

“Síntesis de películas delgadas de Bisulfuro de Tungsteno para aplicación como lubricante solido por la Técnica de Magnetron Sputtering”

2018

“Síntesis de películas delgadas de Bisulfuro de Tungsteno para aplicación como lubricante solido por la Técnica de Magnetron Sputtering”



Presentado por:

Bryan Maca Ossa

**FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

“Síntesis de películas delgadas de Bisulfuro de Tungsteno para aplicación como lubricante solido por la Técnica de Magnetron Sputtering

Bryan Maca Ossa

PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TITULO DE INGENIERO DE MATERIALES

**DIRECTOR: HECTOR SANCHEZ STEPHA, Ph.D
CO-DIRECTOR: JUAN MANUEL GONZALES, Dr.**

**FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser el apoyo espiritual y permitirme crecer como persona y como profesional.

A mi madre, Mirian Aidee Ossa, mi padre, Heriberto Maca, por todo su amor, cariño y apoyo incondicional brindado durante cada una de mis etapas.

A mi familia paterna y en especial a mi familia materna, que siempre han estado brindándome su apoyo y buenos deseos.

A Andrea Muñoz Martínez por el cariño y el apoyo incondicional brindado durante la etapa final de mi proceso de formación profesional y por su gran aporte en mi crecimiento personal.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI, en especial a los código 2012, que más que amigos son como familia.

A los profesores de la escuela de Ingeniería de Materiales por la formación académica que me brindaron.

Al profesor Federico Sequeda Osorio, por darme la oportunidad de ingresar y desarrollar mi trabajo de grado en el grupo de investigación RDAI.

A Juan Manuel Gonzales y Carolina Ortega por su ayuda y disposición para desarrollar el proyecto.

Al proyecto titulado “SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS LUBRICANTES DE WS₂ y MoS₂ FABRICADAS POR MEDIO DE MAGNETRÓN SPUTTERING NO REACTIVO” P.I: 0058-16 presentado en la tecnoacademia/tecnoparque nodo Cali, centro Astin SENA.

Al Tecnoparque SENA nodo Cali, por su disposición para ayudarme a tomar las espectroscopias Raman.

Al profesor Irvin Castro por su disposición a la hora de tomar las micrografías SEM.

A todas aquellas personas que de alguna u otra forma ayudaron o contribuyeron en el desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	4
CONTENIDO.....	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	9
RESUMEN	10
INTRODUCCION.....	11
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
JUSTIFICACION	13
1. OBJETIVOS	14
1.1. Objetivo general.....	14
1.2. Objetivos específicos.....	14
2. MARCO TEORICO.....	15
2.1. Generalidades de Películas Delgadas.....	15
2.1.1. Película Delgada	15
2.1.2. Requerimientos exigidos en el sistema recubrimiento/substrato.....	15
2.1.3. Nucleación y crecimiento de capas delgadas	16
2.1.4. Crecimiento de capas continuas	18
2.2. Bisulfuro de Tungsteno WS ₂	20
2.3. Acero AISI D2.....	20
2.4. Método de deposición.....	22
2.4.1. Proceso de Sputtering	22
2.5. Tribología.....	23
2.5.1. Fricción.....	23
2.5.2. Desgaste.....	25
2.5.3. Lubricación	26
2.5.3.1. Lubricantes Líquidos.....	26
2.5.3.2. Lubricantes Semisólidos	26
2.5.3.3. Lubricantes Sólidos	27
2.6. Caracterización estructural y química.....	27
2.6.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	27
2.6.1.1. Ley de Bragg	28
2.6.2. Espectroscopia de Energía Dispersada (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy-EDS)	28
2.6.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	29
2.7. Caracterización Superficial.....	29
2.7.1. Perfilometría	29
2.7.2. Parámetros de rugosidad	30

2.7.3.	Esfuerzos intrínsecos.....	31
2.8.	Caracterización Mecánica	32
2.8.1.	Nanoindentacion.....	32
2.8.2.	Rayado	34
2.9.	Corrosión en películas Delgadas	35
3.	ESTADO DEL ARTE	37
4.	Metodología experimental.....	43
4.1.	Preparación de sustratos.....	43
4.2.	Sistema de Deposición	44
4.3.	Metodología de la Deposición	45
4.4.	Perfilometría.....	46
4.5.	Difracción de Rayos X.....	47
4.6.	Espectrometría Raman	48
4.7.	Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDS	48
4.8.	Nanoindentacion y Rayado Dinámico.....	49
4.9.	Tribología.....	50
4.10.	Corrosión.....	51
5.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	52
5.1.	Caracterización Estructural y Química.....	52
5.1.1.	Difracción de Rayos X.....	52
5.1.2.	Espectroscopia Raman.....	54
5.2.	Caracterización Superficial.....	55
5.2.1.	Espesores, rugosidad y esfuerzos residuales	55
5.2.1.1.	Rugosidad	56
5.2.1.2.	Esfuerzos Residuales.....	57
5.3.	Caracterización Mecánica: Nanoindentacion	58
5.3.1.	Dureza (H), Modulo de Elasticidad (E).....	58
5.3.2.	Rayado Dinámico	60
5.4.	Caracterización Tribológica	63
5.4.1.	Análisis Coeficientes de Fricción (COF)	63
5.4.2.	Análisis del Coeficiente de Desgaste	67
5.5.	Caracterización Electroquímica.....	73
	Conclusiones	75
	Anexos.....	77
	Bibliografía.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Características del sistema recubrimiento/sustrato.....	15
Figura 2. a, b, c Modelos de Nucleación.....	16
Figura 3. Modelo de Movcham y Demchysim (DM).....	17
Figura 4. Diagrama de Thornton para morfología y estructura.....	18
Figura 5. Etapas del Proceso de Sputtering.....	21
Figura 6. Tipos de Enlaces de Fricción.....	24
Figura 7. Esquema del haz incidente a), diagrama de un difractómetro de rayos X b).....	27
Figura 8. Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido.....	28
Figura 9. Perfil de un trazo de la muestra en la dirección L.....	30
Figura 10. Curva Carga-Descarga.....	33
Figura 11. Mecanismos en la Corrosión de recubrimientos.....	34
Figura 12. Esquema Celda de Corrosión utilizada en la prueba.....	36
Figura 13. Diagrama de Polarización para un Acero al Carbono.....	36
Figura 14. Patrón de difracción del recubrimiento de WS ₂ obtenido.....	38
Figura 15. Espectro Raman de una monocapa de WS ₂ a temperatura ambiente; película delgada de WS ₂ con espesor de 310nm sobre varios sustratos (45 RF power).....	39
Figura 16. Preparación técnica de películas de WS ₂ depositadas por magnetron sputtering RF.....	39
Figura 17. Variación del coeficiente de fricción de películas de WS ₂ con los parámetros del proceso (a) presión de trabajo, (b) potencial aplicado, (c) tiempo de deposición.....	40
Figura 18. Micrografías ópticas de las zonas de falla de los rayados sobre recubrimientos con diferentes arquitecturas.....	41
Figura 19. Curvas representativas de carga-descarga obtenidas por medidas de nanoindentación para diferentes recubrimientos.....	42
Figura 20. Preparación de los sustratos (superficie tipo especular) a), limpieza por ultrasonido de los sustratos b).....	43
Figura 21. Esquema del proceso de síntesis de los recubrimientos de WS ₂	44
Figura 22. Corriente Vs Voltaje.....	44
Figura 23. Perfilómetro KLA Tencor D-120.....	46
Figura 24. Espectrómetro Raman DXR Smart Raman.....	47
Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido SEM y sonda utilizada para realizar mediciones EDS.....	48
Figura 26. Equipo Nanovea NanoHardness Tester.....	48
Figura 27. Tribómetro CSME Instruments S.A.....	49
Figura 28. a) Equipo Potenciostato-Galvanostato. b) Montaje Experimental.....	51
Figura 29. Difractograma correspondiente a los recubrimientos obtenidos, WS ₂ (3mTorr), WS ₂ (15mTorr) y WS ₂ (30mTorr).....	52

Figura 30. Espectros Raman obtenidos para los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	53
Figura 31. Rugosidad promedio (Ra) y rugosidad cuadrática media (Rq), en función de la presión de deposición.....	55
Figura 32. Esfuerzos residuales calculados para los recubrimientos de WS ₂ , sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	56
Figura 33. Valores de Dureza (H) para los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	57
Figura 34. Valores de Modulo de elasticidad (E) para los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	57
Figura 35. Curvas características de Carga-Descarga para los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	58
Figura 36. Resistencia a la Deformación Plástica de los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	58
Figura 37. Curva de Coeficiente de Arrastre y Fuerza Normal versus Posición, microscopia de la pista de rayado para los recubrimientos de WS ₂ (3mTorr).....	59
Figura 38. Curva de Coeficiente de Arrastre y Fuerza Normal versus Posición, microscopia de la pista de rayado para los recubrimientos de WS ₂ (15mTorr).....	60
Figura 39. Curva de Coeficiente de Arrastre y Fuerza Normal versus Posición, microscopia de la pista de rayado para los recubrimientos de WS ₂ (30mTorr).....	61
Figura 40. Coeficiente de Fricción versus Distancia recorrida para recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	62
Figura 41. Micrografías SEM de la Pista de Desgaste de recubrimientos de WS ₂ (3mTorr) a 50x y 200x.....	63
Figura 42. Micrografías SEM de la Pista de Desgaste de recubrimientos de WS ₂ (15mTorr) a 50x y 200x.....	64
Figura 43. Micrografías SEM de la Pista de Desgaste de recubrimientos de WS ₂ (30mTorr) a 50x y 200x.....	65
Figura 44. Coeficiente de Desgaste de recubrimientos de WS ₂ (3mTorr).....	66
Figura 45. Evolución de la pista de Desgaste en los primeros 140 metros para recubrimientos de WS ₂ (3mTorr).....	67
Figura 46. Micrografías a 50x de la pista de Desgaste a)20 metros, b)40 metros y c)60 metros para los recubrimientos de WS ₂ (3mTorr).....	67
Figura 47. Coeficiente de Desgaste de recubrimientos de WS ₂ (15mTorr).....	68
Figura 48. Evolución de la pista de Desgaste en los primeros 140 metros para recubrimientos de WS ₂ (15mTorr).....	69
Figura 49. Micrografías a 50x de la pista de Desgaste a)20 metros, b)100 metros y c)140 metros para los recubrimientos de WS ₂ (15mTorr).....	69
Figura 50. Coeficiente de Desgaste de recubrimientos de WS ₂ (30mTorr).....	70
Figura 51. Evolución de la pista de Desgaste en los primeros 140 metros para recubrimientos de WS ₂ (30mTorr).....	71
Figura 52. Micrografías a 50x de la pista de Desgaste a)20 metros, b)80 metros y c)140 metros para los recubrimientos de WS ₂ (15mTorr).....	71
Figura 53. Curva de Polarización Tafel para el acero AISI D2 y los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del WS ₂	19
Tabla 2. Composición química nominal del acero AISI D2.....	20
Tabla 3. Tratamientos Térmicos para el Acero AISI D2. Todos los valores están en grados centígrados.....	20
Tabla 4. Adhesión y dureza de los recubrimientos con diferentes arquitecturas.....	41
Tabla 5. Condiciones del sistema de Deposición.....	43
Tabla 6. Parámetros de Deposición.....	44
Tabla 7. Tiempos de deposición utilizados y espesores esperados para cada monocapa.....	45
Tabla 8. Condiciones de ensayo para medir propiedades superficiales.....	46
Tabla 9. Condiciones de Ensayo utilizadas en espectrometría Raman.....	47
Tabla 10. Condiciones utilizadas en el ensayo de Nanoindentación.....	49
Tabla 11. Condiciones utilizadas en el ensayo de Rayado Dinámico.....	49
Tabla 12. Condiciones para ensayo de Tribología.....	50
Tabla 13. Condiciones para ensayo de Corrosión.....	51
Tabla 14. Espesores obtenidos por perfilometría para recubrimientos de WS ₂ , a diferentes presiones de deposición.....	54
Tabla 15. Datos de rugosidad obtenidos para los recubrimientos a las diferentes presiones de deposición.....	54
Tabla 16. Cargas críticas del Rayado Dinámico para cada uno de los recubrimientos de WS ₂	59
Tabla 17. Valores obtenidos para el acero AISI D2 y los recubrimientos de WS ₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.....	72

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de bisulfuro de tungsteno (WS_2) con un espesor total de $1,2\ \mu m$, sobre acero AISI D2 tratado térmicamente, silicio orientado (111) y vidrio, utilizando la técnica de deposición física de vapor PVD Magnetron Sputtering no reactivo, variando la presión de trabajo a la hora de la deposición de las películas, con el fin de aplicarlos como lubricantes sólidos en condiciones de frontera. Las superficies recubiertas se analizaron por medio de difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina, dando como resultado una estructura hexagonal, la caracterización química utilizando espectroscopia Raman, donde fue posible identificar los modos vibracionales E_{2g} y A_{1g} asociados al movimiento molecular del WS_2 , las propiedades superficiales por medio de perfilometría de contacto, y así determinar los esfuerzos intrínsecos del material así como su rugosidad, las propiedades mecánicas de las películas se estudiaron por medio de Nanoindentación instrumentada, la adhesión interfacial se estudió usando rayado dinámico. Con el fin de observar el comportamiento tribológico de los materiales, se utilizó la técnica pin sobre disco (POD), con la cual se pudo determinar cuál recubrimiento presentaba las mejores condiciones para ser utilizado como lubricante sólido. El comportamiento a la corrosión se determinó por medio de pendientes de Tafel. El desarrollo de estos recubrimientos, permitirá la formalización de protocolos para su deposición y caracterización.

Palabras clave: WS_2 , recubrimientos, magnetron sputtering, tribología, desgaste.

INTRODUCCION

En la industria de construcción de máquinas se estima que, entre el desgaste y la fatiga se produce el 95% de las causas de salida de servicio de los elementos de máquina, no considerando aquí, aquellos que estando desgastados continúan trabajando y son causa de pérdida de eficiencia en mecanismos y maquinas. En toda industria, hay elementos en movimiento (pares de fricción) donde la fricción y el desgaste están presentes [1]. La pérdida gradual de sustancia de la superficie de trabajo de un cuerpo, como resultado del rozamiento del otro, se conoce como desgaste.

Para lograr una disminución de la pérdida de sustancia como consecuencia de esa interacción, la acción principal es disminuir la fricción entre los cuerpos, lo cual, en ocasiones, se logra mediante la introducción de un tercer elemento que evite el contacto directo entre los dos sólidos. Surge así el concepto de lubricación. Cualquier análisis de un sistema formado por la interacción de dos o más cuerpos que rozan entre sí, incluye el análisis integral de la fricción, lubricación y el desgaste [2].

Los lubricantes por tanto, son sustancias de baja resistencia al corte, colocados en medio de partes en movimiento, con el propósito de brindar enfriamiento (transferencia de calor), reducir la fricción, limpiar los componentes, sellar el espacio entre los componentes, aislar contaminantes y mejorar la eficiencia de operación [3]. Los lubricantes líquidos pueden ser tan simples como el agua o el aceite vegetal, pero en la mayoría de los casos se trata de aceites minerales derivados del petróleo y aceites sintéticos. En lo que se refiere a lubricantes semi-sólidos, estos son sustancias que permiten la formación de una película lubricante, la cual dura más tiempo en contacto con las superficies; estos lubricantes son conocidos como grasas. Finalmente se tienen los lubricante sólidos, como el bisulfuro de molibdeno (MoS_2) y el bisulfuro de tungsteno (WS_2), el grafito, la silicona, el boro, etc., que a pesar de ser lubricantes sólidos, dan lugar a coeficientes de fricción muy bajos, ya que presentan gran adherencia en las superficies metálicas[3].

En particular, las investigaciones están siendo basadas en bisulfuros llevando a cabo activamente películas lubricantes tipificadas por MoS_2 , para los cuales se ha informado de un bajo coeficiente de fricción en condiciones extremas de trabajo [4].

Estos mecanismos para impartir baja fricción ya se han estudiado y publicado en la literatura, un último modelo arrojo excelentes películas lubricantes solidas de bisulfuro de tungsteno las cuales presentaron un mejor rendimiento que las películas clásicas de bisulfuro de molibdeno en algunos aspectos [5].

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A lo largo de la historia de la industria esta ha tenido problemas en cuanto a protección y disminución del desgaste producido por el constante contacto entre dos piezas de cualquier tipo de maquinaria, además de estar expuestos a ambientes altamente agresivos (altas y bajas temperaturas y presiones), haciendo que a través del tiempo en las piezas se generen fallas por desgaste o corrosión de las mismas o disminuyendo su rendimiento mecánico así como su vida útil en servicio. Lo que implica para la industria perdidas de tiempo y dinero, debido al costo que genera el tener que cambiar una pieza desgastada o que ha fallado totalmente. Por tal motivo para disminuir este tipo de problemas se opto por la implementación de recubrimientos protectores que mejoren sus propiedades y generen un desempeño del material cuando esta en servicio. Siendo un recubrimiento protector aquel que sea capaz de mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión presentes en las piezas que operan en ambientes extremos de temperatura y presión, puesto que a estos ambientes se genera un decremento de las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los materiales. Los recubrimientos tipo lubricante solido consiguen una disminución en el desgaste de las piezas, logrando aumentar en cierta medida la vida útil en servicio de las mismas, además de ofrecer una protección contra la corrosión de las piezas.

Los lubricantes solidos son materiales que pueden ser utilizados para conferir alta resistencia al desgaste en piezas de maquinaria, ya que la alta demanda requiere mayores tiempos de vida útil y bajos costos de elaboración en las herramientas de corte, moldes, matrices, entre otros. Estos serian costosos si se tratara de un material solido, sin embargo cuando se aplica una película delgada sobre un sustrato convencional, se proporciona un medio económico y eficaz para reducir los problemas de desgaste y estabilidad química.[31]

De acuerdo con lo anterior, ¿será posible sintetizar recubrimientos a diferentes presiones de deposición que provean un coeficiente de fricción mas bajo que el que se genera en el par tribológico sin recubrimiento que además sea estable en ambientes con alta humedad relativa, resistente al desgaste y con una vida útil mayor que el sustrato?

JUSTIFICACION

El comportamiento tribológico en ambientes operativos mecánicos influye en gran medida en la pérdida de poder y servicio mecánico. En estos entornos, se espera que las películas de lubricantes sólidos presenten coeficientes de fricción bajos. Las películas de lubricantes sólidos son a menudo empleadas en condiciones extremas de trabajo (por ejemplo ambientes con altas temperatura, o vacío) [6]. Uno de los lubricantes sólidos más utilizados hoy en día es el disulfuro de tungsteno, este se fabrica en forma de capa delgada, debido a efectos de costos y capacidad de reproducibilidad. El WS_2 posee alta estabilidad térmica y una temperatura de trabajo superior con respecto a otros lubricantes sólidos tales como el MoS_2 (disulfuro de molibdeno), y coeficientes de fricción en condiciones controladas entre 0,02 y 0,06 (u.a) [32][33].

Este estudio permitirá evaluar el cambio morfológico y estructural de las películas delgadas de WS_2 material que, por si solo exhibe propiedades como lubricante sólido. También permitirá evaluar cuál será la presión de proceso óptima (presión de deposición), identificando el mejor desempeño sobre el acero AISI D2 y poder establecer que tan eficientes son a la hora de generar una reducción del desgaste de este tipo de aceros utilizados comúnmente en la industria regional. Todo esto se realizara teniendo en cuenta que el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI y la Universidad del Valle poseen todos los recursos humanos y físicos necesarios para llevar a cabo esta investigación.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Depositar y caracterizar películas delgadas de Bisulfuro de Tungsteno (WS_2), variando la presión del proceso, por medio de la técnica de Magnetron sputtering estudiando las propiedades estructurales, mecánicas, comportamiento corrosivo y comportamiento tribológico, como alternativa de mejoramiento de las propiedades tribológicas de un acero AISI D2.

1.2. Objetivos específicos

- Determinar la composición química y estequiometría de las películas por Espectroscopia Raman.
- Caracterizar las películas de WS_2 morfológicamente por medio de perfilometría de contacto y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Estudiar las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas por medio de las técnicas de Nanoindentación, Rayado dinámico y Pin sobre Disco.
- Determinar el comportamiento a la corrosión por medio de pendientes de Tafel.

2. MARCO TEORICO

2.1. Generalidades de Películas Delgadas

2.1.1. Película Delgada

Una película delgada, consiste en una capa de material en forma de recubrimiento, con espesores donde, los fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen en cuanto a las propiedades del material; actúan sobre un material que las soporta llamado sustrato. Por lo general, son materiales con espesores que van desde 25 nm hasta valores menores de $3\mu\text{m}$, donde la estructura resultante puede ser cristalina o amorfa, además de ser homogénea o en multicapas [7].

El objetivo fundamental de las capas delgadas es la modificación de las propiedades de superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos, para realizar una función específica (recubrimientos funcionales). Se obtiene así un 'composite' en el que el material de base o sustrato aporta unas características básicas, bien sea como simple soporte mecánico, o bien con unas propiedades específicas (resistencia mecánica, polarización magnética, etc., según sea el caso), mientras que la capa delgada o recubrimiento ofrece propiedades distintas, y a menudo muy superiores, a las del propio sustrato sobre el que está depositada. [14]

2.1.2. Requerimientos exigidos en el sistema recubrimiento/sustrato

Cada material posee ciertas características para poder trabajar con él, e igualmente es importante conocer el área de su aplicación. Por ello, en el diseño de recubrimientos es muy conveniente considerar el sistema recubrimiento/sustrato, y analizar separadamente cada una de las regiones del conjunto (ver esquema de la Figura. 1). [14]

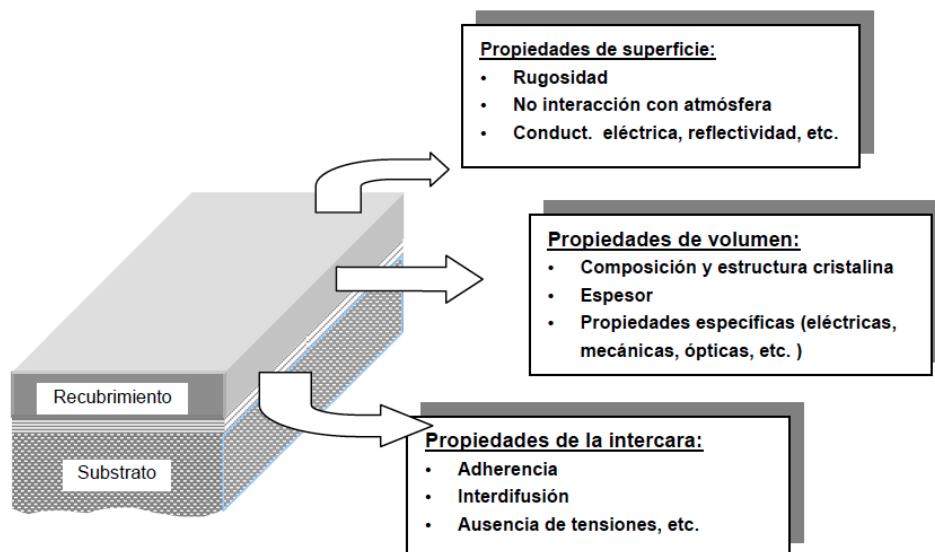


Figura 1. Características del sistema recubrimiento/substrato.

