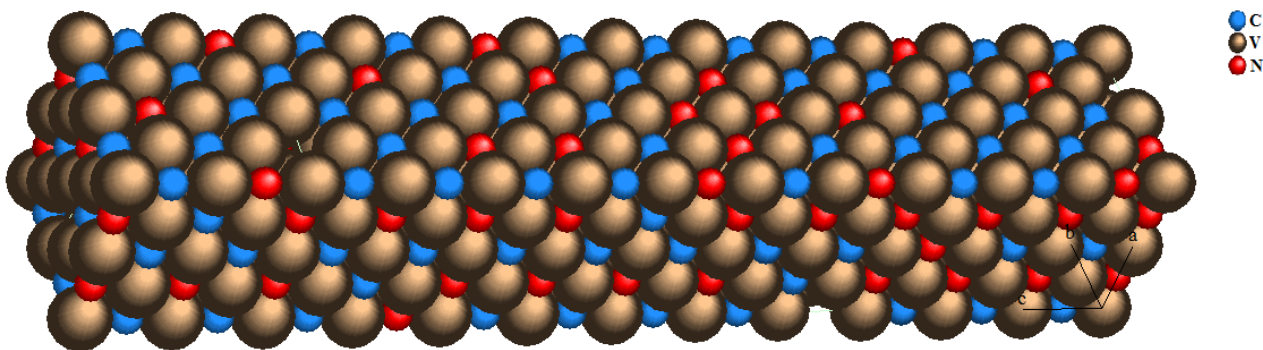


CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, MECÁNICA Y ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO CARBONITRURO DE VANADIO (VCN) OBTENIDO POR *MAGNETRON SPUTTERING* R.F.



**CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL, MECANICA Y
ELECTROQUIMICA DEL RECUBRIMIENTO CARBONITRURO DE VANADIO
(VCN) OBTENIDO POR MAGNETRON SPUTTERING R.F.**

**JUAN CARLOS PEREZ QUEMA
RICHARD DAVID GONZALES RODRIGUEZ**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2015**

**CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, MECANICA Y ELECTROQUIMICA
DEL RECUBRIMIENTO CARBONITRURO DE VANADIO (VCN) OBTENIDO
POR MAGNETRON SPUTTERING R.F.**

**JUAN CARLOS PEREZ QUEMA
RICHARD DAVID GONZALES RODRIGUEZ**

**TRABAJO DE GRADO PARA OBTENER POR EL TITULO DE INGENIERO DE
MATERIALES**

**DIRECTOR
DR. JULIO CESAR CAICEDO ANGULO**

**GRUPO DE TRIBOLOGIA POLIMEROS METALURGIA DE POLVOS Y
TRANSFORMACIONES DE RESIDUOS SOLIDOS - TPMR**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2015**

“Sólo porque algo no haga lo que
era previsto no quiere decir que
sea inútil el esfuerzo.”

Tomas Alva Edison.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Por habernos acompañado y guiarnos a lo largo del camino, brindándonos la fortaleza necesaria para superar nuestros logros propuestos.

A nuestro director el Dr. Julio Cesar Caicedo, por habernos brindado la confianza de hacer parte de este trabajo, colaboración incondicional y apoyo tanto académico como personal a lo largo del proceso, y a todos los profesores que hicieron parte de nuestro proceso de formación.

Al Msc. Cesar Andrés Amaya del CDT ASTIN SENA, por su ayuda y compromiso con la deposición de los recubrimientos.

A la Dra. Liliana Tirano del Laboratorio de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío, por su colaboración con los ensayos DRX,

Al Dr. Luis Yate del Centro Cooperativo de Investigación en Biomateriales en San Sebastian España por su colaboración de los ensayos de XPS.

A la Dra. Nelly Alba de Sánchez y al Ing. Gustavo Agudelo del grupo de ciencia e ingeniería de materiales (GCIM) de la Universidad Autónoma de Occidente por su ayuda con las pruebas tribológicas.

Al Dr. William Aperador de la Universidad nueva Granada por su valioso aporte en las pruebas Electroquímicas.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña del Instituto Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV QUERETARO) por su ayuda con el ensayo de nanoindentación.

A Nuestros compañeros y amigos de Ingeniería de Materiales: Melisa Yaqueno, Jennifer Camayo, Mauricio Rodríguez, Luis Girón, Sebastián Hernández, Yineth Galindez, Jhon Rojas, Margie Marín, Luisa Suarez, Daniel Vázquez, Lina Gómez, Fredy Valencia, Alexandra Rivas, Alexander Vázquez, Javier Tulande y Jorge Medrano por brindarnos su amistad y apoyo durante todo el proceso.

Especialmente a nuestras familias que sin apoyo incondicional no se hubieran logrado cumplir nuestras metas, gracias por brindarnos cariño y comprensión a lo largo de la carrera.

Especialmente a mi hijo Juan José González que fue un motor para culminar mis estudios.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
---------------	---

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCION	2
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
REFERENCIAS	4

CAPITULO 2

2. FUNDAMENTACION TEORICA	5
2.1 Introduucción	5
2.2 Recubrimientos duros	5
2.2.1 Propiedades de los recubrimientos duros	7
2.2.2 Aplicaciones industriales de los recubrimientos duros	9
2.3 Proceso de deposición PVD.....	11
2.3.1 Pulverización catódica (Sputtering)	11
2.3.2 r.f. Sputtering.....	12
2.3.3 Sputtering asistido por campo magnético	13
2.3.4 Sputtering reactivo y no reactivo	14
2.4 Carburos, Nitruros y Carbonitruros de Vanadio.....	15
2.4.1 Carbonitruros de metales de transición	16
2.4.2 Compuestos basados en Carburos de Vanadio (VC)	16
2.4.3 Compuestos basados en Nitruros de Vanadio (VN).....	18
2.4.4 Trabajos De Investigación Realizados con Base el Sistema Carbonitruro de Vanadio (VCN)	21
REFERENCIAS	24

CAPITULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 Introducción	26
3.2 Preparación de los sustratos	26
3.3 Preparación y deposición de los recubrimientos.....	27
3.4 Caracterización Microestructural.....	28
3.4.1 Difracción de rayos X - (DRX).....	28
3.4.2 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X – (XPS).....	30
3.4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – (FTIR)	31
3.4.4 Microscopia electrónica de barrido - (SEM) y Espectroscopia de energía dispersa de rayos X - (EDS)	32
3.5 Caracterización morfológica, mecánica y tribológica	33
3.5.1 Microscopia de fuerza atómica – (AFM)	33
3.5.2 Nanoindentación.....	34
3.5.3 Prueba de desgaste por Pin on Disk	36
3.5.4 Prueba de Rayado.....	37
3.6 Caracterización electroquímica.....	38
3.6.1 Curvas de polarización Tafel.....	38
3.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica-(EIS).....	39
REFERENCIAS	41

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
4.1 Introducción	43
4.2 Caracterización microestructural	43
4.2.1 Difracción de rayos X - (DRX).....	43
4.2.2 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X – (XPS).....	48
4.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – (FTIR)	54
4.2.4 Microscopia electrónica de barrido - (SEM) y Espectroscopia de energía dispersa de rayos X - (EDX)	56
4.2.5 Simulación cristalográfica con el software CaRIne Crystallography 3.1	59
4.3 Caracterización morfológica, mecánica y tribológica	61
4.3.1 Microscopia de fuerza atómica – (AFM)	61

4.3.2 Propiedades mecánicas (Nanoindentación).....	63
4.3.3 Prueba de desgaste por Pin on Disk	65
4.3.4 Prueba de Rayado.....	69
4.4 Caracterización electroquímica.....	72
4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica – (EIS).....	72
4.4.2 Curvas de polarización Tafel.....	74
4.4.3 Análisis de por microscopia electrónica de barrido	78
4.6 INDICE DE MERITO	79
REFERENCIAS	81

CAPITULO 5

5.1 CONCLUSIONES.....	82
5.2 PERSPECTIVAS Y TRABAJOS FUTUROS	84

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Evolución cronológica de la velocidad de Corte en mm/min para algunos materiales sobre muestras estándar, desde 1850 al 2000.....	6
Figura 2.2. Dureza Vickers en GPa de algunos de los materiales utilizados como recubrimientos duros a través de los años	7
Figura 2.3. Tipos de recubrimientos duros que se pueden obtener por PVD	8
Figura 2.4. Ejemplos de aplicaciones industriales de los recubrimientos duros	9
Figura 2.5. Diagrama del proceso de pulverización catódica.....	12
Figura 2.6. Esquema del funcionamiento del sputtering asistido por campo magnético	13
Figura 2.7. Zonas de desgaste del blanco en el sputtering asistido por campo magnético .	14
Figura 2.8. Esquema del funcionamiento del Sputtering reactivo.....	14
Figura 2.9. Grafica de dureza y modulo elástico en función del Contenido de carbono para los recubrimientos de VC	17
Figura 2.10. Difractograma de carburo de vanadio	18
Figura 2.11. Patrones XRD de recubrimientos VN depositadas sobre sustratos de Si	19
Figura 2.12. Variación del parámetro de red en función del voltaje <i>Bias</i> aplicado	19
Figura 2.13. Variación de la dureza en función del voltaje <i>Bias</i> aplicado	20
Figura 2.14. Microscopia SEM e la sección transversal de la película V34C41N 25.....	21
Figura 2.15. Patrones XRD de películas VCN crecidas sobre sustratos de Silicio	22
Figura 2.16. Dureza y módulo elástico de películas VCN depositados sobre sustratos de acero en función del contenido de carbono	22
Figura 2.17. (a) Coeficiente de fricción y (b) Coeficientes de desgaste de películas VCN depositados sobre sustratos de acero como una función del contenido de carbono	23
Figura 3.1. Preparación de los sustratos	26
Figura 3.2. Equipo de deposición por PVD ubicado en el CDT ASTIN SENA	27
Figura 3.3. Equipo de caracterización DRX.....	28
Figura 3.4. Representación gráfica de la ley de Bragg.....	29
Figura 3.5. Equipo de caracterización por XPS	31
Figura 3.6. Equipo convencional de FTIR	32
Figura 3.7. Equipo de microscopia electrónica de barrido:.....	32
Figura 3.8. Microscopia electrónica de barrido:.....	33
Figura 3.9. Equipo de microscopia de fuerza atómica	34

Figura 3.10. Nanoindentación: (a) Curva típica de carga desplazamiento para el ensayo de nanoindentación.....	35
Figura 3.11. Fotografía general del sistema Pin-on-Disk.....	37
Figura 3.12. Fotografía general del sistema de test de rayado	38
Figura 3.13. Curvas potenciodinámicas Tafel.....	39
Figura 3.14. Configuración del equipo de análisis electroquímico Gamry	40
Figura 4.1. Difractogramas de las películas de VCN a diferentes voltajes de polarización negativo (Voltaje <i>Bias</i>).....	45
Figura 4.2. Ampliación del pico (111) de los difractogramas de las películas de VCN a diferentes Voltajes <i>Bias</i>	46
Figura 4.3. Propiedades microestructurales en función del voltaje <i>Bias</i> : (a) Ángulo theta vs Voltaje <i>Bias</i>	46
Figura 4.4. Influencia del voltaje <i>Bias</i> en las características microestructurales: (a) FWHM en voltaje <i>Bias</i>	47
Figura 4.5. Influencia del voltaje <i>Bias</i> en las tensiones residuales de los recubrimientos VCN.....	48
Figura 4.6. Espectros XPS completos para los cuatro voltajes <i>Bias</i> aplicados	49
Figura 4.7. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje <i>Bias</i>) de 0 voltios	50
Figura 4.8. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje <i>Bias</i>) de -40 voltios	51
Figura 4.9. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje <i>Bias</i>) de -70 voltios	52
Figura 4.10. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje <i>Bias</i>) de -100 voltios	53
Figura 4.11. Efecto del voltaje <i>Bias</i> en la composición de los recubrimientos VCN	53
Figura 4.12. Espectros en modo transmitancia.....	54
Figura 4.13. Deconvoluciones de los Espectro de FTIR obtenido para películas de VCN depositadas	55
Figura 4.14. Recubrimiento a un voltaje <i>Bias</i> igual a 0	56
Figura 4.15. Recubrimiento obtenido a un voltaje <i>Bias</i> de -40 voltios	57
Figura 4.16. Recubrimiento obtenido a un voltaje <i>Bias</i> de -70 voltios	57
Figura 4.17. Recubrimiento obtenido a un voltaje <i>Bias</i> de -100 voltios	58
Figura 4.18. Efecto del voltaje de <i>Bias</i> en la composición de los recubrimientos, resultados obtenidos por XPS	59

Figura 4.19. Simulación de la molécula de VCN obtenida por el software CaRIne Crystallography 3.1	60
Figura 4.20. Espectros del compuesto VCN	60
Figura 4.21. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a 0 Voltaje <i>Bias</i>	61
Figura 4.22. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a -40 Voltaje <i>Bias</i> ...	61
Figura 4.23. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a -70 Voltaje <i>Bias</i> ...	62
Figura 4.24. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a -100 Voltaje <i>Bias</i> .	62
Figura 4.25. Influencia del voltaje <i>Bias</i> en la morfología de los recubrimientos VCN	62
Figura 4.26. Resultados de las pruebas de nanoindentación para el recubrimiento de VCN curvas de carga-desplazamiento de indentación.....	63
Figura 4.27. Propiedades mecánicas para recubrimientos de VCN	64
Figura 4.28. a) Resistencia a la deformación plástica. b) recuperación elástica del recubrimiento VCN al variar el Voltaje Negativo de Polarización	65
Figura 4.29. Coeficiente de fricción del acero AISI 8620 recubierto con VCN;	66
Figura 4.30. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de 0V	67
Figura 4.31. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de -40V.....	68
Figura 4.32. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de -70V.....	68
Figura 4.33. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de -100 V..	69
Figura 4.34. Curvas de coeficiente de fricción en función de la carga, para el recubrimiento VCN.....	70
Figura 4.35. Curvas de carga crítica en función del Voltaje <i>Bias</i> , para el recubrimiento VCN.....	71
Figura 4.36. Microscopías electrónica de barrido sobre las huella de rayado para el recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620	71
Figura 4.37. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales en la prueba electroquímica para el recubrimiento de VCN	72
Figura 4.38. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI 8620 sin recubrimiento y recubierto con VCN.....	73
Figura 4.39. Resistencia a la Polarización del recubrimiento VCN variando el voltaje <i>Bias</i>	74
Figura 4.40. Curvas de polarización Tafel para sustrato de acero recubierto con capas de VCN y sin recubrimiento.....	74

Figura 4.41. Velocidad de corrosión del recubrimiento VCN variando el voltaje <i>Bias</i>	76
Figura 4.42. Factor de porosidad del recubrimiento VCN variando el voltaje <i>Bias</i>	77
Figura 4.43. Eficiencia del recubrimiento VCN variando el voltaje <i>Bias</i>	78
Figura 4.44. Imagenes de microscopia óptica del proceso corrosivo sobre los recubrimientos VCN variando el voltaje <i>Bias</i>	79
Figura 4.45. Índices de mérito para el recubrimiento de V-C-N en función del volate <i>Bias</i>	80

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades de algunos recubrimientos depositados por PVD	8
Tabla 2.2. Diferentes composiciones de los recubrimientos VC.....	17
Tabla 2.3. Porcentaje atómico de las películas de V-N	20
Tabla 2.4. Resumen de la composición de las películas crecidas.....	21
Tabla 3.1. Parámetros de deposición empleados para los recubrimientos VCN.....	28
Tabla 4.1. Parámetros de red de los recubrimientos VCN a diferentes Voltajes <i>Bias</i> , calculados a partir de los difractogramas de la figura 4.2.	46

RESUMEN

Este trabajo se estudió la influencia del voltaje de polarización negativo (Voltaje *Bias*) en las propiedades microestructurales, morfológicas, tribológicas, mecánicas y electroquímicas del recubrimiento Carbonitruro de Vanadio (VCN) depositado sobre un acero AISI 8620 por la técnica *Magnetron Sputtering* r.f. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), Microscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de fuerza atómica (AFM), Microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), Nanoindentación, *Pin-on-disk*, prueba de rayado (*Scratch test*), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. A partir de los resultados obtenidos por XRD se determinó que la estructura cristalina del compuesto ternario es FCC tipo NaCl con un parámetro de red de 4.161 Å para recubrimientos depositados con 0V y gracias a la técnica de XPS se pudo validar satisfactoriamente la formación de la molécula VCN y finalizando esta parte, de los resultados de FTIR se determinó los modos de vibración de los enlaces del recubrimiento VCN. Con respecto a la morfología, de los resultados obtenidos por AFM se determinaron la rugosidad y el tamaño de grano encontrando que estos disminuyen al variar el voltaje *Bias*. Para el ensayo de Nanoindentación, *Pin-on-disk* y rayado se encontró que la muestra que presenta una dureza, módulo de elasticidad, coeficiente de fricción, resistencia al desgaste y adherencia más alta es para la muestra que se depositó a un voltaje de -100V. En cuanto a los resultados electroquímicos se encontró que la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión y porosidad disminuyen a medida que el voltaje *Bias* se incrementa. Los resultados obtenidos en este trabajo nos llevan a concluir que un aumento en el voltaje *Bias* implica un aumento en las propiedades mecánicas, pero una disminución en las propiedades electroquímicas, Motivo por el cual se realizaron Índices de Merito para determinar el voltaje óptimo donde el recubrimiento responde adecuadamente para diferentes condiciones de trabajo, concluyendo que a un voltaje *Bias* entre 40V y 70V se pueden lograr aceptables propiedades mecánicas y electroquímicas.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCION

El reconocer que la gran mayoría de componentes de ingeniería podían degradarse o fallar catastróficamente en servicio por fenómenos relacionados a las superficies, tales como desgaste, corrosión o fatiga, llevó a comienzos de los años 80 a desarrollar el tema interdisciplinario de ingeniería de superficies, es por ello que se han empleado formas de modificar la superficie de materiales metálicos utilizados en el sector industrial, por ejemplo la cementación, nitruración, cromado y boruración, entre otras. Aun estos materiales modificados mediante tratamientos superficiales no satisfacían, para determinadas aplicaciones en la industria, las condiciones de carga y durabilidad. Durante los últimos años se han desarrollado recubrimientos compuestos de cerámica-cerámica y cerámica-metal constituidos por fases nanoestructuradas tanto metálicas como cerámicas que les confieren unas propiedades funcionales y estructurales difícilmente alcanzables con los materiales microestructurados convencionales [1, 2]

Es así como uno de los mayores problemas a los cuales se enfrenta la industria en la actualidad, es la degradación superficial de sus herramientas debido a que continuamente están sometidas a fenómenos de corrosión y desgaste, los cuales en conjunto generan una reducción en la vida útil del material durante operación [2].

Una solución viable para este problema es la aplicación de recubrimientos protectores sobre la superficie del material. Recubrimientos a base de Carburos y nitruros de metales de transición han recibido una creciente atención en los últimos años debido a sus propiedades, estas propiedades lo hacen industrialmente utilizados como herramientas de corte, materiales estructurales, dispositivos eléctricos, entre otros [3,4].

Es importante mencionar también que, desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas, no basta solo con que un material sea duro, sino que adicionalmente debe tener propiedades tales como alta tenacidad, resistencia al desgaste. Actualmente se reconoce que el desarrollo de nuevos materiales duros y superduros, es prioritario debido a la amplia variedad de aplicaciones potenciales que tienen. Por estas razones, se ha incrementado actualmente de manera notable, la investigación en el campo de recubrimientos protectores duros y resistentes al desgaste [4].

El propósito de este trabajo de grado fue la incorporación de un recubrimiento de Carbonitruro de Vanadio (VCN) a un acero. Este recubrimiento se incorporó por la técnica de deposición física de vapor (PVD). El trabajo de Investigación se realizó en colaboración con la planta piloto del CDT ASTIN SENA, Regional Valle.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

Obtener mediante la técnica de pulverización catódica (*Magnetron Sputtering*) reactivo un recubrimiento de Carbonitruro de Vanadio (VCN) sobre un sustrato de acero AISI 8620 para determinar y evaluar sus propiedades cuando se varía el voltaje de polarización.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ▲ Determinar mediante Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), el tipo de fase y textura presente en el recubrimiento VCN depositado sobre un sustrato de acero.
- ▲ Determinar por Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) la composición del recubrimiento
- ▲ Mediante la técnica de caracterización tribológica (*Pin On Disk*) determinar el coeficiente de desgaste y de fricción del recubrimiento depositado. Posteriormente se analizarán los productos generados en la pista de desgaste sobre el acero con y sin recubrimiento mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), espectrómetro de energía dispersiva (EDS).
- ▲ Mediante la técnica Microscopia de fuerza atómica (AFM) estudiar y comparar la morfología superficial del recubrimiento conforme varía el voltaje de polarización.
- ▲ A través de la técnica de nanoindentación determinar la dureza y el módulo de elasticidad del recubrimiento VCN.
- ▲ Mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), comparar la morfología de crecimiento de la capa generada, conforme varía el voltaje de polarización.
- ▲ Evaluar el comportamiento a la corrosión del recubrimiento VCN depositado sobre el sustrato de acero mediante técnicas electroquímicas como: curvas de polarización *Tafel* y Espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*).

REFERENCIAS

- [1] E. Grigore, C. Ruset, M. Balaceanu, A. Vladescu. "Synthesis and characterization of the vanadium nitride and carbonitride coatings deposited by combined magnetron sputtering and ion implantation (CMSII)". Proceedings of the 7th International Conference the Coatings in Manufacturing Engineering. pp. 427- 432. (2008).
- [2] Gerardo Cabrera Papamija y Felipe Alberto Torres Rojas, Trabajo de Grado "Multicapas Nanoestructuradas de [CrN/AlN]_n Obtenidas Mediante la Técnica PVD Magnetron Sputtering Reactivo para Posible Aplicación en la Industria del Plástico". Universidad del Valle. (2009).
- [3] Álvaro Rico. "Seminarios de Fronteras de la Ciencia de Materiales, recubrimientos cerámicos nanoestructurados: comportamiento frente al desgaste y a la oxidación" (2008).
- [4] Dr. Ramón Torrecillas San Millá. "Materiales cerámicos nanoestructurados para aplicaciones estructurales". Centro de Investigación de Nanomateriales y Nanotecnología de Asturias. (2008).

CAPITULO 2

2. FUNDAMENTACION TEORICA

2.1 Introducción

Desde finales de la década de los 80's, los recubrimientos duros se convirtieron en opción eficiente a la hora de incrementar el rendimiento de componentes mecánicos, como lo son las herramientas de corte, piñones, rodamientos y componentes de maquinaria industrial, desde entonces han sido ampliamente investigados y utilizados los compuestos basados en carburos y nitruros de metales de transición para aplicaciones industriales, debido a sus notables mejoras en las propiedades mecánicas y funcionales de estos componentes los cuales generalmente están sometidos a desgaste y corrosión. Es así como los recubrimientos duros se han convertido en una solución de la ingeniería de superficies, modificando la composición y estructura superficial de los materiales tratados. Pero el recubrimiento, por sí solo, no puede garantizar los resultados deseados. Únicamente unido a todos los factores que influyen en la herramienta como son el material base, el material antagonista, el tratamiento térmico, el diseño y estado superficial de la pieza, podrá asegurar que el rendimiento final sea el idóneo [1, 2, 3].

En este capítulo se tomarán temas relacionados con los recubrimientos duros y sus aplicaciones industriales, seguido se revisará el estado del arte del basado en Carbonitruro de Vanadio (VCN).

2.2 Recubrimientos duros

Un recubrimiento es sobreponer a un material, otro material de naturaleza distinta para mejorar las propiedades del primero [4]. Los materiales como recubrimientos duros han despertado gran interés en la comunidad científica durante los últimos años, el cambio de escala en cuanto a la estructura induce una variación del comportamiento del material con respecto al comportamiento habitual a una escala micrométrica. Los recubrimientos de naturaleza cerámica se han empleado en situaciones donde se requiera una considerable resistencia al desgaste y una determinada resistencia ambiental, por el hecho de funcionar en la presencia de agentes agresivos o elevadas temperaturas. Al utilizar un sustrato metálico se proporciona la tenacidad necesaria para la función estructural del sistema empleado, mientras que el recubrimiento cerámico ofrece al conjunto su elevada dureza y su carácter inerte, protegiendo de esa forma al componente metálico [5].

Es así como muchos de los problemas surgidos a la hora de encontrar materiales adecuados para el desarrollo de numerosas innovaciones tecnológicas han encontrado solución en los materiales de baja dimensionalidad. El principal inconveniente que se presenta a la hora de seleccionar un material en estos casos, proviene del hecho de la intrínseca dificultad de combinar las necesidades funcionales del material con las necesarias propiedades mecánicas o estructurales que aseguren un buen funcionamiento durante su vida de

servicio. En los últimos años se han desarrollado materiales como recubrimientos duros a base de cerámica-cerámica y cerámica-metal en sustratos tanto metálicos como cerámicos que les confieren unas propiedades funcionales y estructurales difícilmente alcanzables con los materiales micro-estructurados convencionales [6].

Los intentos del hombre para obtener materiales de mayor dureza se remontan mucho siglos atrás, en tiempos más recientes una gran cantidad de estudios en laboratorios han sido realizados con la intención de aumentar la dureza de los materiales modificando su superficie, estos estudios han involucrado aleaciones, impurificaciones y formación de nuevos compuestos, en la actualidad el desarrollo de nuevos materiales duros y superduros es prioritario para diferentes aplicaciones: desde herramientas de uso industrial hasta piezas de armamento militar. Entre las nuevas tendencias tecnológicas para el endurecimiento de los materiales se encuentra el uso de recubrimientos duros y superduros. Estos recubrimientos han permitido que los materiales convencionales como el acero puedan ser utilizados muy eficientemente para incrementar el tiempo de vida de la pieza de trabajo y la calidad del producto final. Además de su utilización para el endurecimiento de materiales diversos, los recubrimientos también han sido empleados para fines anticorrosivos y decorativos [7]. La figura 2.1 muestra la evolución cronológica de la velocidad de corte para algunos materiales sobre muestras estándar, desde 1850 al 2000 y la figura 2.2 muestra algunos de los más importantes materiales utilizados como recubrimientos duros y superduros [8].

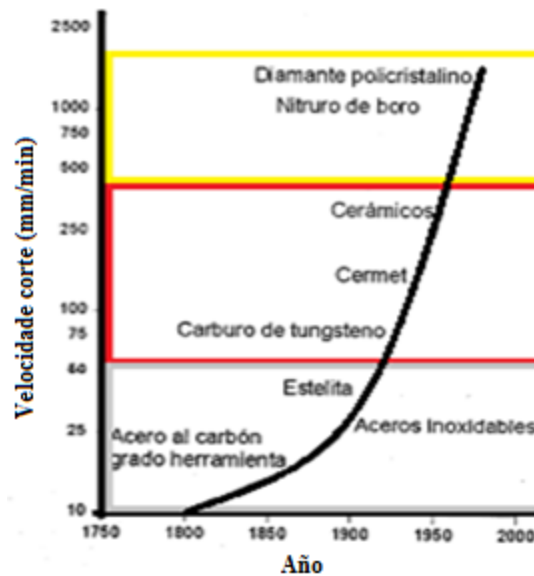


Figura 2.1. Evolución cronológica de la velocidad de Corte en mm/min para algunos materiales sobre muestras estándar, desde 1850 al 2000. [8].

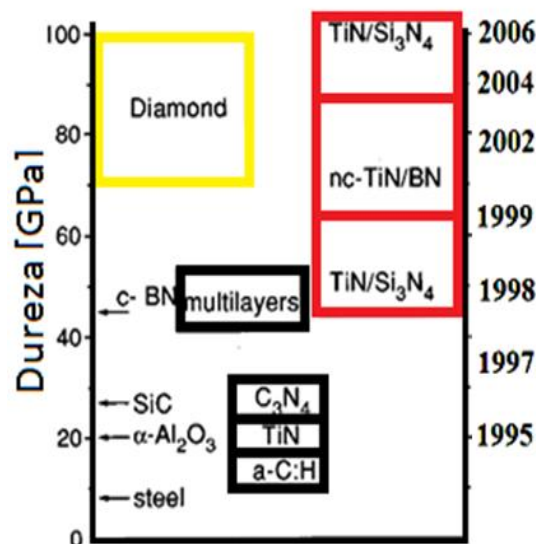


Figura 2.2. Dureza Vickers en GPa de algunos de los materiales utilizados como recubrimientos duros a través de los años [8].

2.2.1 Propiedades de los recubrimientos duros

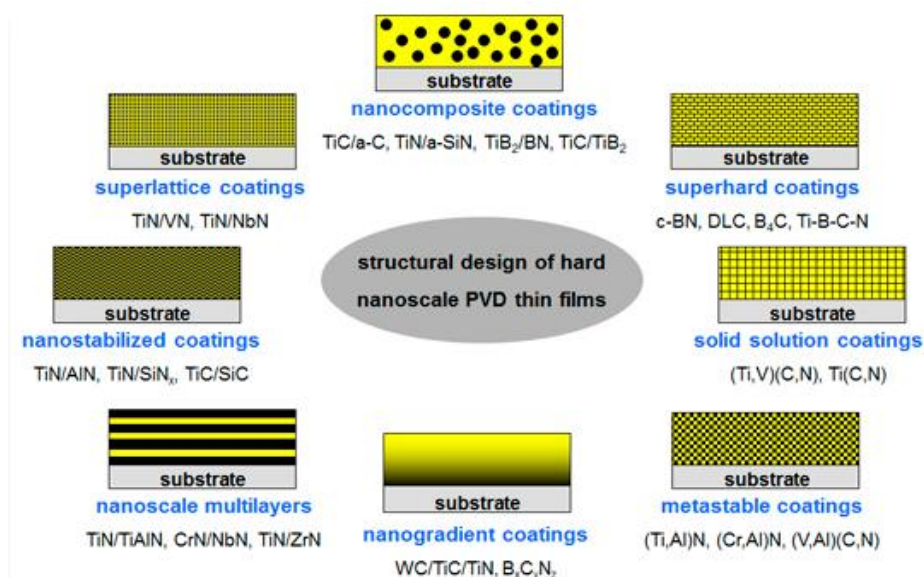
La deposición física en fase vapor (PVD) es un proceso de recubrimiento termo-físico en el que los materiales de revestimiento se vaporizan en una cámara de vacío que contiene gas reactivo y se depositan en la pieza a tratar [8]. El crecimiento de estas capas que recubren la superficie de la herramienta de trabajo han permitido una evolución para la industria en cuanto a competitividad, basada en aumentar la vida útil de las herramientas, modificando las propiedades superficiales de los materiales a través de la implementación de recubrimientos duros y superduros [9].

Los primeros recubrimientos sintéticos duros fueron los materiales binarios TiN y TiC. Pruebas de campo en piezas de diversos materiales recubiertas con estos compuestos, mostraron un incremento en tiempo de vida o en velocidad de trabajo, en relación a piezas no recubiertas. A partir de los recubrimientos duros “simples”, TiN y TiC, se han desarrollado varias estrategias para obtener recubrimientos con mejores propiedades y desde entonces han sido utilizados con éxito para la protección de materiales e incrementar la vida de herramientas industriales. Las propiedades deseadas en estos materiales son dureza, resistencia al desgaste y resistencia al ataque químico. En términos de su dureza, estos recubrimientos están divididos en dos grupos [6]: recubrimientos duros, con una dureza menor que 40 GPa, y recubrimientos superduros, con una dureza mayor que 40 GPa.

En la tabla 2.1 se muestran algunos de los principales recubrimientos utilizados a nivel industrial y algunas de sus propiedades específicas y en la figura 2.3 se muestran los tipos de recubrimientos duros que se pueden crear por PVD.

Tabla 2.1. Propiedades de algunos recubrimientos depositados por **PVD** [6, 7].

Nombre	Nitruro de Titanio	Carbonitruro de Titanio	Aluminio nitruro de titanio	Nitruro de cromo	Nalcro
Denominación	TiN	TiCN	AlTiN	CrN	AlCrN
Color	Amarillo	Gris Azulado	Violeta Gris	Gris	Negro
Dureza (HV)	2500	3400	3300	2400	3200
Coef. De Fricción	0,55	0,4	0,30 – 0,35	0,5	0,30 – 0,35
Espesor de Capa	2 – 6 Micras	1 – 4 Micras	3 – 6 Micras	3 – 6 Micras	2 - 6 Micras
T° de Oxidación	500 °C	400 °C	900 °C	800 °C	

**Figura 2.3.** Tipos de recubrimientos duros que se pueden obtener por PVD [8]

A continuación se muestran las propiedades y ventajas de los recubrimientos elaborados mediante el proceso *magnetron sputtering* [8].

- ▲ Gran dureza (2.000 – 4.500 HV).
- ▲ Resistencia al desgaste por abrasión y corrosión.
- ▲ Capacidad de deslizamiento debido a un coeficiente de fricción reducido.
- ▲ Excelente precisión dimensional de las capas (uniformidad).
- ▲ Estructura compacta.
- ▲ Conductividad eléctrica de las superficies.
- ▲ Posibilidad de revestimientos parciales.

- ▲ Reducción de los coeficientes de fricción.
- ▲ Deposición de capas muy puras.
- ▲ Resistencia de las capas al vacío (bajo nivel de desgasificado).
- ▲ Químicamente estables.
- ▲ Propiedades antiadhesivas de las superficies.
- ▲ Tecnología ecológica.

