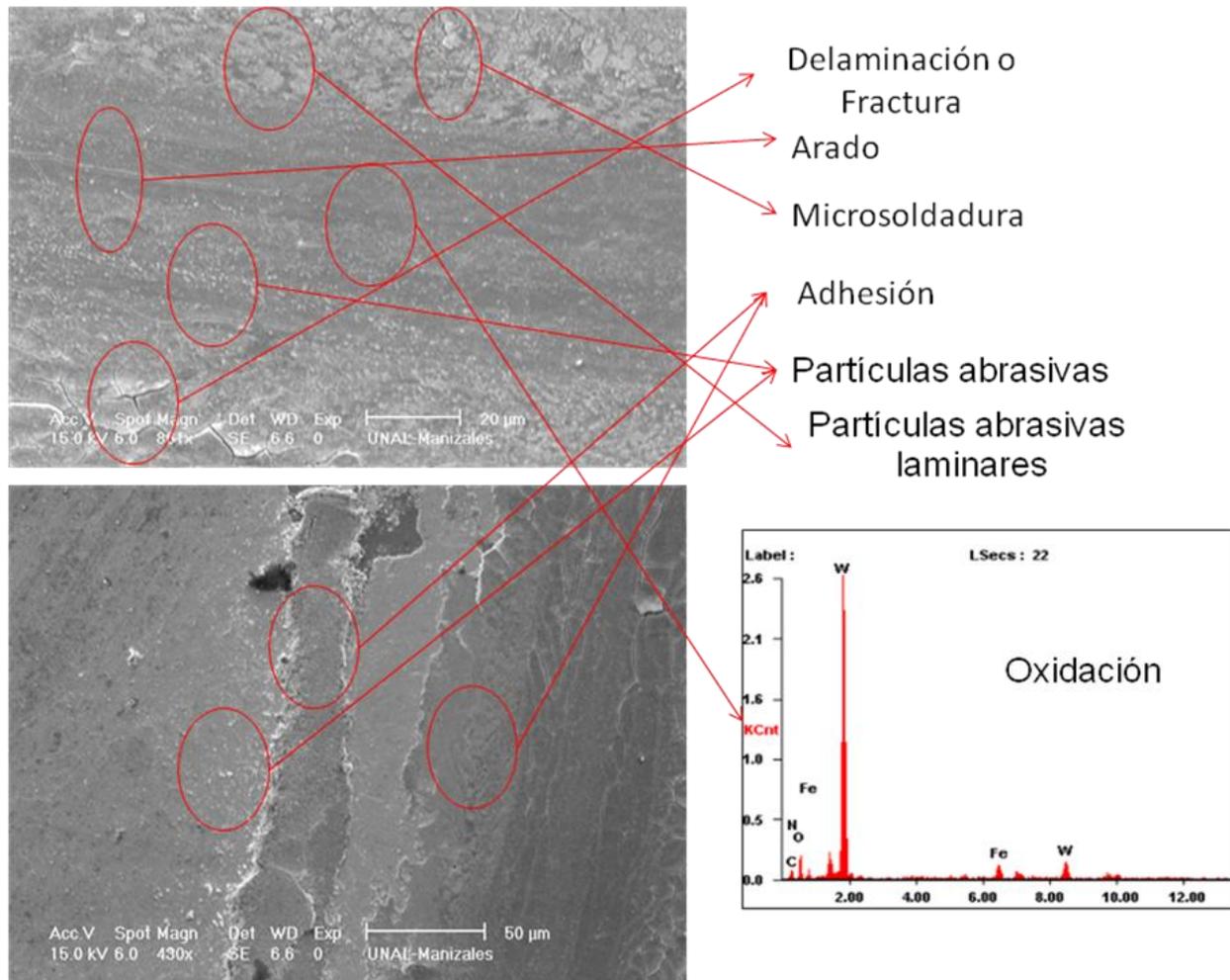


Todos los sistemas depositados a las diferentes temperaturas de sustrato, muestran reacción triboquímica en la pista de deslizamiento, caracterizados por la presencia de iones $-OH$, relacionados con la humedad relativa (55%) del experimento, y con la posible formación de subproductos como $W-O$ y $C-O$; para estos enlaces, existirá grafitización, la cual se precipitará en las fronteras de grano y generará en el tiempo un sistema auto lubricante con debris de baja dureza. Este será desplazado hacia las fronteras de desgaste y no generará microcortes adversos que produzcan delaminación (ver figura 40) como lo reporta M.F. Cano [54].

Para observar con mayor detalle el mecanismo de desgaste se tomaron micrográficas SEM a la huella producida por el pin on disk en la muestra de 150 °C, tal como se puede ver en la figura 41.

Se observan los fenómenos típicos del desgaste, además se realizó un EDS en la mitad de la pista donde se cuantificó el aumento del porcentaje de oxígeno del 3.7% al 14.9% debido a la oxidación por las reacciones triboquímicas.

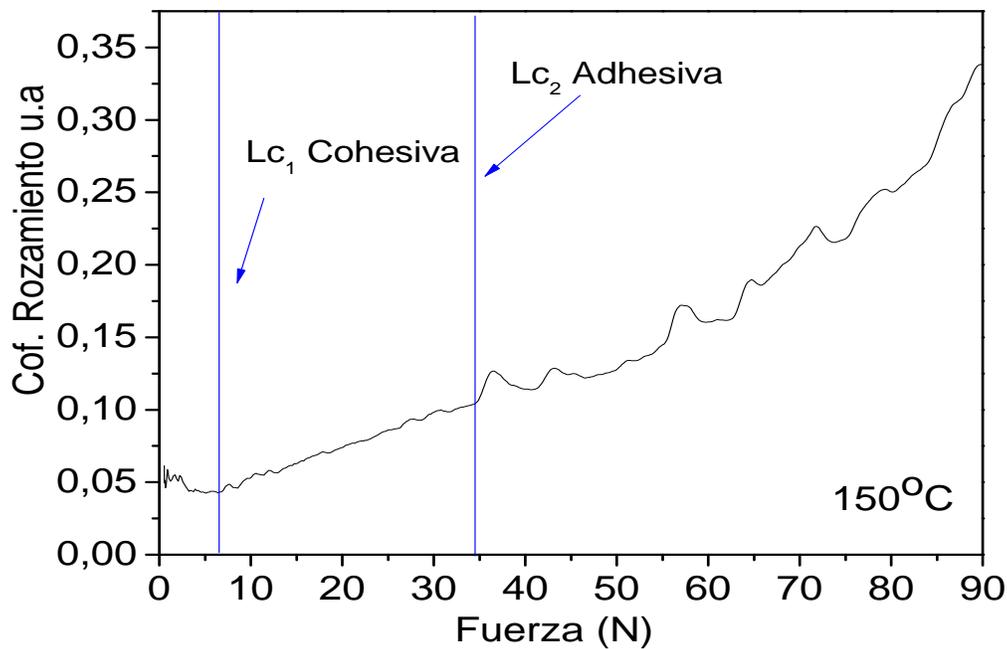
Figura 41: Micrografías SEM de la huella de desgaste del recubrimiento de W/WCN a 150 °C.



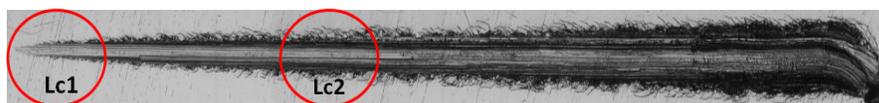
Las pruebas de rayado de las películas se realizaron a los recubrimientos de W y de W/WCN crecidas a diferentes temperaturas del sustrato. La figura 42 a muestra las curva de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para el recubrimiento depositado de W/WCN a 150 °C. Las líneas punteadas representan las cargas críticas Lc1 y Lc2, estas se determinaron a partir de la zona donde la carga se vuelve independiente del coeficiente de fricción. La primera estabilización de la carga con respecto al coeficiente de fricción en la curva es atribuida a la falla cohesiva, mientras que la segunda estabilización es atribuida a la falla adhesiva [55].