En primer lugar es posible analizar las propiedades de superficie, que son propias de la superficie externa de la capa, que ha de ofrecer, además de una buena estabilidad en contacto con la atmósfera ambiente, algunas propiedades especiales, requeridas en su diseño. Por otro lado están las propiedades de volumen, refiriéndose en este caso al material propio del recubrimiento que debe reunir las propiedades de composición, estructura y morfología adecuadas, según sea la función que ha de realizar. Las propiedades de la intercara, como su nombre lo indica, se refieren a la interface del recubrimiento en contacto con el substrato, juegan un papel fundamental en la utilización práctica de la película. En esta región, las propiedades del recubrimiento deben adaptarse bien a las del substrato, en lo que se refiere a la afinidad química, coeficiente de dilatación, ausencia de tensiones, etc., ya que estos factores determinan la adherencia de la capa así como otras propiedades relacionadas con la compatibilidad del conjunto. [14]

2.1.3. Nucleación y crecimiento de capas delgadas

Es bien sabido que las propiedades de las capas delgadas pueden ser muy diferentes a las del material masivo, y esto ocurre sobre todo cuando el espesor de la capa es extremadamente pequeño. Este comportamiento, aparentemente anómalo, es debido a la peculiar estructura de las capas delgadas que, a su vez, está determinada por los diferentes procesos que tiene lugar en las etapas iniciales del crecimiento de la película. [14]

El crecimiento de capas delgadas tiene un mecanismo complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico: llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, formación de nuevas capas, etc. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la

etapa previa, y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de deposición: velocidad de deposición, presión de gases, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determina el modo de crecimiento y finalmente la morfología de la capa depositada [14].

Una vez los átomos se aglomeran sobre la superficie del sustrato y obtengan una estabilidad termodinámica, comienzan su crecimiento. Estos difundirán sobre la superficie del sustrato produciendo así islas (núcleos de crecimiento), las cuales deberán ser lo suficientemente grandes para que exista coalescencia de modo que se pueda iniciar el crecimiento vertical y permitir así la deposición de nuevos átomos. Una capa continua se formara cuando se logre un contacto entre dichas islas [14].

En condiciones normales de supersaturación, los átomos tienen tiempo de difundirse sobre la superficie y alcanzar posiciones de mínima energía potencial que permiten la formación de núcleos estables. Los mecanismos de nucleación y crecimiento pueden clasificarse de tres formas dependiendo de las diferentes configuraciones espaciales de los átomos, relacionados con su energía de adsorción, E_{ads} , y su energía de enlace, E_{enl} [14]:

-Modelo de Volmer-Weber, con $E_{ads} < E_{enl}$. Cuando el crecimiento se inicia en forma de islas que coalescen para acabar formando una capa continua (figura 2a).

-Modelo de Frank- van der Merwe, con $E_{ads} > E_{enl}$. Cuando el crecimiento se hace en forma más homogénea sobre la superficie, iniciándose con la formación de una monocapa, para seguir después ‘de monocapa en monocapa’ (figura 2b).

-Modelo de Stranski-Krastanov: en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas (figura 2c).

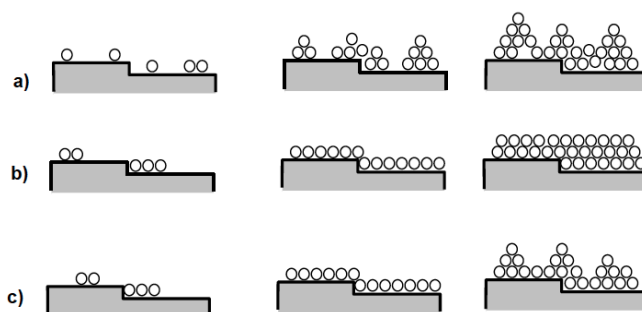


Figura 2.a) Modelo Volmer-Weber, b) Modelo Frank-Van der Merwe, c) Modelo de Stranski-Krastanov.

Hay que señalar que la presencia de impurezas en la superficie (incluso a nivel de monocapa) determina grandemente el valor de E_{ads} , y, en última instancia, el mecanismo de crecimiento. [14]

2.1.4. Crecimiento de capas continuas

A partir de la observación del crecimiento de capas de diferente naturaleza (metales, aislantes, etc.), Movcham y Demchysim desarrollaron en 1968 un modelo de la evolución de la microestructura para las capas obtenidas por evaporación a diferentes valores de la relación T/T_f (modelo MD).

Tomando la temperatura de deposición como única variable, se distinguen diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas. En el modelo original, desarrollado para el proceso de evaporación de metales, se distinguían tres zonas de temperatura. Posteriormente, Thornton considero también el crecimiento de capas mediante la técnica de sputtering, añadiendo una zona intermedia de temperaturas (denominada zona de transición), según se describe a continuación (figura 3):

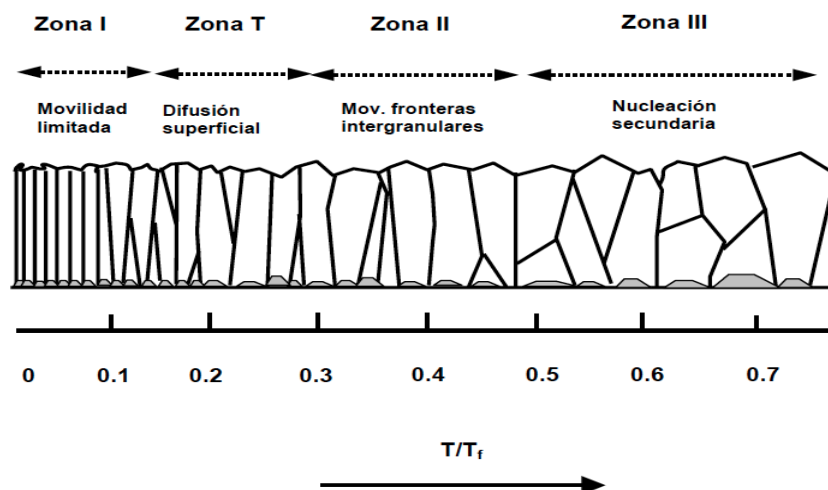


Figura 3. Modelo de Movcham y Demchysim (DM).

Zona I ($0 < T/T_f < 0.1$):

Los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada ya que tienen poca energía para desorberse o difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de nucleación ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos están inhibidos. Se produce así estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. Esta estructura ocurre tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos [14].

Zona T, o de 'transición' ($0.1 < T/T_f < 0.3$):

Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad (superficies 'planas'), existe una cierta difusión superficial (superando incluso la posible rugosidad introducida por los núcleos iniciales). La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos, debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con

energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas [14].

Zona II ($0.3 < T/T_f < 0.5$):

En esta región el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación T/T_f , llegando a alcanzar el espesor de la capa. La superficie tiende a estar ‘faceteada’. Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas [14].

Zona III ($0.5 < T/T_f < 1$):

La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de T bajas) a tipo ‘equiaxial’ (T altas), acercándose a la que ocurre en un material masivo [14].

El siguiente es el esquema propuesto por Thornton para la morfología y estructura final de las capas obtenidas por sputtering a diferentes presiones de la descarga y diferentes temperaturas del sustrato. El modelo está basado en el de Movcham y Demchysim, y se conoce como modelo TMD de zonas (figura 4) [14].

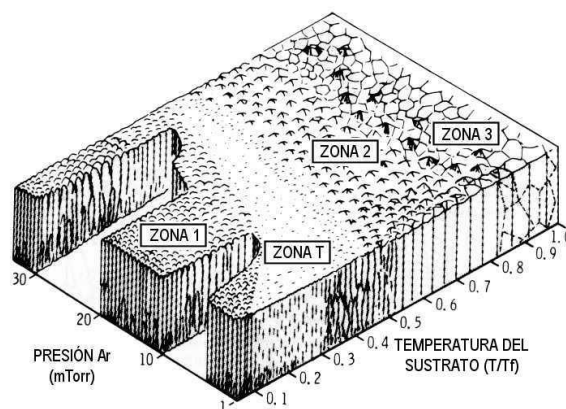


Figura 4. Diagrama de Thornton para morfología y estructura.

2.2. Bisulfuro de Tungsteno WS₂

El bisulfuro de tungsteno es material desarrollado por la industria aeroespacial para lubricar piezas en ambientes secos y expuestos a temperaturas extremas. En condiciones controladas el bisulfuro o disulfuro de tungsteno, puede alcanzar coeficientes de fricción 0,05 u.a (unidades arbitrarias) o inferiores, dependiendo de la humedad relativa y condiciones de deslizamiento; además, se puede utilizar en aplicaciones de alta temperatura y presión, ya que ofrece resistencia a altas temperaturas entre -270 a 650 °C en vacío, adicionalmente posee una capacidad de carga de alrededor de 300.000 Psi [9]. En la siguiente tabla (Tabla 1) se muestran algunas propiedades físicas y químicas del bisulfuro de tungsteno.

Tabla 1. Propiedades del WS₂

Propiedad	Bisulfuro de Tungsteno (WS ₂)
Color	Gris plata
Punto de Fusión	1250 °C
Densidad	7500 Kg.m-3
Peso Molecular	248
Estabilidad térmica en aire	594 °C
Estabilidad Térmica en Argón	815 °C
Capacidad de carga de rodamientos	400000 psi
Rango de temperatura de lubricación	Ambiente: desde -273 °C a 650 °C Vacío (10 -14 Torr): desde -188 °C a 1316 °C
Durabilidad Química	Substancia inerte, no toxica
Magnetismo	No magnético
Propiedades eléctricas	Semiconductor
Dureza Rockwell	30 HRc
Estabilidad a la corrosión	Puede ralentizar la velocidad de corrosión, pero no puede evitar la corrosión del sustrato totalmente
Compatibilidad	Petróleo, solventes, pintura, combustible

La estructura del WS₂ es hexagonal, está formada por capas de átomos de tungsteno intercaladas entre dos capas de átomos de azufre, esta unión S-W-S es de tipo covalente, mientras que la unión de las láminas entre sí está dada por las débiles fuerzas de Van der Waals, lo cual da como resultado una débil resistencia interlaminar y por ende una débil resistencia al cizallamiento [6].

2.3. Acero AISI D2

El Acero AISI D2 es un acero perteneciente a la categoría de los aceros alto carbono alto cromo, este tipo de aceros resultan ser muy útiles para aplicaciones donde se ve involucrada la resistencia al desgaste, siendo esta la propiedad por la cual se destacan estos aceros. Dichos aceros en su microestructura poseen

carburos complejos, que son los responsables de darles una buena resistencia al desgaste. Estos aceros retienen su dureza por encima de 425°C y sus aplicaciones mas comunes incluyen matrices en bloque como, dados de moldeo y forja, rodillos de laminación y herramientas de corte como cuchillas. Adicionalmente el contenido de cromo les proporciona una resistencia a la oxidación. [10]

En la siguiente tabla (Tabla 2) se muestra la composición química nominal del acero AISI D2.

Tabla 2. Composición química nominal del acero AISI D2

AISI	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	Mo
D2	1.40-1.60	0.60*	0.60*	11.0-13.0	0.30*	1.10*	0.7-1.2

*Indica el contenido máximo del elemento

El principal elemento de aleación es el cromo seguido por las adiciones de vanadio y molibdeno, la intención de agregar elementos de aleación al acero es para poder mejorar propiedades como la tenacidad, resistencia mecánica, dureza a elevadas temperaturas y resistencia al desgaste [10].

El acero AISI D2 tiene un endurecimiento a una temperatura de 1800 a 1975 °F, es templeable al aire, la temperatura de revenido esta entre 400 y 1000 °F, posee una dureza Rockwell C aproximada, después del revenido, de 61-54, una templabilidad profunda, una tenacidad y maquinabilidad deficientes y optima resistencia al desgaste [11].

Como bien se sabe las propiedades que se desean tener en un acero van a depender de la composición química y de la microestructura que se pueda lograr después de los tratamientos térmicos, no siempre es suficiente contar con la mejor calidad de acero, si no también contar con un buen tratamiento térmico. En la tabla 3 se muestran los rangos de temperatura para los tratamientos térmicos que se le pueden realizar al acero AISI D2 [11].

Tabla 3. Tratamientos Térmicos para el Acero AISI D2. Todos los valores están en grados centígrados

AISI Designación	RECOCIDO	TEMPLE		MEDIO DE TEMPLE	REVENIDO
		Precalentamiento	Austenizado		
D2	870-900	815	980-1025	Aire	205-540

2.4. Método de deposición

El continuo desarrollo de la tecnología de capas delgadas ha llevado a una especialización cada vez mayor de los diferentes métodos, originando numerosas variantes según la aplicación a la cual van destinadas. De ahí que la utilización de una técnica u otra, dependa de muchos factores. Las técnicas de “Physical Vapour Deposition” o PVD se pueden dividir en aquellas en las que la evaporación se inicia por calentamiento (técnicas de evaporación térmica en sus distintas variantes) y en las que el vapor se obtiene mediante el bombardeo del material sólido a depositar con partículas. Se distinguen en este las técnicas de activación puramente térmica, las basadas en descargas eléctricas en forma de plasma, y las que emplean radiación electromagnética (laser). [14]

2.4.1. Proceso de Sputtering

Esencialmente, la técnica de sputtering se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase de vapor. Así pues, las etapas individuales del proceso son las siguientes (figura 5.):

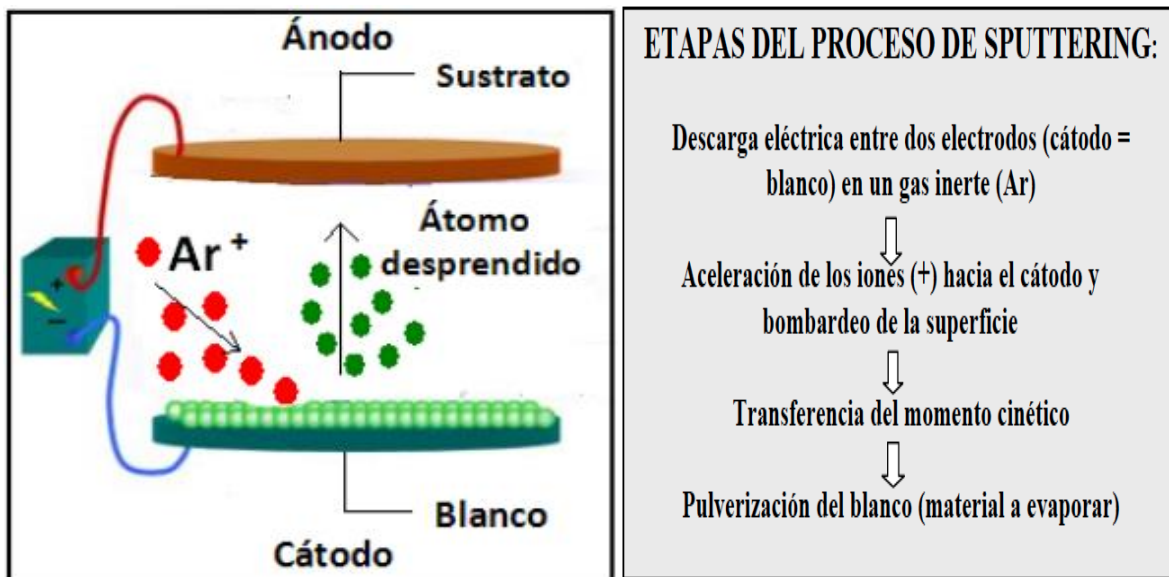


Figura 5. Etapas del Proceso de Sputtering.

La Figura 5 muestra un esquema de la descarga eléctrica en un sistema de sputtering. Según puede observarse, el electrodo inferior, que está conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación, actúa como cátodo de la descarga eléctrica, y está formado por el material a evaporar. Este cátodo, también denominado blanco de sputtering, está sometido al bombardeo intenso de los iones positivos de la descarga una vez que son acelerados desde el plasma como

consecuencia de la caída de potencial asociada a la funda del plasma. El bombardeo de los iones produce, no solo el efecto de sputtering o pulverización del blanco, sino además la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma, estos electrones tienen energía para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensando así la pérdida de carga producida por colisiones de las especies cargadas en las paredes de la cámara de vacío y en los electrodos.

El gas de la descarga suele ser un gas inerte de masa elevada, con objeto de aumentar la transferencia de momento cinético a los átomos del blanco. Los substratos a recubrir están situados sobre el ánodo, aunque pueden situarse sobre un soporte auxiliar frente al cátodo. El electrodo que actúa de ánodo está formado por un material conductor (generalmente, acero inoxidable) y suele estar conectado al potencial de tierra, junto con la campana de vacío, por razones de seguridad.

2.5. Tribología

La tribología es una ciencia que estudia la interrelación entre el desgaste, la fricción y la lubricación y de cómo estos fenómenos interactúan entre sí, llevando al deterioro de piezas y equipos industriales. Cuando dos superficies de ingeniería están en movimiento relativo, es importante conocer, de modo general, el valor del coeficiente de fricción entre las partes y cuál es el desgaste sufrido. Estos fenómenos dependen grandemente de las cargas aplicadas, de la geometría de las piezas en contacto, de la naturaleza del par de cuerpos, del ambiente de trabajo, de la existencia o no de un tercer elemento entre las piezas y muchas otras variables. Todos esos elementos componen lo que generalmente se conoce como “sistema o par tribológico” [3].

2.5.1. Fricción

Se define la fuerza de fricción como, la fuerza tangencial resistente que actúa en la interface de dos cuerpos y es la resultante de la acción de una fuerza externa aplicada a un cuerpo que se mueve o tiende a moverse sobre otro. El coeficiente de fricción μ es la razón entre la fuerza tangencial (F_f), resistente al movimiento entre dos cuerpos y la fuerza normal N entre los cuerpos [3]

$$\mu = \frac{F_f}{N} \quad Ecu (1)$$

Existen tres leyes o principios clásicos de la fricción, también conocidas como leyes de Coulomb, las cuales indican que:

- La fuerza de fricción es proporcional a la carga aplicada
- El coeficiente de fricción es independiente del área aparente de contacto
- El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento

Estas leyes han permanecido inalteradas y sin preguntas por muchos años, siendo de uso corriente a nivel de ingeniería [3].

La destrucción de la superficie de rozamiento se manifiesta generalmente por la separación de partículas de material de dimensiones que varían desde pocas fracciones de 1 μm hasta varios μm . En algunos casos raros, el desgaste se manifiesta por la evaporación (disociación) del sólido (desgaste abrasivo).

En un alto porcentaje la separación se produce por la acción de cargas y pulsos de temperatura repetidos en las asperezas individuales. Como resultado de la acumulación constante de cambios irreversibles, la no homogeneidad estructural y la aparición de esfuerzos, se generan concentración de tensiones y aparecen grietas que al unirse producen el desprendimiento de partículas (proceso igual al de fractura en los metales). La destrucción generalmente es precedida por un cambio en las propiedades de los sólidos. Naturalmente, estas variaciones en las propiedades son variables y esto da lugar a la clasificación de diferentes tipos de desgastes. Con base en lo anterior pueden distinguirse cinco tipos de enlaces de fricción (figura 6) [1]:

- El desplazamiento elástico del material por las asperezas de la contra fase (contracuerpo) tiene lugar cuando la carga aplicada y la adhesión no conllevan a la aparición de esfuerzos en la zona de contacto que excedan el límite de fluencia del material. En este caso el daño del material solo puede ocurrir por fatiga por fricción
- El desplazamiento plástico o surcado del material tiene lugar cuando el esfuerzo de contacto alcanza o supera el valor límite de fluencia del material base pero este fluye alrededor de la aspereza penetrante de la contra fase (contracuerpo). En este caso el desgaste será resultado de fatiga de fricción de bajos ciclos.
- El microcorte tiene lugar cuando los esfuerzos de contacto en la deformación alcanza valores lo suficientemente grandes como para producir daño. En este caso, el daño ocurre al mismo tiempo que la interacción. La velocidad, la temperatura y el medio juegan en este caso un papel importante.
- La perturbación de la adhesión del enlace de fricción (a lo largo de la propia superficie en la cual este surge) no conlleva directamente un daño, pero contribuye a los esfuerzos de contacto y a deformaciones.
- La ruptura de la cohesión surge cuando el enlace de fricción es mayor que la resistencia del material subyacente y provoca rasgaduras a profundidad. En este caso como en el microcorte, el desgaste tiene lugar al instante de la interacción, variando el relieve superficial y provocando desprendimiento de partículas de configuración irregular.

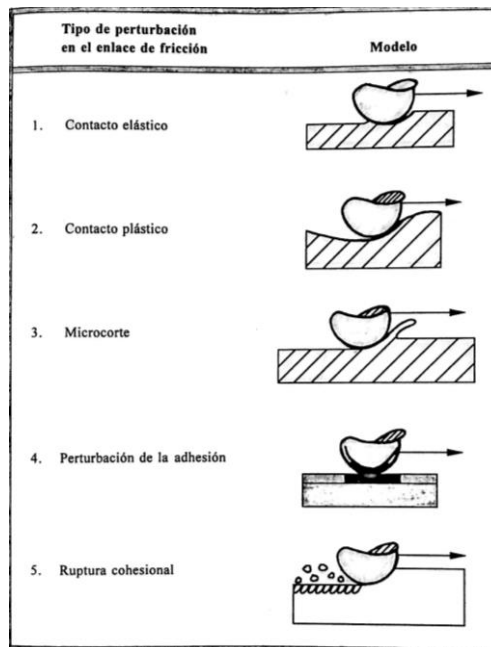


Figura 6. Tipos de Enlaces de Fricción

2.5.2. Desgaste

El desgaste es un proceso en el cual las capas superficiales de un sólido se rompen como resultado de la acción mecánica de otro cuerpo o medio. Si la acción mecánica aparece en forma de fuerza de fricción, entonces al proceso se le llama desgaste por fricción.

En el desgaste el acto de ruptura se localiza en un pequeño volumen de material, el cual es removido de la zona de rozamiento en forma de partículas de desgaste. Es frecuente que más de un mecanismo de desgaste actúe simultáneamente. Los mecanismos de desgaste son los siguientes [1]:

- Desgaste por fatiga superficial: se considera debido a la acción de las tensiones o esfuerzos superficiales, sin medir necesariamente otras interacciones físicas entre las superficies de los cuerpos sólidos. El proceso de desgaste por fatiga está relacionado con ciclos de tensiones repetitivas en el contacto por rodadura o por deslizamiento.
- Desgaste abrasivo: se entiende generalmente como el daño a superficies deslizantes por la acción de partículas sólidas presentes en la zona de rozamiento. De acuerdo con esto, el desgaste abrasivo incluye el desgaste producido por las partículas que se desprenden durante el proceso de rozamiento.
- Desgaste erosivo: la erosión o desgaste producido por una corriente de partículas abrasivas es un tipo de desgaste muy común. Se observa en toberas de motores, en turbinas de gas, en tubos de escape y otros. Las primeras teorías de este tipo de desgaste se basaron en asumir la acción cortante de las partículas al impactar sobre la superficie desgastada.

- Desgaste por oxidación: el desgaste por oxidación se observa en un par deslizante sujeto a la acción de aire de la atmosfera o contenidos de oxígeno en un lubricante, donde el óxido formado en la superficie experimente desgaste.
- Desgaste corrosivo-mecánico: el desgaste corrosivo-mecánico tiene lugar en condiciones de acción del medio ambiente e interacción dinámica entre los tres elementos. Si las dos superficies reaccionan activamente con el medio ambiente, su fricción en este medio conlleva la formación ininterrumpida y el desprendimiento de los productos de la reacción. Las superficies pierden material, que pasa a estar contenido en los productos de la reacción.