2.2.2 Aplicaciones industriales de los recubrimientos duros

Las piezas metálicas sometidas a fricción, como herramientas de corte, fresado, conformado, rodamientos o engranajes, entre otras, sufren continuos procesos de desgaste y corrosión que limitan su vida útil. El empleo de tratamientos para proteger las superficies expuestas a desgaste constituye una alternativa apropiada para mejorar el rendimiento y aumentar la duración de estas piezas. El empleo de recubrimientos consiste en depositar sobre la superficie a proteger una fina capa de material de elevada dureza y/o bajo coeficiente de fricción para aumentar la resistencia al desgaste de la pieza, al reducir el coeficiente de fricción, se reducen también las temperaturas de trabajo y con ello se limitan los procesos de oxidación y corrosión, especialmente en procesos de mecanizado a alta velocidad [5].

Los materiales comúnmente empleados son carburos y nitruros de metales de transición, como por ejemplo TiN, TiCN, CrN, ZrN, y entre sus las aplicaciones típicas se encuentran los tratamientos para superficies de cuchillas de corte y mecanizado (buriles), engranajes y rodamientos, matrices para conformado de chapa y moldes de inyección para plástico, también es posible la funcionalización superficial de prótesis de cadera y rodilla (aumento de la resistencia al desgaste), preparación de recubrimientos de baja fricción sobre superficies de discos duros magnéticos, con el fin de aumentar la densidad de almacenamiento de información, o recubrimientos como capas decorativas, anti reflectantes y de barrera térmica[5].

A continuación se describen las aplicaciones de los recubrimientos elaborados mediante procesamiento por plasma [10].

Recubrimientos protectores. [10].

- ▲ recubrimientos duros resistentes al desgaste (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, Al₂O₃) para herramientas de corte, engranajes, bujes, rodamientos y matrices).
- ▲ recubrimientos resistentes a la corrosión (TiN, BN, CrN, TiB₂) para protección de metales en contacto con diferentes agentes corrosivos: oxígeno a alta temperatura, medios salinos, metales fundidos y solventes orgánicos.
- ▲ recubrimientos de barrera térmica, para preservar las propiedades mecánicas de elementos que operan a alta temperatura, tales como los componentes de motores de propulsión de aviones civiles y militares.

- ▲ recubrimientos lubricantes sólidos de muy bajo coeficiente de fricción (TiN y MoS₂) para piezas en movimiento sujetas a condiciones extremas de temperatura o presión que no permiten el uso de lubricantes líquidos convencionales.

Recubrimientos ópticos. [10].

- ▲ recubrimientos antireflectantes o reflectantes para instrumentos ópticos, láseres, cámaras fotográficas, espejos para "luz fría" y reflectores de infrarrojo (MgF₂, Al, W y Cr).
- ▲ recubrimientos transparentes conductores de electricidad para desempañar parabrisas en automóviles y otros vehículos, recubrimientos antiestáticos, para electrodos de celdas solares, etc. (SnO₂ y In₂O₃).

Electrónica y Optoelectrónica. [10].

- ▲ fabricación de resistencias y capacitores de película delgada.
- ▲ formación de contactos eléctricos e interconexiones en circuitos integrados.
- ▲ memorias magnéticas y ópticas para almacenamiento de datos.

Medicina. [10].

- ▲ recubrimientos biocompatibles para implantes quirúrgicos en ortopedia y para cirugía reconstructiva.
- ▲ recubrimientos biocompatibles para uso odontológico.
- ▲ recubrimientos compatibles con fluido sanguíneo para uso cardiovascular.

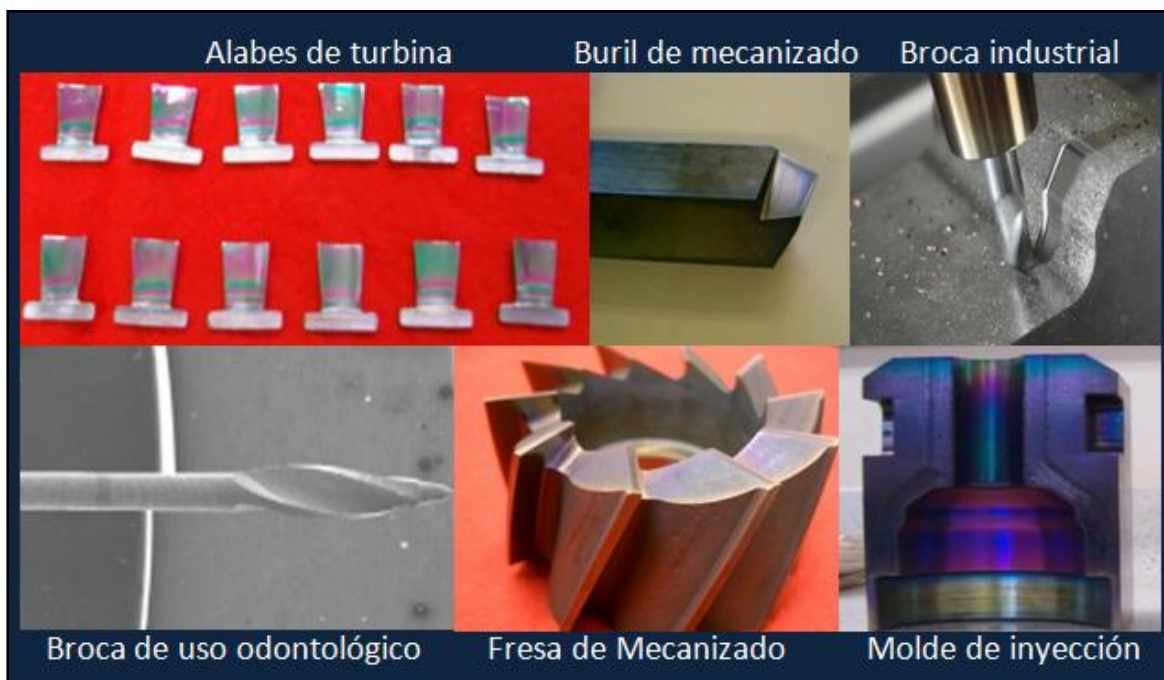


Figura 2.4. Ejemplos de aplicaciones industriales de los recubrimientos duros [10].

2.3 Proceso de deposición PVD

La deposición física reactiva en fase vapor PVD del término en inglés (*Physical Vapor Deposition*) de recubrimientos duros consiste en extraer de un blanco el material de aporte a partir del cual se quiere obtener el recubrimiento, para reaccionar con el gas reactivo y depositar el producto formado sobre un sustrato o superficie de la pieza a recubrir. Por esta técnica se han logrado capas muy duras y de espesores pequeños de compuestos de Nitruro de Titanio-Aluminio (TiAlN), Carburo de Molibdeno (MoC), etc. Las capas creadas mediante este proceso, en el intervalo de temperaturas entre 200 y 550 °C, además de conferir buenas propiedades tribológicas hace posible tener piezas totalmente terminadas sin necesidad de posteriores tratamientos térmicos. Pueden producirse recubrimiento de una o de varias capas, así como capas de varios elementos y sistemas de recubrimiento con buena adhesión [4].

Una variación de los métodos PVD es, en los últimos años, el depósito físico en fase gaseosa asistido por plasma (PAPVD) que ha empezado a ser un método típico para depositar recubrimientos tribológicos. Debido a que recientemente se han logrado entender bien los procesos PAPVD en un nivel fundamental, se han introducido las modificaciones necesarias para proveer beneficios como: buena adhesión, control de la estructura y depósito a bajas temperaturas [9].

Un mecanismo importante en la formación de los recubrimientos es el bombardeo iónico de las muestras durante la deposición. Este mecanismo involucra un proceso de transferencia de momento, en el cual los átomos bombardean desplazan otros átomos de la superficie y estos salen desprendidos (pulverización). Esto es importante por tres razones principales: primero que permite hacer limpieza de superficies indeseadas antes de depositar el recubrimiento, segundo permite la formación de una capa de adhesión ente el sustrato, y tercero el mecanismo de pulverización es responsable de la continua re-distribución de átomos durante el crecimiento de la película, lo cual permite efectos como una posible selección de la fase cristalina optima del material depositado y también una clasificación del recubrimiento superficial [9].

2.3.1 Pulverización catódica (*Sputtering*)

Cuando un ion impacta en la superficie de blanco, se establece una cadena de eventos de colisión con los átomos de la superficie y de los planos atómicos más cercanos a ella. Como producto de estas interacciones un átomo del material es expulsado de su superficie, y con una energía cinética suficiente para viajar dentro del plasma y llegar a la superficie de un sustrato. Pulverización catódica o sputtering es la expulsión de átomos de un material. El sputtering está relacionado con la transferencia de momento y energía a los átomos de la superficie del blanco de partículas energéticas que inciden a ella [9].

En este proceso el blanco es típicamente de forma circular (rectangular para aplicaciones industriales) y constituye el material de aporte a partir del cual se deposita una película sobre un sustrato. El blanco se pone en contacto eléctrico con el terminal negativo de una

fuelle d.c. o r.f. y es llamado como cátodo. La figura 2.5 muestra el esquema de un sistema de sputtering [9].

En esta figura 2.5 podemos observar de manera esquemática la configuración de un sistema de pulverización catódica, donde tenemos una cámara de vacío, con la respectiva distribución de los electrodos, donde el blanco se encuentra en la zona del cátodo conectado a un potencial negativo y el sustrato está en la zona del ánodo que se encuentra conecta a un potencial positivo. En estos procesos comúnmente se introduce un gas de alta pureza (normalmente Argón) el cual sirve como medio donde se inicia y se sostiene la descarga que genera la pulverización catódica; con una presión del gas en el rango de 0-100 mTorr y la aplicación de un voltaje alrededor de los KV. De esta manera se observa una descarga sostenida del plasma a través de la cual viajan las especies que se condensan y se depositan en el sustrato para de esta formar la película [9].

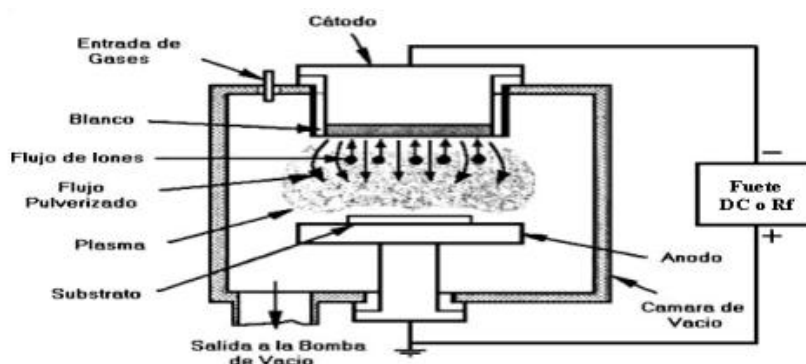


Figura 2.5. Diagrama del proceso de pulverización catódica [9].

2.3.2 r.f. *Sputtering*

r.f. *sputtering* es una técnica alternativa útil para depositar películas delgadas de materiales aislantes. Supongamos que se desea producir películas delgadas de SiO_2 , y se intenta usar un disco de cuarzo de 0.1 cm de espesor como blanco en un sistema de d.c. sputtering convencional. Para el cuarzo la resistividad es $\rho = 10^{16} \Omega/\text{cm}$. Por lo cual para obtener una densidad de corriente J de $1\text{mA}/\text{cm}^2$, se necesita aplicarle al cátodo un voltaje del orden de 10^{12}V valor inapropiado técnicamente. Esto indica por que el sputtering d.c. no logra el objetivo; el blanco con una resistividad que excede $\rho = 10^{16} \Omega/\text{cm}$ no puede ser erosionado con *sputtering* d.c. [9].

Ahora analicemos qué pasa cuando una señal AC se aplica a los electrodos con frecuencias por debajo de 50kHz. En este caso los iones son suficiente móviles para establecer una descarga completa en cada electrodo a cada medio ciclo. Las condiciones de corriente directa de *sputtering* prevalecen esencialmente en ambos electrodos, los cuales alternadamente se comportan como ánodo y cátodo [9].

En segundo lugar, los voltajes de r.f se pueden acoplar a través de alguna impedancia por lo que los electrodos no necesitan ser conductores. Esto hace posible erosionar cualquier material independiente de su resistividad. Típicamente el rango de frecuencias de r.f empleadas está entre 5 y 30 MHz. Sin embargo, la frecuencia de 13.56 MHz se ha reservado para procesamiento por plasma por la Comisión Federal de Comunicaciones [9].

El r.f *sputtering* esencialmente trabaja debido a que el blanco es polarizado a un potencial constante negativo. Una vez esto ocurre, este se comporta como un blanco d.c donde los iones positivos bombardean los átomos de la superficie que son eyectados para su posterior deposición. En la figura 2.6 se muestra esquemáticamente un sistema r.f *sputtering*, donde el blanco esta acoplado capacitivamente al generador r.f. [9].

2.3.3 *Sputtering* asistido por campo magnético

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Para aumentar el ritmo de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga. De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposición ya que aumenta sustancialmente la probabilidad de una colisión de electrones con átomos ionizados. El campo magnético esta creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo [12, 13].

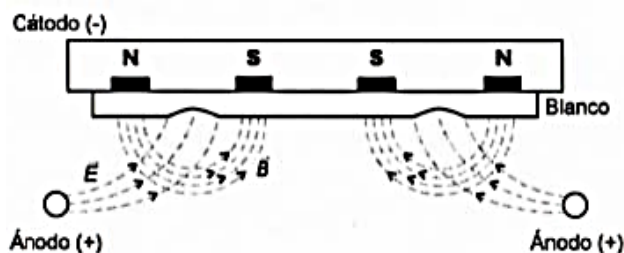


Figura 2.6. Esquema del funcionamiento del *sputtering* asistido por campo magnético [12].

El aumento de la eficiencia de ionización de un magnetrón es el resultado de un plasma denso en la región del campo magnético. Esto, a su vez, conduce a un mayor bombardeo de iones, dando mayores tasas de pulverización catódica y, por lo tanto, mayores velocidades de deposición en el sustrato. Además, el aumento de la eficiencia de ionización logrado en el modo de magnetrón permite la descarga que se mantiene a presiones de operación más bajas (típicamente, 10^{-3} mbar, en comparación con 10^{-2} mbar) y tensiones de funcionamiento más bajas (típicamente, -500V, en comparación con - 2 a -3 kV) que es posible en el modo de bombardeo iónico básica [12].



Figura 2.7. Zonas de desgaste del blanco en el *sputtering* asistido por campo magnético. [12].

Una desventaja del *sputtering* asistido por campo magnético es que la erosión del material no es uniforme y hay un gran desaprovechamiento del material. Esto es debido a que el *sputtering* es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo. El resultado visible es que el blanco se erosiona en forma de V. [13].

2.3.4 *Sputtering* reactivo y no reactivo

Se denomina *sputtering* no reactivo a aquel en el cual el gas de proceso no reacciona químicamente con el material de deposición. Habitualmente como gas inerte se utiliza el argón ya que consigue rendimientos altos y es una opción más económica que otros tipos de gases [13].

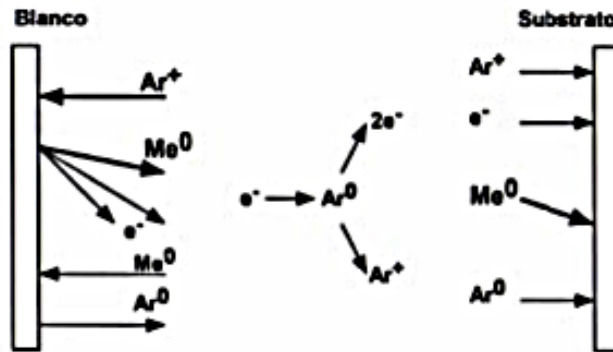


Figura 2.8. Esquema del funcionamiento del *Sputtering* reactivo [13].

Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo el *Sputtering* es de tipo reactivo. En este caso la presencia del gas ionizado provoca el enlace del material depositado sobre el sustrato obteniendo así la deposición de capas dieléctricas cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso. Además cuando la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el cátodo, modificando de esta forma las características de la descarga y de la deposición. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de

gas con concentraciones diferentes. Uno es un gas inerte (argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de *sputtering* [13].

La proporción del gas reactivo es un parámetro muy importante, no sólo para la estequiometría de la capa depositada y por la mayor o menor efectividad del proceso de *sputtering*, sino también porque la formación de compuesto sobre el cátodo da lugar a una disminución del ritmo de deposición y a la variación de otros parámetros del sistema como por ejemplo la variación del voltaje de descarga. Además las propiedades ópticas, eléctricas etc. del compuesto depositado sobre el sustrato pueden variar con este parámetro.

La formación de compuesto sobre el cátodo es una de las razones de la existencia de diferentes modos de deposición en el *sputtering* reactivo. La aparición de estos modos se comprende examinando los distintos procesos que ocurren en una deposición reactiva [13].

2.4 Carburos, Nitruros y Carbonitruros de Vanadio.

La deposición física en fase vapor o PVD por sus siglas en inglés, (*Physical Vapor Deposition*) es una tecnología avanzada y sofisticada para la aplicación de recubrimientos para un amplio rango de piezas, esta tecnología presenta mejoras relativas al medio ambiente y es respetuosa con el entorno, puesto que no genera residuos acuosos y hace un uso óptimo de los materiales. Es un proceso de recubrimiento termo-físico en el que los materiales de revestimiento se vaporizan en una cámara de vacío que contiene gas reactivo y se depositan en la pieza a tratar. El crecimiento de estas capas que recubren la superficie de la herramienta de trabajo han permitido una evolución para la industria en cuanto a competitividad, basada en aumentar la vida útil de las herramientas, modificando las propiedades superficiales de los materiales a través de la implementación de recubrimientos duros y superduros [9].

La aplicación de recubrimientos sobre un sustrato permite modificar, como en un material compuesto, con las propiedades de la capa y del material base. Generalmente las propiedades relacionadas con el desgaste se atribuyen al recubrimiento y las propiedades mecánicas las aporta el sustrato. Pero la obtención de propiedades combinadas como dureza, coeficiente de fricción y tenacidad son las bases de las investigaciones que se están llevando a cabo en los departamentos especializados en la ingeniería de superficies de los centros tecnológicos y universidades. A estas propiedades se suman, además, la necesidad de mejora de propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y resistencia a la corrosión. Las técnicas de recubrimiento se especializan, por tanto, cada vez más ampliando continuamente su número de aplicaciones [9].

En la literatura se encuentra muy poca información acerca de compuestos de Carbonitruro de Vanadio, es por eso que a continuación se realiza un escaneo de los Carbonitruros de los Metales de Transición y los recubrimientos más representativos donde se utiliza el Vanadio, como es el Carburo de Vanadio (VC) y Nitruro de Vanadio (VN) ya que el Carbonitruro de Vanadio (VCN) es un material ternario que se puede obtener en base

teórico-experimental a partir de la competencia de crecimiento entre un nitruro y un carburo.

2.4.1 Carbonitruros de metales de transición

Carburos de metales de transición y nitruros, en especial de titanio, han atraído mucha atención debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas y físicas tales como alta dureza, alto punto de fusión, y la resistencia al desgaste ya la corrosión [14, 15, 16]. Para aplicaciones tribológicas, las propiedades de interés son la dureza, resistencia al desgaste, de bajo coeficiente de fricción y la inercia química. Se ha demostrado que las películas de TiCN tienen una menor tasa de desgaste (3-4 veces) y menor coeficiente de fricción (5-7 veces) que las películas de TiN [17]. Mejores propiedades de desgaste de TiCN en comparación con TiN se atribuye a su mayor dureza y la presencia de carbono, que actúa como un lubricante, lo que resulta en reducción de la fricción y el desgaste [18, 19].

Recubrimiento de TiC puro sufre delaminación debido a la alta tensión de compresión interna, mientras que las películas de TiCN ofrecen una buena adherencia con el sustrato como la tensión interna en ellos es insignificante [18]. Carbonitruros de metales de transición pueden ser considerados como una aleación de carburo y nitruro. Por lo tanto, TiC_xN_{1-x} existe en un amplio intervalo de composición, donde "x" varía de 0 a 1 con una alta fracción de vacantes que se produzcan en los sitios de átomos no metálicos. Esta variación de la composición y la concentración de vacantes afectan a sus propiedades termodinámicas, mecánicas, eléctricos, magnéticos y superconductores [15, 20]

(C, N) se emplea a menudo en el cermet, donde se utiliza su gran dominio de la composición para favorecer una propiedad sobre otra, mediante la variación de la relación C / N [20, 21]. De hecho, por lo tanto de carbono puede mejorar la dureza y nitrógeno, la conductividad eléctrica del material.

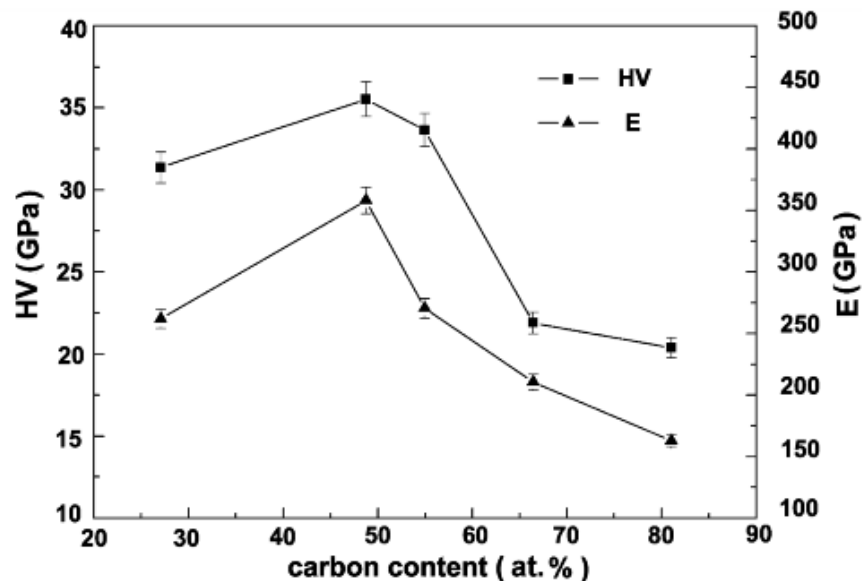
2.4.2 Compuestos basados en Carburos de Vanadio (VC)

Los nitruros y carburos de metales de transición de los grupos IV y V desempeñan un papel importante en la ingeniería de superficie, tienen puntos de fusión altos, buenas propiedades mecánicas, tales como dureza y excelente resistencia a los ataques químicos [22]. La aplicación exitosa de revestimiento de nitruro de titanio promovió fuertemente el desarrollo de la automatización de la producción en masa y la industria manufacturera. El desarrollo de estos nuevos materiales proporcionó una gama más amplia de selección para cumplir diversos requisitos de mecanizado. En comparación con los nitruros, los carburos tienen una dureza mayor [23].

En la tabla 2.2 se muestran 5 composiciones elaboradas para los recubrimientos de Carburo de Vanadio, en la figura 2.9 se muestra la variación de la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos en función del contenido de carbono, donde se observa un aumento de la dureza a medida que se incrementa el contenido de carbono llegando hasta un máximo cuando el contenido de carbono alcanza aproximadamente 50%, a partir de este porcentaje los valores de dureza y modulo elástico decrecen, esto se asocia a la aparición de carbono amorfo debido al incremento del contenido de carbono, lo cual, es verificado por EDX.

Tabla 2.2. Diferentes composiciones de los recubrimientos VC [23].

Elemento	1	2	3	4	5
C (%)	27,07	48,76	54,94	66,42	81,04
V (%)	72,93	51,24	45,06	33,58	18,96

**Figura 2.9.** Grafica de dureza y modulo elástico en función del Contenido de carbono para los recubrimientos de VC [23].

Estructura cristalográfica

La Figura 2.10 muestra los difractogramas para dos composiciones diferentes de películas delgadas de carburo de vanadio, $C/V = 1$ y $C/V = 2,5$ depositó a $20^\circ C$. Los (111) y (200) planos de VC con una estructura fcc-como se cruzan los sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos, respectivamente. En un trabajo previo [24] se observó que la relación de intensidad I_{111} / I_{200} disminuye con el aumento de la relación C/V en las películas. Por lo tanto, la mejora de la protección contra la corrosión de las películas de VC aquí puede ser también debido a la migración de carbono de tetraédrica a octaédrica sitios intersticiales a temperaturas más altas, lo que disminuye la disponibilidad del carbono más reactivo en posiciones intersticiales tetraédricos [22, 23].

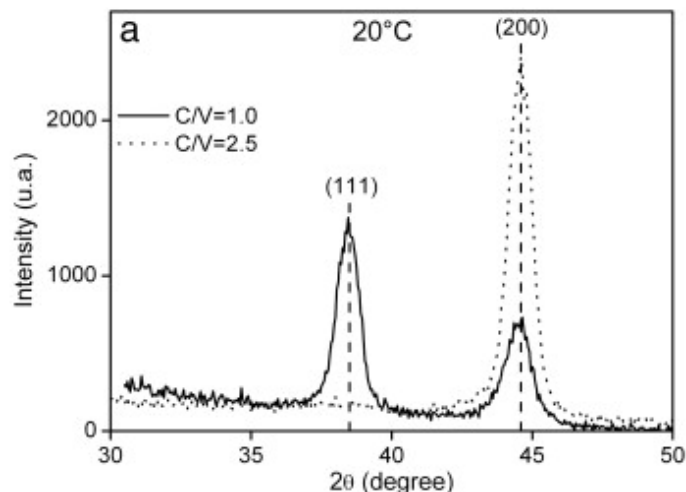


Figura 2.10. Difractograma de carburo de vanadio. [23].

2.4.3 Compuestos basados en Nitruros de Vanadio (VN)

Nitruros de metales de transición han recibido una mayor atención en los últimos años debido a que son sintetizados con una gran estabilidad haciendo que el proceso PVD sea muy eficaz por lo tanto sus propiedades mecánicas y tribológicas son excelentes ya que presentan una elevada dureza, bajo coeficiente de fricción, y buena resistencia a la corrosión [25, 26].

La influencia del voltaje de polarización *Bias* aplicado a los recubrimientos de VN depositados por pulverización catódica (magnetron sputtering) para la optimización de las propiedades mecánicas y electroquímicas se muestran a continuación [25].

Análisis estructural.

La figura 2.11 muestra los patrones de XRD de recubrimientos de V-N con un espesor de 375nm depositadas sobre silicio (100) a diferentes voltajes *Bias* (0V, -25V, -50, -100, -125V, -150V). El patrón de difracción indica que las películas tienen una estructura cubica ya que el pico (200) está presente. Los fuertes picos de la película V-N (100) y (200) corresponden a los planos de *Bragg* de la estructura FCC indicando el crecimiento de las películas a lo largo de estas orientaciones. A partir de los resultados de DRX, se ve que las películas V-N son materiales policristalinos pero con una pequeña textura en la dirección (2 0 0), ya que esta presenta la mayor intensidad. La presencia de los planos V-N (1 1 1) los cuales están asociados a un mecanismo de incorporación, donde los átomos de N se sitúan en las posiciones intersticiales, lo que resulta en una estructura FCC donde el V es ordenado y el N desordenado tipo NaCl, esto significa que la velocidad de flujo del gas N influye directamente en la estructura de las películas de V-N. [25]

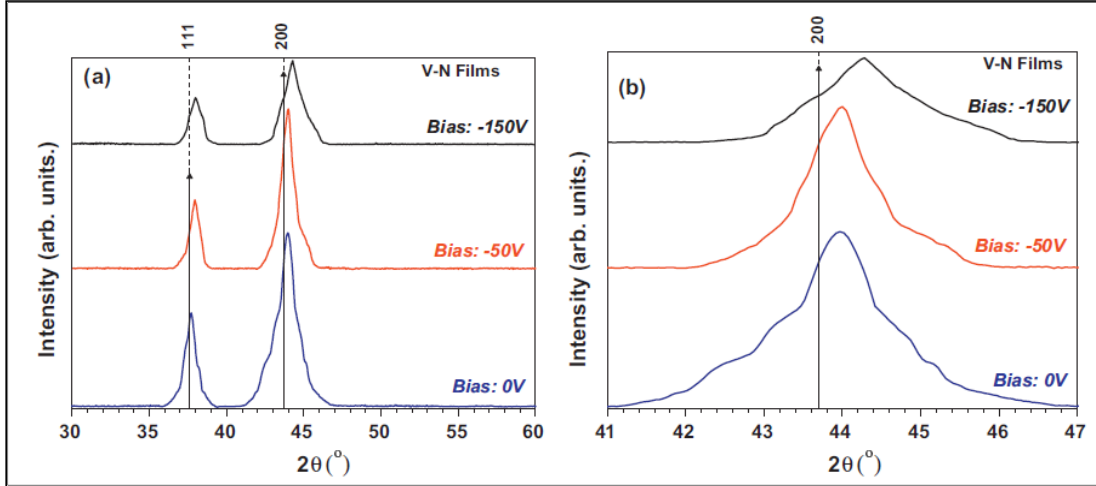


Figura 2.11. Patrones XRD de recubrimientos VN depositadas sobre sustratos de Si [30].

A partir de la ley de *Bragg* (Ecu. 1) se determinaron los parámetros de red correspondientes a la orientación (200):

$$n\lambda = 2 \sin \theta \left(\frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right) \quad (\text{Ecu. 2.1})$$

Donde n es un numero entero, λ es la longitud de onda de los rayos X (1,5406 Å) y $(h-k-l)$ es el vector de la red recíproca, θ es el ángulo entre el rayo incidente y los planos de dispersión. Los parámetros de red para las películas de V-N en la dirección (200) se muestran en la figura 2.12. También se puede observar que el parámetro de red disminuye como función de la aplicación del voltaje *Bias*. Por lo tanto cuando este voltaje se incrementa las películas de V-N sufren un esfuerzo de compresión debido al impacto de iones Ar^+ [25].

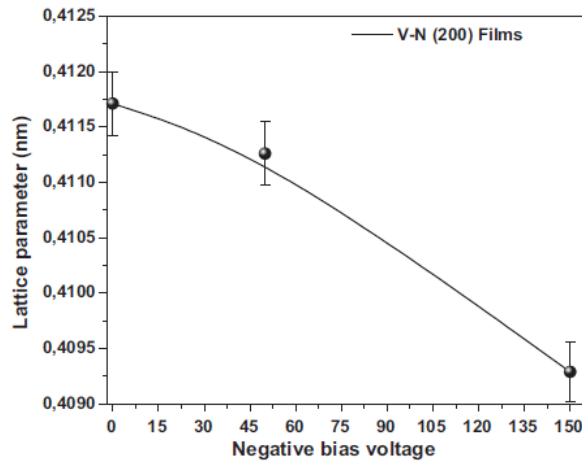


Figura 2.12. Variación del parámetro de red en función del voltaje *Bias* aplicado. [25].

Análisis Composicional.

Los resultados de la composición de las películas de V-N depositadas a diferentes voltajes *Bias* se muestran en la tabla 2.3. Estos resultados indican que no hay una variación relevante ya que el porcentaje de los átomos de V, O, y N se mantienen prácticamente constante para todos los voltajes *Bias* utilizados. Los altos contenidos de oxígeno en las películas puede ser atribuida a la oxidación de la carga de V o la interacción de las películas de V-N en el medio ambiente después del proceso de deposición [25].

Tabla 2.3. Porcentaje atómico de las películas de V-N [25].

Muestras de V-N	COMPOSICION (% at.)		
<i>BIAS</i> (V)	V	N	O
0	38.5	38.5	23
-25	40.6	35.4	24
-50	40.6	35.4	24
-100	41.7	36.4	21.9
-125	41.7	36.4	21.9
-150	41.7	36.4	21.9

Análisis de las propiedades mecánicas del VN

La dureza de las películas de V-N depende de manera muy significativa del voltaje *BIAS*. Cada punto de la figura 2.13 es el promedio de 25 mediciones. A partir de esta gráfica se puede deducir que las películas de V-N depositadas a un voltaje *Bias* de -150V presentan los mayores datos de dureza (20 GPa). El aumento de la dureza puede ser debido a la evolución de la estructura debido al bombardeo continuo de iones de Ar^+ que sirven para compactar las películas, esta densidad es generada por la alta energía aplicada en la superficie del material cuando el voltaje *Bias* es incrementado [25].

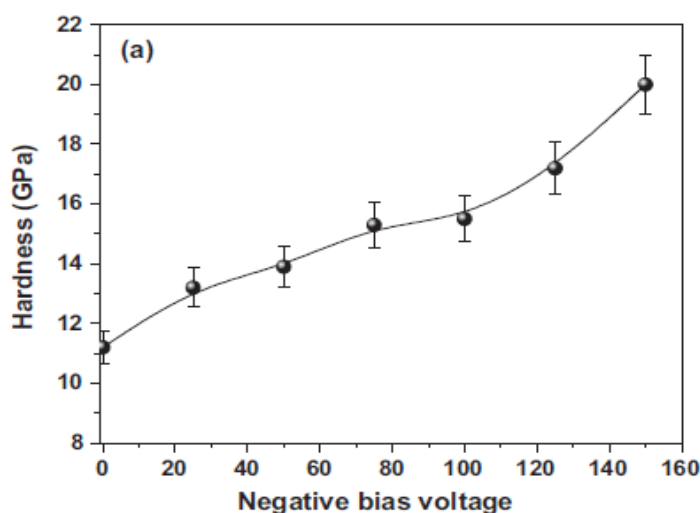


Figura 2.13. Variación de la dureza en función del voltaje *Bias* aplicado [25].