En la figura 42 b se muestra la fotografía del rayado completo observando las dos zonas de carga crítica, como también el no desprendimiento de la película al final del rayado. En la figura 42 c y d se observan la zona de falla Lc1 y Lc2 respectivamente.

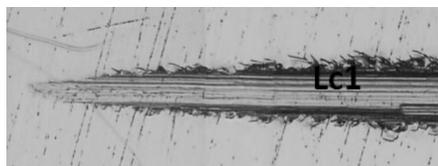
Figura 42: a) Curva de rayado, b) Imagen óptica del rayado, c) Lc1 y d) Lc2 de la muestra de W/WCN a 150 °C.



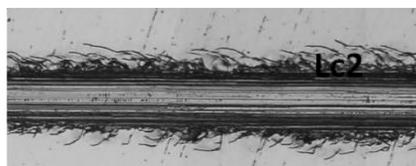
a)



b)



c)



d)

Los valores obtenidos de las cargas críticas cohesivas Lc_1 y adhesivas Lc_2 son reportados en las tabla 15. En esta se puede observar que el recubrimiento depositado de W/WCN a 150 °C presenta la mejor adhesión, posiblemente debido al aumento de la resistencia a la deformación, consecuencia de tener una mayor dureza (ver figura 36) y bajo coeficiente de fricción (ver figura 38), en comparación con la monocapa de W y las películas de W/WCN crecidas a las otras temperaturas.

Tabla 15: Cargas críticas cohesivas Lc_1 y adhesivas Lc_2 .

Recubrimiento	Lc_1 (N)	Lc_2 (N)
W	22	41
W/WCN ambiente	7	18
W/WCN 50 °C	5	11
W/WCN 100 °C	6	16
W/WCN 150 °C	7	35
W/WCN 200 °C	4	16

“Se determino que la muestra crecida a 150 °C tuvo el mejor comportamiento mecánico y tribológico, debido a su mayor dureza y menor coeficiente de fricción, también se observo que las durezas bajas de este material se puede deber al comportamiento policristalino de la muestra por las diferentes fases formadas, como también por tener los cristalitos inmersos en una matriz amorfa C=C y C=N enlaces sp_2 , los materiales amorfos para producir durezas altas tienen una mezcla de enlaces sp_2 y sp_3 con un porcentaje más alto de estos últimos como el DLC.”

4.3.2.5 Análisis y resultados de microscopia de barrido por sonda

La figura 43 muestra imágenes en 3D de AFM. (Morfología superficial) para los recubrimientos de W/WCN a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100 °C, d) 150 °C, e)200 °C y f) se observa el escalón del espesor de la muestra crecida a temperatura ambiente.

Figura 43: Imágenes en 3D de AFM para los recubrimientos de W/WCN a diferentes temperaturas a) ambiente, b) 50°C, c) 100 °C, d) 150 °C, e) 200 °C y f) escalón del espesor de la muestra crecida a temperatura ambiente.

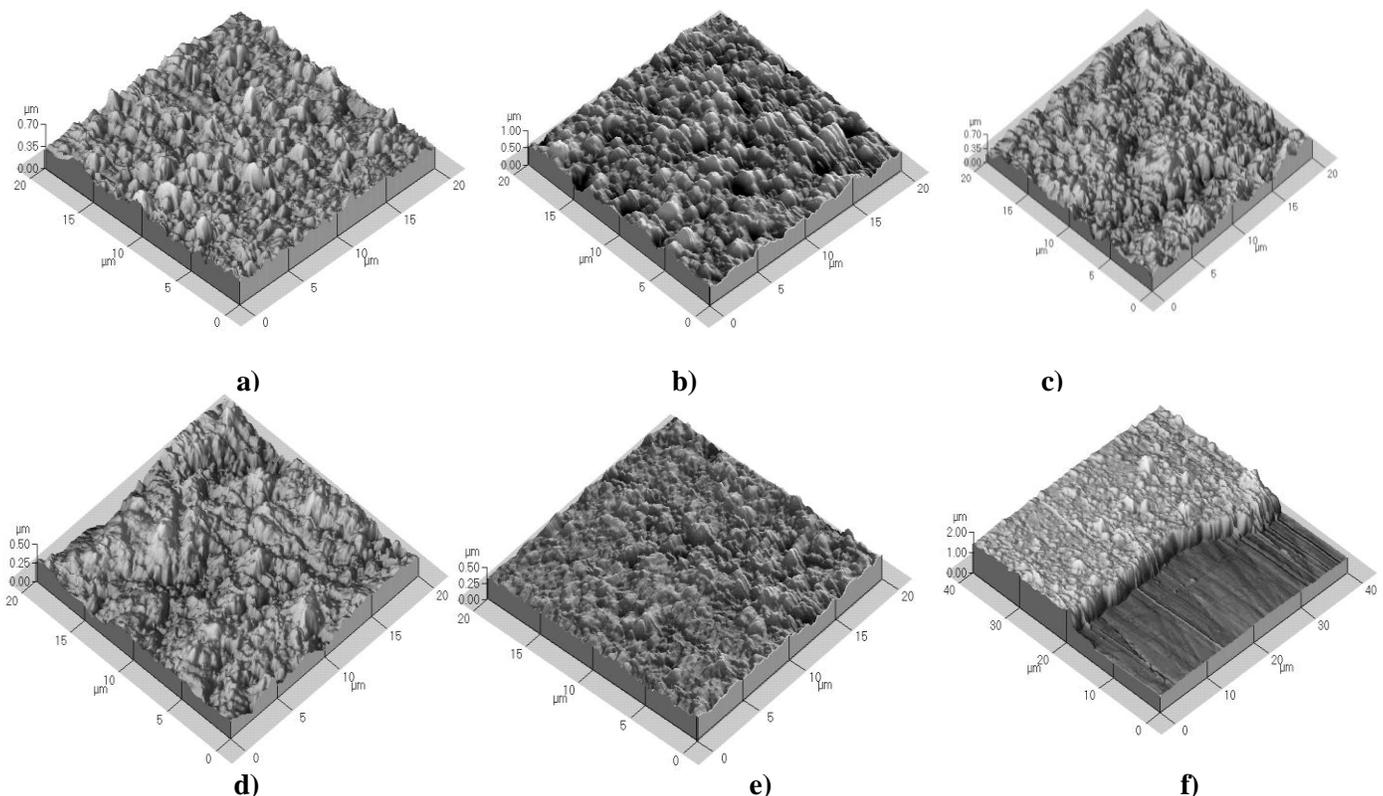


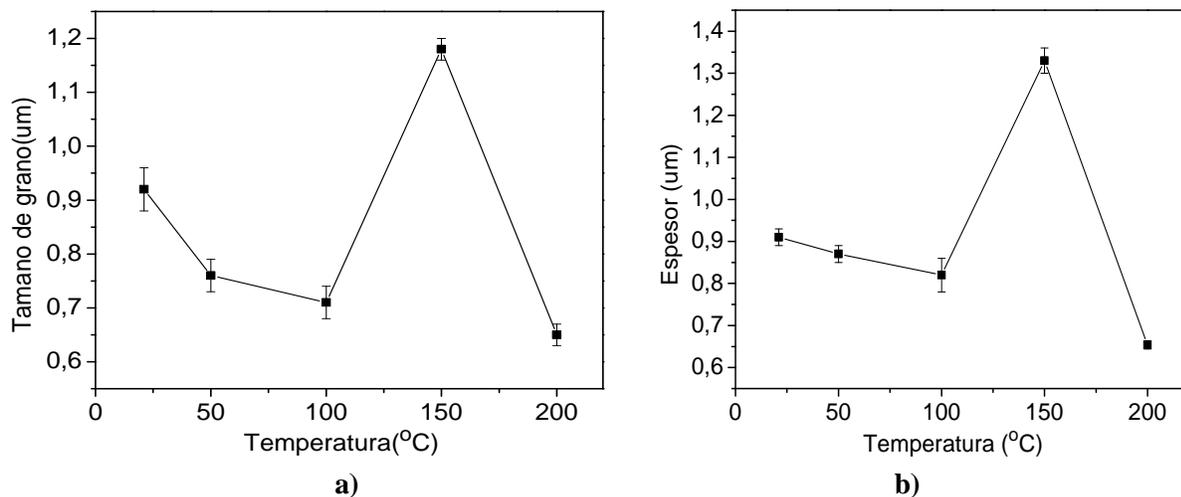
Tabla 16: Tamaños de grano, espesores, rugosidad e imágenes 2D de AFM para los recubrimientos de W/WCN a diferentes temperaturas.