2.5.3. Lubricación

Un lubricante es aquella sustancia que con independencia de su estado, sirven para disminuir e incluso evitar el rozamiento entre dos superficies, de las cuales, una de ellas, está en movimiento. Los lubricantes se pueden presentar en diferentes estados físicos: solido, como el bisulfuro de molibdeno o líquidos como el aceite. Hay otros en los que no se puede aplicar un solo estado, como son las grasas, porque el estado físico varía según su consistencia [12].

2.5.3.1. Lubricantes Líquidos

Son aquellos a los que por su carácter de fluidez, se les designa como aceites lubricantes. Dentro de estos están los aceites simples y los compuestos. Los aceites simples por su origen, se agrupan de la siguiente forma:

- Aceites minerales
- Aceites animales
- Aceites vegetales
- Aceites sintéticos

Los aceites compuestos se obtienen a partir de mezclas de aceites simples y de la adición de muy variados compuestos químicos denominados aditivos. Los aceites de mayor utilización en la industria son los minerales de origen petrolífero mezclados con aditivos [1].

2.5.3.2. Lubricantes Semisólidos

Se designan como tales, a las grasas lubricantes, ya que estas, por sus características, ocupan un lugar intermedio entre los aceites y los sólidos lubricantes; ellas poseen cualidades tanto de uno como de otro, pero por su naturaleza y características reológicas se diferencian significativamente.

Partiendo de sus características reológicas, las grasas lubricantes se definen como el material lubricante que bajo la acción de pequeñas cargas, en

condiciones comunes de temperatura, presentan propiedades de un cuerpo sólido, y al alcanzar la carga aplicada adquieren un valor crítico: comienza a deformarse plásticamente hasta fluir igual que un líquido, recobrando nuevamente las propiedades de un cuerpo sólido al suprimirse la carga actuante [1].

2.5.3.3. Lubricantes Sólidos

En presencia de elevadas cargas y temperaturas, donde los aceites y grasas lubricantes no son efectivos, los lubricantes sólidos permiten resolver complicados problemas de ingeniería. Los compuestos típicos empleados como lubricantes sólidos son el grafito y el bisulfuro de molibdeno. El uso de estos compuestos, mezclados con aceites y grasas, mejora notablemente propiedades lubricantes de estos dos últimos, para aplicaciones específicas [1].

2.6. Caracterización estructural y química

2.6.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética comprendida entre la región ultravioleta y la región gamma. Se producen por la colisión de partículas de muy pequeña masa pero altamente energética que inciden sobre un material. La colisión produce una perturbación en el material y parte de la energía se dedica a producir radiación X. Por lo general dichas partículas utilizadas son los electrones. Los rayos X usados comúnmente en la difracción tienen una longitud de onda de 0.5-2.5 Å. [15]

Al incidir un haz de radiación X caracterizado por la intensidad I_0 y una longitud de onda λ sobre una superficie, la materia absorbe en mayor o menor medida la radiación, dependiendo de los distintos mecanismos de interacción que se producen. Estos mecanismos conllevan a la producción de dos tipos generales de radiación: radiación de fluorescencia y radiación dispersa. La radiación de fluorescencia se origina a consecuencia de la absorción fotoeléctrica que el material irradiado produce en la radiación incidente. La emisión de este tipo de radiación se acompaña siempre de liberación de electrones. La radiación dispersa puede estar constituida por la fracción de la energía incidente que se vuelve a emitir sin que cambie su longitud de onda (radiación dispersa coherente). Cuando la radiación presenta una longitud de onda ligeramente superior a la de la radiación incidente se denomina radiación dispersa incoherente o bien radiación de Compton. La difracción de los rayos X es un caso particular de la radiación dispersa coherente. [15]

La difracción de rayos X es básicamente un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se producen en direcciones concretas en el espacio. La difracción de rayos X puede considerarse desde dos aspectos diferentes. El primer aspecto se puede analizar a partir de la geometría

de las direcciones de los rayos difractados; esta geometría depende del tamaño y de la forma de la celda elemental del cristal. El segundo aspecto se puede abordar analizando la intensidad de la radiación difractada, esta intensidad se relaciona con la posición de los átomos dentro del retículo del cristal [15].

2.6.1.1. Ley de Bragg

Cuando un haz incidente de rayos X monocromático de longitud de onda incide sobre un conjunto de planos a un ángulo tal que las ondas que abandonan los diferentes planos que no están en fase, no se produce un reforzamiento del haz. Si las ondas reflejadas en los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o interferencias constructivas. La ley de Bragg es la condición para que se presente dicha interferencia constructiva [15].

$$n\lambda = 2d \operatorname{Sen}\theta \quad \text{Ecu (2)}$$

Donde, n es un numero entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. En la figura 7b se observa el diagrama esquemático de un difractometro de rayos X; T= fuente de rayos X, S= muestra, C= detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra [16].

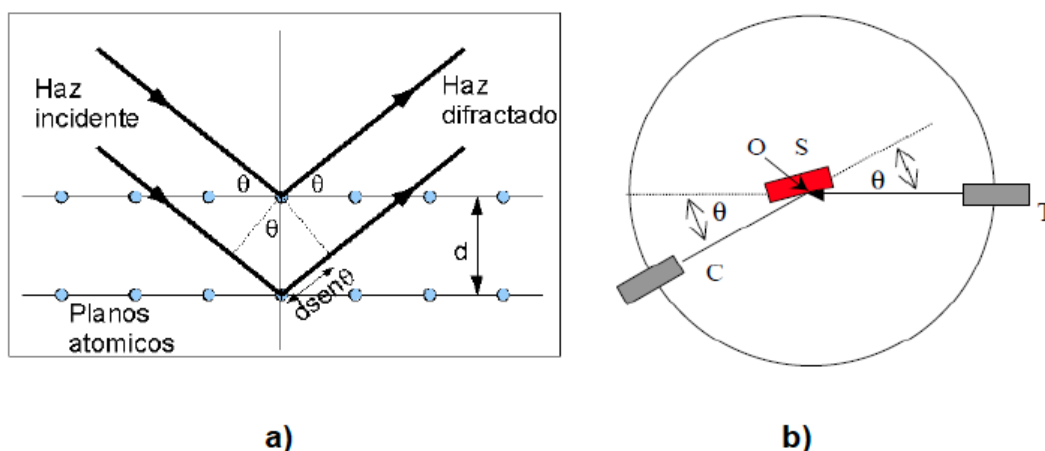


Figura 7. Esquema del el has incidente a), diagrama de un difractometro de rayos X b).

2.6.2. Espectroscopia de Energía Dispersada (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy-EDS)

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra. Este es el denominado análisis cualitativo. Con la medición adicional de la intensidad de los rayos X característicos y procesos de

cálculos adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada con una precisión del orden de $\approx 1\%$.

Una de las ventajas de esta técnica es que se analiza un pequeño volumen de material (10^{-12}cm^3). Otra ventaja es su carácter no destructivo por lo que la muestra se puede someter a otras técnicas posteriores [17].

2.6.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electronic Microscope- SEM) funciona generando un campo magnético que permite enfocar el haz de electrones, los cuales chocan con la superficie del material generando electrones secundarios, la intensidad y ángulo de emisión de estos electrones secundarios dependen de la topografía de la superficie. Estos electrones secundarios a su vez son detectados por un sensor piezoeléctrico, el cual manda esta señal hacia el computador que genera una imagen tridimensional de la estructura superficial, permitiendo así la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, proporciona aumentos de hasta 200.000 diámetros (figura 8) [19].

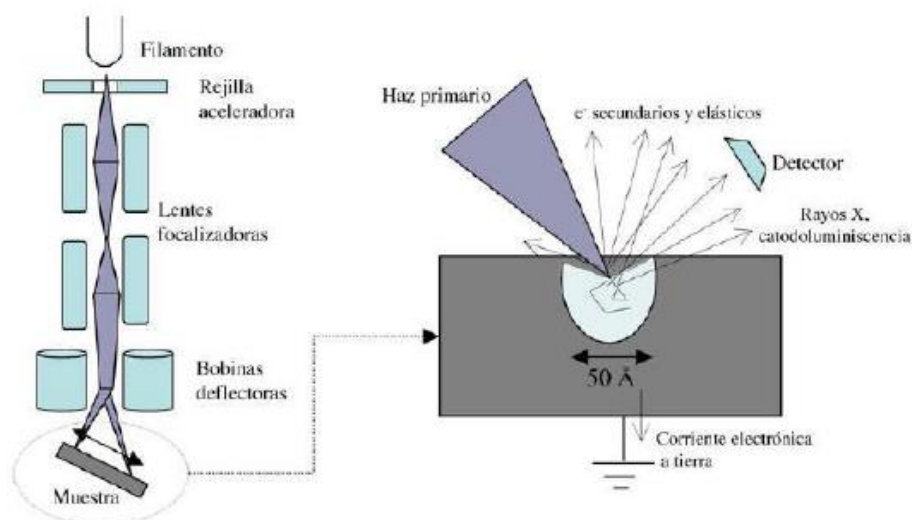


Figura 8. Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido.

2.7. Caracterización Superficial

2.7.1. Perfilometría

La perfilometría es de los ensayos de mayor relevancia a la hora determinar las propiedades superficiales y/o tribológicas de una película depositada ya que estas dependen en gran medida del espesor de la película superficial. El espesor de un

recubrimiento puede definirse desde un punto de vista geométrico como la longitud característica de la película medida en dirección perpendicular a la superficie del sustrato [17].

El equipo para perfilometría, llamado “perfilómetro”, se compone de una punta fina de diamante, la cual tiene un radio entre 0.5 a 2 micras, esta punta ejerce una presión sobre la superficie de aproximadamente $4.9 \times 10^7 \text{ N/m}^2$. Cuando se hace un barrido la punta se somete a una variación en el eje vertical a causa de las irregularidades de la muestra, que es convertida en una señal eléctrica que es medida y almacenada. De esta manera se obtienen los perfiles de la superficie también, se puede determinar el espesor de capa al igual que la rugosidad de la película depositada. Posee una resolución vertical alta (del orden de 0.1 nm). Se pueden analizar distancias de hasta 200mm y tomar hasta 30.000 datos en un barrido con velocidad de muestreo de 50 Hz- 1KHz [16].

2.7.2. Parámetros de rugosidad

Como es de conocimiento el perfilómetro determina los parámetros que describen la rugosidad de la superficie. Su interpretación de resultados está unido a la altura del perfil y las asperezas existentes en la superficie, cabe resaltar que el análisis se realiza bajo la rugosidad promedio (R_a) y la raíz cuadrática media de la rugosidad rms (R_q).

El primer parámetro de rugosidad, rugosidad promedio (R_a), se define por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int \int_0^L |z| dx dy \quad \text{Ecu (3)}$$

La figura 9, muestra cómo las irregularidades en la superficie pueden variar con respecto a la altura media de las asperezas (R_a). Por ello es importante conocer otro parámetro estadístico que corresponde desviación media de la raíz cuadrada de R_a , en una longitud L . Este parámetro es también conocido como **rms**, la desviación estándar σ o **R_q** :

$$rms = \sigma = R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int \int_0^L |Z^2| dx dy} \quad \text{Ecu (4)}$$

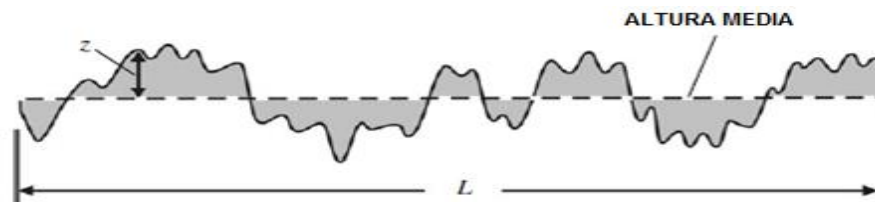


Figura 9. Perfil de un trazo de la muestra en la dirección L .

Para la mayoría de las superficies, R_a y R_q son similares en magnitud, por ejemplo (Bhushan 1999), para una superficie sinusoidal.

$$R_q = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{2}} \right) S_a = 1.11 S_a \quad Ecu (5)$$

Mientras que para una superficie con una distribución aleatoria gaussiana, la altura de la superficie está dada por:

$$R_q = \sqrt{\frac{\pi}{2}} R_a = 1.25 R_a \quad Ecu (6)$$

Otros parámetros existen para caracterizar aún más la variación de la altura-Z de una línea de perfil:

- **Rt:** La altura vertical desde el valle más profundo para la mayor aspereza. También conocido como el pico a valle (P-V) rugosidad.
- **Rp:** La distancia desde la altura media de la mayor aspereza.
- **Rz:** La distancia de la media de los cinco puntos más bajos a los cinco puntos más altos del perfil.

Obviamente, estos parámetros caracterizan sólo la variación de la altura z sobre la superficie media y no proporcionan información de cómo los más cercanos a z son correlacionados. Ellos caracterizan de forma incompleta la topografía de una superficie al no proporcionar cualquier información sobre las variaciones laterales de la topografía: formas y tamaños de las características superficiales, o su separación o regularidad [18].

2.7.3. Esfuerzos intrínsecos

Los esfuerzos intrínsecos son los esfuerzos generados durante la deposición y crecimiento de una película delgada, estos junto a los esfuerzos térmicos hacen parte de los esfuerzos residuales, este concepto es expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \sigma(T) + \sigma_i \quad Ecu (7)$$

Donde $\sigma(T)$ son esfuerzos térmicos y σ_i son los esfuerzos intrínsecos. Los esfuerzos térmicos están definidos por la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \sigma(T) + \sigma_i \sigma(T) = \left[\frac{Y_{avg}}{(1-\nu_{avg})} \right] (\alpha_s - \alpha_f)(T_s - T_r) \quad Ecu (8)$$

Donde Y_{avg} es el módulo de elasticidad promedio del material, ν_{avg} es el módulo de Poisson promedio, α_s y α_f son los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del recubrimiento respectivamente, T_s y T_r son las temperaturas de sustrato y del cuarto. Según esta ecuación se debe tener en cuenta que si el proceso de deposición no involucra temperatura, la variable térmica a los esfuerzos residuales es despreciable, por lo tanto la ecuación 7 quedaría así:

$$\sigma_f \approx \sigma_i \quad Ecu (9)$$

Una forma experimental de medir este tipo de esfuerzos que utiliza el radio del sustrato para establecer la magnitud y el tipo de esfuerzo producido:

$$\sigma = \frac{C_s E_s^2}{6 E_p} \left(\frac{1}{R_d} - \frac{1}{R_a} \right) \quad Ecu (10)$$

Dónde:

C_s : módulo de Young de la muestra

E_s : espesor del sustrato

E_p : espesor de la película

R_d : radio de la probeta luego de la deposición

R_a : radio de la probeta antes de la deposición

Se debe tener en cuenta que este tipo de películas dependiendo de la tensión superficial del sustrato, crecimiento epitaxial del recubrimiento, fuerzas tensiles generadas por la película y fuerzas compresivas del sustrato; genera dos tipos de esfuerzos: compresivo o tensil y se diferencian en la forma en que se deforma la muestra [18].

2.8. Caracterización Mecánica

2.8.1. Nanoindentacion

Las técnicas de nanoindentacion están basadas en la medida de la deformación plástica (huella de indentacion) producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga sobre un indentador (normalmente una punta de diamante). La dureza está determinada por el cociente entre la fuerza normal aplicada, y el área geométrica proyectada, en el caso de este estudio una punta tipo Berchovich. Por lo tanto, la unidad de medida es el Pascal, aunque también se utiliza el Kg/mm^2 [19].

Debido a la dificultad para encontrar las huellas de indentacion en los recubrimientos, se han desarrollado formulas aproximadas para calcular la dureza,

directamente de la profundidad de penetración, una vez que se conoce la geometría de la cabeza del indentador. El modelamiento y descripción de las propiedades mecánicas se realiza a través del modelo de Oliver y Pharr, teniendo en cuenta tanto los parámetros intrínsecos, como extrínsecos que influyen durante la realización de este tipo de ensayos, tales como el tipo de indentador, la desviación térmica y el área de contacto.

Al alcanzar el valor máximo de una curva de carga (con $h=h_{\max}$), la curva de descarga no regresa por el mismo camino debido a la deformación plástica residual (con $h=h_r$). Para obtener la dureza (H) se utiliza la siguiente ecuación:

$$H = \frac{F_{\max}}{26,43 h_r} \quad \text{Ecu (11)}$$

Donde $F_{\max}$ es la carga máxima. El valor 26,43 se relaciona con el factor de forma (área proyectada) del indentador utilizado. Para este caso el indentador utilizado es de tipo Berchovich que es similar al Vickers, pero con una punta de pirámide triangular. Su geometría permite reducir la carga ya que da una mayor penetración para una carga dada.

Con el objeto de separar la influencia del sustrato en la medida de la dureza de capas delgadas, generalmente se admite que la profundidad de indentación no debe superar el 10% del espesor de la capa depositada.

El equipo está diseñado para trabajar en rangos de cargas pequeñas se denomina nanoindentador. Este aparato permite hacer una medida dinámica de la profundidad de penetración para diferentes cargas en rangos muy bajos, inferiores a 1mN (curva carga descarga, la cual se muestra en la figura 10).

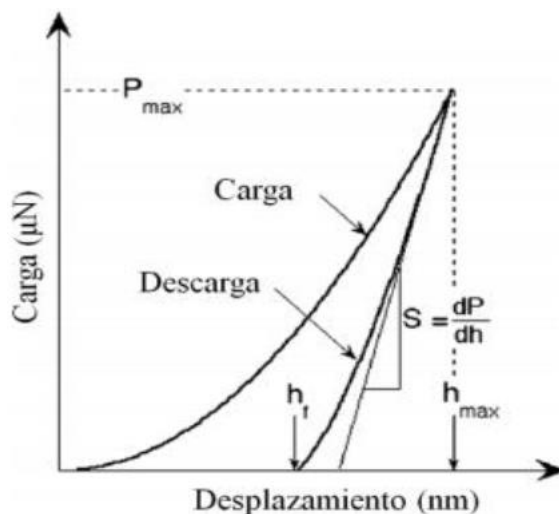


Figura 10. Curva Carga-Descarga.

El módulo de elasticidad E se obtiene de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{red} \sqrt{A} \quad Ecu (12)$$

Donde S es la rigidez de contacto (que es la pendiente de la recta proyectada del inicio de la curva de descarga), A es el área proyectada de la huella, ν es el módulo de Poisson y E_{red} es el módulo de elasticidad reducido [19].

2.8.2. Rayado

La técnica más utilizada para obtener el valor de adhesión es el rayado dinámico, la cual consiste en generar un rayado controlado a una distancia controlada y con una razón de carga controlada. La punta, usualmente de diamante y cónica tipo Rockwell se mueve a través de la superficie de forma progresiva.

La punta tiene acoplado un sensor de fuerza en el eje z y en el eje x, de este modo se registran los datos del coeficiente de arrastre, y la carga aplicada durante el ensayo con respecto a la distancia recorrida en una gráfica.

A cargas pequeñas, el coeficiente de arrastre corresponde a la interacción entre la punta de diamante y el recubrimiento, pero al incrementar la carga la interacción se presenta también con el sustrato induciendo diferentes mecanismos de falla. Se considera que se presentan fallas en el recubrimiento cuando se presenta un cambio de pendiente en la curva de coeficiente de arrastre versus distancia. La carga crítica se determina gráficamente trazando una recta vertical en la distancia a la cual se presenta el cambio de pendiente en la curva de coeficiente de arrastre versus distancia y una línea horizontal cuando corta con la línea de carga aplicada versus distancia indicando la carga a la cual se presentó el cambio de pendiente o la falla.

Sin embargo, la carga crítica, que se considera una medida de la adhesión y que se identifican en la curva de coeficiente de arrastre y carga aplicada versus la distancia recorrida, se soporta con las micrografías. De modo que cuando aparecen fallas cohesivas o adhesivas en el recubrimiento como grietas o espalaciones respectivamente. Estas son detectadas por cambios en el coeficiente de arrastre a lo largo del recorrido del rayado, pero también debe ser analizada y comparada con las observaciones de la pista de rayado.

Una carga crítica por cohesión es aquella que tiene que ver con la capa directamente y no necesariamente se observa una separación con el sustrato. Mientras que una carga crítica por adhesión se determina por la separación del recubrimiento y el sustrato. La norma ASTM C1624-05 contiene la información completa del tipo de fallas mostradas para diferentes combinaciones de recubrimientos y sustratos, teniendo en cuenta las posibles combinaciones que se pueden obtener según sus propiedades mecánicas. Esta norma contiene un atlas

de los tipos de falla que se pueden presentar, relacionando las propiedades mecánicas de los recubrimientos en forma de películas delgadas [19].

2.9. Corrosión en películas Delgadas

En los recubrimientos duros la resistencia a la corrosión es determinada por los defectos en la película, la habilidad de pasivación del sustrato, la microestructura y la magnitud de la corriente catódica del recubrimiento. El ataque corrosivo puede aparecer fácilmente como corrosión localizada (picado), que junto con los poros alcanzan el material base degradándolo, cuyo efecto es el desprendimiento de la película. Si el recubrimiento es anódico respecto al sustrato, estos defectos conducen a un proceso de corrosión galvánica. En la figura 11, se ilustran los mecanismos presentes en la corrosión de recubrimientos duros.

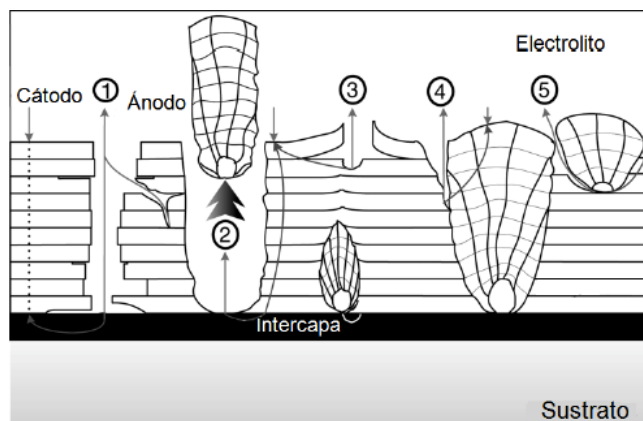


Figura 11. Mecanismos en la Corrosión de recubrimientos.

1. Los defectos locales, tales como picados son rutas directas entre el ambiente corrosivo y la intercapa/sustrato. La lamina subyacente/sustrato será atacado por la corrosión galvánica inducida tan pronto como la capa del recubrimiento esta perforada. Pero, una delgada intercapa desempeña un papel importante en la inhibición de un ataque corrosivo, ya que la lámina interrumpe el ataque directo del sustrato a través de los defectos de los recubrimientos. Además, las capas individuales han contribuido a una modificación del mecanismo de propagación de picados, es decir, la presencia de un gran número de interfaces entre las capas individuales de una estructura de múltiples capas como resultado una drástica inhibición a la hora de enfrentar la propagación.

2. Parte del recubrimiento se desprende la superficie de la película, causando un poro en el recubrimiento. Este defecto puede proporcionar la difusión directa que pasa por medio de la corrosión. De esta, manera la pila de corrosión galvánica se ha establecido, y la corrosión localizada ha dominado los procesos de corrosión.

3. Una adherencia deficiente permite que el electrolito penetre fácilmente en los poros y la corrosión de los recubrimientos iniciara, esto se debe al bajo grado de enlace químico, bajo contacto interfacial y altas tensiones residuales.

4. La corrosión galvánica es causada principalmente por las diferencias de energía de enlace y la composición química entre el recubrimiento de la matriz y las microgotas.

5. Las microgotas dan lugar a efecto de sombra que limitan una difusión superficial de adatomos. La parte inferior de la microgota es poco densa mientras que la porción del recubrimiento crecido en la parte superior de esta se compone de una estructura densa. Esto da lugar a corrosión por rendija o crevice con la correspondiente disminución del pH, conduciendo a un ataque severo [19].