2.4.4 Trabajos De Investigación Realizados con Base el Sistema Carbonitruro de Vanadio (VCN)

Entre los recubrimientos que son fabricados mediante la técnica de PVD se encuentran los Carbonitruros, estos son atractivos para la industria gracias a que muestran propiedades mecánicas sobresalientes. Los recubrimientos de VCN entre otros, se caracterizan por poseer una amplia gama de composición, logrando si controlar propiedades como alta dureza, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, mediante las cuales se logra un mejoramiento de la vida útil del material a recubrir.

En los últimos años el interés científico en los compuestos de metales de transición, que se utilizan para protección y revestimientos funcionales, se extendió e incluía, además de Ti, otros elementos tales como Zr, V, y Hf como candidatos potenciales. Debido a sus prometedoras propiedades mecánicas y de resistencia a alta temperatura, los compuestos de V recibieron un aumento de la atención de los científicos.

En estudios previos se han obtenido películas de Carbonitruro de Vanadio (VCN), en la siguiente tabla se muestra la composición de las películas elaboradas [27].

Tabla 2.4. Resumen de la composición de las películas crecidas [27].

Película	% V	% C	%N
VN	53	-	47
VCN	47	17	36
VCN	39	29	32
VCN	35	37	28
VCN	34	41	25
VC	45	55	-

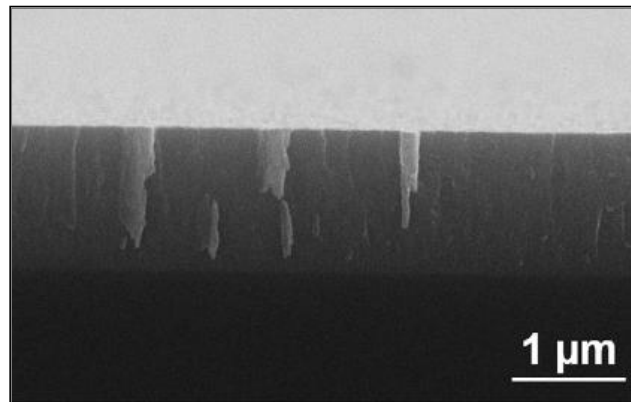


Figura 2.14. Microscopía SEM e la sección transversal de la película V₃₄C₄₁N₂₅ [27].

En la figura 2.14. Se muestra sección transversal de una película V₃₄C₄₁N₂₅ depositada en un Si (100), se observa una morfología densa y sin características distintivas, lo que es representativo para todas las muestras investigadas. En figura 2.15 se muestran los Patrones de difracción de rayos X para la serie de VC_{1-x}N_x. Se observan que las películas VN y VC son cristalinas, evidenciado por picos de difracción estrechos. Para todas las

composiciones $VC_{1-x}N_x$ se puede indicar la formación de una solución sólida VN cubica centrada en caras y fases VC, donde los átomos de N son sustituidos por el C.

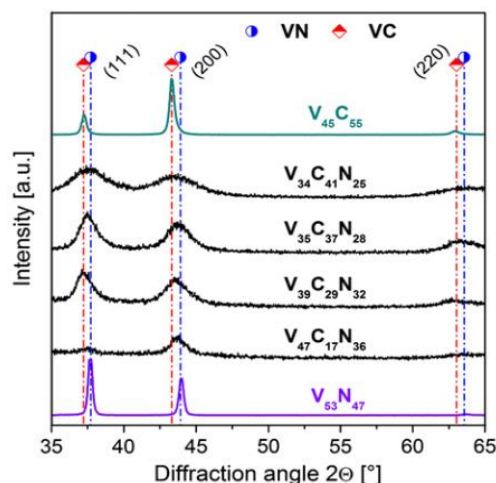


Figura 2.15. Patrones XRD de películas VCN crecidas sobre sustratos de Silicio. También se muestran las posiciones estándar de VN y VC. [27].

Una gran ventaja de los compuestos VCN, es la amplia gama de composición. En las siguientes gráficas se muestran valores de propiedades, como dureza y módulo de elasticidad del recubrimiento VCN variando la cantidad de carbono presente.

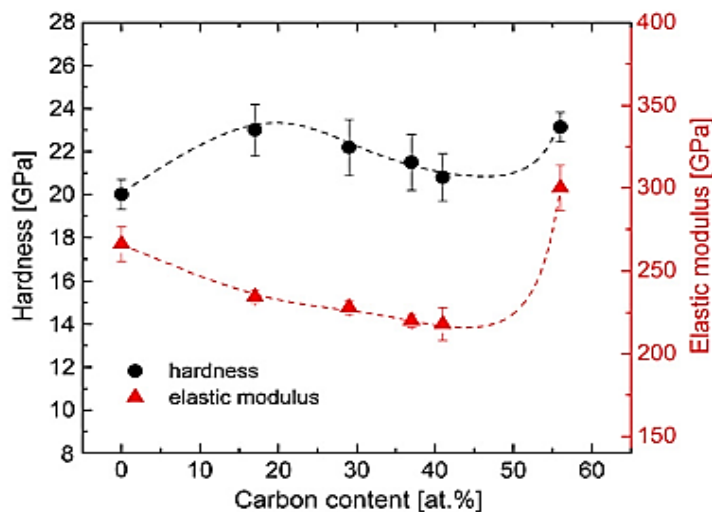


Figura 2.16. Dureza y módulo elástico de películas VCN depositados sobre sustratos de acero en función del contenido de carbono. [27].

Como se puede observar en la figura 2.16, la dureza y el Módulo de elasticidad de los compuestos VCN dependen en gran medida de estequiometría del recubrimiento, la cual se puede controlar mediante la variación de los procesos de deposición. Se atribuye el aumento de dureza a la naturaleza superior del enlace covalente de los carburos de metales

de transición, a mayor contenido de carbono mayor presencia de enlaces covalentes y mayor dureza. El módulo de elasticidad de estas películas disminuye continuamente con contenido de carbono en aumento esto puede deberse a la presencia de una fase amorfa de carbono, que se presenta con mayores contenidos del mismo [27].

Las propiedades tribológicas son de gran importancia para entender el comportamiento de la superficie del recubrimiento, y así poder predecir su comportamiento en diferentes ambientes. En la figura 2.17. Se ilustra el coeficiente de fricción y el coeficiente de desgaste de películas VCN y diferentes ambientes y como función del contenido de carbono. Se observa que con el contenido de carbono en aumento, el coeficiente de fricción disminuye hasta el valor más bajo de aproximadamente 0.22. Los coeficientes de desgaste en relación al ambiente siguen la tendencia general del coeficiente de fricción, sin embargo el coeficiente de fricción más bajo se obtiene para las películas con bajo contenido en carbono. Como a mayores contenidos de carbono hay mayor presencia de fase de carbono amorfo, y a mayor contenido de este se promueve la reducción de la fricción, pero el desgaste aumenta [27].

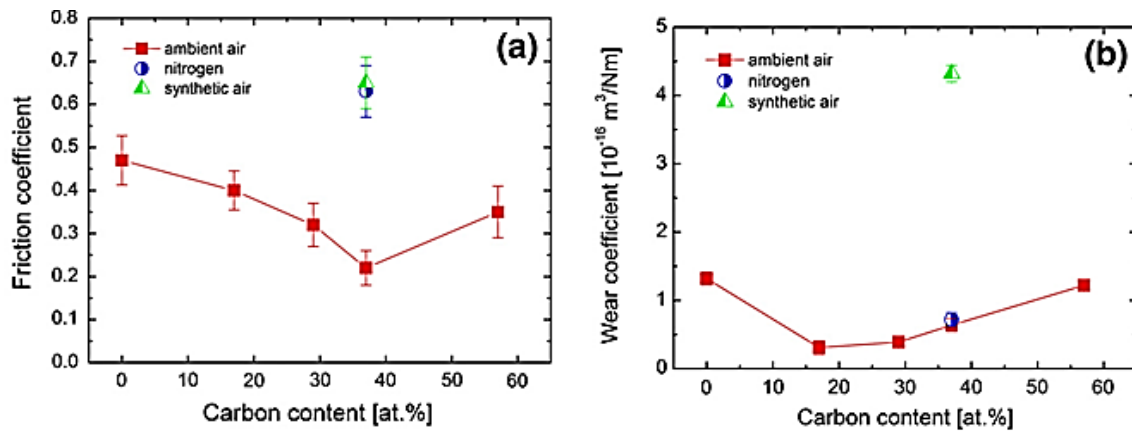


Figura 2.17. (a) Coeficiente de fricción y (b) Coeficientes de desgaste de películas VCN depositados sobre sustratos de acero como una función del contenido de carbono. Los datos han sido obtenidos por deslizamiento en seco, Pin on disk, pruebas contra bolas de alúmina a temperatura ambiente en el aire ambiente, nitrógeno y aire sintético [27].

REFERENCIAS

- [1] P. Prieto. Creación de un centro de excelencia en nuevos materiales – CENM pp 10-15. (2004)
- [2] E. Grigore, C. Ruset, C. Luculescu. “The structure and properties of VN-VCN-VC coatings deposited by a high energy ion assisted magnetron sputtering method”. Surface and Coatings Technology. **Vol.** 205 pp 29- 32 (2011).
- [3] E. Grigore, C. Ruset, M. Balaceanu, A. Vladescu. “Synthesis and characterization of the vanadium nitride and carbonitride coatings deposited by combined magnetron sputtering and ion implantation (CMSII)”. Proceedings of the 7th International Conference the Coatings in Manufacturing Engineering. pp. 427- 432. (2008).
- [4] Gerardo Cabrera Papamija y Felipe Alberto Torres Rojas, Trabajo de Grado “Multicapas Nanoestructuradas de [CrN/AlN]_n Obtenidas Mediante la Técnica PVD Magnetron Sputtering Reactivo para Posible Aplicación en la Industria del Plástico”. Universidad del Valle. (2009).
- [5] Álvaro Rico. “Seminarios de Fronteras de la Ciencia de Materiales, recubrimientos cerámicos nanoestructurados: comportamiento frente al desgaste y a la oxidación” (2008).
- [6] Dr. Ramón Torrecillas San Millá. “Materiales cerámicos nanoestructurados para aplicaciones estructurales”. Centro de Investigación de Nanomateriales y Nanotecnología de Asturias. (2008).
- [7] F.J. Espinoza, J. González. “Nuevos materiales superduros” Avances y perspectivas **Vol.** 21 pp 347 – 354 (2002).
- [8] Veprek, Stan . “The Search for nover, superhard materials”. American Vacuum Society. pp 2401-2420 (1999).
- [9] J. Caicedo. Trabajo de Grado “producción y caracterización de superredes de nitruro de Titanio nitruro de zirconio como recubrimientos duros sobre acero para sustitución de un producto importado en el corte de papel”. Universidad del Valle. (2006)
- [10] Adolfo Rodrigo “Procesamiento de Materiales por Plasma” Revista Argentina Nuclear, No. 57. 31-42 (1996).
- [11] M. A. Gómez Botero “Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros”. Memoria para Optar por el Título de Doctorado, Universidad de Barcelona, Departamento de Física Aplicada y Óptica, (2005).
- [12] B.L. Oksengendler, F.G. Djurabekova, S.E. Maksimov, N.Yu. Turaev, N.N. Turaeva “Mechanisms of sputtering of nanoparticles embedded into solid matrix by energetic ion bombardment” Vacuum **Vol** 105, pp 70–73. (2014)
- [13] M Sánchez Barricarte “Deposición de Capas Constituyentes de Estructuras Multicapa con Funciones Controlables Eléctricamente” Universidad de Zaragoza Departamento de Física Aplicada, (2005-2006).
- [14] L.E. Toth “Transition Metal Carbides and Nitrides” Academic Press, New York (1971).
- [15] J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell “A review of the present state of the art in hard coatings grown from the vapor”, Journal Vacuum. Science. Technology A. **Vol.** 4 pp 2259–2279 (1986),

- [16] H. Holleck “Material selection for hard coatings” Journal Vacuum. Science. Technology A. **Vol.** 4, pp. 2661–2669 (1986)
- [17] E. Vancoille, J.P. Celis, J.R. Roos “Tribological and structural characterization of a physical vapour deposited TiC/Ti(C,N)/TiN multilayer” Tribol. Int., **Vol.** 26, pp 115–119 (1993).
- [18] O. Knotek, F. Löffler, G. Kramer “Arc deposition of Ti–C and Ti–C–N using acetylene as a reactive gas” Vacuum, **Vol.** 43, pp. 645–648 (1992).
- [19] Yeong Yan Guu, Jen Fin Lin, Chi-Fong Ai “The tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings” Thin Solid Films, **Vol** 302, pp 193–200 (1997).
- [20] J.E. Sundgren Structure and properties of TiN coatings Thin Solid Films, **Vol** 128, pp 21–44 (1985).
- [21] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, G. Groboth “Propiedades de estado sólido de grupo carbonitruros IVb” J. aleaciones. Comp, **Vol** 217, pp 137-147 (1995).
- [22] Ferro D, J.V. Rau, A. Generosi, V. Rossi Albertini, A. Latini, S.M. Barinov. “Electron beam deposited VC and NbC thin films on titanium: hardness and energy-dispersive x-ray diffraction study”. Surface and Coatings Technology. **Vol.** 202, pp 2162–2168 (2008).
- [23] Wu X, Xiaoyan Wu, Guangze Li, Yanghui Chen, Geyang Li. “Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering”. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials **Vol.** 27, pp. 611–614 (2009).
- [24] J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, W. Aperador, G. Zambrano, M.E. Gómez, J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto. “Effect of applied bias voltage on corrosion-resistance for $Ti_{1-x}Nb_xC_{1-y}N_y$ coatings” applied Surface science, **Vol.** 256, pp. 2876–2883 (2011).
- [25] J.C. Caicedo, G. Zambrano, W. Aperador, L. Escobar-Alarcon, E. Camps “Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin Films” Applied Surface Science **Vol.** 258, pp. 312– 320. (2011)
- [26] E. Portolan, C.L.G. Amorim, G.V. Soares, C. Aguzzoli, C.A. Perottoni, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa Thin Solid Films, **Vol.** 517, pp. (2009),
- [27] C. Mitterer, N. Fateh, F. Munnik. “Microstructure–property relations of reactively magnetron sputtered VC_xN_y films”. Surface and Coatings Technology **Vol.** 205 pp. 3805–3809 (2011).

CAPITULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los detalles experimentales utilizados para la preparación, deposición y caracterización de los recubrimientos VCN depositados a diferentes voltajes *Bias* por medio de una técnica de *sputtering*, denominada r.f. magnetrón *sputtering* reactivo (PVD), los parámetros experimentales para esta técnica se tratarán con detalle más adelante. Inicialmente se tratará lo referente a la preparación de los sustratos de acero (AISI 8620) y Silicio (100). Para la caracterización de nuestros recubrimientos se emplearon diversas técnicas como Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia de Fuerza atómica (AFM), nanoindentación, pin-on-disk, rayado (*scratch test*), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización Tafel.

3.2 Preparación de los sustratos

El material empleado como sustrato fue una barra de acero AISI 8620, De la cual se obtuvieron discos de 6 mm de espesor mediante mecanizado de alta precisión, como se muestra en la figura 3.1, estos posteriormente fueron preparados superficialmente mediante desgaste con papel abrasivo 80, 100, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 1500, y por último en paños con alúmina de 1 y 0.3 micras.

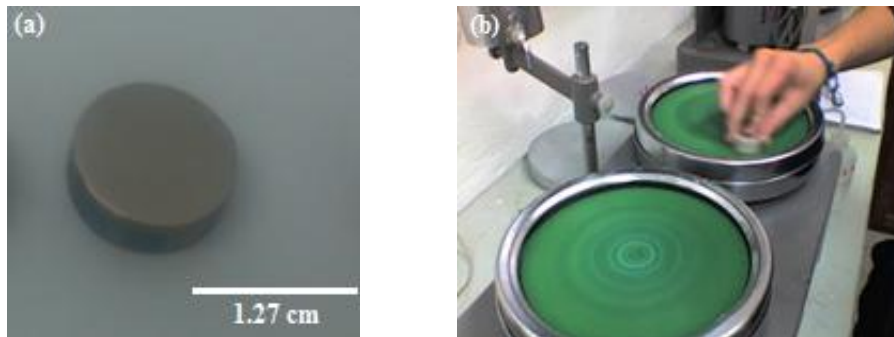


Figura 3.1. Preparación de los sustratos: (a) Imagen de los sustratos, (b) Pulidoras convencionales de paño con polvo de alúmina.

3.3 Preparación y deposición de los recubrimientos

La deposición de los recubrimientos de VCN sobre los sustratos de acero y silicio se llevó a cabo en el Centro de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria del Servicio Nacional de Aprendizaje *CDT ASTIN SENA* el cual cuenta dentro sus instalaciones con el laboratorio del grupo de investigación en desarrollo de materiales y productos GIDEMP-ASTIN equipado con una planta semi-industrial de deposición de recubrimientos duros mostrado en la figura 3.2. Los parámetros de deposición se detallan en la Tabla 3.1. El sistema consta de cuatro cañones tipo magnetrón *sputtering* de cuatro pulgadas de diámetro; tres fuentes de radio frecuencia (13.56 MHz), sistema de bombeo turbomolecular, medidores de alta y baja presión, controladores de presión; sistema de calentamiento por radiación desde temperatura ambiente hasta 400°C, fluxómetros digitales para cuatro gases, porta-sustrato con pasa-muro y eje para girar los sustratos, asistido por un motor de 21 rpm para crear capas de espesor homogéneo y Obtener in-situ capas de diferentes materiales.

Previo a la deposición los sustratos de acero y silicio estos fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de etanol y acetona durante 15 minutos, para cada ciclo, luego fueron introducidos a la cámara de deposición, y esta, se llevó a vacío por medio de la bomba turbomolecular a una presión base de $2,3 \times 10^{-5}$ mTor mcon el objetivo de reducir los efectos del aire residual. Al interior de la cámara, los sustratos fueron sometidos durante 15 minutos a un voltaje *Bias* de -400 V (r.f.) con una potencia de 60 W (r.f) en el plasma de argón (Ar) para remover cualquier capa de óxido (*plasma cleaning*). Sobre los sustratos de acero se deposito una capa semilla de VN con el fin de incrementar la adherencia entre los recubrimientos y el sustrato, esto se llevo a cabo bajo deposición continua para el V una potencia r.f. de 350 W, a una atmosfera de argón y N2 con relación: 92.5% Ar / 7.5% N2 lo cual corresponde en sccm de Ar: 50 y N2: 4.0



Figura 3.2. Equipo de deposición por PVD ubicado en el CDT ASTIN SENA.

Tabla 3.1. Parámetros de deposición empleados para los recubrimientos VCN.

Recubrimiento de Carbonitruro de Vanadio (VCN)		
Blancos	V(99.99%)	C (99.99%)
Potencia aplicada (W)	450	400
Densidad de potencia (W/cm ²)	5,73	5.09
Relación N ₂ /Ar (%)	7.5% N ₂ / 92.5% Ar	
Flujo N ₂ (sccm)	4.0	
Presión de trabajo (mbar)	2.0 x 10 ⁻²	
Distancia Blanco-Substrato (cm)	7	
Temperatura (°C)	300	
Voltaje de polarización (V. BIAS)	0, -40, -70, -100	
Método de deposición	r.f. Reactivo	
Substratos	Si (100)	
	Acero AISI 8620	

3.4 Caracterización Microestructural

3.4.1 Difracción de rayos X - (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda con magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos. Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva [1, 2].

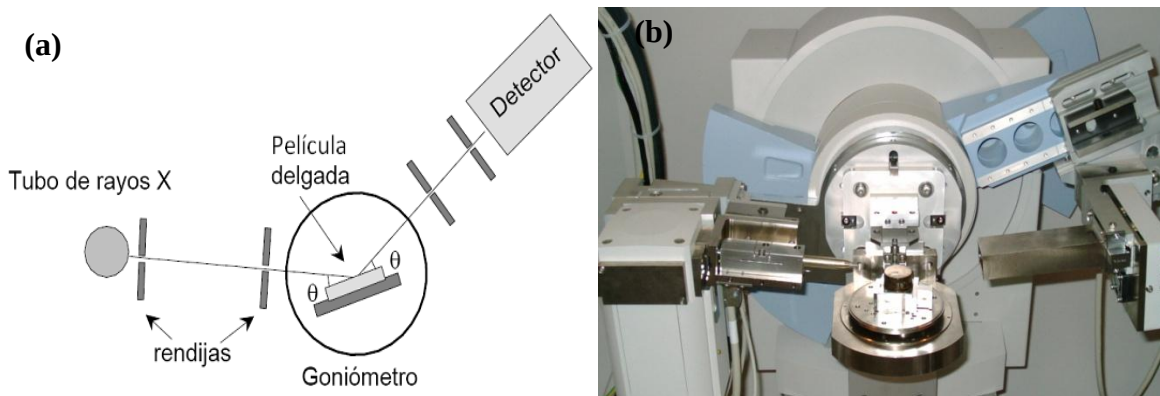


Figura 3.3. Equipo de caracterización DRX: (a) Esquema general de un difractómetro de rayos-X en configuración *Bragg-Brentano*, (b) Fotografía de un difractómetro convencional de rayos-X [2]

Los fenómenos de difracción se producen cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la figura 4, y son difractados en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector (ubicado en el difractómetro) si ambas llegan (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La figura 3.4 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima [3]. En dicha figura se observa que la diferencia del recorrido de las dos ondas, esta dada por la relación: $2d_{(hkl)}\sin\theta$, donde $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de *Miller* $_{(hkl)}$. Así si tiene:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Ec. 3.1})$$

A la ecuación Ec. 3.1 se le llama ecuación de *Bragg* y representa la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada. Si esta condición se cumple n veces, se representa como intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo θ . La representación graficas de n veces que se cumple la condición de *Bragg* se la denomina diagrama de difracción o difractograma [3].

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, si decíamos que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas [3].

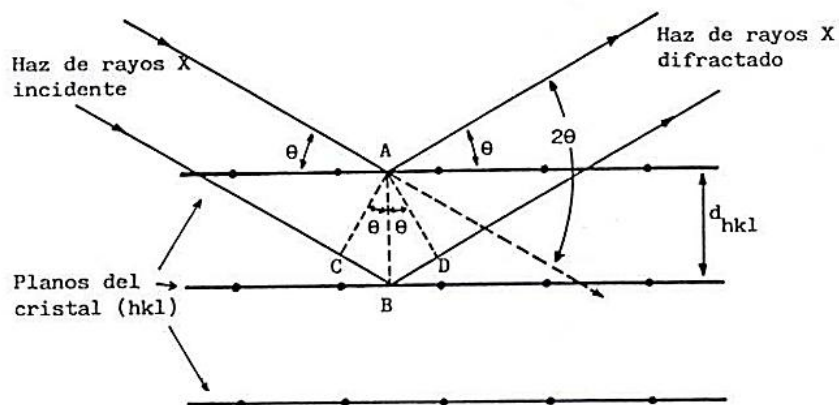


Figura 3.4. Representación gráfica de la ley de *Bragg* [3].

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal [3].

El equipo utilizado en el análisis de muestras en este trabajo es un difractómetro *Philips MRD*, con una configuración *Bragg-Brentano* ($\theta/2\theta$) en el modo de haz rasante, radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 50 mA. El difractómetro posee un monocromador secundario para eliminar la radiación $\text{K}\beta$ y la de fluorescencia de fondo, a temperatura ambiente.

3.4.2 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X – (XPS)

El fundamento de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) reside en la interpretación cuántica del efecto fotoeléctrico realiza por Einstein en 1905. Esta interpretación asume que la energía de los electrones emitidos es un proceso de fotoemisión puede calcularse mediante la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de ligadura del electro en los átomos de la muestra [4]. XPS es una de las técnicas de caracterización de superficie más poderosas que existen. Lo anterior es debido a su capacidad de proporcionar información cualitativa y/o cuantitativa de los estados de oxidación de las capas más externas de un sólido, permitiendo así que esta pueda ser aplicada entre otras cosas a [5]:

- ▲ Caracterización de películas delgadas (semiconductores, óptica, catálisis, metalurgia).
- ▲ Identificación de contaminantes en superficies delgadas.
- ▲ Estudios de corrosión en metales.
- ▲ Biocompatibilidad.
- ▲ Problemas de adhesión y/o recubrimiento
- ▲ Estudio de procesos mineralógicos y geoquímicos

En un experimento de XPS, la superficie a ser analizada se pone primero en un ambiente de ultra alto vacío ($>10^9$ torr) y luego se irradia con un haz de rayos X de aproximadamente 1 keV de energía, causando con ello la fotoemisión de electrones pertenecientes a los niveles profundos (principalmente) y a los niveles de valencia de los átomos de la superficie. Los niveles profundos se definen como las capas cuánticas internas que no participan en el enlace químico, mientras que, los niveles de valencia están constituidos por los electrones que participan en el enlace químico del átomo [4, 5, 6].

El estudio XPS se llevó a cabo usando un espectrómetro fotoelectronico de rayos X (XPS) Sage HR 100, ubicado en el Centro Cooperativo de Investigación en Biomateriales CIC biomaGUNE de España. El espectrómetro consta de una fuente de rayos X monocromático (línea de aluminio Ka de 1486,6 eV de energía y una potencia aplicada de 300 W y calibrado usando la línea 3d5 / 2 de Ag con un ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de 1,1 eV.)

La resolución seleccionada para los espectros fue 30 eV de Energía y 0,5 eV para los espectros general generales y 10 eV de Energía y 0,15 eV para los espectros de alta resolución. Todas las mediciones se realizaron en una cámara de ultra alto vacío (UHV) a una presión alrededor de 5×10^{-8} mbar. Las muestras se limpiaron inicialmente durante 5 minutos con un haz de iones Ar + con la energía de 3 keV. Los espectros de altas resolución para el C1s, N1s y V2p fueron analizados con el *software* CasaXPS V2.3.15 usando funciones de Gauss lorentzianos.

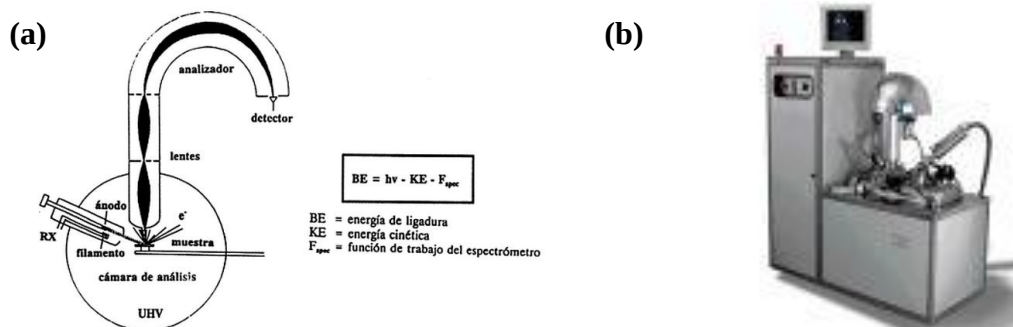


Figura 3.5. Equipo de caracterización por XPS: (a) Representación esquemática de un equipo de XPS. (b) Equipo convencional de XPS [6]

3.4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – (FTIR)

La Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR, de sus siglas en inglés *Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy*, está basada en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética en el rango infrarrojo (IR) con la materia. El rango de energía de esta radiación interactúa con los modos normales vibracionales de la red. En esta técnica se hace incidir sobre el material radiación infrarroja de diferentes frecuencias, la cual es absorbida, si coincide con alguna frecuencia normal de vibración de la red cristalina. Las frecuencias normales de vibración son características de los diversos enlaces existentes en el material, con lo que se puede llevar a cabo un análisis cualitativo acerca del grupo de átomos existentes [7].

La Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR (*Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy*) se realizó con el equipo Shimadzu 8000 el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst de la Universidad del valle. Este ensayo se realizó con el objetivo de encontrar los modos activos de vibración en el infrarrojo correspondientes a los enlaces del recubrimiento VCN en modo transmitancia depositados sobre silicio (100). El silicio es un

material que es transparente al infra-rojo lo cual nos permite una mayor facilidad a la hora de interpretar los resultados obtenidos.



Figura 3.6. Equipo convencional de FTIR.

3.4.4 Microscopia electrónica de barrido - (SEM) y Espectroscopia de energía dispersa de rayos X - (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) de la universidad del valle es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas.

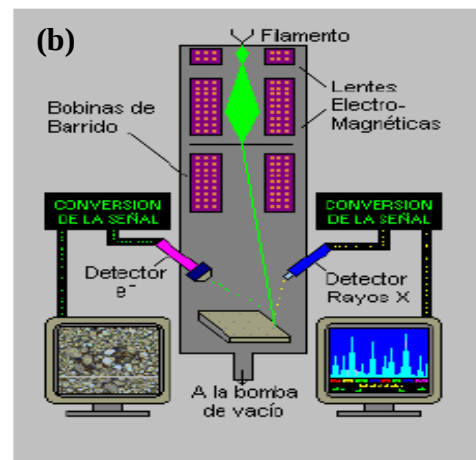
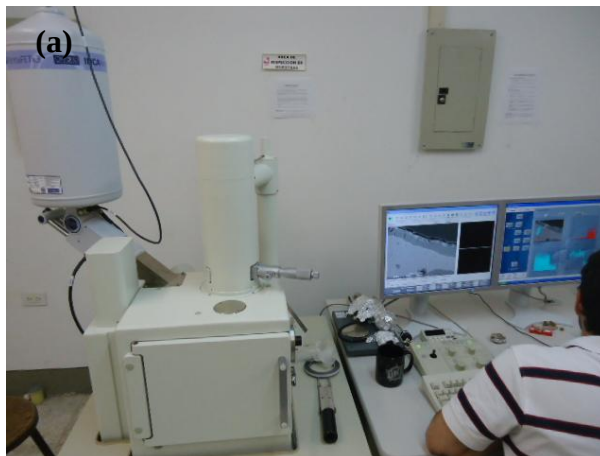


Figura 3.7. Equipo de microscopia electrónica de barrido: (a). Microscopio electrónico convencional, (b) Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico.

Su funcionamiento consiste en un sistema de barrido que hace recorrer un haz de electrones focalizado por la superficie de la muestra, el bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales (ver figura 3.8) que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra, donde la señal de electrones secundarios proporciona la morfología superficial de la muestra y la señal de retrodispersados un imagen cualitativa de las zonas con distinto numero atómico medio e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra [8]

El analizador EDX o EDS es un instrumento desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido, identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos presentes en la muestra mostrando graficas e imágenes relacionadas con esa distribución. El analizador EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de todo tipo de material biológico o inerte [9]

El detector de rayos X de dispersión de energías recoge un único espectro emitido por todos los elementos de la muestra a la vez; pero genera un impulso eléctrico para cada fotón de rayos X incidente, cuya altura es equivalente a la energía del fotón, cada impulso eléctrico generado es separado y almacenado de acuerdo a su valor mediante un analizador multicanal de alturas de impulsos de esta forma se realizan análisis cualitativos de los constituyentes mayoritarios de las áreas de interés. En muestras pulidas es posible hacer análisis cuantitativos, comparando la intensidad de los rayos X obtenida con la intensidad producida por una muestra patrón de composición conocida y este análisis tiene una precisión de $\pm 2\%$, con límites de detección de 100 ppm aproximadamente en análisis rutinarios [9].

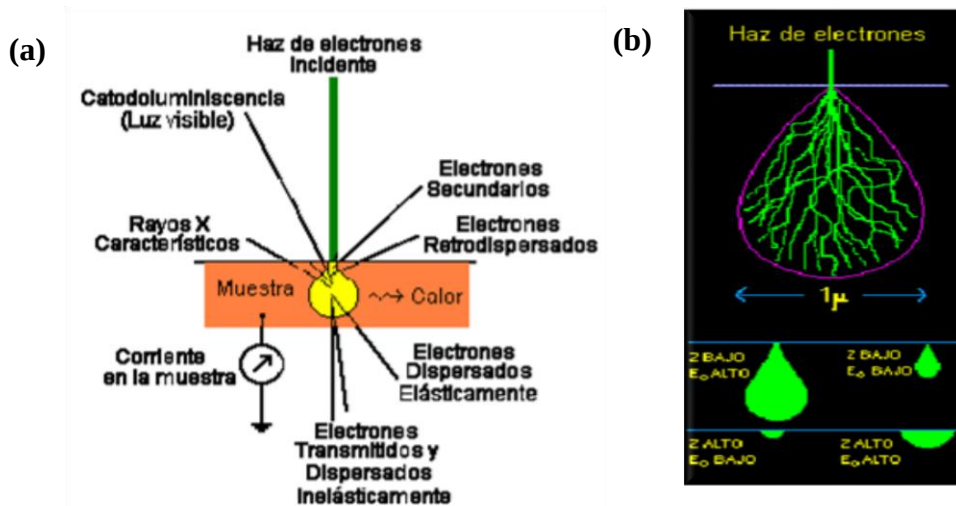


Figura 3.8. Microscopía electrónica de barrido: (a) Señales emitidas por la interacción de electrones con la materia, (b) Profundidad de penetración del haz de electrones según el número atómico del material [9].

3.5 Caracterización morfológica, mecánica y tribológica

3.5.1 Microscopía de fuerza atómica – (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies

con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas [10]. El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un *cantilever*. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del *cantilever*, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del *cantilever* es la fuerza de *Van der Waals* [11,13].

El equipo utilizado para estas medidas es un AFM MFP-3D® de la firma *Asylum Research*. Este sistema posee un sistema para realizar nanoindentación. Se encuentra en el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle. Para el análisis estadístico se utilizó el software (SPIP®). El área analizada se tomó siempre de 5x5 μm , en modo no-contacto.

