

**“PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS DE WS_2
DEPOSITADAS POR MEDIO DE MAGNETRÓN
SPUTTERING DC NO REACTIVO PARA
APLICACIÓN EN LUBRICACIÓN SÓLIDA”**

2012

**“PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS DE WS₂
DEPOSITADAS POR MEDIO DE MAGNETRÓN SPUTTERING DC NO
REACTIVO PARA APLICACIÓN EN LUBRICACIÓN SÓLIDA”**



PRESENTADO POR:

EDISON BERRIO ORTIZ

**FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2012**

**“PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE PELÍCULAS DE WS₂
DEPOSITADAS POR MEDIO DE MAGNETRÓN SPUTTERING DC NO
REACTIVO PARA APLICACIÓN EN LUBRICACIÓN SÓLIDA”**

EDISON BERRIO ORTIZ

**PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERO DE
MATERIALES**

DIRECTOR: FEDERICO SEQUEDA OSORIO, PhD

CO-DIRECTOR: JUAN MANUEL GONZÁLEZ C. MS.c

**FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2012**

Nota de aceptación:

Federico Sequeda Osorio Ph.D
Director

Santiago de Cali, de 2011

***Dedicado a mis padres quienes me apoyaron
a través de todas las etapas de mi vida***

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi mama, María Consuelo Ortiz, a mi padre, Donelio Berrio, y a mi querida hermana Yuliana Berrio, por su apoyo incondicional y cariño.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones industriales RDAI,

A los profesores de la escuela de ingeniería de materiales por la formación académica que me brindaron

A mi director Federico Sequeda, por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de grado en las instalaciones del grupo de recubrimientos RDAI.

y a mi co-director Juan Manuel Gonzales Carmona por su tutoría y acompañamiento a lo largo de mi trabajo de grado.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABLAS.....	12
RESUMEN.....	13
INTRODUCCION.....	14
JUSTIFICACION	16
OBJETIVOS.....	17

CAPITULO 1

1. MARCO TEÓRICO.....	18
1.1 Deposición Física en Fase de Vapor (PVD)	19
1.1.1 Procesos de Sputtering	20
1.1.2 Magnetron sputtering	21
1.1.3 Sputtering no reactivo	22
1.1.4 Crecimiento de Películas	23
1.1.5 Sputtering Bias	25
1.1.5.1 Influencia del Voltaje Bias en la estructura cristalina.	26
1.2. Caracterización Estructural y Química	27
1.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	27
1.2.2 Espectroscopia de energía de dispersión de Rayos X (EDS).....	29
1.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	30
1.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	31
1.3. Caracterización Superficial	32
1.3.1 Perfilometría	32
1.3.2 Rugosidad	33
1.3.3 Nanoindentación	34
1.3.4 Módulo de elasticidad.....	36

1.3.5 Resistencia a la deformación plástica	37
1.3.6 Rayado dinámico.....	38
1.4 Caracterización Tribológica.....	39
1.4.1Tribología.....	39
1.4.2 Interacción de superficies	39
1.4.2.1 Superficies en contacto.....	40
1.4.3 Fricción	40
1.4.3.1 Leyes de la fricción	40
1.4.4 Desarrollo de la fricción con el tiempo.....	42
1.4.5 Mecanismos de Fricción	43
1.4.5.1 Mecanismo de fricción por adhesión	43
1.4.5.2 Mecanismo de fricción por abrasión	44
1.4.5.3 Mecanismo de fricción por deformación.....	45
1.4.6 Perturbaciones o daños en los enlaces de fricción.	45
1.4.6.1 Microcorte.....	45
1.4.6.2 Ruptura cohesional	46
1.5 Desgaste	46
1.5.1 Tipos de desgaste	47
1.5.1.1 Desgaste adhesivo.....	47
1.5.1.2 Desgaste abrasivo	48
1.5.1.3 Delaminación.....	49
1.5.1.4 Fatiga superficial	49
1.5.1.5 Desgaste por vibraciones “fretting”	49
1.5.1.6 Desgaste corrosivo.....	50
1.5.1.7 Desgaste erosivo.....	50
1.5.2 Medición del desgaste sin lubricación	51
1.6 Lubricación	52
1.6.1 Tipos de Lubricación	52
1.6.1.1 Lubricantes líquidos	52
1.6.1.2 Propiedades de la viscosidad	52
1.6.1.3 Lubricantes semisólidos.....	53
1.6.1.4 Lubricantes gaseosos.....	53

1.6.2 Lubricación Solida	55
1.7 Bola sobre disco	56
1.8 Corrosión en Recubrimientos Duros.	57
1.8.1 Resistencia a la Polarización lineal (RPL)	58
1.8.2 Polarización Potenciodinámica	58

CAPITULO 2

2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	61
2.1 Características del Bisulfuro de Tungsteno (WS_2)	61

CAPITULO 3

3. METODOLOGIA	68
3.1 Preparación del acero inoxidable AISI 304	68
3.2 Sistema de deposición	69
3.3 Metodología de la deposición.....	69
3.3.1 Parámetros de deposición.....	70
3.3.2 Curva vacio - tiempo	70
3.3.3 Curvas corriente voltaje (I-V)	71
3.3.4 Densidad de potencia.	72
3.3.5 Voltaje de polarización bias	72
3.4 Perfilometría	73
3.5 Microscopia Electrónica de Barrido/Espectroscopia de Energía Dispersada (SEM-EDS)	74
3.6 Difracción de rayos X (XRD)	74

3.7 Espectroscopia Infrarroja Por Transformada De Fourier (FTIR)	75
3.8 Nanoindentación	76
3.9 Rayado Dinámico (Scratch Test)	77
3.10 Tribometría	79
3.11 Corrosión	80

CAPITULO 4

4. Resultados y Análisis	82
4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	82
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	83
4.3 RUGOSIDAD	84
4.4 NANOINDENTACIÓN	85
4.5 RAYADO DINÁMICO	86
4.6 TRIBOMETRÍA	91
4.6.1 Análisis Coeficientes de Fricción	91
4.6.2 Comparación coeficientes de fricción a una carga de 5N	96
4.6.3 Análisis de Desgaste	98
4.6.4 Comparación de los parámetros de desgaste	105
4.7 Análisis SEM-EDS	107
4.8 Análisis Corrosión.....	109
5. CONCLUSIONES	110
6. ANEXOS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Características del sistema recubrimiento/substrato.....	20
Figura 2. Etapas del proceso de Sputtering.....	21
Figura 3. Configuración de los electrodos en magnetrón planar.....	22
Figura 4. Comparación de la corriente y voltaje de descarga.....	23
Figura 5. Esquema zonas de crecimiento de capas delgadas.....	24
Figura 6. Esquema realizado por thorton de las zonas de crecimiento.....	25
Figura 7. Esquema de los efectos de un potencial de ref. negativo.....	27
Figura 8. Espectro de luz visible por el hombre.....	29
Figura 9. Ley de Bragg.....	29
Figura 10. Componentes del Microscopio electrónico de Barrido.....	31
Figura 11. Tipos de reflectancia en la espectroscopia FTIR.....	31
Figura 12. Espectro FTIR de una película delgada de poliestireno.....	31
Figura 13. Principio de operación y componentes de un perfilometro.....	33
Figura 14. Los primeros 4 defectos topográficos en una superficie.....	34
Figura 15. Geometría de la huella producida en el proceso de indentación...35	
Figura 16. Curva Carga - Desplazamiento en una nanoindentacion.....	36
Figura 17. Comportamiento elástico de un material.....	37
Figura 18. Esquema de la prueba de Rayado Dinamico.....	39
Figura 19. Contacto sucesivo entre asperezas de superficies.....	40
Figura 20. Área real de contacto.....	42
Figura 21. 6 Etapas de los mecanismos de fricción.....	43
Figura 22. Mecanismo de fricción por adhesión.....	44
Figura 23. Esquema de fricción causada por impurezas abrasivas.....	45
Figura 24. Esquema de fricción causado por deformación.....	46
Figura 25. Microcorte.....	46
Figura 26. Ruptura cohesional.....	47
Figura 27. Desgaste adhesivo.....	48
Figura 28. Desgaste abrasivo.....	49
Figura 29. Desgaste por fatiga.....	50
Figura 30. Desgaste por freeting.....	50
Figura 31. Erosion por lodos.....	51
Figura 32. Aplicación de los lubricantes a temperaturas criogénicas.....	55
Figura 33. Aplicación de los lubricantes a altas temperaturas.....	55
Figura 34. Tribometro Csem.....	56
Figura 35. Comportamiento de la corrosión en recubrimientos duros.....	57
Figura 36. Curvas de polarización Potenciodinámicas.....	58
Figura 37. Estructura Hexagonal compacta de 2H – WS ₂	61
Figura 38. Patrones de difracción del WS ₂	62
Figura 39. Micrografías SEM del WS ₂	63
Figura 40. Espectro FTIR del WS ₂	63
Figura 41. Coeficientes de fricción de los recubrimientos de WS ₂	65
Figura 42. Sustratos y equipo de ultrasonido.....	67
Figura 43. Sistema de Magnetron Sputtering.....	68
Figura 44. Metodología para obtención de recubrimientos.....	69

Figura 45. Curvas de Vacío – Tiempo.....	70
Figura 46. Curvas Corriente – Voltaje.....	70
Figura 47. Perfilometro Ambios Technology modelo XP2.....	72
Figura 48. Equipo de microscopia electrónica SEM/EDS.....	73
Figura 49. Equipo de difracción de rayos X.....	74
Figura 50. Equipo FTIR.....	74
Figura 51. Equipo de nanoindentacion.....	75
Figura 52. Curva de Carga-Descarga.....	76
Figura 53. Equipo de Rayado Dinámico.....	76
Figura 54. Tribometro Csem Instruments.....	77
Figura 55. Equipo de Corrosión Potenciostato – Galvanostato.....	78
Figura 56. Espectros FTIR de los recubrimientos obtenidos de WS ₂	82
Figura 57. Patrones de difracción del WS ₂	83
Figura 58. Datos del parámetro de rugosidad (Ra).....	84
Figura 59. Dureza y Modulo de elasticidad del WS ₂	85
Figura 60. Análisis de Rayado a un Bias de 0V.....	85
Figura 61. Análisis de Rayado a un Bias de -100V.....	87
Figura 62. Análisis de Rayado a un Bias de -200V.....	88
Figura 63. Análisis de Rayado a un Bias de -300V.....	89
Figura 64. Análisis de Rayado a un Bias de -400V.....	89
Figura 65. Coef. De fricción a un Bias de 0V.....	92
Figura 66. Coef. De fricción a un Bias de -100V.....	93
Figura 67. Coef. De fricción a un Bias de -200V.....	94
Figura 68. Coef. De fricción a un Bias de -300V.....	95
Figura 69. Coef. De fricción a un Bias de -400V.....	96
Figura 70. Comparación de los cof. De fricción no reactivo a 5N.....	99
Figura 71. Comparación de los cof. de fricción reactivo a 5N.....	99
Figura 72. Parámetro de desgaste a Bias: 0V.....	100
Figura 73. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: 0V.....	101
Figura 74. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: -100V.....	101
Figura 75. Parámetro de desgaste a Bias: -100V.....	102
Figura 76. Estereoscopias 10 , 50X de la pista de desgaste a Bias-200V.....	103
Figura 77. Parámetro de desgaste a Bias: -200V.....	103
Figura 78. Estereoscopias 10, 50X de la pista de desgaste a Bias: -300V.....	105
Figura 79. Parámetro de desgaste a Bias: -300V.....	105
Figura 80. Estereoscopias 10, 50X de la pista de desgaste a Bias: -400V.....	106
Figura 81. Parámetro de desgaste a Bias: -400V.....	106
Figura 82. Comparación del parámetro de desgaste.....	108
Figura 83. SEM pistas de desgaste.....	108
Figura 84. SEM/EDS Pista de desgaste (carga de 1N a Bias: 0V).....	109
Figura 85. Imágenes SEM/EDS pistas de desgaste.....	109
Figura 86. Curvas potenciodinámicas.....	111

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Regiones del espectro infrarrojo.....	31
Tabla 2. Nanodureza del bisulfuro de tungsteno.....	64
Tabla 3. Condiciones de deposición.....	69
Tabla 4. Ajuste de las curvas Corriente – Voltaje	72
Tabla 5. Condiciones de deposición de blancos Ti y WS ₂	72
Tabla 6. Condiciones de perfilometría.....	73
Tabla 7. Influencia del Bias en la tasa de deposición.....	74
Tabla 8. Condiciones de Indentación.....	76
Tabla 9. Condiciones del ensayo de rayado dinámico.....	78
Tabla 10. Condiciones del tribómetro Csem	78
Tabla 11. Condiciones del equipo de corrosión.....	80
Tabla 12. Índices de plasticidad del sustrato y de los recubrimientos	85
Tabla 13. Cargas críticas del rayado dinámico	85
Tabla 14. Condiciones de las pruebas de bola en disco	92
Tabla 15. Parámetros de desgaste.....	107
Tabla 16. Datos obtenidos de las pruebas de corrosión.....	110
Tabla 17. Especificaciones del equipo FTIR.....	116
Tabla 18. Especificaciones del equipo de perfilometría XP-2 Ambios.....	116
Tabla 19. Especificaciones del equipo SEM/EDS.....	117
Tabla 20. Especificaciones del nanoindentador	117
Tabla 21. Especificaciones del tribómetro CSEM.....	118

RESUMEN

Se depositaron recubrimientos de Bisulfuro de tungsteno (WS_2) por medio de DC magnetron sputtering no reactivo sobre sustratos de acero 304, vidrio y silicio orientado (111), variando el potencial de polarización (Bias), con el fin de determinar si el material posee las propiedades necesarias para ser utilizado como lubricante sólido en ambientes con humedades relativas superiores a 40%. Por medio de análisis infrarrojo FTIR, se observó la aparición de vibraciones correspondientes a la banda D (*Distorted Band*), indicando cierto grado de anisotropía, la cual incide sobre las características cristalográficas del material. Por medio de Difracción de Rayos X, se determinó que los recubrimientos obtenidos poseen estructura cristalina hexagonal, con textura combinada en planos (100) y (101), los cuales son paralelos al eje c y están relacionados con rompimiento columnar y posterior formación de una película de transferencia. De igual forma, se observó que el potencial de polarización afecta la estructura cristalina del material, lo que resulta influyente en su comportamiento tribológico. Se determinó alta ductilidad y plasticidad, a partir del estudio de las propiedades mecánicas y la adhesión. Utilizando la técnica de bola en disco, se determinó que al aumentar la carga de 1 a 5N, mejora el comportamiento de la fricción cuando se utiliza un par de alúmina, encontrando coeficientes de fricción del orden de 0.09 sostenidos hasta ~35m, determinando que la tribo-oxidación posee gran influencia al propiciar la transición de mecanismos de desgaste adhesivo a abrasivo. Utilizando el modelo de Archard se obtuvieron coeficientes de desgaste del orden de 10^{-9} , lo cual indica alta protección sobre el sustrato y generación de una película de transferencia sobre el par (observada por medio de microscopía). Cuando se utiliza un par reactivo, se determinó que la tribo-oxidación influye en el comportamiento tribológico del sistema, al generar partículas de desgaste abrasivas, las cuales provienen tanto del par como del sustrato parcialmente expuesto, incrementando la inestabilidad del coeficiente de fricción y posterior aumento del desgaste. Por medio de curvas potencio-dinámicas, se observó que el material provee alta protección contra la corrosión del acero 304, mostrando alta capacidad de pasivación y baja velocidad de corrosión.

Palabras clave: coeficiente de fricción, voltaje de polarización Bias, plasticidad.

INTRODUCCIÓN

La aplicación del procesamiento por plasma para la producción de recubrimientos duros por medio de técnicas de deposición en fase vapor tales como la de magnetrón sputtering es hoy en día una técnica usada ampliamente en el mundo, debido a la capacidad que tiene de modificar las propiedades superficiales de un material por medio de requerimientos funcionales, de esta forma es posible el mejoramiento de la resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, compatibilidad fisicoquímica y apariencia estética [1]

En la actualidad uno de los principales problemas a nivel industrial y del cual su relevancia e investigación ha sido relativamente reciente, es la pérdida de energía y desgaste de los materiales debido a la fricción, que se genera en los pares tribológicos, es decir materiales que se encuentran en contacto y en movimiento relativo [2]. Este problema se ha contrarrestado a través de la historia con distintos tipos de Lubricación, como la lubricación líquida, la cual debido a su gran fluidez se le denominan aceites lubricantes, siendo esta la de más amplia utilización en la industria. La eficiencia de este tipo de lubricación se encuentra principalmente ligada al índice de viscosidad, el cual para mantenerse constante, debe mantener de igual forma constante las condiciones de su medio ambiente, temperatura y presión [3]. Siguiéndole en este orden de importancia se encuentran los lubricantes semisólidos, los cuales se designan como las grasas lubricantes, estos lubricantes tienen la característica de tener tanto propiedades de la lubricación líquida como de la lubricación sólida, aunque su viscosidad ya no será regida por las leyes de Newton y su efectividad dependerá de la temperatura a la cual se encuentre expuesto y de su velocidad de deformación. En presencia de elevadas cargas y temperaturas, donde los aceites y grasas no son efectivos, los lubricantes sólidos se vuelven una herramienta fundamental en el control de la fricción y desgaste del material, por tanto permiten la resolución de complicados problemas de ingeniería, es por ello motivo de gran interés en nuestra investigación la lubricación sólida. [2]

La Lubricación Sólida es un área de investigación en la cual el lubricante se adhiere a la superficie y provee “per se” baja resistencia a las tensiones de corte [1]. En la última década de investigación se concluyó que la eficacia de los lubricantes sólidos depende en gran medida del tamaño de partícula, y existe el interés de producir lubricantes sólidos a escala nanométrica por medio de diferentes técnicas de deposición. Nuestra investigación se basa en diferentes publicaciones realizadas a nivel internacional, donde diferentes grupos de investigación han producido WS_2 utilizando diferentes técnicas de deposición y obteniendo coeficientes de fricción en un rango entre 0.02 y 0.05 en atmósferas controladas, estas publicaciones nos ayudaran a establecer nuestras variables de trabajo [7-9]. Como sabemos la baja fricción dependerá de la apropiada combinación del tamaño de grano, los efectos de la dirección cristalográfica y de la ausencia de contaminantes [4].

El WS_2 se encuentra dentro de una gama de materiales denominados superlubricantes entre los cuales se encuentran el Disulfuro de Molibdeno (MoS_2), el Grafito y el Diamondlike carbón (DLC), los cuales cumplen con las propiedades de baja fricción descritas.

El grafito es un mineral resultante de una formación alotrópica cristalina del carbono, pudiéndose presentar en forma de escama, llevada a polvo reúne las mejores características para su empleo como material lubricante, es decir, adhesión con penetración permanente en los poros de la superficie metálica y bajo coeficiente de fricción. Su aplicación efectiva es posible hasta temperaturas de 650°C [2].

El bisulfuro de molibdeno es un mineral más denso que el grafito, que presenta propiedades peculiares, principalmente en los casos de alta presión unitaria. Posee buena estabilidad química y resistencia a la oxidación hasta temperaturas de 400°C, a la cual comienza a oxidarse lentamente. Dadas sus características estructurales y propiedades, el bisulfuro de molibdeno crea capas superficiales que se adhieren fuertemente al metal protegiéndolo contra el desgaste. Tiene una orientación inducida por la fricción de muy fácil corte de los planos basales paralelos a la dirección de deslizamiento [2].

Por otro lado se encuentran los recubrimientos de (DLC) los cuales se usan a menudo para evitar el desgaste debido a sus excelentes propiedades tribológicas, ya que es muy resistente a la abrasión y al desgaste adhesivo haciéndolo adecuado para el uso en aplicaciones de contacto con la presión, tanto en el deslizamiento como en móvil. [5]

El bisulfuro de tungsteno es un lubricante sólido de bajo coeficiente de fricción que trabaja a altas temperaturas y presiones, al depositarse por magnetrón Sputtering puede llegar a ser de gran aplicación en diferentes tipos de industrias tales como la aeroespacial, en celdas fotovoltaicas y como catalizador, también en materiales que requieran de lubricación en condiciones de trabajo extrema tales como pistones, turbinas y motores [6].

El bisulfuro de tungsteno posee (al igual que los otros lubricantes de este tipo) un ultra bajo coeficiente de fricción y un buen comportamiento al desgaste pero a excepción de estos tipos de materiales el bisulfuro de tungsteno posee una mayor estabilidad térmica y un aumento en la temperatura de operación de hasta 100°C. Su estructura es de tipo laminar, en el cual los átomos que forman cada capa poseen enlaces covalentes, pero las capas adyacentes están unidas mediante fuerzas de Van der Waals, lo que resulta en debilidad mecánica interlaminar, influyendo de manera positiva para obtener unas excelentes propiedades tribológicas del material [8].

En este trabajo evaluaremos la dependencia de las propiedades mecánicas y tribológicas con el voltaje de polarización, de películas de bisulfuro de tungsteno (WS_2), depositadas sobre acero inoxidable AISI 304, Silicio orientado (11) y vidrio por medio de magnetrón Sputtering DC no reactivo, con el fin de determinar las capacidades del material al ser aplicado como lubricante sólido en atmósferas no controladas.

JUSTIFICACION

Los recubrimientos duros son ampliamente utilizados en la industria con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas, de resistencia a la corrosión de los materiales y en el caso de lubricantes, mejorar esta condición disminuyendo el coeficiente de fricción y hasta otorgar brillo o propiedades estéticas [1]. El bisulfuro de tungsteno como lubricante solido aporta de manera excepcional un ultra bajo coeficiente de fricción el cual está entre 0.02 a 0.06, además de un buen comportamiento frente al desgaste, manteniendo sus propiedades en ambientes extremos, tales como son las altas presiones, bajas y altas temperaturas [11].

No se ha encontrado registro de estudios previos en el que se hallan evaluado las propiedades mecánicas y tribológicas del bisulfuro de tungsteno variando el voltaje de polarización (Bias), lo cual nos lleva a aportar con el desarrollo en tecnología de este tipo de material, además la Universidad del Valle y el grupo de investigación Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) poseen los recursos necesarios para llevar a cabo dicha investigación en términos de planta física y personal capacitado, junto con el apoyo de diferentes grupos de investigación, con los cuales la Universidad y el grupo de investigación poseen convenios.

Se depositaran películas de bisulfuro de tungsteno por medio de la técnica magnetron sputtering DC a distintos voltajes de polarización. Sus propiedades serán evaluadas a partir de distintos tipos de análisis que se realizarán con los equipos que se encuentran en el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), la Universidad del valle y otros centros de investigación. Estas caracterizaciones mostrarán el comportamiento mecánico y tribológico de las distintas películas depositadas, sin embargo el principal comportamiento a analizar en estas pruebas será el comportamiento tribológico del recubrimiento, ya que este permitirá determinar si la película se comporta como un superlubricante, además conocer el voltaje de polarización óptimo de crecimiento.

OBJETIVOS

Objetivos generales

- Depositar y caracterizar recubrimientos de bisulfuro de tungsteno (WS_2), utilizando la técnica magnetrón Sputtering DC no reactivo, variando el voltaje de polarización en el proceso, como alternativa de mejoramiento de las propiedades tribológicas de un acero inoxidable AISI 304.

Objetivos específicos

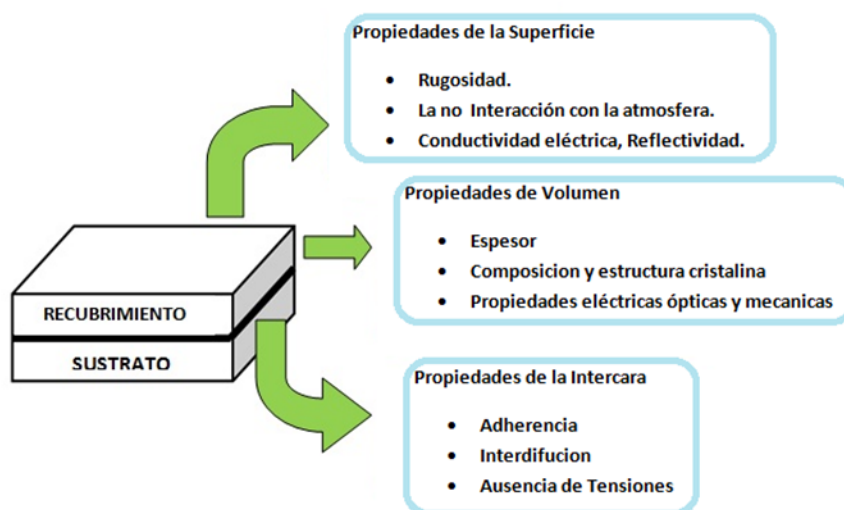
- Establecer el voltaje de polarización ideal para el proceso de obtención de las películas de WS_2 , manteniendo los demás parámetros del proceso constantes (presión, temperatura, potencia y distancia interelectrónica).
- Evaluar la estructura, composición química, propiedades superficiales, mecánicas y tribológicas por medio de las técnicas: difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), perfilometría, nanoindentación, rayado, microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS) y Bola en Disco.
- Determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos, realizando curvas potencio-dinámicas, determinando el potencial, corriente y velocidad de corrosión.
- A partir de los resultados obtenidos, evaluar la capacidad del material obtenido para ser utilizado como lubricante sólido en atmósferas no controladas.

Capítulo 1

Marco Teórico y Estado del Arte

Los recubrimientos en forma de película delgada poseen un tamaño del orden de cientos de nanómetros hasta unas pocas micras, modificando de forma superficial las propiedades mecánicas, ópticas, tribológicas y eléctricas del material en el que se deposita. El sistema recubrimiento/substrato se ilustra mejor en la figura 1.

Figura 1. Características del sistema recubrimiento/substrato. [13]



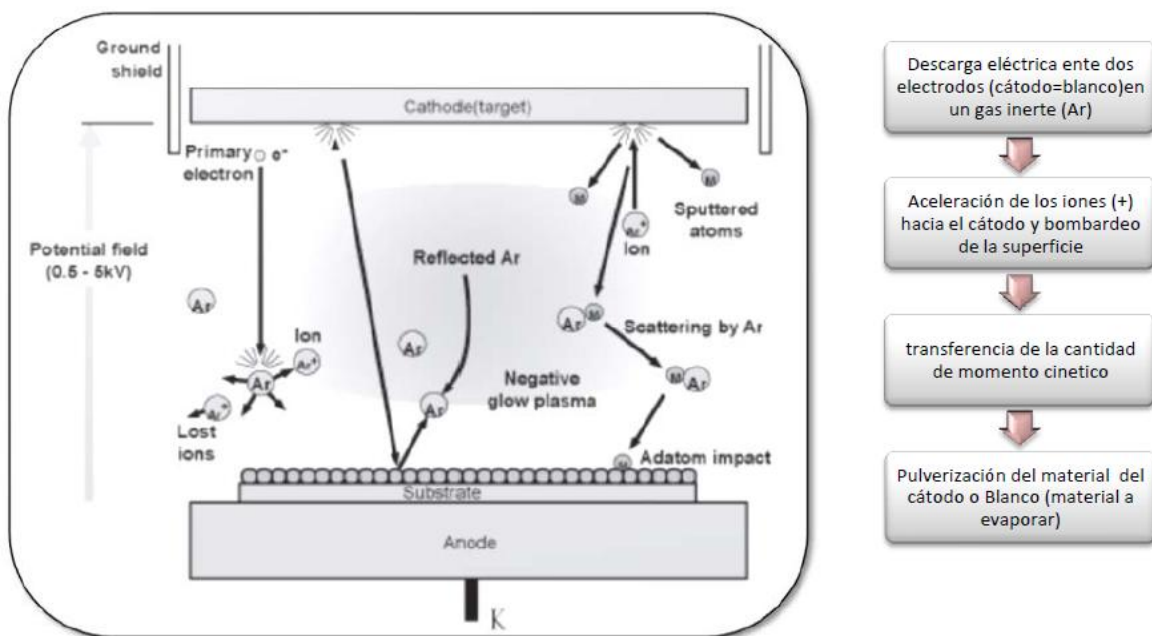
1.1 Deposición Física en Fase de Vapor (Physical Vapor Deposition-PVD)

La técnica de PVD ha sido en la actualidad la más utilizada en la deposición de recubrimientos debido a la condición de no equilibrio del plasma que permite generar especies reactivas a bajas temperaturas y aumentar la velocidad de deposición por la presencia de iones al ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato [1]. Esta técnica utiliza medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporarlas y depositarlas sobre un sustrato. Por tal razón, es un proceso que demanda menor temperatura y es posible aplicarlo a materiales que puedan experimentar cambios de fase inconvenientes o posean temperaturas de fusión bajas. Las técnicas de PVD asistidas por plasma han significado un aumento importante en la eficiencia de las técnicas tradicionales. Los mecanismos tradicionales de la deposición PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition) son plateado iónico (ion plating), sputtering y evaporación por arco catódico [1]. Dependiendo del material que se desea obtener, es necesario fomentar reacciones anteriores a la deposición, lo cual, se realiza por medio de un proceso que se denomina PVD reactivo, el cual utiliza el plasma del reactor, mezclando gases tales como N_2 (formación de nitruros), CH_4 (formación de carburos), O_2 (formación de óxidos), entre otros [12].