Los diagramas de polarización de la corrosión de metales son gráficos de potencial frente a la corriente (I) o densidad de corriente (ρ) en escala logarítmica, los cuales predicen el comportamiento a la corrosión. Para establecer un esquema de polarización (figura 12), los electrodos habituales que se emplean son los electrodos en estudio (el electrodo de trabajo, en este caso son los recubrimientos a analizar), electrodos de referencia y el contra electrodo que suele ser de Platino.

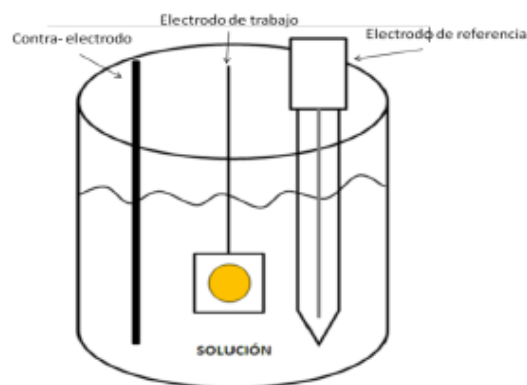


Figura 12. Esquema Celda de Corrosión utilizada en la prueba.

Experimentalmente se establece un esquema de polarización, en donde primero se obtiene el potencial de corrosión, cuando la corriente aplicada es cero. Luego el electrodo de trabajo se polariza, ya sea anódicamente o catódicamente para establecer una de las líneas que se ve en la figura 13.

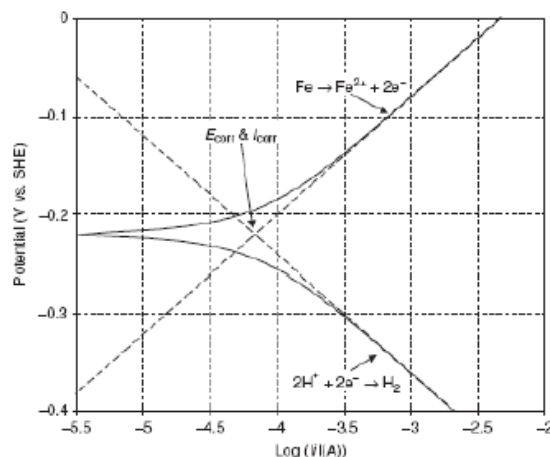


Figura 13. Diagrama de Polarización para un Acero al Carbono.

El procedimiento se repetirá con la corriente aplicada invertida, para obtener la segunda línea discontinua. Ya establecido el potencial contra log (I) en los sitios más nobles y activos del potencial de corrosión, el diagrama de polarización está construido para un metal, en donde el valor de log (I) del cruce de las pendientes de las curvas anódica y catódica es directamente proporcional a la velocidad de corrosión.

La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la ley de Faraday:

$$V_{corr}(mpy) = 0.13(I_{corr})\frac{W_e}{\rho} \quad Ecu (13)$$

Donde W es el equivalente electroquímico al peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, ρ es la densidad del material de prueba en g/cm³ y 0.13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la tasa de corrosión en Milipulgadas por año (MPY), cuando I_{corr} es expresada en $\mu A/m^2$.

3. ESTADO DEL ARTE

Los lubricantes secos o lubricantes sólidos son materiales que a pesar de que se encuentran en fase sólida, son capaces de reducir la fricción entre dos superficies que se deslizan entre sí reduciendo el esfuerzo cortante. Este tipo de lubricantes, que comprenden materiales tales como el grafito y sus estructuras alotrópicas (fullereno, estructuras tipo flor-flower like structures, nanotubos, grafeno, diamante y carbón como diamante - DLC), el Disulfuro de molibdeno (MoS₂) y el Disulfuro de tungsteno (WS₂) son también capaces de brindar lubricación a temperaturas superiores a las que pueden operar los líquidos y lubricantes basados en aceites. Estos materiales pueden ser utilizados hasta temperaturas de

350 °C en medios oxidantes y aún más elevadas en medios reductores o no-oxidantes (el disulfuro de molibdeno hasta 1100°C). Sus propiedades de lubricación se atribuyen a sus estructuras en formas de láminas a nivel molecular con fuerzas de unión débiles entre las láminas. Sus láminas son capaces de deslizarse unas sobre otras con muy pequeñas fuerzas de tracción, lo que les confiere las propiedades de baja fricción [20].

La fricción en las superficies en ambientes operativos mecánicos influye en gran medida la pérdida de potencia y vida útil mecánica de maquinaria y equipos. Películas de lubricantes sólidos se aplican a menudo como un lubricante alternativo en ambientes severos de operación donde los aceites lubricantes no puede utilizarse y se están encontrando mayores usos prácticos en los campos de equipos de vacío, la aviación y las aplicaciones espaciales. Hoy los lubricantes sólidos laminares más ampliamente utilizados son el Bisulfuro de Tungsteno (WS_2) y el Bisulfuro de Molibdeno (MoS_2), puesto que ambos tienen un bajo coeficiente de fricción y el efecto de reducción de desgaste [13].

J.M. Gonzáles y sus colaboradores, depositaron películas de WS_2 por medio de magnetrón sputtering, sobre sustratos de acero inoxidable 304, con el fin de determinar las capacidades del material como lubricante solido en ambientes con humedades relativas superiores al 40%. En la figura 14, se observa un patrón de difracción referente a la capa de WS_2 , y donde se encuentran picos que corresponden a las direcciones cristalinas asociadas a los planos (100) en un ángulo $2\theta \approx 33,14^\circ$ y (101) en un ángulo $2\theta \approx 35,05^\circ$. A pesar de la aparición de picos angostos en el patrón de difracción, no se observan otras direcciones cristalográficas, lo que indica baja cristalinidad y presencia de anisotropía en el material [21].

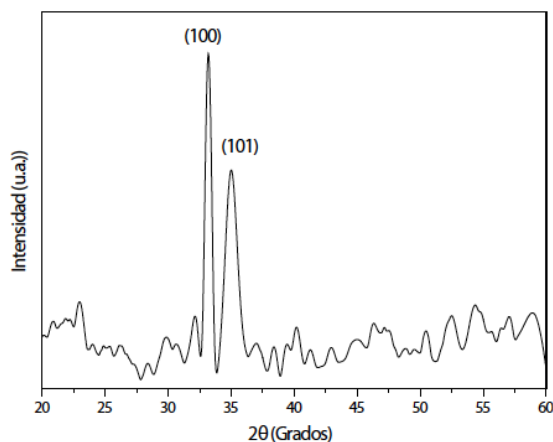


Figura 14. Patrón de difracción del recubrimiento de WS_2 obtenido.

Y. Koçak y colaboradores realizaron análisis de espectroscopia Raman a recubrimientos de WS_2 depositados por medio de magnetrón sputtering RF sobre diferentes sustratos, estos resultados se muestran en la figura 15, encontrando

los modos vibracionales de primer orden del WS₂ a una longitud de onda de 348 cm⁻¹ y 418 cm⁻¹ con una distancia entre picos de 70 cm⁻¹, conocidos como E_{2g}¹ y A_{1g} modos de vibración en el plano y fuera del plano, respectivamente [22].

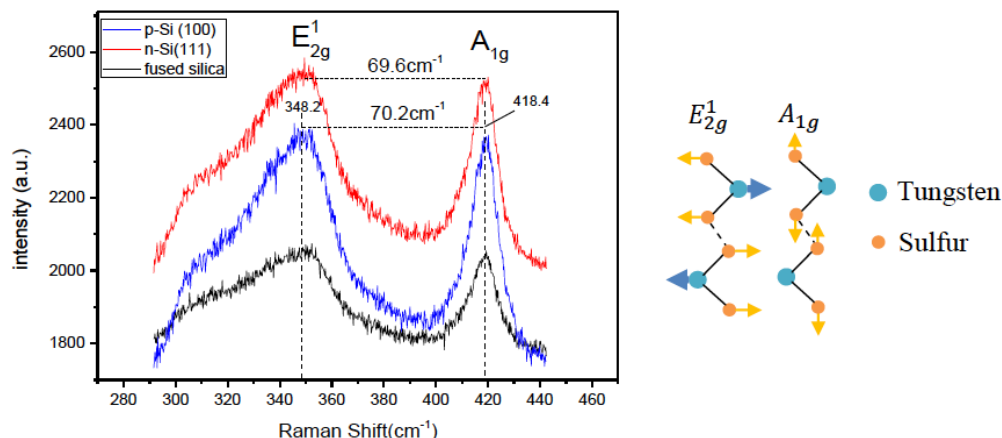


Figura 15. Espectro Raman de una monocapa de WS₂ a temperatura ambiente; película delgada de WS₂ con espesor de 310nm sobre varios sustratos (45 RF power).

G.Y. Du y sus colaboradores, estudiaron el comportamiento tribológico de películas delgadas de WS₂, depositadas por medio de la técnica magnetron sputtering RF, con el objetivo de definir las mejores variables del proceso (potencia aplicada al cátodo, presión de trabajo y tiempo de deposición) de síntesis de estos recubrimientos, en la figura 16 se muestra los parámetros usados para dicho estudio [23].

<i>sample</i>	<i>power (W)</i>	<i>pressure (Pa)</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Background</i>
1	50	0.5	2	4×10^{-4}
2	50	1	2	4×10^{-4}
3	50	2	2	4×10^{-4}
4	50	3	2	4×10^{-4}
5	25	1	2	4×10^{-4}
6	75	1	2	4×10^{-4}
7	100	1	2	4×10^{-4}
8	50	1	1	4×10^{-4}
9	50	1	3	4×10^{-4}
10	50	1	4	4×10^{-4}

Figura 16. Preparación técnica de películas de WS₂ depositadas por magnetron sputtering RF.

Los resultados mostraron que las curvas de coeficiente de fricción fueron estables en 600 segundos, solo con pequeñas fluctuaciones. Contrastando el coeficiente de fricción del sustrato (acero rápido), las películas de WS_2 preparadas por magnetron sputtering RF pudieron reducir efectivamente el coeficiente de fricción y mejorar las propiedades tribológicas del acero rápido utilizado como sustrato. La variación del coeficiente de fricción de las películas de WS_2 con el cambio de los parámetros de obtención se muestra en la figura 17. Cuando la presión de trabajo aumenta entre 0.5~1 Pa, el coeficiente de fricción disminuye, pero entre 1~3 Pa el coeficiente de fricción de las películas tiende a aumentar. Con el potencial aplicado al cátodo en aumento el coeficiente de fricción presenta un leve aumento, y a tiempos de deposición prolongados el coeficiente de fricción disminuye. Esto corresponde a la proporción S/W de las películas, encontrando que el coeficiente de fricción tiene una interesante relación con la proporción S/W de las películas, dado que al aumentar el contenido de S en las películas, el coeficiente de fricción de estas tiende a disminuir. Por lo tanto el coeficiente de fricción de las muestras preparadas por magnetron sputtering RF tiene una relación inversamente proporcional con la proporción S/W presentes en las películas.

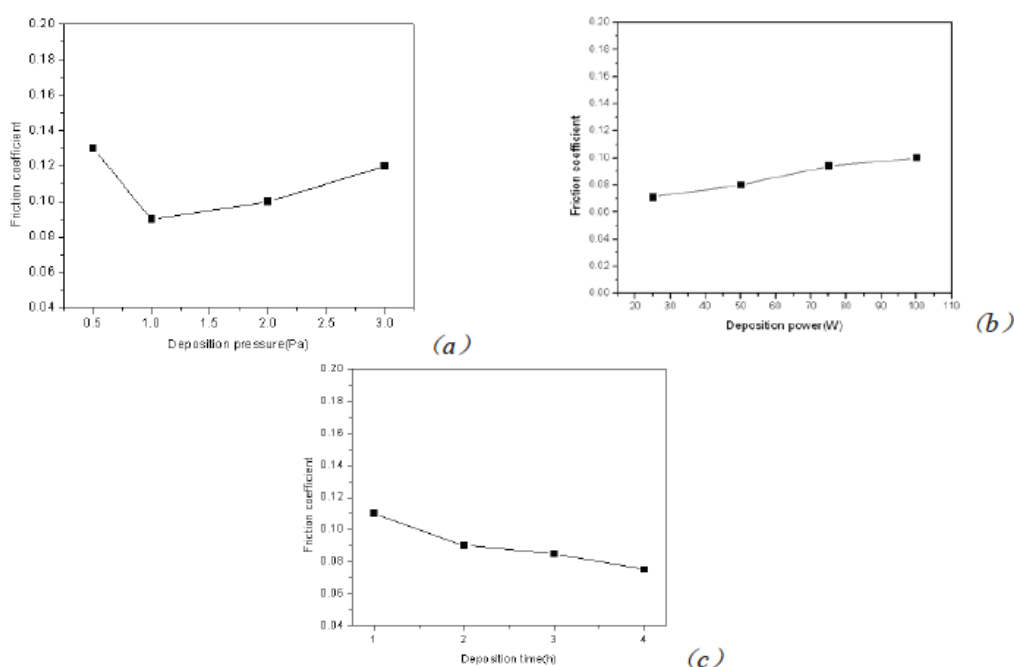


Figura 17. Variación del coeficiente de fricción de películas de WS_2 con los parámetros del proceso (a) presión de trabajo, (b) potencial aplicado, (c) tiempo de deposición.

T. Banerjee y sus colaboradores, estudiaron las propiedades tribológicas de películas de WS_2 obtenidas por medio de pulverización DC pulsada, realizaron pruebas de adhesión y nanoindentación a diferentes configuraciones de recubrimientos, los resultados que obtuvieron se muestran en la tabla 4 y los surcos de rayado se muestran en la figura 18 [24].

Tabla 4. Adhesión y dureza de los recubrimientos con diferentes arquitecturas.

Sample Code	Critical Load (L_c), N	Nanohardness, GPa
WS ₂ (A1)	48±5	5.4±2.5
WS ₂ -Ti (A2)	60±4	8.6±1.5
TiN (A3)	65±5	28.5±4
TiN-WS ₂	68±4	20.5±3

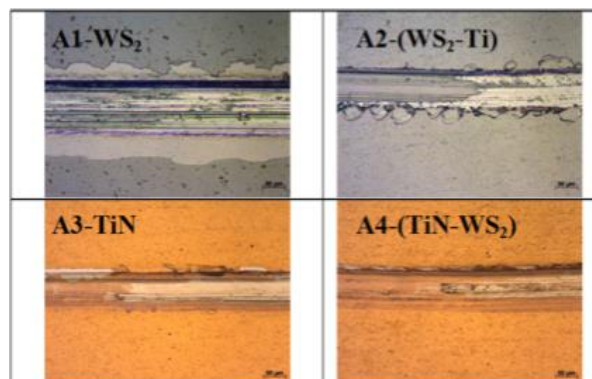


Figura 18. Micrografías ópticas de las zonas de falla de los rayados sobre recubrimientos con diferentes arquitecturas.

La zona de falla para el recubrimiento de WS₂ puro mostro una severa espalacion lateral a lo largo de todo el surco de rayado, esto como resultado de la liberación de energía elástica almacenada debido a las tensiones de compresión ejercidas por la aguja móvil durante el ensayo. El recubrimiento de WS₂ mostro una nanodureza de 5.4 GPa que es más alta que las exhibidas por recubrimientos de WS₂ fabricados por pulverización RF (1.5 GPa). La aplicación de DC pulsado aumenta el flujo de iones que inciden sobre el sustrato favoreciendo el crecimiento de la película, dándole mayor densidad y por ende aumentando la dureza del recubrimiento. En la figura 19 se presentan las curvas representativas de carga-descarga de los recubrimientos con diferentes arquitecturas.

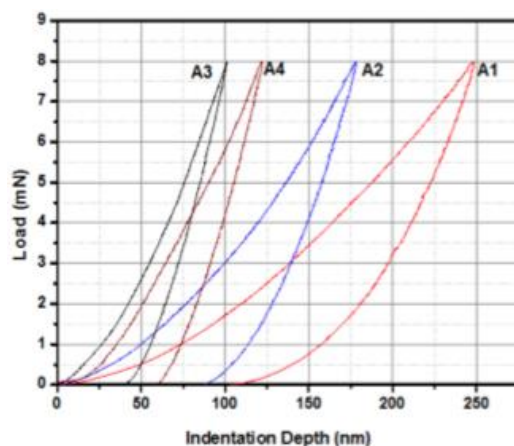


Figura 19. Curvas representativas de carga-descarga obtenidas por medidas de nanoindentación para diferentes recubrimientos.

F. Bülbül y colaboradores realizaron un estudio sobre el efecto que tiene el potencial de polarización y la presión de trabajo en recubrimientos de MoS₂-Ti, sintetizados por medio de magnetron sputtering DC pulsado. Para este estudio realizaron la síntesis de los recubrimientos a presiones de trabajo de 2, 2.5 y 3 mTorr y con voltajes de polarización de -30, -50 y -70 V, en la figura 54 se muestran los detalles de la deposición de los recubrimientos.

Used materials, experimental conditions and methods

Reference substrate	Glass wafers
The kind of coating	MoS ₂ -Ti (an average thickness of coating is about 1.4 μ m, and however, the different thickness values for each run were obtained depending on deposition conditions)
Deposition process	Pulsed-dc magnetron sputtering, three MoS ₂ and one Ti targets, Ti interlayer for 5 min and deposition time 80 min, the space between the substrates and targets 95 mm, Ar ionization gas

Deposition parameters

	Run no.	Working pressure (mTorr)	Bias voltage (-V)	MoS ₂ target current (A)	Ti target current (A)
Pulsed-dc, $f = 100$ kHz, $T = 2$ μ s	1	2	30	0.3	0.5
	2	2	50	0.6	1
	3	2	70	0.9	1.5
	4	2.5	30	0.6	1.5
	5	2.5	50	0.9	0.5
	6	2.5	70	0.3	1
	7	3	30	0.9	1
	8	3	50	0.3	1.5
	9	3	70	0.6	0.5

Characterization equipments	Rigaku D/Max-2000 XRD (Cu K α $\lambda = 1.54$ Å; 5–80° scan range, 1.5°/min. scan speed, 0.1° step, 30 kV, 30 mA energy) (to determine crystallographic orientation)
	Jeol-6400 SEM-EDS (for energy-dispersive spectrometry of films deposited and microstructure examination)

Figura 54. Parámetros de deposición por magnetron sputtering DC pulsado.

Para cada prueba encontraron la relación S/Mo con el fin de ver el efecto de estas dos variables en dicha relación, en la figura 55 se muestra relación encontrada entre S/Mo y el voltaje de polarización y la presión de trabajo. Dando como resultado un decremento en la relación S/Mo cuando el voltaje de polarización aumenta, y un aumento de dicha relación cuando la presión aumenta [34].

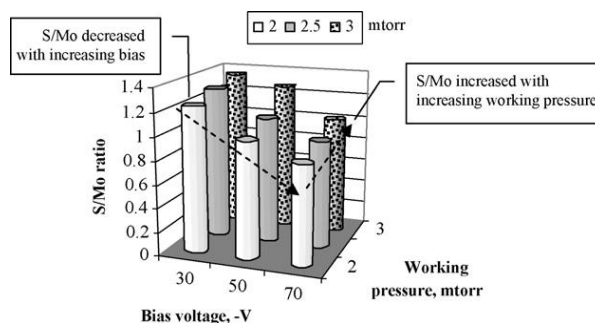


Figura 55. Relación entre cociente S/Mo con voltaje de polarización y la presión de trabajo.

De acuerdo con la literatura consultada el efecto de la variación de la presión de trabajo sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos de WS_2 es un estudio que no se ha realizado por separado, por ello se plantea para este trabajo realizar un estudio del efecto de la presión de trabajo sobre las propiedades mecánica y tribológicas de los recubrimientos de WS_2 tomando como valores de presión 3, 15 y 30 mTorr, teniendo en cuenta que los estudios realizados reportan valores mas pequeños o valores mas grandes a los planteados en este trabajo.

4. Metodología experimental

4.1. Preparación de substratos

En diferentes aplicaciones se utiliza el acero AISI D2 en las que la resistencia al desgaste es importante, así como la tenacidad, resistencia mecánica y dureza a elevadas temperaturas [10].

El material fue obtenido de manera comercial en forma de barra con diámetro de 1.25 cm, la cual fue maquinada y cortada hasta obtener muestras de 4mm de altura (figura 20a). Posteriormente, se trataron térmicamente las muestras, realizando un bonificado, es decir temple y posterior revenido. Finalizado el tratamiento térmico se inició la preparación metalográfica para la deposición de los recubrimientos, que consta de un lijado con papel abrasivo de Carburo de Silicio (SiC) en una serie creciente desde 80 hasta 1200. Finalmente, se obtuvo un acabado especular usando paño impregnado con pasta de alúmina con granulometrías de 1 y $0.3 \mu m$. Antes del proceso de deposición, las muestras son sometidas a limpieza en un equipo de ultrasonido marca WDFW, durante 15 min para eliminar impurezas y grasas de la superficie (figura 20b).

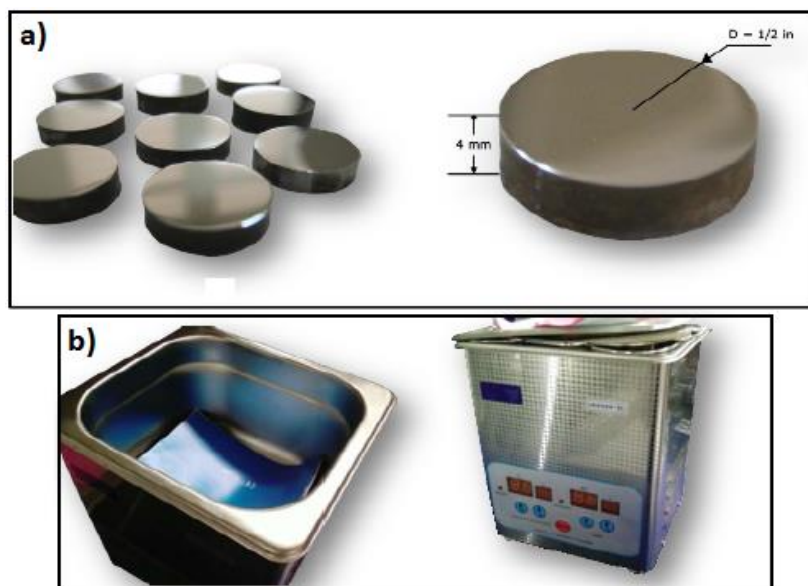


Figura 20. Preparación de los sustratos (superficie tipo especular) a), limpieza por ultrasonido de los sustratos b).

De la misma manera se utilizaron substratos de silicios orientados (111) y vidrio, en los cuales se realizaron los análisis estructurales y químicos de los recubrimientos obtenidos, a los que se le realizó limpieza con alcohol etílico impotabilizado al 95%, durante 15 minutos, con el fin de prepararlos para la deposición.

4.2. Sistema de Deposición

La deposición de los recubrimientos se realizó por medio de la Técnica de Magnetron Sputtering DC no reactivo, en un equipo marca AJA International ATC 1500, usando un blanco de Bisulfuro de Tungsteno (WS_2) de 99,9% de pureza y un blanco de Titanio (Ti) con un 99.999% de pureza para la deposición de la capa semilla de los recubrimientos [35], comprado de manera comercial en la compañía PLASMATERIALS. Las condiciones del sistema de deposición se describen en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones del sistema de Deposición.