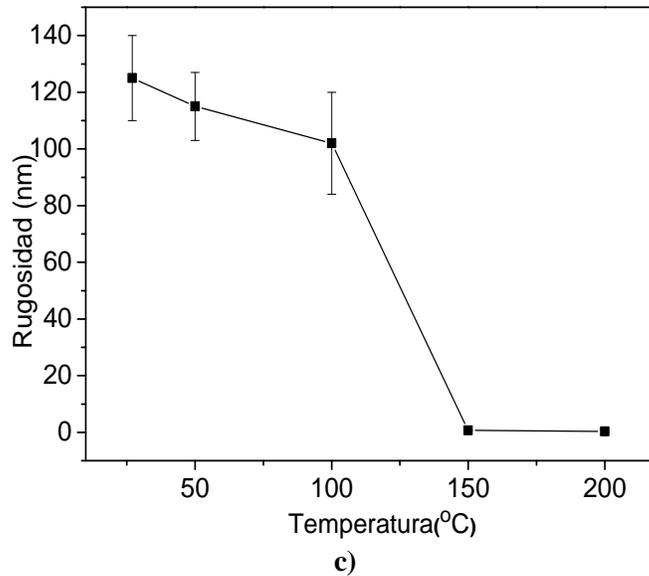
Temperatura. °C	Tamaño de grano (µm)	Espesor (µm)	RMS (nm)	Imagen 2D tamaño de grano	Imagen 2D tamaño del espesor
Amb	0.93 ±0.04	0.91±0.0 2	123±15		
50	0.76±0.0 3	0.87±0.0 2	115±12		
100	0.71±0.0 3	0.82±0.0 4	102±18		
150	1.18±0.0 2	1.33±0.0 3	0.71±0.2 1		
200	0.66±0.0 2	0.65±0.0 1	0.33±0.5 1		

En la tabla 16 se muestra los valores del tamaños de grano, los espesores y la rugosidad, también nos presenta las imágenes 2D de AFM que fueron en lo recubrimientos producidos.

De acuerdo a la figura 44, el espesor y el tamaño de grano presentan la misma tendencia en función de la temperatura. La disminución del espesor con el aumento de la temperatura del sustrato ha sido reportada en otros trabajos. Por ejemplo, el realizado por S. Pal y C. Jacob [56], quienes crecieron películas de WO₃ sobre sustratos de silicio. Ellos explicaron la disminución del espesor debido a la reducción en la tasa de deposición causado por el aumento en la presión de vapor del material depositado. La disminución del espesor con la temperatura también puede deberse a la desorción de átomos que además puede producir defectos como vacancias tal como reporta D. Beena et al. [57]. Por otro lado, muchos autores reportan una relación directa entre el espesor y el tamaño de grano, ya que normalmente los granos tienen un crecimiento tipo columnar cónico [58]. Inicialmente, el tamaño de grano aumenta con el espesor, es decir, aumenta a medida que mayor cantidad de material es depositado. En las primeras etapas del crecimiento de las películas, se forman pequeños granos, con límites de grano inmóviles. Posteriormente la película se hace continua, existe una competencia de energías entre granos vecinos que genera un crecimiento en forma de “V” [28]. Sin embargo, puede existir una temperatura crítica en la que la competencia de energías entre los granos se estabiliza, la cual se activa por la formación de defectos y vacancias a temperaturas superiores. Estos defectos pueden actuar como puntos nuevos de nucleación generando una disminución en el tamaño de grano. La muestra crecida a 150 °C no sigue esta tendencia y contiene tanto el espesor como el tamaño de grano más grande que se ve reflejado en un mejor desempeño tribológico.

Figura 44: a) Tamaño de grano, b) espesor y c) rugosidad en función de la temperatura de las muestras de W/WCN.





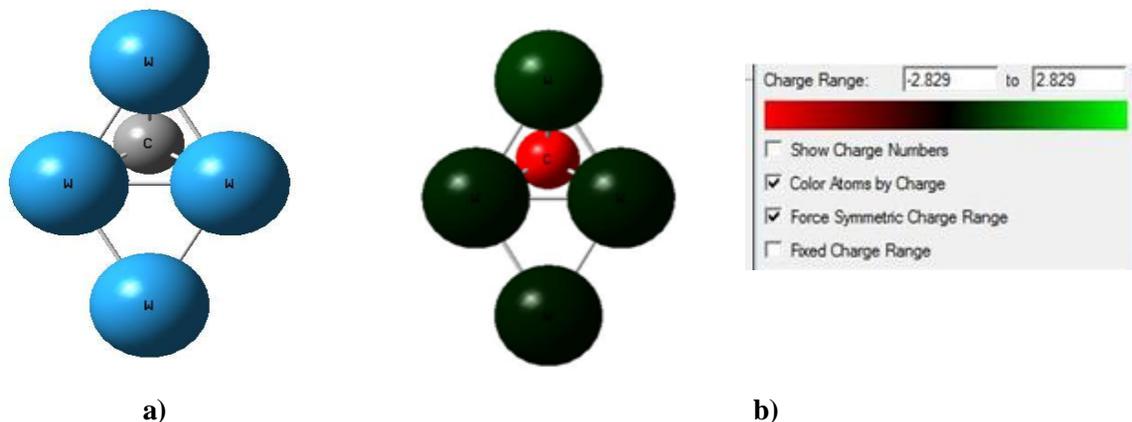
En la columna 4 de la tabla 16 se observan los valores de rugosidad (RMS). Se nota una tendencia de disminuir la rugosidad de las películas (ver figura 44c) con el incremento de la temperatura. Resultados similares se observan en trabajos reportados por M. Devika et al. [59] donde reporta la disminución de la rugosidad con el aumento de la temperatura en películas de SnS. Este comportamiento puede ser explicado debido a un aumento de la energía térmica disponible en la superficie del sustrato, lo que proporciona energía suficiente para combinar los granos en la superficie y formar granos más grandes. Uno de los principales parámetros que afecta la rugosidad, es la temperatura del sustrato [34].

“Se observa que la tendencia a la reducción de los espesores con los tamaños de grano a medida que aumenta la temperatura, exceptuando la muestra de 150 °C que tiene los valores más altos y una rugosidad baja, esto se refleja en un mejor comportamiento mecánico y tribológico, las figuras 29(dureza), 37a (tamaño de grano) y b (espesor) tienen el mismo comportamiento confirmando una relación directa de estos tres parámetros”

4.4 Simulación por DFT de la estructura hexagonal del WCN

Se observó la estructura del WCN con el fin de determinar su comportamiento electrónico desde la formación de celda unitaria. La figura 45 a) muestra la primera simulación realizada consta de 4 átomos de W y un átomo de C.

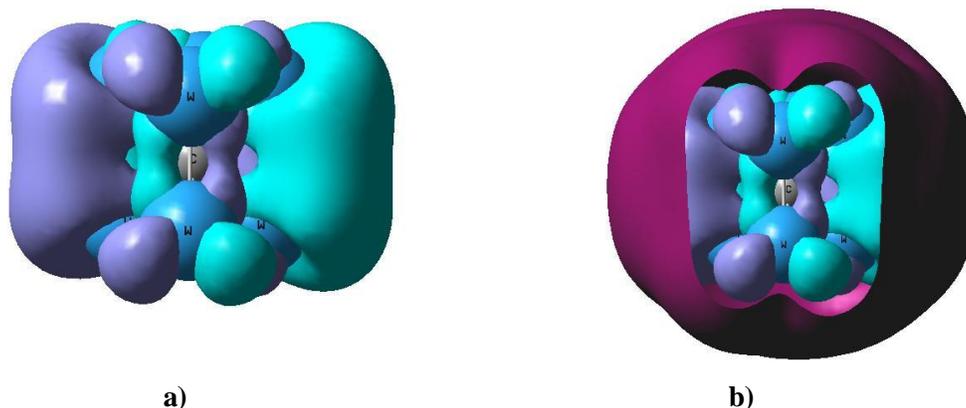
Figura 45: Primera simulación realizada a) consta de 4 átomos de W y un átomo de C y b) resultados.