1.1.1 Procesos de Sputtering

El proceso de sputtering o pulverización catódica es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material mediante el bombardeo de éste por iones energéticos (Figura 1). La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a las colisiones [1]. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización (“Sputtering yield”) y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas, las masas de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido. Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización, en la práctica se usan una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones y así conseguir unas condiciones de pulverización óptimas. Entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco [1].

Figura 2. Etapas del Proceso Sputtering[13]



Los átomos pulverizados, aquéllos expulsados a la fase gaseosa, no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto, tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de pulverización. Esto tiene como resultado la deposición del material pulverizado en todas las superficies de la cámara. Una ventaja importante de la pulverización catódica como técnica de deposición es que las películas depositadas tienen la misma concentración que el material del blanco [13]. A pesar de que es cierto que los

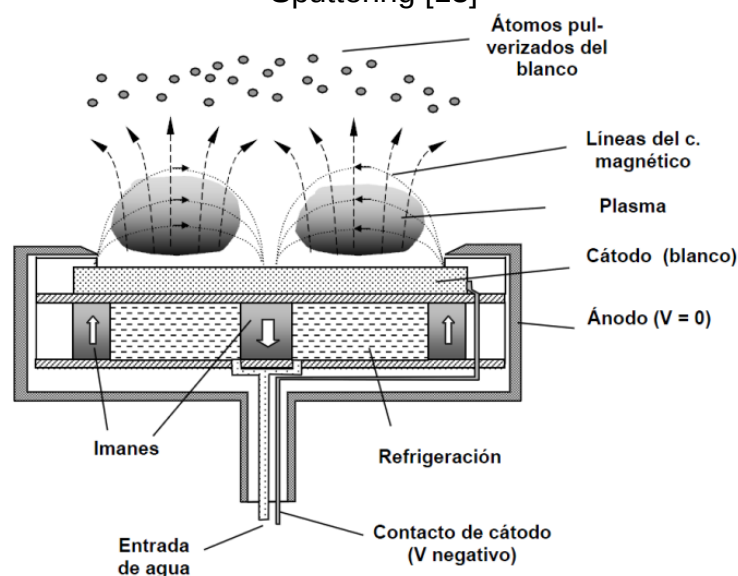
componentes se pulverizan a velocidades diferentes, al tratarse de un fenómeno superficial la vaporización de una especie de forma preferente enriquece la superficie con átomos restantes, lo que compensa de forma efectiva la diferencia de velocidades de abrasión. Así, las películas depositadas tienen la misma composición que el blanco [5].

1.1.2 Magnetron Sputtering

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones, para aumentar la tasa 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 [13].

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 una mayor proporción de átomos del gas de proceso, con el subsecuente aumento de la corriente iónica resultando en una mayor tasa de deposición. El campo magnético es generado por imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo como se observa en la figura 3 [13].

Figura 3. Configuración de los electrodos en magnetron planar: Sistema Magnetron Sputtering [13]



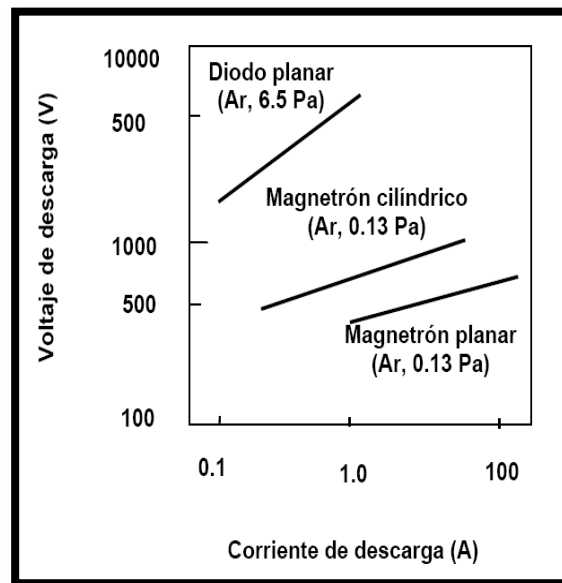
Ventajas del sistema de magnetron Sputtering frente a otras técnicas de deposición:

- Evita arcos eléctricos.
- Velocidades altas de deposición.
- Alta densidad de plasma sobre el sustrato.
- Operación larga y estable.

- Posibilidad de escalado (El aumento del tamaño del cátodo no cambia las características del proceso).

En la figura 4, se observa que la aplicación de campos magnéticos permite obtener mayores corrientes de descargas a menores voltajes y se trabaja con presiones bajas, por lo que la trayectoria libre media entre los átomos resulta mayor, con mejor direccionalidad y con energías de llegada superiores a la de procesos de Sputtering convencional [13].

Figura 4. Comparación de la corriente y voltaje de descarga en las distintas configuraciones (diodo y magnetrón). [13]



1.1.3 Sputtering 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. [1]

Los parámetros de deposición que se utilizan para la técnica de PVD Magnetron Sputtering son los siguientes:

Densidad de Potencia del blanco: Establece la tasa de pulverización del material, en la cual dependiendo de las características del material puede ser corriente directa-DC (blancos conductores) o alterna-RF (blancos no conductores). Debido a las diferencia que existen entre diversos sistemas (diámetro del blanco), suele utilizarse la **densidad del potencia del blanco**, medida como la potencia por unidad de área (Wcm^{-2}).

Temperatura de sustrato: La aplicación de temperatura permite la eliminación de contaminantes en la superficie del sustrato mejorando la adhesión de la película, durante el proceso aumenta la energía superficial del sustrato aumentando la movilidad de los átomos que llegan a la superficie del recubrimiento, obteniendo una película homogénea y con bajos esfuerzos intrínsecos.

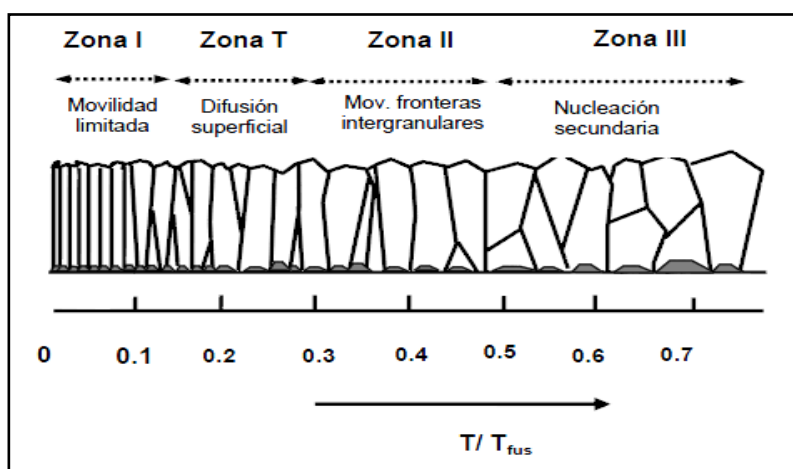
Flujo de gases: Variable que controla la cantidad de gas dentro del reactor y en el caso de Sputtering reactivo el control de los gases reactivos permite la obtención de la estequiometría del compuesto deseado, esta variable se mide en Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto (Standard Cubic Centimeter Per Minute sccm).

Presión de Background: Presión inicial requerida para el proceso de sputtering para reducir la cantidad de impurezas tales como oxígeno u otros gases durante la deposición.

1.1.4 Crecimiento de Películas

Se establece que la microestructura de los recubrimientos depositados por PVD para estos modelos está determinada por la rugosidad de la superficie del sustrato, las condiciones de deposición y la movilidad de los átomos en la superficie. Thornton explico de manera sencilla la influencia de la presión y la temperatura en la deposición por PVD basado en los trabajos previos desarrollados por Demchishin. El manifestó la influencia de la presión del gas y la relación entre temperatura del sustrato (T) y la temperatura de fusión del material a depositar (T_m), en la morfología de la capa obtenida [13]. En la figura 5 se representa las zonas de crecimiento dependientes de la temperatura.

Figura 5. Esquema zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura reducida (T/T_m).



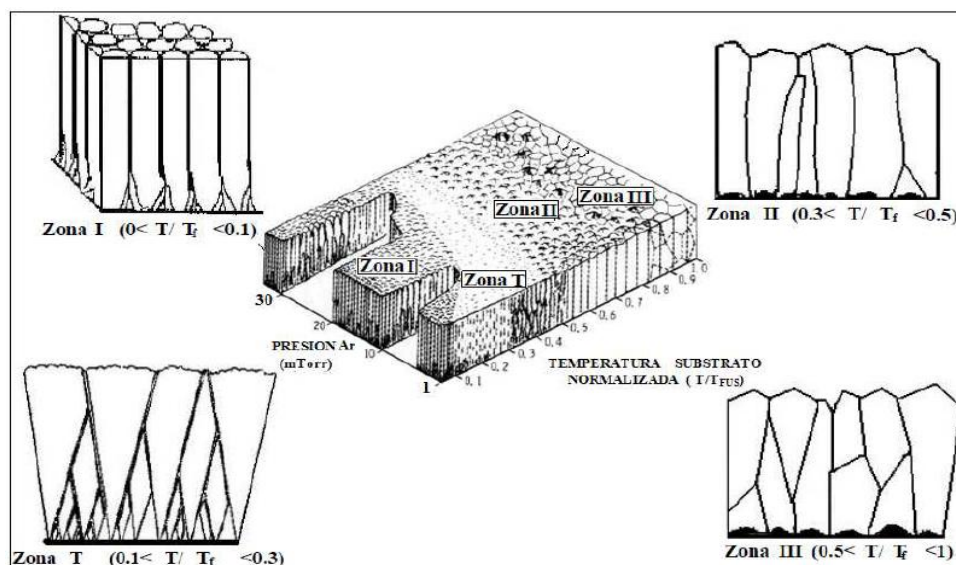
Mediante el estudio de la influencia de la variable (T/T_m) en el proceso de deposición, se pueden distinguir diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas. También existe una zona de transición introducida concretamente por Thornton para explicar el crecimiento mediante la técnica de Sputtering como se muestra en la figura 6.

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

Para la primera zona con temperaturas bajas de deposición se tiene que los átomos que se depositan sobre la superficie del sustrato (adátomos) no tienen la capacidad de desorberse y difundirse superficialmente debido a que tienen poca energía para su movilización, presentándose una alta densidad de nucleación, ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos prácticamente son inhibidos.

También se producen efectos de “sombreado” en la superficie, originados por la rugosidad y otras regiones elevadas, esto quiere decir que cuando los átomos alcanzan los puntos más elevados de la superficie obstaculizan la llegada de otros átomos sobre las áreas situadas detrás de los depositados previamente. Por esta razón se obtienen estructuras alargadas con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno se favorece cuando la presión es alta debido a la densidad de los átomos de gas llegando a la superficie con poca energía [13]

Figura 6. Esquema realizado por Thornton de las zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la presión y la temperatura para técnicas PVD.



Zona T, o de “transición” ($0.1 < T/T_m < 0.3$):

Esta zona denominada de “transición” puede existir una cierta difusión, si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal a una superficie plana, es decir, no hay efecto de la rugosidad. En esta parte la formación de la película inicia por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos, debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. Como resultado final se tiene una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

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

Para esta zona el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto genera un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie, siendo mayor el tamaño de estos granos debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. Esta estructura, al igual que la obtenida en la zona anterior, también es de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos y de buenas propiedades mecánicas. El diámetro medio de estos granos aumenta con la relación T/T_m , llegando a alcanzar el espesor de la capa.

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

La estructura está dominada por los fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de T bajas) a tipo “equiaxial” (T altas), acercándose a la que ocurre en un material masivo.

1.1.5 Sputtering Bias

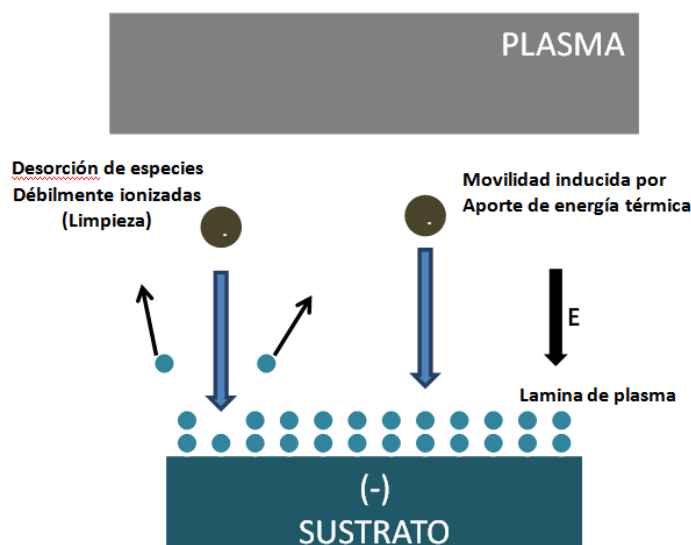
Cuando el sustrato está sujeto a un potencial de referencia negativo con respecto al plasma, la superficie de la película en formación queda sujeta a un bombardeo de iones positivos provenientes del plasma, a esto se le denomina sputtering bias. La deposición bajo efectos de este bombardeo iónico promueve el desarrollo de una película densa de alta calidad estructural, con buenas propiedades de dureza y adherencia, con relativamente altas tensiones internas (Figura 5). [1]

La energía liberada por los iones de baja energía a la superficie puede también aumentar la movilidad de la superficie de los átomos entrantes. Por lo tanto, más de estos átomos buscarán sitios estables antes de nucleación. El rango de potenciales bias en sputtering está entre 50 V y 1 kV. En este intervalo más bajo de energía de

rendimiento del sputtering para la mayoría de los materiales los valores son muy bajos, sin embargo, la situación puede cambiar drásticamente si el bias incrementa a un nivel más alto. En este caso la competencia se llevará a cabo entre la deposición de material del blanco a la superficie y la remoción del sputtering de este material desde el sustrato por la alta energía de los iones.

Para casos de este anteproyecto es importante aclarar que esta variable de deposición (Voltaje de polarización – Bias) es de vital importancia ya que su incidencia en las propiedades de la película determinara los resultados de este proyecto.

Figura 7. Ilustración esquemática de los principales efectos resultantes de un potencial de referencia negativo del sustrato [1]



1.1.5.1 Influencia del Voltaje Bias en la estructura cristalina.

Conocer el efecto del voltaje Bias es importante, ya que este parámetro contribuye a la densificación del recubrimiento aumentando las propiedades mecánicas y tribológicas del mismo, pero también genera la formación de esfuerzos intrínsecos de compresión por el bombardeo de los iones del gas inerte (Argón) a la superficie originando la deformación de la red cristalina del material. [14]

La razón por la cual estudiaremos el efecto del voltaje de polarización (Bias) es conocer si el efecto de densificar el recubrimiento puede originar una mejor estructura aumentando las propiedades tribológicas del recubrimiento.

La aplicación de un voltaje Bias produce una modificación de los campos eléctricos cerca del sustrato con el propósito de variar el flujo y la energía de especies cargadas incidentes. Esto se logra aplicando un voltaje negativo, ya sea DC o RF al sustrato. Este voltaje es muy efectivo para alterar un amplio rango de propiedades de las películas depositadas, esto se debe a la variación que ejerce el bombardeo iónico en la adherencia de la película que luego se deposita.

El bombardeo con partículas energéticas antes y durante la formación de la película, junto con el crecimiento de la misma, promueven numerosos cambios y procesos a nivel microscópico tales como:

- Modificación de la morfología superficial del sustrato previo a la deposición, formándose una superficie de tipo rugosa a nivel microscópico.
- Desorción de especies débilmente unidas a la superficie como resultado del bombardeo iónico.
- Incremento de la movilidad superficial de las especies adsorbidas por el sólido como resultado del aporte de energía térmica resultante del bombardeo superficial.
- Aumento de la densidad de nucleación a nivel de interface por formación de defectos superficiales e implantación de especies.

Los cuales me generan unos resultados en las propiedades de las películas como: La promoción de una buena adherencia, remoción de contaminantes, alteración química de la superficie, incremento de la nucleación y renucleación (debido a la generación de sitios de nucleación por medio de defectos, implantación y recombinación de especies), alta movilidad superficial de átomos adsorbidos, elevada temperatura de la película en crecimiento con controlada aceleración de reacciones atómicas y tasas de interdifusión. En resumen las propiedades de las películas se modifican por medio de la manipulación de la rugosidad de la superficie, eliminando sitios interfaciales vacíos y porosidad sub-superficial, creación de un morfología de granos más fina y más isotrópica y eliminación de granos columnares [1].

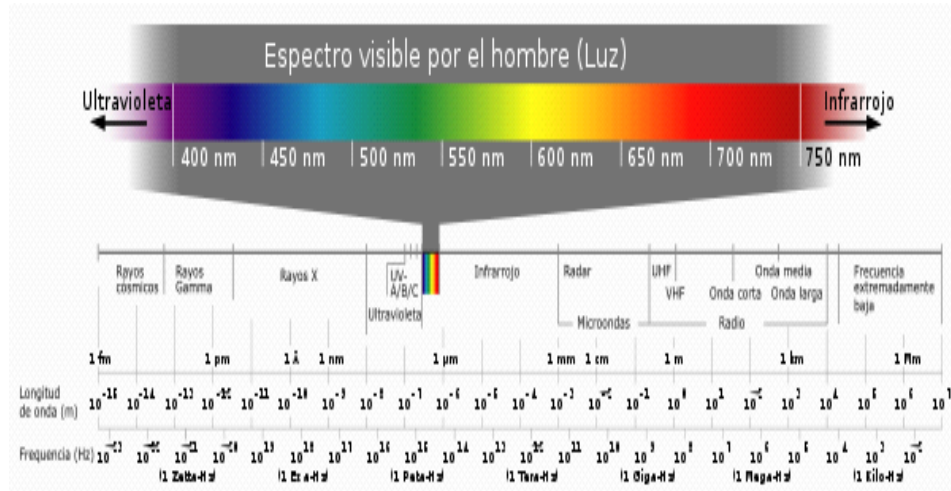
1.2 Caracterización Estructural y Química

1.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X son ondas de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma (Figura 8).

La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por la desexcitación de un nucleón de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos, mientras que los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. La energía de los rayos X en general se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente.

Figura 8.Espectro de luz visible por el Hombre [15].

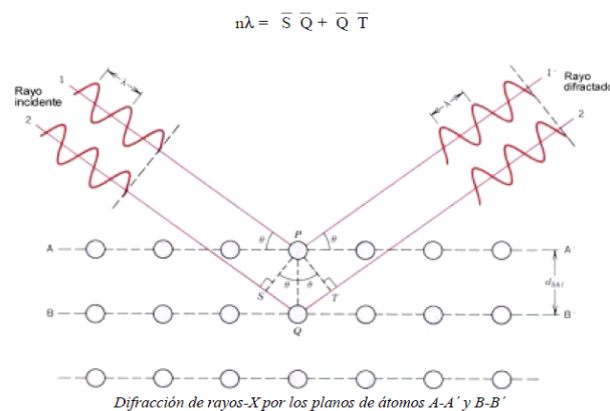


En el momento en que un haz monocromático con igual orden de magnitud que el espaciamento interatómico del material a evaluar llega, los rayos X se dispersan en todas direcciones, produciendo un fenómeno de difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (figura 9).

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada y θ es el ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan la interferencia constructiva del haz. [15].

Figura 9.Ley de Bragg [15].



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

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra. Este es el denominado análisis cualitativo. Con la medición adicional de la intensidad de los rayos X característicos y procesos de cálculo adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada con una precisión del orden de $\approx 1\%$.

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

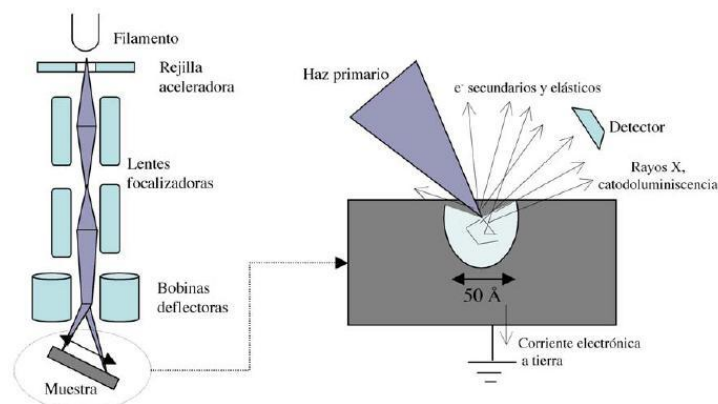
Cuando un haz de electrones de alta energía (10 a 50 KeV) incide sobre la superficie de una muestra, da origen a una serie de señales. Son dos los procesos de interacción entre una muestra y el haz de electrones que dan origen a la emisión de rayos X. Por un lado, los electrones de haz son frenados al aproximarse a la nube electrónica negativa de los átomos de la muestra. Parte de su energía es emitida como radiación electromagnética de longitud de onda muy corta (0.1 a 20 Å) en el rango correspondiente a los rayos X. El espectro total de las energías de los rayos X originados de esta manera se denomina espectro continuo o radiación blanca.

Por otro lado la energía de los electrones del haz puede ser transferida parcialmente a los átomos de la muestra arrancando los electrones de las distintas orbitas. Las vacancias electrónicas así creadas son inmediatamente llenadas (en menos de 10^{-15} seg) por algún electrón de las órbitas superiores y la diferencia de energías es radiada en forma de fotones X. La energía de esta radiación es igual a la diferencia entre las energías de ambos niveles y por lo tanto característica del átomo considerado. Entonces mediante el análisis de la energía de esta radiación, denominada radiación característica es posible identificar los elementos presentes en la muestra analizada [15].

1.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electronic Microscope-SEM) funciona generando un campo magnético que permite enfocar el haz de electrones, los cuales chocan contra la superficie del material generándose electrones secundarios. La intensidad y el ángulo de emisión de estos electrones secundarios dependen de la topografía de la superficie. Estos electrones secundarios a su vez son detectados por un sensor piezoeléctrico, el cual manda esta señal hacia el computador que a su vez me genera una imagen tridimensional de la estructura superficial, permitiendo así la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, proporciona aumentos hasta de 200.000 diámetros (Figura 10) [21].

Figura 10. Componentes del Microscopio Electrónico de Barrido [21].



1.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12.800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm , tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, mediano, lejano; en la Tabla 1 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

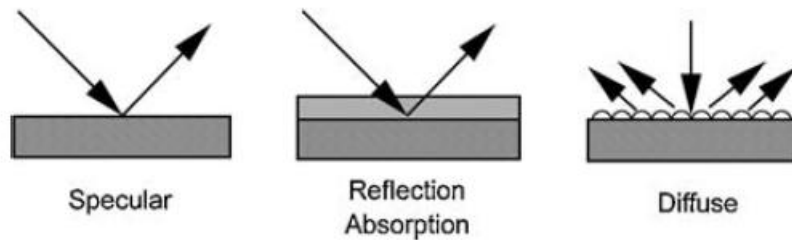
Las técnicas y las aplicaciones de los métodos basados en cada una de las tres regiones del espectro infrarrojo difieren considerablemente en las medidas de cada región.

Tabla 1. Regiones del espectro Infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
La más utilizada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otro. En la figura 11 se muestran los diferentes tipos de reflectancia que se da en la espectroscopia FTIR.

Figura 11. Tipos de Reflectancia en la espectroscopia FTIR

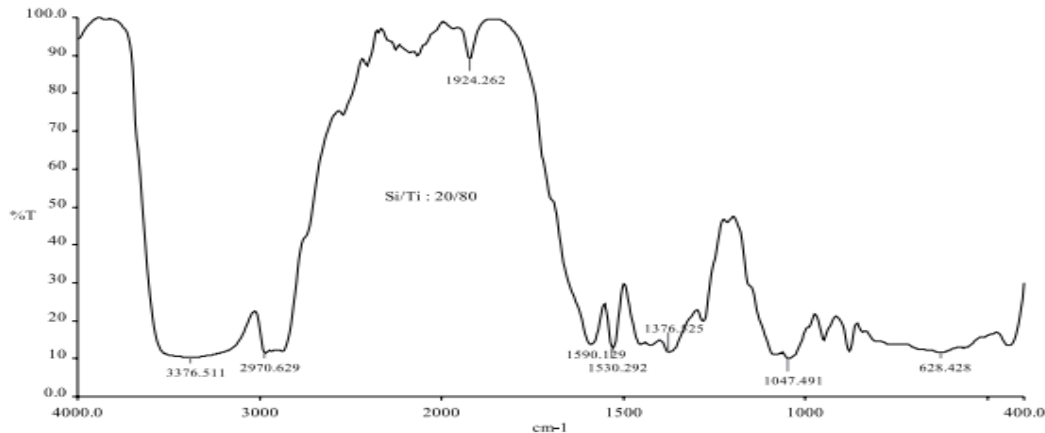


La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos como se puede ver en la figura 12 donde una película delgada vibra en el espectro infrarrojo.

Figura 12. Espectro de infrarrojo correspondiente a una concentración de Recubrimientos de Si/Ti de 20/80.

[54]

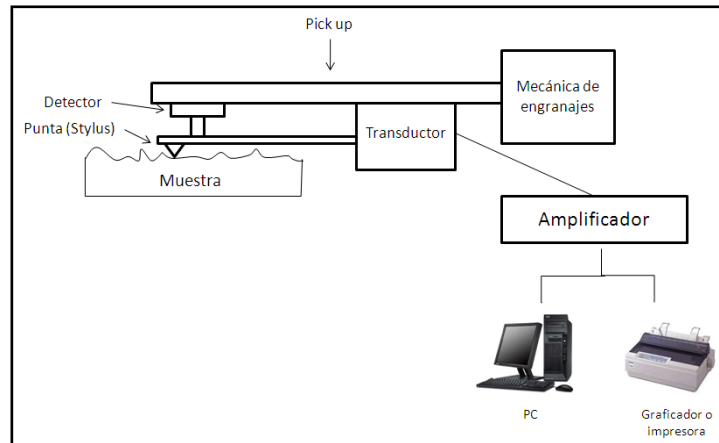


1.3 Caracterización Superficial

1.3.1 Perfilometría

La perfilometría es de los ensayos de más relevancia a la hora de determinar las propiedades superficiales y/o tribológicas de una película depositada ya que estas dependen en gran medida del espesor de la película superficial. El espesor de un recubrimiento puede definirse desde un punto de vista geométrico como la longitud característica de la película medida en dirección perpendicular a la superficie del sustrato. [10].

Figura 13. Principio de operación y componentes de un perfilómetro [26].



El equipo se compone de una punta fina de diamante, la cual tiene un radio entre 0.5 a 2 Micras, esta punta ejerce una presión sobre la superficie de aproximadamente 500 Kp/cm² [17].

Cuando se hace un barrido la punta se somete a una variación en el eje vertical a causa de las irregularidades de la muestra, que es convertida en una señal eléctrica que es medida y almacenada. De esta manera se obtienen los perfiles de la superficie de inmediato. También, se puede determinar el espesor de capa al igual que la rugosidad de la película depositada [10]. La representación esquemática del perfilómetro se observa en la figura 13.

1.3.2 Rugosidad [4].

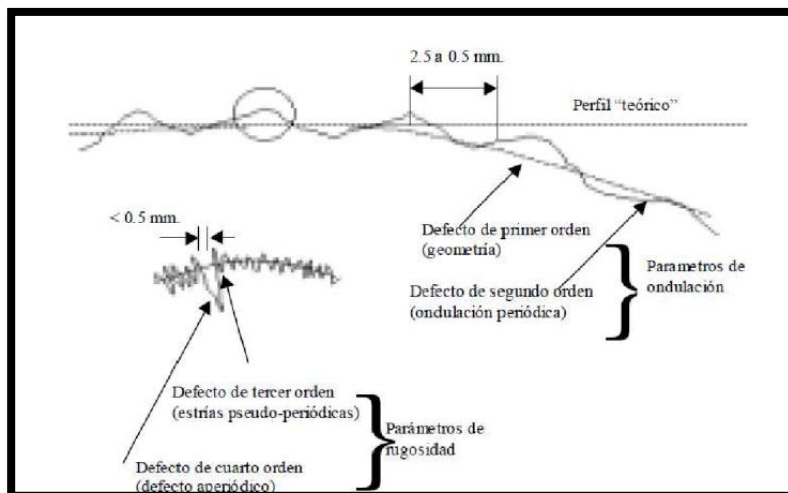
La rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real, definidas convencionalmente en una sección donde los errores de forma y las ondulaciones han sido eliminados.