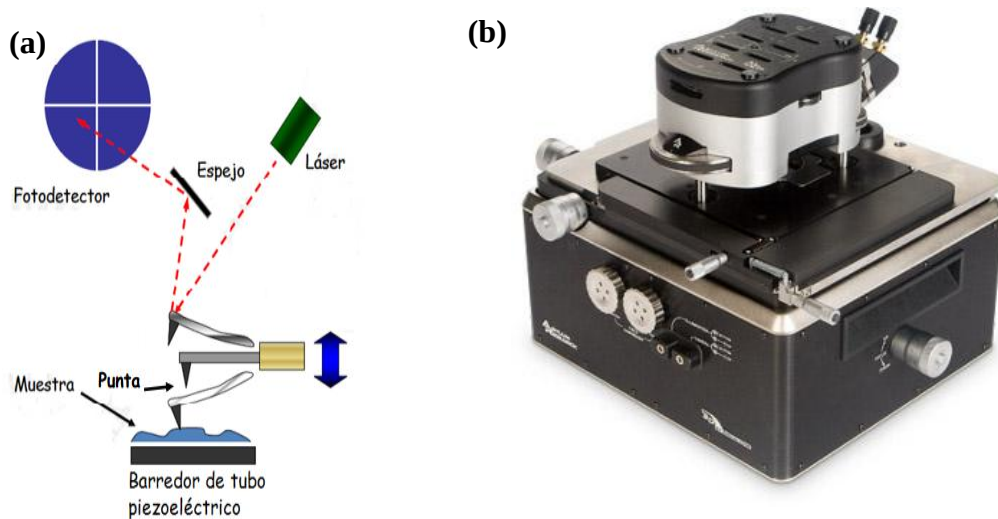


Figura 3.9. Equipo de microscopia de fuerza atómica: (a). Esquema general de funcionamiento, (b) Microscopio de fuerza atómica convencional. [11].

3.5.2 Nanoindentación

La Nanoindentación es comúnmente utilizada para determinar las propiedades de dureza (H) y módulo de elasticidad (E) de los materiales. Esta técnica es similar a las pruebas de dureza convencionales, pero se lleva a cabo en una escala mucho más pequeña con un equipo especial. La fuerza requerida para presionar un penetrador de diamante afilado en el material probado, se registra como una función de la profundidad de penetración.

La medición de durezas de películas delgadas con espesores del orden de nanómetros representa un enorme problema, pues según *Bückle*, la penetración máxima permisible del indentador en el recubrimiento debe ser de 1/10 de su espesor, para no involucrar la dureza del sustrato en la medición [15].

Tanto el módulo de elasticidad y la dureza se pueden extraer directamente a partir de la curva de nanoindentación. La cual se obtiene aplicando una carga constante y creciente, hasta un valor máximo determinado, se sostiene y luego se libera la carga aproximadamente a la misma velocidad de aplicación de la carga. La figura 3.10 es una curva típica de carga-descarga en función del desplazamiento. [14]

El módulo de elasticidad se determina con base en el conocimiento de la función de forma de la punta, A y la curva de carga-desplazamiento (carga P y el desplazamiento h) [14]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{dP}{dh} * \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Aquí, dp/dh se da por la parte de descarga de la curva (Figura 3.10), y E_r es el módulo reducido de la muestra y el material del indentador:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde ν_1 y ν_2 , E_1 y E_2 son relaciones de *Poisson* y módulo de elasticidad de la película y el material penetrador, respectivamente. La dureza se define como la relación de carga de indentación y el área de contacto proyectada:

$$H = \frac{P_{max}}{A_{projected}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

El ensayo se llevó a cabo bajo a norma ASTM Standard C1624 (05). El equipo donde se realizaron las pruebas de nanoindentacion fue el *Ubi1-Hysitron*, con una punta de diamante tipo *Berkovich*, el cual se encuentra en *CINVESTAV* México. La carga máxima aplicada para todas las muestras fue de 8 mN.

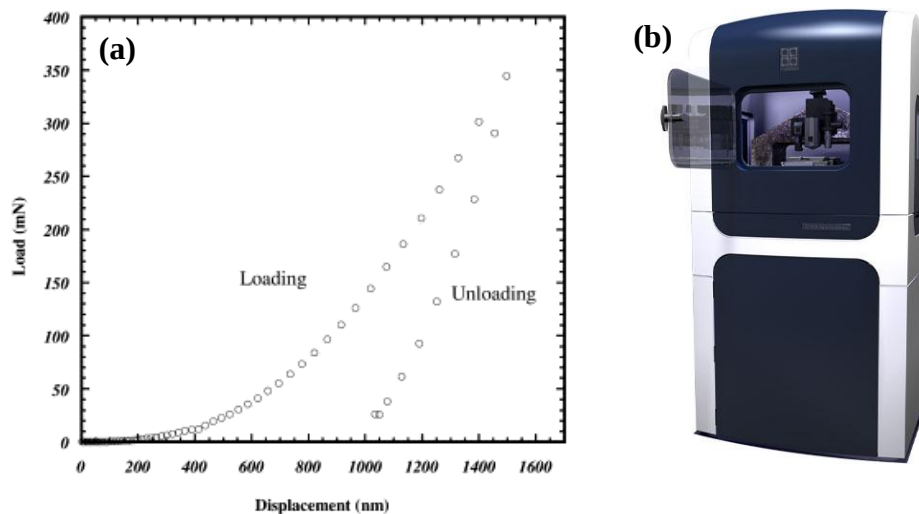


Figura 3.10. Nanoindentación: (a) Curva típica de carga desplazamiento para el ensayo de nanoindentación; (b) Equipo convencional de nanoindentación. [14]

3.5.3 Prueba de desgaste por Pin on Disk

El coeficiente de fricción es la resistencia tangencial al movimiento de un cuerpo en contacto con otro, y viene cuantificada por el coeficiente de rozamiento, μ , que mide la relación entre la fuerza tangencial que se opone al movimiento (F_T) y la carga normal aplicada entre ellos (F_N):

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Según la Ley de *Amontons*, el coeficiente de rozamiento es independiente del área de contacto y del valor de la fuerza normal aplicada y además varias experiencias lo demuestran.

Bowden y *Tabor* han demostrado que la adherencia entre las superficies en contacto es una de las causas primarias del rozamiento entre ellas. Como consecuencia el coeficiente de fricción puede relacionarse con el esfuerzo de cizalla aplicado en la interface, τ , a través de la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{F_T/A_r}{F_N/A_r} = \frac{\tau}{P_N} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

A_r : área real de contacto, el cual puede ser muy diferente a la superficie aparente, A_0 , debido a la rugosidad de la superficie. P_N es la presión normal aplicada, y está determinado por las propiedades elásticas/plásticas del conjunto, a través del valor de A_0 . Cuando se produce la separación entre las dos superficies, τ , puede ser identificado como el límite de cizalladura. En materiales blandos, el coeficiente de rozamiento puede ser tan bajo como el límite impuesto por la resistencia a la cizalladura, siempre que predomine este mecanismo de adherencia.

El ensayo se llevó a cabo bajo a norma ASTM G99. El equipo con el que se realizaron las pruebas de desgaste consta de un pequeño cilindro de unos pocos milímetros de diámetro que sostiene una esfera en un extremo la cual apoya sobre un disco que gira a velocidad controlada en donde se ubica la muestra a analizar, utilizándose cargas no mayores a 50 N. En este tipo de dispositivos se puede variar la carga normal, ya que los equipos modernos permiten medir la fuerza de fricción a través de una celda de carga [15].

La caracterización tribológica se realizó utilizando un tribómetro *Microtest, MT 4001-98* ubicado en la Universidad Autónoma de Occidente (figura 3.11), usando como patrón deslizante una bola de acero 100Cr6 de 6 mm de diámetro, la carga aplicada fue de 5 N con longitud total de recorrido de 400 m, la morfología de las huellas de desgaste fue observada mediante microscopía óptica usando un microscopio óptico *Olympus PME-3* y microscopía electrónica de barrido usando el equipo *Phenom FEI*.

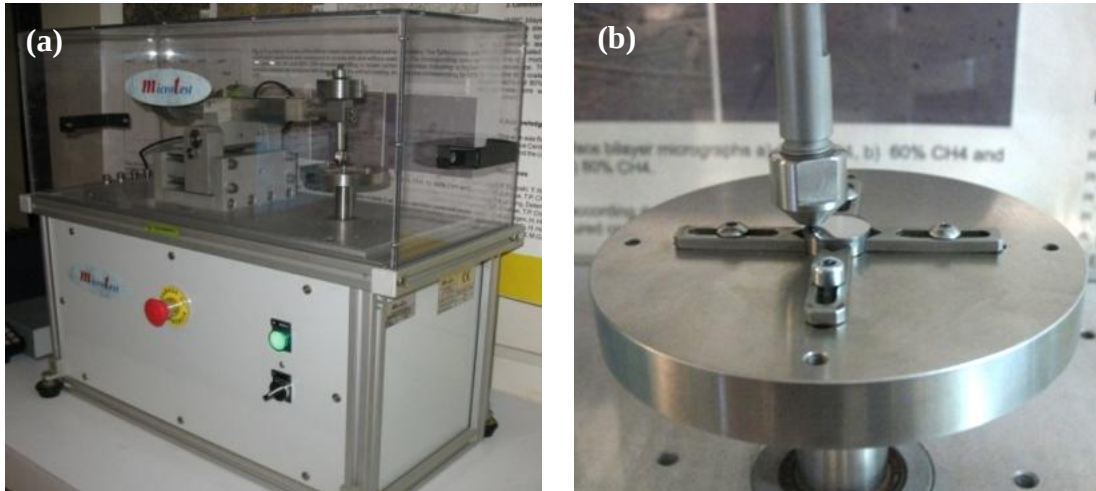


Figura 3.11. Fotografía general del sistema Pin-on-Disk: (a) Equipo utilizado para la caracterización, (b) Montaje del ensayo.

3.5.4 Prueba de Rayado

El ensayo de rayado es un método ampliamente utilizado para probar la estabilidad mecánica de los recubrimientos depositados por PVD en diferentes tipos de sustratos y se convirtió en una técnica sensible para controlar la fiabilidad del proceso de fabricación de herramientas y componentes de la industria. Para este ensayo se utiliza un indentador de geometría *Rockwell C* (indentador cónico de ángulo apical 120° con radio de $200\ \mu\text{m}$) para aplicar una carga normal F_N sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, la muestra se desplaza a una velocidad constante mientras se incrementa la carga normal. En algún momento, los esfuerzos resultantes en la interface recubrimiento-sustrato o entre los recubrimientos producir escamas o astillado del recubrimiento [16].

La carga más pequeña a la cual el recubrimiento se daña por una falla adhesiva o cohesiva se llama carga crítica (L_c) y se puede determinar por emisión acústica, por el coeficiente de fricción o se puede observar como deformación de la superficie específica en el microscopio óptico o electrónico [16].

El ensayo se llevó a cabo bajo a norma ASTM Standard G171 (03). El equipo donde se realizaron las pruebas de rayado (*Scratch Test*) fue *Scratch Test Microtest MTR2*, ubicado en la universidad Autónoma de occidente de Cali, las variables del ensayo consistieron en una velocidad de carga de 0 a 35 N y una velocidad de avance de 1.97 mm/min generando un recorrido de 5 mm. Posteriormente se empleo un microscopio electrónico (SEM) para analizar los tipos de fallas de adherencia

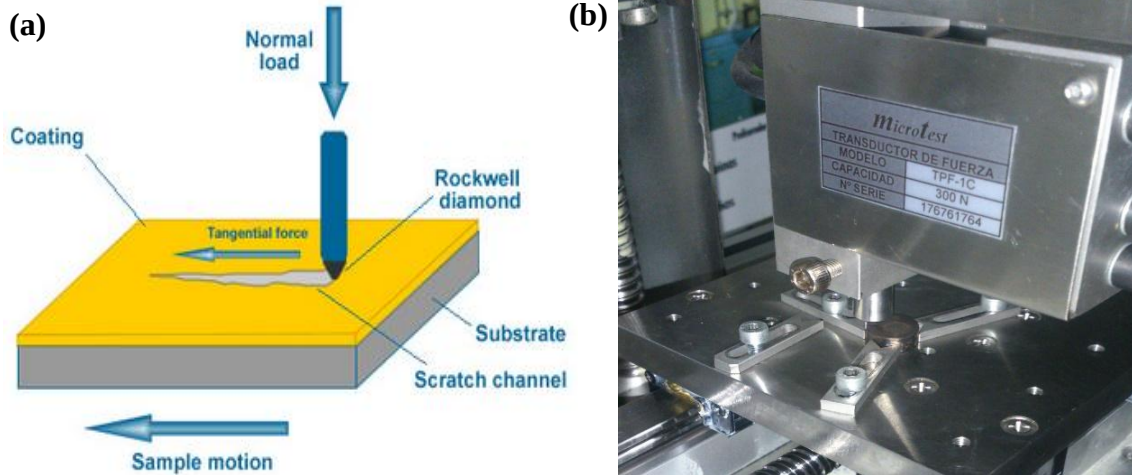


Figura 3.12. Fotografía general del sistema de test de rayado: (a) mecanismo del ensayo, (b) Fotografía del sistema. [16].

3.6 Caracterización electroquímica

3.6.1 Curvas de polarización Tafel

La corrosión de los recubrimientos duros sobre acero producida usando deposición física de vapor asistida por plasma generalmente toma una forma localizada debido a la creación de una diferencia de potencial eléctrico entre el material de recubrimiento y el sustrato de acero menos noble [17]. Las curvas de polarización Tafel nos indica la velocidad de corrosión del material expuesto gracias a la determinación de la corriente de corrosión a potencial de circuito abierto o de media celda. El potencial de corrosión se determina en circuito abierto hasta lograr el equilibrio electroquímico de la celda. Los datos obtenidos en el ensayo se grafican como el potencial (V) en el eje de las ordenadas versus la densidad de la corriente ($\log(I_{corr})$). Para obtener la parte catódica de la curva, se aplica una corriente negativa (-250mV) hasta alcanzar el potencial de corrosión; la curva anódica se determina de manera similar, pero suministrando en este caso una corriente positiva. El punto de intersección de las pendientes trazadas, tanto en la parte catódica como en la anódica, pendientes de Tafel, corresponde a la corriente de corrosión [18].

Los parámetros encontrados con la ayuda de las curvas de polarización permiten usar la ecuación de *Sterm-geary* (ecuación 3.7) para calcular las corrientes de corrosión, en donde estas varían en función de la densidad de corriente; se utiliza la ecuación 3.9 para el cálculo de B a partir de las pendientes tafel [19,20].

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

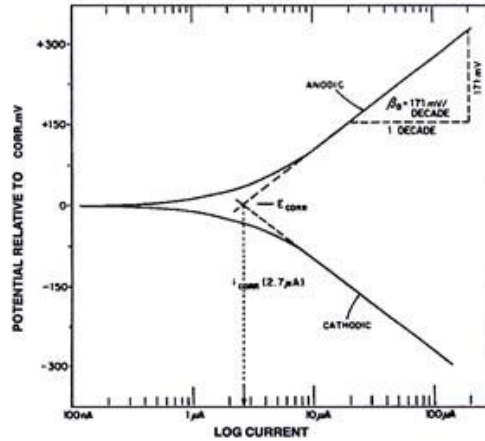


Figura 3.13. Curvas potenciodinámicas Tafel. [19].

3.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica-(EIS)

La técnica de impedancia electroquímica del término en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente [21].

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial, tiempo y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias [21].

En los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (I), etc. combinado de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos equivalentes” [21].

La caracterización electroquímica la cual permite analizar los fenómenos de corrosión, se realizó en un equipo *Gamry modelo PC-14* de la Universidad Militar Nueva Granada (Figura 3.14); usando una celda electroquímica con tres electrodos, un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl. Las muestras fueron lavadas con agua destilada y puestas en un porta muestras de teflón, donde el área de la superficie expuesta al medio corrosivo fue aproximadamente de 1 cm^2 . Todas las pruebas electroquímicas fueron realizadas en una solución cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% preparada con agua destilada bajo condiciones no-aireadas (sin flujo de aire) y a temperatura ambiente, donde estuvieron el tiempo suficiente para realizar el estudio de polarización potenciodinámica y de esta forma establecer el potencial de circuito abierto (EPCA) o el estado de potencial estable.

Para observar la evolución en el proceso corrosivo de las diferentes muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido el cual se encuentra en la Universidad Militar Nueva Granada.

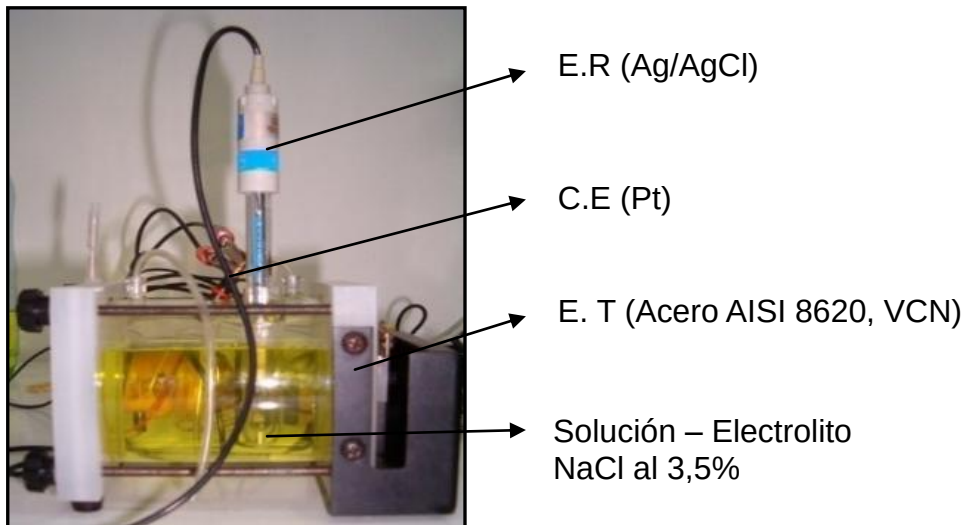


Figura 3.14. Configuración del equipo de análisis electroquímico Gamry.

REFERENCIAS

- [1] A.M. Esteban. Trabajo de grado “Caracterización por difracción de rayos x de heteroestructuras de semiconductores: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de Ga As – Si”. Universidad copúlense de Madrid. (2002).
- [2] J.A. Abraham. Trabajo de grado “Estudio de los mecanismos de cristalización y maduración de fosfatos de calcio en medio biológico usando radiación de sincrotrón”. Universidad nacional de Córdoba. (2009).
- [3] J.M. Albella, T. Miranda, y J.M. Serratos "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., (1993).
- [4] J.L.G. Fierro “Capitulo 32, Espectroscopia fotoelectrónica (XPS)”. Ciencia e ingeniería de los materiales metálicos. SCIC. pp. 573-580. (2001)
- [5] R.P. Rodriguez Tesis de Pregrado “Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂”. Universidad Santiago de Compostela. (2010).
- [6] Jaime Dulce M., Valeri. Dougar J. y Carlos R. Cabrera. “Estudio mediante XPS de un acero al carbono implantado con nitrógeno por medio de descargas de alto voltaje a bajas presiones”. Revista de la sociedad colombiana de física. **Vol.** 35 pp. 2. (2003).
- [7] J.C. Caicedo. Trabajo de grado “Produccion y caracterizacion de superredes de nitruro de titanio- nitruro de zirconio como recubrimientos duros sobre acero para sustitución de un producto importado en el corte de papel” Universidad del Valle. (2006).
- [8] J.M. Hernandez. Tesis Doctoral “Caracterizacion de puzolanas naturales para su uso como cementante en bloques compactados de arcilla”. Universidad tecnológica de Querétaro. (2010).
- [9] J.F. Almagro. Tesis Doctoral “Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopia electronica de barrido con dispersión de energías de rayos X”. Universidad Copúlense de Madrid. (1999).
- [10] Mary Cruz Reséndiz González y Jesús Castrellón-Urbe. “Microscopio de Fuerza Atómica”. Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica. (2005).
- [11] G. Crespo “Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) modos de Atómica (AFM), modos de operación y aplicaciones”.CSIC. (2013).
- [12] D. Olmos “Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)”. Programa de POSTGRADO de la Universidad Carlos III de Madrid. (2010)
- [13] Revista informador técnico CDT ASTIN, EDICION 67-2003.
- [14] Alex A. Volinsky, William W. Gerberich. “Nanoindentation techniques for assessing mechanical reliability at the nanoscale” Microelectronic Engineering **Vol** 69. pp. 519–527. (2003)
- [15] Forlerer E. “*Tribología y Recubrimientos*”, Cuarto Curso Latinoamericano: Procesamiento de Materiales por Plasma, CNEA, Buenos Aires, pp. 275-293 (2001).
- [16] N. Schwarzer, Q.-H. Duong “Optimization of the Scratch Test for specific coating designs” Surface and Coatings Technology Vol 206, pp.1327–1335. (2011)
- [17] A. Ruden, E. Restrepo-Parra , AU Paladines, F. Sequeda “Resistencia a la corrosión de CrN películas delgadas producidas por la pulverización de magnetron DC” Surface Science Applied. Vol 270, pp.150-156. (2013)

- [18] V.K. William Grips, Harish C. Barshilia, V. Ezhil Selvi, Kalavati, K.S. Rajam. Thin Solid Films Vol 514, pp. 204-211. (2006)
- [19] Eusebio Dionicio Padilla, Pablo Antonio Nuñez Jara, José Luis Vidarte Merizalde, Aquiles Figueroa Loli “Comportamiento de los aceros inoxidable frente a la corrosión electroquímica” Revista del instituto de investigación de la faculta de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas”, Vol. I N°02. (1998).
- [20]. Willian aperador, Enrique Vera, Leonid Milfred “Efecto de la densidad de corriente sobre la morfología y las propiedades electroquímicas en películas anodicas porosas crecidas sobre AA 2024-T3” Revista EIA, Vol 8, pp.9-19. (2011).
- [21] Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión “notas”, Juan Mendoza, Ruben Duran y Joan Genescá, facultad de quimica, UNAM.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y análisis efectuados a los recubrimientos tipo capa individual de VCN, en donde se pretende analizar de manera sistemática dichas capas individuales en función del voltaje de polarización negativo (Voltaje *Bias*) aplicado a sustratos de silicio con orientación (100) y sustratos metálicos de acero AISI 8620. Todo esto con el fin de diseñar los índices de mérito, los cuales nos permitirán encontrar las condiciones óptimas del recubrimiento y de esta manera poder sugerir posibles aplicaciones en la industria. Para llevar a cabo lo anterior, los recubrimientos fueron caracterizados en términos de propiedades microestructurales, químicas, morfológicas, mecánicas, tribológicas y electroquímicas usando diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopía dispersiva de electrones (EDS), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido (SEM), nanoindentación, pin-on-disk, rayado (*Scratch test*), curvas de polarización Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Al final de la sección se presentan la correlación de los resultados de las diferentes pruebas con su respectivo análisis y de esta manera presentar las bases para los índices de mérito, los cuales se mostraran al final del capítulo.

4.2 Caracterización microestructural

4.2.1 Difracción de rayos X - (DRX)

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X para los recubrimientos de VCN depositados sobre sustratos de silicio, los recubrimientos se depositaron con diferentes voltajes de polarización (Voltaje *Bias*) entre 0 y -100 voltios. De la figura 4.1 se observa que las capas tienen una estructura cúbica centrada en caras FCC tipo NaCl [1, 2].

El crecimiento del recubrimiento VCN, al igual que otros recubrimientos ternarios como por ejemplo el TiCN [3, 4], se asocia a un mecanismo de sustitución, donde los átomos de Nitrógeno (N) sustituyen átomos de Carbono (C), resultando en un sistema Vanadio (V)-ordenado y C-N desordenado dentro de la estructura FCC tipo NaCl, donde el V, está ubicado en el sitio de *Wyckoff* 4a, mientras que los átomos de C y N ocupan al azar el sitio *Wyckoff* 4b [5]. Para este material no existe carta de rayos X (ICCD) reportada en la literatura, para lo cual basándose en la teoría de *Philippe Maugis* y *Mohamed Goune* [1], donde se considera al Carbonitruro de Vanadio (VCN) como una mezcla ideal de nitruro de Vanadio (VN) y carburo de Vanadio (VC), se reporta como referencia de análisis los archivos JCPDF 00-035-0768 y JCDDF 01-073-0476 de las cartas ICCD para el nitruro de Vanadio (VN) y carburo de Vanadio (VC), donde efectivamente se observa en la figura 4.1

que el VCN es un material obtenido a partir de los dos anteriores, compartiendo el mismo sistema cristalino FCC tipo NaCl y grupo espacial 225-Fm-3m.

Se obtuvo para el recubrimiento de VCN con un voltaje *Bias* de 0 voltios un crecimiento en los picos (111), (200) y (220) en los ángulos 2Θ : 37,40°, 43,80° y 63,38° respectivamente, esto ocurre de la misma forma para los recubrimientos a voltajes *Bias* de -40, -70 y -100 V, salvo un ligero desplazamiento del pico (111) a menores ángulos Θ , este resultado exhibe probablemente un aumento de la tensión residual generado por los intensos bombardeos de los iones de argón cuando se le aplica dicho potencial negativo a los sustratos. Las tensiones internas provocan una deformación entre los planos cristalinos y se presentan a nivel microscópico y macroscópico, lo que provoca un corrimiento del pico de difracción, estas tensiones se analizan a través de la variación de los parámetros de red y esto se puede demostrar físicamente por medio de la ley de *Bragg* (Ec. 4.1) y la ecuación de parámetro de red (Ec. 4.2) para estructuras FCC [6, 7];

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde n es una constante que representa valores enteros, λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar y Θ es el ángulo de difracción de *Bragg*.

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde d es la distancia interplanar, a_0 el parámetro de red y (h, k, l) los índices de *Miller*. Correlacionando estas ecuaciones se puede demostrar la relación inversamente proporcional entre el ángulo de difracción y el parámetro de red (Ec. 4.3), de esto se obtiene que la influencia del voltaje *Bias* en las estructuras VCN provoca un ligero corrimiento de los picos de difracción a menores ángulos *theta* (Θ), es decir genera un ligero aumento del parámetro de red de la estructura, ocasionando así esfuerzos tipo tensil en la red.

$$a_0 = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

A partir de la ecuación 4.3 se puede calcular el parámetro de red de las estructuras FCC tipo NaCl de los recubrimientos elaborados, para ello es necesario determinar a partir de los difractogramas el ángulo de difracción de rayos X, ángulo *theta* (Θ). En la figura 4.2 se muestra una ampliación del pico (111) de los difractogramas mostrados en la figura 4.1, de esta manera se puede observar mejor el desplazamiento del pico y su comportamiento, donde se puede evidenciar que ángulo de difracción disminuye a medida que aumenta el voltaje *Bias*. Otro parámetro necesario es la longitud de onda del haz incidente ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) y la constante n , teniendo en cuenta que es un entero diferente de cero y normalmente se toma el primer máximo, $n = 1$. Los valores para el parámetro de red obtenidos, se encuentran sintetizados en la tabla 4.1. Donde se obtuvo que el valor del parámetro de red para el recubrimiento VCN con voltaje aplicado igual a cero es $4.161 \text{ \AA}$, y este parámetro incrementa a los valores: $4.168 \text{ \AA}$, $4.180 \text{ \AA}$, $4.187 \text{ \AA}$ a medida que aumenta el voltaje *Bias* aplicado a los valores: -40 V, -70 V, -100 V respectivamente.

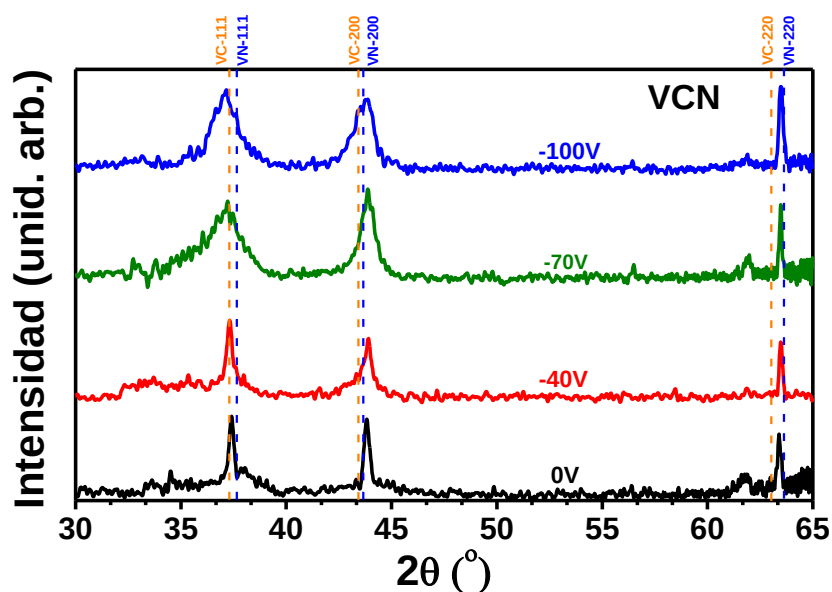


Figura 4.1. Difractogramas de las películas de VCN a diferentes voltajes de polarización negativo (Voltaje *Bias*). Las líneas punteadas indican la posición de los picos obtenidos de los archivos internacionales de indexación (JCPDF) del VN y VC.

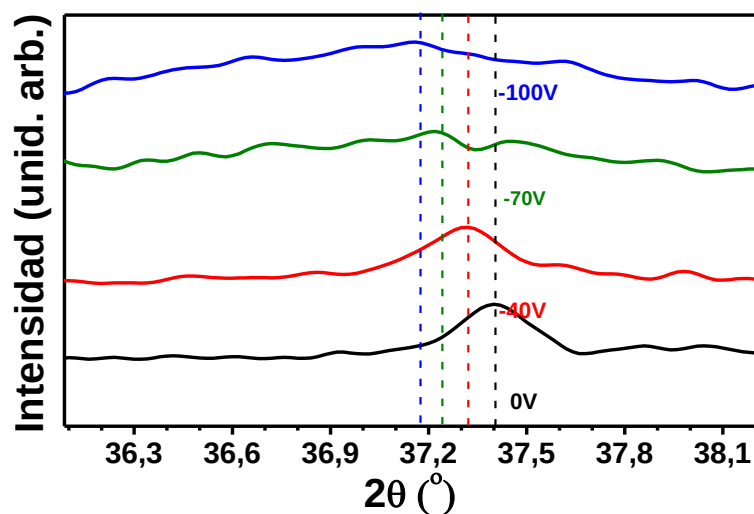


Figura 4.2. Ampliación del pico (111) de los difractogramas de las películas de VCN a diferentes Voltajes *Bias*. Las líneas punteadas indican el valor del ángulo *theta*.

Tabla 4.1. Parámetros de red de los recubrimientos VCN a diferentes Voltajes *Bias*, calculados a partir de los difractogramas de la figura 4.2.

PARAMETRO DE RED PARA EL VCN				
Voltaje <i>Bias</i> (V)	0	-40	-70	-100
Angulo 2θ (°)	37,40	37,32	37,22	37,16
Angulo θ (°)	18,70	18,66	18,61	18,58
Parámetro de red a_0 (Å)	4.161	4.168	4.180	4.187

En la figura 4.3.a se encuentra graficado el ángulo de difracción vs el voltaje *Bias*, donde se observa que a medida que aumenta el voltaje negativo los ángulos de difracción son menores pasando de 18.7° para los recubrimientos sin voltaje aplicado hasta 18.58° para voltajes aplicados de -100 voltios. En la figura 4.3.b se observa un comportamiento contrario entre el parámetro de red y voltaje *Bias*, a medida que aumenta este voltaje negativo, aumenta el parámetro de red, siendo estas relaciones coherentes con lo expresado en la ecuación 4.3, donde se muestra la relación inversa entre el ángulo de difracción (ángulo *theta*) y el parámetro de red (a_0) [6].

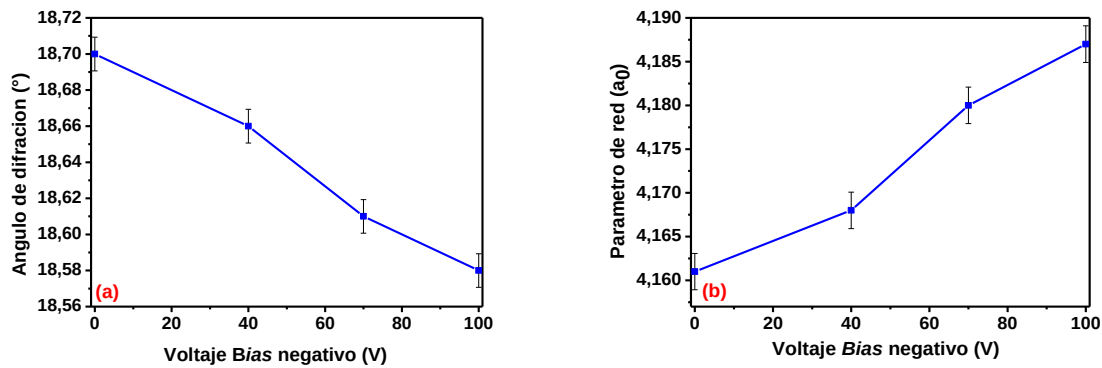


Figura 4.3. Propiedades microestructurales en función del voltaje *Bias*: (a) Ángulo *theta* vs Voltaje *Bias*; (b) Parámetro de red vs Voltaje *Bias*.

Con la información obtenida a través de la gráfica 4.3. Se ha demostrado que el voltaje *Bias* ejerce un efecto sobre las características estructurales de la película VCN elaborada, de modo que es de esperarse que exista una variación en ancho del patrón a la mitad del valor máximo (de las siglas en ingles FWHM), en el tamaño lateral del cristalito, en la deformación de la red y en el stress biaxial.