Los resultados de la simulación se muestran en la figura 45 b), la diferencia de electronegatividades determinan el porcentaje de carácter iónico, el cual cuenta con un valor de 13,18%, lo que indica que a cualquier porcentaje de C, el compuesto tiende a tener enlaces tipo covalente.

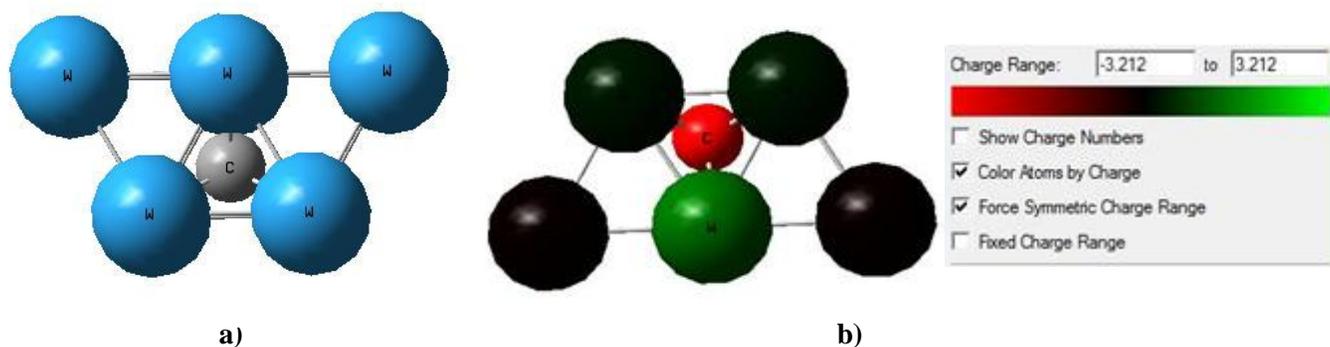
Los orbitales moleculares figura 46a) muestran la interacción entre los orbitales d del W y los orbitales p del C. En los lugares donde la hibridación del tungsteno no se encuentra completa se observan anomalías. La densidad total de electrones figura 46 b) es continua, las anomalías generadas en los lugares atómicos donde la hibridación no es completa, se observa que la densidad tiene a ser esférica, lo que implica la posibilidad de encontrar electrones en lugares poco probables.

Figura 46: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.



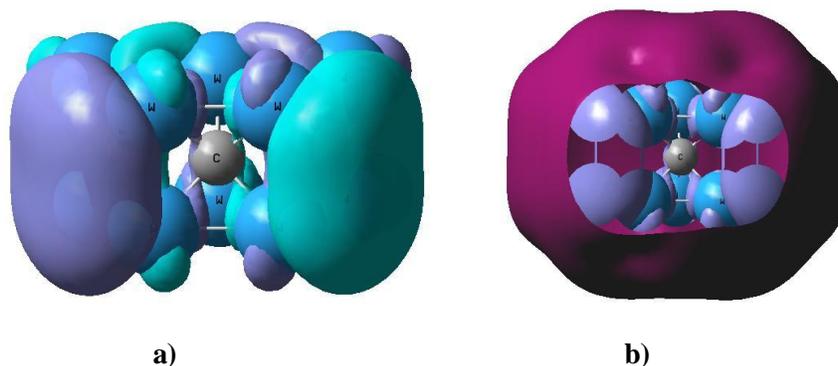
La figura 47 a) muestra la celda de Carbonitruro de tungsteno en sus etapas medias de formación, la distribución de carga figura 47 (b) muestra diferencias en la reactividad de los átomos presentes, dichas diferencias se deben a la interacción de los átomos centrales de tungsteno con el átomo de carbono vecino.

Figura 47: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno en sus etapas medias de formación y b) diferencias en la reactividad de los átomos presentes.



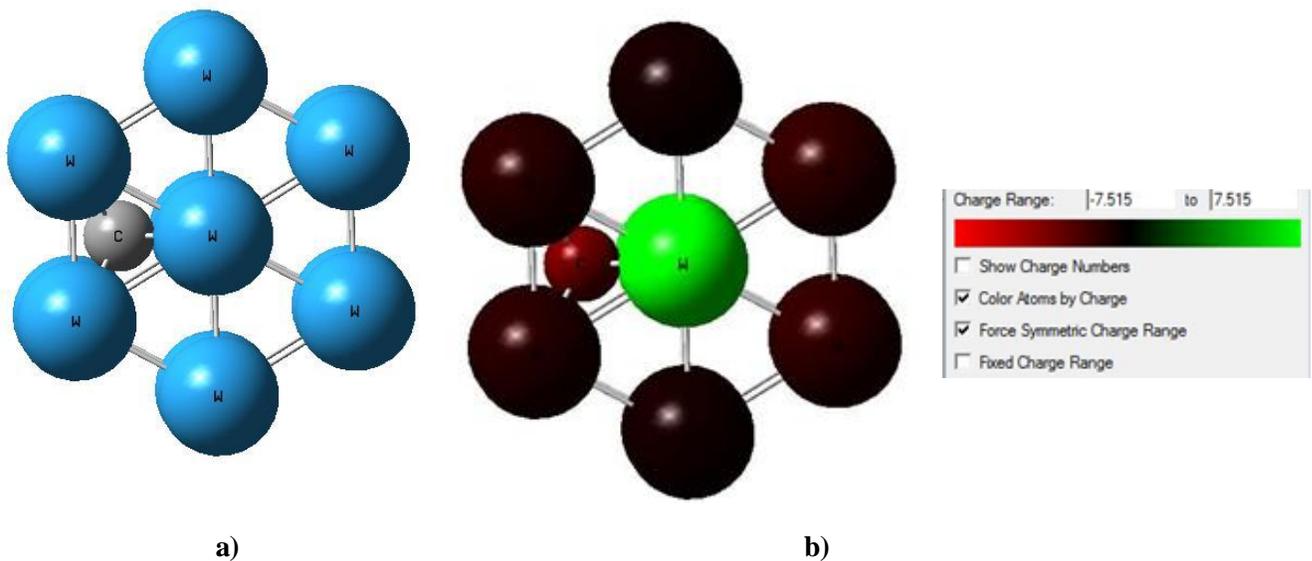
En la figura 48 a) se observan los orbitales moleculares para el sistema simulado. A pesar que se observan las interacciones ya mencionadas, las anomalías en la interacción entre orbitales entre los planos de tungsteno no permiten determinar la hibridación del sistema. Este tipo de anomalías determina la formación de un orbital molecular incompleto y por tanto, existiría una alta interacción del material con el medio. En la figura 48 b) se muestra la densidad total de electrones. La superficie es continua y se observa un mejor ajuste con respecto a los orbitales moleculares. Sin embargo, las anomalías debidas a que la celda no posee hibridación completa, no permiten observar el carácter final de la superficie.

Figura 48: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.