Tanto en aplicaciones industriales como en la vida cotidiana, el grado de rugosidad de las superficies es importante, en ocasiones es deseable tener rugosidad “alta” y en otras ocasiones esta condición es indeseable. En algunos casos se busca que la superficie del producto terminado presente un mínimo de rugosidad, ya que esto le da brillo, mejor apariencia y disminuye la fricción de la superficie al estar en contacto con otra, reduciendo el fenómeno de desgaste y la corrosión o erosión de dichos materiales.

La rugosidad también es un factor biológico, ya que a escala molecular afecta el modo en que las bacterias se adhieren a las superficies. Los materiales dentales deben presentar una superficie con el mínimo de rugosidad posible, para evitar la acumulación de placa bacteriana y para conseguir un mejor efecto estético. A pesar de su importancia, en la mayoría de los casos las mediciones de rugosidad se realizan de manera subjetiva, lo cual conduce a interpretaciones o conclusiones

vagas e imprecisas. [10] En la figura 14 diferenciamos la rugosidad en sí, con respecto a otras características de superficie:

Figura 14. Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación [10].



La desviación del perfil respecto a la forma esperada es el defecto de primer orden, la ondulación periódica a nivel mesoscópico y macroscópico se considera defecto de segundo orden mientras que las estrias pseudoperiódicas pertenecen al tercer orden, y los defectos aperiódicos están en el cuarto orden

Los parámetros de rugosidad son:

Ra mide la desviación aritmética media del perfil. Matemáticamente se define como:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$$

Donde **L** es la longitud de muestreo y la función **Y(x)** es la altura de las crestas en función de la longitud de muestreo.

Rq = Rrms = (Root Mean Square Roughness) representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es decir es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas, siendo la raíz cuadrada de la varianza o segundo momento respecto a la media.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L [y(x)]^2 dx}$$

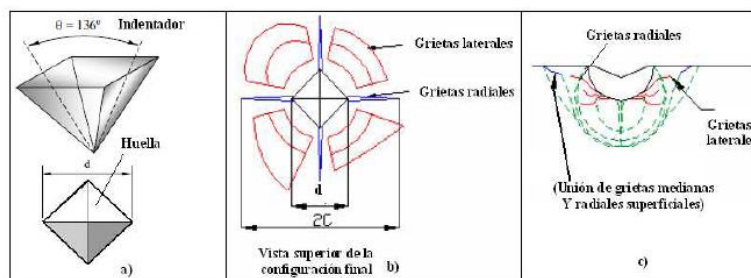
Rt = diferencia entre altura máxima de pico y valle más profundo. **Rz** = promedio aritmético de **Rt**, o "altura de diez puntos". es la distancia promedio entre los cinco picos más altos y los cinco valles más profundos en la longitud de muestreo, Δa y Δq son pendientes de las asperezas.

1.3.3 Nanoindentación

La prueba de nanoindentación es un ensayo que consiste en deformar de manera controlada un fragmento del material que va a ser objeto de estudio. Este fragmento se encuentra en la escala de nanómetros (de 9- 10 nm) de esta forma gracias a la precisión de la máquina obtenemos valores de dureza específicamente de la capa superficial o película depositada (que es nuestro caso) ya que solo mide espesores de unos cuantos nanómetros de profundidad.

Las técnicas de indentación están basadas en la medida de la deformación plástica (huella) producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga sobre un indentador (normalmente una punta de diamante). La dureza está determinada por el cociente entre la fuerza aplicada F , y el área geométrica (no la proyección) de la huella. Se han desarrollado fórmulas aproximadas que permiten calcular la dureza directamente a partir de la profundidad de penetración, una vez que se conoce la geometría de la cabeza del indentador. [20]. En la figura 15 se observa la geometría de la huella producida en el proceso de indentación.

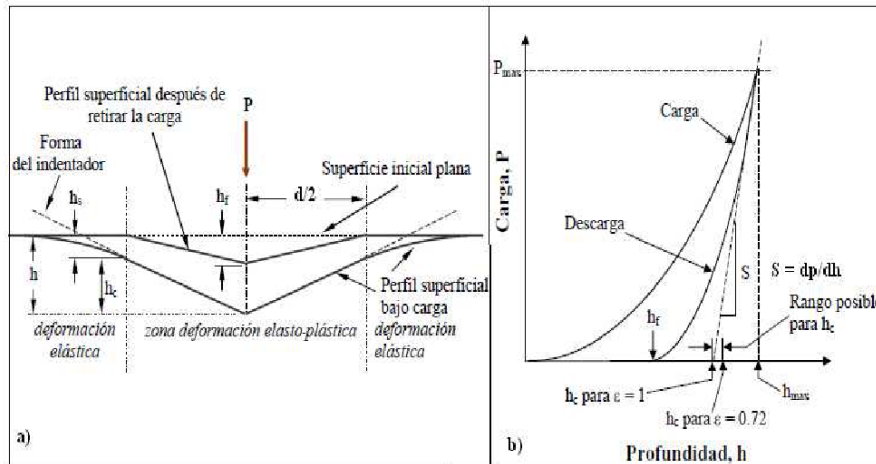
Figura 15. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers. a) Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”. b) Vista superior. c) Corte a través de la diagonal [20].



La figura 16^a muestra el Perfil de una huella producida por un indentador Vickers (durante y después de la aplicación de la carga), mientras que la figura 16^b representa la Curva de Carga - desplazamiento producida durante el contacto.

P_m: corresponde a la carga máxima, **h_m**: a la penetración máxima, **h_f**: a la profundidad final de la huella o profundidad residual, **S**: es la tangente a la curva de descarga (rigidez), **h_c**: a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, **h_s**: es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.

Figura 16. Proceso físico y representación de curva típica de carga-desplazamiento en una nanoindentación [20].



La curva de la imagen sirve para definir las cantidades involucradas en el análisis como carga máxima P_{max} y la rigidez inicial en el proceso de descarga, $S_{max} = dp/dh$. Cuando el indentador penetra en la película, ocurre deformación elástica como plástica produciéndose una huella en la película que está relacionada con la forma del indentador y que sirve para calcular la dureza.

En la imagen se define **h_c** como la profundidad del contacto del indentador con la película bajo carga y **h_s** es el desplazamiento elástico de la superficie en el perímetro de Contacto, por lo tanto, la medida de la penetración durante la indentación **h** es **$h = h_c + h_s$** , La clave del análisis está en que, cuando el indentador es retirado y el desplazamiento elástico es recuperado completamente, los datos de descarga se pueden usar para obtener.[20]

- El área de la huella
- El modulo elástico efectivo
- Dureza de la película

A través de las siguientes ecuaciones:

$$S_{max} = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad H = \frac{P_{max}}{A}$$

Donde:

S_{max} = Es la rigidez de contacto inicial

E_r = El modulo elástico efectivo que tiene en cuenta el efecto de la rigidez del indentador sobre la curva carga - desplazamiento.

H = Dureza.

A = El área proyectada a carga la máxima.

El modulo efectivo esta dado por la ecuación:

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

E_f, ν_f son el modulo elástico y el coeficiente de Poisson de la película.

E_i, ν_i son el modulo elástico y el coeficiente de Poisson para el indentador.

1.3.4 Módulo de elasticidad

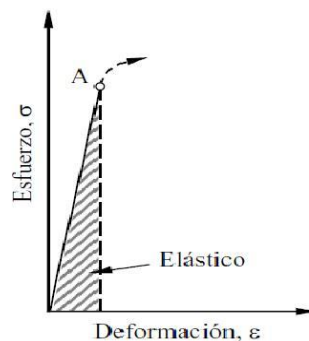
Se define como la razón entre el incremento del esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria (figura 17).

Si el esfuerzo es una tensión o una compresión, el modulo se denomina módulo de Young y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico.

Tanto el módulo de Young como el límite elástico, son naturalmente distintos para las diversas sustancias. El hecho de que la variación de deformación unitaria sea directamente proporcional a la variación de esfuerzo, siempre que no se sobrepase el límite elástico, se conoce como ley de Hooke [19].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Figura 17. Comportamiento elástico de un material sometido a esfuerzos tensiles [19].



1.3.5 Resistencia a la deformación plástica

Es la relación entre la dureza y el modulo compuesto, por medio de la cual se infiere cierto comportamiento tribológico de la superficie recubierta.

Sabemos que comúnmente la dureza de un material está relacionada muy estrechamente con el desgaste y la fricción. Sin embargo la propiedad elástica representada por el módulo de Young, E, es a menudo descuidado, aunque

también tiene una influencia importante en muchas condiciones de contacto, y por lo tanto es muy relevante para estudiar estos dos parámetros juntos.

El desgaste de un material de ingeniería está estrechamente relacionado con el límite elástico de deformación del material. Se usó la relación E/H , donde E , combina los valores del módulo de Young de las dos superficies de contacto y se encontro que tal relación tiene que ver con la resistencia al desgaste de las dos superficies.

Ellos reiteran que la relación H_C/E_C , donde H_C y E_C son la dureza y el módulo de Young del recubrimiento respectivamente, define el límite de la deformación elástica del material, que es la cantidad por la cual el recubrimiento se puede elongarantes de que la deformación permanente ocurra. Esto da una indicación de la capacidad que tiene la película para deformarse con el sustrato mediante una carga sin ceder. La reducción al mínimo de H_C/E_C se asegurara que la deformación plástica y el desgaste pueden ser evitados y la fricción por arado se reduce.

Una comparación de los valores de E/H de la capa y el sustrato da una indicación de la cantidad de deformación plástica que ocurre en estos dos.

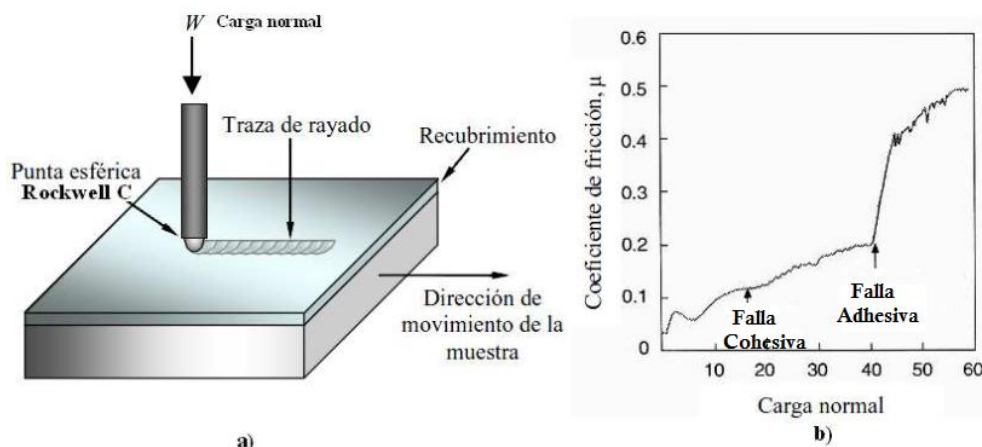
La relación E/H también es pate del índice de plasticidad de Greenwood y Williamson, La importancia de esta relación ha sido conocida por los diseñadores de rodamientos por muchos años. Habitualmente se utiliza el índice de plasticidad para determinar el grado de pulido requerido por una superficie de apoyo para evitar la deformación áspera de superficie con carga.

La relación H_C^3/E_C^2 , llamada el parámetro de resistencia plástica, ha sido teóricamente derivada del comportamiento del material y se utiliza como un indicador de la resistencia el flujo plástico de la capa [4]

1.3.6 Rayado dinámico (Scratch Test)

El tipo de falla del recubrimiento depende en alguna medida de la ductilidad de la película y del sustrato. La figura 18 muestra un esquema de la forma como se realiza una prueba de rayado, se puede observar una gráfica típica del coeficiente de fricción vs. Carga aplicada. A cargas pequeñas, el coeficiente de fricción corresponde al del recubrimiento y en la medida en que se aumenta la carga, la fricción empieza a aumentar a medida que se van generando fallos en el recubrimiento. Generalmente, para recubrimientos delgados duros, aparecen microgrietas en la película durante el rayado antes de la falla de adhesión final.

Figura 18. (a) Esquema de la prueba de rayado "Scratch Test". (b) Grafica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada [19].



La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas fuerzas son de diferente magnitud según sea su origen químico, electrostático, fuerzas de Van der Waals, capilaridad o combinaciones de estas.

La carga crítica menor corresponde a la carga mínima a la cual ocurre la primera grieta. La carga crítica mayor corresponde a la carga a la cual ocurre el desprendimiento completo del recubrimiento. La carga crítica será en general, función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos (radio de la punta del indentador, velocidad de rayado, tasa de carga, desgaste del diamante) y extrínsecos (propiedades del sustrato, propiedades de la capa, coeficiente de fricción y fuerza de fricción entre la punta del indentador y la capa, condiciones de la superficie de la capa)[14].

Estas fallas, se determinan a partir de la zona donde la carga se vuelve independiente del coeficiente de fricción. La carga crítica $Lc1$ presenta deformación elastoplástica y donde se distinguen las primeras grietas o microfisuras (falla cohesiva) y la carga crítica $Lc2$, en la cual ocurre delaminación y desprendimiento del recubrimiento (falla adhesiva) (figura 18b).

1.4 Caracterización Tribológica

1.4.1 Tribología

La tribología es una de las más importantes ramas de la ingeniería, ya que es sinónimo de vida útil, fiabilidad y disminución de gasto energético. La tribología es una ciencia eminentemente multidisciplinaria e incluye disciplinas tradicionales como la hidrodinámica, la mecánica del cuerpo sólido, la ciencia de los materiales, la química, la física, la matemática y la computación, por tanto en la solución de

problemas deben crearse grupos multidisciplinarios. Todos los resultados que se obtengan en las investigaciones tribológicas deben ser trasladados e introducidos en la práctica. Para ello es importante la publicación en diferentes documentos técnicos de los resultados.

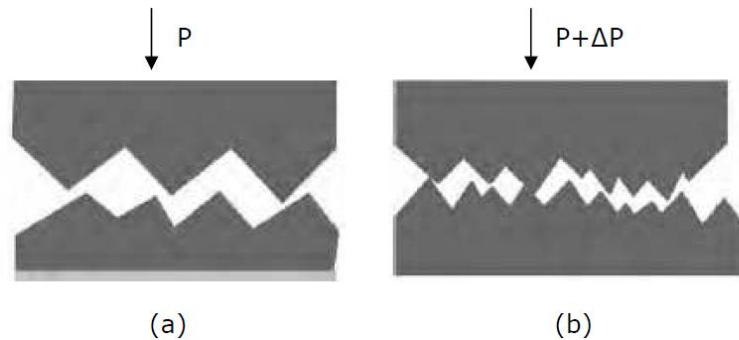
Hoy resulta indispensable el desarrollo de materiales antifricción y lubricantes para condiciones de servicio muy severas.

Los materiales antifricción se caracterizan por su bajo desgaste y/o bajo coeficiente de fricción y esto es debido al tipo de partículas que genera el rompimiento de las capas superficiales de los materiales en contacto, ya que la interacción de estas partículas generadas con las superficies en contacto es lo que determina el tipo de desgaste producido, el daño que resulta del desgaste es acumulativo, así que la resistencia al desgaste es sensitiva en extremo a los cambios en las propiedades del material, mientras que su coeficiente de fricción, se encuentra determinado por su área real de contacto, la formación de esta bajo la carga aplicada ocurre como resultado de la penetración o aplastamiento de las micro asperezas individuales y mientras mayor sea la deformación, mayor será esta área real de contacto, significa esto que el coeficiente de fricción se encuentra fuertemente ligado a la capacidad de deformación del material y a su rugosidad o topografía. [12]

1.4.2 Interacción de superficies

El estudio de la tribología en los últimos años, ha demostrado que es esencial considerar no solo la interacción entre sólidos, sino también la de estos con el medio ambiente, lo cual puede cambiar totalmente las propiedades de las superficies. Los dos tipos de proceso que se presentan en la superficie de fricción ocurren bajo grandes presiones locales, aun cuando la carga total en el par deslizante sea pequeña [2]. En la figura 19 podemos ver diferentes niveles de rugosidad al elevarse la carga, las asperezas más salientes van entrando en contacto sucesivamente. Es por esta razón que el área real de contacto se va incrementando, debido al aumento de puntos de contacto, independientemente de la dimensiones de esos puntos. [2]

Figura 19. Contacto sucesivo entre asperezas de superficies al elevarse la Carga P (a) a $P+\Delta P$ (b). [12].



1.4.2.1 Superficies en contacto

Como hemos visto las superficies no son idealmente planas, al ponerse en contacto dos superficies lo harán a través del contacto de las crestas más sobresalientes de sus respectivas rugosidades, por esta razón es importante conocer la densidad de distribución de la mismas [1].

Si se incrementa la carga normal estas crestas se deformaran primero elásticamente y luego plásticamente.

1.4.3 FRICCIÓN

La fricción es el objetivo fundamental de estudio en la tribología y se define como la resistencia al movimiento que se experimenta cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto, por tanto esta no será una propiedad del material, sino una respuesta integral del sistema. La fuerza tangencial resistiva que es opuesta al movimiento es llamada fuerza de fricción. [2]

1.4.3.1 Leyes de la Fricción [19]

La fricción superficial es un proceso de disipación de energía que tiene lugar con un desplazamiento tangencial relativo de sólidos en contacto en zonas de contacto real entre ellos, que son de deslizamiento de rotación y de rodadura.

El concepto de fuerza de fricción se introduce para una evaluación cuantitativa de la fricción. La fuerza de fricción es la resultante de las fuerzas de resistencia tangencial que surgen en puntos reales de contacto cuando un cuerpo se desliza a lo largo de la superficie de otro y no es una fuerza potencial. Al pasar del reposo al deslizamiento hay una región de desplazamiento preliminar

Existen dos leyes conocidas como las leyes de Amontons, debido al físico francés Guillaume Amontons, quien las redescubrió en 1699, ya que fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal fue Leonardo da Vinci.

La primera ley se define como:

$$F_r = \mu N$$

Donde F_r es la fuerza de fricción, N es la carga normal sobre el contacto y μ es conocida como coeficiente de fricción estático μ_s o coeficiente de fricción cinético μ_k que es independiente de la carga normal.

Por eso es conveniente saber diferenciar entre los dos tipos de coeficiente de fricción:

- FUERZA DE FRICCIÓN ESTÁTICA:

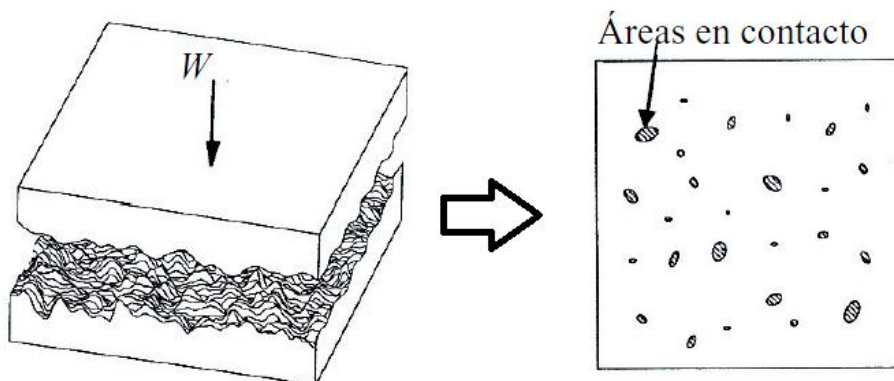
La necesaria para iniciar el movimiento. Si la fuerza tangencial aplicada es menor a este valor, no existe movimiento y la fuerza de fricción es igual o mayor a la tangencial aplicada.

- FUERZA DE FRICCIÓN CINÉTICA O DINÁMICA:

La necesaria para mantener el movimiento, de valor menor a la anterior.

La segunda ley dice que la fuerza de fricción o el coeficiente de fricción es independiente del área aparente o nominal de contacto, pero no del área real de contacto (figura 20). Por esta razón objetos grandes y pequeños del mismo par de materiales, presentan el mismo coeficiente de fricción.

Figura 20. Área real de contacto [19].



La tercera ley, que a menudo se la atribuye a Coulomb, estipula que la fuerza de fricción cinética o coeficiente de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza, aunque no es así en la práctica debido a la sensibilidad de los materiales de fricción que dependen de las condiciones de operación como la presión, humedad y la temperatura.

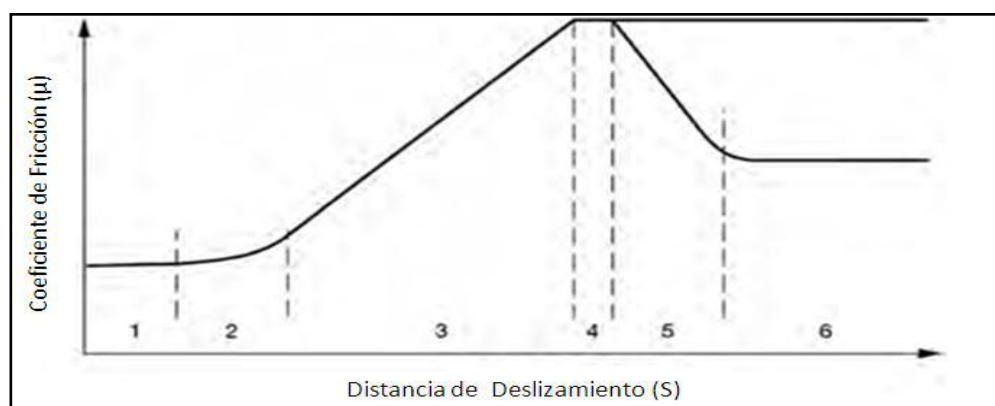
Las superficies que no presentan materiales adheridos, que pueden ser por ejemplo, óxidos u otras partículas, presentan una alta fricción en contacto, mientras que si estas superficies se encuentran contaminadas el valor de la fricción en general es menor.

Para poder dar una caracterización de la fricción se aplican diferentes técnicas las cuales se basan en generar un deslizamiento a lo largo de una pista. Se aplica una carga llamada carga normal, y se mide la fuerza tangencial resistiva o fuerza de fricción. Los ensayos pueden realizarse con o sin lubricación. Para ensayos sin lubricación los equipos más utilizados son los basados en punta sobre un disco giratorio.

1.4.4 Desarrollo de la fricción con el tiempo

A medida que se desarrolla la prueba empiezan a actuar los distintos mecanismos de fricción, en las cuales atraviesa distintas etapas antes de alcanzar el estado de equilibrio (figura 21).

Figura 21. Seis Etapas de los Mecanismos de Fricción que se desarrollan durante la prueba.



Etapas 1: Inicialmente, la fuerza fricción es debida al pulimiento de las asperezas de las superficie. La adhesión no es significativa en este periodo. Debido a las deformaciones de las asperezas se afecta el coeficiente de fricción por lo que en esta etapa el coeficiente se debe en gran medida a las condiciones de superficie y las condiciones ambientales.

Etapas 2: El pulimiento de la superficie influye en la eliminación de las impurezas, debido a esto se presenta un leve incremento en el coeficiente de fricción por la interacción química ocasionada por el par tribológico.

Etapas 3: El coeficiente de fricción aumenta debido a la cantidad de partículas de desgaste atrapadas entre el par tribológico. La continua deformación de asperezas y el efecto de la adhesión aumenta debido a las grandes áreas limpias en la interface. Algunas de las partículas de desgaste quedan atrapadas entre las superficie generando arado.

Etapas 4: El número de partículas de desgaste atrapadas entre las superficies se mantiene constante debido a que el número de partículas atrapadas que entra es el mismo que el número de partículas que salen de la interfaz, de tal forma la adhesión también se mantiene constante y hay continua deformación de asperezas, ya que el desgaste por delaminación crea nuevas superficies rugosas. La etapa 4 representa la fricción en estado estacionario cuando dos materiales idénticos se deslizan entre sí o cuando los mecanismos de la fase 5, no son significativos.

Etapas 5: En algunos casos, cuando un espécimen muy duro se desliza sobre otro espécimen suave, las asperezas de la superficie dura se eliminarán progresivamente, creando una superficie lisa tipo espejo. La fuerza de fricción disminuye debido a la disminución de la deformación de asperezas y del pulimiento, porque las partículas de desgaste no pueden anclar tan fácilmente a una superficie pulida.

Etapas 6: El coeficiente de fricción se estabiliza lentamente y alcanza un valor de estado estacionario cuando la superficie dura se convierte en una tipo espejo al igual que la superficie suave [4]

1.4.5 Mecanismos de Fricción

1.4.5.1 Mecanismo de fricción por adhesión

En las superficies de los sólidos, los átomos o moléculas están en estado de equilibrio y presentan una elevada energía superficial, que en los metales puede ser de 1000-2000 erg/cm. Por esta razón se tiene una activa interacción de la superficie de los sólidos y los átomos o moléculas del medio gaseoso, líquido o sólido en contacto con ella. Al unirse dos superficies en los puntos de contacto real se libera una cantidad importante de energía superficial, por ejemplo en la interface metal-aire esta energía es de 103 erg/cm², mientras que en la zona de contacto esta no excede de 20-20 erg/cm². En los sólidos para formar las áreas de contacto debe hacerse una cantidad de trabajo, el cual es generalmente superior a la energía superficial liberada. De esta forma el proceso de soldadura en frío no es espontáneo. [2]

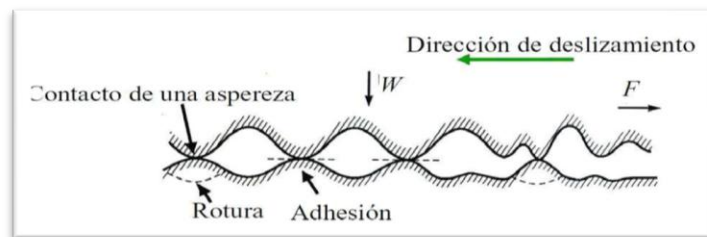
Este mecanismo está definido para materiales dúctiles en deslizamiento, rechazando el modelo de coulomb ya que la fricción es un proceso que incluye disipación de energía. Los puntos de contacto individual (área real de contacto) generan grandes presiones que causan soldadura local, estas soldaduras se cortan subsecuentemente por deslizamiento relativo de superficies, llamado mecanismo de adhesión (figura 22) [2].

En la capa superficial pueden surgir gradientes de esfuerzos (positivos o negativos), siendo el gradiente positivo esencial para un proceso normal de fricción y desgaste. Diferentes factores varían el signo y magnitud del gradiente así:

- La formación de un número excesivo de vacancias (gradiente positivo).
- Formación de dislocaciones, fortalecimiento de la superficie de fricción (gradiente negativo).
- Formación de capas protectoras que disminuyan el esfuerzo cortante (gradiente positivo).
- Calentamiento de la zona de contacto y ablandamiento del material (gradiente positivo)

La formación de un enlace adhesivo se ve afectada por la dureza superficial. Así, mientras más blanda sea la superficie, mayor será la deformación bajo la carga y mayor la probabilidad de daño [2].

Figura 22. Mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto [19].

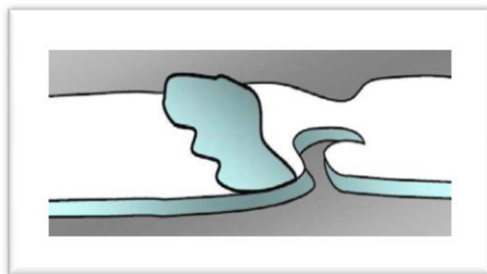


1.4.5.2 Mecanismo de fricción por abrasión

Al presentarse un deslizamiento de ciertas superficies pueden ocurrir interacciones que generan puntos de adhesión entre los dos cuerpos, y en el momento del rompimiento de estos puntos de adhesión se puede generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre las superficies (figura 23). Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las superficies en cuestión, se denomina mecanismo de fricción por impurezas abrasivas.

Bajo este mecanismo, la fuerza de fricción depende de la resistencia al corte de los materiales y en el caso de fricción entre materiales con elevado desgaste, los fragmentos desprendidos intervienen en el deslizamiento actuando como abrasivos, en este caso las superficies se destruyen rápidamente y los coeficientes de fricción son muy elevados o inestables [19].