Después de realizar la contribución del ensanchamiento experimental; en la figura 4.4a se observa la influencia del Voltaje *Bias* sobre el FWHM comúnmente llamado (β), debido que ocurre un cambio en la intensidad y del pico VCN en la orientación (111), además se puede observar previamente en la figura 4.1 un engrosamiento del pico conforme aumenta el voltaje de polarización a valores más negativos. En la figura 4.4b se puede observar la

dependencia del tamaño lateral del cristalito con función del voltaje *Bias*. Por lo tanto para determinar el tamaño del cristalito se utilizó la fórmula de *Scherrer* [3, 6]:

$$Dv = \frac{K\lambda}{\beta (\cos \theta)} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde Dv es el tamaño del cristalito, K es la constante de *Scherrer* que toma valores entre 0.87 y 1, muchos autores asumen $K = 0.9$ como fue asumida en nuestro caso, λ es la longitud de onda de los rayos X ($1.5405 \text{ \AA}$), β es el FWHM en 2θ expresado en radianes, θ es el ángulo entre el rayo X y los planos dispersados.

Teniendo en cuenta los resultados del tamaño del cristalito es claro analizar el efecto del voltaje *Bias* sobre la reducción del tamaño lateral del cristalito, confirmado que a media que se incrementa voltaje de polarización negativo, se están generando obstáculos para el libre crecimiento del cristalito conforme se incrementa el estrés de la película generado por el intenso bombardeo de los iones Ar^+ al interior del equipo de deposición.

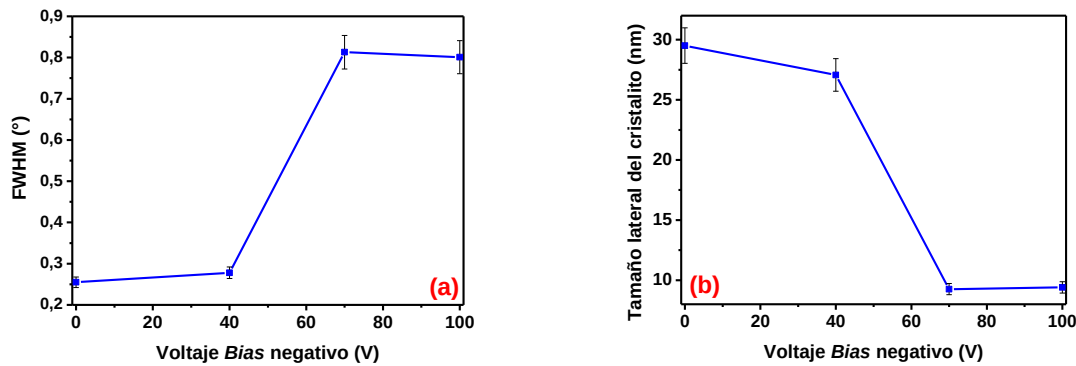


Figura 4.4. Influencia del voltaje *Bias* en las características microestructurales: (a) FWHM en voltaje *Bias*; (b) Tamaño lateral del cristalito en función del voltaje *Bias*.

En la figura 4.5 se presenta la influencia del voltaje *Bias* en la deformación de la red y en el esfuerzo (*stress biaxial*). La figura 4.5a exhibe la deformación biaxial de la red como función del voltaje de *Bias*, dicha deformación puede ser terminada a partir de la siguiente ecuación [8]:

$$T \tan \theta = \frac{\lambda}{Dv \cos \theta} - \beta \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde T es la deformación de la red, θ es el ángulo entre el rayo-X y los planos dispersados, λ es la longitud de onda de los rayos-X ($1.5405 \text{ \AA}$), Dv es el tamaño del cristalito, β es el FWHM en 2θ expresado en radianes.

De los resultados de la figura 4.5a se puede analizar que una deformación de red tipo tensil en las monocapas estudiadas, genera valores positivos, por lo tanto, a medida que se incrementa el voltaje de polarización negativo se observa una clara variación en la

deformación de red, tal como se observó en el corrimiento del pico central (111) hacia ángulos 2θ menores.

En la figura 4.5b se presenta el stress (tensión) biaxial como función del voltaje *Bias*, dicha tensión puede ser terminada a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \left(\frac{C_{film} - C_{bulk}}{C_{bulk}} \right) \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde ε es el stress (tensión) biaxial, primero se debe asumir que la monocapa crecida con voltaje de polarización igual a cero carece de estrés biaxial debido a la ausencia de esta variable, de esta manera se podrá calcular el estrés biaxial generado a medida que se incrementa dicho voltaje, entonces C_{film} es la constante o parámetro de red de la capa en la orientación (111) y voltaje polarización igual a cero, C_{bulk} es el parámetro de red correspondiente a las monocapas crecidas a voltajes *Bias*.

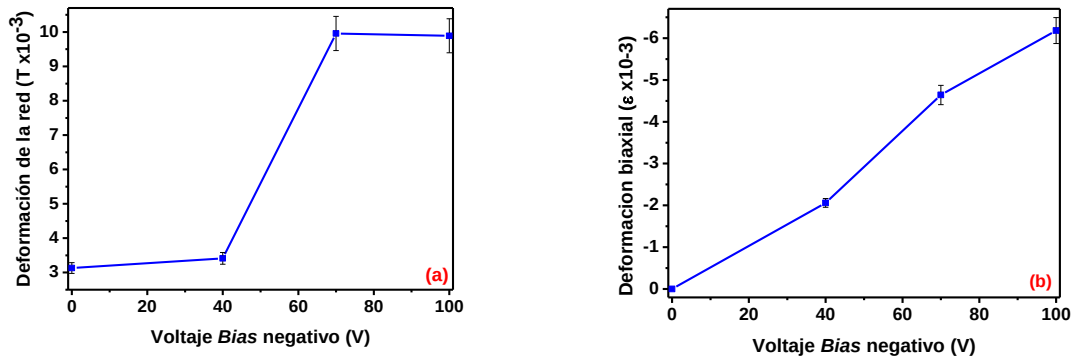


Figura 4.5. Influencia del voltaje *Bias* en las tensiones residuales de los recubrimientos VCN: (a) Deformación de la red en función del voltaje *Bias*, (b) deformación biaxial en función del voltaje *Bias*.

De los resultados de la figura 4.5b se puede analizar que la deformación biaxial en el plano está afectada por el incremento del voltaje de *Bias*, los valores negativos expresan el tipo de deformación, para este caso como se menciona anteriormente las monocapas del recubrimiento VCN sufren esfuerzos tensiles a medida que se incrementa el voltaje de polarización negativo (Voltaje *Bias*).

4.2.2 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X – (XPS)

Se empleó la técnica de espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) con el fin de obtener información de los enlaces generados en el recubrimiento de VCN para los diferentes voltajes *Bias* aplicados y de esta manera conocer la estequiometría del material. En la figura 4.6 se encuentran los espectros completos para los cuatro voltajes empleados (0, -40, -70 y -100 voltios). Estos espectros presentan tres picos fuertes ubicados en 514, 400 y 285 eV que corresponden a las energías de enlace V2p, N1s y C1s, respectivamente. Es evidente que las energías de enlace para C1s y N1s en VCN son ligeramente superiores

a las energías de VC y VN, lo cual es coherente con los resultados extraídos de la literatura [9, 10], además el cambio de energía de enlace en comparación con el VC y VN verifica la formación del compuesto ternario V(C, N), en lugar de los compuestos de VC y VN.

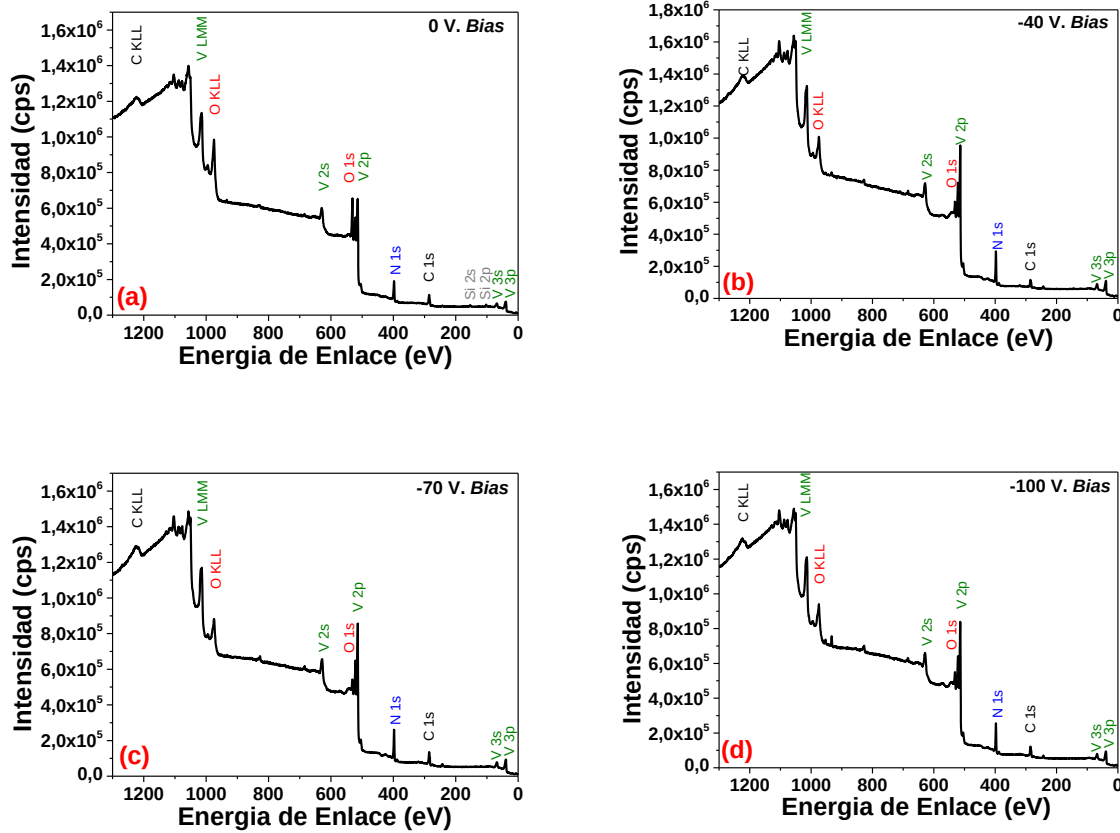


Figura 4.6. Espectros XPS completos para los cuatro voltajes *Bias* aplicados; a) 0 V, b)-40 V, c) -70 V y d) -100 V.

Los espectros de alta resolución para las señales de V2p, N1s y C1s de la película crecida a un voltaje igual a cero fueron recolectados, del espectro general de la capa de VCN, como se muestra en la figura 4.6a. En la figura 4.7a se observa el espectro correspondiente a C1s, Este se puede ajustar con tres funciones de *Gauss* para obtener que se compone de tres curvas, lo que significa tres enlaces del C1s en las energías de 286,7, 285 y 288,2 eV asignados a los enlaces de C=N, C-C y CV respectivamente de acuerdo con la literatura, [9]. La aparición de los picos a energías de enlace de 286,7 eV y 288,2 eV demuestra claramente que el C a reaccionado con N y V, respectivamente.

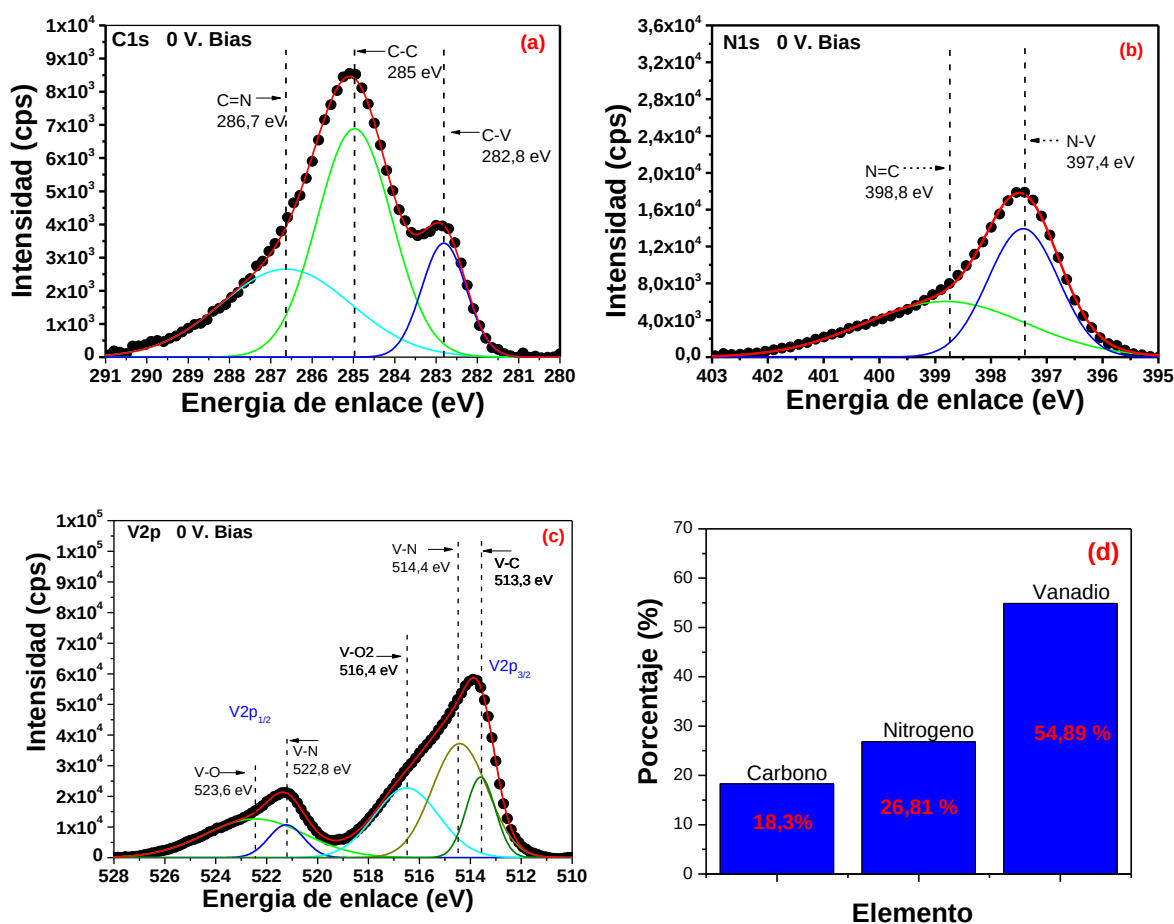


Figura 4.7. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje *Bias*) de 0 voltios: (a) Señal del C1s, (b) Señal del N1s, (c) Señal del V2p, (d) Porcentajes de cada elemento en el recubrimiento.

La figura 4.7b describe la señal N1s de espectro XPS correspondiente a la capa de VCN. Después de realizar las correspondientes deconvoluciones, dentro de la señal N1s pueden ser encontrados dos picos tales como 398,8 y 397,4 eV característicos de los enlaces N=C y N-V, respectivamente [11, 10].

La figura 4.7c describe la señal V2p de espectro XPS correspondiente a la capa de VCN. Después de realizar las correspondientes deconvoluciones o ajuste por curvas de Gauss, dentro de la señal V2p pueden ser encontrados cinco picos tales como 522,4, 521, 516,4, 514,4 y 513,3 eV característicos de las señales para los enlaces V-O, V-N, V-O₂, V-N y VC respectivamente [12, 13, 14, 15, 16]. Lo que demuestra que el vanadio ha reaccionado tanto con el Carbono como con el Nitrógeno para formar el compuesto VCN.

En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se podrán encontrar los espectros de alta resolución de las señales del C1s, N1s y V2p para las películas crecidas a voltajes de polarización negativo

(voltaje *Bias*) de 40, 70 y 100 respectivamente. En estas figuras se podrán encontrar que los picos encontrados por medio de curvas de Gauss no cambian con respecto a los encontrados para la película crecida a un voltaje de polarización igual a cero, lo que es decir, que los enlaces generados siguen siendo los mismos, pero sin embargo se puede notar que cambian las intensidades de las señales, por cuanto el Voltaje *Bias* aplicado a los sustratos modifica la estequiometría del compuesto VCN.

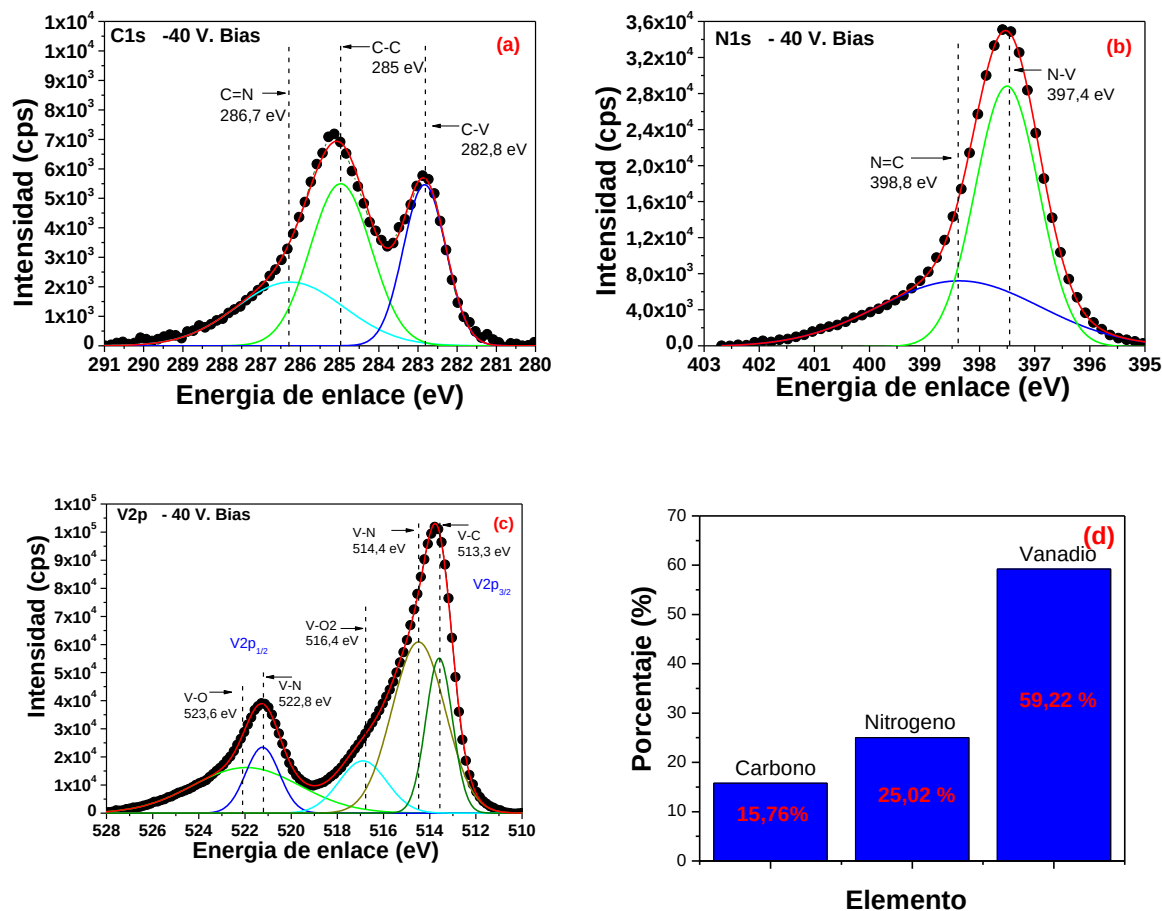


Figura 4.8. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje *Bias*) de -40 voltios: (a) Señal del C1s, (b) Señal del N1s, (c) Señal del V2p, (d) Porcentajes de cada elemento en el recubrimiento.

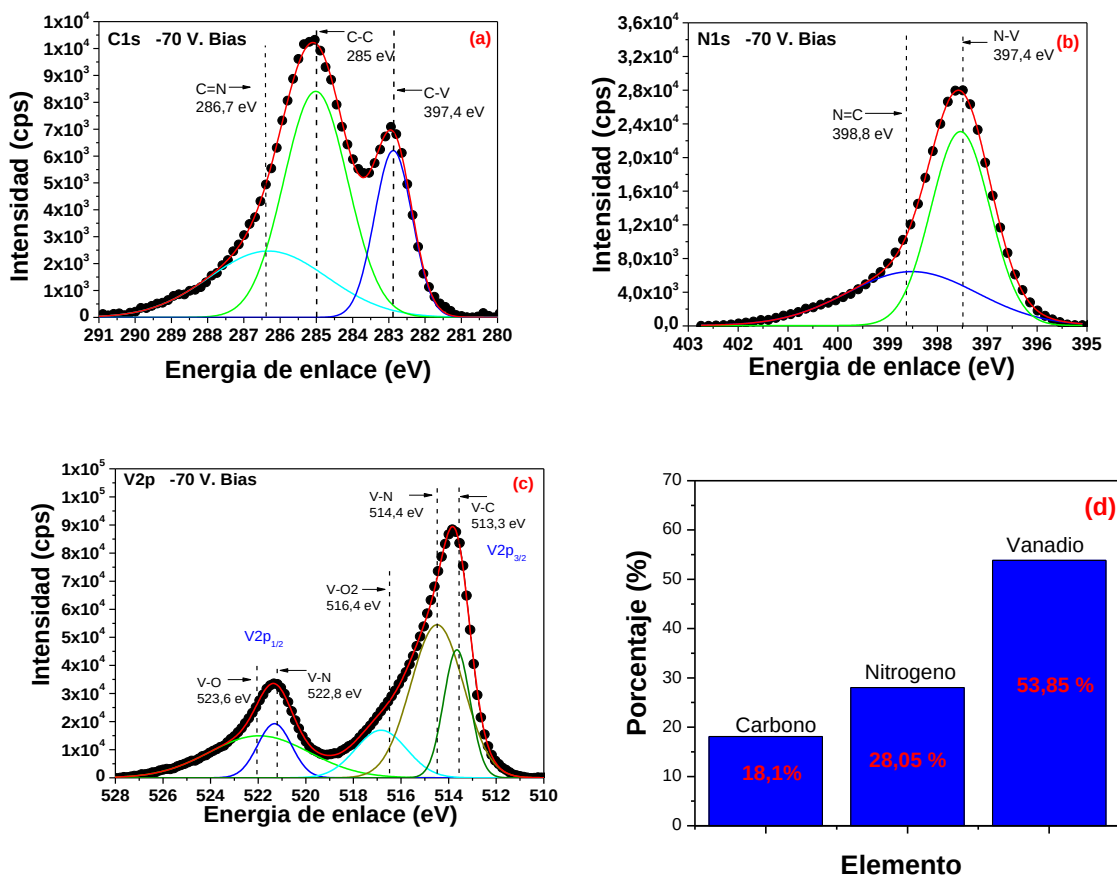
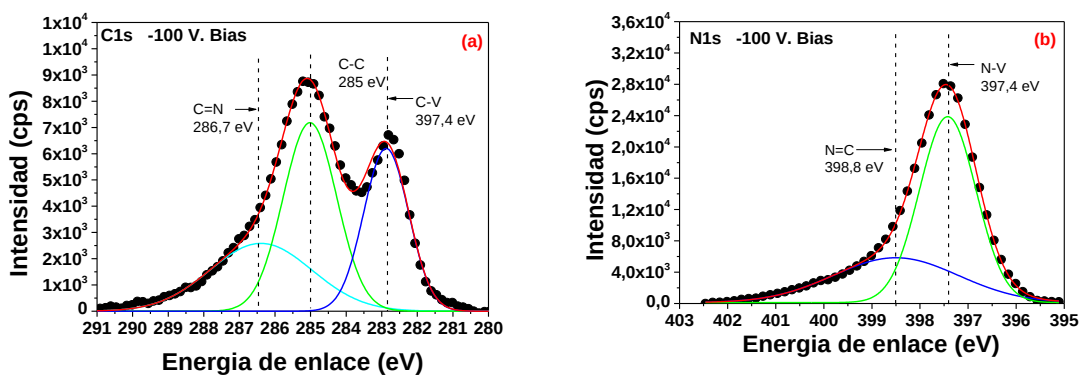


Figura 4.9. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje *Bias*) de -70 voltios: (a) Señal del C1s, (b) Señal del N1s, (c) Señal del V2p, (d) Porcentajes de cada elemento en el recubrimiento.



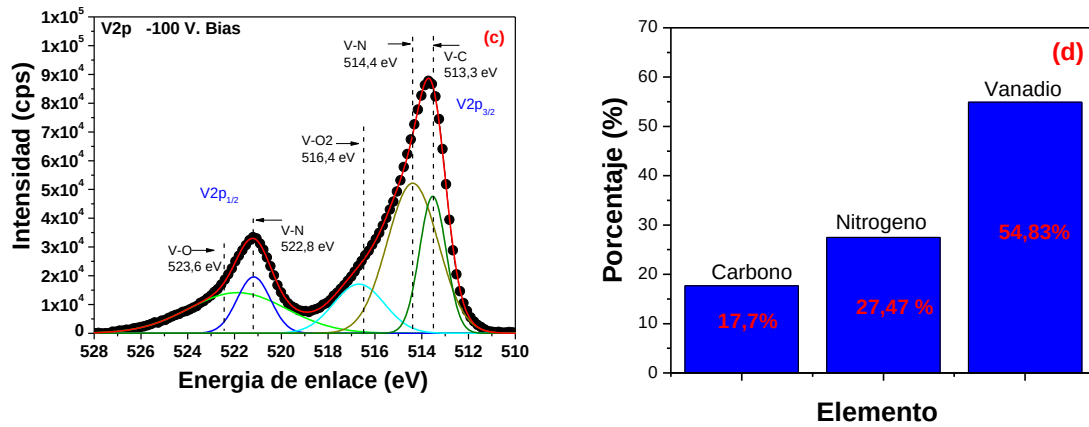


Figura 4.10. Espectros XPS de alta resolución para la película crecida a un voltaje de polarización negativo (voltaje *Bias*) de -100 voltios: (a) Señal del C1s, (b) Señal del N1s, (c) Señal del V2p, (d) Porcentajes de cada elemento en el recubrimiento.

En la figura 4.11 se encuentra ilustrado el efecto del voltaje de *Bias* en los recubrimientos de VCN, donde se puede observar que los porcentajes de cada elemento no muestran una tendencia marcada de comportamiento conforme aumenta el voltaje negativo aplicado, esto puede deberse a la naturaleza de formación del compuesto mencionada anteriormente donde se asocia la formación del VCN como un mecanismo de sustitución, donde los átomos de N sustituyen átomos de C, resultando en un sistema V-ordenado y C-N desordenado dentro de la estructura FCC tipo NaCl, donde el V, está ubicado en el sitio Wyckoff 4a, mientras que los átomos de C y N ocupan al azar el sitio Wyckoff 4b[5].

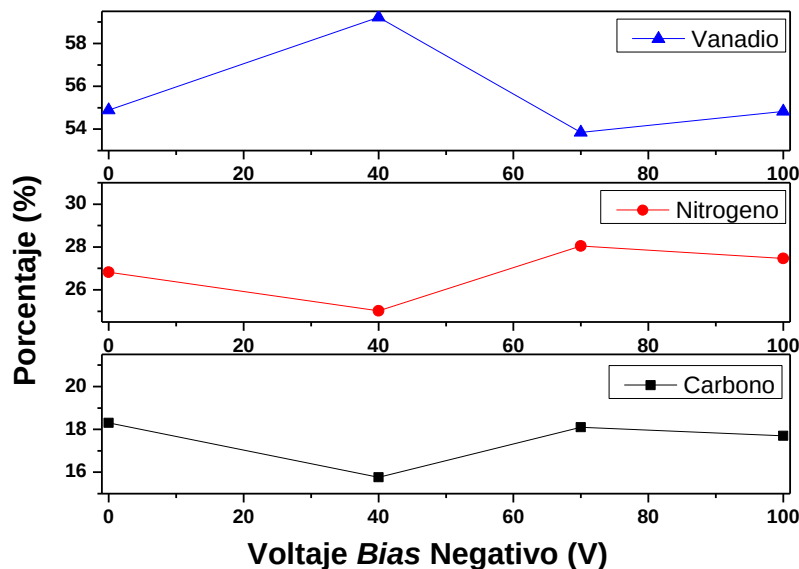


Figura 4.11. Efecto del voltaje *Bias* en la composición de los recubrimientos VCN.

4.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – (FTIR)

Las capas de VCN se depositaron sobre sustratos de Si (100) para poder llevar a cabo los análisis de espectroscopia infrarrojo en el modo de transmisión y voltajes de polarización (r.f. negativo) de 0 V, -40 V, -70V, -100 y complementar los resultados obtenidos por el estudio de XPS. En la figura 3.12 se encuentran los espectros en modo transmitancia para los cuatro voltajes empleados (0, -40, -70 y -100 voltios).

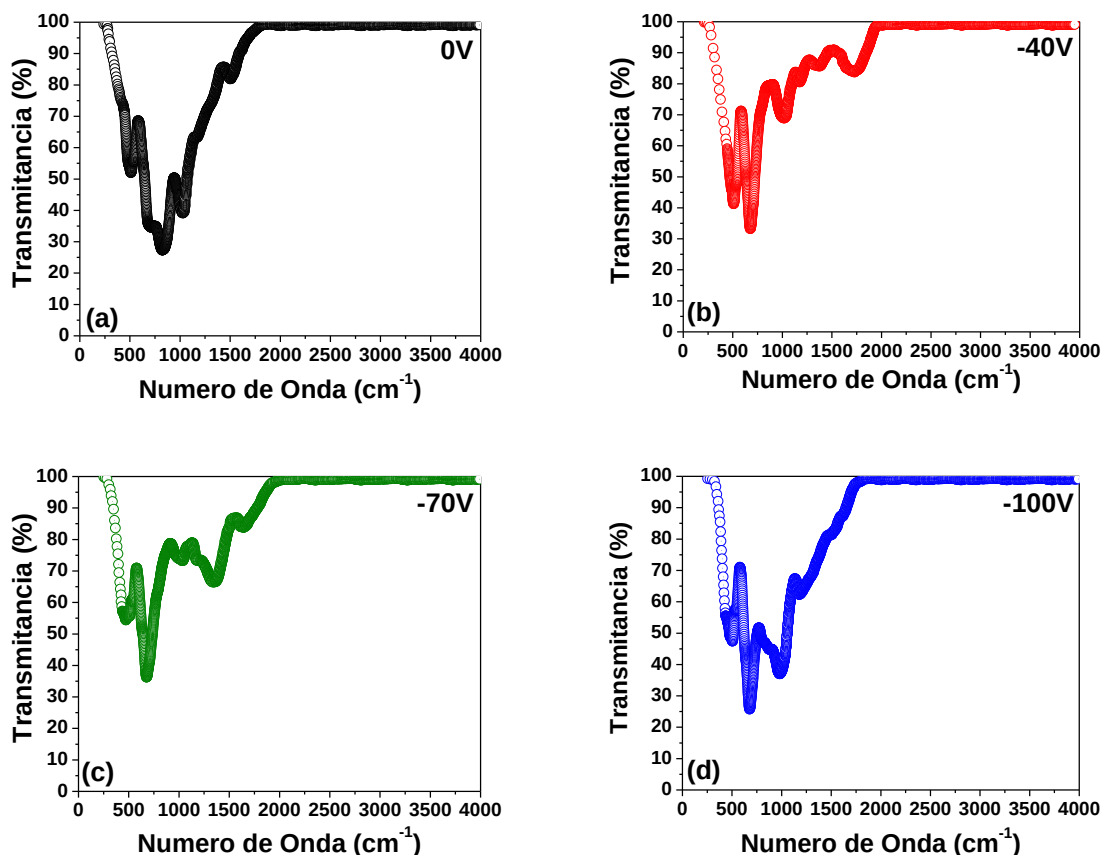


Figura 4.12. Espectros en modo transmitancia: (a) 0V, (b)-40V, (c)-70V y (d)-100V.

En la figura 4.13a presenta un espectro en modo transmitancia para el VCN depositado a 0 V, observando que en el rango de 200cm^{-1} a 2000cm^{-1} , se observan modos activos en el infrarrojo, principalmente una banda de alta intensidad centrada en 833cm^{-1} la cual es asociada a la contribución del modo estiramiento antisimétrico de la molécula N-V-N, cuyo ángulo entre enlaces es de 109° [17]. Alrededor de 1030cm^{-1} , 1174cm^{-1} , 1342cm^{-1} , 1509cm^{-1} se identifican bandas las cuales son asociadas a la contribución del modo estiramiento antisimétrico de las moléculas C-C, C-O, C-N y C=C respectivamente [18]. También se identifica una banda con alta intensidad centrada en 676cm^{-1} la cual no se encuentran registros en la literatura asociados a la interacción de estos tres elementos químicos (V, N y C) y esto se debe a que el recubrimiento VCN no ha sido estudiado por

esta técnica de caracterización anteriormente, de tal forma se le puede atribuir a esta banda de transmisión en infrarrojo al compuesto VCN, esto es posible dado que en los resultados de XPS se evidencia que en Nitrógeno y el Carbono han reaccionado con el Vanadio para formar el compuesto ternario.

En las figuras 4,13b, c y d. se observan los espectros FTIR en modo transmitancia para los recubrimientos de VCN depositados a voltajes *Bias* de -40V, -70V, -100V respectivamente en Si (100), donde se observa que presentan los mismos enlaces ya que presentan picos en las mismas longitudes de onda. Analizando el pico de 676 cm^{-1} atribuido anteriormente al compuesto ternario VCN, se identifica que el pico crece cuando el voltaje *Bias* aumenta, concluyendo que el voltaje *Bias* ayuda a la formación de esta molécula.