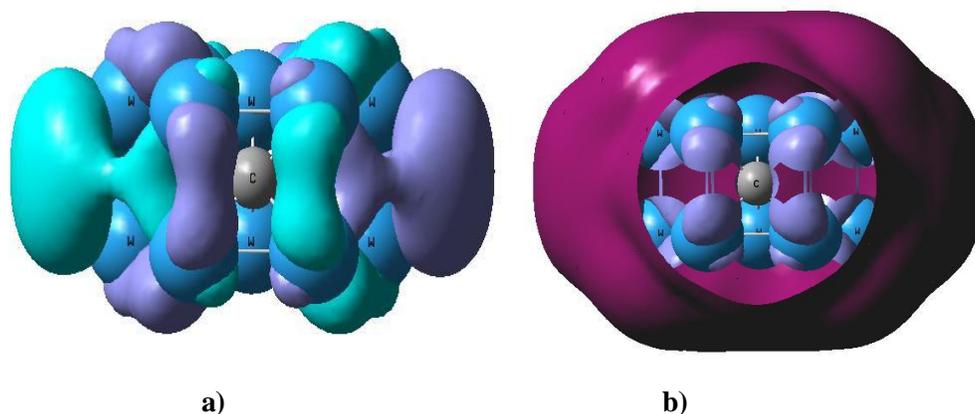
En la figura 49 a) se observa la celda unitaria del tungsteno completa dopada con un átomo de carbono. La distribución de carga figura 49 b) muestra que los átomos de tungsteno y el átomo de carbono ganarían carga eléctrica. La baja electronegatividad del W con respecto al C no permite que este obtenga carga cuando se encuentra enlazado al mismo. Este resultado indica un enlace tipo coordinado, poco probable en este tipo de configuraciones.

Figura 49: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno completa dopada con un átomo de carbono y b) diferencias en la reactividad de los átomos presentes.



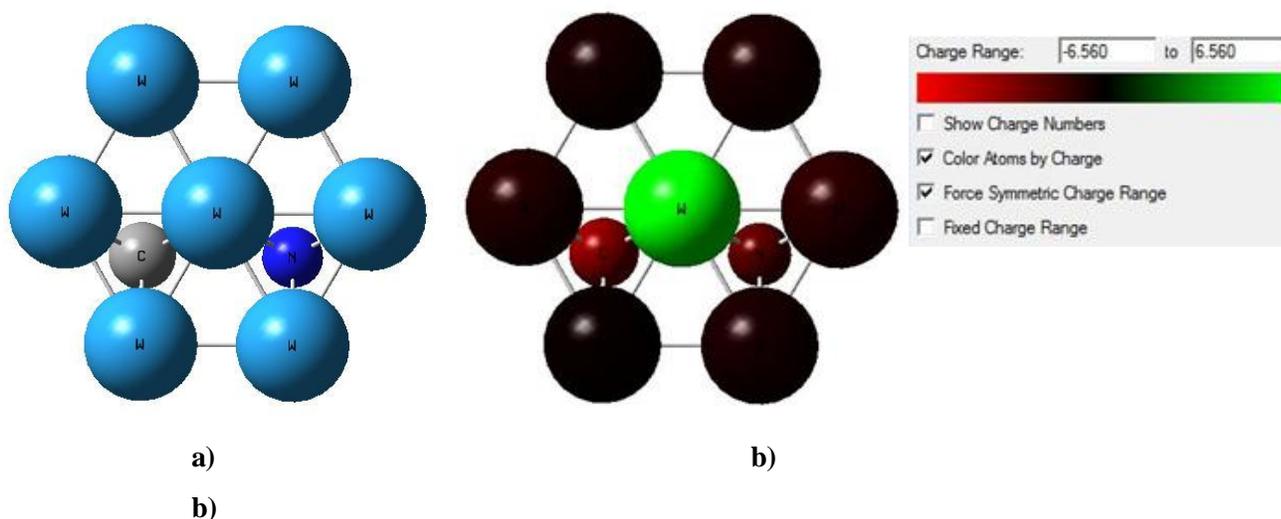
Los orbitales moleculares figura 50 a) muestran el mismo fenómeno de interacción entre orbitales, en los sitios cercanos a la ubicación del átomo de carbono se observa la interacción entre los orbitales d del W y p del C. Lo que indica la formación de un enlace covalente por combinación de orbitales moleculares. La figura 50 b) muestra la densidad total de electrones del sistema, el ajuste entre la superficie y los orbitales moleculares, indican una probabilidad poblacional estable. La estabilidad encontrada a este punto de la formación de la celda, indica que es posible que se produzcan este tipo de defectos sin que se vea afectado el comportamiento final de la misma, ya que, durante el proceso de deposición, es posible encontrar defectos relacionados con vacantes. Dichos defectos permiten el endurecimiento del material por deformación y el aumento de las tensiones intrínsecas.

Figura 50: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.



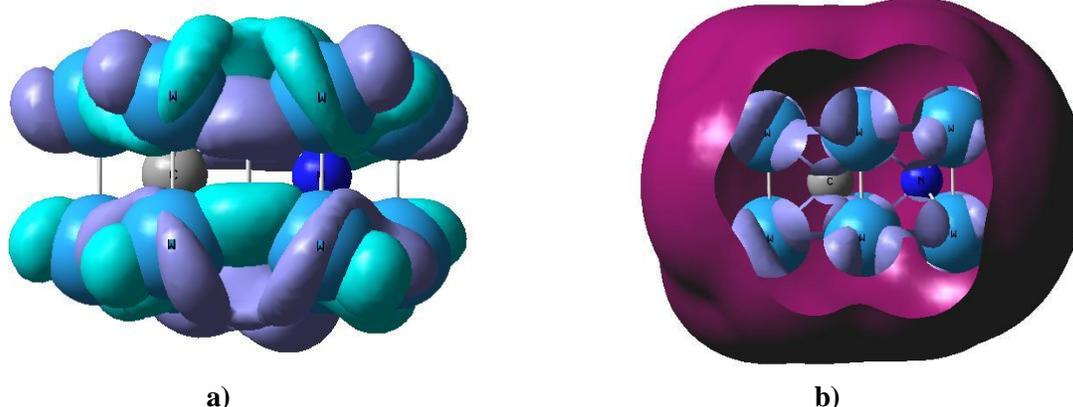
La figura 51 a) muestra la inclusión de un átomo de nitrógeno durante el proceso de síntesis. La distribución de cargas muestra un comportamiento similar al observado en la figura 49, en este caso, los valores obtenidos para la carga de los átomos de tungsteno se encuentran cercanos a cero (0), esto indica que la celda gana estabilidad con valores en el rango de carga más alto figura 51 b).

Figura 51: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno casi-completa b) interacción típica determinada por la Repulsión de Pares de Electrones en la Capa de Valencia (RPECV).



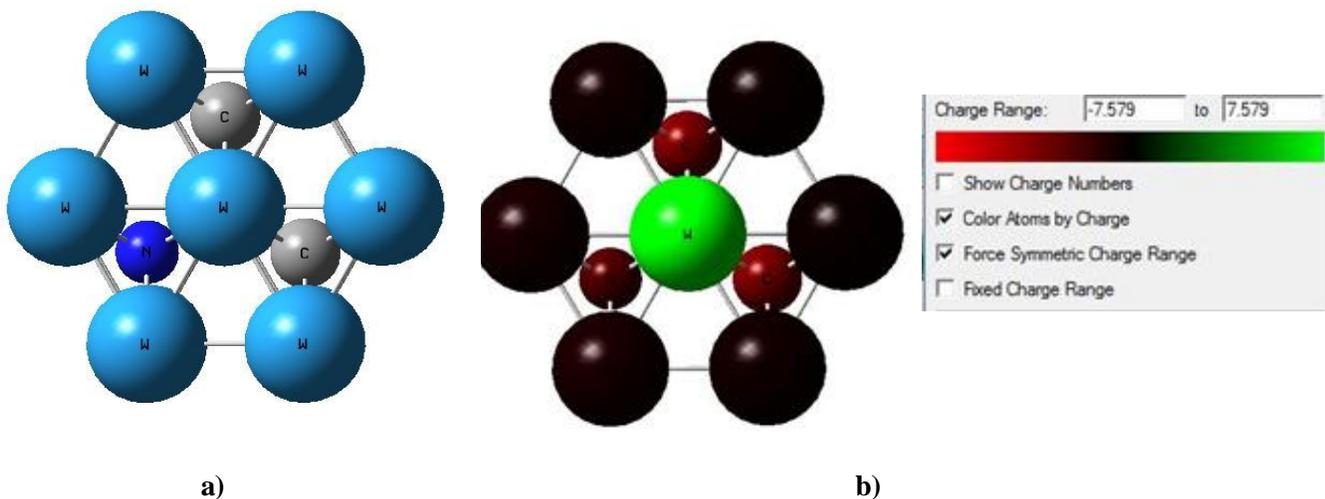
Los orbitales moleculares figura 52 a) muestran la interacción típica determinada por la Repulsión de Pares de Electrones en la Capa de Valencia (RPECV) [60], donde la hibridación es baja y los átomos conservan carácter original. La densidad total de electrones figura 52 b) es similar a la observada en la figura 50, la superficie es continua y se ajusta a los orbitales moleculares obtenidos por medio de la simulación.