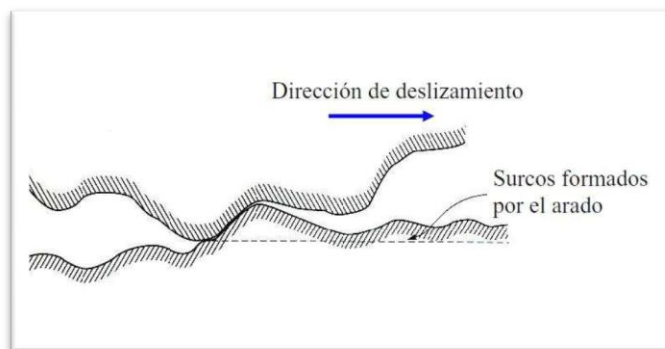
Figura 23. Esquema de la fricción causada por impurezas abrasivas [19].



1.4.5.3 Mecanismo de fricción por deformación

Este tipo de mecanismo de fricción se basa en la interacción micro o macroscópica que puede ocurrir durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, donde las asperezas del material más duro harán surcos en la superficie del más blando causando deformación plástica, esta interacción puede también resultar en fractura, rotura o fragmentación (figura 24) [18].

Figura 24. Esquema del mecanismo de Fricción en Deslizamiento por deformación [19].



Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación. El arado no solo aumenta la fuerza de fricción, sino que también crea partículas de desgaste, los cuales aumentan la fricción y el desgaste.

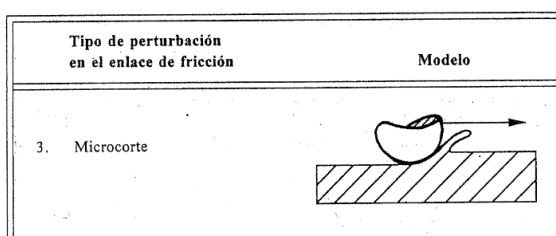
Esta teoría es ampliamente aceptada para la fricción de metales y cerámicos. Para el caso de recubrimientos duros la mayoría de los pares de contacto se pueden considerar materiales frágiles. Para estos materiales la deformación de las asperezas no tiene lugar, pero sí presentándose fractura de las asperezas. [19].

1.4.6 Perturbaciones o daños en los enlaces de fricción [2].

1.4.6.1 Microcorte

En la figura 25 se muestra la representación esquemática del microcorte, el cual tiene lugar cuando los esfuerzos de contacto en la deformación alcanzan valores lo suficientemente grandes como para producir daño (perturbando las condiciones para el flujo del material deformado alrededor de la aspereza penetrante). En este caso, el daño ocurre al mismo tiempo que la interacción. La velocidad, la temperatura y el medio juegan en este caso un papel importante. [2]

Figura 25. Microcorte[2]

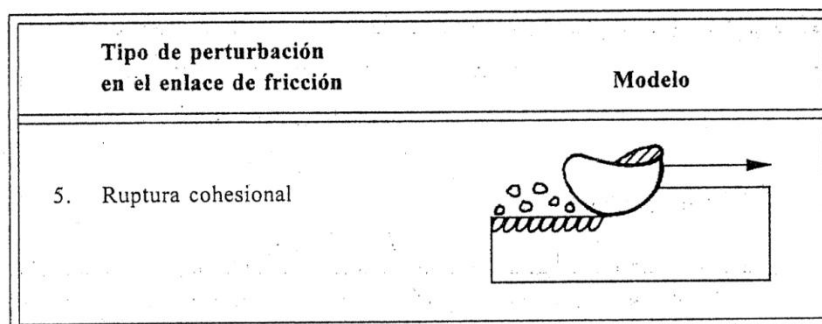


1.4.6.2 Ruptura cohesional

La ruptura de la cohesión surge cuando el enlace de fricción es mayor que la resistencia del material subyacente y provoca rasgaduras a profundidad (figura 26). En este caso como en el microcorte, el desgaste tiene lugar al instante de la interacción, variando el relieve superficial y provocando desprendimiento de partículas de configuración irregular.

Bajo condiciones de contacto elástico estos hechos son insignificantes, pero bajo condiciones de contacto plástico pueden apreciarse severas indentaciones. [2]

Figura 26. Ruptura Cohesional[2]



1.5 Desgaste

El desgaste es un proceso en el cual las capas superficiales de un sólido se rompen como resultado de la acción mecánica de otro cuerpo o medio. Si la acción mecánica aparece en forma de fuerza de fricción, entonces al proceso se le llama desgaste por fricción, estas capas superficiales son removidas de la zona de rozamiento en forma de partículas de desgaste (la geometría y propiedades de estas partículas me determinaran el tipo de desgaste que se generara). La magnitud de este desgaste es usualmente valorado por la disminución en dimensiones del cuerpo en una dirección perpendicular a la superficie de deslizamiento [2].

La relación desgaste-fricción todavía no se ha podido entender muy bien, sin embargo es común encontrar que a bajos coeficientes de fricción, se presenta un bajo desgaste y viceversa. Existen excepciones a esta regla, por ejemplo, las interfaces entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste, mientras que las interfaces entre materiales cerámicos exhiben moderada fricción pero muy bajo desgaste. Como vemos el desgaste no es una propiedad del material, sino una respuesta integral del sistema, por tanto es un proceso complejo el cual se convierte en uno de los aspectos más difíciles para el estudio de la tribología en materiales. [2].

1.5.1 Tipos de Desgaste

Según las distintas normas, y los criterios de los autores se pueden encontrar clasificaciones de desgaste que incluyen varios de los procesos siguientes:

Adhesión, abrasión de dos y tres cuerpos, corrosión, delaminación, fatiga superficial, corrosiva, vibraciones (fretting), desgaste por erosión. [1].

1.5.1.1 Desgaste adhesivo

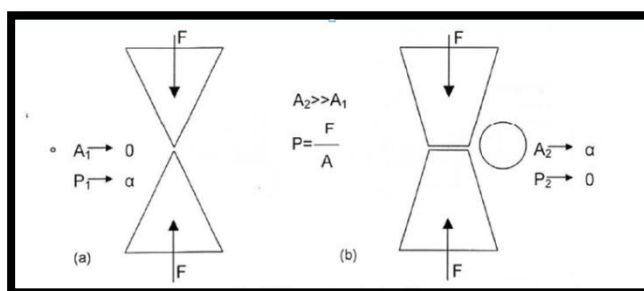
El desgaste adhesivo ocurre entre dos superficies que se encuentran en contacto, las cuales se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas de tipo intermolecular.

Un deslizamiento producirá un desprendimiento de material de la superficie suave. Si el material es dúctil, la deformación que se produce antes de la separación de la partícula es mucho mayor, la partícula que ha sido separada de la aspereza puede permanecer unida a la otra aspereza como material transferido de una superficie a otra o puede ser liberada como partícula de desgaste (figura 27).

En algunos casos, el punto de cedencia del material es excedido y las asperezas se deforman plásticamente hasta que el área real de contacto incrementa lo suficiente para soportar la carga aplicada, de tal modo que las superficies pueden adherirse, esto causara que la soldadura en frio tome lugar. Deslizamientos continuos causaran que las uniones entre asperezas sean cizalladas y nuevas uniones sean formadas. Algunos factores como partículas de contaminantes pueden ayudar a minimizar esta adhesión, las cuales se dispersan del área de contacto por el movimiento relativo tangencial que ocurre en la interfase. [19]

Figura 27. Desgaste Adhesivo: Generación del mecanismo de adhesión al ser deformadas plásticamente las asperezas. (a) Presión de contacto muy alta debido a la pequeña área de contacto, (b) La partícula es deformada plásticamente aumentando su área de contacto, produciéndose así la adhesión.

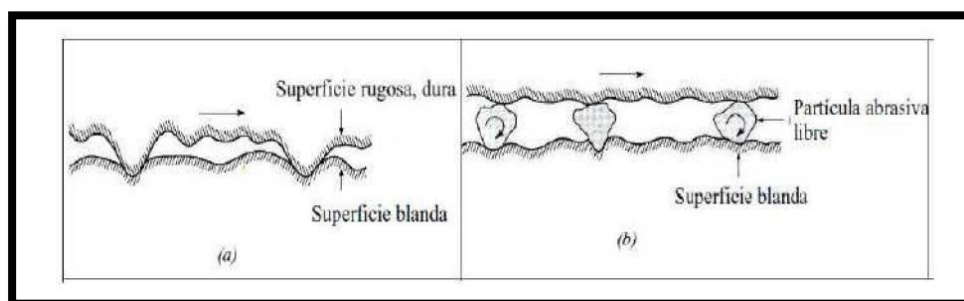
A: Area de Contacto, **F:** Fuerza, **P:** Presión de Contacto [23].



1.5.1.2 Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo ocurre cuando las asperezas o partículas libres de una superficie dura se deslizan sobre una superficie más blanda produciéndole un daño por deformación plástica y fractura [19]. En la figura 28 se observan las dos formas de desgaste abrasivo, en la parte **a** tenemos una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda (dos cuerpos) lo cual me produce abrasión en la superficie más blanda y en la parte **b** partículas abrasivas libres (tres cuerpos), estas se encuentran atrapadas entre las dos superficies y son lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies de contacto [19].

Figura28.Desgaste Abrasivo. (a)Dos Cuerpos, (b) Tres Cuerpos [23].



Abrasivo de dos cuerpos: El material es removido o desplazado de una superficie por partículas duras, de una superficie que es deslizada contra otra, ocurre cuando las protuberancias duras de una superficie son deslizadas una contra otra. Un ejemplo de esto es el pulido de una muestra mediante el uso de lijas [22].

Abrasivo de tres cuerpos: Se presenta en sistemas donde las partículas tienen la libertad de deslizarse o girar entre dos superficies en contacto, el caso de aceites lubricantes contaminados en un sistema de deslizamiento puede ser un claro ejemplo de este tipo de abrasión. Los rangos de desgaste en la abrasión de tres cuerpos son generalmente más bajos, que en el sistema de abrasión de dos cuerpos. [22].

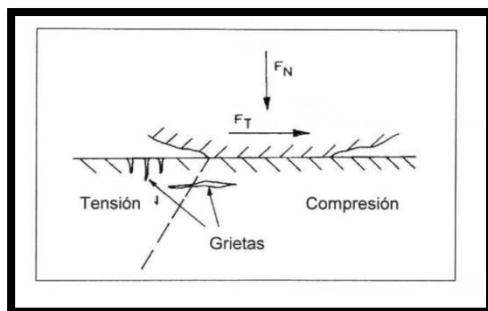
1.5.1.3 Delaminación

Ocurre por separación parcial o completa frecuentemente causada por falta de adhesión en materiales laminados. La resistencia a la delaminación de estructuras flexibles multicapa depende de las diferentes condiciones en que fueron unidos los films, así como de los tratamientos superficiales a los que fueron sometidos tales como, presencia de impresión, mezcla inadecuada de los componentes del adhesivo, falta de curado, o de las condiciones de aplicación del adhesivo [22].

1.5.1.4 Fatiga superficial

El desgaste por el mecanismo de fatiga es el resultado de esfuerzos cíclicos entre las asperezas de dos superficies en contacto. El coeficiente de fricción es un factor determinante, ya que en caso de encontrarse las superficies lubricadas la adhesión es mínima y por ende existirá poco desgaste por fatiga, pero en sistemas con altos coeficientes de fricción, tendremos zonas de intensa deformación muy cercanas a la superficie, creando grietas superficiales y sub-superficiales, las cuales coalescerán (figura 29)[23].

Figura29. Desgaste Por Fatiga. Esquema de la Formación de grietas superficiales y sub-superficiales [23].



1.5.1.5 Desgaste por vibraciones “fretting”

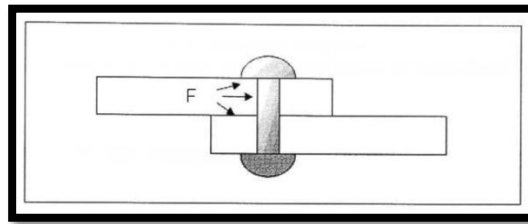
Este tipo de desgaste se presenta en todos los elementos de máquinas que soportan cargas cíclicas, produciendo generalmente un endurecimiento por trabajo antes del inicio de las fisuras sub-superficiales producidas por fatiga sub-superficial. Después se produce una delaminación. La propagación de una fisura hacia la superficie, en un ambiente corrosivo u oxidante produce picado en la superficie [2].

Este tipo de desgaste es analizado en centrales nucleares, centrales térmicas convencionales y en el almacenamiento de memorias magnéticas

El fretting se debe a la existencia de movimientos oscilatorios de amplitud pequeña entre dos superficies en contacto. Este mecanismo se presenta cuando se mantiene el sistema sometido a un gran número de ciclos, ocurre entre componentes que tienen como función evitar el movimiento, un ejemplo son los sujetadores de presión. El medio ambiente juega un papel importante en este tipo de desgaste, ya que bajo condiciones húmedas es mucho mayor que en condiciones secas. Esto se debe a que el fretting es iniciado por adhesión amplificado por corrosión, y sus principales efectos son por abrasión. La figura 30 indica los lugares a los que se encuentra propenso a fretting un remache [23].

Figura30. Desgaste por fretting

Lugares que se encuentran propensos a fretting en un remache [23].



La deformación plástica debida a los altos esfuerzos de contacto causan un endurecimiento por deformación y susceptibilidad al ataque químico, la encapsulación de humedad en las hendiduras de este tipo de uniones provoca la corrosión, por último los mecanismos oscilatorios causan abrasión.

1.5.1.6 Desgaste corrosivo

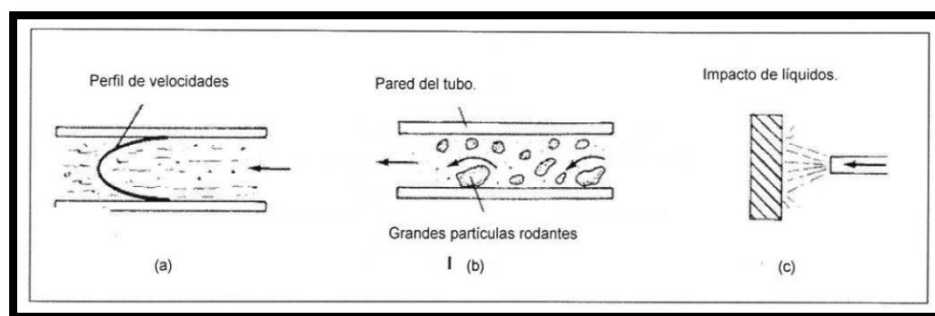
Ocurre cuando dos superficies deslizantes están presentes en un ambiente corrosivo. Se tiene que en el aire el medio de corrosión es el oxígeno, por esta razón el desgaste químico o corrosivo en el aire se le denomina desgaste oxidativo. Por ausencia de deslizamiento los productos de corrosión como los óxidos se forman produciendo una película que detendría la corrosión, pero la acción del deslizamiento desgasta la película. Por esta razón para que el proceso de desgaste continúe se requiere la unión del ataque corrosivo y del desgaste por frotamiento. [23].

1.5.1.7 Desgaste erosivo

El desgaste efectuado por el mecanismo de erosión genera la pérdida de material en la superficie, debido a estar expuesta a repetidos impactos de partículas sólidas o líquidas.

Erosión por lodos puede ser definida como la pérdida de material que experimenta una superficie debido al flujo de una mezcla de partículas sólidas dentro de un líquido a altas velocidades. Algunas de las formas en que se presenta este tipo de erosión son mostradas en la figura 31[23].

Figura31. Erosión por lodos. (a) Erosión a altas velocidades, (b) Conducción de Rocas en Tubería, (c) Impacto de Líquidos. [23]



1.5.2 Medición del desgaste sin lubricación

Según el modelo de Archard, la tasa de desgaste K (mm^3/Nm) está dada por el volumen del material a desgastar $V(\text{mm}^3)$, dividido por la carga aplicada $W(\text{N})$ y la distancia total recorrida $S(\text{m})$.

$$K = \frac{V}{W \times S}$$

El método de Pappus afirma que el volumen a desgastar $V(\text{mm}^3)$ es proporcional al área de desgaste $A(\text{mm}^2)$, esta área es medida por medio del equipo de perfilometría, luego se multiplica por el perímetro de la pista $2\pi r$ donde r es el radio(mm) en el cual se ha formado la pista de desgaste. [23]

$$V = A \times 2\pi r$$

1.6 Lubricación

Muchas de las diferentes ramas que constituyen el campo del desarrollo y aplicaciones de los materiales lubricantes, son por si solas especialidades cuyo estudio resulta complejo y extenso, por lo que se ofrecerá una síntesis de los principales temas al respecto.

1.6.1 Tipos de Lubricación

Son muy diversos los tipos de materiales que pueden utilizarse como lubricantes, es por ello que de forma general se agrupan, de acuerdo con su estado físico de la forma siguiente:

Lubricantes gaseosos, lubricantes líquidos, lubricantes semisólidos, lubricantes sólidos [22].

1.6.1.1 Lubricantes líquidos

Las superficies están separadas por el film de lubricante, que suele ser de mayor espesor que la rugosidad media de las superficies que deslizan, es necesario que el lubricante fluya entre superficies con forma convencional, estos lubricantes por sus características de fluidez, se les designa como aceites lubricantes. Dentro de estos están los aceites simples y los compuestos.

Los aceites simples por su origen, se agrupan de la forma siguiente:

Aceites minerales, aceites vegetales, aceites animales, aceites sintéticos.

Los aceites compuestos se obtienen a partir de mezclas de aceites simples y de la adición de muy variados compuestos químicos denominados aditivos. Debe señalarse que dada la baja proporción en que se añaden a los aceites minerales, los de origen animal y vegetal. Hace que en la práctica se les considere también como aditivos, excepto en el caso de aplicaciones muy específicas de los aceites vegetales [2].

Los aceites de mayor utilización en la industria son los minerales de origen petrolífero mezclados con aditivos, por lo que se hará particular referencia a esta amplia gama de aceites lubricantes.

1.6.1.2 Propiedades de la viscosidad

La viscosidad es el índice físico más importante de los aceites; ella determina la capacidad portadora (tolerar cargas) de la película lubricante en los pares de fricción de los mecanismos, y caracteriza en un alto grado el comportamiento de los aceites en la explotación, es por tanto un parámetro más a tener en cuenta en el diseño de máquinas.

En todo tipo de cojinetes, engranajes, motores, sistemas hidráulicos y en todo sistema que requiera lubricación, la viscosidad es un factor determinante en las pérdidas por frotamiento, la generación de calor, el rendimiento mecánico, la capacidad de carga el espesor de película lubricante, el consumo de lubricante y el desgaste [9].

La viscosidad de un fluido se define, en forma simple, como el frotamiento interno entre las moléculas del fluido, al deslizarse unas respecto a otras, bajo la acción de una fuerza externa.

El primero en formular una hipótesis sobre la fuerza necesaria para vencer la resistencia viscosa de un fluido fue Sir Isaac Newton (1642 – 1727).

Este trabajo fue publicado en 1668, no obstante fueron tan exactas las relaciones establecidas por el científico inglés, que aún hoy constituyen el principio básico del movimiento viscoso laminar [24].

Este principio establece que el estado de fuerza de cizallamiento por unidad de área, es proporcional al gradiente de velocidad local negativo, lo que precisamente constituye la ley de viscosidad de Newton, la que en forma resumida se expresa:

$$\sigma_{yx} = \eta \frac{dv_x}{dy}$$

σ_{yx} Es el esfuerzo cortante (transferencia de cantidad de movimiento de origen molecular), o sea, variación de la cantidad de movimiento por unidad de área y unidad de tiempo.

$\frac{dv_x}{dy}$ Gradiente de Velocidad.

η Coeficiente de viscosidad o viscosidad dinámica.

La transferencia de cantidad de movimiento es perpendicular a la dirección de la fuerza aplicada y es de origen viscoso.

El signo negativo que aparece en la ecuación, se debe a que la cantidad de movimiento transferido se produce de los puntos de mayor velocidad a los puntos de menor velocidad.

Todos los fluidos que cumplen con la referida ecuación son los denominados “fluidos newtonianos”, entre los cuales se enmarcan a los aceites lubricantes de origen petrolífero. [2].

1.6.1.3 Lubricantes semisólidos

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

Partiendo de sus características reológicas, las grasas lubricantes se definen como el material lubricante que bajo la acción de pequeñas cargas, en condiciones comunes de temperatura, presentan propiedades de un cuerpo sólido, y al alcanzar la carga aplicada adquieren un valor crítico: comienza a deformarse plásticamente hasta fluir igual que un líquido, recobrando nuevamente las propiedades de cuerpo sólido al suprimirse la carga actuante [9].

Las características mencionadas respecto a las propiedades de las grasas lubricantes, principalmente las características reológicas, de viscosidad y otras, están determinadas por la naturaleza coloidal de las grasas.

Las grasas constan de una estructura formada por partículas sólidas del espesante (fase dispersa) y del aceite (dispersante) absorbido dentro de esa estructura. Como modelo aproximado de una grasa lubricante, se puede tomar algodón impregnado en aceites, donde las fibras de algodón corresponden a las partículas de la fase dispersa y el aceite al medio dispersante [2].

1.6.1.4 Lubricantes gaseosos

Los lubricantes gaseosos tienen como característica principal, la de poseer muy baja viscosidad, lo que es exigido por mecanismos de diseño y condiciones específicas muy especiales, como es el caso de cojinetes deslizantes que operan a elevadas velocidades y bajas presiones unitarias donde mayormente se aplica aire como lubricante.

El desarrollo y aplicación de los lubricantes gaseosos abarcan un reducido campo muy especializado, lo cual se sale de los objetivos [2].

1.6.2 Lubricación Solida

Los lubricantes sólidos son creados a partir de la necesidad de adquirir unas mejores propiedades tribológicas a temperaturas y presiones elevadas de forma que se disminuya de manera drástica su coeficiente de fricción y/o su desgaste, la lubricación solida además es un proceso limpio a comparación de los otros tipos de lubricación.

La Lubricación Solida es un área nueva de investigación en la cual el lubricante se adhiere a la superficie y provee “per se” baja resistencia a las tensiones de corte, lo cual me produce la posibilidad no solo de trabajar a una muy baja fricción y desgaste sino también de hacerlo en condiciones de altas temperaturas y presiones (figuras 32 y 33) [1].

Figura 32. Rangos de aplicación de los lubricantes sólidos a temperaturas criogénicas [11].

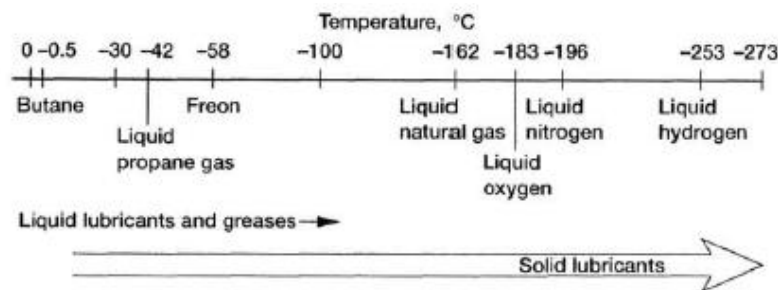
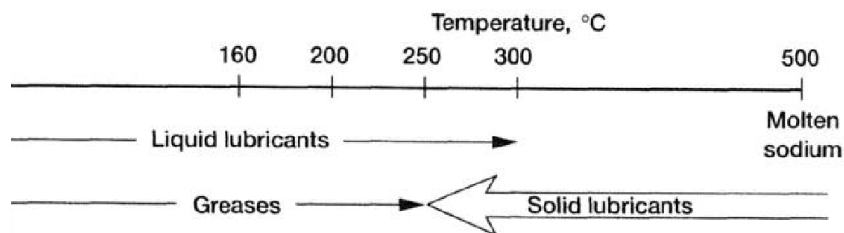


Figura 33. Rangos de aplicación de los lubricantes sólidos a altas temperaturas [11].



Los lubricantes secos o lubricantes sólidos son materiales que a pesar de que se encuentran en fase sólida, son capaces de reducir la fricción entre dos superficies que se deslizan entre sí, sin necesidad de contar con un medio líquido. Este tipo de lubricantes, que comprenden materiales tales como el grafito, el nitruro de boro hexagonal, el disulfuro de molibdeno y el disulfuro de tungsteno son también capaces de brindar lubricación a temperaturas superiores a las que pueden operar los líquidos y lubricantes basados en aceites. Estos materiales pueden ser utilizados hasta temperaturas de 350 °C en medios oxidantes y aún más elevadas en medios reductores o no-oxidantes (el disulfuro de molibdeno hasta 1100 °C). Sus propiedades de lubricación se atribuyen a sus estructuras en formas de láminas a nivel molecular con fuerzas de unión débiles entre las láminas. Sus láminas son capaces de deslizarse unas sobre otras con muy pequeñas fuerzas de tracción, lo que les confiere las propiedades de baja fricción[11].

En presencia de elevadas cargas y temperaturas, donde los aceites y grasas lubricantes no son efectivos, los lubricantes sólidos permiten resolver complicados problemas de ingeniería, pero casi siempre en casos muy especiales relacionados en primer orden con un corto plazo de servicio.

Los compuestos típicos empleados como lubricantes sólidos son el grafito y el bisulfuro de molibdeno.

Estos materiales y otros de menor uso, se emplean en forma de polvos secos, en que poseen cierta untuosidad y bajo coeficiente de fricción.

El grafito es un mineral resultado de una formación alotrópica cristalina del carbono, pudiéndose presentar en forma de escama, que llevada a polvo reúne las mejores características para su empleo como material lubricante, es decir, adhesividad con penetración permanente en los poros de la superficie metálica y bajo coeficiente de fricción. Su aplicación efectiva es posible hasta temperaturas de 650°C.

El bisulfuro de molibdeno es un mineral más denso que el grafito, que presenta propiedades lubricantes peculiares, principalmente en los casos de alta presión unitaria. Posee buena estabilidad química y resistencia a la oxidación hasta temperaturas de 400°C, en que comienza a oxidarse lentamente.

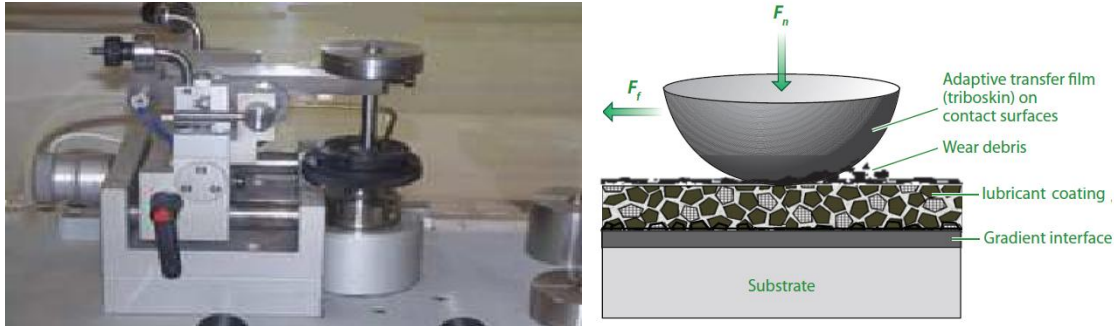
Dadas sus características estructurales y propiedades, el bisulfuro de molibdeno crea capas superficiales que se adhieren fuertemente al metal protegiéndolo contra el desgaste.

El uso de estos compuestos mezclados con aceites y grasas mejora notablemente las propiedades lubricantes de estos para aplicaciones específicas [2].

1.7 Sistema Bola en disco

Para medidas de coeficiente de fricción se usara un tribómetro Bola en Disco las diferentes técnicas de medida del coeficiente de desgaste están basadas en la determinación del volumen de material desgastado. En la figura 34 se presenta el equipo de desgaste utilizado, este está formado por una plataforma giratoria, de velocidad controlada, sobre la que descansa la muestra, Sobre la superficie del substrato se encuentra una carga aplicada en posición excéntrica, cuyo extremo termina en una bola formada por un material duro [14].

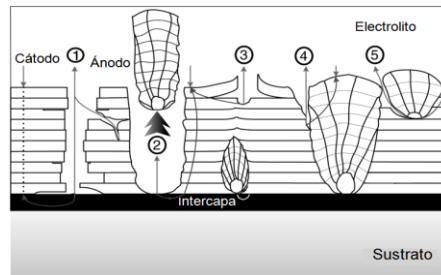
Figura 34. Tribómetro CSEM – utilizado para realizar la prueba de Bola en Disco [29] [34]



1.8 Corrosión en Recubrimientos Duros.

La resistencia a la corrosión para recubrimientos duros está determinada por los defectos en la película, la habilidad de pasivación del sustrato, la microestructura y la magnitud de la corriente catódica del recubrimiento. Se puede presentar que el ataque corrosivo aparezca fácilmente de forma localizada generando picado, y mediante la combinación de poros puede llegar hasta el material base degradándolo, lo cual afecta la adherencia de la película desprendiéndola. Se puede presentar corrosión galvánica si el recubrimiento es anódico respecto al sustrato [19]. En la figura 35 se esquematizan los mecanismos que suceden en la corrosión de recubrimientos duros.