Material	Presión (mTorr)	Densidad de Potencia (W/cm^2)	Bias (V)	Flujo de Ar (SCCM)
Ti (99,99%)	3,15,30	1,5	-100	10
WS_2 (99,99%)	3,15,30	2,5	-100	10

4.3. Metodología de la Deposición

La metodología usada para depositar los recubrimientos de WS₂/Ti se ilustra en la figura 21. Dicha metodología se diseña teniendo en cuenta parámetros establecidos previamente para cualquier deposición en el equipo ATC 1500, obtenidos después del estudio histórico permanente de los datos arrojados de la deposición de diferentes materiales [17].

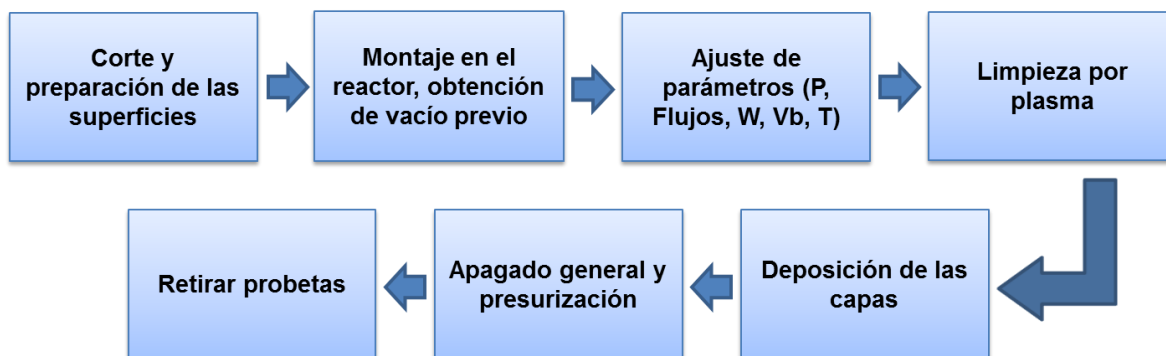


Figura 21. Esquema del proceso de síntesis de los recubrimientos de WS₂.

Con el fin de obtener las condiciones de menor resistividad, se realizaron curvas corriente-voltaje a 3, 15 y 30 mTorr. Con un flujo de Ar de 10sccm, y un voltaje bias de -100 kV, utilizando una fuente D.C para el WS₂, esto para determinar si el plasma generado a dichas presiones es estable a la hora de depositar. La figura 22 muestra los resultados obtenidos.

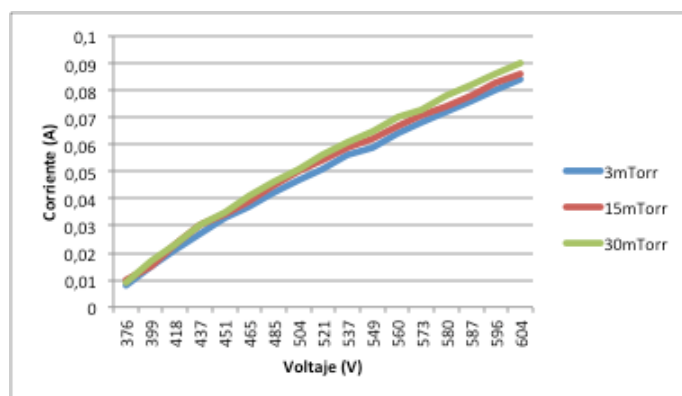


Figura 22. Corriente Vs Voltaje

Tabla 6. Parámetros de Deposición

Material	Presión (mTorr)	Densidad de Potencia (W/cm ²)	Bias (V)	Flujo de Ar (SCCM)
Ti (99,99%)	3	1,5	-100	10
	15			

	30			
WS ₂ (99,99%)	3	2,5	-100	10
	15			
	30			

Una vez establecidas las presiones de trabajo, se procede a depositar WS₂ a las presiones determinadas anteriormente durante 30 minutos y con una capa semilla de Ti depositada previamente a 16 minutos, esto con el fin de determinar el espesor de los recubrimientos por medio de perfilometría. Considerando que el espesor total de la película debía ser constante con un valor estimado de 1,2 μm y con base a la información arrojada por perfilometría se realizó una extrapolación para obtener el tiempo total de deposición. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.

Una vez encontrados dichos valores, se prosiguió a depositar los recubrimientos descritos anteriormente utilizando las condiciones presentes en la tabla 6 y los tiempos estimados en la tabla 7.

Tabla 7. Tiempos de deposición utilizados y espesores esperados para cada monocapa.

Recubrimiento	Tiempo de deposición (min)	Tiempo total de deposición (horas: min)	Espesor esperado (nm)
Ti	16	00:16	200
WS ₂	60	1:00	400
(WS ₂) 3mTorr	196	03:30	1200
(WS ₂) 15mTorr	216	03:00	
(WS ₂) 30mTorr	171	04:00	

4.4. Perfilometría

La caracterización superficial de los recubrimientos se realizó por medio de un perfilómetro KLA Tencor D-120 (figura 23), ubicado en el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle. Las condiciones de ensayo utilizadas para medir parámetros tales como el espesor, la rugosidad promedio, la rugosidad cuadrática, los esfuerzos residuales se muestran en la tabla 8.



Figura 23. Perfilometro KLA Tencor D-120.

Tabla 8. Condiciones de ensayo para realizar la caracterización superficial.

Prueba	Distancia (mm)	Velocidad (mm/seg)	Rango (μm)
Espesor	3	0,2	100
Esfuerzos	21	0,2	100
Rugosidad	5	0,2	100
Profundidad de la huella de Desgaste	8	0,2	100

Los espesores de los recubrimientos fueron establecidos mediante un procedimiento que consistió en realizar una línea con marcador indeleble, sobre la superficie de sustratos de silicio antes de ser recubiertos. Luego de la deposición se retiró dicha línea utilizando un hisopo embebido de alcohol isopropílico, pasando a medir la diferencia de alturas entre el sustrato y la superficie del recubrimiento. Una vez establecidos los valores promedios para los espesores, se hizo uso de sustratos de sílice fundida sin recubrir con un espesor de 0,45 mm, aproximadamente, medidos con un pie de rey, esto con el objetivo de hacer una comparación con el software del equipo, y calcular la curvatura y los esfuerzos presentes en el recubrimiento.

4.5. Difracción de Rayos X

El análisis estructural de los recubrimientos se realizó por medio de difracción de rayos X (XRD), utilizando un equipo “Panalytical Empyrean” de la empresa GMAS S.A.S utilizando una fuente con radiación Cu $K\alpha$ con longitud de onda $\lambda=0.1540\text{nm}$ y un monocromador de grafito con filtro de níquel, se obtiene los respectivos datos empelando un ángulo en incidencia rasante de 2.5° , con rango 2θ desde 5° hasta 80° con un paso de $0,02^\circ$. La familia de planos y picos

obtenidos fueron analizados por medio del software X'pert High Score Plus, con él fue posible identificar estructura cristalina.

4.6. Espectrometría Raman

El estudio vibracional de los sustratos recubiertos se realizó por medio de la técnica de Espectrometría Raman dispersiva. En un equipo marca Thermo Scientific modelo DXR Smart Raman, ubicado en las instalaciones del TecnoParque SENA-nodo Cali. La figura 24 muestra el equipo utilizado y la tabla 8 muestra las condiciones de ensayo utilizadas.



Figura 24. Espectrómetro Raman DXR Smart Raman

Tabla 9. Condiciones de Ensayo utilizadas en espectrometría Raman

Laser λ (nm)	532
Potencia (mW)	7
N. de exposiciones	10
Tiempo de exposición (s)	4
Rejilla (μm)	25

4.7. Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDS

Luego de realizados los ensayos tribológicos, se realizó el estudio de la morfología superficial de los recubrimientos mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido en el equipo JEOL JMS-6480 LV, perteneciente a la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle (figura 25). Además el equipo cuenta con una sonda EDS marca Oxford Instruments INCA Penta FETx3 modelo 7573, la cual permite obtener datos cuantitativos de la composición química elemental del material durante su inspección.



Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido SEM y sonda utilizada para realizar mediciones EDS

4.8. Nanoindentacion y Rayado Dinámico

La dureza, el módulo de elasticidad y la resistencia a la deformación plástica se obtuvieron por medio del ensayo de Nanoindentacion Instrumentada, utilizando un equipo Nanovea NanoHardness Tester, ubicado en el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle. La figura 26 muestra el equipo empleado para las mediciones, este utiliza un indentador tipo Berkovich de punta de diamante, incorporado al cabezal el nanoindentador junto con un marco que controla el desplazamiento con una complianza de $0.00035 \mu\text{m}/\text{mN}$. La tabla 10 muestra las condiciones utilizadas para el ensayo.



Figura 26. Equipo Nanovea NanoHardness Tester

Tabla 10. Condiciones utilizadas en el ensayo de Nanoindentacion.

Carga Máxima (mN)	Carga contacto Inicial (mN)	Compliance ($\mu\text{m}/\text{mN}$)
10	0,08	0,629

El rayado dinámico fue realizado en el equipo Nanovea NanoHardness Tester, ubicado en el laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle. La figura 26 muestra el equipo empleado para las mediciones, este utiliza un indentador tipo Rockwell C de punta de diamante, incorporado al cabezal del nanoindentador. La tabla 11 muestra las condiciones utilizadas para el ensayo.

Tabla 11. Condiciones utilizadas en el ensayo de Rayado Dinámico.

Carga inicial (N)	0.1
Carga Máxima (N)	35
Velocidad de Carga (N/min)	14
Velocidad de Recorrido (mm/min)	1.404
Longitud de Rayado (mm)	3.5

4.9. Tribología

Las pruebas de desgaste y coeficiente de fricción se realizaron por medio del ensayo de Bola sobre Disco en un Tribómetro marca CSME Instruments S.A. perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle, el cual se muestra en la figura 27.

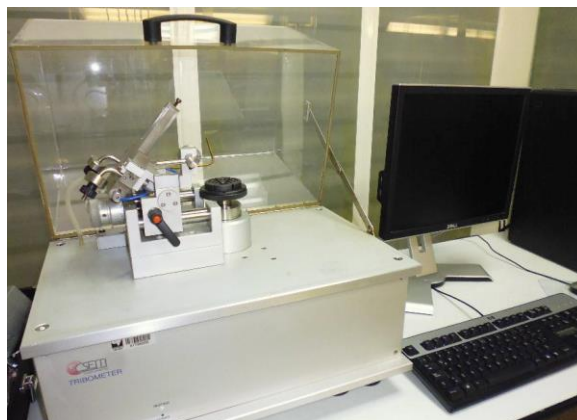


Figura 27. Tribómetro CSME Instruments S.A.

Las condiciones a las cuales se realizaron los ensayos para los recubrimientos se detallan en la tabla 12.

Tabla 12. Condiciones para ensayo de Tribología.

Contrapar	440
Velocidad lineal (cm/s)	5,83
Distancia (m)	1000
Humedad Relativa (%)	53
Temperatura (°C)	19,40
Carga (N)	5

Después de las pruebas tribológicas fueron cuantificadas las áreas de desgaste cada 20 metros, para medir el área desgastada por medio de perfilometría (según las condiciones de la tabla 12), tomando 4 medidas sobre cada una de las huellas obtenidas y determinando el promedio de las mismas. Estas medidas se distribuyeron en la parte superior, inferior, izquierda y derecha del surco, también se tomaron imágenes a 50x de las pistas generadas.

El volumen de material desgastado se obtiene por el teorema de Pappus, el cual dice que el volumen de un toroide desgastado es proporcional al trabajo realizado por este.

$$V = A * 2\pi r \quad \text{Teorema de Pappus} \quad \text{Ecu (14)}$$

El desgaste en este caso se toma siguiendo el modelo de Archard donde la tasa de desgaste K (mm³/Nm), se encuentra dada por el cociente entre el volumen del material desgastado V (mm³) y el producto de carga aplicada W (N) por la distancia total recorrida S (m).

$$K = \frac{V}{W * S} \quad \text{Modelo Archard} \quad \text{Ecu (15)}$$

El cálculo de esta tasa de desgaste fue realizado para cada parada.

4.10. Corrosión

Las medidas de velocidad corrosión se realizaron por medio del equipo Potenciostato Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB, el cual se muestra en la figura 28, en donde por medio de curvas potenciodinamicas se halló la velocidad de corrosión en MPY (milésima de pulgada por año), en la tabla 13 se describen las condiciones para el ensayo.

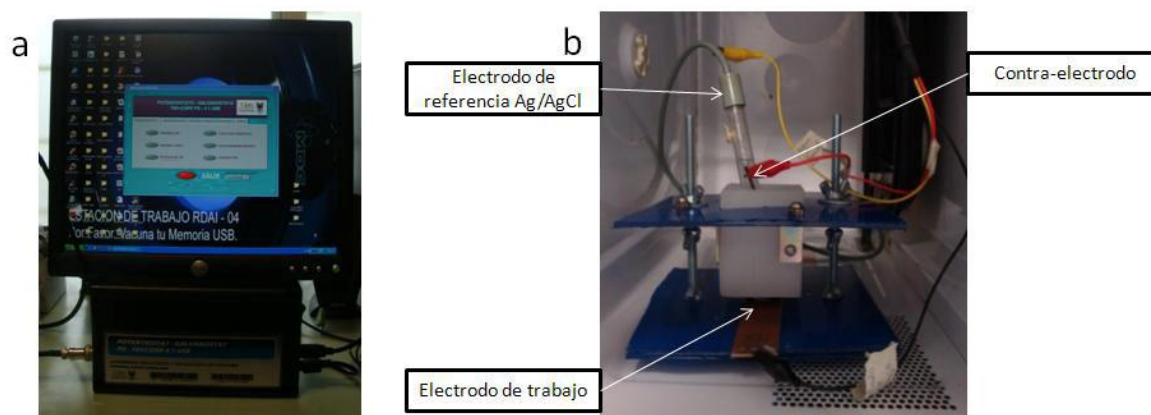


Figura 28. a) Equipo Potenciostato-Galvanostato. b) Montaje Experimental.

Tabla 13. Condiciones para ensayo de Corrosión

Solución	Salmuera (H ₂ O+NaCl 3,5%)
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contra electrodo	Ambiente
PH	7
Área	1 cm ²
Velocidad	1 mV/s
Dirección	Catódica
Barrido de voltaje	-400 mV hasta 900 mV

5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

5.1. Caracterización Estructural y Química

5.1.1. Difracción de Rayos X

Se utilizó difracción de rayos X con para determinar la estructura cristalina y morfología del material depositado con el fin de predecir y entender aspectos tales como las propiedades físicas de los recubrimientos, en la figura 29 se observan los difractogramas para los recubrimientos de WS₂ a las diferentes presiones de

deposición, para los recubrimientos de WS_2 (3mTorr) se observan picos que corresponden a las direcciones cristalinas asociadas a los planos (101), (103), (110) y (203), para los recubrimientos de WS_2 (15mTorr) se observan picos que corresponden a las direcciones cristalinas asociadas a los planos (104) y (114), y para los recubrimientos de WS_2 (30mTorr) se observan picos que corresponden a las direcciones cristalinas asociadas a los planos (008), (002), (101), (006), (105) y (107). Para todos los recubrimientos de WS_2 obtenidos es posible indexar dichas reflexiones a una estructura hexagonal con parámetros de red $a=b=3.18\text{\AA}$ y $c=12.5\text{\AA}$, según las cartas N° 00-002-0131 y 01-087-2417. En los difractogramas se puede observar la presencia de picos anchos y difusos, esto debido a la amorficidad del recubrimiento, ya que en estas zonas la dispersión del haz incidente tiene lugar en todas direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles y dando lugar a picos difusos.

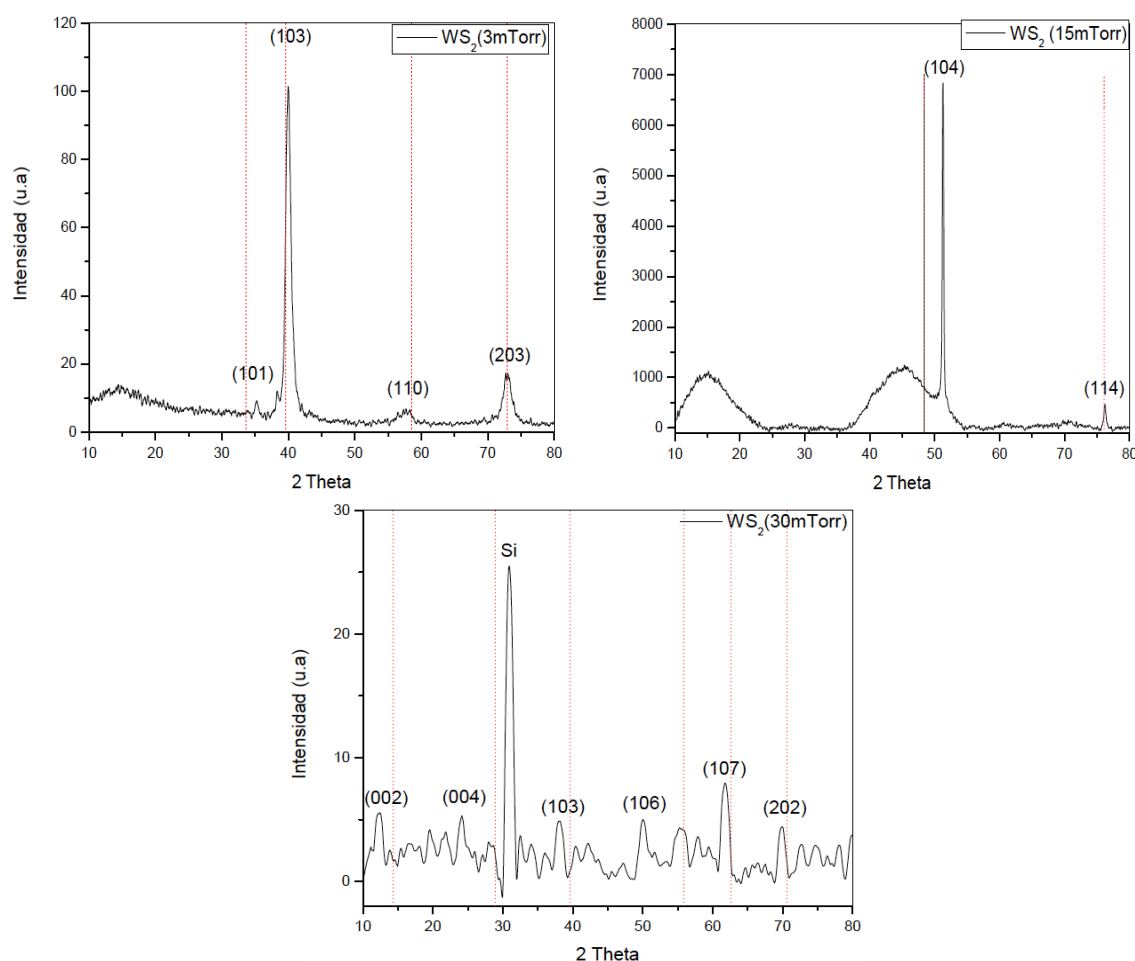


Figura 29. Difractograma correspondiente a los recubrimientos obtenidos, WS_2 (3mTorr), WS_2 (15mTorr) y WS_2 (30mTorr).

Teniendo en cuenta que la variable estudiada es la presión de trabajo, era de esperarse que los recubrimientos presentaran una fase amorfa, ya que cuando se realiza deposiciones a altas presiones, los átomos pulverizados llegan a la

superficie con menor energía que si la deposición se hiciera a presiones más bajas [26], impidiendo así la movilidad de los átomos (una vez en la superficie del sustrato), ya que mayor energía de llegada implica a su vez mayor longitud de difusión y a la inversa. Por tanto la morfología y estructura final de los recubrimientos obtenidos por sputtering a presiones crecientes será similar a la propuesta por el modelo *TMD de Zonas (diagrama de Thornton)*, explicado anteriormente en el marco teórico del presente trabajo.

Además se puede observar la aparición de diferentes picos en cuanto se varia la presión de deposición, esto se puede atribuir nuevamente a la poca movilidad que tiene los átomos al llegar a la superficie del sustrato, generando una mayor densidad de nucleación, que a su vez me genera una mayor cantidad de direcciones de crecimiento, de ahí la aparición de una mayor cantidad de picos en los difractogramas.

5.1.2. Espectroscopia Raman

Con el propósito de describir el comportamiento vibracional del material y verificar su composición química obtenida en los recubrimientos, se realizó un ensayo de Espectroscopia Raman. A partir del espectro puro encontrado en la literatura [22], fue posible estudiar de forma experimental las vibraciones moleculares de los recubrimientos de WS_2 . La figura 30 muestra el espectro experimental obtenido para los recubrimientos de WS_2 , depositados bajo las condiciones de proceso dadas en la metodología experimental.

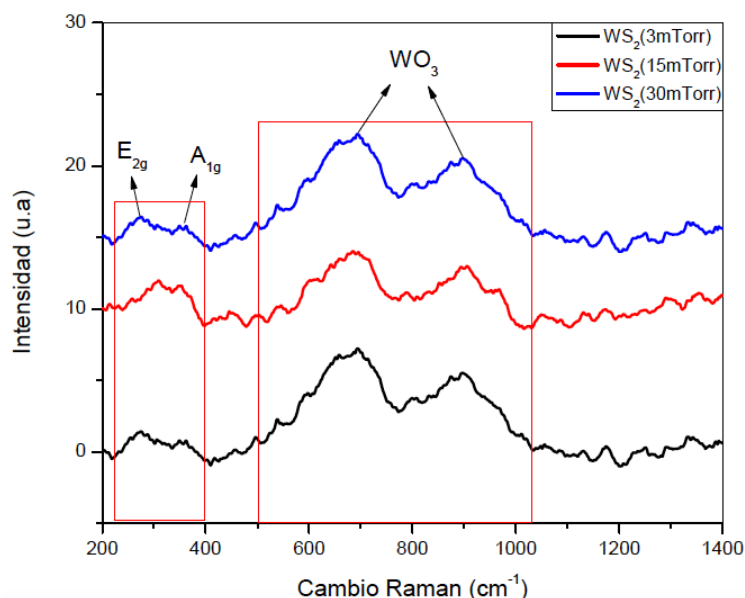


Figura 30. Espectros Raman obtenidos para los recubrimientos de WS_2 sintetizados a diferentes presiones de deposición.

En el espectro Raman que muestra la figura 30 se observan los principales modos de vibración del WS_2 en cambios Raman de baja intensidad, con valores de

$\sim 287.17\text{cm}^{-1}$ y $\sim 359.27\text{cm}^{-1}$. El primer pico corresponde al modo vibracional E_{2g} , el cual representa un modo doblemente degenerado, en el que los átomos del material, para este caso W, poseen dos vectores posición que representan el movimiento bidimensional en el plano X-Y de la celda unitaria. La segunda frecuencia encontrada es la conocida como A_{1g} , esta vibración es de carácter unidimensional, y es la responsable del movimiento en el eje Z de los átomos de S de la celda unitaria del WS_2 [22].