Figura 52: a) Orbitales moleculares b) densidad total de electrones.



En la figura 53 a) se observa la molécula de WCN completa, la distribución de cargas muestra que los átomos de tungsteno se encuentran en el rango neutro de la distribución figura 53 b), la estabilidad de la celda está determinada por el carácter neutro de la carga en los átomos de tungsteno.

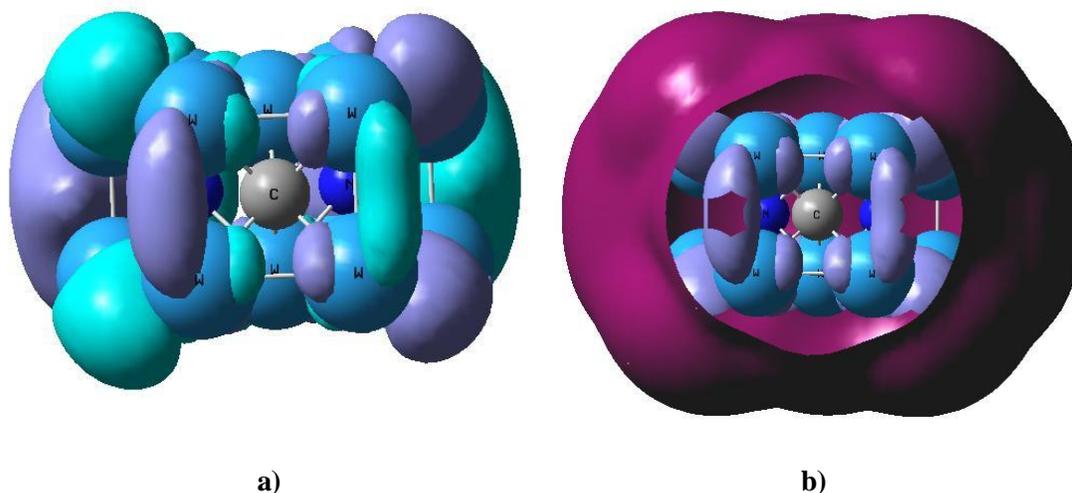
Figura 53: a) Celda de Carbonitruro de tungsteno completa dopada con un átomo de N y b) rango neutro de la distribución



En la figura 54 a) muestra los orbitales moleculares de la configuración. Las anomalías observadas en los primeros tres sistemas iniciales se ven minimizadas gracias a la interacción entre los orbitales de los átomos de tungsteno y los átomos de carbon y nitrógeno del plano medio de la molécula. La interacción observada entre los planos basales formados por átomos de tungsteno indican que el compuesto no posee debilidad interlaminar, lo que determina la alta dureza del mismo, cuando es comparada con sistemas hexagonales como las del WS_2 [61]. La formación de enlaces

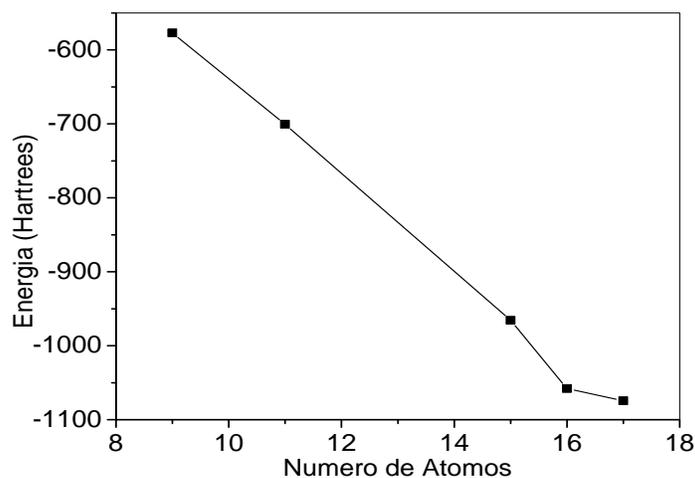
antienlazantes π^* , más enérgicos que los enlaces π enlazantes, aseguran la existencia de fuertes interacciones entre los átomos de tungsteno. La densidad total de electrones figura 54 b) es continua con un excelente ajuste a los orbitales moleculares observados anteriormente.

Figura 54: a) Orbitales moleculares y b) densidad total de electrones.



En la figura 55 se observa la relación existente entre la energía total y el número total de átomos en el sistema. Se observa que la energía disminuye al aumentar el número de átomos, el cambio observado para los dos últimos sistemas simulados es menor y se espera que esta se estabilice en el valor encontrado para la simulación de la celda completa del sistema.

Figura 55: Relación existente entre la energía total y el número total de átomos en el sistema.

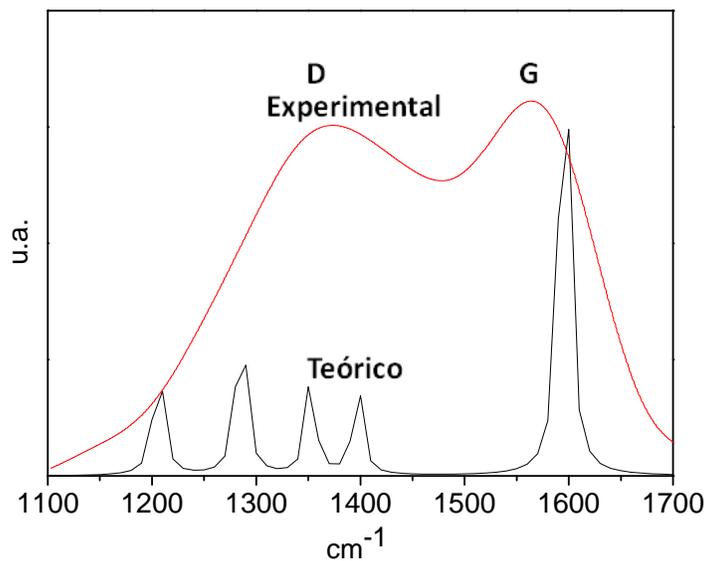


En la figura 56 se observa el espectro Raman simulado por DFT, se obtuvo sus modos de vibración teóricos y se comparan con un espectro experimental, donde se puede observar que hay vibraciones

para el WCN en el mismo rango donde vibra el carbón en 1580 cm^{-1} pico G, y un segundo pico D alrededor de 1350 cm^{-1} , esto debido a que las moléculas de los enlaces C-C y C-N pueden formar anillos aromáticos hexagonales y con elementos en común como C y N [62], que vibran en los mismos modos que la molécula hexagonal de WCN.

Este espectro es la simulación de una sola molécula de WCN en condiciones ideales para poder realizar conclusiones más precisas se debe realizar una simulación con un sistema de moléculas.

Figura 56: Espectro Raman teórico y experimental del WCN.