Figura 35. Comportamiento de la corrosión en recubrimientos duros ($\uparrow$, ánodo; cátodo, $\downarrow$). [53]



1. El ataque localizado como los picados, genera caminos directos entre el ambiente corrosivo y la intercapa/sustrato. La lámina subyacente/sustrato será atacado por la corrosión galvánica inducida tan pronto como la capa de recubrimiento está perforada; además, las capas individuales han contribuido a una modificación del mecanismo de propagación de picados, es decir, la presencia de un gran número de interfaces entre las capas individuales de una estructura de múltiples, muestran como resultado, una drástica inhibición a la hora de enfrentar la propagación del defecto.

2. Una parte se desprende de la superficie de la película, generando un poro en el recubrimiento proporcionado en la superficie del sustrato una zona anódica, estableciendo la pila de corrosión galvánica la cual es dominada por los procesos de corrosión localizada.

3. Una baja adherencia se puede atribuir a un débil enlazamiento químico, pobre contacto interfacial, altas tensiones residuales, generando fallos locales, de tal manera que el electrolito puede penetrar fácilmente en los poros iniciando el proceso de corrosión. La limitada cantidad de cloro y el agua está presente en la celda. Estas circunstancias incluyen acidez en la solución, por la reacción de hidrólisis, alta conductividad de la solución debido a la creciente concentración de Cl^- . El sustrato subyacente será atacado por la corrosión galvánica. Este proceso de corrosión será muy rápido por el índice de área extensa cátodo a ánodo.

4. La corrosión galvánica se da principalmente por las diferencias de energía de enlace y la composición química entre el recubrimiento de la matriz y microgota.

5. Las microgotas dan lugar a efecto de sombra que limitan una difusión superficial. La parte inferior de la microgota es poco densa mientras que la porción del recubrimiento crecido en la parte superior de esta, se compone de una estructura densa. Esto da lugar a corrosión por crevice con la correspondiente disminución del pH y conduciendo a un ataque severo. Por lo tanto, las microgotas forman una grieta entre esta y la matriz del recubrimiento [42].

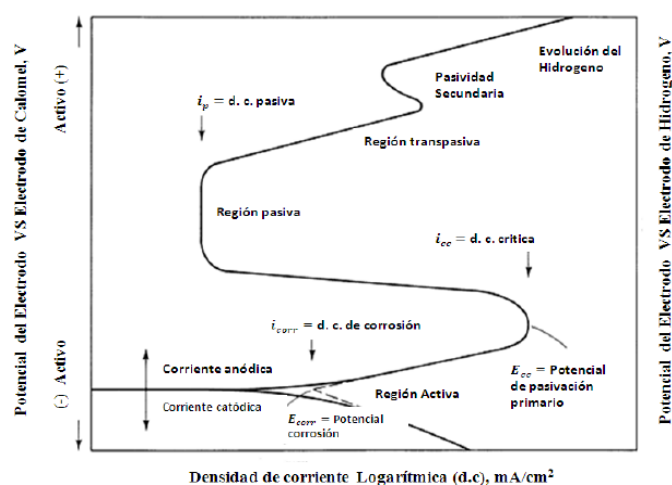
1.8.1 Resistencia a la Polarización lineal (RPL)

Basada en la norma ASTM G59, esta técnica implica el uso de electrodos salinos que acerquen el electrodo de referencia a 2 o 3mm del electrodo de trabajo, 5 minutos después se registra el potencial de corrosión y se aplica un potencial de 30mV más negativo que el registrado. Un minuto después de aplicado el potencial inicial se aplica un pequeño voltaje o barrido de potencial ($E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$) en dirección anódica, el proceso termina cuando se alcanzan un valor de 30mV mas positivo que el potencial de corrosión y los datos de corriente arrojados se grafican linealmente con el potencial como rango.

1.8.2 Polarización Potenciodinámica

Prueba electroquímica basada en la norma ASTM G5, la cual permite caracterizar las regiones activas y pasivas del material. La zona activa representa la parte donde el metal se corroe a medida que el potencial aplicado es más positivo. Cuando cesa el incremento de la velocidad de corrosión se da inicio al proceso de pasivación. Luego la corriente disminuye rápidamente a medida que el material se pasiva; en el material ya pasivado los cambios de corrientes son mínimos a medida que el potencial aumenta. Por último el recubrimiento comienza a romperse cuando se llega a la región transpasiva, esto se representa en la figura 36.

Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámica. [25]



Capítulo 2

Antecedentes y Estado del Arte

2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

Los lubricantes sólidos son creados a partir de la necesidad de adquirir unas mejores propiedades tribológicas en ambientes extremos, como son las altas y bajas temperaturas, al igual que a altas y bajas presiones, también en ambientes que se encuentran expuestos a alta radiación. Estos lubricantes logran disminuir de manera drástica el coeficiente de fricción y/o desgaste, la lubricación sólida además es un proceso limpio a comparación de los otros tipos de lubricación [2].

La tecnología de lubricación sólida ha avanzado rápidamente en las últimas cuatro décadas, respondiendo principalmente a las necesidades de la industria automotriz y aeroespacial. La lubricación sólida puede lograrse de varias formas: polvos lubricantes, adhesión de películas, composiciones lubricantes (metal y plástico base), y recubrimientos o películas lubricantes. Es de nuestro interés la adhesión de películas y los recubrimientos lubricantes [11].

Ya que este tipo de películas o recubrimientos lubricantes son la mejor elección como aplicación industrial, debido a su capacidad de trabajar en ambientes extremos a muy bajos coeficientes de fricción y desgaste con la gran ventaja de poseer una mayor limpieza del proceso y poseen una gran adhesión.

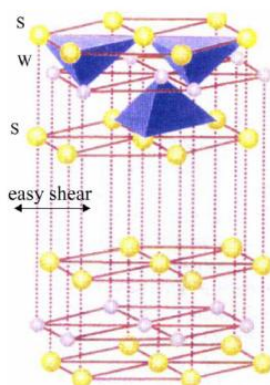
Las propiedades de lubricación sólida que poseen los dicalcogenuros de metales de transición, tales como el bisulfuro de tungsteno (WS_2) y el bisulfuro de molibdeno (MoS_2), han permitido su aplicación en la industria aéreo espacial, en celdas fotovoltaicas y como catalizador [6].

Lo cual se debe a la alta densidad de las películas lubricantes, la estabilidad química y resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de los $400^\circ C$ y a los bajos coeficientes de fricción y desgaste que presentan gracias a la creación de capas superficiales que se adhieren fuertemente al metal, las cuales presentan baja resistencia al corte en los planos basales [7].

2.1 Características del bisulfuro de tungsteno WS_2

El bisulfuro de tungsteno WS_2 posee una estructura cristalina hexagonal (figura 37), es un material que posee un comportamiento laminar, en el cual los átomos que forman cada capa, poseen enlaces covalentes pero las capas adyacentes se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals, lo que resulta en debilidad mecánica interlaminar, este tipo de materiales posee características básicas tales como reorientación del plano basal (002); el cual pasa de estar ubicado entre átomos del plano (001) a paralelo en la dirección de deslizamiento en la huella de desgaste, también se encuentra el desarrollo de una película en el contrapar para generar rodadura, por lo que el coeficiente de fricción es bajo y se sostiene en ausencia de contaminantes como carbono, oxígeno o agua; debido a esto la eficiencia de este tipo de materiales se ve aumentada en atmósferas inertes o en ultra alto vacío. [6].

Figura37. Estructura Hexagonal compacta de 2H – WS₂ con corte fácil (easy shear) en el eje c - dirección (002). [6]



Para poder analizar las diferentes características del bisulfuro de tungsteno es necesario basarse en diferentes trabajos previos en los cuales ya se han caracterizado este tipo de materiales, en este trabajo se iniciara con la caracterización química siguiendo con la estructural, y por último la caracterización tribológica.

I. Martin y sus colaboradores [7], depositaron películas por medio de sputtering R.F sobre sustratos de silicio, obteniendo espesores de hasta de 1.4 μm con el fin de estudiar la variación de las características estructurales de las películas de WS₂, a medida que se adiciona oxígeno en su estructura. En la figura 38, se observa un patrón de difracción referente a la capa de WS₂ y patrones correspondientes al WOS₂, se encuentra el pico más relevante del WS₂ a 32.77 grados el cual corresponde a la convolución de los picos correspondientes a los planos (003) y (002). Es posible determinar que las películas de WS₂ puro poseen estructura hexagonal con una textura combinada en los planos (100) y (101), lo que indica que estos planos basales son predominantes con respecto a los planos perpendiculares (002). Resultados similares han sido encontrados por diferentes autores [7-9]. La distancia interplanar encontrada fue de 6.7Å. A pesar de la aparición de picos angostos en el patrón de difracción, no se observan otras direcciones cristalográficas, lo que indica baja cristalinidad y presencia de anisotropía en el material lo contribuye a la debilidad interlaminar de la estructura [7].

Como tal la morfología del WS₂, posee una alta compactación, como lo muestra la microscopia electrónica de barrido SEM en La Figura 39 (a), es posible notar una estructura de granos alargados y entrecruzados entre sí con muchas vías intermedias que apuntan en la dirección de llegada de los átomos, este fenómeno se favorece debido a la alta presión generada por la densidad de los átomos de gas llegando a la superficie con poca energía, se señala la sección transversal, la cual además de tener un crecimiento de tipo columnar posee una unión definida entre sus granos [7]. Este fenómeno corresponde con la zona 1 de crecimiento de película de thorton (figura 6) la cual predice que debido a las bajas temperaturas de

deposición, los átomos que se depositan sobre la superficie del sustrato no tienen la capacidad de desorberse y difundirse superficialmente ya que tienen poca energía para su movilización, presentándose una alta densidad de nucleación, por lo que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos prácticamente son inhibidos. [13].

Figura 38. Patrones de Difracción del $WS_{2.06}$ (a), $WO_{0.4}S_{1.96}$ (b), WOS (c), WOS (d) película depositadas en una hora sobre sustrato de silicio.[7]

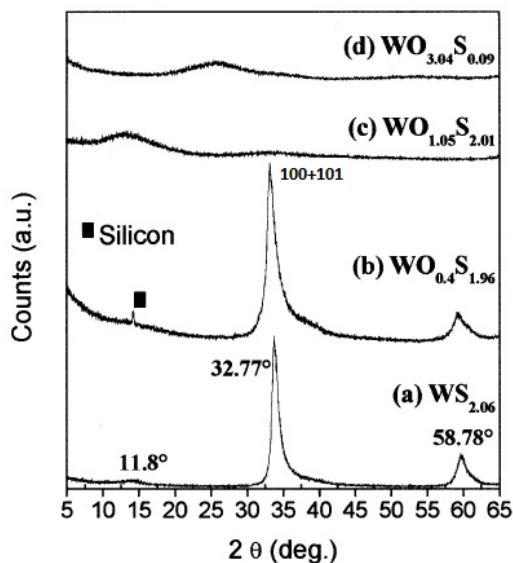
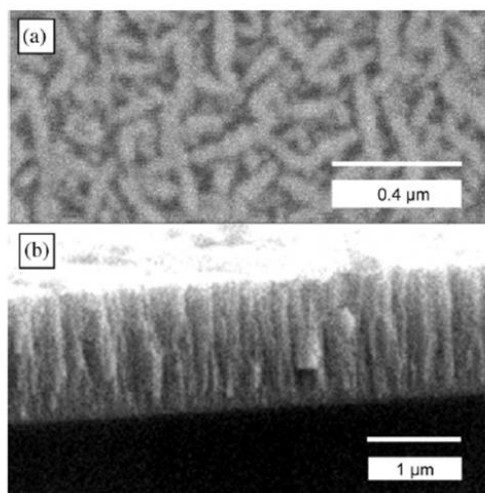
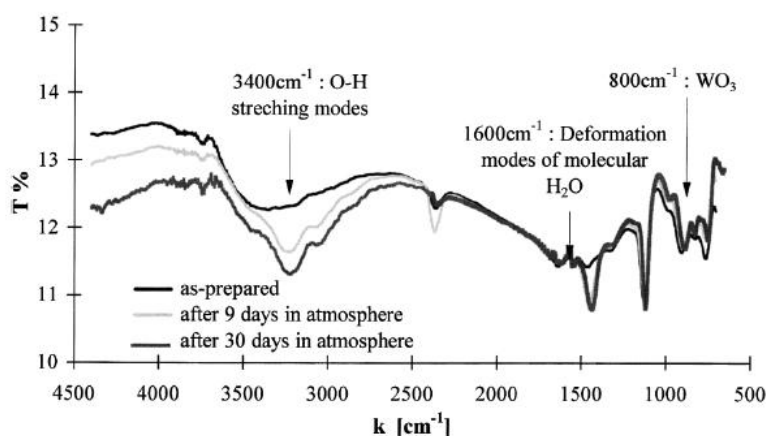


Figura 39. Micrografías SEM de la película delgada de $WS_{2.05}$ preparada a una presión total de 1 Pa (Tiempo de Sputtering 3H); Superficie de la imagen(a) Sección Transversal (b). [7]



G. Leftheriotis y sus colaboradores realizaron análisis de espectroscopia infrarroja FTIR a recubrimientos depositados por ablación por cañón de electrones en alto vacío ($< 10^{-5}$ mbar), con un espesor de ~ 300 nm, encontrando vibraciones correspondientes a los óxidos de tungsteno alrededor de 800 cm^{-1} , al igual que los modos vibracionales correspondientes a las moléculas de agua en la película a 1600 cm^{-1} (Figura 40). También encontramos vibraciones tanto en el espectro cercano como en el espectro lejano (3450 cm^{-1}) correspondientes a diferentes modos vibracionales del WS_2 . Es de resaltar que no se encuentran referencias de trabajos previos realizados en el infrarrojo medio [43].

Figura 40. Espectro FTIR del WS_2 -película depositada en Silicio.



Zhu Li-nay sus colaboradores, realizaron estudios en las propiedades mecánicas del WS_2 , con el objetivo demostrar el mejoramiento frente a la fricción y al desgaste del acero AISI 1045 con película de WS_2 , para la obtención del WS_2 en primer lugar es depositada la película de tungsteno por medio de la técnica magnetrón sputtering y posteriormente es tratada por medio desulfidación de iones obteniendo un espesor de $1\mu\text{m}$. La dureza y el modulo de elasticidad fueron medidos por medio del ensayo de nanoindentación y se utiliza un método ya establecido (Oliver y Pharr). Los datos de dureza y módulo elástico fueron promediados con cinco ensayos de indentación.

Los resultados demostraron una dureza de aproximadamente 3.57 GPa como se puede ver en la tabla 2, lo cual indica una baja dureza y por ende alta plasticidad la cual es de suma importancia en el proceso de oxidación de los recubrimientos, al igual que un mejor comportamiento tribológico, y en particular una reducción de los coeficientes de desgaste [51].

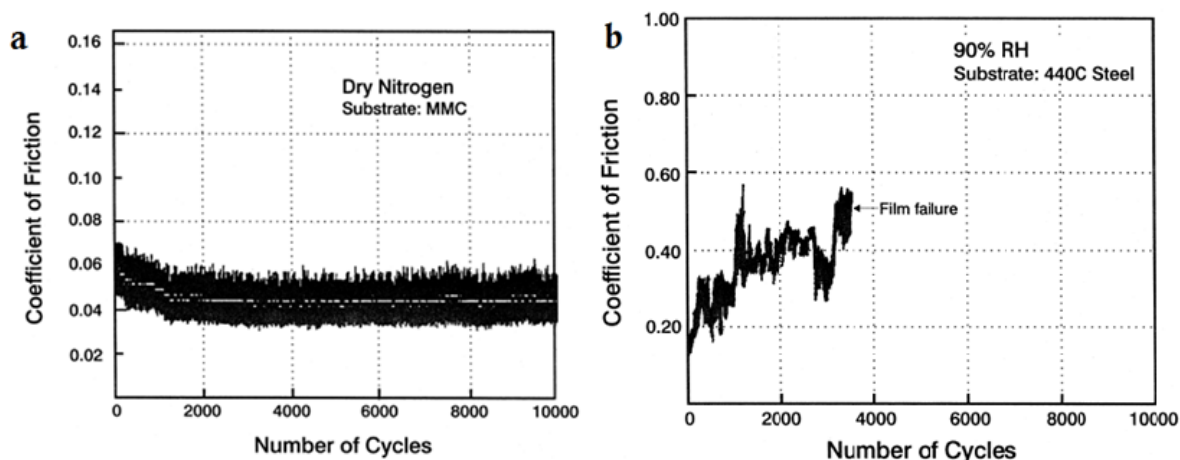
Tabla 2. Nano-dureza del bisulfuro de tungsteno.

Sample	WS_2 composite film	Sputter-deposited WS_2 coating	Ion-irradiated WS_2 coating
Nano-hardness(GPa)	15.36	3.57	5.00

Para conocer el coeficiente de desgaste S.V. PRASAD y sus colaboradores analizan películas de WS_2 depositadas sobre sustratos de compuestos de matriz-metal (MMC) por Pulsed Laser Deposition (PLD), de aproximadamente 1 μm de espesor y depositadas sobre acero 440C, estas pruebas se realizaron por medio del ensayo de bola en disco, con bola de acero 440C, carga normal de 1N, contacto hertziano inicial de 830 MPa y velocidad de deslizamiento de 50 mm/seg, las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente y a humedades relativas del $90\% \pm 5\%$ y en presencia de nitrógeno seco.

Como se muestra en la figura 41, Los coeficientes de fricción encontrados a una atmosfera de nitrógeno seco de las películas va desde 0.035 hasta 0.050 (Figura 41a), mientras que a una humedad relativa del 90% los coeficientes se incrementan hasta 0.4 durante los primeros 1000 ciclos de deslizamiento (Figura 41b). Comparando ambos factores ambientales, encontramos una disminución clara de las películas de WS_2 a una atmosfera de nitrógeno seco, este fenómeno se debe a la no presencia de oxígeno en la pista, ya que la humedad que se alcanza en una atmosfera de nitrógeno seco es baja [50].

Figura 41. Comportamiento de la fricción frente al número de ciclos de la película de WS_2 . (a) En una atmosfera de nitrógeno seco (b) En una atmosfera con un 90% de humedad.



En el trabajo de Thomas W. Scharf y sus colaboradores en el cual se depositaron películas de WS_2 con un espesor de ~ 500 nm por medio de magnetrón sputtering variando la temperatura del sustrato, las medidas de coeficiente de fricción fueron realizadas por medio de pin en disco encontrando que el estado estacionario del coeficiente de fricción posee valores de 0,1 seguido por un incremento de hasta 0,2 justo antes de la falla del recubrimiento [6].

Lucile Joly-Pottuz y sus colaboradores realizaron un trabajo en películas de WS_2 depositadas por medio de magnetrón sputtering RF logrando espesores de 500 nm sobre sustratos de silicio, los coeficientes de fricción fueron medidos por medio de pin en plano en un tribómetro de ultra alto vacío ($1 \cdot 10^{-7}$ Pa) en un rango de

temperaturas entre -130C hasta 200C, a una carga normal de 3N en un radio de 4 mm, con pin de acero AISI 52100, encontrando coeficientes de hasta 0.02, los coeficientes de fricción decrecen con el decrecimiento de la temperatura alcanzando coeficientes de hasta 0.005 a una temperatura de -130C, esta comparación nos indica que la presencia de óxidos superficiales disminuyen a medida que la temperatura se reduce, esto se debe a la alta condensación de la humedad, que se genera a bajas temperaturas, lo que me produce una saturación en la humedad por lo que hay poca generación de óxidos [51].

En conclusión tenemos que los recubrimientos de WS_2 poseen un excelente comportamiento a la fricción y al desgaste tanto condiciones de ultra alto vacío como a condiciones de ambiente, muestran una baja dureza lo cual les confiere propiedades de alta plasticidad, poseen una su estructura cristalina de tipo hexagonal compacta lo cual con una textura combinada en los planos (100) y (101) lo que indica baja cristalinidad y presencia de anisotropía en el material lo contribuye a la debilidad interlaminar de la estructura, no se encuentran referencias de vibraciones en el espectro medio al igual que no se encontró trabajos previos sobre de corrosión en base a curvas potenciodinámicas.

Capítulo 3

Metodología: Diseño Experimental

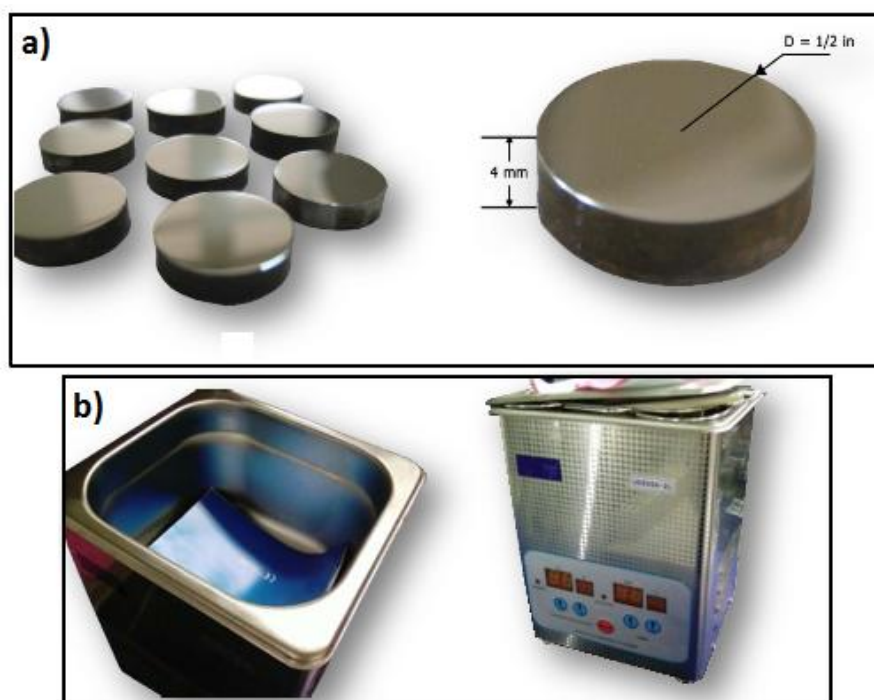
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación del acero inoxidable AISI 304

En aplicaciones se utiliza el acero inoxidable AISI 304 debido a su resistencia a la corrosión, es usado en herramientas médicas y de cirugía, mangueras flexibles, partes de computadora, partes electrónicas, joyería, sellos, tubería calibrada, partes arquitectónicas y variedad de piezas estampadas [28].

En el mercado nacional, se encuentra en forma de barra y lámina, para nuestro interés, se obtuvo una barra de 1,27 cm de diámetro y de un metro de longitud, la cual fue maquinada y cortada hasta obtener probetas de 4 mm de altura (figura 42a). Posteriormente se realizó la preparación metalográfica para la deposición de los recubrimientos, que consta de un lijado con Papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) en una serie creciente desde 180 a 1200 y hasta obtener acabado especular, usando paño impregnado con pasta de alúmina con granulometría de 1 y 0.05 μm , y limpieza ultrasónica en un equipo de ultrasonido marca Rio grande (Modelo UD50SH-2L), por 15 min para eliminar impurezas y grasas de la superficie (figura 42 b). De la misma manera se utilizaron sustratos de silicio (111) y vidrio para obtener las propiedades estructurales y químicas de los recubrimientos, a estos sustratos también se les realizó una limpieza ultrasónica por 15 min para eliminar impurezas y grasas de la superficie.

Figura 42. a) Sustratos de Acero Inoxidable AISI 304.b) Equipo de ultrasonido - Rio Grande.



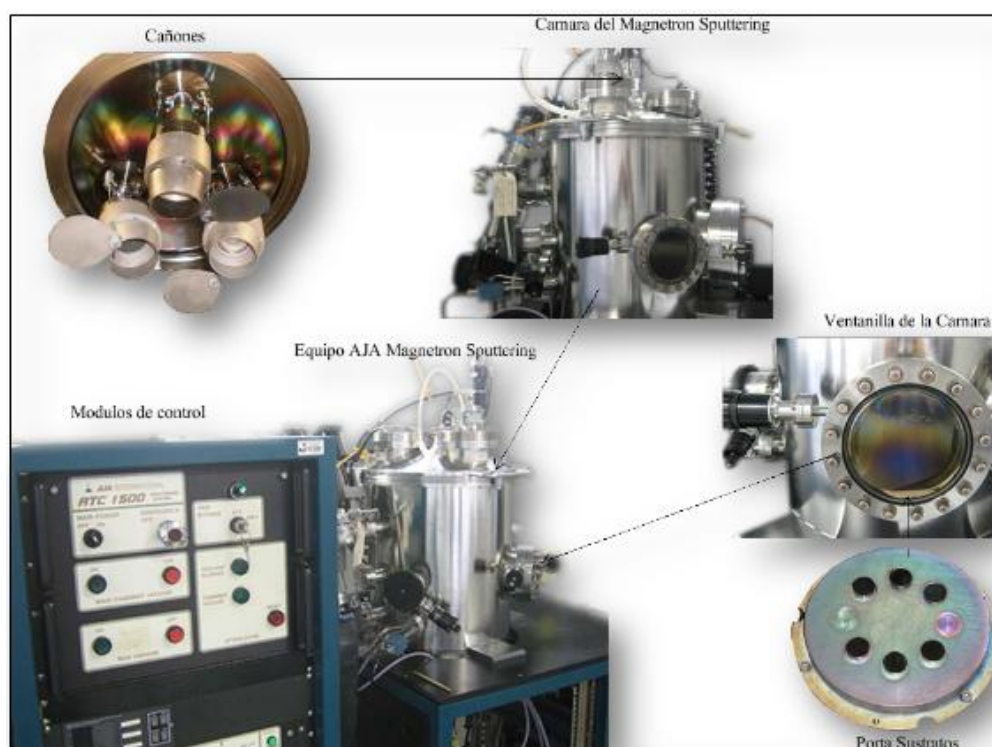
3.2 Sistema de deposición

La deposición de los recubrimientos de WS_2 se realizó por medio de la técnica de magnetrón sputtering DC no reactivo en un equipo marca AJA International ATC 1500 (Figura 43), usando un blanco de bisulfuro de Tungsteno (WS_2) de 99,9% de pureza y un blanco de Titanio (Ti) con un 99.9% de pureza para la deposición de la capa semilla de los recubrimientos [31][32]. Las condiciones del sistema de deposición se describen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3. Condiciones de Deposición.

TEMPERATURA (°C)	~20
PRESION DE BACKGROUND (Torr)	1×10^{-7}
PRESION DE TRABAJO (Torr)	1×10^{-3}

Figura 43. Magnetrón Sputtering AJA Internacional ATC 1500

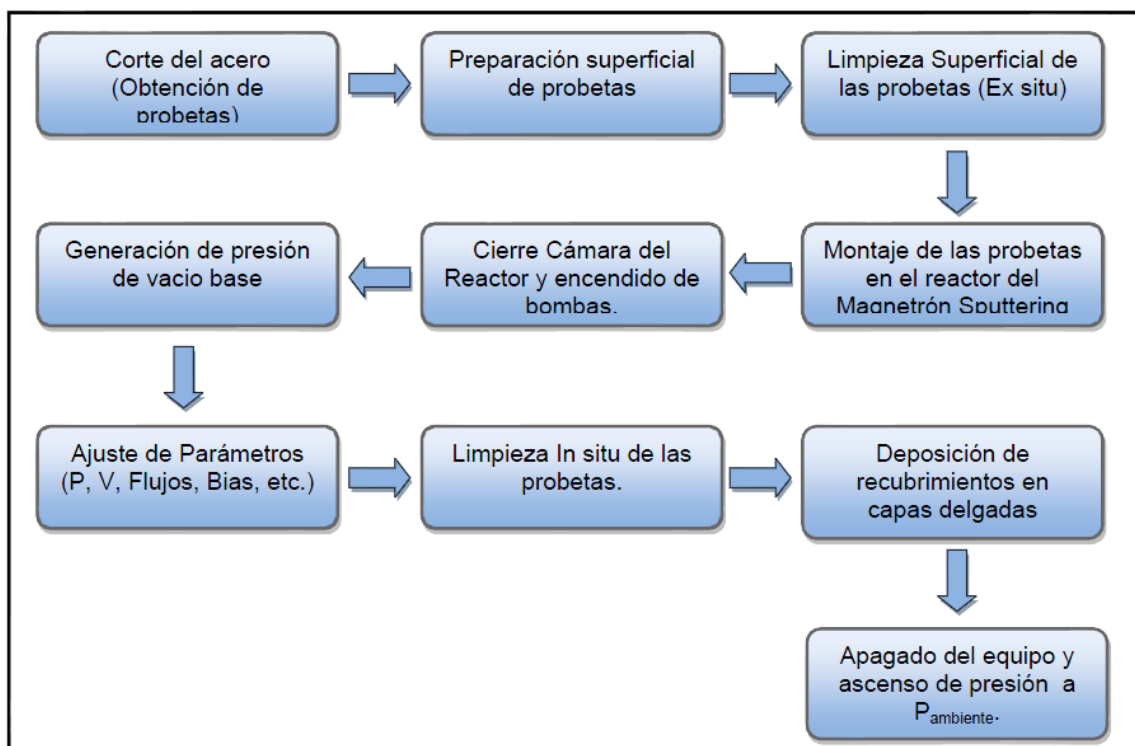


3.3 Metodología de la deposición

La metodología usada para depositar los recubrimientos de WS_2 se ilustra en la figura 44. Dicha metodología se diseña a base parámetros establecidos previamente para cualquier deposición en el equipo ATC 1500, obtenidos después del estudio histórico permanente de los datos arrojados de la deposición de

diferentes materiales [35][36]. La primera etapa se refiere a la preparación de sustratos, la segunda etapa permite obtener las condiciones iniciales anteriores a la deposición (vacío y ajuste de parámetros) y la tercera consiste en la limpieza in situ y la deposición como tal.