Además de los picos representativos del WS_2 también se observaron otros picos asociados al WO_3 , en cambios Raman con valores de $\sim 685.06\text{cm}^{-1}$ y $\sim 897.96\text{cm}^{-1}$ correspondientes a modos de estiramiento (O-W-O) para los puentes de oxígeno en regiones de altas frecuencias [25]. El WO_3 se encuentra en los recubrimientos de forma superficial, como es sabido este tipo de recubrimientos reacciona fácilmente a humedades relativas altas, por tanto en cuanto se aumenta la presión de deposición es de esperarse que el WO_3 formado aumente, esto debido a la formación de recubrimientos cuya morfología es porosa, al ser mas porosos los recubrimientos, el oxígeno presente en el ambiente tiene mas facilidad de penetrar y reaccionar con el tungsteno. De acuerdo con lo anterior es de esperarse que en los recubrimientos de WS_2 (30 mTorr) halla una mayor cantidad de WO_3 ya que este recubrimiento será el mas poroso. Para poder mitigar este efecto de formación del WO_3 se debería obtener recubrimientos mas densos que no permitan el ingreso o paso del oxígeno del ambiente, dicha densificación se puede lograr utilizando presiones de deposición mas bajas (entre otras variables, como el potencial bias), que favorezcan el movimiento de los átomos al llegar al sustrato.

5.2. Caracterización Superficial

5.2.1. Espesores, rugosidad y esfuerzos residuales

Los espesores de los recubrimientos sintetizados fueron obtenidos mediante perfilometría de contacto, empleando el procedimiento descrito en la metodología experimental. En la tabla 14 se presentan los valores promedio de los espesores encontrados para cada uno de los recubrimientos depositados.

Tabla 14. Espesores obtenidos por perfilometría para recubrimientos de WS_2 , a diferentes presiones de deposición.

Recubrimiento	Espesor (μm)
WS_2 (3mTorr)	1.186 ± 0.007
WS_2 (15mTorr)	1.214 ± 0.065
WS_2 (30mTorr)	1.251 ± 0.050

Según lo mencionado en la metodología experimental y lo observado en la tabla 14, se puede decir que los espesores obtenidos estuvieron acordes a los tiempos

y tasas de deposición, calculados previamente para cada uno de los materiales, con pequeñas variaciones por encima o por debajo del valor propuesto $1.2\mu\text{m}$. Para lograr mantener el valor del espesor de los recubrimientos en cada una de las presiones de trabajo utilizadas, se realizaron tasas de deposición, en las cuales se realizó una deposición durante 60 minutos y se midió el espesor obtenido, posteriormente se realizó una extrapolación con un espesor constante de $1.2\mu\text{m}$ para hallar los diferentes tiempos de deposición para obtener dicho espesor en todos los recubrimientos sintetizados.

5.2.1.1. Rugosidad

Por medio de la medición de rugosidad de los recubrimientos es posible estimar la calidad superficial de los mismos, de igual forma, realizar una comparación entre los valores encontrados para los diferentes niveles de la variable estudiada, para efectos de este trabajo es la presión de deposición. En la tabla 15 se presentan los valores del cambio en la rugosidad de los recubrimientos en términos de la rugosidad promedio (R_a) y la rugosidad cuadrática media (R_q), en la figura 31 se encuentran representados los valores de rugosidad de los recubrimientos.

Tabla 15. Datos de rugosidad obtenidos para los recubrimientos a las diferentes presiones de deposición.

Recubrimiento	R_a (nm)	R_q (nm)
WS_2 (3mTorr)	$32,68 \pm 3,00$	$44,29 \pm 4,00$
WS_2 (15mTorr)	$27,19 \pm 2,00$	$40,83 \pm 5,00$
WS_2 (30mTorr)	$34,04 \pm 3,00$	$49,60 \pm 6,00$

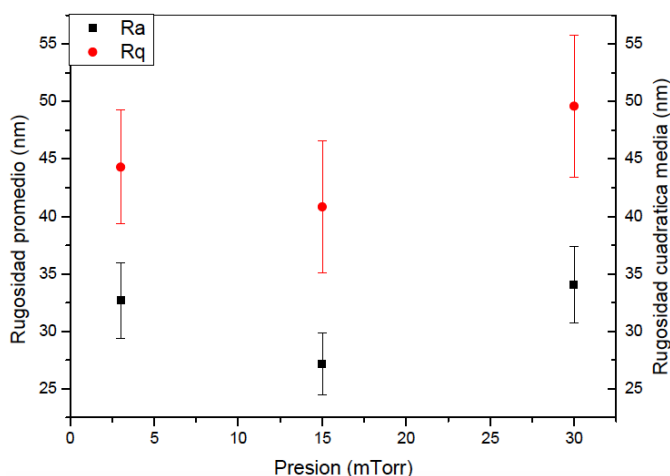


Figura 31. Rugosidad promedio (R_a) y rugosidad cuadrática media (R_q), en función de la presión de deposición.

De acuerdo con lo obtenido se observa una tendencia similar entre la rugosidad promedio (R_a) y la rugosidad cuadrática media (R_q). La rugosidad promedio de los

recubrimientos llega hasta un valor mínimo de 27,19 nm, el cual corresponde al recubrimiento de WS₂ (15mTorr), sin embargo las distribuciones de las rugosidades muestran un intervalo similar para las presiones de deposición utilizadas, pudiendo observar la poca variabilidad en la rugosidad entre cada presión, es decir que la presión de deposición no tiene una influencia importante en la rugosidad de los recubrimientos de WS₂ sintetizados. Sin embargo al aumentar la presión de deposición de los recubrimientos, la rugosidad de los mismos aumenta levemente, dicho aumento se atribuye a la formación de una estructura porosa, esta estructura se genera por la existencia de una alta densidad de nucleación ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos esta inhibidos, debido a la poca energía con la que llegan los átomos a la superficie del sustrato.

5.2.1.2. Esfuerzos Residuales

Los esfuerzos residuales obtenidos para cada uno de los recubrimientos estudiados se presentan en la figura 32. En donde se aprecia que el recubrimiento de WS₂ (15mTorr), posee el mayor esfuerzo a compresión con un valor de 41,7MPa. Para todos los recubrimientos estudiados se obtuvieron esfuerzos de tipo compresivos, este tipo de esfuerzos aparecen cuando el bombardeo induce estados de mayor densidad [26]. En la tabla 18 se presentan los valores obtenido para los esfuerzos de los recubrimientos.

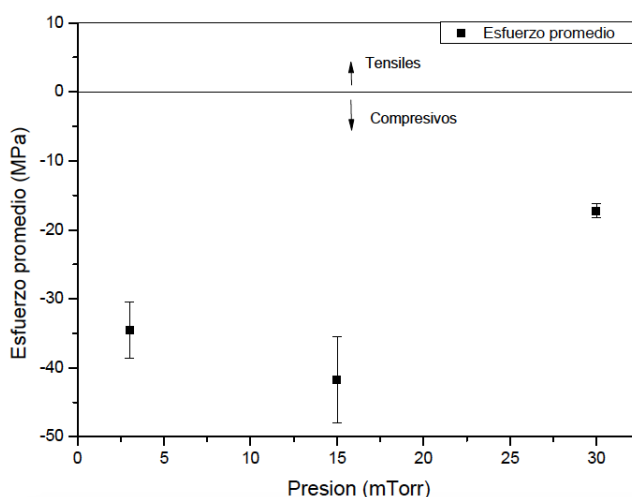


Figura 32. Esfuerzos residuales calculados para los recubrimientos de WS₂, sintetizados a diferentes presiones de deposición.

Tabla 18. Datos de esfuerzo obtenidos para los recubrimientos.

Muestra	Esfuerzo (Mpa)
WS ₂ (3mTorr)	34,5±4,00
WS ₂ (15mTorr)	41,70±6,00
WS ₂ (30mTorr)	17,23±1,02

Al aumentar la presión de deposición los átomos del material pulverizado llegan con menor energía a la superficie del sustrato, generando así una disminución en la longitud de difusión, que a su vez provocara una mayor aglomeración de átomos dando como resultado estos esfuerzos de tipo compresivos en los recubrimientos. Este tipo de esfuerzos son favorables para los recubrimientos, ya que estos esfuerzos son los que permiten bloquear o detener el avance de grietas que podrían llevar a la falla completa del mismo [26].

5.3. Caracterización Mecánica: Nanoindentacion

5.3.1. Dureza (H), Modulo de Elasticidad (E)

Por medio de nanoindentacion instrumentada se evaluaron las propiedades mecánicas de los diferentes recubrimientos depositados, utilizando los parámetros mencionados en la metodología experimental. En la figura 33 se presentan los valores de dureza (H) para los recubrimientos de WS₂ obtenidos a diferentes presiones de deposición. De la figura se puede resaltar que se presenta una tendencia a disminuir la dureza de los recubrimientos al incrementar la presión de deposición, siendo el recubrimiento de WS₂ (30mTorr) el que presenta el menor valor de dureza (3,03 GPa). Este efecto de la disminución en la dureza de los recubrimientos debido al aumento de la presión de deposición se puede atribuir a la obtención de recubrimientos poco densos y compactos [26].

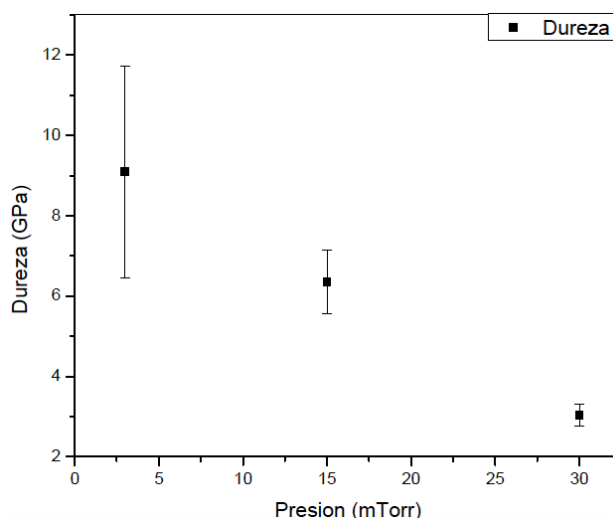


Figura 33. Valores de Dureza (H) para los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

En la figura 34 se presentan los valores para el módulo de elasticidad (E) encontrado para los recubrimientos de WS₂ a las diferentes presiones de deposición. Para este caso el módulo de elasticidad presenta un comportamiento similar al observado en la dureza de los recubrimientos. El recubrimiento de WS₂(30mTorr) presenta el menor valor para el modulo elástico. Lo que se

evidencia en las curvas características de carga-descarga en la figura 35, donde se ve que este recubrimiento es el que posee una mayor penetración, propia de un material blando. Se puede notar también una relación con los esfuerzos residuales, cuya tendencia es a disminuir al incrementar la presión de deposición. Esta relación se ve reflejada en los bajos valores para la dureza y módulo de elasticidad, ya que al obtenerse recubrimientos con bajos esfuerzos compresivos, estos esfuerzos no son suficientes para generar una buena obstaculización de fallas que avanzan por el recubrimiento.

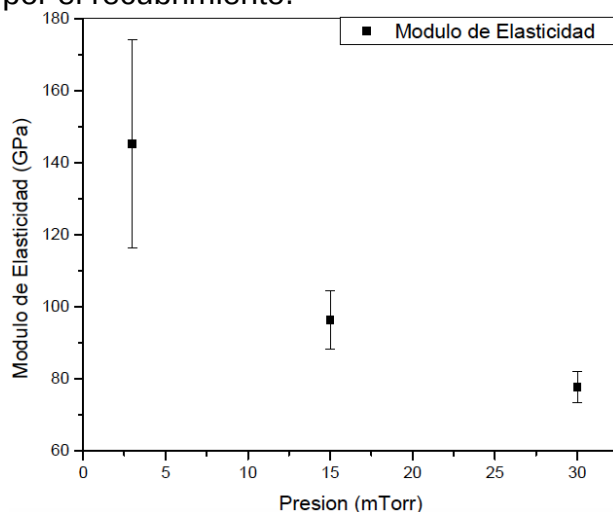


Figura 34. Valores de Modulo de elasticidad (E) para los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

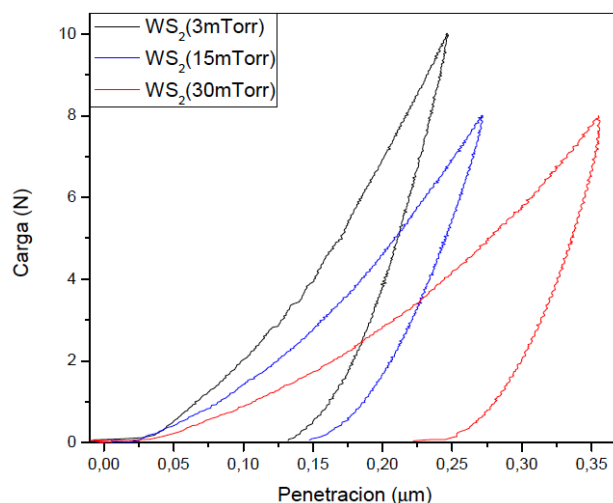


Figura 35. Curvas características de Carga-Descarga para los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

El valor de la resistencia a la deformación plástica (H3/E2) del contacto de la punta y los recubrimientos de WS₂, se obtiene correlacionando la dureza y el módulo de elasticidad de estos, dichos valores se muestran en la figura 36. Es importante mencionar que con el aumento de la presión de deposición la recuperación

elástica del recubrimiento decae, como se puede corroborar una vez más con las curvas de carga-descarga (figura 35).

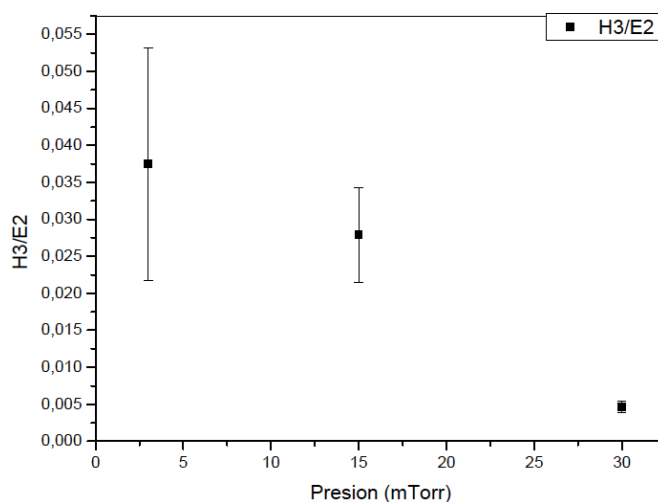


Figura 36. Resistencia a la Deformación Plástica de los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

En la tabla 19 se presenta un resumen de los valores obtenidos para la dureza, módulo de elasticidad y resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos obtenidos.

Tabla 19. Valores obtenidos para la Dureza, Módulo de Elasticidad y resistencia a la deformación Plástica para los recubrimientos obtenidos.

Propiedad	Muestra			
	Acero	WS2(3mTorr)	WS2(15mTorr)	WS2(30mTorr)
Dureza (Gpa)	14,003±1,604	9,096±2,634	6,351±0,780	3,031±0,267
Módulo de Elasticidad (Gpa)	298,468±39	145,228±28	96,378±8,049	77,786±4
Resistencia a la deformación Plástica	0,034±0,019	0,037±0,015	0,028±0,006	0,004±0,001

5.3.2. Rayado Dinámico

Mediante el ensayo de rayado dinámico se realizó el estudio de adhesión de los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición, calculando los valores de carga crítica cohesiva (L_{c1}) y carga crítica adhesiva (L_{c2}) para cada uno de los niveles de la variable estudiada, estos resultados se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Cargas críticas del Rayado Dinámico para cada uno de los recubrimientos de WS₂.

Presión (mTorr)	L _{c1} (N)	L _{c2} (N)
3	6,86	9,55
15	~	5,07
30	~	0,005

En el análisis de Rayado Dinámico para los recubrimientos de WS₂(3mTorr) (figura 37), es posible observar fenómenos de agrietamiento y delaminación a lo largo de toda la prueba, la cual se da cuando se supera los esfuerzos tensiles y compresivos del sistema sustrato/recubrimiento. Se observa que a distancias de 0,68mm y cargas de L_{c1}= 6,86N se presenta una falla cohesiva donde aparecen pequeños agrietamientos del recubrimiento en forma de arcos abiertos en dirección del rayado [28]. Posteriormente a distancias de 0,95mm y cargas de L_{c2}=9,55N se observan fallas adhesivas compuestas por pequeñas espalaciones a ambos lados de la pista de rayado que se producen por la recuperación elástica llevada a cabo detrás de la punta de diamante con la que se realiza el ensayo, la cual depende de la deformación plástica en el sustrato y de la formación de fisuras cohesivas previas a la espalacion [28].

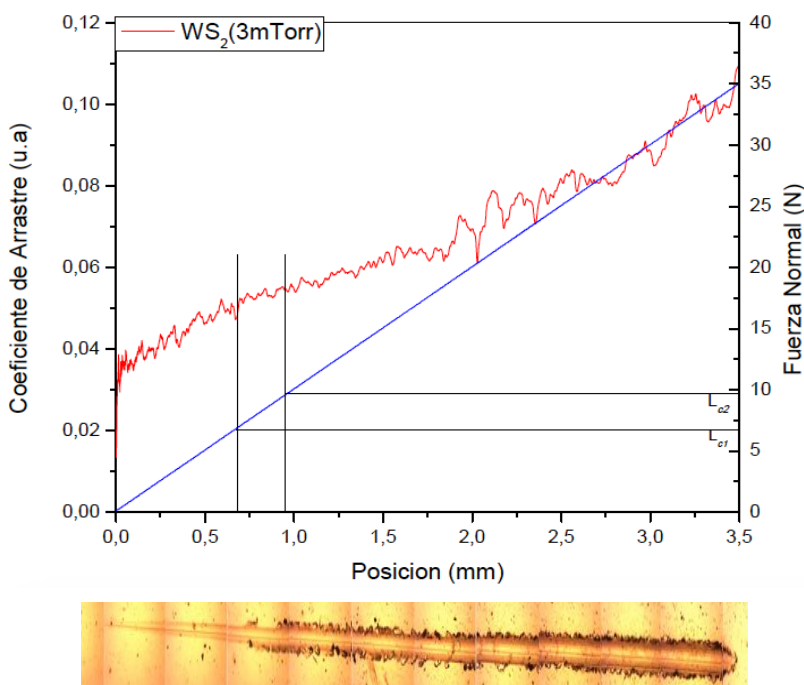


Figura 37. Curva de Coeficiente de Arrastre y Fuerza Normal versus Posición, microscopia de la pista de rayado para los recubrimientos de WS₂(3mTorr).

En el análisis de Rayado Dinámico para los recubrimientos de WS_2 (15mTorr) (figura 38), se observan fenómenos de delaminación a lo largo de toda la prueba. Para este recubrimiento no es posible determinar fallas de tipo cohesivas, debido a la plasticidad que estos presentan (lo cual es demostrado por nanoindentación y observado en las curvas carga-descarga de los recubrimientos figura 35). Las fallas adhesivas por recuperación se aprecian por todos los bordes de la pista de rayado representadas por espalaciones en el borde de la huella desde una distancia de 0,5mm a una carga de $L_{c2}=5,07N$. A una distancia de $\sim 1mm$ y carga normal aplicada de 10N se puede observar una alta inestabilidad en la gráfica, al comparar esto con la pista de rayado se observa que a esa distancia la punta de diamante empieza a hacer contacto con el sustrato y continua así hasta finalizar la prueba evidenciando así la baja adherencia de los recubrimientos.

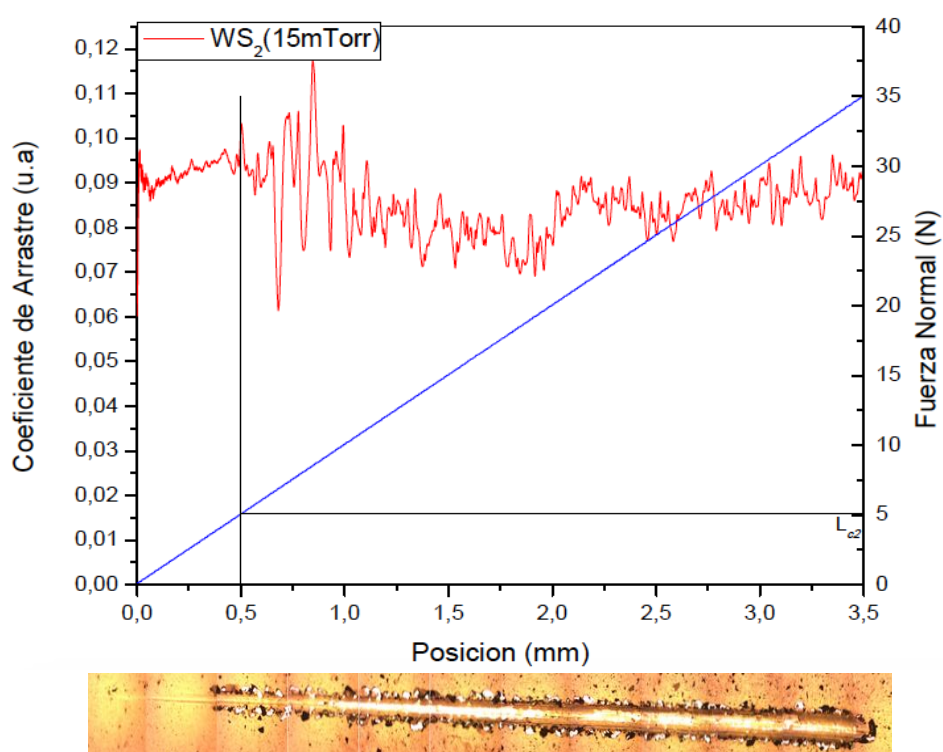


Figura 38. Curva de Coeficiente de Arrastre y Fuerza Normal versus Posición, microscopia de la pista de rayado para los recubrimientos de WS_2 (15mTorr).

En el análisis de Rayado Dinámico para los recubrimientos de WS_2 (30mTorr) (figura 39), al igual que en los anteriores recubrimientos, se observan fenómenos de delaminación a lo largo de toda la prueba. Para este recubrimiento, al igual que el anterior. Las fallas adhesivas por recuperación se aprecian por todos los bordes de la pista de rayado representadas por espalaciones en el borde de la huella desde una distancia de 0,105mm a una carga de $L_{c2}=0,004N$. A partir de esta distancia y hasta una distancia de $\sim 1mm$ se puede observar una alta inestabilidad en la gráfica, al comparar esto con la pista de rayado se observa que se presentan un gran número de fallas tanto cohesivas como adhesivas. Después de 1mm de

distancia y a una carga normal aplicada de 10,13N la gráfica presenta un comportamiento más estable hasta finalizar la prueba.

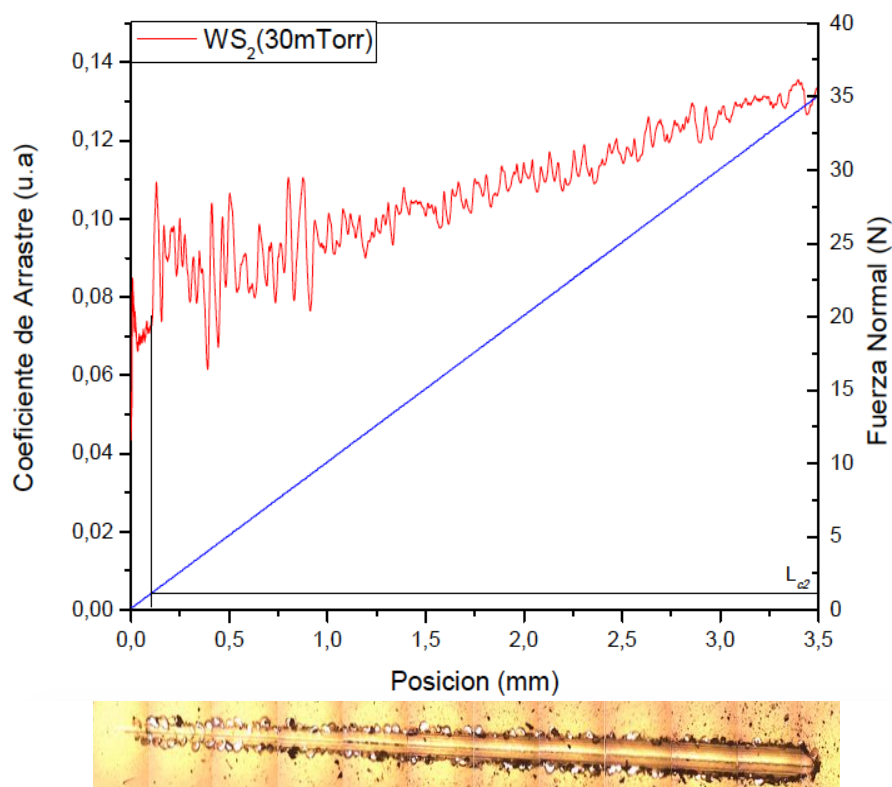


Figura 39. Curva de Coeficiente de Arrastre y Fuerza Normal versus Posición, microscopia de la pista de rayado para los recubrimientos de $WS_2(30mTorr)$.