Referencias

- [1] Y. Niu , X. Zheng, H. Ji , L Qi, C. Ding, J. Chen and G. Luo, Microstructure and thermal property of tungsten coatings prepared by vacuum plasma spraying technology, Fusion Engineering and Design Article in Press, Corrected Proof.
- [2] A.Ortiz, L.Shaw. Acta Material. X-Ray Diffraction Analysis of a Severely Plastically Deformed Aluminum Alloy 52 (2004) 2185-2197.
- [3] Y.D. Su, C.Q. Hu, C. Wang, M. Wen, D.S. Liu, W.T. Zheng, Stress induced preferred orientation and phase transition for ternary WCxNy thin films, thin films Applied Surface Science 255 (2009) 8164–8170.
- [4] J.M. Schneider, A. Voevodin, C. Rebholz, A. Matthews, J.H.C. Hogg, D.B. Lewis, M. Ives, X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings, Surface and Coating Technology, 74–75 (1995) 312–319.
- [5] O. Knotek, E. Lugscheider, F.L. ffler, W. Beele, C. Barimani, Arc evaporation of multicomponent MCrAlY cathodes, Surface and Coating Technology, 74-75 (1995) 118.
- [6] J. Vetter, O. Knotek, J. Brand, W. Beele, MCrAlY coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation, Surface and Coating Technology, 6–69 (1994) 27.
- [7] H.W. Xin, L. H. Tian, J.D. Panb, Q. He, Z. Xu, Z.M. Zhang, Synthesis of aluminum nitride films by activated reactive ion plating with a cathodic arc source, Surface and Coating Technology,131 (2000) 167-170.
- [8] J. Lin, J.J. Moore, W.C. Moerbe, M. Pinkas, B. Mishra, G.L. Doll, W.D. Sproul, Structure and properties of selected (Cr-Al-N, TiC-C, Cr-BN) nanostructured tribological coatings, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 2.
- [9] Y. Rong, Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials, Current Opinion in Solid State and Materials Science 9 (2005) 287.
- [10] L. Z. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, Phys. 5 (1921) 17.
- [11] J. F. Moulder, W. F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bombeo Handbook of X- Ray Photoelectron Spectroscopy, Published by Perkin Elmer Corporation- Physical Electrónico Division. Minnesota 55344. USA(1993).
- [12] A. Voevodin, J.P. O’Neill, S.V. Prasad, J.S. Zabinski, Nanocrystalline WC and WC/aC composite coatings produced from intercepted plasma fluxed at low temperature deposition, Journal Vacuum Science Technology. A 17 (1999) 986.

- [13] C. Hinnen, D. Imbert, J.M. Siffre, P. Marcus, An in situ XPS study of sputter-deposited aluminium thin films on graphite. *Applied Surface Science*, Vol 78, 219-231, Apr 1994.
- [14] R. McCann, S.S. Roy, P. Papakonstantinou, J.A. McLaughlin, S.C. Ray, Spectroscopic analysis of a-C and a-CN_x films prepared by ultrafast high repetition rate pulsed laser deposition, *Journal Applied Physics*, 97 (2005) 073522.
- [15] F. Beguin, I. Rashkov, N. Manolova, R. Benoit, R. Erre, S. Delpoux, Fullerene core star-like polymers-1. : *Eur. Polym. J.*, Vol 34, N°7, (1998), 905-915.
- [16] G. Beshkov, D.B. Dimitrov, St. Georgiev, D. Juan-Cheng, P. Petrov, N. Velchev, V. Krastev, XPS spectra of thin CN_x films prepared by chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 591–594.
- [17] D. Rats, J. Sevely, L. Vandebulcke, Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys, *Thin Solid Films*, N°270, (1995), 177-183.
- [18] Z. Vivas, H. E. Jaramillo, N. A. de Sánchez, C. Amaya, J. C. Caicedo, J. Muñoz Análisis del Comportamiento a la Fractura de Recubrimiento de CrN/ZrN Sobre Acero AISI420, *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, (2008) 1-3
- [19] M. Roy, K. Mali, N. Joshi, D.S. Misra, S.K. Kulshreshtha, Deposition of hydrogenated amorphous carbon films with enhanced sp³-C bonding on nanocrystalline palladium interlayer, *Diamond Related Materials*, 16 (2007) 517–525.
- [20] G. Fanchini, et al., Vibrational properties and microstructure of reactively sputtered hydrogenated carbon nitrides, *Journal Applied Physics*, 91 (2002) pag. 1155.
- [21] M. Lejeune, S. Charvet, and M. Benlahsen, Optical behavior of reactive sputtered carbon nitride films during annealing, *Journal Applied Physics*, 103 (2008) pag. 013507.
- [22] L. Wan, R.F. Egerton, Preparation and characterization of carbon nitride thin films, *Thin Solid Films* 279 (1996) pag.34.
- [23] J. Zhang, W. Liu, X. Li, B. Zhan, Q. Cui, G. Zou, Well-crystallized nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocrystallites prepared via solvothermal route at low temperature, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) pag.294.
- [24] C. Cao, Q. Lv, H. Zhu, Carbon nitride prepared by solvothermal method, *Diamond Related Materials*, 12 (2003) pag.1070.
- [25] B. B. Fabre, V. Fernandez, A. Gohier, Ph. Parent, C. Laffon, B. Angleraud, P.Y. Tessier, T.M. Minea, Temperature effect on the nitrogen insertion in carbon nitride films deposited by ECR, *Diamond Related Materials*, 18 (2009) 1091–1097.
- [26] A. Devia, E. Restrepo, B. Segura, Y. C. Arango, D. F. Arias, Study of TiN and Ti/TiN coatings produced by pulsed-arc discharge, *Surface and Coating Technology*, 190 (2005) 83.

- [27] 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.
- [28] Q. Meng, N. Zhou, Y. Rong, S. Chen, T. Y. Hsu. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation, *Acta Mater* 50 (2002) 4563.
- [29] Q. Meng, Y. Rong, T. Y. Hsu. The structural stability in nano-sized crystals of metals *Science China Serie E* 45 (2002) 485.
- [30] Q. Meng, Y. Rong, T. Y. Hsu. Nucleation barrier for phase transformations in nanosized crystals, *Phys Rev B* 65 (2002) 174118.
- [31] Y. Rong, Q. Meng, L. Zhang, T. Y. Hsu. Phase stability and its intrinsic conditions in nanocrystalline materials, *Materials Science Engineer A* 430-440 (2006) 414
- [32] R. A. Andrievski, Stability of nanostructured materials, *Journal Materials Science*, 38 (2003) 1367.
- [33] L.A. García, E. Restrepo, H. Jiménez, H.A. Castillo, R. Ospina, V. Benavides and A. Devia Diagnostics of pulsed vacuum arc discharges by optical emission spectroscopy and electrostatic double-probe measurements, *Vacuum* 81, Issue 4, November (2006), Pages 411-416
- [34] X.L. Peng, Z.H. Barber, T.W. Clyne, Surfaceroughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques, *Surface and Coating Technology*, vol.138, (2001)pp. 23-32.
- [35] D. B. Willians and C. B. Carter. Transmission electron microscopy. Plenum press New York. (1996).
- [36] M. Larijani, F.L. Normand, O. Crégut, An optical emission spectroscopy study of the plasma generated in the DC HF CVD nucleation of diamond, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4051-4059.
- [37] E. Restrepo, J. C. Riaño, Aplicación del procesamiento digital de señales al estudio de espectros ópticos de emisión *Dyna*. 76 (2009) 205-215.
- [38] A. Sola, M. D. Calzada, A. Gamero, On the use of the Lin-to-Continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* 28 (1995) 1099- 1110.
- [39] Atomic Spectra Databases, Version 2.0, National Institute of Standards Technology (NIST), USA, 1999, /<http://www.nist.gov>S.
- [40] R.L. Kurucz Atomic, Spectral line database from CD-ROM 23. Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, 1995, /<http://cfa-www.harvard.edu>S.