Figura 44. Metodología realizada para la obtención de recubrimientos.



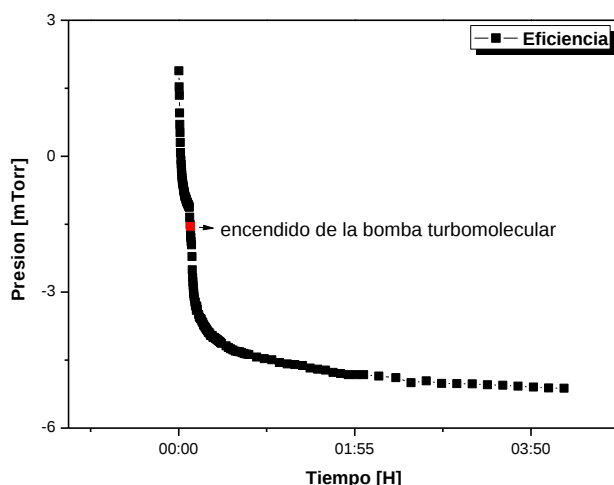
3.3.1 Parámetros de deposición

Antes de proceder a depositar las capas, se deben obtener las condiciones iniciales favorables para la misma, según procedimientos optimizados por diferentes investigadores e industrias [37].

3.3.2 Curva vacío - tiempo

El vacío es una variable muy importante en el proceso de sputtering debido a la necesidad de disponer de superficies “limpias” durante un tiempo suficiente para la realización del proceso sin que se produzca una contaminación apreciable, lo que requiere ausencia de aire, vapores y gases. La curva de vacío es obtenida debido a la necesidad de medir la eficiencia de esta variable en función del tiempo, ya que determina la frecuencia de colisiones y la longitud de recorrido medio libre de las distintas especies presentes. La eficiencia del equipo ATC 1500 (figura 45), en obtener vacíos del orden de 10^{-6} Torr se encuentra alrededor de las 4 horas.

Figura 45. Curvas Vacío-Tiempo.



3.3.3 Curvas corriente voltaje (I-V)

Las curvas de corriente-voltaje (I-V)(figura 46) fueron realizadas con el fin de encontrar la presión óptima de trabajo para la deposición de recubrimientos de Bisulfuro de tungsteno (WS_2), a estas curvas se les realizó un ajuste lineal, el cual se encuentra en la tabla 4, la presión de trabajo que se escogió fue la de 3 mTorr debido tanto a la eficiencia mostrada en la curva I-V, como a la resistividad eléctrica del cátodo de WS_2 , el cual debido a su comportamiento semiconductor, conduce eléctricamente con mayor estabilidad a esta presión, además de que a 5 mtorr no se producía un sostenimiento continuo de la curva,razones por la cual 3 mTorr fue la presión escogida.

Figura 46. Curvas Corriente-Voltaje

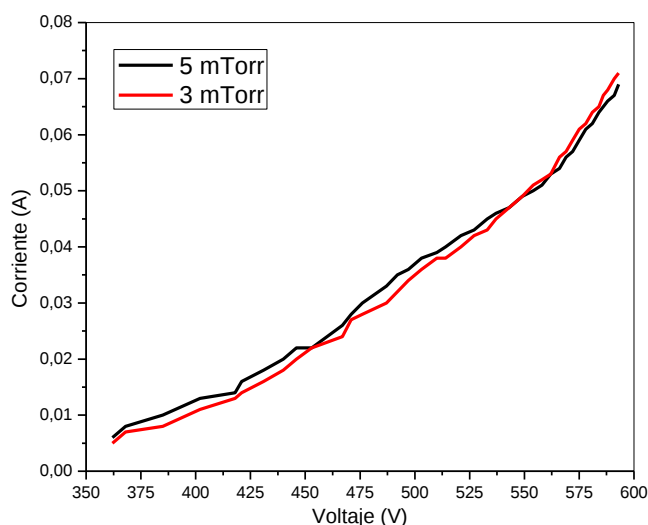


Tabla 4. Ajuste de las Curvas Corriente-Voltaje

	5 mTorr	3 mTorr
Intercepto	0,0981±0,0033	0,10763±0,00426
Pendiente	2,71722E-4±6,46124E-6	2,89658E-4±8,34088E-6
Factor de ajuste (R^2)	0,97841	0,96865

3.3.4 Densidad de potencia.

La potencia utilizada para la deposición de los recubrimientos fue de 40 watts (densidad de potencia 2 W/cm²) debido a que a esta potencia se genera el valor límite de la intensidad del campo eléctrico en la cual el cátodo de WS₂ pierde su propiedad como aislante para convertirse en un conductor, lo cual hace posible la deposición por medio de corriente continua (DC), logrando una descarga estable a medida que se pulveriza el cátodo, Las condiciones de deposición se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de deposición de los blancos de Ti y WS₂.

Blanco	Presión (mTorr)	Densidad de potencia del blanco (W/cm ²)	D.C. Bias (V)	Flujo de argón (sccm)
Ti	3	5	-100	10
WS ₂	3	2	0	10
			-100	
			-200	
			-300	
			-400	

3.3.5 Voltaje de polarización bias

El voltaje de polarización BIAS fue variado desde 0 hasta -400 voltios en rangos de 100 voltios, para analizar la implicación de esta variable de deposición en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de WS₂, conocer el efecto del Bias es importante, ya que este parámetro contribuye a la densificación del recubrimiento.

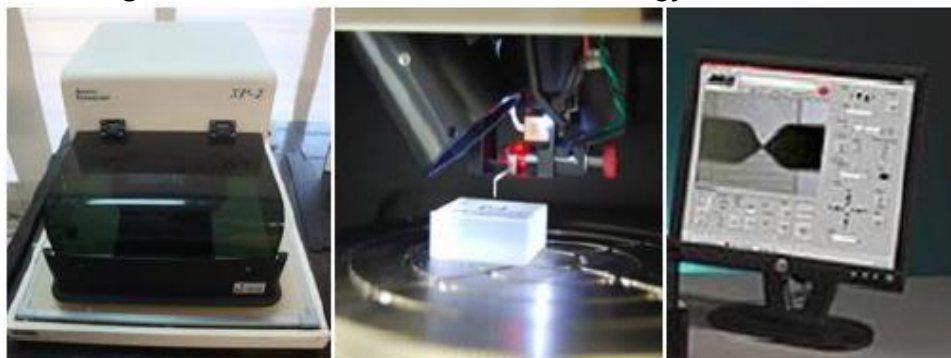
El Bias mejora la compactación de partículas en el recubrimiento debido a fenómenos de desadsorción de partículas débiles y aumento en la densidad local. Este efecto de densificación puede originar una mejor estructura aumentando las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento, razón por la que se utilizó el voltaje Bias en el crecimiento de las películas de WS₂.

Algunas de las desventajas del voltaje Bias son: resputtering lo cual genera una disminución del espesor de la película, y elevadas tensiones internas.

3.4 Perfilometría

Las propiedades superficiales fueron obtenidas por medio de perfilometría en un perfilómetro Ambios Technology XP-2 (Figura 47).

Figura 47. Perfilómetro Ambios Technology modelo XP2.



Con este equipo (el cual posee una aguja tipo Stylus con punta de diamante que le permite obtener perfiles con resoluciones que van desde $100\ \mu\text{m}$, hasta $10\text{\AA}$ [17]), se realizaron las respectivas mediciones de rugosidad, espesores y se utilizó como complemento en la medición de las áreas de desgaste hechas en la prueba de Bola en disco para los diferentes recubrimientos. En la tabla 6 se ilustran las condiciones del equipo de Perfilometría XP-2 AMBIOS.

Tabla 6. Condiciones de perfilometría.

Prueba	Distancia (mm)	Velocidad (mm/seg)	Rango (μ)	Número de puntos
Rugosidad	0.7	0.05	10	30.000
Espesor	0.5	0.05	10	30.000
Desgaste	0.7	0.05	10/100	30.000

Las especificaciones técnicas del equipo de Perfilometría se muestran en los anexos.

Para la medición del parámetro de rugosidad R_a del sustrato de acero inoxidable AISI 304 y de los recubrimientos de WS_2 , se halló el promedio y su respectiva desviación estándar de cada 5 probetas a las cuales se les realizó la medición por cada punto de deposición. El espesor en los recubrimientos tiene relación con distintas propiedades mecánicas y tribológicas, tales como la adhesión, la dureza y el coeficiente de fricción, por lo tanto es de importancia en nuestro trabajo ver como varía esta variable a un mismo tiempo de deposición a medida que se incrementa el voltaje Bias en el proceso de deposición (Tabla 7).

Tabla 7. Influencia del BIAS en la Tasa de deposición.

VOLTAJE BIAS (V)	ESPESOR (nm)	DESVIACION ESTANDAR	TASAS DE DEPOSICION (nm/min)
0	700	5.35	9
-100	600	10.5	7.7
-200	230	8.25	3
-300	170	15.1	2.2
-400	100	10.9	1.3

3.5 Microscopia Electrónica de Barrido/Espectroscopia de Energía Dispersada (SEM-EDS)

La caracterización química elemental y morfológica del material se realizó por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido SEM y espectroscopia de dispersión de electrones EDS, en un equipo marca JEOL modelo JSM 6490 LV perteneciente a la escuela de materiales de la Universidad del Valle, el cual se muestra en la figura 48.

Las especificaciones técnicas del equipo SEM/EDS se muestran en los anexos.

Figura 48. Equipo de Microscopia Electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia por energía dispersiva de electrones (EDS).



3.6 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina fue analizada utilizando Difracción de Rayos X (XRD), en un equipo Bruker D8 ADVANCE (Figura 49), con geometría θ - 2θ , y fuente de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), los patrones se obtuvieron realizando un barrido en 2θ de 20 a

80°, abertura del colimador primario y paralelo secundario de 3 mm, monocromador secundario de grafito con filtro de níquel, incremento de 0.02°, velocidad 2s/paso.

Figura 49. Equipo de difracción de rayos X (XRD)



3.7 Espectroscopia Infrarroja Por Transformada De Fourier (FTIR)

Con el fin de observar la composición química de los recubrimientos, estos fueron analizados por medio de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), en un equipo Jasco Spectra Manager FT/IR – 4100, con celda de KBr, en configuración de absorbancia, como se ilustra en la Figura 50. Las especificaciones técnicas del equipo se pueden observar en los anexos.

Figura 50. Equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).



3.8 Nanoindentación

Las propiedades mecánicas (dureza, modulo de elasticidad y adhesión) se determinaron mediante Nanoindentación y rayadodinámico en un equipo NANOVEA MICROPHOTONICS Modelo MTR3/50 perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI como se puede ver en la figura 51. Por medio de un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a una cabeza de Nanoindentación IBIS” de Fischer–CrippsLabs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES, con una complianza de 0.00035 $\mu\text{m}/\text{mN}$ se uso el programa IBIS para control de indentación. Mediante el modelo de Oliver y Pharr se realizó la corrección y análisis de resultados con indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento. [49]. Las condisiones del ensayo se observan en la tabla 8.

Figura 51. Equipo de Nanoindentación y rayado SCRATCH TESTER Serie NANOVEA MICROPHOTONICS Modelo MTR3/50.



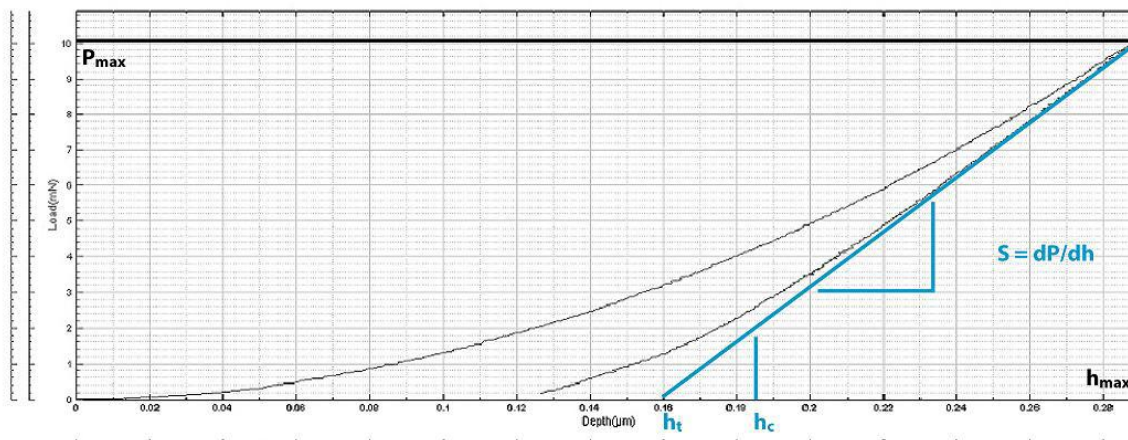
Tabla 8. Condiciones de indentación.

Rango de carga aplicada (mN)	Carga de contacto Inicial (mN)	Tiempo de Flujo Térmico (Seg)	Complianza del equipo ($\mu\text{m}/\text{mN}$)	Número de puntos en la carga	Número de puntos en la descarga
0.5 – 10.5	0.015	30	0.0003	30	50

A partir de las curvas de carga y descarga (figura 52), se toman los valores de S_{max} , h_c y P_{max} , para el cálculo del módulo de elasticidad y dureza para cada uno de los recubrimientos estudiados, con el fin de estudiar este efecto en las

propiedades mecánicas de las películas. Las especificaciones técnicas del equipo Nanovea se pueden observar en los anexos.

Figura 52. Curva de carga – descarga obtenida por nanoindentador.



3.9 Rayado Dinámico (Scratch Test)

El ensayo de rayado dinámico (Scratch Test) fue realizado en un equipo de marca Nanovea Microfotonics utilizando un indentador tipo Rockwell C de $200\mu\text{m}$ de radio (figura 53). El software del equipo genera una gráfica de coeficiente de fricción (COF) vs carga o distancia, utilizada para calcular la carga crítica (L_c) a la cual el recubrimiento falla. Las imágenes de las huellas dejadas por el indentador fueron tomadas en un microscopio óptico a 10 y a 50X, el cual consta de una cámara SONY CCD-IRIS Modelo: DXC-107A y el sistema revolver de lentes Marca Olympus Modelo U-5RE-2, estas se utilizaron para determinar los tipos de fallas ocurridos [39]. En la tabla 9 se encuentran los parámetros utilizados en la prueba.

Figura 53. Equipo Nanovea Microfotonics Modelo DXC-107A para pruebas de rayado dinámico.

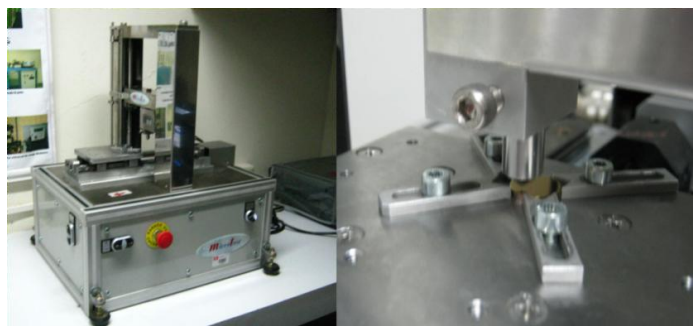


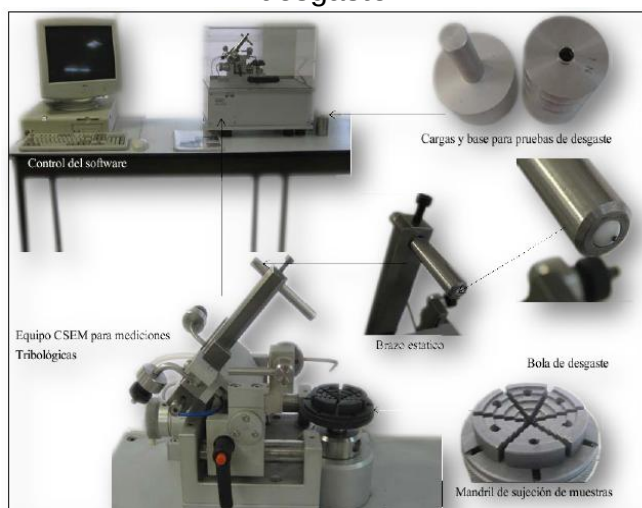
Tabla 9. Condiciones del ensayo de Rayado Dinámico.

Variación de la carga	0.1 - 40N
Velocidad de indentación	1N/seg
Recorrido	1.5mm
Velocidad de recorrido	1.4mm/min

3.10 Tribometría

Las pruebas de desgaste y coeficiente de fricción se realizaron por medio del ensayo de Bola en Disco en un Tribómetro marca CSEM Instruments S.A. del Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle, el cual se muestra en la figura 54.

Figura 54. Tribómetro CSEM Instruments. Usado para pruebas de fricción y desgaste.



Las condiciones a las cuales se utilizó el tribómetro para los recubrimientos de WS_2 se detallan en la tabla 10, las especificaciones del sistema se observan en los Anexos.

Tabla 10. Condiciones del tribómetro CSEM.

Contrapar	Alúmina	Acero 440
Velocidad (cm/s)	10	10
Distancia (m)	100	100
Humedad relativa (%)	50	50
Temperatura(°C)	20	20
Carga (N)	1	5
	3	
	5	

Después de las pruebas tribológicas fueron cuantificadas las áreas de desgaste cada 5 metros, para medir el área desgastada por medio de perfilometría (según las condiciones de la tabla 10), tomando 4 medidas sobre cada una de las huellas obtenidas y determinando el promedio de las mismas. Estas medidas se distribuyeron en la parte superior, inferior, izquierda y derecha del surco, también se tomaron imágenes a 10 y a 50 X de las pistas generadas y de la bola por medio de estereoscopia.

El volumen del material desgastado se obtiene por el teorema de Pappus [48], el cual dice que el volumen de un toroide desgastado es proporcional al trabajo realizado por este.

$$V = A \times 2\pi r \text{ Teorema de Pappus}$$

El desgaste en este caso se toma siguiendo el modelo de Archard [23] donde la tasa de desgaste $K(\text{mm}^3/\text{Nm})$, se encuentra dada por el cociente entre el volumen del material desgastado $V(\text{mm}^3)$ y el producto de la carga aplicada $W(\text{N})$ por la distancia total recorrida $S(\text{m})$.

$$K = V / W.S \text{ Modelo de desgaste de Archard}$$

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

3.11 Corrosión

Las medidas de velocidad de corrosión se realizaron por medio del Potenciostato Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB el cual se muestra en la figura 55, en donde por medio de las curvas potenciodinámicas se halló la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año) [25]; En la tabla 11 se describen las condiciones.

Figura 55. a) Equipo de Corrosión Potenciostato - Galvanostato. b) Montaje Experimental.

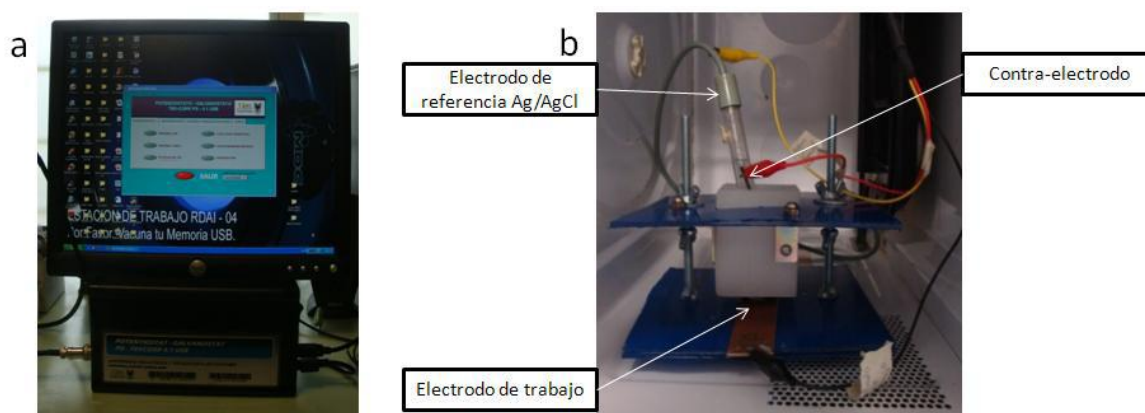


Tabla 11. Condiciones del equipo de Corrosión (PotenciostatoGalvanostato).

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

Capítulo 4

Resultados y Análisis

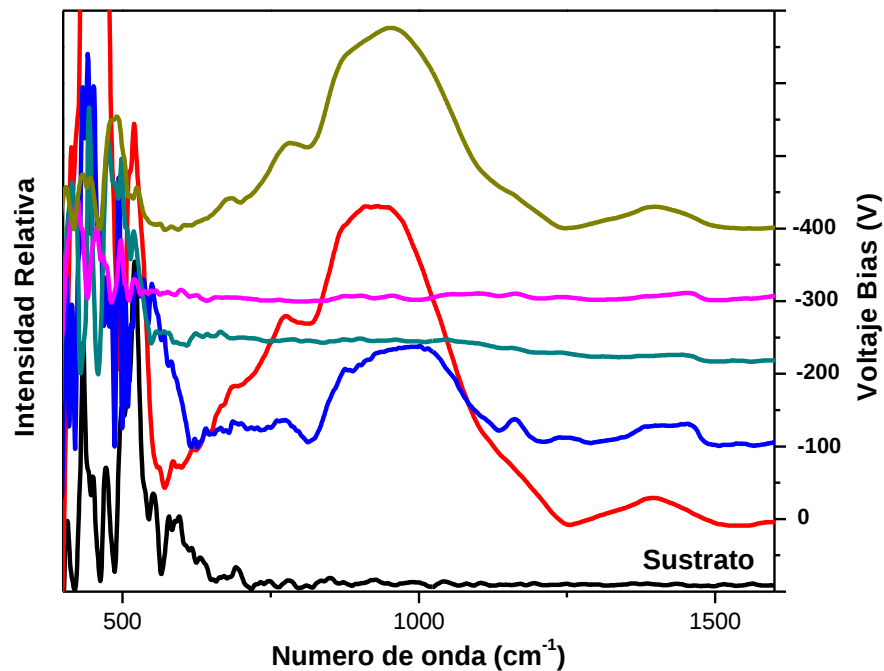
4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 56 se observan los espectros FTIR para las películas de WS₂ depositadas y el sustrato utilizado (vidrio altamente orientado), este sustrato se utilizó debido a que su espectro FTIR (figura 56) no se superpone con las bandas principales de los recubrimientos de WS₂. En los espectros se observa la aparición de tres bandas de vibración, típicas de compuestos hexagonales que poseen estructuras alotrópicas [47]. La primera banda ubicada entre 377 y 437 cm⁻¹, se asocia a la vibración de los planos basales en dirección radial, generadas por la tensión asimétrica en la estructura y es conocida como banda RBM (*Radial Breathing Modes*) [45], dicha banda no se observa de manera clara en el espectro IR experimental, ya que se superpone con los modos de vibración asociados al sustrato y se espera que su influencia en las propiedades del material sea baja, debido a que las oscilaciones radiales son características de estructuras en forma de tubo o estructuras tipo fullereno [47]. La banda de vibraciones encontrada a números de onda entre 686 y 810 cm⁻¹, se relaciona al espaciamiento irregular y anisotropía generada por los defectos existentes en la red cristalina, conocida como la banda D (*Disordered band*) [46], la cual posee componentes vibracionales tanto axiales como radiales. La banda vibracional que se encuentra entre 916 y 1031 cm⁻¹ está relacionada con las vibraciones simétricas entre los enlaces W-S-W [45] y constituye la componente más intensa del espectro IR. Los resultados experimentales indican que el material posee un alto grado de isotropía y continuidad, aunque se encuentran componentes anisotrópicos debido a la aparición de la banda D en el espectro. La banda observada alrededor de 1400 cm⁻¹ en el espectro experimental se debe a deformaciones en los modos de vibración por absorción de moléculas polares, tales como agua [43].

Como muestran los FTIR pertenecientes a los recubrimientos depositados con diferentes BIAS, muestran vibraciones entre 916 y 1031cm⁻¹ lo cual indica que todos poseen las vibraciones simétricas características de los enlaces W-S-W, ya sea en menor o mayor grado, se puede notar también como la banda D, correspondiente a las vibraciones entre 686 cm⁻¹ y 810 cm⁻¹, se reduce a bajos Bias, lo cual nos indica que con estos parámetros de deposición se encuentra una menor cantidad de defectos en la red cristalina, específicamente a -100 V Bias se encuentra una mejor estructura ya que se tiene una menor cantidad de defectos junto con un alto grado de isotropía y continuidad. Los espectros de los recubrimientos depositados a -200 y -300 V, solo presentaron vibraciones en la banda D, mostrando alta anisotropía y discontinuidad.

Figura 56. Espectros FTIR de los recubrimientos de WS₂ depositados a diferentes voltajes Bias.



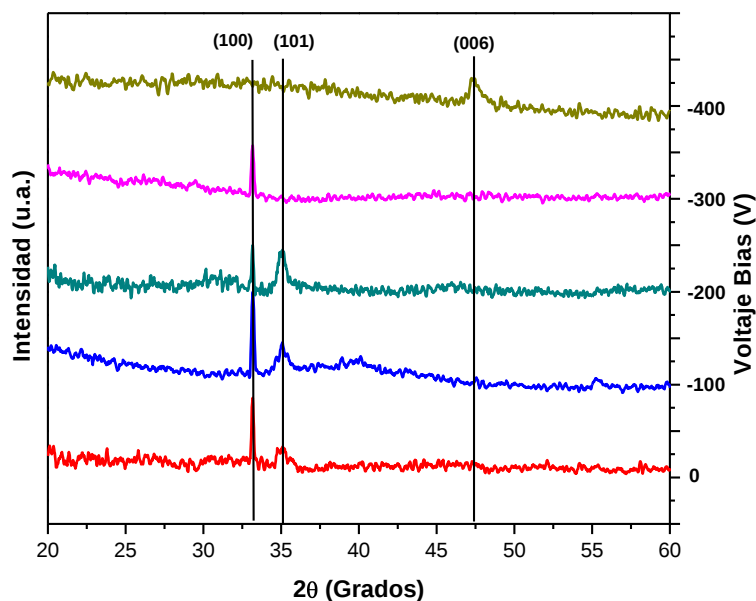
4.2 Difracción de rayos (XRD)

Se utilizó difracción de Rayos X (XRD) con el fin de determinar la estructura cristalina del material depositado, en la figura 57 se observa la aparición de picos que corresponden a las direcciones cristalinas asociadas a los planos (100) en un ángulo $2\theta \sim 33,14^\circ$ y (101) en un ángulo $2\theta \sim 35,05^\circ$. Es posible indexar dichas reflexiones a una estructura hexagonal, con parámetros de red $a = 3,15 \text{ \AA}$ y $c = 12,36 \text{ \AA}$, según carta JCPDS Nro 08-0237 [42]. A pesar de la aparición de picos angostos en el patrón de difracción, no se observan otras direcciones cristalográficas, lo que indica baja cristalinidad y presencia de anisotropía en el material [41], este fenómeno fue previamente observado por medio de FTIR. La aparición de los planos de borde (100) y (101) paralelos al eje c , se asocia con la formación de una película de transferencia mejorando su comportamiento tribológico. Esta película, es producida por el rompimiento columnar y posterior reorientación de los planos cristalinos en la dirección del deslizamiento [6].