Se puede notar que al incrementar la presión de deposición, la carga crítica que los recubrimientos soportan tiende a disminuir. Este resultado se puede relacionar con la determinación de los esfuerzos residuales presentes en los recubrimientos. Cabe resaltar que en la medida que aumenta la presión de deposición, los esfuerzos residuales de tipo compresivos disminuyen (ver sección de esfuerzos residuales). Estos esfuerzos de compresión son los encargados de detener la formación y propagación de fisuras en el sistema recubrimiento/sustrato. Así pues los resultados de adhesión y los resultados de esfuerzos residuales tienen una correlación coherente, siendo el recubrimiento de $WS_2(30mTorr)$ el que presenta la peor adherencia de todos.

5.4. Caracterización Tribológica

5.4.1. Análisis Coeficientes de Fricción (COF)

Los ensayos tribológicos, se llevaron a cabo teniendo en cuenta las condiciones experimentales mencionadas en la metodología experimental, con el fin de evaluar

el efecto de la presión de deposición en el comportamiento de la fricción de las películas depositadas. Para nuestro interés se utilizaron esferas (contrapar) de acero 440, para observar el comportamiento del material con un contrapar reactivo y con menores o similares prestaciones mecánicas a las de la superficie de estudio.

La figura 40 muestra los coeficientes de fricción (COF) en función de la distancia recorrida por cada recubrimiento sintetizado a las diferentes presiones de deposición.

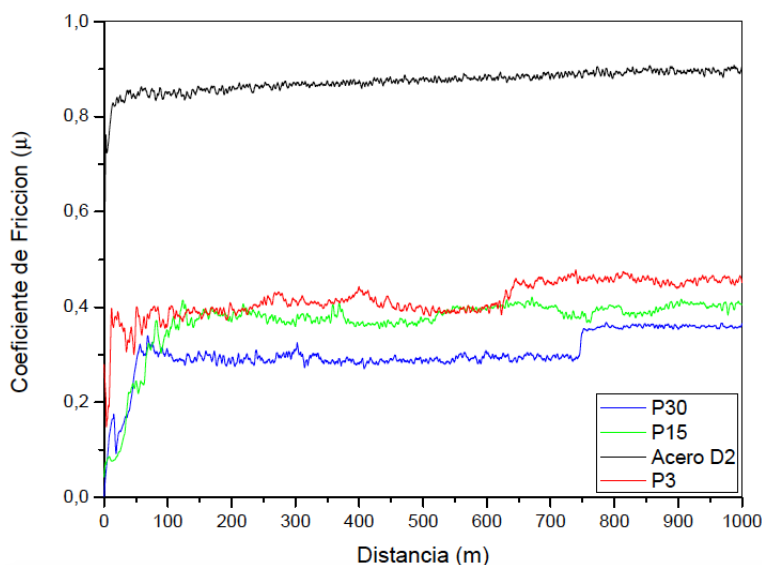


Figura 40. Coeficiente de Fricción versus Distancia recorrida para recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

Para el caso del sistema Acero D2/ Acero 440, se observan las etapas típicas de evolución del coeficiente de fricción, discutidas por Holmberg y Matthews [27]. El par tribológico presenta un aumento en el coeficiente de fricción al iniciar la prueba durante los primeros 40m, y alcanza un valor de aproximadamente 0.81. Se presenta una etapa inicial donde hay rompimiento de asperezas, posteriormente una estabilización en la formación y liberación de partículas y por ultimo un asentamiento final; el sistema toma alrededor de 300 m para alcanzar la etapa de asentamiento, con un coeficiente de fricción promedio de 0.85 , con un comportamiento estable.

El COF generado por el recubrimiento de WS₂(3mTorr) durante los primeros 40m alcanza un valor aproximado de 0.41. El incremento drástico del COF se debe a que le recubrimiento falla, y posteriormente se presenta un descenso provocado por las partículas libres (debris) generadas por la falla inicial del recubrimiento, ya que su naturaleza química y estructural favorecen la reducción del COF. Finalmente se presenta un aumento en el COF debido a la remoción del debris remanente en la pista de desgaste. En la figura 41 se muestra una micrografía SEM a 50x y 200x de la pista de desgaste para el recubrimiento de WS₂(3mTorr), donde es posible observar los tipos de falla y mecanismos de desgaste que sufrió

este recubrimiento. Se puede observar que en los bordes no presentaron indicios de espalaciones, lo que va acorde con el ensayo de nanoindentacion y rayado en donde este recubrimiento mostro un comportamiento plástico y que además arrojó el valor más alto para cargas críticas. Para este tipo de fallas se puede distinguir mecanismos de desgaste tales como arado y adhesión.

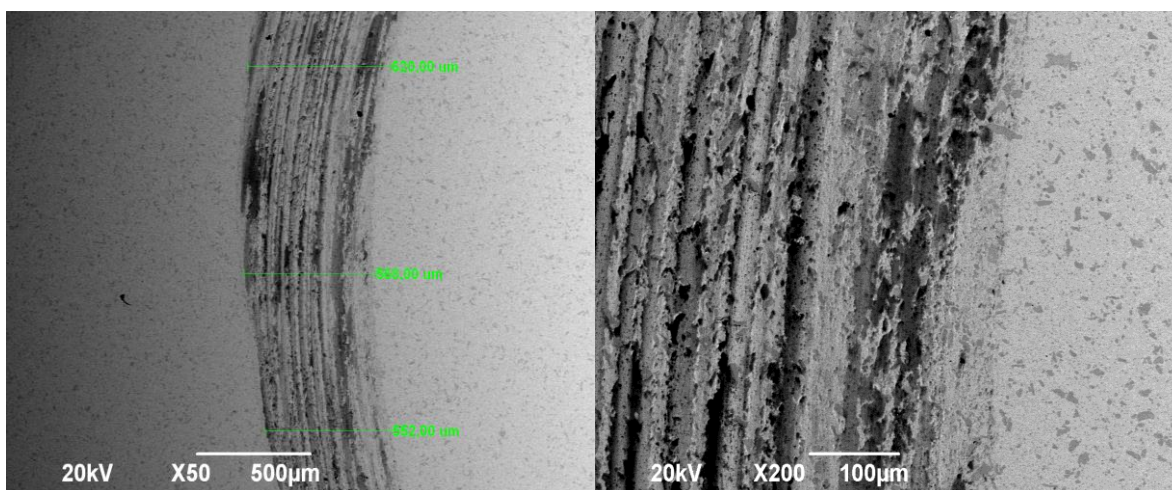


Figura 41. Micrografías SEM de la Pista de Desgaste de recubrimientos de WS₂(3mTorr) a 50x y 200x.

El COF generado por el recubrimiento de WS₂(15mTorr) durante los primeros 100m alcanza un valor aproximado de 0.35. El incremento drástico del COF, al igual que para el recubrimiento de WS₂(3mTorr), se debe a que el recubrimiento falla, y posteriormente se presenta un descenso provocado por el debris generado por la falla inicial del recubrimiento. Finalmente se presenta un aumento en el COF debido a la remoción del debris remanente en la pista de desgaste y posible adhesión del mismo. En la figura 42 se muestra una micrografía SEM a 50x y 200x de la pista de desgaste para el recubrimiento de WS₂(15mTorr), donde es posible observar los tipos de falla y mecanismos de desgaste que sufrió este recubrimiento. Se puede observar que en los bordes se presentaron indicios de espalaciones. Para este tipo de fallas se puede distinguir mecanismos de desgaste tales como adhesión.

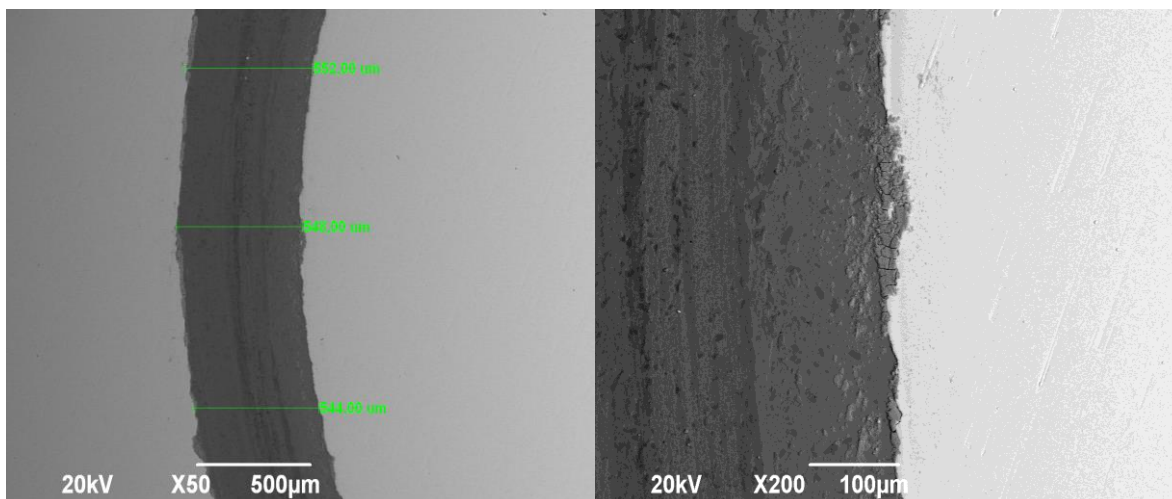


Figura 42. Micrografías SEM de la Pista de Desgaste de recubrimientos de WS_2 (15mTorr) a 50x y 200x

El COF generado por el recubrimiento de WS_2 (30mTorr) en los primeros 50m alcanza un valor aproximado de 0.3. El incremento drástico del COF, al igual que para los recubrimientos anteriores, se debe a que el recubrimiento falla, y posteriormente se presenta un descenso provocado por el debris generado por la falla inicial del recubrimiento. Finalmente se presenta un aumento en el COF debido a la remoción del debris remanente en la pista de desgaste y posible adhesión del mismo (generación de una película de transferencia). En la figura 43 se muestra una micrografía SEM a 50x y 200x de la pista de desgaste para el recubrimiento de WS_2 (30mTorr), donde es posible observar los tipos de falla y mecanismos de desgaste que sufrió este recubrimiento. Se puede observar que en los bordes se presentaron espalaciones grandes, lo que va acorde con el ensayo de nanoindentación y rayado en donde este recubrimiento mostro el valor más bajo para la dureza y cargas críticas. Para este tipo de fallas se puede distinguir mecanismos de desgaste tales como adhesión.

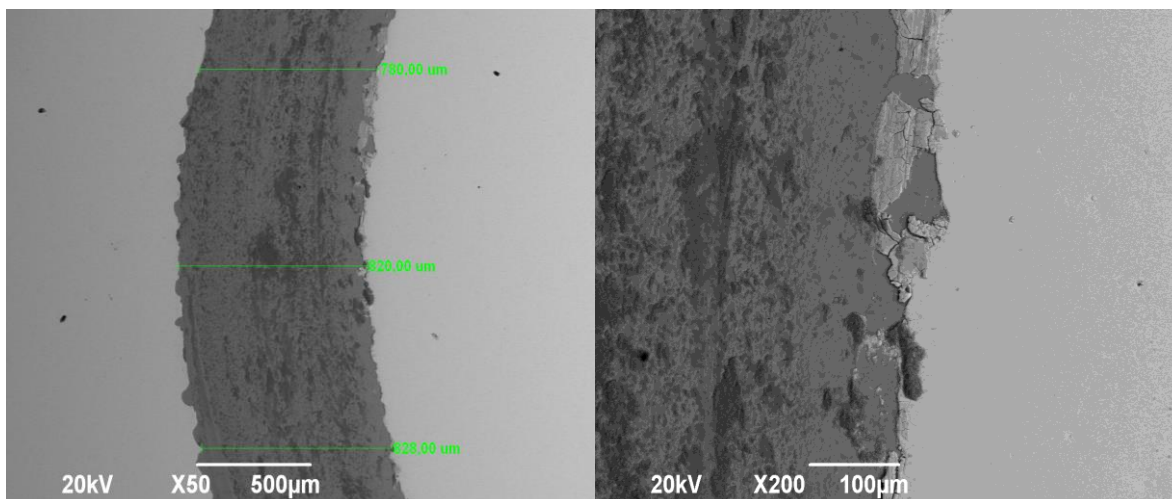


Figura 43. Micrografías SEM de la Pista de Desgaste de recubrimientos de WS_2 (30mTorr) a 50x y 200x

Los recubrimientos depositados a presiones de 15mTorr y 30mTorr (P15 y P30 respectivamente) muestran coeficientes de fricción bajos y estables (0.3 y 0.4 en promedio), mientras que los recubrimientos depositados a una presión de 3mTorr (P3), muestran coeficientes de fricción un poco más altos, 0.45, con pequeñas transiciones generadas por la formación de partículas de desgaste y el rompimiento parcial del recubrimiento lubricante.

5.4.2. Análisis del Coeficiente de Desgaste

Se realizaron análisis de desgaste a todos los recubrimientos de WS_2 sintetizados como se especifica en la metodología experimental. Esto se realizó tomando mediciones del área de desgaste, por medio de perfilometría de contacto, cada 20 metros, y tomando micrografías de la pista de desgaste, esto para determinar el comportamiento de las partículas de desgaste a estas distancias.

En la figura 44 se observa la evolución del coeficiente de desgaste durante los primeros 140 metros para los recubrimientos de WS_2 (3mTorr). Se obtuvieron coeficientes de desgaste con un orden de magnitud de hasta 10^{-7} lo cual concuerda con lo encontrado en la literatura [29][30].

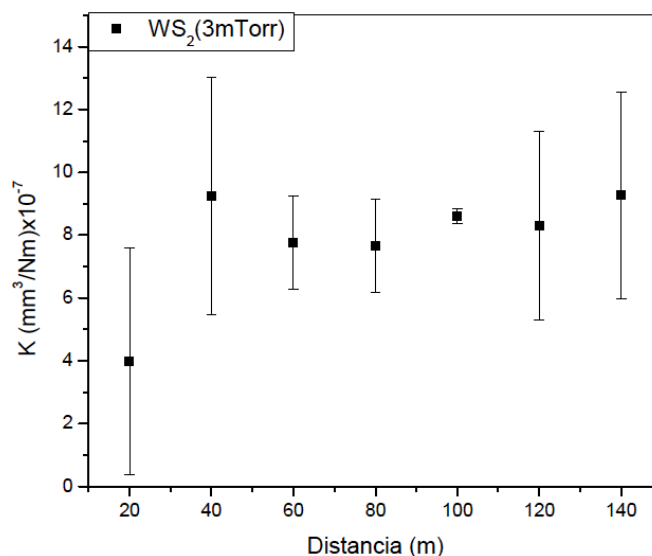


Figura 44. Coeficiente de Desgaste de recubrimientos de WS₂(3mTorr).

Se puede observar que a partir de 60 metros el comportamiento del coeficiente de desgaste no presenta cambios significativos, esto se debe posiblemente por la remoción del debris remanente en la pista de desgaste y formación de película de transferencia, que cumple la función de proteger al sustrato. En la figura 45 se muestra la evolución de la pista de desgaste durante los primeros 140 metros, en esta se puede observar la formación de pequeñas partículas abrasivas en los primeros 20 metros, las cuales empiezan a generar surcos de arado en el recubrimiento. Posteriormente a mayores distancias estas partículas ayudan a remover más material del recubrimiento generando una pista de desgaste más ancha y más profunda. Pasados 40 metros de la prueba se empieza la formación de una película de transferencia como se muestra en la figura 46, la cual permite tener una estabilidad en el progreso del coeficiente de desgaste y protege al sustrato de daños.

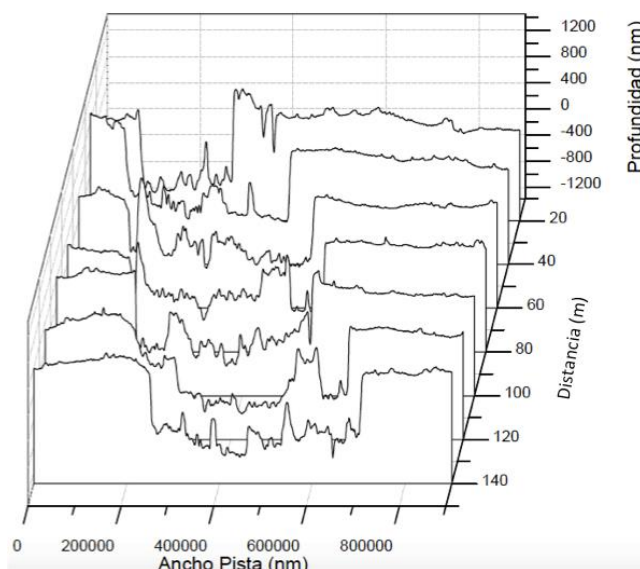


Figura 45. Evolución de la pista de Desgaste en los primeros 140 metros para recubrimientos de WS₂(3mTorr).

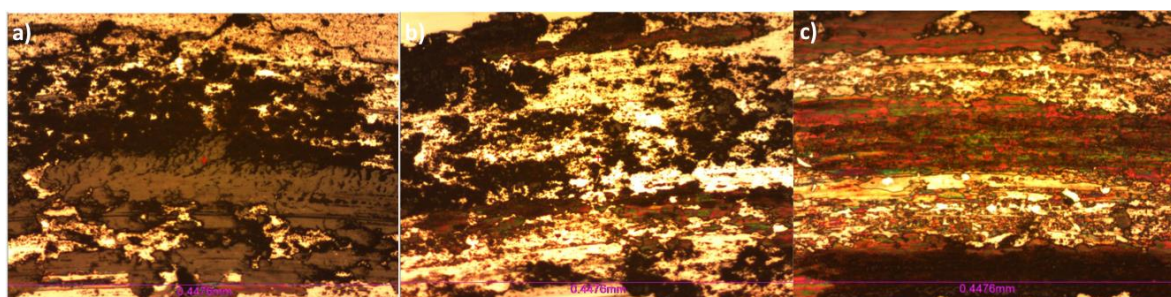


Figura 46. Micrografías a 50x de la pista de Desgaste a)20 metros, b)40 metros y c)60 metros para los recubrimientos de WS₂(3mTorr).

En la figura 47 se presenta la evolución del coeficiente de desgaste durante los primeros 140 metros para los recubrimientos de WS₂(15mTorr), al igual que los recubrimientos de WS₂(3mTorr), se obtuvieron coeficientes de desgaste con un orden de magnitud de 10^{-7} . Se puede observar que el comportamiento del coeficiente de desgaste tiende a aumentar hasta una distancia de 100 metros, y posteriormente disminuye, este comportamiento se atribuye a la formación de partículas abrasivas que destruyen el recubrimiento y que aumentan a su vez la cantidad de las mismas, posteriormente se presenta la remoción y/o adherencia de partículas libres (debris), además del inicio de la formación de una película de transferencia, que protege al sustrato, cuyo efecto se ve reflejado en la disminución del coeficiente de desgaste, el cual sucede a partir de 120 metros.

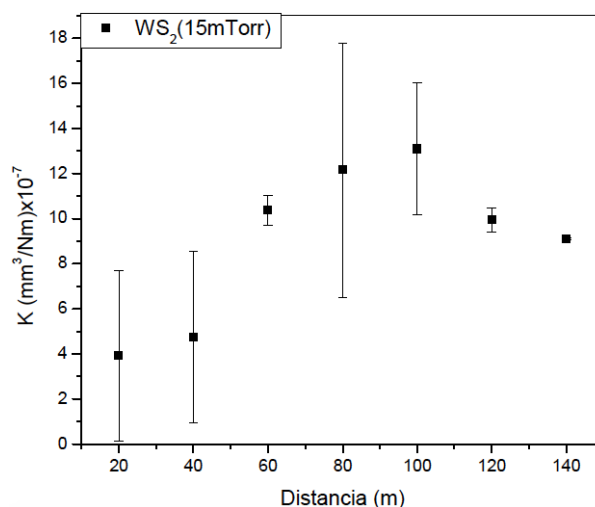


Figura 47. Coeficiente de Desgaste de recubrimientos de WS₂(15mTorr).

La evolución de la pista de desgaste durante los primeros 140 metros se muestra en la figura 48, en esta se puede evidenciar la formación de las antes mencionadas partículas abrasivas en los primeros 20 metros de la prueba, posterior a la formación de estas partículas se observa el daño que causado por las partículas, generando surcos de arado y aumentando el tamaño de la pista de desgaste (tanto el ancho como la profundidad). A partir de los 100 metros se observa una disminución en el coeficiente de desgaste, lo que se puede notar como cambios mínimos o casi nulos en la morfología de la pista de desgaste. En la figura 49 se presentan micrografías a 50x de la pista de desgaste a 20 metros donde se presenta la formación de las partículas abrasivas (a), obtención del valor más alto para el coeficiente de desgaste e inicio de la formación de la película de transferencia a 100 metros (b) y protección del sustrato por medio de la película de transferencia a 140 metros (c).

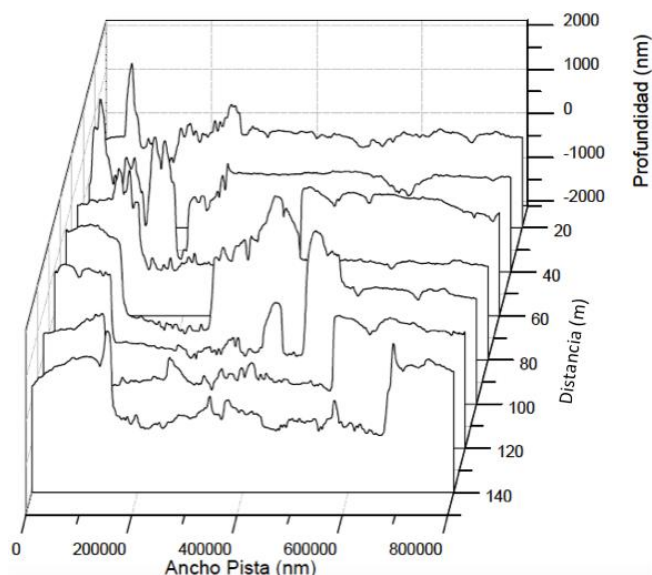


Figura 48. Evolución de la pista de Desgaste en los primeros 140 metros para recubrimientos de WS₂(15mTorr).