- [41] Environmental chemistry and Hazardous materials information and resources, [/http://environmentalchemistry.com/yogi/periodics](http://environmentalchemistry.com/yogi/periodics).
- [42] J. Remy, L. Biennier and F. Salama, Plasma structure in a pulsed discharge environment, *Plasma Sources Science Technology* 12 (2003) 295-301.
- [43] S. Kukielka a, W. Gulbiński a, Y. Pauleau b, S.N. Dub c, J.J. Grob d, Composition mechanical properties and friction behavior of nickel/hydrogenated amorphous carbon composite films, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6258–6262.
- [44] Y.D. Su, C.Q. Hu, C. Wang, M. Wen, D.S. Liu, W.T. Zheng Effects of bias voltage and annealing on the structure and mechanical properties of WC0.75N0.25 thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) 357–364
- [45] A. C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbón, *Physics Review B* 61(2000) pag. 14095.
- [46] L. Chen, C. Cheng, F. Hong, Properties of carbon nitride (CN_x) films deposited by a high density plasma ion plating method, *Diamond and Related Materials*. 11 (2002) pag. 1172.
- [47] R. SS, P. Papakonstantinou, R. McCann, J. McLaughlin, A. Klini, N. Papadogiannis, *Applied Physics A*, 79 (4-6) (2004) 1009–1014.
- [48] Y. Taki, T. Kitagawa, O. Takai, Shielded arc ion plating and structural characterization of amorphous carbon nitride thin films, *Thin Solid Films* 304 (1997) pag.183.
- [49] H. Jung, H. H. Park, Studies on the structure and bonding state of nitric amorphous carbon (a-CN_x) films by reactive rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) pag. 320.
- [50] H. Engqvist, G.A. Botton, S. Ederyd, M. Phaneuf, J. Fondelius, N. Ax, Wear phenomena on WC-based face seal rings, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 18 (2000) 39-46.
- [51] J.M. González, A. Neira, A. Ruden, F. Sequeda, A. Devia, Influence of Substrate Temperature on Structure and Tribological Properties of TiAlNV, *Rev. Society of Vacuum Coaters* 52 (2008) 666 – 672.
- [52] K. Holmberg, A. Matthews *Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering Tribology series*, 28. New York: ELSEVIER. (1994)
- [53] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews. *Tribology of thin coatings*, *Ceramics International* 26, (2000) 787-795.

- [54] M.F. Cano, J.S. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, and F. Sequeda. The effect of substrate temperatures on tribological behavior of Ti-Al-N coating deposited by magnetron sputtering *Rev. Society of Vacuum Coaters* 53 (2009) 37 – 43.
- [55] G. Cabrera, F. Torres, J.C. Caicedo, C. Amaya, A. Sánchez, A. Mendoza, P. Prieto Estudio comparativo de monocapas de Al-N y Cr-N como recubrimientos duros sobre acero AISID3, *Revista de la Escuela Colombiana de Ingeniería N° 72* (2008) , pp. 71-78.
- [56] S. Pal, C. Jacob, The influence of substrate temperature variation on tungsten oxide thin film growth in an HFCVD system, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3317–3325.
- [57] D. Beena, K.J. Lethy, R. Vinodkumar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, D.M. Phase, S.K. Sudheer, Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of pulsed laser ablated nanostructured indium oxide films, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8334–8342.
- [58] L. Kumari , S.J. Lin , J.H. Lin , P.C. Lee , Y. Liou, Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5931–5938.
- [59] M. Devika , N. Koteeswara , K. Ramesh , V. Ganesan , E.S.R. Gopal , K.T. Ramakrishna, Influence of substrate temperature on surface, Structure and electrical resistivity of theevaporated tin sulphide films *Applied Surface Science* 253 (2006) 1673–1676.
- [60] J.M. Seminario, P. Politzer *Modern density functional theory a tool for chemistry* (1995) Elsevier.
- [61] P.P. Hankare, A.H. Manikshete, D.J. Sathe, P.A. Chate, A.A. Patil , K.M. Garadkar, WS2 thin films: Opto-electronic characterization, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 657–660.
- [62] D.S. Galeano, S. Vargas, L.M. López, R. Ospina, E. Restrepo-Parra , P.J. Arango, Substrate temperature influence on the trombogenicity in amorphous carbon nitride thin coatings, *Applied Surface Science*, Volume 256, Issue 24, 1 (2010), Pages 7484-7489.

Conclusiones

- Se obtuvieron las condiciones para sintetizar monocapas W, WCN sobre sustratos de acero AISI 304 y bicapas W/WCN sobre AISI M2, por medio de la técnica de arco pulsado.
- En las monocapas de WCN aumentó la concentración del N con el aumento en el número de arcos, debido a los remanentes de energía de cada arco que permitieron la inclusión de este en la estructura.
- Se obtuvo una nanoestructura tipo composito en la película de WCN, la parte amorfa (38%) está formada por enlaces sp^2 C=C y C=N y región cristalina con estructura HCP.
- En las monocapas de WCN, el espesor y el tamaño de grano se incrementan con el aumento en el número de arcos, sin embargo la rugosidad se mantiene constante.
- En la bicapa W/WCN a 150 °C se encontró los menores valores del coeficiente de fricción (0.35) y de la rugosidad(0.71nm), por otro lado, el tamaño de grano (1.18 μ m), el espesor(1.33 μ m) y el valor de la dureza (18 GP) son más altos, conduciendo a un mejor comportamiento mecánico - tribológico.
- La temperatura de depósito utilizada en esta investigación, a 150 °C se caracterizo por un crecimiento donde las competencias de la estructuras llegan a un equilibrio entre la parte amorfa y la parte cristalina, a si como la mayor inclusión de N en estas, permitiendo encontrar mejores propiedades.
- Se determinó la estabilidad de la molécula de WCN y se simuló el espectro teórico Raman por medio de DFT.
- Se recomienda reducir el vacío en el reactor y aumentar la potencia de la fuente del equipo PVD para promover un recubrimiento con la fase WCN y/o una fase amorfa mas dura como el DLC.

Aportes

Durante el desarrollo de este trabajo se pudieron realizar algunos aportes que se dividieron en científicos, tecnológicos y sociales. A continuación se presentan cada uno de ellos.

Aportes científicos

-Se implemento un sistema de recubrimiento con fase de WCN que es un material nuevo por una técnica diferente a las realizadas hasta el momento y con la gran posibilidad de escalarlo a aplicaciones industriales.

-Se caracterizo ampliamente el sistema de recubrimientos.

-Se desarrollo un sistema de recubrimientos tipo nacomposito por arco pulsado.

Aportes Tecnológicos

-Se realizó el sistema de recubrimientos sobre pastillas de buril para una futura aplicación en la industria.

Aportes Sociales

-Se abrió paso a una nueva línea de trabajo en el laboratorio de física de plasma en materiales tipo nanocompósito, que permite a estudiantes el desarrollo de nuevas tesis.

Perspectivas

Existen tres posibilidades inmediatas basadas en el desarrollo de esta tesis.

-Mejorar la dureza del recubrimiento por medio de una fase pura de WCN.

-Formar recubrimientos tipo nanocompósito pero en una matriz amorfa dura como el DLC.

-Desarrollar un estudio de las propiedades biocompatibles de este material depositándolo sobre aceros quirúrgicos, ya que por la existencia de enlaces C-C y C-N favorecen estas propiedades.

Publicaciones

TESIS

-Structural and morphological characterization WCxNy thin films grown by pulsed vacuum arc discharge in an argon–nitrogen atmosphere. Original Research Article, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 7, 25 December 2010, Pages 2191-2196.

-Estudio espectroscópico del plasma generado en el crecimiento de películas de WCN por la técnica de arco pulsado, Actas del XI Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales XI IBEROMET 2010 y X Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2010. Viña del Mar, Chile, 02 al 05 de noviembre de 2010.

-Structural and chemical composition analysis of WCN produced by pulsed vacuum arc discharge. (Aceptado agosto 2011) Surface and Coatings Technology.

-Mechanical and tribological behaviour of W/WCN coatings grown by pulsed vacuum arc discharge.(Revisión) Surface and Coatings Technology

Estudios Previos para la Tesis

-Diagnostics of Pulsed Vacuum Arc Discharges by Optical Emission Spectroscopy and Electrostatic Double Probe Measurements. Vacuum. UnitedKingdom:, v.81, n.4, p.411 - 416, 2006.

-Influence of the Annealing Temperature on a Crystal Phase of W/WC Bilayers Grown by Pulsed Arc Discharge. Vacuum. UnitedKingdom, v.81, n.3, p.373 - 377, 2006.

-Influence Substrate Temperature on Structural Properties of TiN/TiC Bilayers Produced by Pulsed Arc Techniques. Vacuum. UnitedKingdom:, v.81, n.3, p.378 - 384, 2006.

-Study of W/WC Coatings Varying the Substrate Temperature. Plasma and Fusion Science. , v.875, p.240 - 243, 2006.