Como se puede observar en los difractogramas correspondientes a los recubrimientos depositados con bajos Bias (entre 0 y -200V), se obtiene una mejor estructura cristalina con respecto a los de altos Bias (-300 y -400V), específicamente a -100V, encontramos el mayor equilibrio entre la intensidad de los planos (100) y (101) en comparación con los mismos planos en los demás recubrimientos depositados con diferentes voltajes Bias. Esto indica que a bajos voltajes de polarización existirá una mayor cristalinidad, lo que sugiere una mayor formación de película de transferencia y por tanto una mejor estructura de lubricación. Además de esto, como se mostró por medio del análisis FTIR, la

estructura correspondiente a 100 Bias posee también una menor cantidad de defectos ya sean puntuales como vacancias, huecos y defectos intersticiales, planares y de volumen tales como dislocaciones, además de alta isotropía y continuidad. Entre 0 y -300V, no se notan desplazamientos entre planos por tensiones residuales, ni tampoco cambios aparentes en la posición de los picos en los patrones de difracción, lo cual indica que el voltaje Bias no modifica los esfuerzos residuales del WS_2 en este rango. En los patrones de difracción correspondientes al recubrimiento depositado a -400V, no se encuentran los picos típicos correspondientes a los planos de la estructura hexagonal del WS_2 , sin embargo se encuentra un pico correspondiente al ángulo $2\theta \sim 38^\circ$ el cual corresponde al plano (006), característico de la fase rombohedrica del material, estas transiciones cristalográficas se asocian a altos porcentajes de amorficidad y se considera que van en detrimento de las capacidades del WS_2 como lubricante sólido [44].

Figura 57. Patrones de Difracción de los recubrimientos de WS_2 a diferentes voltajes Bias.

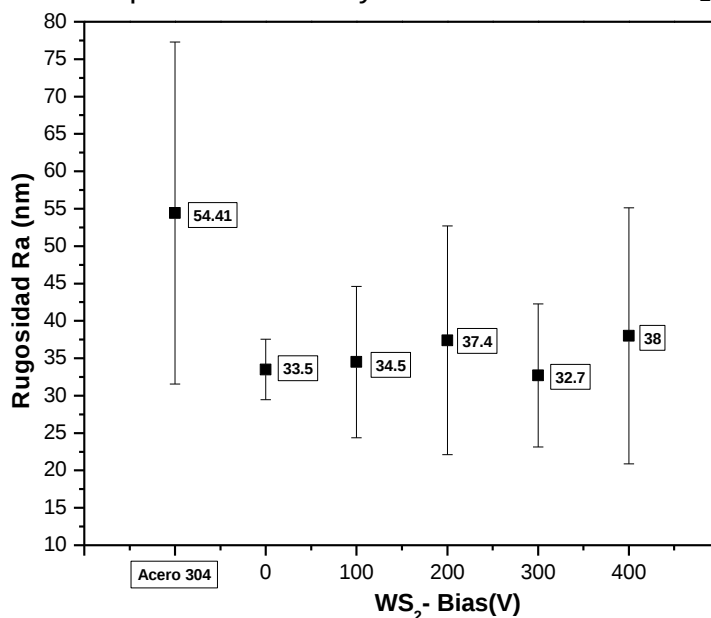


4.3 Rugosidad

Como se puede ver en la figura 58 la rugosidad promedio de los recubrimientos de WS_2 disminuye con respecto al sustrato, presentando mejor combinación entre el crecimiento de monocapas, de nucleación y de crecimiento de islas generando una mayor coalescencia entre ellas [13]. Este fenómeno se debe a mejor redistribución atómica, característica de las técnicas de deposición de alta energía.

Es posible observar en la figura 58 que no existen cambios significativos en la rugosidad promedio de los diferentes recubrimientos a medida que aumenta el voltaje de polarización, este fenómeno se atribuye a que hay una buena eficiencia en la formación de material.

Figura 58. Datos del parámetro de rugosidad Ra con su respectiva desviación estándar para el sustrato y recubrimientos de WS₂.



4.4 Nanoindentación.

Por medio de nanoindentación se obtuvo para los recubrimientos de WS₂ una dureza promedio de 5.842 ± 0.546 GPa con un módulo de elasticidad de 134.398 ± 49.99 GPa (figuras 59 a y b), dichos valores están en los rangos reportados en la literatura y se deben principalmente a la estructura hexagonal y tetragonal observada por XRD y la debilidad interlaminaar intrínseca del material [6], estos valores demuestran alta plasticidad, confirmando los análisis realizados por medio de FTIR y XRD.

En comparación con la dureza de los recubrimientos a los que se les aplicó diferentes voltajes de polarización Bias, se encontró que todos muestran una baja dureza, lo cual indica una alta plasticidad para todos los recubrimientos en aproximadamente el mismo rango (Figura 59).

El índice de plasticidad (H^3/E^2) muestra el modo predominante de contacto inicial entre los recubrimientos depositados y el contrapunto de diamante Berkovich (Tabla 12), el promedio fue de 0.0152 ± 0.01042 , lo que indica que el contacto es plástico, ya que en promedio el índice de plasticidad es menor con respecto a otros recubrimientos duros [4], lo cual produce un área de contacto alta y por ende una menor cantidad de esfuerzos cortantes según el modelo de Bowden y Tabor [40].

Figura 59. a) Dureza. b) Modulo de elasticidad del sustrato y de los recubrimientos de WS₂.

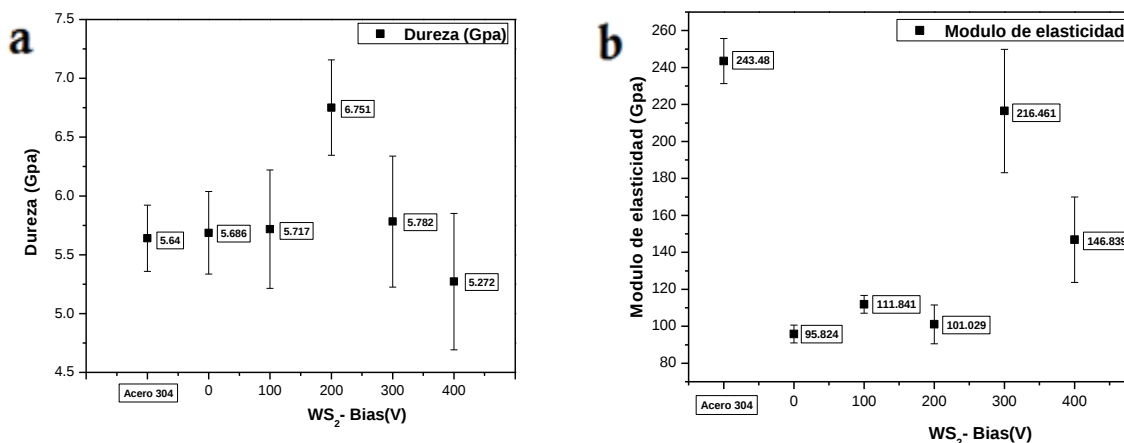


Tabla 12. Índices de Plasticidad del sustrato y de los recubrimientos.

Voltaje Bias (V)	Índice de plasticidad (H^3/E^2)
Sustrato	0,003
0	0,02
-100	0,015
-200	0,03
-300	0,004
-400	0,007

La alta ductilidad mostrada por el material lo hace ideal para aplicaciones en lubricación sólida, combinado con otros mecanismos como la generación de películas de transferencia y rodadura [31].

4.5 Análisis Rayado dinámico (Scratch)

Mediante la prueba de rayado dinámico (ver detalles experimentales) se realizó el estudio de la adhesión de los recubrimientos de WS₂, calculando los valores de carga crítica cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) para todos los voltajes Bias estudiados, estos se muestran en la tabla 13.

Bias: 0V

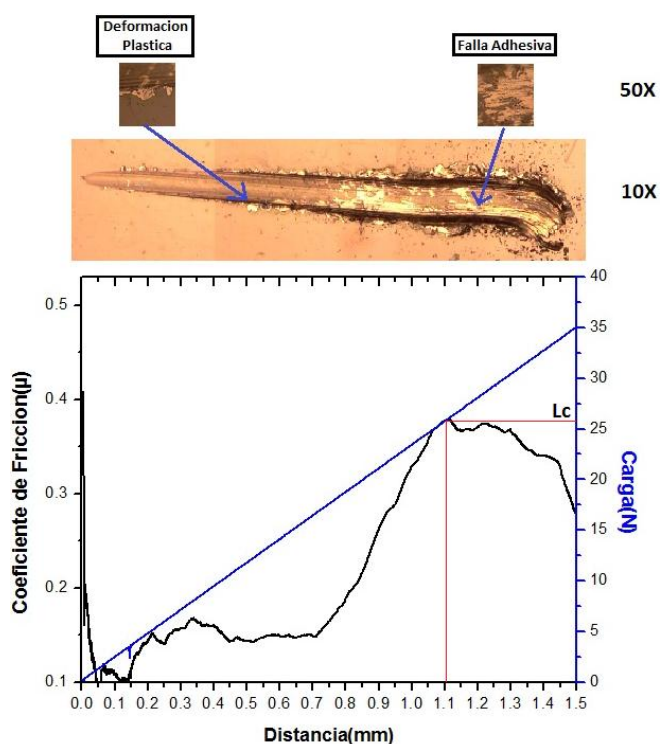
En el análisis de Rayado Dinámico (figura 60), se pueden observar fenómenos de agrietamiento y delaminación (La cual se da cuando se supera la resistencia a los esfuerzos tensivos y compresivos del sistema sustrato/película a nivel superficial) a lo largo de toda la prueba, no es posible determinar fallas de tipo cohesiva, debido a la alta plasticidad del recubrimiento (la cual es demostrada por nanoindentación

figura 59). La variación de la pendiente de la curva de coeficiente de fricción versus carga, muestra falla de tipo adhesiva a una carga crítica (Lc2) de ~26N.

Tabla 13. Cargas críticas del Rayado dinámico.

Voltaje Bias (V)	Lc1(N)	Lc2 (N)
0	-	~26
-100	-	~26
-200	~20	~25
-300	~12	~17
-400	~20	~26

Figura 60. Análisis de Rayado a Bias: 0V con estereoscopias a 10, 50X.

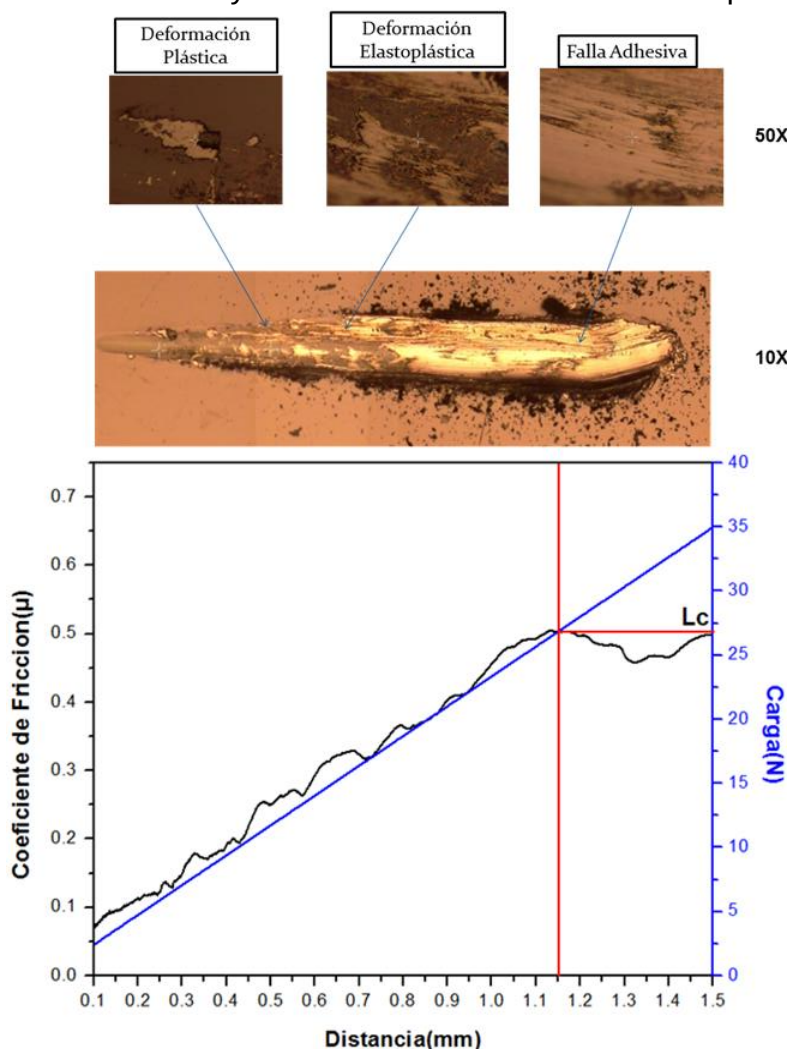


Bias:-100V

La figura 61 muestra el análisis de la prueba de Rayado dinámico al recubrimiento depositado a -100V, se observan similitudes con el rayado realizado en la muestra depositada a 0V. Posee una carga crítica de ~26N y al igual que en la muestra depositada a Bias: 0V, se observa deformación plástica y elastoplástica, determinada por las primeras grietas o micro-fisuras en la pista (figura 61 a 10 y a 50X), de la misma forma este comportamiento se mantiene hasta el final de la prueba. De la misma manera, no se observan fallas de tipo cohesivo, confirmando

el comportamiento plástico determinado por las propiedades estructurales y mecánicas.

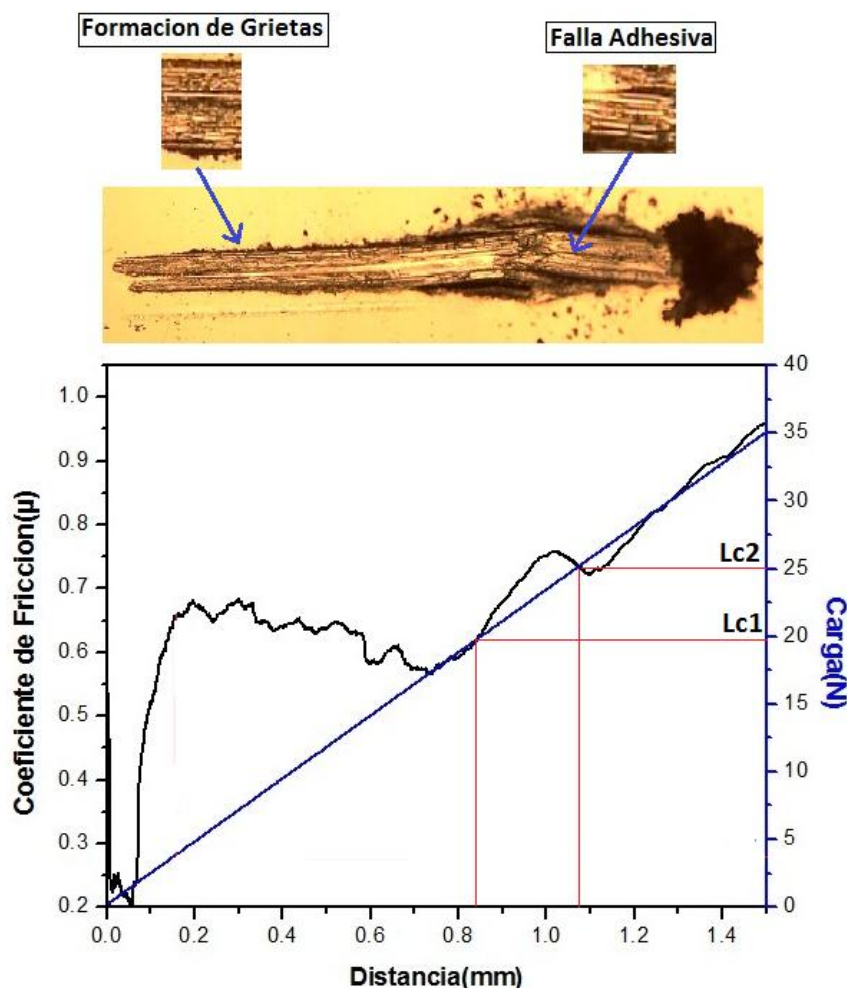
Figura 61. Análisis de Rayado a Bias: -100V con estereoscopias a 10, 50X.



Bias:-200V

En la figura 62 se observa el análisis de rayado de la película depositada a-200V Bias, a diferencia de las películas depositadas a 0 y -100V, se encuentra una falla cohesiva a una carga crítica de ~20N, también se encuentra falla adhesiva a una carga crítica de ~25N, posteriormente fueron tomadas estereoscopias a 10 y a 50X, este tipo de falla no se encontró en las muestras depositadas a 0 y -100V Bias, lo cual indica una reducción en el comportamiento plástico de las películas, también encontramos fenómenos de formación de grietas y deformación elástica y elastoplástica a lo largo de toda la pista. La reducción en el comportamiento plástico del material, se debe al aumento en la dureza observada en la figura 59 y a la textura combinada (100)/(101) en los patrones de difracción (figura 57).

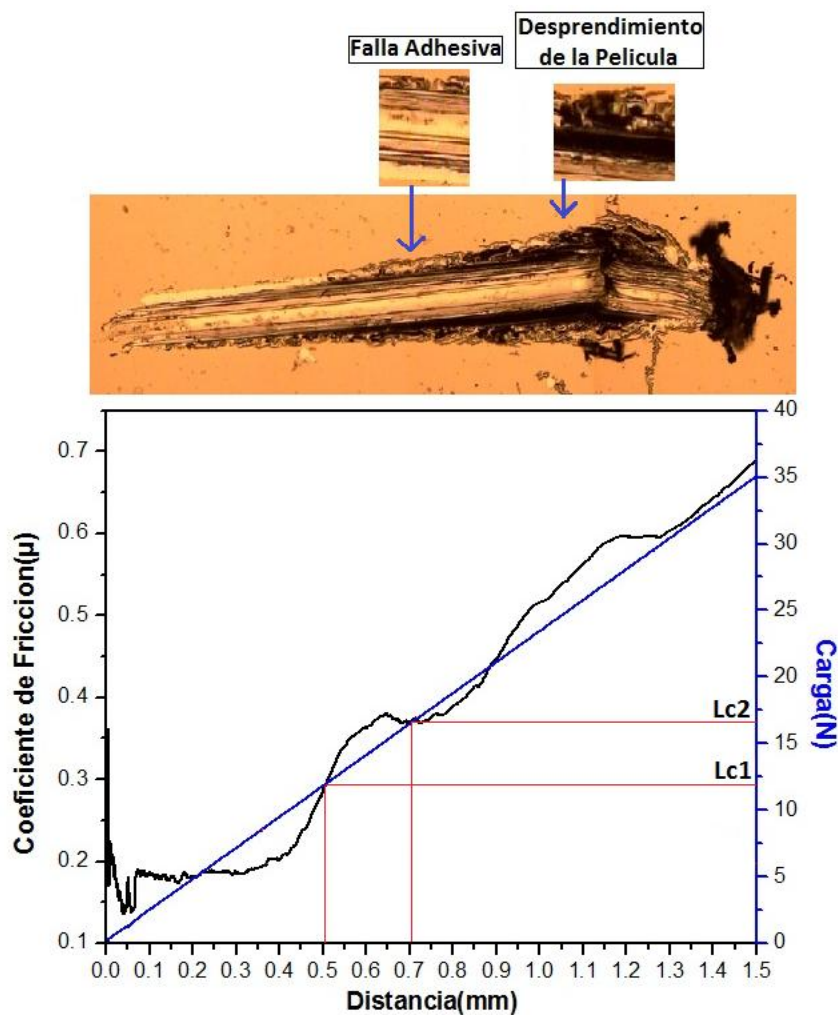
Figura 62. Análisis de Rayado a Bias: -200V con estereoscopias a 10, 50X.



Bias:-300V

En la figura 63 se observa el análisis de rayado del recubrimiento depositado a -300V Bias, en el cual se determinó falla cohesiva a una carga crítica de ~12N, la cual es menor que las cargas críticas encontradas en las anteriores condiciones de deposición, también encontramos falla adhesiva a una carga crítica de ~25N. Se tomaron estereoscopias a 10 y a 50X, donde se observan fenómenos como Recovery Spallation (desprendimiento de la película), el cual consiste en regiones de la capa separada a lo largo de los lados de la pista producidas por la recuperación elástica del recubrimiento. Con estas condiciones, el fenómeno que domina es la elasticidad [39]. De igual manera se observó formación de grietas, deformación elástica, deformación elastoplástica y delaminación a lo largo de toda la pista.

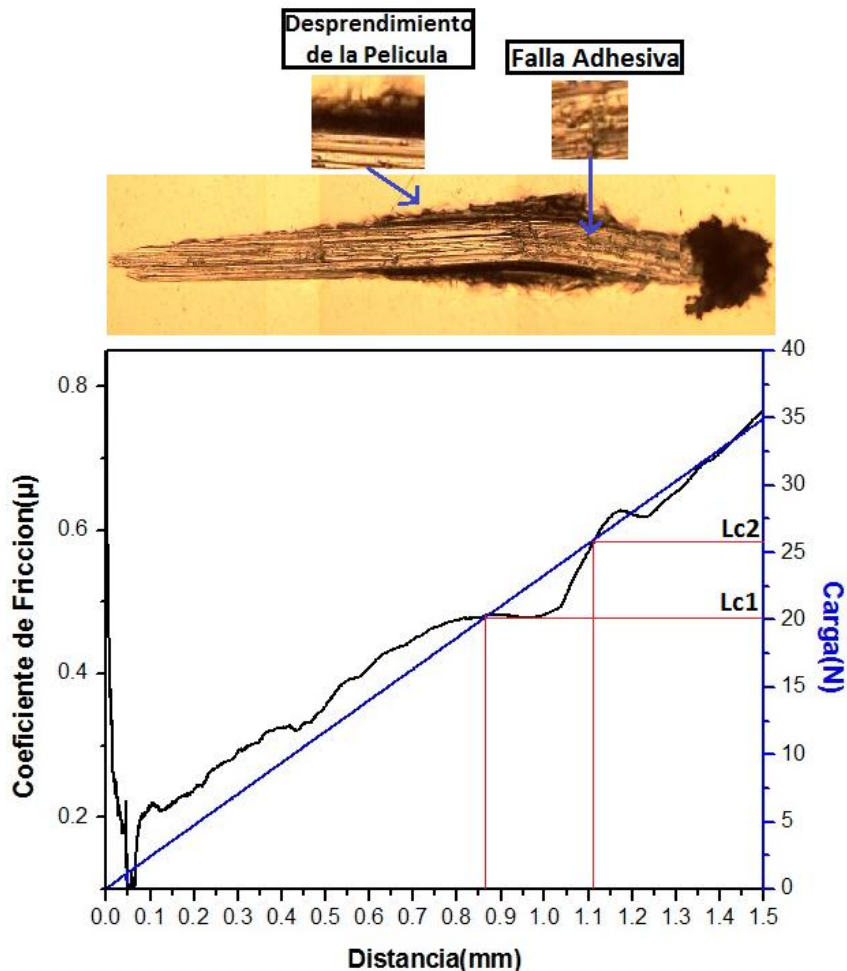
Figura 63. Análisis de Rayado a Bias: -300V con estereoscopias a 10, 50X.



Bias:-400V

En la figura 64 se observa el análisis de rayado del recubrimiento depositado a -400V Bias. Se observa falla cohesiva a una carga crítica de ~20N, también se observó falla adhesiva a una carga crítica de ~26N, se tomaron estereoscopias a 10, 50X, para su posterior análisis, se puede determinar signos de Recovery Spallation (desprendimiento de la película), fenómeno que indica mayor elasticidad, este mismo fenómeno fue observado en los recubrimientos depositados a -300V Bias. De igual forma se dan fenómenos de formación de grietas, deformación elástica, deformación elastoplástica y delaminación a lo largo de toda la pista.

Figura 64. Análisis de Rayado a Bias: -400V con estereoscopias a 10, 50X.



En general, se determinó que al aumentar el voltaje de polarización se observa la aparición de cargas críticas asociadas con fallas cohesivas, las cuales se caracterizan por la formación de las primeras grietas indicando un aumento en la fragilidad, en esta se encuentran fenómenos como deformación plástica y elastoplástica. Los recubrimientos estudiados poseen buena adhesión, debido al uso de una capa de adhesión de titanio, la cual reduce la rugosidad respecto al sustrato y al poseer estructura cristalina hexagonal, mejora el anclaje químico y mecánico de las estructuras del sistema [33].

4.6 Tribometría

4.6.1 Análisis Coeficientes de Fricción

Los ensayos tribológicos, se realizaron teniendo en cuenta las condiciones experimentales de la tabla 14, con el fin de evaluar el efecto de la carga y la reactividad del contraparte en el comportamiento de la fricción de los recubrimientos depositados. Para nuestro interés, se utilizaron bolas de Al_2O_3 debido a su

estabilidad química y propiedades mecánicas por encima de las de la superficie, por tanto se espera que no existan compuestos formados por la combinación de elementos presentes. De la misma manera, se utilizaron bolas de acero 440, para observar el comportamiento del material con un par reactivo y con menores o similares prestaciones mecánicas a las de la superficie en estudio.

Tabla 14. Condiciones de las pruebas de bola en disco

Contrapar	Alúmina	Acero 440
Velocidad (cm/s)	10	10
Distancia (m)	100	100
Humedad relativa (%)	50	50
Temperatura (°C)	20	20
Carga (N)	1	5
	3	
	5	

Bias: 0V

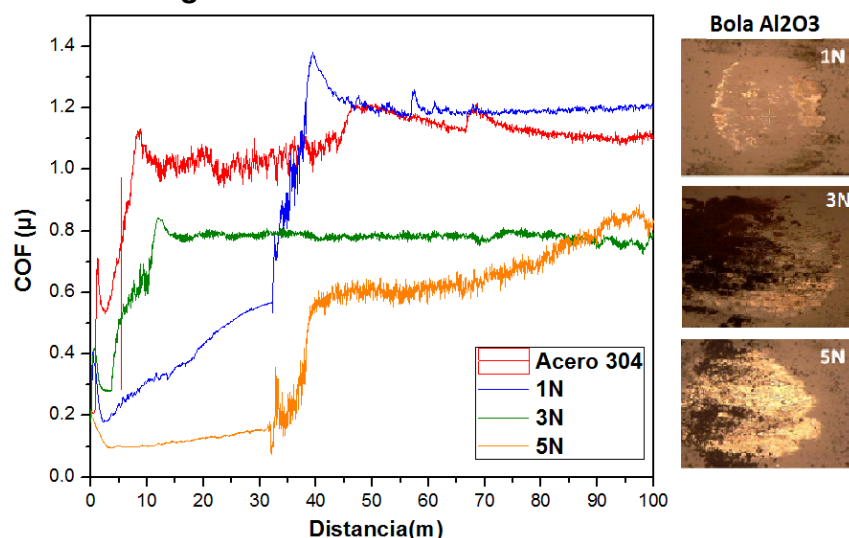
La figura 65 muestra los coeficientes de fricción (COF.) obtenidos para cargas de 1, 3 y 5N y el sustrato utilizado (304 SS- carga: 10N), además de estereoscopias tomadas de la bola de alúmina. El coeficiente de fricción obtenido para el par acero/bola muestra inestabilidades generadas por las partículas de desgaste formadas por la deformación plástica del acero y el posterior microsoldado de las mismas y su continua remoción. Este comportamiento ha sido estudiado previamente en aceros de la misma línea y otros con características similares como el acero inoxidable 316L [36].

A una carga de 1N, se observa un incremento gradual del COF de ~ 0.2 a ~ 0.5 , sostenido hasta ~ 30 m, posteriormente el COF aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor similar al obtenido para el par sustrato/bola, el cual muestra inestabilidades debidas a la formación de partículas abrasivas. En la micrografía de la superficie de la bola, no se observa una película de transferencia formada, la cual se asocia a la protección generada por los lubricantes sólidos [33]. Para una carga aplicada de 3N, se observa un incremento rápido del COF en los primeros 15 metros, posteriormente se estabiliza en un valor cercano a 0,8. Durante los 100m de duración de la prueba no se observaron valores similares ni inestabilidades en el COF como los encontrados en el par acero/bola, lo que implica una protección adicional generada sobre el sustrato debido a la formación de una película de transferencia en la bola, como se observa en la micrografía de la figura xx. Para una carga de 5N se observan bajos coeficientes de fricción $\sim 0.09 \pm 0.02$ sostenidos entre 37 y 40 m, posteriormente se ve un aumento gradual del COF hasta un valor cercano a 0,8. De la misma manera que para 3N, no se observan valores similares ni inestabilidades en el COF como los encontrados en el par acero/bola y se observa una película de transferencia formada en el contrapar. Pruebas posteriores revelaron que estos recubrimientos alcanzaban valores similares al par

acero/alúmina alrededor de 250m. A mayores distancias de deslizamiento el mecanismo predominante es de tipo abrasivo.