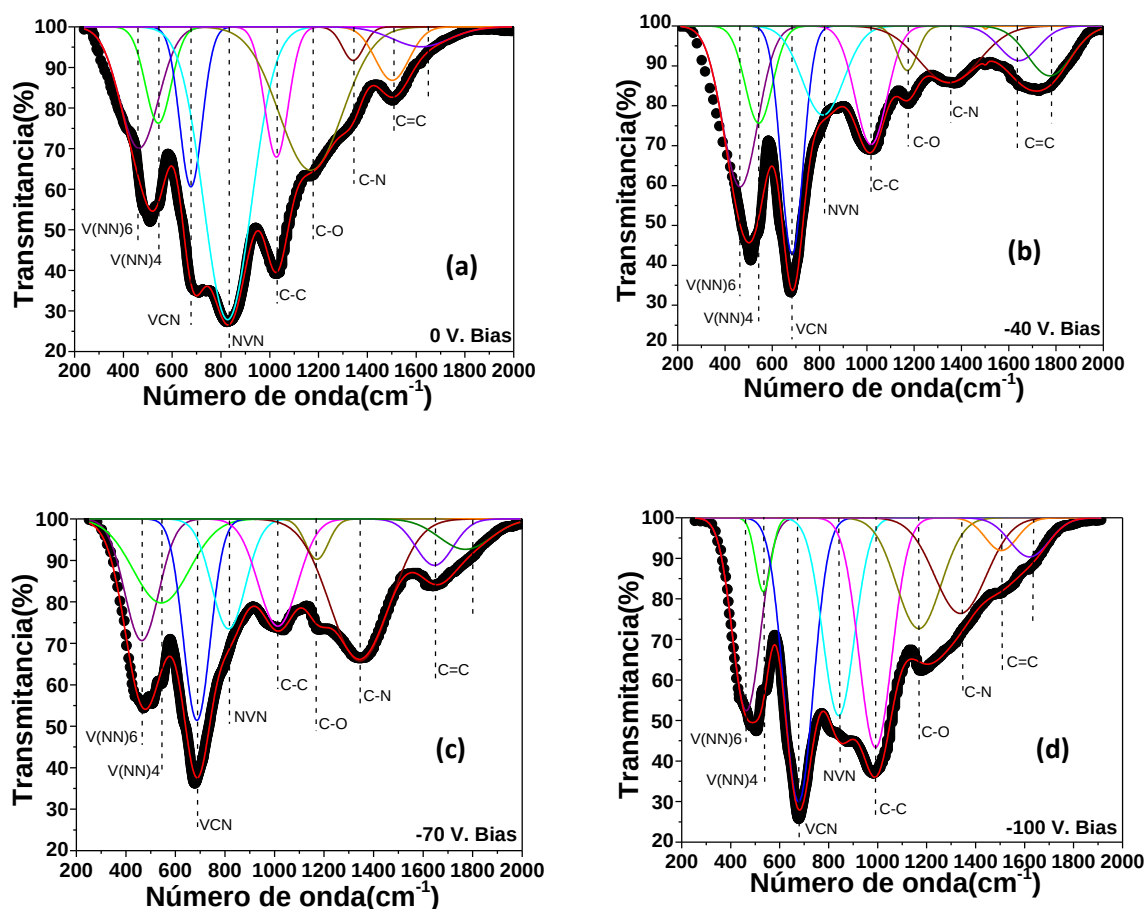


Figura 4.13. Deconvoluciones de los Espectro de FTIR obtenido para películas de VCN depositadas a; (a) 0V, (b) -40V, (c) -70V y (d) -100V.

Se puede observar claramente que la posición del pico correspondiente a la fase VCN se desplaza hacia valores de transmitancia menor en relación al incremento del voltaje *Bias*, debido probablemente a energía absorbida por los efectos del bombardeo generado por los iones de argón (Ar^+). En estos espectros de FTIR es claro que la señal de absorción más

alta está asociada con las fases de V-C-N excepto en el voltaje de 0 V lo cual nos lleva a concluir que el voltaje *Bias* ayuda a la formación de la molécula de V-C-N, la cual a su vez corresponde con el comportamiento de la orientación cristalina (111) que exhibe un desplazamiento hacia ángulos de difracción de rayos-X más bajo cuando el voltaje *Bias* aplicado es más alto, sin embargo por XPS no se observó un tendencia en las composiciones de los elementos que forman la molécula VCN, es decir el incremento del voltaje *Bias* no favorece la deposición de alguno de estos elementos en el sustrato, siendo esto un parámetro a controlar por medio de otras variables del equipo de *Sputtering* como lo son; el flujo de N₂ y la potencia aplicada a los blancos.

4.2.4 Microscopia electrónica de barrido - (SEM) y Espectroscopia de energía dispersa de rayos X - (EDX)

Se realizó microscopia electrónica de barrido con el fin de observar a gran escala la morfología superficial de los recubrimientos depositados y espectroscopia de energía dispersa de rayos X con el propósito de obtener información acerca de la composición química, estos análisis a su vez se compararan con los resultados arrojados por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

En la figura 4.14a se encuentra la imagen SEM por electrones retrodispersados y a 5000 aumentos del recubrimiento obtenido con un voltaje *Bias* igual a cero, en esta imagen se observa la naturaleza homogénea del recubrimiento evidenciado por la uniformidad en el color de la imagen. En la figura 4.14b se encuentra el espectro EDS del mismo recubrimiento, obteniendo una composición de la siguiente forma; C: 17,82%, N: 31,31% y V: 50,87%.

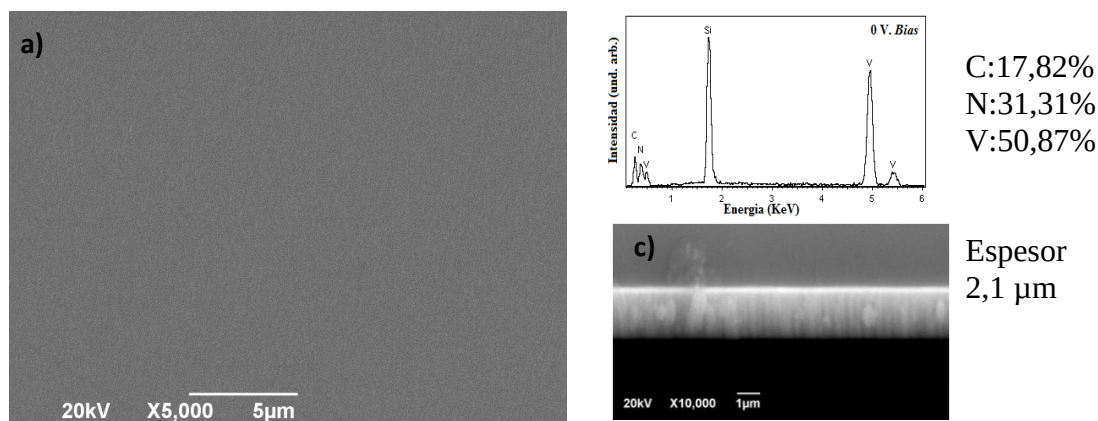


Figura 4.14. Recubrimiento a un voltaje *Bias* igual a 0: (a) imagen SEM, (b) espectro EDS, (c) Espesor del recubrimiento.

En la figura 4.15a se encuentra la imagen SEM por electrones retrodispersados y a 5000 aumentos del recubrimiento obtenido con un voltaje *Bias* negativo igual a -40 voltios, en esta imagen se observa la naturaleza homogénea del recubrimiento evidenciado por la uniformidad en el color de la imagen. En la figura 4.15b se encuentra el espectro EDS del

mismo recubrimiento, obteniendo una composición de la siguiente forma; C: 12,30%, N: 29,11% y V: 58,59%.

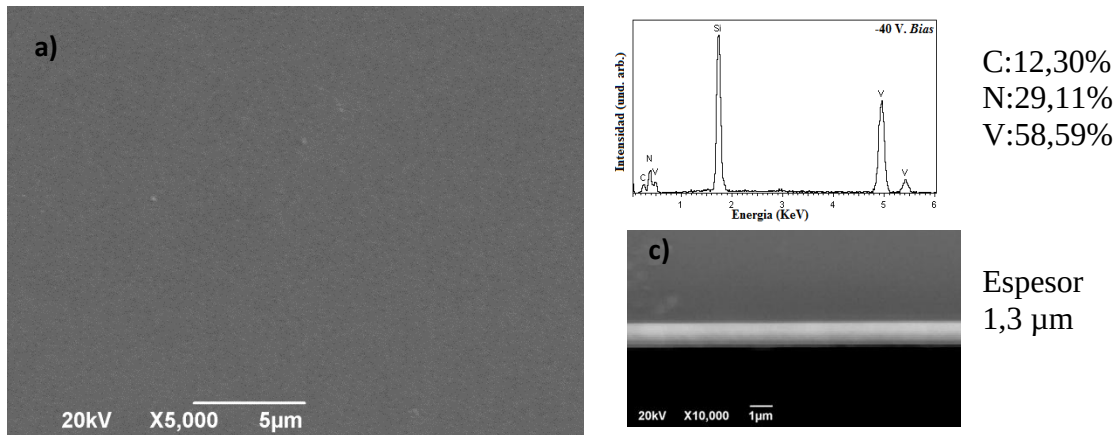


Figura 4.15 Recubrimiento obtenido a un voltaje *Bias* de -40 voltios: (a) imagen SEM, (b) espectro EDS, (c) Espesor del recubrimiento.

En la figura 4.16a se encuentra la imagen SEM por electrones retrodispersados y a 5000 aumentos del recubrimiento obtenido con un voltaje *Bias* negativo igual a -70 voltios, en esta imagen se observa la naturaleza homogénea del recubrimiento evidenciado por la uniformidad en el color de la imagen. En la figura 4.16b se encuentra el espectro EDS del mismo recubrimiento, obteniendo una composición de la siguiente forma; C: 12,77%, N: 30,89% y V: 56,34%.

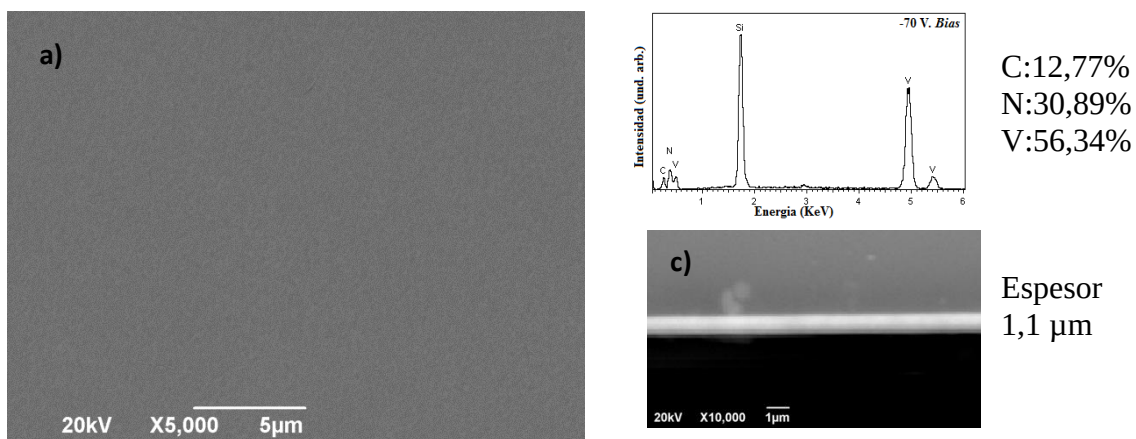


Figura 4.16. Recubrimiento obtenido a un voltaje *Bias* de -70 voltios: (a) imagen SEM, (b) espectro EDS, (c) Espesor del recubrimiento.

En la figura 4.17a se encuentra la imagen SEM por electrones retrodispersados y a cinco mil aumentos (X5000) del recubrimiento obtenido con un voltaje *Bias* negativo igual a -70 V, en esta imagen se observa la naturaleza homogénea del recubrimiento evidenciado por la uniformidad en el color de la imagen. En la figura 4.17b se encuentra el espectro EDS del mismo recubrimiento, obteniendo una composición de la siguiente forma; C: 14,54 %, N: 27,47 % y V: 57,99%.

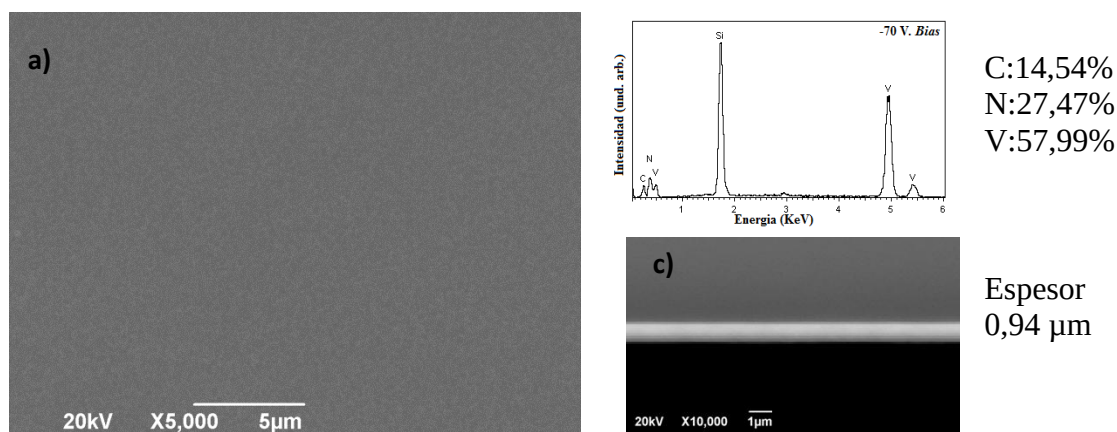


Figura 4.17. Recubrimiento obtenido a un voltaje *Bias* de -100 voltios: (a) imagen SEM, (b) espectro EDS, (c) Espesor del recubrimiento.

En la figura 4.18 se muestra el efecto del voltaje aplicado en la composición de los recubrimientos VCN obtenidos por EDS, donde no se evidencia tendencia alguna en las cantidades de los elementos V, C y N, al igual que en los resultados obtenidos por XPS se puede decir que el voltaje *Bias* no influyo notoriamente en la estequiometria de los recubrimientos elaborados, esto se puede argumentar que la estequiometria es una variable a contralorar al interior del equipo de deposición por PVD mediante otros parámetros, como lo son la potencia aplicada a los blancos y la relación de flujo de gases. Pero en cuanto al espesor de la película se evidencia una notable caída a medida que se incrementa el voltaje aplicado, desde 2,1 micras de espesor para el recubrimiento obtenido con 0 Voltios hasta 0,94 micras para el recubrimiento obtenido a -100 voltios, esto es debido a la influencia de esta diferencia de potencial en la naturaleza de la deposición, ya que genera una colisión de los átomos Ar^+ sobre el sustrato, compactando las moléculas y de esta manera genera un recubrimiento más denso y es de esperarse que de menor rugosidad superficial, aunque con mayores esfuerzos residuales, como ya se comprobó mediante DRX.

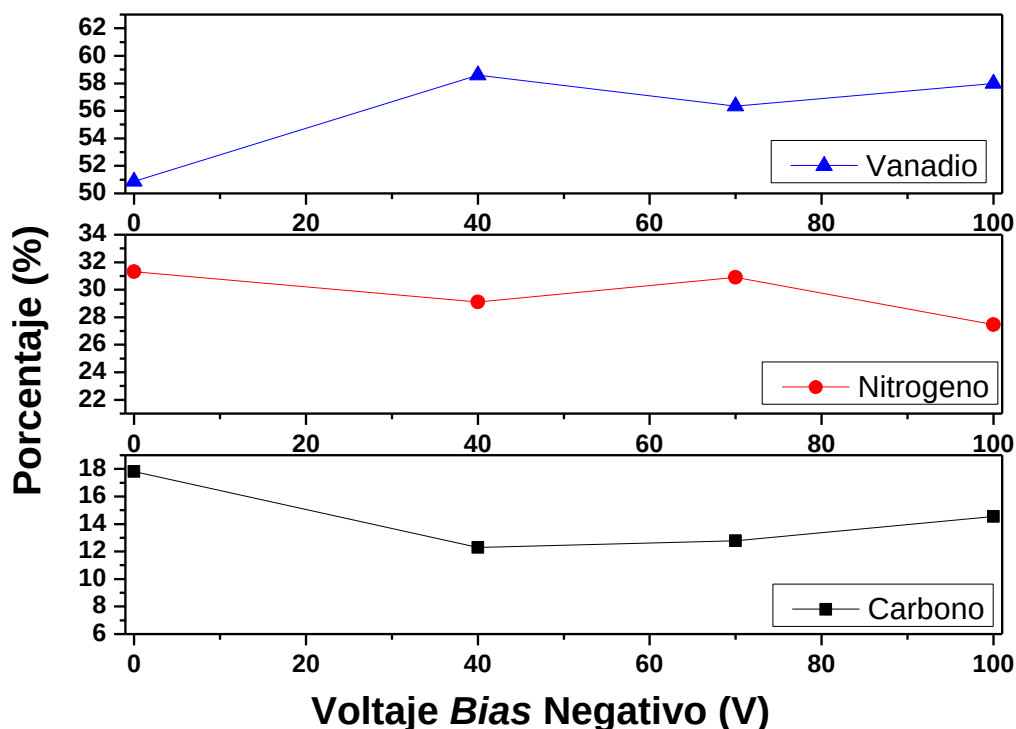


Figura 4.18. Efecto del voltaje de *Bias* en la composición de los recubrimientos, resultados obtenidos por EDX.

4.2.5 Simulación cristalográfica con el software CaRIne Crystallography 3.1

Con el objetivo de llevar a cabo la simulación de estructura cristalina y orientación cristalográfica para el recubrimiento VCN se implementó el software *CaRIne 3.1*. Este software requiere como parámetros de entrada el factor de ocupación de los elementos que constituyen la película, el cual es obtenido experimentalmente del análisis por XPS, los radios atómicos de cada elemento y el parámetro de red, este parámetro se extrajo del análisis por DRX. Otro parámetro requerido para la simulación como grupo espacial, son datos obtenidos teóricamente de los archivos JCPDF de los materiales que muestran una composición estequiométrica y un patrón de difracción similar, para este caso en específico se toman como referencia los archivos pertenecientes al VN y VC.

De acuerdo a lo anterior se pretende simular la estructura cristalina del VCN y para ello se toma como punto de partida el recubrimiento depositado con 0 Voltaje *Bias* del cual se, análisis de XPS da como resultado un factor de ocupación obtenido para la capa VCN de $V_{55}C_{27}N_{18}$. Continuando con otro parámetro requerido, es necesario extraer el parámetro de red calculado por DRX cuyo resultado fue de 4.161Å.

La estructura cristalina y el patrón de difracción resultante de la simulación para el recubrimiento del compuesto VCN son mostrados en la figura 3.09a y 3.20a

respectivamente, Estas figuras muestran respectivamente la estructura cristalina fcc, en dichas estructuras los átomos de V están ubicados en las posiciones (0 0 0) mientras que los átomos de N y C se ubican en las posiciones octaédricas ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$).

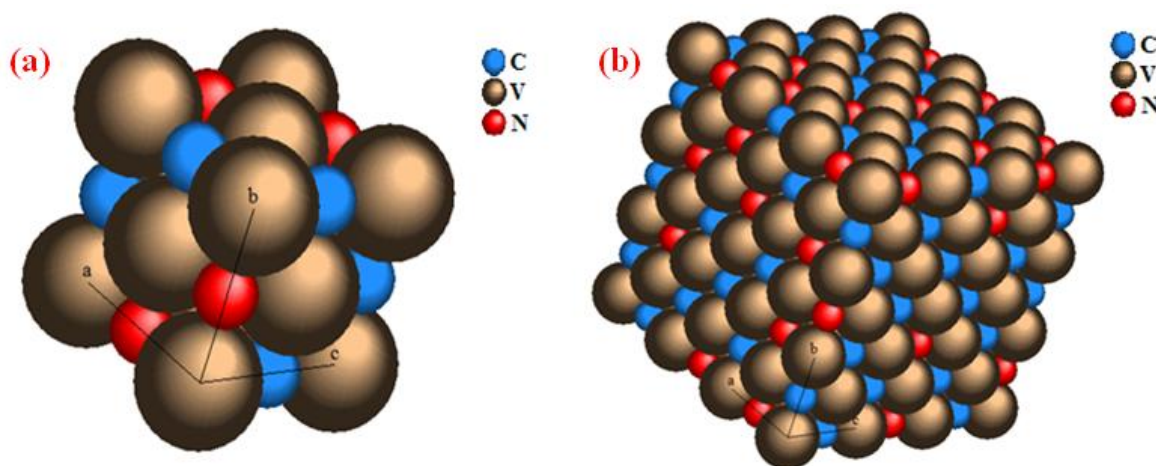


Figura 4.19. Simulación de la molécula de VCN obtenida por el software CaRIne Crystallography 3.1: (a) Celda unitaria, (b) red cristalina.

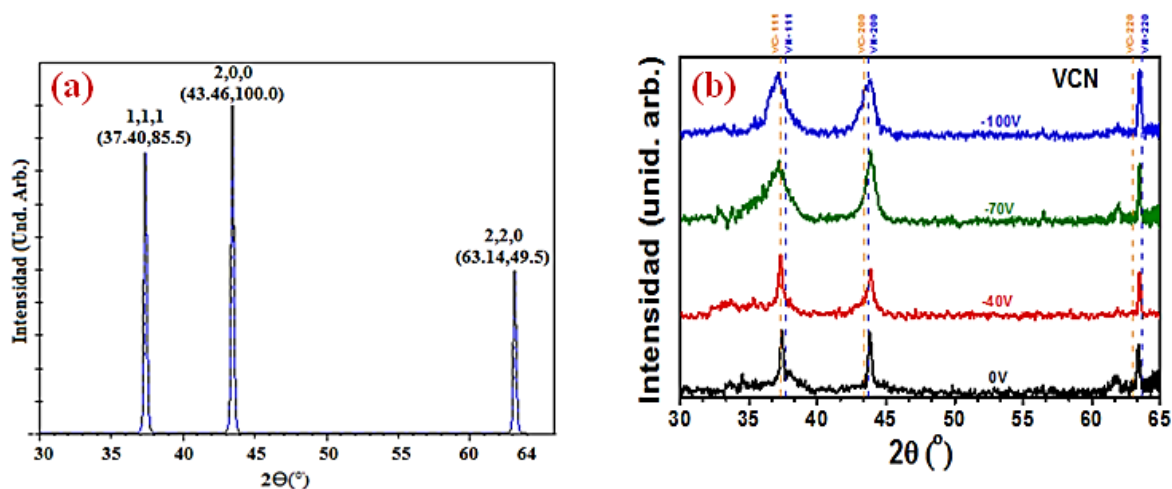


Figura 4.20. Espectros del compuesto VCN: (a) obtenido por simulación, (b) obtenido experimentalmente.

En la figura 4.20 se pretende comparar el patrón DRX obtenido por simulación y experimentalmente, donde efectivamente se puede analizar que comparten los ángulos de difracción, sin embargo no sucede lo mismo con las intensidades de los picos, pero esto es consecuencia de la naturaleza de formación del compuesto donde no existe dirección cristalina preferencial, aun así se puede atribuir esta simulación a la molécula de VCN donde los átomos de los elementos forman la estructura FCC tipo NaCl y los patrones de difracción coinciden notoriamente.

4.3 Caracterización morfológica, mecánica y tribológica

4.3.1 Microscopia de fuerza atómica – (AFM)

Por medio de la técnica de AFM se analizó de manera cuantitativa la morfología superficial de las películas de VCN a los diferentes voltajes *Bias* aplicados, el área analizada para las muestras fue de $5.01\ \mu\text{m} \times 5.01\ \mu\text{m}$ con una escala en Z alrededor de los $35 \pm 2\ \text{nm}$, los recubrimientos analizados fueron depositados sobre Si (100), como resultado del ensayo se obtuvieron imágenes en modo no-contacto en dos y tres dimensiones, y a partir de estas imágenes fueron extraídos los valores de tamaño de grano y rugosidad usando un software de análisis estadístico (*SPIP*®).

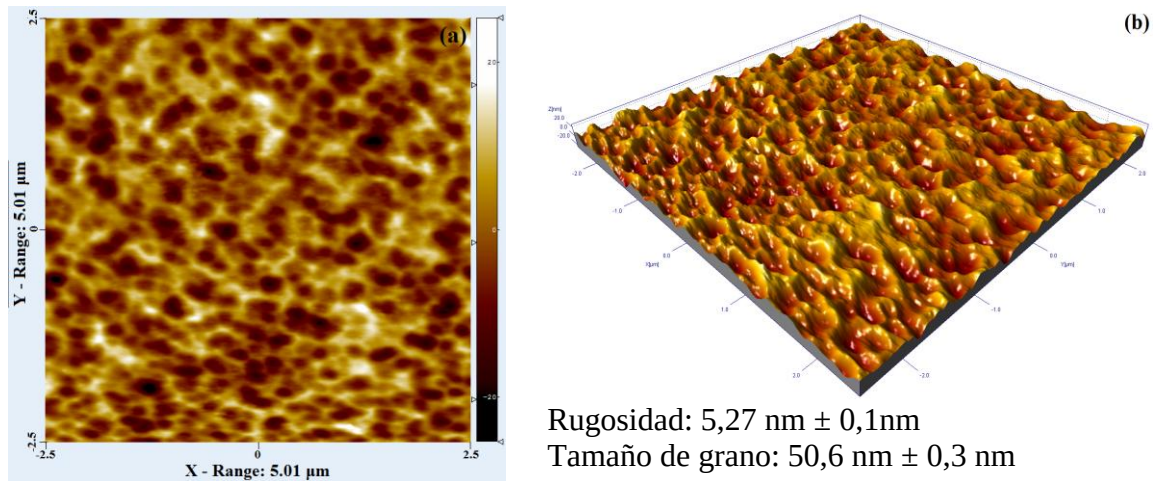


Figura 4.21. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a 0 Voltaje *Bias*: (a) imagen 2D, (b) imagen 3D.

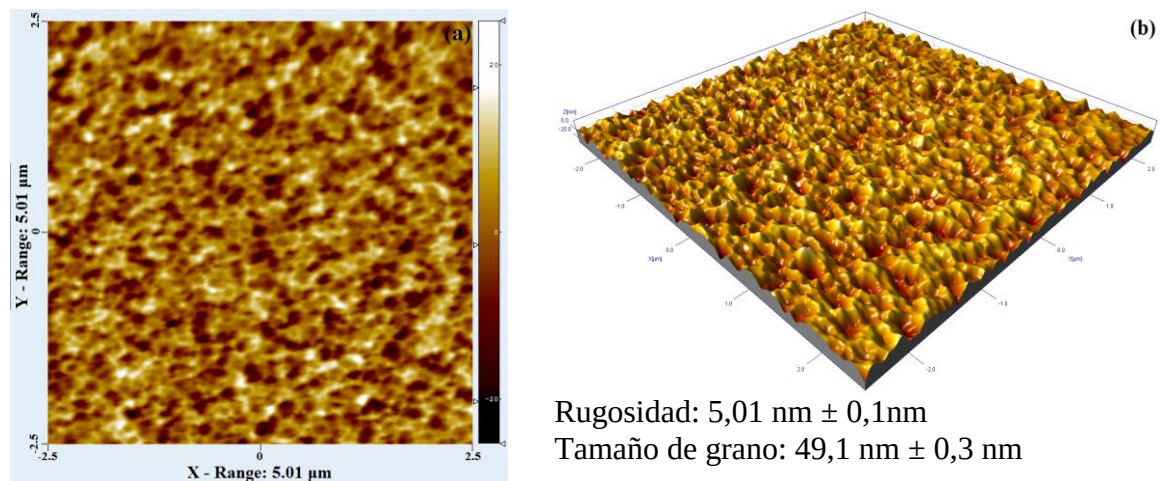


Figura 4.22. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a -40 Voltaje *Bias*: (a) imagen 2D, (b) imagen 3D.

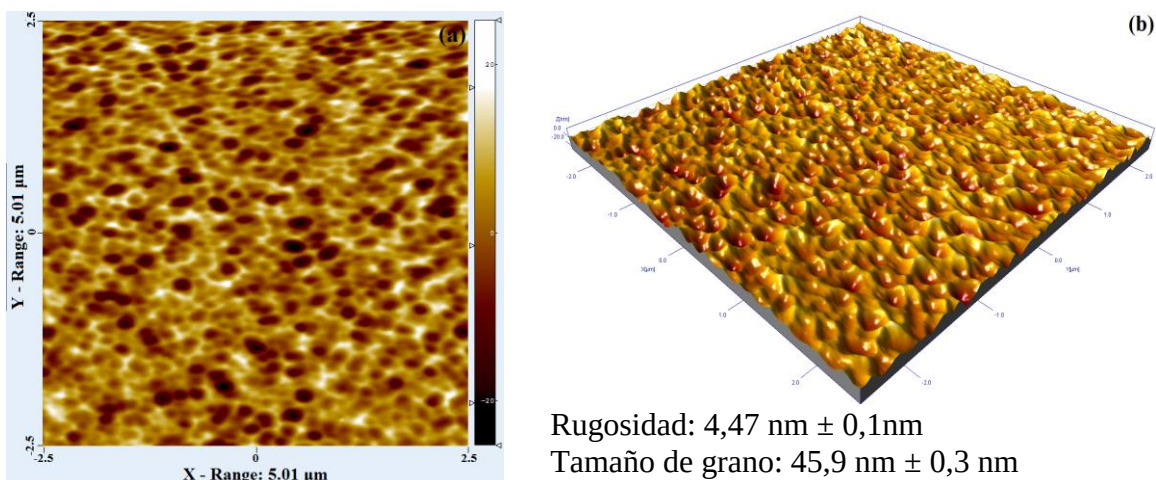


Figura 4.23. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a -70 Voltaje *Bias*: (a) imagen 2D, (b) imagen 3D.

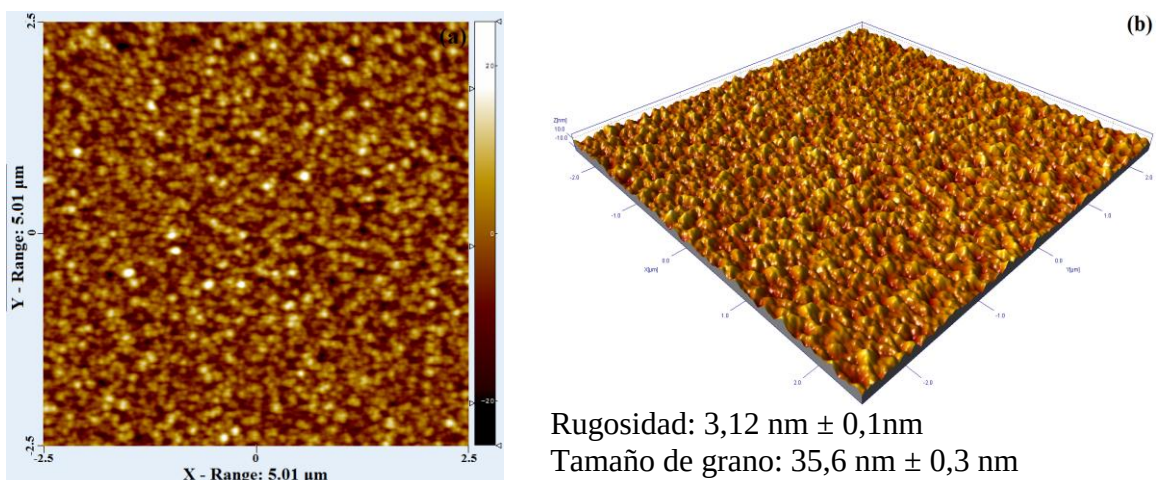


Figura 4.24. Imágenes AFM para el recubrimiento VCN depositado a -100 Voltaje *Bias*: (a) imagen 2D, (b) imagen 3D.

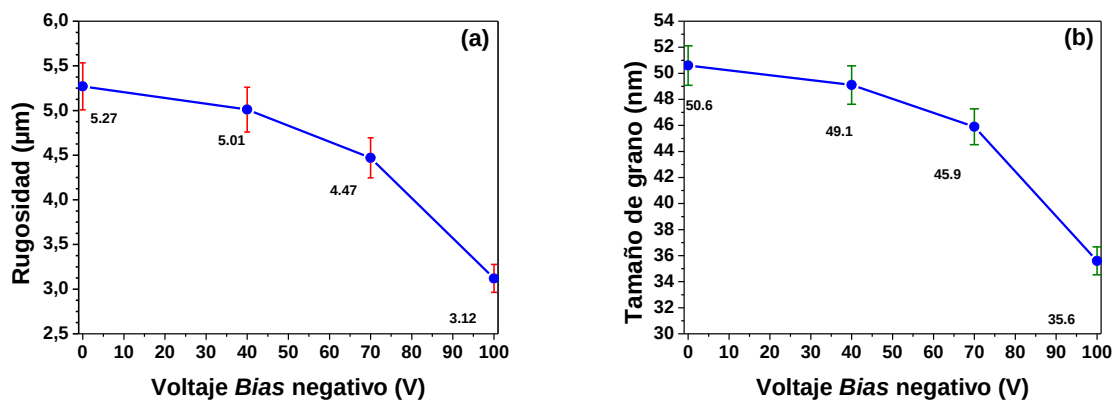


Figura 4.25. Influencia del voltaje *Bias* en la morfología de los recubrimientos VCN: (a) Rugosidad vs voltaje *Bias* aplicado, (b) Tamaño de grano vs Voltaje *Bias* aplicado.