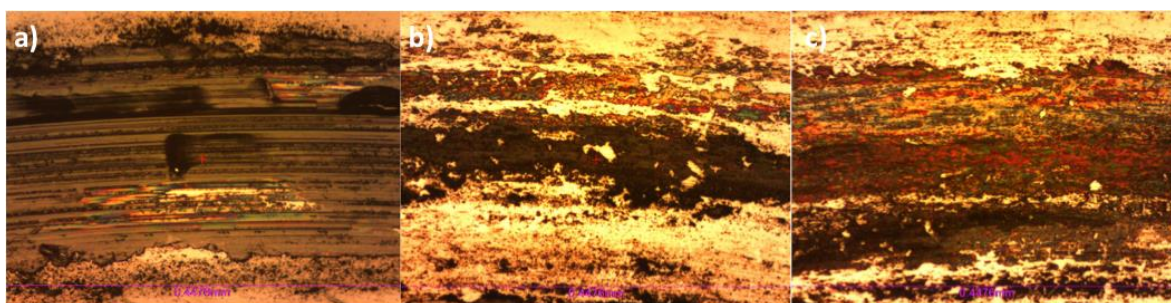


Figura 49. Micrografías a 50x de la pista de Desgaste a)20 metros, b)100 metros y c)140 metros para los recubrimientos de WS₂(15mTorr).

En la figura 50 se presentan los valores del coeficiente de desgaste durante los primeros 140 metros para los recubrimientos de WS₂(30mTorr), al igual que los recubrimientos anteriormente analizados, se obtuvieron coeficientes de desgaste con un orden de magnitud de 10^{-7} . Se puede observar que el comportamiento del coeficiente de desgaste tiende a aumentar hasta una distancia de 80 metros, y posteriormente se presenta una leve disminución del mismo, este comportamiento se atribuye, al igual que el recubrimiento de WS₂(15mTorr), a la formación de partículas abrasivas que destruyen el recubrimiento y que aumentan a su vez la cantidad de las mismas, dañando cada vez más el recubrimiento. Posteriormente a 100 metros se presenta la remoción y/o adherencia de partículas libres (debris), además del inicio de la formación de una película de transferencia, que protege al sustrato, cuyo efecto se ve reflejado en la disminución del coeficiente de desgaste. Por último se puede observar en la gráfica el posible rompimiento de la película de transferencia evidenciado en un leve cambio en el coeficiente de desgaste, que luego se corrobora con la micrografía tomada a 140 metros (figura 52), donde se ve parte del sustrato descubierto.

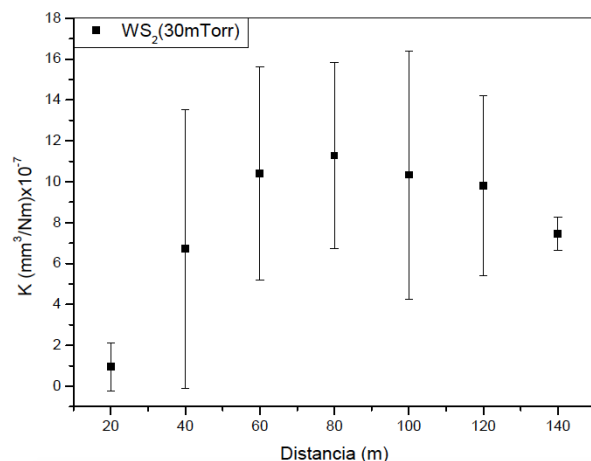


Figura 50. Coeficiente de Desgaste de recubrimientos de WS₂(30mTorr)

La evolución de la pista de desgaste durante los primeros 140 metros se muestra en la figura 51, en esta se puede evidenciar la formación de las antes mencionadas partículas abrasivas en los primeros 20 metros de la prueba, posterior a la formación de estas partículas se observa el daño que causado por las partículas, generando surcos de arado y aumentando el tamaño de la pista de desgaste. A partir de los 100 metros se observa una disminución en el coeficiente de desgaste, lo que se puede notar como cambios mínimos o casi nulos en la morfología de la pista de desgaste. En la figura 52 se presentan micrografías a 50x de la pista de desgaste a 20 metros donde se presenta la formación de las partículas abrasivas (a), obtención del valor más alto para el coeficiente de desgaste e inicio de la formación de la película de transferencia a 80 metros y protección del sustrato por medio de la misma (b) y rompimiento parcial de la película de transferencia generada sobre el sustrato a 140 metros (c).

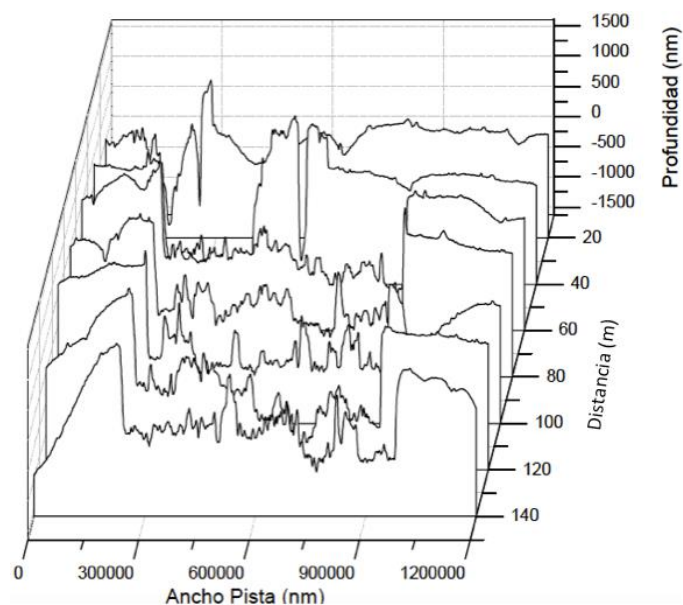


Figura 51. Evolución de la pista de Desgaste en los primeros 140 metros para recubrimientos de WS₂(30mTorr).

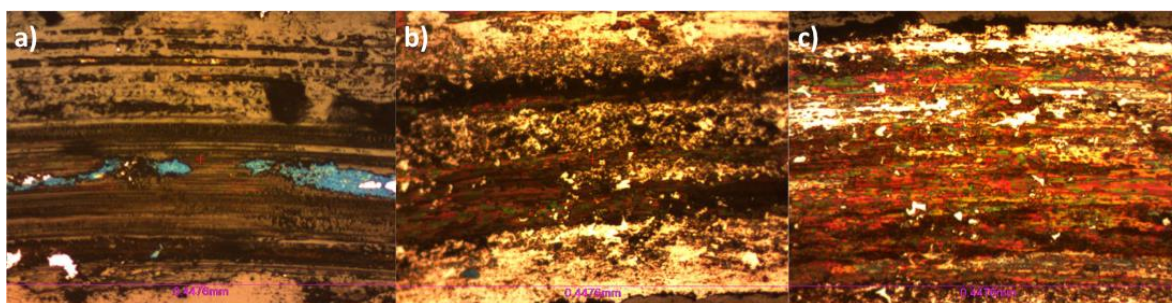


Figura 52. Micrografías a 50x de la pista de Desgaste a)20 metros, b)80 metros y c)140 metros para los recubrimientos de WS₂(15mTorr).

Es posible determinar a partir del análisis del coeficiente de fricción, coeficiente de desgaste y evolución de la pista de desgaste realizado, que el recubrimiento con mejores prestaciones tribológicas es el recubrimiento de WS₂(30mTorr), ya que presenta los valores más bajos para coeficiente de fricción y de desgaste.

5.5. Caracterización Electroquímica

Para el estudio de las propiedades a la corrosión se realizaron pruebas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y curvas de polarización Tafel con el fin de determinar el voltaje de corrosión, corriente de corrosión y velocidad de corrosión para los diferentes recubrimientos de WS₂ sintetizados. Los resultados de la prueba se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Valores obtenidos para el acero AISI D2 y los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

Material	Velocidad de Corrosión (mMPY)	Voltaje de Corrosión (mV)	Corriente de Corrosión (nA)
Acero D2	649,15	-479,81	1260
WS ₂ (3mTorr)	116,11	-698,49	226,02
WS ₂ (15mTorr)	430,53	-500,08	838,05
WS ₂ (30mTorr)	510,41	-522,26	993,55

En la figura 53 se presenta la gráfica típica del ensayo de polarización Tafel para los recubrimientos estudiados y para el acero AISI D2. Se observa la zona de pasivación, caracterizada por tener una corriente cuasi constante independiente del voltaje aplicado. Dicha zona, se desplaza hacia la izquierda en los recubrimientos de WS₂ sintetizados, indicando la necesidad de menores corrientes para pasivar el WS₂. Con los datos obtenidos por el ensayo de polarización lineal y curvas Tafel, se observa que en principio los recubrimientos cumplen con su papel de proteger al sustrato contra la corrosión, ya que se observa una reducción en la velocidad de corrosión.

Comparando los valores obtenidos para los diferente recubrimientos de WS₂ sintetizados, se observa que el incremento de la presión de deposición tiene un efecto negativo en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos, ya que a mayor presión de deposición se obtienen valores de velocidad de corrosión más altos. Este comportamiento se debe posiblemente a la porosidad generada en el crecimiento y nucleación de los recubrimientos, que como se mencionó anteriormente se da en la Zona I del diagrama de Thornton que corresponde a un crecimiento columnar.

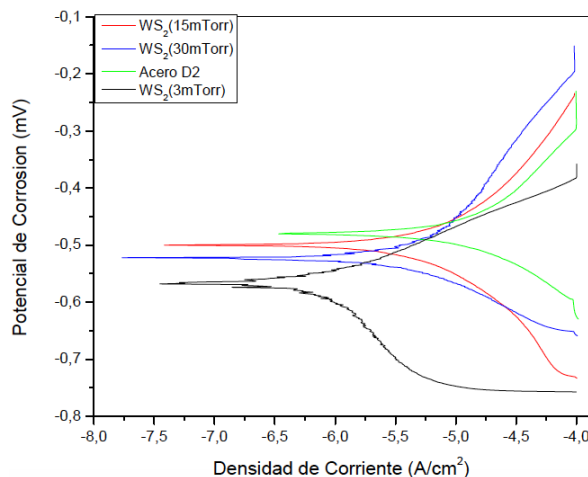


Figura 53. Curva de Polarización Tafel para el acero AISI D2 y los recubrimientos de WS₂ sintetizados a diferentes presiones de deposición.

Conclusiones

Los análisis realizados por Difracción de Rayos X (DRX) mostraron que todos los recubrimientos obtenidos de WS_2 sintetizados a diferentes presiones de deposición presentaron picos anchos y difusos, dando como resultado recubrimientos amorfos y con alta cantidad de defectos en la estructura cristalina. Además se pudo determinar que los recubrimientos poseen una estructura de tipo hexagonal, lo cual los hace eficientes a la hora de usarlos como lubricantes sólidos. Por medio de Espectroscopia Raman se logró identificar los módulos vibracionales E_{2g} el cual está relacionado con el movimiento de los átomos de W en el plano X-Y y A_{1g} que se asocia al movimiento en el plano Z de los átomos de S de los recubrimientos de WS_2 , además se logró identificar las vibraciones pertenecientes al WO_3 presente de forma superficial en los recubrimientos y generado a partir de la interacción de una microestructura columnar con la atmosfera que facilita la difusión de O_2 y H_2O presentes en el medio.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos indicaron una disminución de la dureza del recubrimiento, dicho comportamiento también se observó en el módulo de elasticidad, lo que significó un aumento del comportamiento plástico de los recubrimientos. Los resultados de Rayado Dinámico mostraron que los recubrimientos presentaron baja adherencia ya que las fallas por delaminación en los bordes de la pista de rayado de los recubrimientos ocurrían a cargas de hasta 9.6N, presentando una disminución a medida que se incrementaba la presión de deposición.

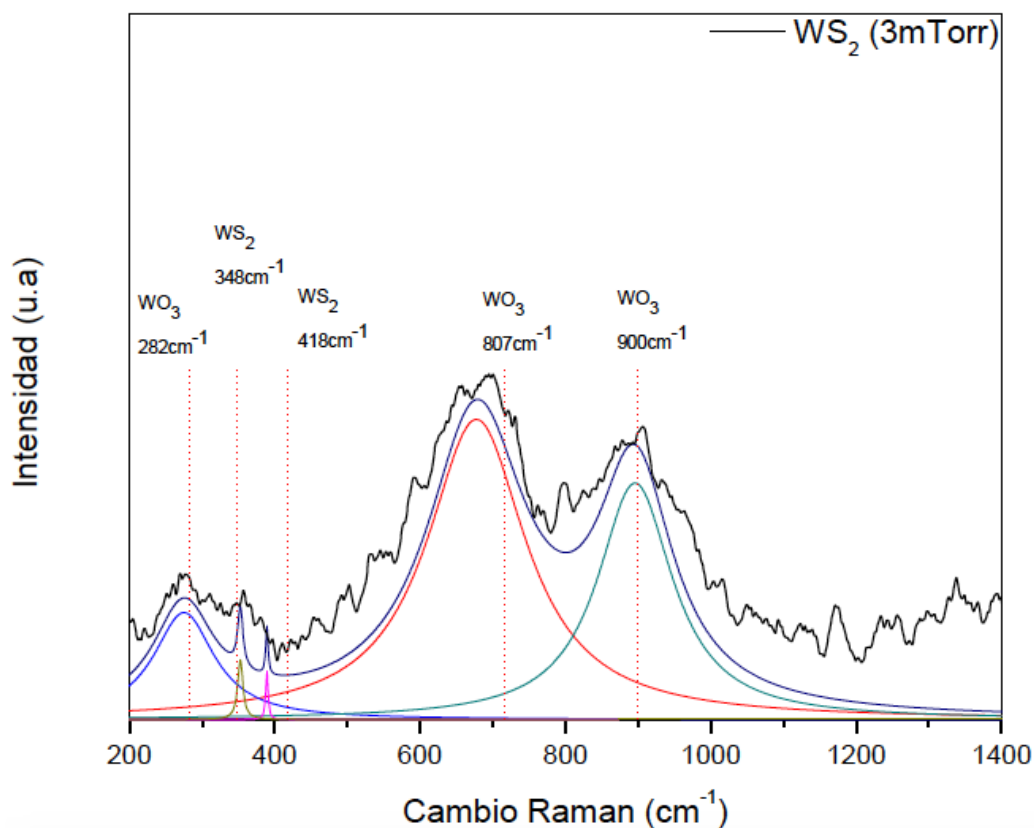
Los recubrimientos sintetizados con diferentes presiones de deposición mostraron coeficientes de fricción con valores inferiores a 0.45. Mostrando una reducción considerable del coeficiente de fricción respecto al acero AISI D2, por tanto si es posible utilizarlos como recubrimientos lubricantes. La variación de la presión tuvo un efecto directo en el coeficiente de fricción de los recubrimientos de WS_2 , tomando estos valores más pequeños en cuanto la presión crece. En cuanto al comportamiento tribológico (COF) el recubrimiento con mejor desempeño es el de $\text{WS}_2(30\text{mTorr})$ ya que este es el que arroja los valores más bajos para COF.

Debido a la baja dureza obtenida para los recubrimientos de $\text{WS}_2(15\text{mTorr})$ y $\text{WS}_2(30\text{mTorr})$, las partículas generadas por el fallo de los recubrimientos, favorecen la adhesión de las mismas y además la formación de la película de transferencia, que permitió la disminución en la tasa de desgaste de estos recubrimientos. Es de resaltar que la película de transferencia generada en los recubrimientos de $\text{WS}_2(30\text{mTorr})$ falla en ciertas zonas de la pista de desgaste, esto se atribuye también a la muy baja dureza de los recubrimientos, ya que para este recubrimiento se obtuvo el valor más bajo de dureza.

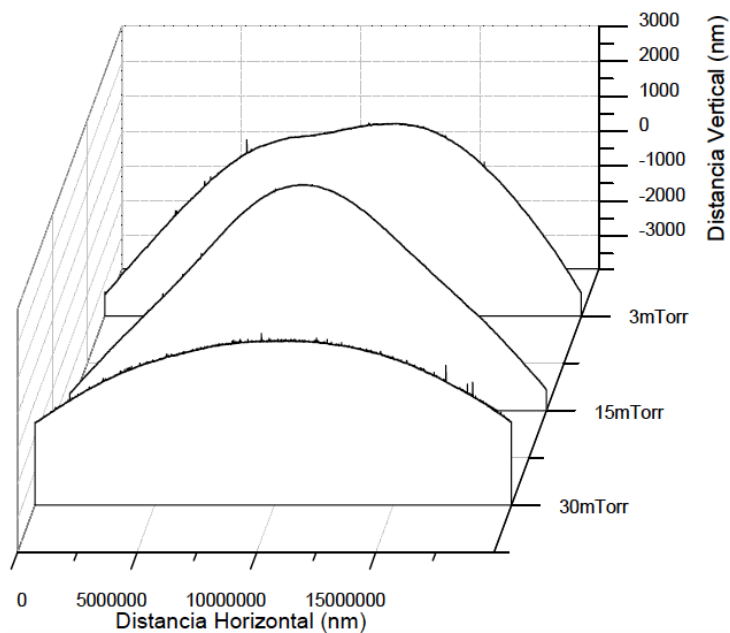
Los resultados de las pruebas electroquímicas indican que los recubrimientos cumplen con la protección del sustrato ante un ambiente altamente agresivo. El

incremento en la presión de deposición conlleva a una disminución en la efectividad electroquímica de los recubrimientos, esto se atribuyó a la formación de una porosidad generada en el crecimiento y nucleación de los recubrimientos (Zona I del diagrama de Thornton).

Anexos



Anexo 1. Espectro Raman deconvolucionado.



Anexo 2. Distancia Horizontal vs. Distancia Vertical.

Bibliografía

- [1] Pérez, F. M. (1997). *La Tribología Ciencia y Técnica para el Mantenimiento*. Mexico D.F: Limusa.
- [2] Pérez, F. M. (2011). *Tribología Integral*. Mexico D.F: Limusa.
- [3] Grajales, D. H. (2007). *Principios de la Tribología con énfasis en desgaste*. Pereira, Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.
- [4] S. Watanabe, J. N. (2004). Friction properties of WS₂/MoS₂ multilayer films under vacuum environment. *Surface & Coatings Technology* , 644-648.
- [5] G.Y.Du, D. B. (2012). Research on frictional behavior of tungsten disulfide thin films prepared by RF magnetron sputtering on restless steel. *Physics Procedia* , 532-538.
- [6] T.W. Scharf, A. R. (2009). Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS₂) nanocomposite thin films. *Thin Solid Films* , 5666-5667.
- [7] Carmona, J. M. (2007). PRODUCCIÓN DE PELICULAS DE NITRURO-TITANIO-ALUMINIO-VANADIO (TiAlV)_N VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO POR LA TECNICA PAPVD. *UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA* , 22.
- [8] Gispert, J. C. (2004). *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Barcelona, España: Reverté.
- [9] Jhonattan de la Roche Yepes, J. M. (2011). Lubricantes Sólidos: Del Espacio Exterior al Taller Metalmecánico. *Metal Actual* , 56-58.
- [10] Avner, S. H. (1983). *Introducción a la metalurgia física*. Madrid, España: Mc Graw-Hill.
- [11] Quiroga, N. A. (1998). *Efecto de los Carburos en el Desgaste del Acero tipo AISI D2*. Monterrey.
- [12] Elizagárate, C. (2010). Los Lubricantes para Automoción . *Vitess Motor Oil* , 1.
- [13] Zhu Li-na, W. C.-b.-d.-s.-m.-j.-l. (2011). Microstructure and tribological properties of WS₂/MoS₂ multilayer films. *Applied Surface Science* , 1944-1948.
- [14] Albella, J. (2003). Recubrimientos y láminas delgadas. Propiedades y Aplicaciones. In J. Albella, *Recubrimientos y láminas delgadas. Propiedades y Aplicaciones* (p. Capítulo 00). Biblioteca de Ciencias.

- [15] Elisabeth Restrepo Parra, H. D. (2014). *Técnicas de caracterización estructural, composicional y morfológica de materiales*. Bogotá: Ecoe.
- [16] Portilla, C. O. (2012). SÍNTESIS DE CAPAS DELGADAS DE WS₂/TI POR MEDIO DE MAGNETRON SPUTTERING, UTILIZADAS PARA PROTECCIÓN AL DESGASTE EN SISTEMAS REDUCTORES E HIDRÁULICOS. 129.
- [17] Ortiz, E. B. (2011). PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS DE WS₂ DEPOSITADAS POR MEDIO DE MAGNETRÓN SPUTTERING DC NO REACTIVO PARA APLICACIÓN EN LUBRICACIÓN SÓLIDA. 119.
- [18] Valencia, D. C. (2016). CARACTERIZACIÓN MECÁNICA, TRIBOLÓGICA Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS DE AlN/CrN DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI H13. 93.
- [19] Ordóñez, B. S. (2016). CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BISULFURO DE TUNGSTENO DOPADOS CON TITANIO DEPOSITADOS POR LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN CO – SPUTTERING . 124.
- [20] Ralf Hross, C. A. (2006). Gestión de la Lubricación: Un Desafío para los Industriales Colombianos. *Metal Actual* , 6.
- [21] Juan Manuel González Carmona, E. B. (2012). Propiedades mecánicas y tribológicas de películas lubricantes de ws₂ depositadas por medio de magnetron sputtering dc no reactivo. *Informador Tecnico* , 142.
- [22] Y Koçak, Y. A. (2016). Magnetron sputtered WS₂; optical and structural analysis. *International Physics Conference at the Anatolian Peak* , 7.
- [23] G.Y.Du, D. B. (2012). Research on frictional behavior of tungsten disulfide thin films prepared by RF magnetron sputtering on restless steel. *Physics Procedia* , 7.
- [24] Tushar Banerjee, A. K. (2014). ON IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF PULSED DC CFUBM SPUTTERED WS₂ SOLID LUBRICANT COATING THROUGH ADDITION OF Ti OR TiN. *India Manufacturing Technology* , 6.
- [25] B. Deepthi, H. C. (2011). Structural, mechanical and tribological investigation of sputter deposited CrN-WS₂ nanocomposite solid lubricant coatings . *Tribology International* , 8.
- [26] ALBELL, J. M. (2003). CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS RECUBRIMIENTOS. In J. M. ALBELL, *Recubrimientos y láminas delgadas. Propiedades y Aplicaciones* (p. Capítulo 20). Biblioteca de Ciencias.

- [27] BRISCOE, B. Tribology of coatings. In K. Holmberg, *COATINGS TRIBOLOGY Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering* (p. Capitulo 3). Amsterdam: Elsevier.
- [28] International, A. (n.d.). Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. *ASTM International* , 29.
- [29] Xin Quan, M. H. (2016). Friction and wear performance of dual lubrication systems combining WS₂-MoS₂ composite film and low volatility oils under vacuum condition . *Tribology International* , 10.
- [30] Huatang Cao, J. T. (2017). Effect of carbon concentration and argon flow rate on the microstructure and triboperformance of magnetron sputtered WS₂/a-C coatings. *Surface & Coatings Technology* , 11.
- [31] C. Donnet, A. E. (2004). Solid Lubricant Coatings: Recent Developments and Future Trends. *Tribology Letters* , 17, 389-397.
- [32] J. Zabinski, M. D. (1994). Synthesis and characterization of tungsten disulphide films grown by pulsed-laser deposition. *Journal of Materials Science* , 29, 4834-4839.
- [33] T. Scharf, A. R. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS₂) nanocomposite thin films. *Thin Solid Films* , 517, 5666-5675.
- [34] F. Bülbül, I. E. (2006). The effect of bias voltage and working pressure on S/Mo ratio at MoS₂-Ti composite films. *Applied Surface Science* , 4415-4419.
- [35] Q. Wang, J. T. (2006). Effect of Ag content on microstructure and tribological performance of WS₂-Ag composite films. *Surface & Coatings Technology* , 1666-1670.