De los resultados de la prueba de AFM se puede analizar el efecto del voltaje *Bias* aplicado en los sustratos, en la figura 4.25a se puede observar como disminuye la rugosidad de recubrimiento a medida que incrementa el voltaje negativo aplicado, lo cual es coherente ya que se generan bombardeos más intensos del ión Ar^+ a medida que esta diferencia de potencial se incrementa, ocasionando una reducción de las crestas superficiales. Igualmente se muestra en la figura 4.25b que la reducción de la rugosidad va de la mano con la reducción del grano, y estos dos fenómenos son producto de la compactación del recubrimiento evidenciada anteriormente en la medición de los espesores por microscopia electrónica de barrido, donde el espesor disminuye a medida que se incrementa el voltaje negativo aplicado.

4.3.2 Propiedades mecánicas (Nanoindentación)

La dureza y el módulo de Young o de elasticidad reducido (E_r) para el recubrimiento de VCN depositadas sobre sustratos metálicos de acero AISI 8620 bajo la norma ASTM C1327, las cuales fueron analizadas después de estudiar las características estructurales, morfológicas y topográficas para correlacionarlas con las propiedades mecánicas.

La figura 4.26. Muestra las curvas típicas de carga - desplazamiento de indentación del recubrimiento, utilizando un indentador estándar *Berkovich*. Los valores de dureza, H , y el módulo de elasticidad, E , se obtuvieron mediante el método de *Oliver y Pharr*.

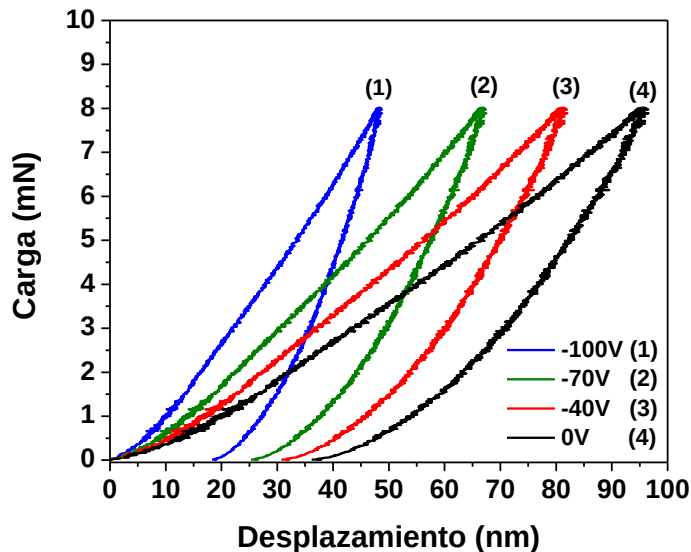


Figura 4.26. Resultados de las pruebas de nanoindentación para el recubrimiento de VCN curvas de carga-desplazamiento de indentación.

La Figura 4.27a se puede analizar la influencia del voltaje *Bias* en la dureza del recubrimiento dado que estos valores aumentan a medida que incrementa el Voltaje aplicado. Este resultado se puede explicar correlacionando con los resultados obtenidos por

AFM donde el incremento del voltaje aplicado disminuye el tamaño de grano incrementando las fronteras de grano generando un aumento en la dureza del recubrimiento debido al efecto *Hall Petch* como lo muestra la siguiente ecuación:

$$H = H_0 + k \cdot D^{-1/2} \quad (\text{Ec. } 4.7)$$

Donde H es la dureza del material policristalino con tamaño de grano D , H_0 es la dureza del mismo material con tamaño de grano mayor, y k es una constante medida del endurecimiento relativo por la contribución de las fronteras del grano. El aumento de la dureza en los recubrimientos se atribuye que a medida que se aumenta el voltaje *Bias* el bombardeo iónico de los átomos de Ar^+ es más intenso provocando una mayor densidad y una reducción en el tamaño de grano. Las fronteras de los granos son barreras que dificultan el movimiento de las dislocaciones del material, por lo tanto una dislocación encuentra difícil pasar de un grano a otro a través de las fronteras debido al desorden relativo en que se encuentran los átomos en esa zona, provocando que los materiales con granos pequeños tengan una mayor dureza. Estos resultados indican que las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad son fuertemente dependientes del Voltaje *Bias* Conocida la dureza se calcula el módulo de Young (E_r), como se ilustra en la figura 4.27b. [16].

Los análisis de difracción de rayos-X (XRD) indican que los recubrimientos de VCN bajo las condiciones de deposición crecieron con una orientación en los planos (111). Respecto a lo anterior, la literatura reporta que la dureza de los nitruros intersticiales de los metales de transición varía dependiendo de la orientación cristalina siendo, por lo general, la orientación (111) la más dura [19].

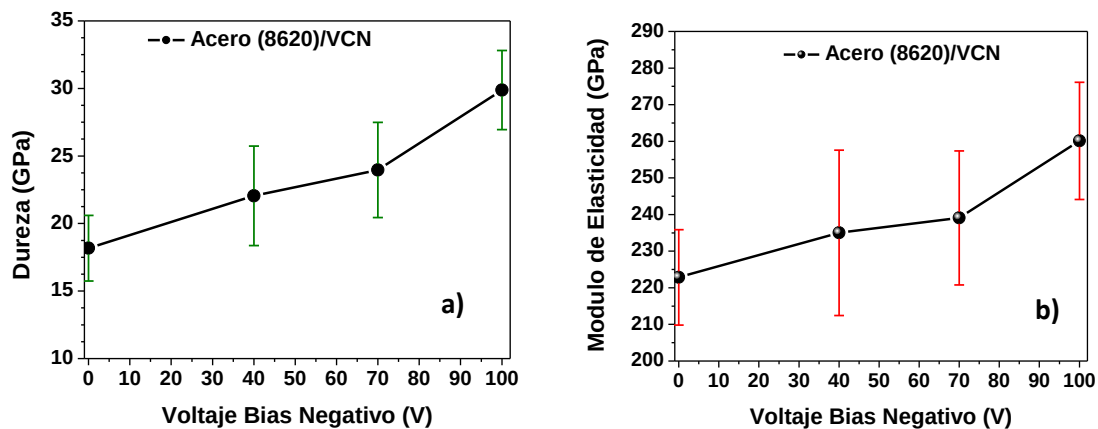


Figura 4.27. Propiedades mecánicas para recubrimientos de VCN: (a) resultado de Dureza con respecto al Voltaje negativo de polarización, (b) Resultado del Módulo de Elasticidad con respecto al Voltaje negativo de polarización.

A partir de los resultados de nano-indentación también se pueden calcular otras propiedades como la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) y la recuperación elástica (R). La recuperación elástica del recubrimiento se calculó mediante la siguiente ecuación [24]:

$$R = \frac{\delta_{\max} - \delta_p}{\delta_{\max}} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Donde $\delta_{\max}$ es el desplazamiento máximo y δ_p es el desplazamiento residual o plástico. Los datos de la ecuación fueron tomados de las curvas de carga vs profundidad de penetración de las indentaciones de la figura 4.36. La Figura 4.28 muestra los valores obtenidos para la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) y la recuperación elástica (R).

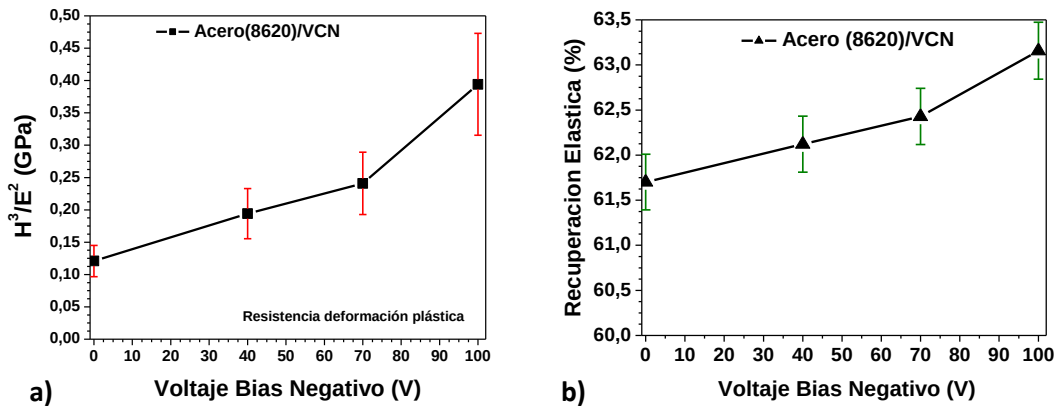


Figura 4.28. a) Resistencia a la deformación plástica. b) recuperación elástica del recubrimiento VCN al variar el Voltaje Negativo de Polarización.

De la 4.28 se puede observar que el mayor valor tanto en resistencia a la deformación plástica como en la recuperación elástica del recubrimiento de VCN se obtiene cuando se aplica un Voltaje *Bias* de -100V, esto indica que la deformación plástica debido al desgaste abrasivo será reducida respecto a los otros voltajes. Esto está relacionado con el incremento de la densidad del recubrimiento, la dureza y la baja rugosidad con respecto a los otros voltajes *Bias* aplicados.

4.3.3 Prueba de desgaste por Pin on Disk

El coeficiente de fricción del sustrato ASI 8620 recubierto con VCN variando el voltaje *Bias* (0V, -40V, -70V y -100V) se muestra en la figura 4.29. Todas las curvas mostraron dos etapas típicas, en la etapa I el coeficiente de fricción se incrementa a un valor alto seguido de un decaimiento de este hasta estabilizarse, esta es la etapa II. El incremento del coeficiente de fricción se atribuye a un periodo el cual se da el rompimiento de puntas

rugosas sobre el par tribológico conduciendo a la aparición de partículas conocidas como (*Debris*). La etapa II se conoce como la zona estable o distancia de deslizamiento.

Una vez las asperezas de ambos cuerpos son suavizadas, la superficie del material más suave, como lo es en este estudio en donde el pin usado es de acero al cromo, es moldeada a la superficie del material más duro, en este caso el recubrimiento de VCN, reduciendo así el coeficiente de fricción hasta el comienzo de un estado estacionario. La segunda etapa o llamada distancia de deslizamiento del periodo de fricción y se inicia después de alrededor de 18 m-20 m de deslizamiento [21]. En esta estación es generada una estabilización del coeficiente de fricción asociado a la coexistencia y competición entre los mecanismos de fricción adhesivo e interferencial. De acuerdo con lo anterior el valor del coeficiente de fricción depende de qué mecanismo prevalece sobre el otro.

La figura 4.29b muestra el coeficiente de fricción como función del voltaje *Bias* en este se observa una reducción del coeficiente de fricción conforme el Voltaje *Bias* aumenta. Esto se relaciona con el modelo friccional propuesto por *Archard* el cual contempla la contribución de las rugosidades superficiales, la bola del pin y la dureza del recubrimiento.

$$\mu = \frac{F_f}{F_n} = C_k \frac{R_{(s,a)}}{\sigma t_{(H,E_r)}} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Donde μ es el coeficiente de fricción del sistema, C_k es una constante de ajuste que depende de las condiciones de prueba, $R_{(s,a)}$ es la rugosidad del recubrimiento la cual puede ser cuadrática o aritmética y $\sigma t_{(H,E_r)}$ es una variable que depende de las propiedades alasto-plásticas del sistema (dureza H o módulo de elasticidad E_r).

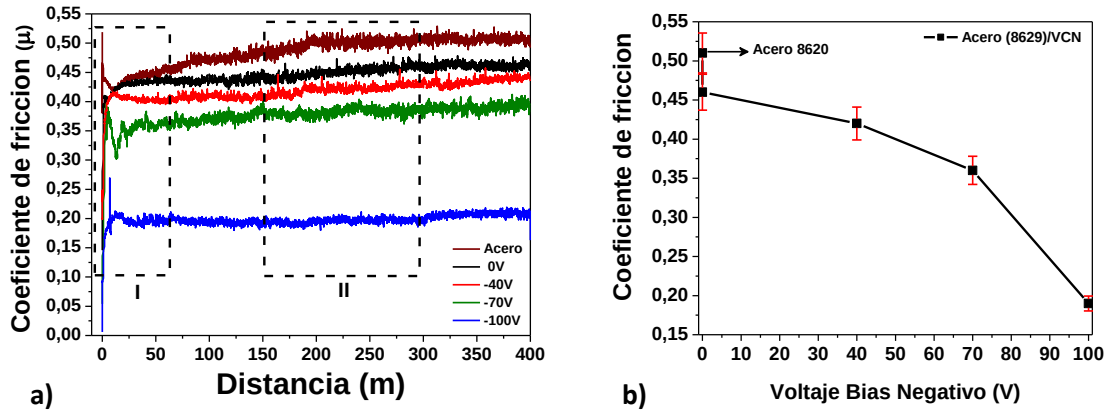


Figura 4.29. Coeficiente de fricción del acero ASI 8620 recubierto con VCN; (a) en función de la distancia de deslizamiento (b) como función del voltaje *Bias*.

De acuerdo con este modelo cuando el recubrimiento presenta una baja rugosidad y alta dureza el coeficiente de fricción tiende a disminuir, de esta forma el ensayo de Pin on Disk se correlaciona con las pruebas de AFM y Nanoindentación, como se observó en la figura 4.25a la rugosidad disminuye al aumentar el voltaje *Bias* aplicado de igual manera en la

figura 4.27 la dureza aumenta con el incremento del voltaje aplicado. Se puede concluir que para el recubrimiento depositado a -100V es de esperarse que presente un menor coeficiente de fricción dada su baja rugosidad y alta dureza con respecto a los otros recubrimientos depositados a diferentes voltajes *Bias*. En este estudio se observó una disminución en el coeficiente de fricción del 58% a medida que aumenta el voltaje *Bias*.

La dureza ha sido considerada como una de las principales propiedades del material que relaciona la resistencia al desgaste, pero hay fuertes evidencias que sugieren que el modulo elástico puede también tener una influencia importante sobre el comportamiento al desgaste. En particular, la resistencia a la deformación elástica, la cual está asociada a la relación de dureza (H) y modulo elástico (E) de la manera H^3/E^2 , que ha sido demostrado por varios autores como el parámetro más adecuado para predecir la resistencia al desgaste en lugar de sólo la dureza [22].

El ensayo se Pin on Disk se utilizó para caracterizar la resistencia al desgaste, cuando las capas son sometidas 400m de deslizamiento. Se realizó el análisis de la pista de desgaste, por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM), ya que esta nos permite observar qué fenómenos de desgaste se presentan sobre la superficie, además de cuándo hay un rompimiento severo de la continuidad de la capa.

En la Figuras 4.30, 4.31, 4.32 y 4.33 se muestra las micrografías de las pistas de desgaste del acero recubierto con VCN el cual fue depositado a un voltaje *Bias* de 0V, -40V, -70V y -100V en las cuales se evidencia un desgaste abrasivo debido al continuo paso del pin con el recubrimiento que forma partículas que sufren una deformación plástica ocasionando su endurecimiento, las cuales se pueden incrustar en el pin o en el sustrato provocando arado en el material. Por otro lado se puede observar que en las figuras 4.30, 4.32 y 4.33 correspondientes al recubrimiento depositado a un voltaje *Bias* de 0V, -70 y -100V respectivamente presenta un desgaste adhesivo del recubrimiento, ya que en ciertas zonas no se desgasto el recubrimiento, esto se atribuye a que este, soporto el peso de la carga y la fatiga generada por la rotación del pin.

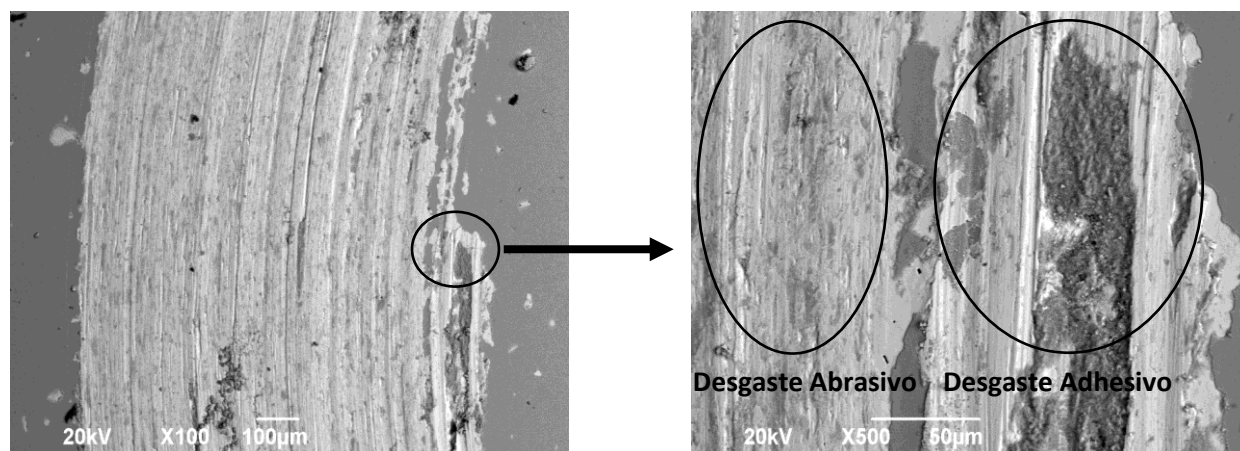


Figura 4.30. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de 0V.

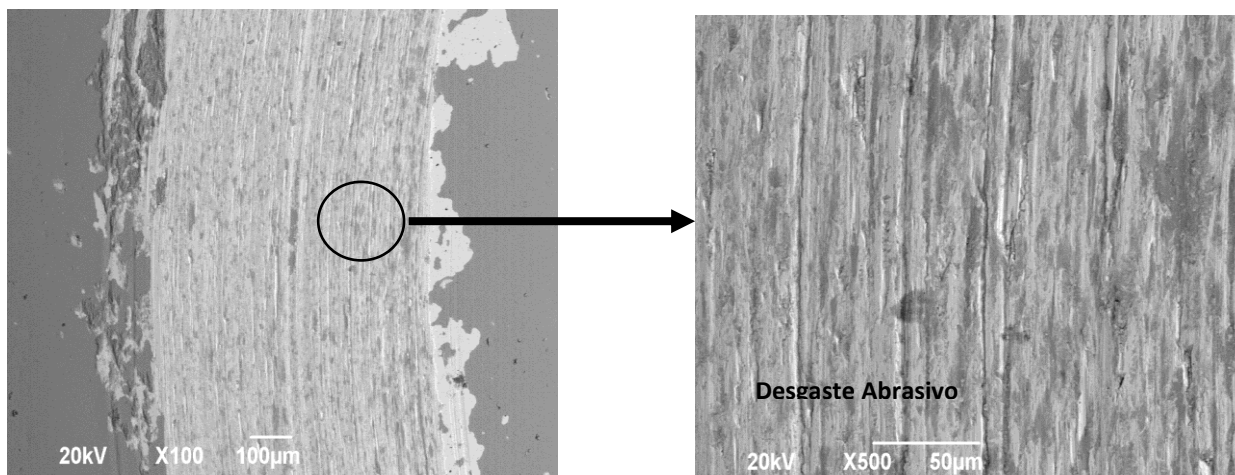


Figura 4.31. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de -40V.

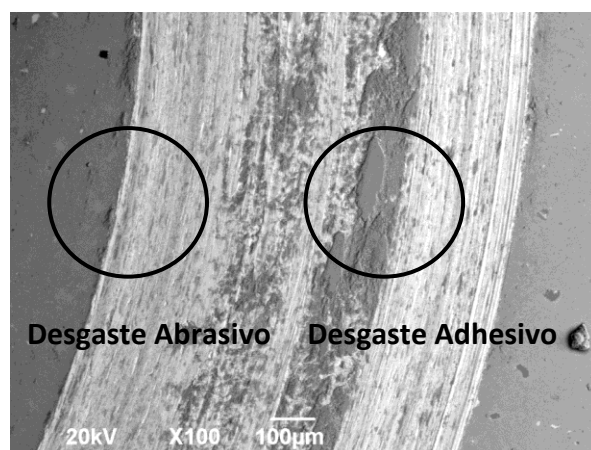


Figura 4.32. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de -70V.

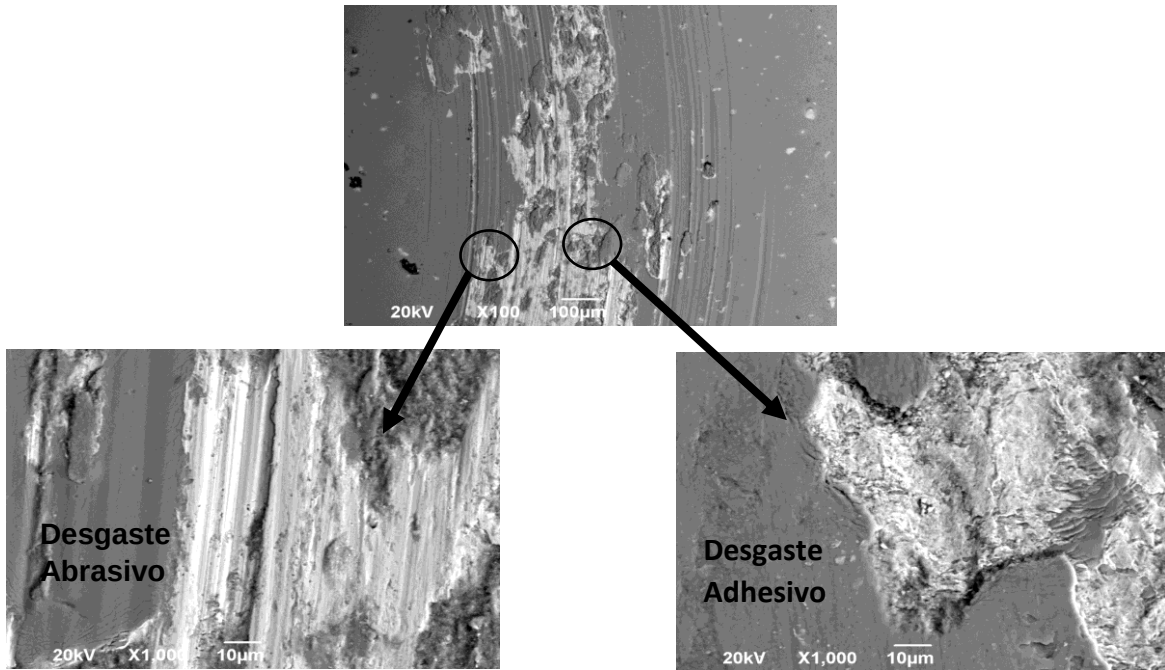


Figura 4.33. Microscopía electrónica de barrido para la pista de desgaste del recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a un voltaje de polarización de -100 V.

4.3.4 Prueba de Rayado

La técnica de rayado (*Scratch test*) se realizó con el objetivo de caracterizar la fuerza de adhesión del recubrimiento. Las propiedades de adhesión del recubrimiento se puede caracterizar teniendo en cuenta dos términos: la carga crítica baja, L_{C1} , la cual está definida como la carga donde se producen las primeras grietas (falla cohesiva); y la carga crítica superior, L_{C2} , la cual es la carga donde ocurre la delaminación en el borde de la huella de rayado (falla adhesiva).

Algunos autores han intentado encontrar una expresión que relacione diferentes variables que están presentes en el ensayo de rayado, tal como lo ha propuesto *Holmberg* ^[23] donde se tiene en cuenta principalmente la fricción entre la capa y el indentador del rayado, las propiedades mecánicas de la capa (E_r), y el trabajo realizado por el indentador tal como lo muestra la ecuación:

$$L_c = \frac{A}{\nu \cdot \mu} \sqrt{\frac{2 \cdot E_r \cdot W_a}{t}} \quad (\text{Ecu. 4.11})$$

Donde L_c es la carga crítica, A es el área de la huella de rayado donde se toma la carga, ν es el módulo *poisson* la capas, μ es el coeficiente de fricción del par tribológico (capa-indentador), E_r es el módulo de elasticidad reducido de la capa, W_a es el trabajo realizado para generar la huella de rayado y t es el espesor de la capa.

Los valores de carga crítica para el recubrimiento cuando se varía el voltaje *Bias* se muestra en la figura 4.34. En ella se muestran ambas cargas la línea punteada indica la carga crítica L_{C2} . Las diferentes cargas críticas se determinaron a partir de la zona donde la carga se vuelve más independiente del coeficiente de fricción. En la figura 4.34 la primera estabilización de la curva es atribuida a la falla cohesiva, mientras la segunda estabilización es atribuida a la falla adhesiva.

La figura 4.34 Los valores de L_{C1} (falla cohesiva) al variar el Voltaje *Bias* de 0V, -40V, -70V y -100V fueron de 7 N, 6 N, 14 N y 15 N respectivamente y para L_{C2} (falla adhesiva) de 24 N, 27 N, 28 N y 33N, respectivamente; el valor más alto correspondiente al recubrimiento de VCN en función del Voltaje *Bias* es el de -100 V.

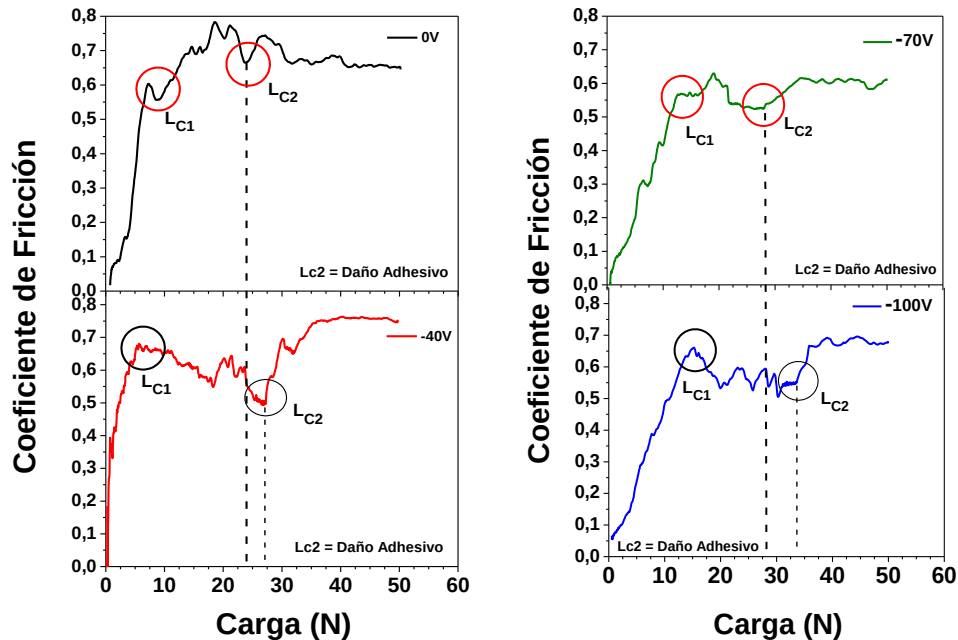


Figura 4.34. Curvas de coeficiente de fricción en función de la carga, para el recubrimiento VCN. Se indica los sitios de falla cohesiva (L_{C1}) y la falla adhesiva (L_{C2}).

En la figura 4.35 Se puede observar claramente el incremento de las propiedades de adhesión para el recubrimiento de VCN en función del incremento del voltaje *Bias*. Este aumento de la adhesión se debe al incremento de las propiedades mecánicas, como la reducción de la rugosidad superficial del y a la reducción del coeficiente de fricción del recubrimiento. Para este caso se observa además que el incremento de la recuperación elástica y el aumento en la resistencia a la deformación elástica, actuando como un bloqueo a la propagación de grietas, por lo cual se debe aplicar mayor carga para generar grietas y desprendimiento del recubrimiento (falla adhesiva) del sistema capa/sustrato. En este

estudio, se observó un aumento del 34.28 % en la LC2 para los recubrimiento de V-C-N depositados al variar el voltaje *Bias*

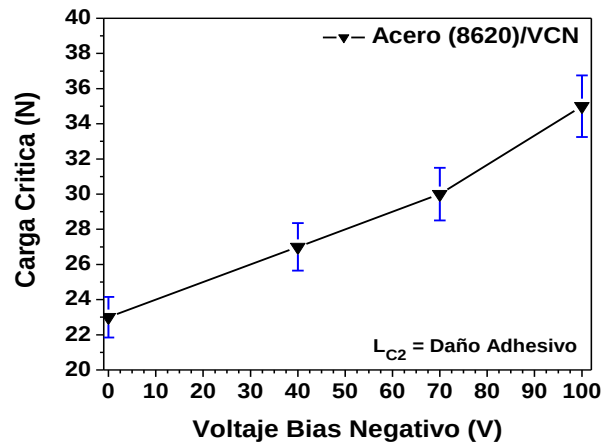


Figura 4.35. Curvas de carga crítica en función del Voltaje *Bias*, para el recubrimiento VCN.

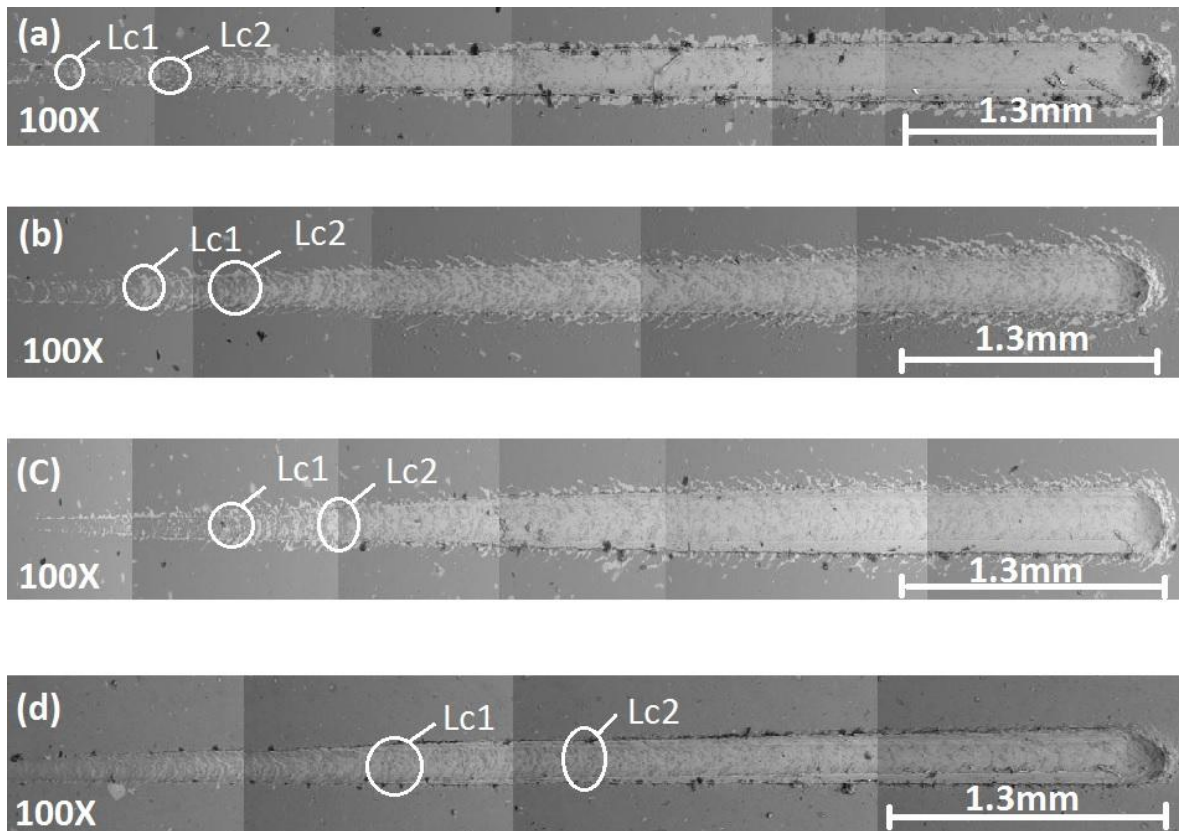


Figura 4.36. Microscopías electrónica de barrido sobre las huella de rayado para el recubrimiento de VCN depositados sobre un Acero AISI 8620 a: (a) 0V, (b) -40V, (c) -70V, (d) -100v

En las figuras 4.36, se ilustran las Microscopias electrónicas de barrido de las huellas de rayado para los recubrimientos de VCN depositados diferentes voltajes *Bias* con el fin de observar la falla cohesiva y adhesiva, encontrando que estas aumentan a medida que incrementa el voltaje *Bias*, en las figuras 4.36 a, b y c se puede observar que los recubrimientos sufren una fragmentación ocasionando daños característicos del término en ingles *Spallation* como: *Buckling*, *Wedging* y *Recover*, pero en la figura 4.36d sufre grietas a través de su espesor, esto puede ser debido a lo que se encontró por DRX donde este recubrimiento tiene mayor tensiones internas en su red cristalina provocando este tipo de daño.^[24]

4.4 Caracterización electroquímica

4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica – (EIS)

La figura 4.37 muestra el circuito que se utilizó, la cual corresponde a la celda de *Randles* el cual indica que la capacitancia de la capa esta en paralelo con la impedancia, debido a la reacción de transferencia de iones. [25-26].

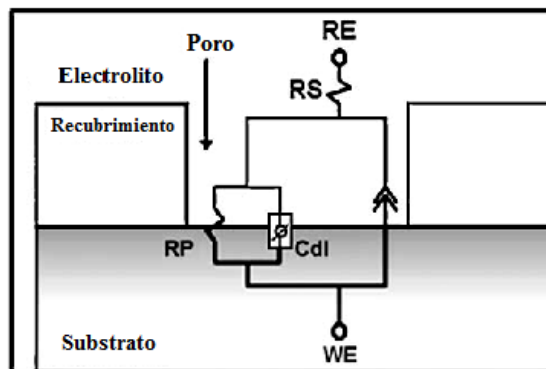


Figura 4.37. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales en la prueba electroquímica para el recubrimiento de VCN. (*RE*) electrodo de referencia, (*RS*) resistencia de electrolito, (*Rp*) resistencia de polarización (Recubrimiento), (*Cdl*) capacitancia de la capa, (*WE*) electrodo de trabajo.

En la figura 4.38 muestra el diagrama de *Nyquist* correspondiente al acero AISI 8620 sin recubrimiento y recubierto VCN. Para simular lo que ocurre electroquímicamente en la interface de los recubrimientos obtenidos [24-25]. El cual permite analizar desde el punto de vista electroquímico la respuesta del recubrimiento en ambientes agresivos (solución de NaCl), es presentado en la figura 4.38. En esta grafica se muestra la parte imaginaria de la impedancia (Z'') frente a su parte real (Z'), para la el recubrimiento depositado con diferentes voltaje *Bias*.

A partir del ensayo de DRX se encontró que el recubrimiento presenta una deformación de red tipo tensil a medida que el voltaje *Bias* aumenta, lo cual puede afectar de manera negativa la protección del recubrimiento ya que se generan microgrietas por el intenso bombardeo de los átomos de Ar^+ , que posibilitan el libre tránsito de los iones del electrolito hacia el sustrato.

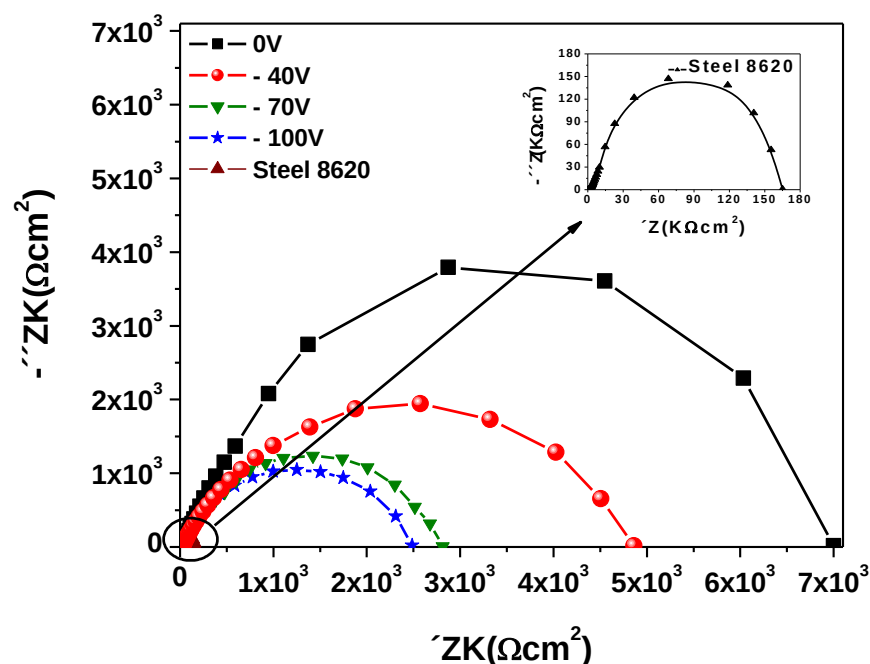


Figura 4.38. Diagramas de Nyquist obtenidos para el acero AISI 8620 sin recubrimiento y recubierto con VCN

En la figura 4.38 se puede observar la disminución de los semicírculos donde los valores de resistencia a la polarización (R_p) y la capacitancia disminuyen para los diferentes sistemas, la figura 3.39 muestra la resistencia a la polarización a partir del diagrama de Nyquist., la resistencia a la polarización y la capacitancia del sustrato con el recubrimiento de VCN es mayor que la del sustrato sin recubrir, pero al comparar el recubrimiento cuando se varia el Voltaje *Bias*, se observa que a medida que el voltaje *Bias* se aumenta la resistencia a la polarización (R_p) disminuye, permitiendo de esta manera deducir que al disminuir el voltaje *Bias* el recubrimiento presenta una mayor resistencia al paso de iones presentes en el electrolito de NaCl y que se transfieren desde la superficie de la película hacia el sustrato de acero.

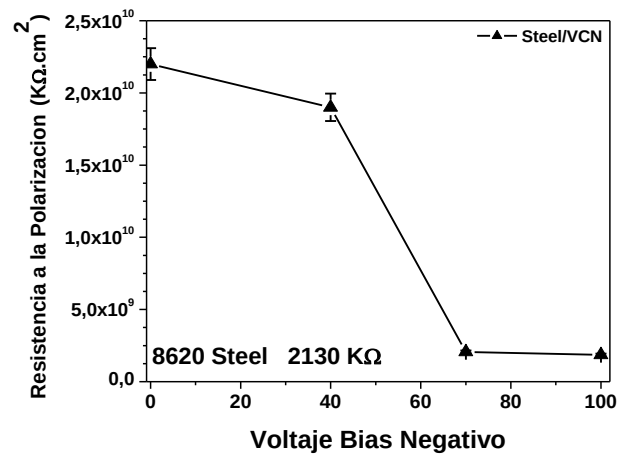


Figura 4.39. Resistencia a la Polarización del recubrimiento VCN variando el voltaje *Bias*.

4.4.2 Curvas de polarización Tafel

En la figura 4.40. Se muestran las curvas de polarización Tafel que resultan de graficar el potencial de corrosión en función de la densidad de corriente, estas se realizaron para los diferentes voltajes *Bias* del recubrimiento VCN. Estas curvas permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, ya que este valor es necesario para calcular la velocidad de corrosión.

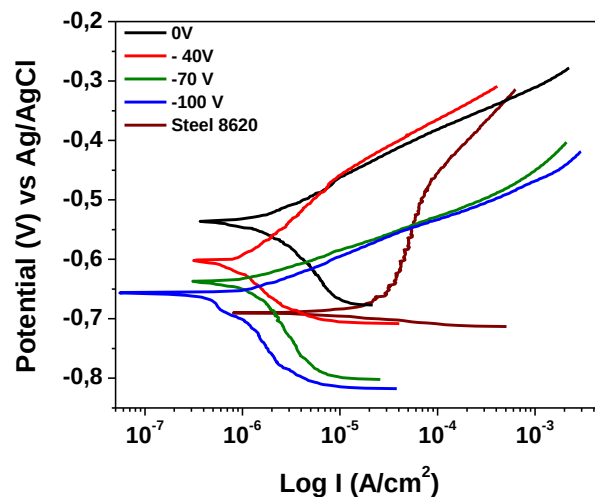


Figura 4.40. Curvas de polarización Tafel para sustrato de acero recubierto con capas de VCN y sin recubrimiento.

Los potenciales de corrosión del acero recubierto con VCN, son más electropositivos (potencial de corrosión más catódico), en relación al acero sin recubrimiento, lo que confirma que las diferentes películas depositadas tienen un desplazamiento hacia la zona superior de la gráfica (potencial de corrosión más catódico) y valores de densidad de corrosión más bajos con respecto al acero 8620, lo que indica que se ha generado una mayor protección frente a la corrosión al sustrato metálico. De las curvas de polarización también se puede observar que a medida que se aumenta el Voltaje *Bias* la gráfica se desplaza hacia valores de densidad menores pero ha sufrido un desplazamiento hacia la zona inferior de la gráfica (potencial de corrosión más anódico), indicándonos que si aumentamos el voltaje *Bias* la protección del recubrimiento ya no es tan eficiente, esto se atribuye a que el del voltaje *Bias* genera un bombardeo iónico de los átomos de Ar^+ más intenso y esto puede generar micro grietas o porosidad del recubrimiento permitiendo que los iones del electrolito penetren el recubrimiento generando una pérdida de la acción protectora de este.

En la figura 4.41, 4.42, 4.39, 4.43 se muestran los resultados de las curvas de polarización Tafel en las cuales se calculó la velocidad de corrosión, factor de porosidad del recubrimiento, resistencia a la polarización y eficiencia del recubrimiento protector respectivamente al variar el Voltaje *Bias*. La velocidad de corrosión se calcula a partir de las ecuaciones 4.12 y 4.13 [27]:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

$$\text{Vel. corrosión} = \frac{i_{corr} * K * E_w}{d} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$), β_a , β_c Pendientes de Tafel anódica y catódica, d corresponde a la densidad del material, E_w es el peso equivalente del material y K Constante que define las unidades de la velocidad de corrosión.

En la figura 4.41, se presenta la velocidad de corrosión de los valores obtenidos para el recubrimiento VCN, los cuales se obtienen sustituyendo los resultados electroquímicos en la ecuación 4.12, para todos los voltajes *Bias*. En la figura 4.41 se presenta la velocidad de corrosión en función del voltaje *Bias* de modo que el análisis en todos los recubrimientos sugiere que la velocidad de corrosión aumenta con el incremento del Voltaje *Bias*, este comportamiento es debido a la pérdida de la acción protectora del recubrimiento ya que el voltaje *Bias* genera un bombardeo iónico de Ar^+ de mayor intensidad.

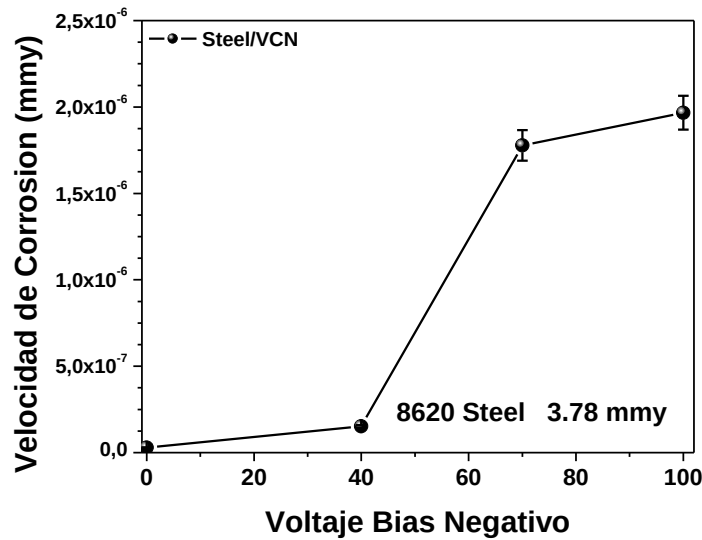


Figura 4.41. Velocidad de corrosión del recubrimiento VCN variando el voltaje *Bias*.

Factor de porosidad

El factor de porosidad (porcentaje de porosidad de la capa) corresponde a la relación entre la resistencia de polarización del sustrato sin recubrimiento y el sustrato recubierto con las multicapas, como lo muestra la siguiente ecuación 4.13 [6]:

$$P = \frac{R_{p,u}}{R_{p,r-u}} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

Donde P es la porosidad de capa o recubrimiento total, $R_{p,u}$ es la resistencia de polarización del sustrato sin recubrir y $R_{p,r-u}$ es la resistencia de polarización medida del sistema sustrato. En la figura 4.42 se presenta el factor de porosidad de los valores obtenidos para el recubrimiento VCN, los cuales se obtienen sustituyendo los resultados electroquímicos en la ecuación 4.13, para todos los voltajes *Bias*.

En la figura 4.42 se presenta la porosidad de la capa en función del voltaje *Bias* de modo que el análisis del factor de porosidad aplicado en todos los recubrimientos con el incremento del Voltaje *Bias*, esto se puede explicar debido a lo observado en el ensayo DRX que a medida que aumenta el voltaje *Bias* se presenta una deformación de red tipo tensil del recubrimiento que generan microgrietas, cavidades que el sistema planteado en este análisis lo toma como porosidades en el recubrimiento.

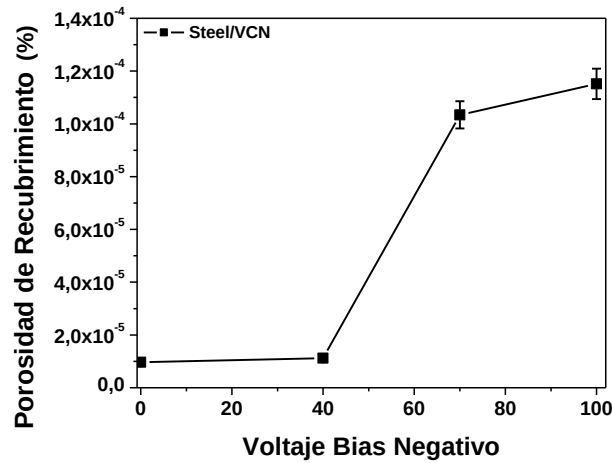


Figura 4.42. Factor de porosidad del recubrimiento VCN variando el voltaje *Bias*.

La Eficiencia de Protección del Recubrimiento.

La eficiencia de protección del recubrimiento se calcula a partir de la ecuación 4.15 [6]:

$$Ef (\%) = \left(\frac{I_{corr_s} - I_{corr_f}}{I_{corr_s}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 4.15})$$

Donde I_{corr_s} es la corriente de corrosión del sustrato y I_{corr_f} es la corriente de corrosión del recubrimiento.

En la figura 4.43 se presenta la eficiencia del recubrimiento ante la corrosión en función del voltaje *Bias* de modo que el análisis de la eficiencia de todos los recubrimientos nos muestra que la eficiencia disminuye con el incremento del voltaje *Bias*, por lo tanto, estos resultados se ajustan al incremento de la velocidad de corrosión, la reducción de la resistencia a la corrosión y el aumento de la porosidad cuando el Voltaje *Bias* se incrementa. Estos resultados se pueden atribuir a la intensidad del bombardeo de los átomos de Ar^+ , que pueden provocar la formación de poros o cavidades que facilitan los procesos de corrosión debido a que existe mayor zona superficial específica en contacto con la solución corrosiva.

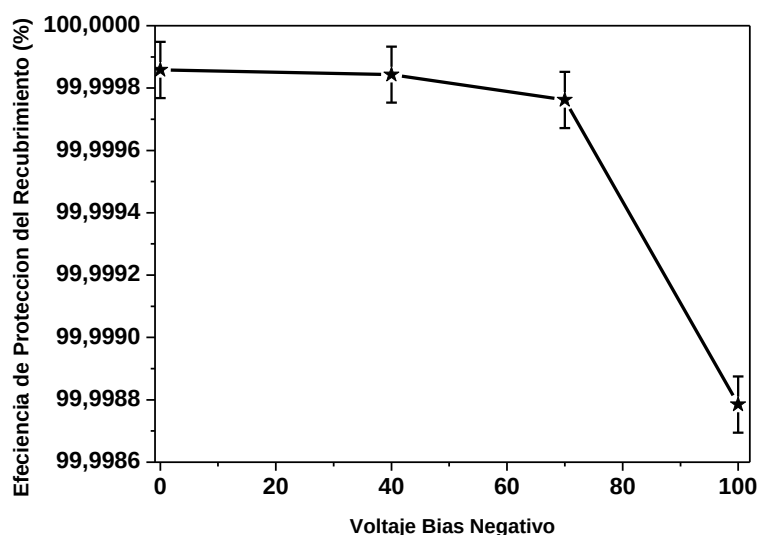


Figura 4.43. Eficiencia del recubrimiento VCN variando el voltaje *Bias*.

4.4.3 Análisis de por microscopia electrónica de barrido

Las imágenes de microscopia óptica de la figura 4.44 muestran el comportamiento presentado por los diferentes recubrimientos después de las pruebas electroquímicas. En estas imágenes se puede observar que el recubrimiento que presentó un menor daño fue el que se depositó a un voltaje *Bias* de 0V y el que mayor daño fue el que se depositó a -100V, en estas imágenes también se puede observar como a medida que se aumenta el voltaje *Bias* el daño producido por el electrolito es mayor, corroborando lo que se encontró por las pruebas electroquímicas EIS y TAFEL.

Las imágenes muestran regiones afectadas por el proceso corrosivo siendo la fuente principal de corrosión los defectos en el recubrimiento como grietas y cavidades. Cada defecto permite al medio corrosivo tener contacto con el sustrato formando celdas galvánicas dando inicio a la formación de picado. Estos defectos se pueden explicar a partir de lo que se encontró en el ensayo de DRX donde el recubrimiento presenta una deformación de red tipo tensil a medida que se aumenta el voltaje *Bias* ya que se generan microgrietas o cavidades por el intenso bombardeo de los átomos de Ar^+ , que posibilitan el libre tránsito de los iones del electrolito hacia el sustrato.

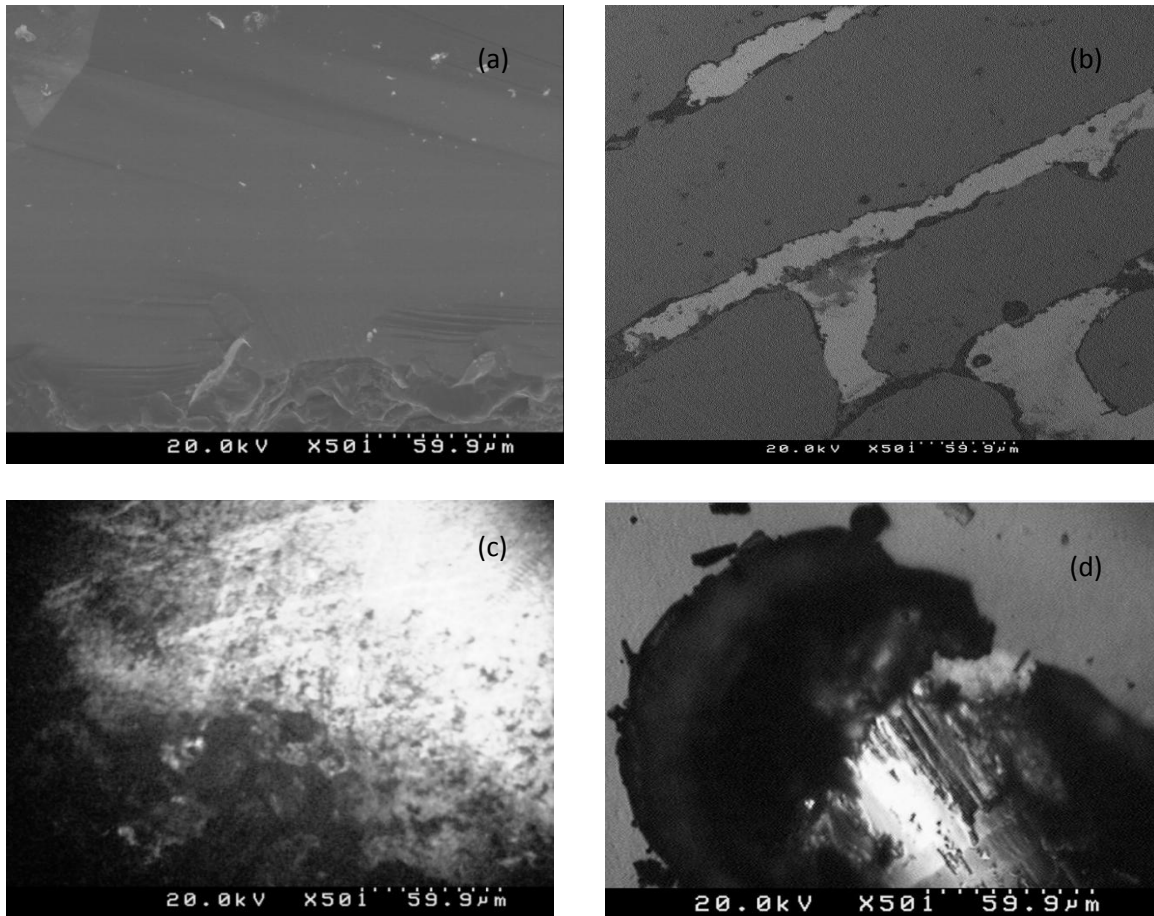


Figura 4.44. Imágenes de microscopia óptica del proceso corrosivo sobre los recubrimientos VCN variando el voltaje *Bias*; (a) 0V (b) -40V (c) -70 V (d) -100V

4.6 INDICE DE MERITO

Después de realizar múltiples caracterizaciones al recubrimiento de VCN, se puede determinar la influencia del voltaje *Bias* en la respuesta mecánica, tribológica y electroquímica. En la figura 4.44a se presenta el índice de mérito que relaciona las propiedades mecánicas y corrosivas como función del voltaje polarizador, de modo que la dureza (GPa) – resistencia a la polarización ($K\Omega.Cm^2$) y el voltaje *Bias* (V), son los constituyentes del índice basado en el voltaje *Bias*. En la figura 4.44a se observa un incremento de la dureza en función del voltaje *Bias* y también se percibe la reducción de la resistencia a la polarización que es gobernada por el voltaje *Bias*.

Dado que el voltaje *Bias* afecta positivamente a las propiedades mecánicas, pero afecta negativamente a las propiedades electroquímicas (corrosivas), es necesario determinar un valor del voltaje *Bias*, el cual corresponda a un valor cercano de la intersección de dichas, curvas. El punto de intersección de las curvas será el valor que presente una relativa alta dureza y una relativa alta resistencia a la polarización, por lo tanto de la figura 4.44a se

obtiene una voltaje *Bias* alrededor -50 V. Por otra parte en la figura 4.44b se presenta el índice de mérito que relaciona las propiedades tribológicas y corrosivas como función del voltaje polarizador, de modo que el coeficiente de fricción – velocidad de corrosión y el voltaje *Bias*, son los constituyentes del índice basado en el voltaje *Bias*. En la figura 4.44b se observa una reducción del coeficiente de fricción en función del voltaje *Bias* y también se percibe el incremento del a velocidad de corrosión que está gobernada por el voltaje *Bias*.

Es claro que el voltaje *Bias* en este caso afecta positivamente a las propiedades tribológicas, pero afecta negativamente a las propiedades electroquímicas (corrosivas), de modo que el punto de intersección de las curvas será el valor que presente una relativa baja fricción y una relativa baja velocidad de corrosión, por lo tanto de la figura 4.44b se obtiene una voltaje *Bias* donde no se comprometan las propiedades mecánica y electroquímicas alrededor de -40V y -70V.

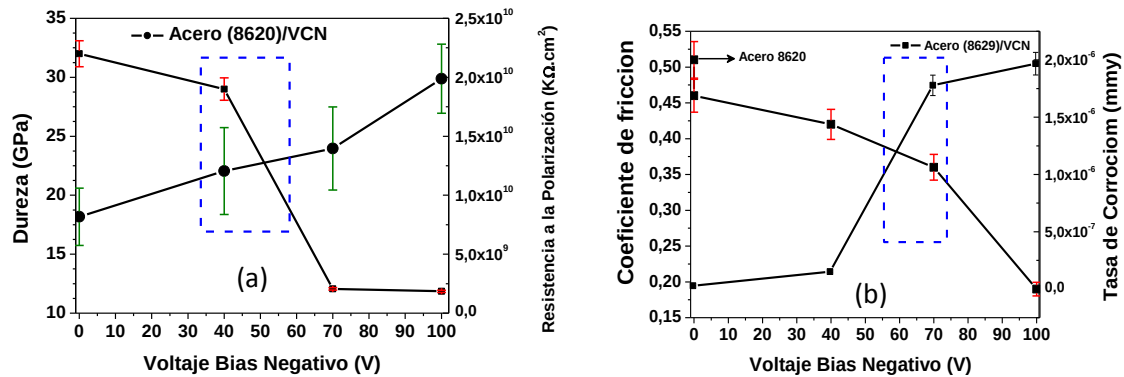


Figura 4.45. Índices de mérito para el recubrimiento de V-C-N en función del voltaje *Bias*: (a) dureza (GPa) – resistencia a la polarización ($K\Omega.cm^2$) y (b) coeficiente de fricción – velocidad de corrosión (mm).

REFERENCIAS

- [1] Philippe Maugis, Mohamed Goune. “Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model”, *Acta Materialia*. **Vol.** 53 pp. 3359-3367, (2005).
- [2] P. Eh. Hovsepian, A.P. Ehasarian and I.Petrov. “Structure evolution and properties of TiAlCN/VCN coatings deposited by reactive HIPIMS”, *Surface & Coatings Technology*, **Vol.** 257 pp. 38-47, (2014).
- [3] J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, M.E. Gómez, G. Zambrano, J. Alvarado Rivera, J. Muñoz saldaña and P. Prieto. “TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties”, *Applied Surface Science*. **Vol.** 256 pp. 5898 - 5904, (2010).
- [4] J.C. Caicedo, C. Amaya, G. Cabrera, J. Esteve, W. Aperador, M.E. Gómez and P. Prieto. “Corrosion surface protection by using titanium carbon nitride/titanium-niobium carbon nitride multilayered system”, *Thin Solid Films* **Vol.** 519 pp. 6362-6368, (2011).
- [5] Víctor Luaña. “Simetría cristalina, grupos espaciales y descripción de la estructura de un cristal periódico”, (2002).
- [6] J.C. Caicedo, G. Zambrano, W. Aperador, L. Escobar Alarcon, E. Camps. “Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films”, *Applied Surface Science* **Vol.** 258 pp. 312–320, (2011).
- [7] Ma. Luisa Ramón García y Antonio Jiménez González. “Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku DMAX 2200 Versión 2006”, Centro de investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México, (2006).
- [8] S.B. Qadri, J.P. Yang, E.F. Skelton and B.R.Ratna, *Appl Phy Lett* Vol 70. pp. 1020. (1997).
- [9] NITS XPS Database. Antonik M.D., Lad R.J., Christensen T.M. *Surf. Interface Anal.* **Vol** 24, pp. 681. (1996).
- [10] NITS XPS Database. Romand M., Shulg'a Y.M., Troitskii V.N., Aivazov M.I., Borodk'o Y.G. Zh. Neorg. Khimii **Vol** 21, pp. 2621. (1976).
- [11] Vásquez Miguelina, Cruz Guillermo, Timoshina Tatiana, Olayo Roberto. “Síntesis por plasma y caracterización de compuestos semiconductores derivados del poliacetileno”. XIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. pp. 96-10 (2014)
- [12] C. Matei Ghimbeu, F. Sima, R.V. Ostaci, G. Socol, I.N. Mihailescu, C. Vix-Guterl. “Crystalline vanadium nitride ultra-thin films obtained at room temperature by pulsed laser deposition”. *Surface and Coatings Technology* **Vol** 211. pp. 158-162. (2012).
- [13] A. Urrutia, C. Rincón, G. Bolaños, W. De La Cruz. “Efecto de la Variación del Flujo de Nitrógeno Sobre las Propiedades Físicas de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio Crecidas por Pulverización Catódica R.F.” *Revista Colombiana de Física*. **Vol.** 4. pp. 31-33. (2009).
- [14] NITS XPS Database. Kasperkiewicz J., Kovacich J.A., Lichtman D. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **Vol** 32, pp. 128. (1983).
- [15] NITS XPS Database. Romand M., Roubin M. *Analisis*. **Vol** 4, pp. 309. (1976).

- [16] Cesar Escobar, Marlon Villareal. Tesis de Pregrado “obtención y caracterización de recubrimientos de HfN, VN y HfN/VN para su aplicación en la industria metalmecánica”. (2011).
- [17] L. Andrews, W. D. Bare, G. V. Chertihin, J. P. Chem. “Reactions of Laser-Ablated V, Cr, and Mn Atoms with Nitrogen Atoms and Molecules. Infrared Spectra and Density Functional Calculations on Metal Nitrides and Dinitrogen Complexes”. The journal of physical chemistry A. **Vol.** 101. 1997. pp.8417-8427.
- [18] Walt Volland “Organic Compound Identification Using Infrared Spectroscopy” Bellevue Community College. (1999)
- [19] Sundgren, J. E., et. al., TIN Atomic Arrangement, Electronic Structure and Recent Results on Crystal Growth and Physical Properties of Epitaxial Layer, in *Physics and Chemistry of Protective Coatings*, American Inst. of Physics Conf. Proc., **No.**149 (1986)
- [20] J. C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, G. Zambrano, M. E. Gómez, J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto, “TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties” Appl. Surf. Sci. **Vol.** 256. pp. 5898–5904. (2010)
- [21] H. O. Pierson. “Interstitial Nitrides: Properties and General Characteristics”. Rointan F. Bunshah, Gary E. McGuire (editors). *Handbook Of Refractory Carbides And Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Ed. Noyes Publications. Albuquerque. New Mexico. pp.163-207. (1996)
- [22] A. Leyland and A. Matthews, Wear. “On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior” **Vol.**246, pp.1-11. (2000)
- [23] K. Holmberg, A. Matthews, Coatings tribology properties, techniques and applications in surface engineering. Elsevier Tribology Series 28, Elsevier Science B.V. pp.442, (1994).
- [24] Suresh Kuiry, “Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings” Bruker Nano Surfaces Division. (2012).
- [25] JEB. Randles, Discuss. Faraday Soc., 11, 1 (1947)
- [26] H.Shafer et al. Corrosion Science, **Vol.** 953. pp.47. (2005)
- [27] C.A. Escobar, J.C. Caicedo, W. Aperador “Corrosion resistant surface for vanadium nitride and hafnium nitride layers as function of grain size” Journal of Physics and Chemistry of Solids. **Vol.** 75, pp. 23-30. (2014).

CAPITULO 5

5.1 CONCLUSIONES

- ▲ Por medio de la técnica de DRX se pudo determinar satisfactoriamente el parámetro de red del los recubrimientos VCN, encontrando una fuerte relación de este con el voltaje *Bias*, ya que aumenta conforme incrementa dicho voltaje aplicado, generando también un aumento de la deformación biaxial de red, concluyendo en una deformación tipo tensil generada por el voltaje *Bias*.
- ▲ El parámetro de red la estructura VCN tipo NaCl fue de 4,161 nm para películas crecidas sin voltaje *Bias* aplicado, con este valor se pudo obtener exitosamente la simulación de la molécula y el parámetro de red, encontrando fuertes coincidencias entre lo experimental y la simulación.
- ▲ Se pudo evidenciar la formación del complejo conjugado basado en un compuesto ternario VCN con los resultados arrojados por XPS, debido al cambio de energía de enlace en comparación con el VC y VN verificando la formación compuesto ternario en lugar de los compuestos de VC y VN.
- ▲ El espesor del recubrimiento sin voltaje aplicado fue de 2,1 μm , y para los recubrimientos de -40,-70, -100 voltios fueron de 1,3 μm , 1,1 μm 0,94 μm , concluyendo que el espesor disminuye a medida que incrementa el *Bias* aplicado, igualmente se evidencio este comportamiento para la rugosidad y el tamaño de grano que disminuyeron proporcionalmente a la reduccion del espesor del recubrimiento.
- ▲ El recubrimiento que obtuvo la dureza y módulo de elasticidad más alto fue el que se depositó a un voltaje *Bias* de -100V donde se observó un aumento del 39.2% para dureza y del 14.33% para el módulo de elasticidad; Esto es debido a que al aumentar el voltaje *Bias* el tamaño de grano se reduce generando un número elevado de interfaces que bloquean el movimiento de las dislocaciones.
- ▲ En este estudio se observó una disminución en el coeficiente de fricción del 58% a medida que aumenta el voltaje *Bias*. concluyendo que cuando la superficie del material presenta una baja rugosidad y alta dureza, el coeficiente de fricción del sistema tendera a disminuir. Reduciendo así el desgaste y prolongando el tiempo de vida del dispositivo.
- ▲ En este estudio, se observó un aumento del 34.3 % en la falla Adhesiva para los recubrimiento de VCN depositados al variar el voltaje *Bias*. Este aumento de la adhesión se debe al incremento de las propiedades mecánicas, como la reducción de la rugosidad superficial y a la reducción del coeficiente de fricción del recubrimiento. Para este caso se observa además que el incremento de la recuperación elástica y el aumento

en la resistencia a la deformación elástica, actuando como un bloqueo a la propagación de grietas, por lo cual se debe aplicar mayor carga para generar grietas y desprendimiento del recubrimiento (falla adhesiva) del sistema capa/sustrato.

- ▲ A partir de los ensayos electroquímicos (EIS y TAFEL) podemos concluir que la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión y porosidad del sustrato con el recubrimiento de VCN es mejorada que la del sustrato sin recubrir, pero al comparar el recubrimiento cuando se varia el Voltaje *Bias*, se observa que a medida que el Voltaje *Bias* se aumenta la resistencia a la corrosión disminuye, permitiendo de esta manera deducir que al aumentar el voltaje *Bias* el recubrimiento presenta una menor resistencia al paso de iones presentes en el electrolito de NaCl y que se transfieren desde la superficie de la película hacia el sustrato de acero.
- ▲ En base a las curvas de mérito, podemos concluir que el mejor desempeño bajo condiciones de desgaste y resistencia a la corrosión la presentara el recubrimiento que se deposite a un voltaje *Bias* entre -40V y -70V para el recubrimiento de VCN.

PERSPECTIVAS Y TRABAJOS FUTUROS

Como trabajo futuro se sugiere continuar con las investigación en el VCN y poder a partir de los indicios de mérito encontrados se recomendaría recubrir una herramienta de corte con un voltaje *Bias* aplicado de entre -40 y -70 voltios, con el fin de evaluar en operación el recubrimiento y estudiar sus tipos de fallas. El voltaje *Bias* recomendado fue el que podría llegar a tener un equilibrio entre sus propiedades mecánicas y electroquímicas.

Estudiar la posible respuesta biocompatible, ya que no se registran estudios de este material en el campo de biomateriales, pero según el material presenta buena respuesta a la protección contra la corrosión, lo cual es de importancia en el organismo humano.