El comportamiento de la fricción mejora con el aumento de la carga aplicada, debido al incremento del área de contacto, la disminución de esfuerzos cortantes en la intercara del par y la debilidad laminar de la estructura cristalina hexagonal [33]. Las estereoscopias tomadas de la bola muestran la formación de la película de transferencia, con una mayor presencia del material de recubrimiento al aumentar la carga. Dicho comportamiento se relaciona con las capacidades lubricantes del material, ya que facilita la formación de tercer cuerpo, reduciendo así el coeficiente de fricción [38].

Figura 65. Coef. De Fricción a Bias: 0V

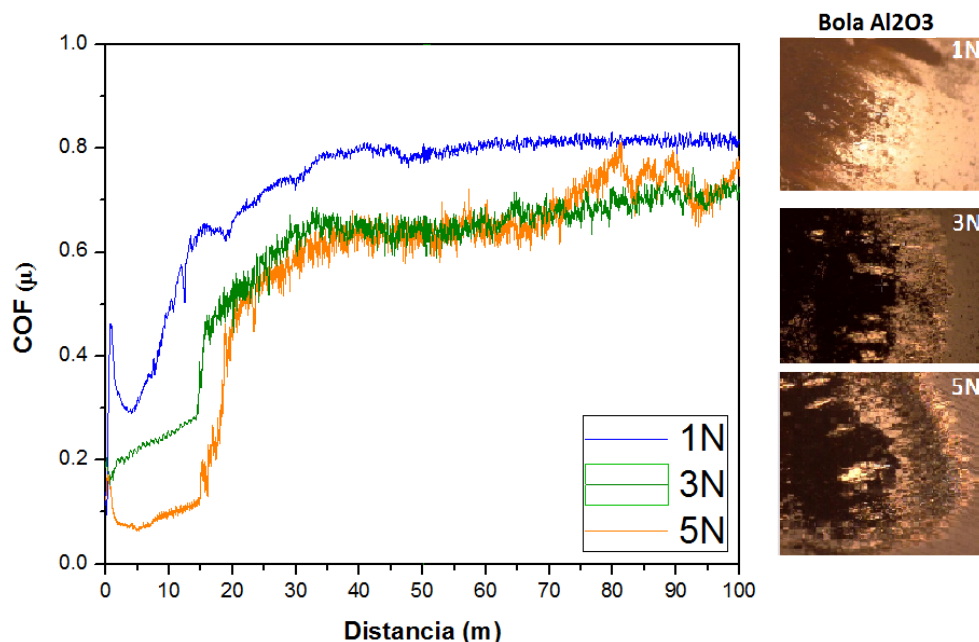


Bias: -100V

La figura 66 muestra los COF obtenidos para el recubrimiento depositado a -100V, además de estereoscopias tomadas de la bola de alúmina. Para carga de 1N, se observa un crecimiento gradual del COF hasta estabilizarse alrededor de 0.8. La etapa de remoción de asperezas es menor que las anteriormente formadas y se observan inestabilidades en el COF en los primeros metros. Con una carga aplicada de 3N se obtienen COF bajos (0,2 y 0,3), sostenidos alrededor de 15 m, posteriormente el COF aumenta de manera abrupta y se estabiliza a un valor cercano a 0,8. Dichas transiciones abruptas en el COF, se deben a la pérdida de integridad estructural del recubrimiento y a la entrada de partículas generadas por el sustrato, las cuales son abrasivas e incrementan el coeficiente de fricción. Una vez la formación y remoción de partículas se estabiliza, se alcanza un COF inferior al obtenido para el par acero/bola, debido a la formación de la película de transferencia (micrografías figura 66). Se observa un comportamiento similar al aumentar la carga a 5N, pero los valores de COF son menores y varían entre 0,08 y 0,2 durante aproximadamente 18 m.

De igual forma, se observa que el aumento de la carga mejora el comportamiento de la fricción, permitiendo menores COF sostenidos a mayores distancias y generando películas de transferencia mucho mejor definidas y compactas.

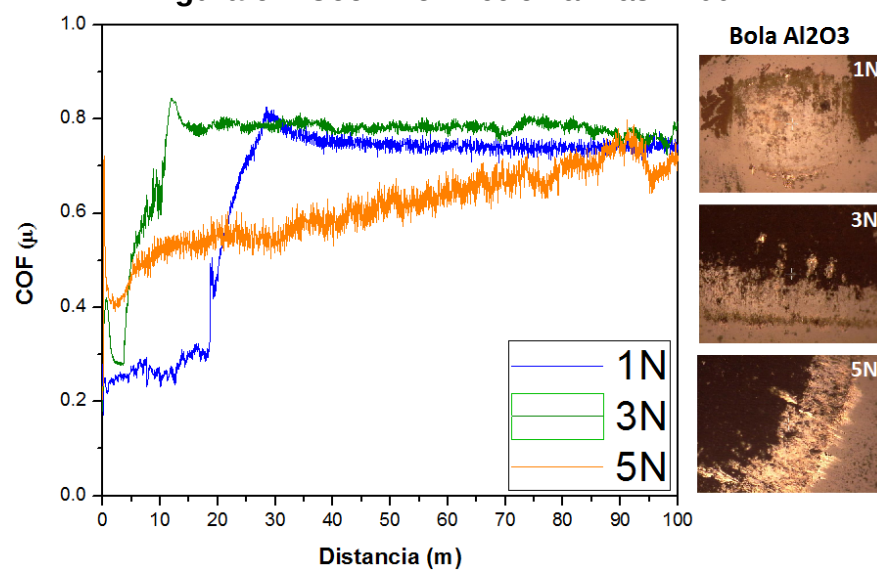
Figura 66. Coef. De Fricción a Bias: -100V.



Bias: -200V

En la figura 67 se observan los COF obtenidos para los recubrimientos depositados a -200V.

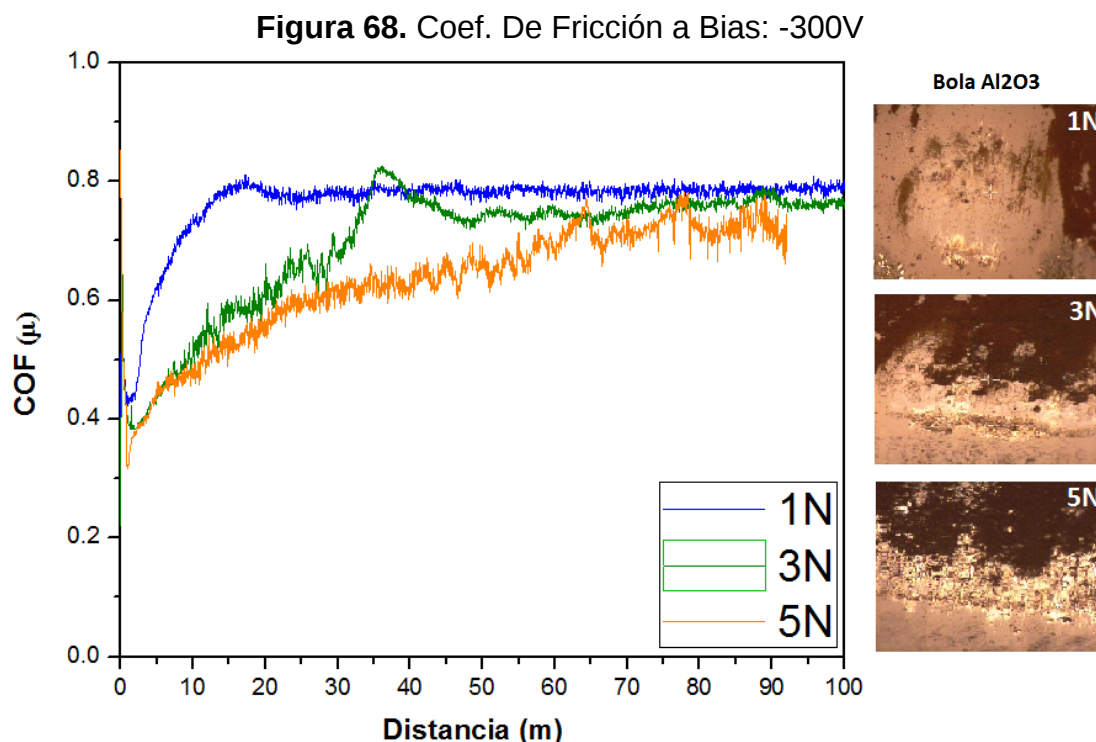
Figura 67. Coef. De Fricción a Bias: -200V



El comportamiento observado es similar al de las capas depositadas a -100V, mostrando valores inicialmente bajos con transiciones graduales hacia valores similar a las del par acero/alúmina, aunque dicho el periodo de transición de bajos a altos coeficientes de fricción presenta mayor inestabilidad, lo cual es producido por la mayor relación observada entre la dureza y el módulo de elasticidad, lo que indica una menor resistencia a las deformaciones plásticas durante el contacto (tabla 12). Sin embargo, se observa la formación de película de transferencia compacta sobre el par (micrografías figura 67), lo que indica que a pesar de la disminución de las prestaciones mecánicas (asociadas a anisotropía en la estructura encontrada por FTIR y XRD), se genera protección ya que no se alcanzan los valores de COF del par acero/bola.

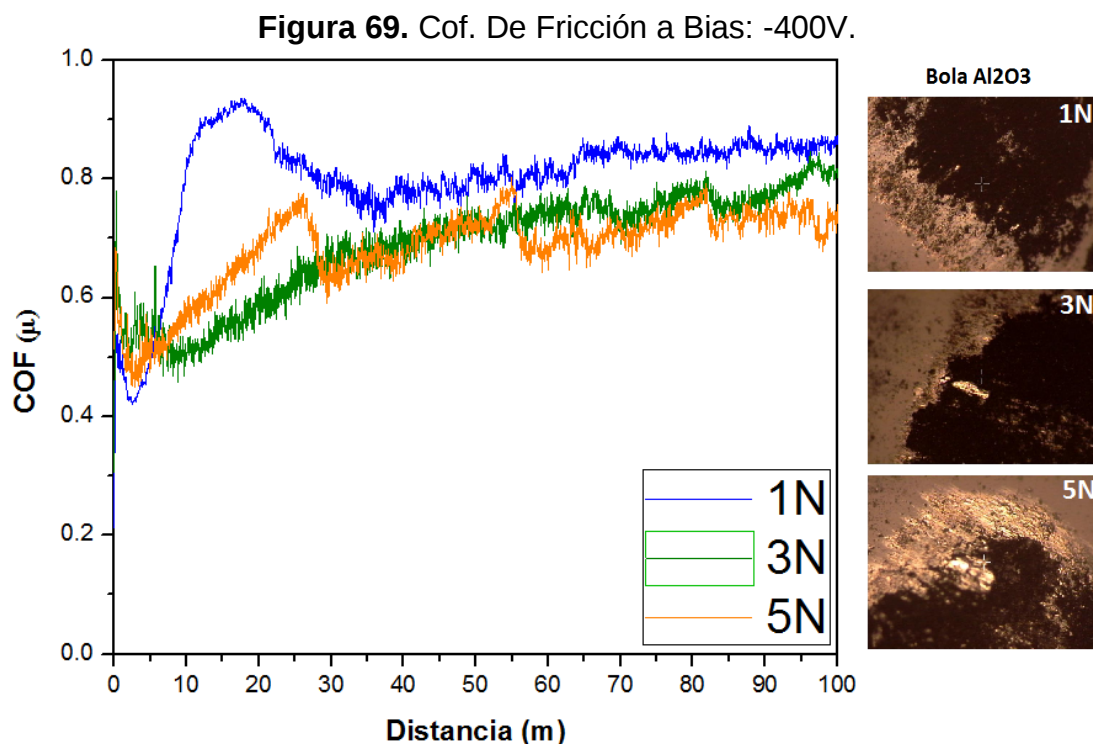
Bias: -300V

En la figura 68 observamos el análisis para el recubrimiento depositado a -300V bias, encontramos COF homogéneos en todas las cargas, se puede observar claramente el fenómeno ya descrito que indica que un aumento de carga es proporcional a la reducción de los COF. El periodo de transición entre bajos y altos COF es casi inexistente, debido a que el recubrimiento presenta alta anisotropía (FTIR y XRD) y baja adhesión, formando grietas en las etapas iniciales y generando mayor cantidad de partículas de desgaste. En estados avanzados de la prueba, se observan inestabilidades en el COF generadas por la formación de dichas partículas, lo que genera películas de transferencia discontinuas, como se observa en las micrografías tomadas del contrapar.



Bias: -400V

El bajo espesor, la estructura cristalina romboédrica y el alto componente plástico obtenido durante la deposición de recubrimientos con voltaje bias de -400V hacen que el comportamiento del material sea inestable y que se presenten las inestabilidades observadas durante el proceso de fricción del acero/alúmina (Figura 69), sin embargo la formación de la película de transferencia vista en las estereoscopias tomadas al contrapar de alumina, impide que el COF alcance valores similares al par acero/alúmina. Los recubrimientos depositados a estas condiciones, presentaron pobres propiedades cristalográficas y menor espesor (~100 nm), lo que reduce sus capacidades y no permite su aplicación.

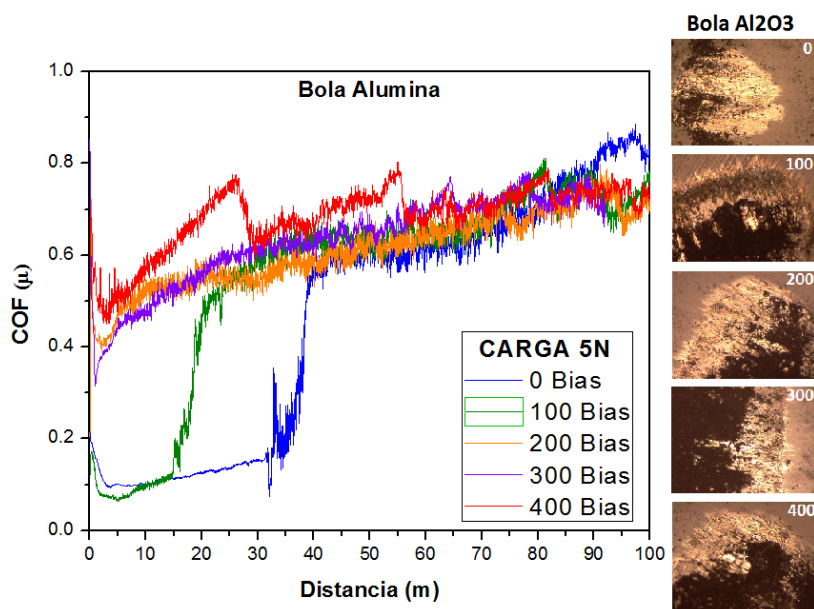


4.6.2 Comparación coeficientes de fricción a una carga de 5N.

Observando los coeficientes de fricción de todos los Bias, tenemos que el mejor comportamiento tribológico se mostraba a una carga aplicada de 5N, por lo cual se realizó la comparación de los COF a esta carga (Figura 70). Es posible observar que los mejores comportamientos a la fricción se dan a menores voltajes de polarización (entre 0 y -100). Para las capas depositadas a 0 y -100 V, se obtiene un COF sostenido de entre 0.09 y 0.1 hasta aproximadamente 35 y 20 m respectivamente, mientras que los COF de los demás recubrimientos poseen un comportamiento a la fricción peor, obteniendo COF iniciales de entre 0.3 y 0.5 en distancias aproximadas de 15m. Todos los COF muestran aumento gradual hasta alcanzar un valor de aproximadamente 0.8 al final de la prueba a una distancia de

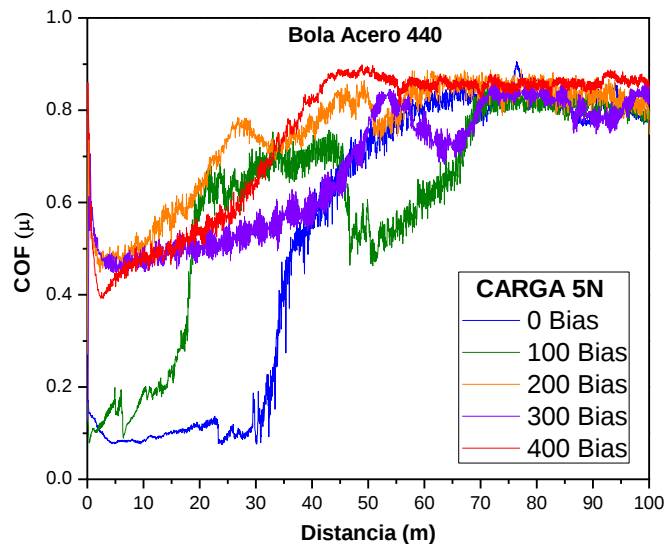
100 m. las estereoscopias anexas muestran un aumento relativo de la película de transferencia a medida que aumenta el voltaje de polarización de los recubrimientos, lo que indica una protección adicional típica de los lubricantes sólidos.

Figura 70. Comparación de los cof. de fricción no reactivo a 5N.



De la misma manera, se realizaron análisis de los COF a una carga aplicada de 5N con un contraparte de acero 440, encontrando un comportamiento similar al visto en la comparación realizada con un contraparte de alúmina. Se determinó que a bajos voltajes de polarización (0 y -100V) se obtienen mejores comportamientos tribológicos, con COF iniciales de entre 0.1y 0.2 a distancias aproximadas de hasta 35m. Se observaron COF iniciales más altos (entre 0.4 y 0.6) para los recubrimientos depositados a mayores voltajes Bias, posteriormente se presenta un aumento gradual hasta llegar a un COF aproximado de 0.8. Debido a la reactividad química del par de acero 440, se observa mayor inestabilidad con respecto al contraparte de alúmina. Dicha capacidad de formación de compuestos laterales, genera mayor y más variada producción de óxidos, lo cual repercute en un mayor número de partículas de desgaste, en su mayoría abrasivas, influyendo de forma final en irregularidades a lo largo de toda la prueba.

Figura 71. Comparación de los coef. de fricción reactivo a 5N.



4.6.3 Análisis de Desgaste.

Se realizaron análisis de desgaste a todos los recubrimientos de WS_2 como se especifica en los detalles experimentales. Estos fueron realizados midiendo el área de desgaste cada 5 metros, obteniendo así el comportamiento de las partículas de desgaste a estas distancias.

Bias: 0V

En la figura 72 se observa la evolución del parámetro de desgaste durante los primeros cincuenta metros. Se obtuvieron coeficientes de desgaste del orden de 10^{-9} hasta alrededor de 35m, en donde según la perfilometría (inserto en la figura 72), el recubrimiento pierde integridad y el sustrato queda parcialmente expuesto, durante esta etapa se genera la película de transferencia, que adicionalmente protege la interface. Posterior a esto, el desgaste abrasivo predominará debido a las partículas de desgaste generadas por el sustrato y por tanto el parámetro de desgaste aumenta. Se realizaron estereoscopias a 10X (Figura 73) donde se puede observar la evolución del desgaste en la pista, entre 5 y 20m se pueden observar signos de deformación plástica y debris característicos de materiales que poseen baja dureza. Entre 35 y 50m encontramos signos de delaminación parcial, remoción de película y partículas de desgaste abrasivas debido al endurecimiento por deformación plástica. El aumento acelerado del mecanismo de abrasión en compuestos lubricantes como el WS_2 , se atribuye a la rápida tribo-oxidación (oxidación sostenida por el aumento de temperatura en los puntos de contacto) del compuesto y a su alta plasticidad intrínseca [8], como se analizará en la sección de SEM/EDS.

Figura 72. Parámetro de desgaste a Bias: 0V.

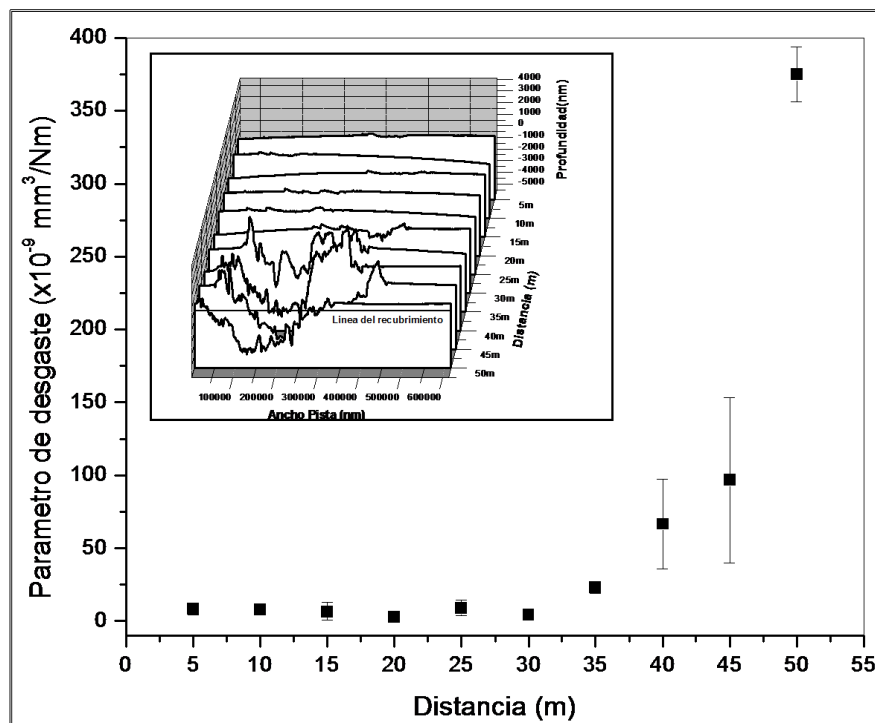
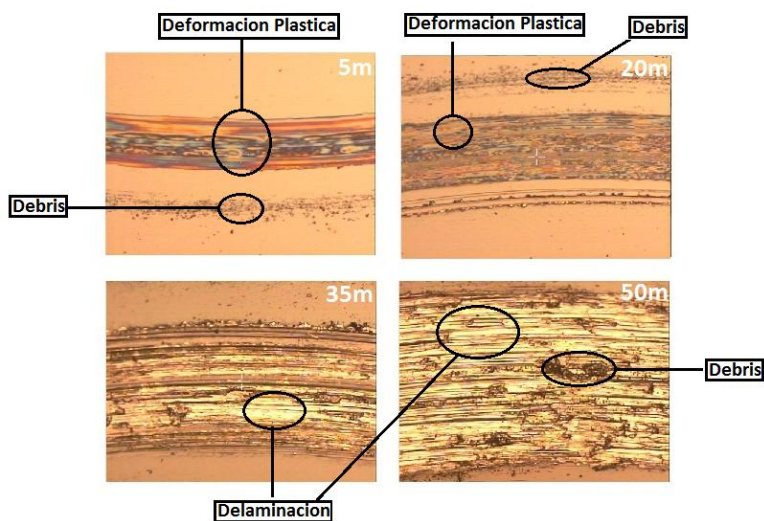


Figura 73. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: 0V.



Bias: -100V

En el análisis realizado a Bias: -100V se muestra en la figura 75, se observa un comportamiento similar al análisis realizado a los recubrimientos con Bias: 0V, ya que el desgaste sigue un comportamiento de tipo adhesivo, como se muestra en la figura 75. Se obtienen coeficientes de desgaste del orden de 10^{-8} en las primeras etapas del deslizamiento ($\sim 15\text{m}$), posteriormente el desgaste aumenta dos órdenes de magnitud a distancias superiores de 20m. Este aumento súbito del desgaste se debe a la combinación de partículas de desgaste del recubrimiento y el sustrato, aumentando la abrasión. Estereoscopias 10X y 50X(Figura 74) fueron tomadas para observar la evolución del parámetro de desgaste en la pista, entre 5 y 15m se pueden observar signos de deformación plástica y debris característicos de materiales con baja dureza. Entre 25 y 36m encontramos signos de delaminación, remoción de película y partículas de desgaste abrasivas debido al endurecimiento por deformación plástica.

Figura 74. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: -100V.

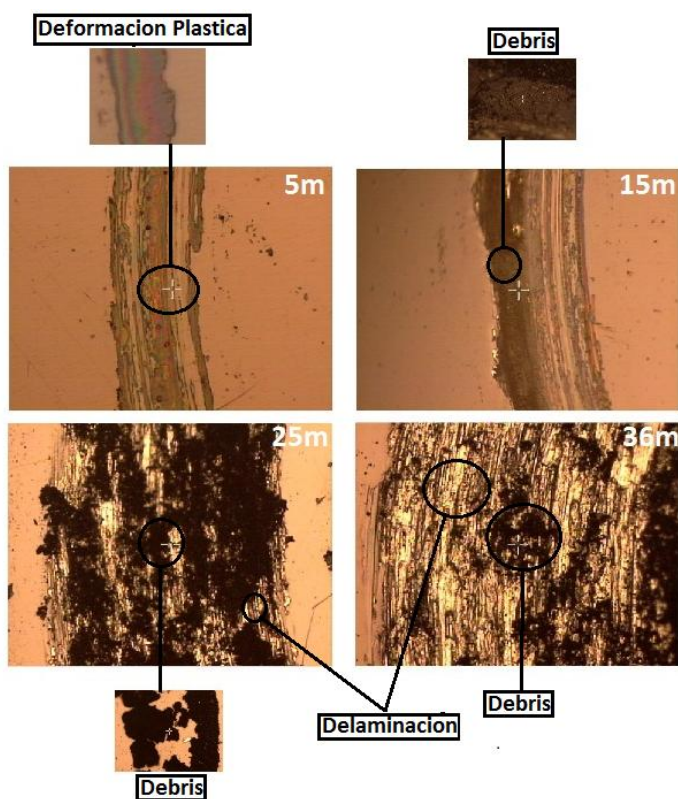
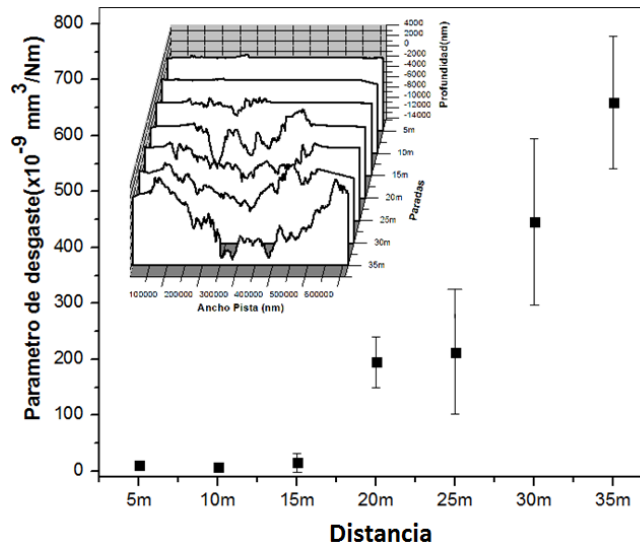


Figura 75. Parámetro de desgaste a Bias: -100V.



Bias: -200V

En la figura 77 se observa la evolución del parámetro de desgaste respecto a la distancia de deslizamiento. Se observa un incremento cuasi lineal del desgaste, debido al aumento progresivo de la abrasión. El recubrimiento pierde integridad y el sustrato queda parcialmente expuesto. El desgaste abrasivo predominará, debido a la aparición de partículas de desgaste generadas por el sustrato. Se obtienen coeficientes de desgaste del orden de 10^{-8} en las primeras etapas del deslizamiento ($\sim 10\text{m}$), posteriormente el desgaste aumenta un orden de magnitud hasta una distancia $\sim 20\text{m}$, luego de esto aumenta un orden más y se mantiene así hasta el final de la prueba. Este aumento del desgaste se debe de igual forma a la combinación de partículas de desgaste del recubrimiento y el sustrato, aumentando la abrasión. Estereoscopias 10 y 50X (Figura 76) muestran la evolución del parámetro de desgaste en la pista. Entre 5 y 15m, se pueden observar signos de deformación plástica, microsoldaduras y debris característicos de materiales con baja dureza. Entre 25 y 30m se observan signos de arado, remoción de película y partículas de desgaste, las cuales son abrasivas debido al endurecimiento por deformación plástica. El comportamiento mostrado a lo largo de toda prueba de desgaste se define como adhesivo según el parámetro de desgaste en la figura 77.

Figura76. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: -200V.

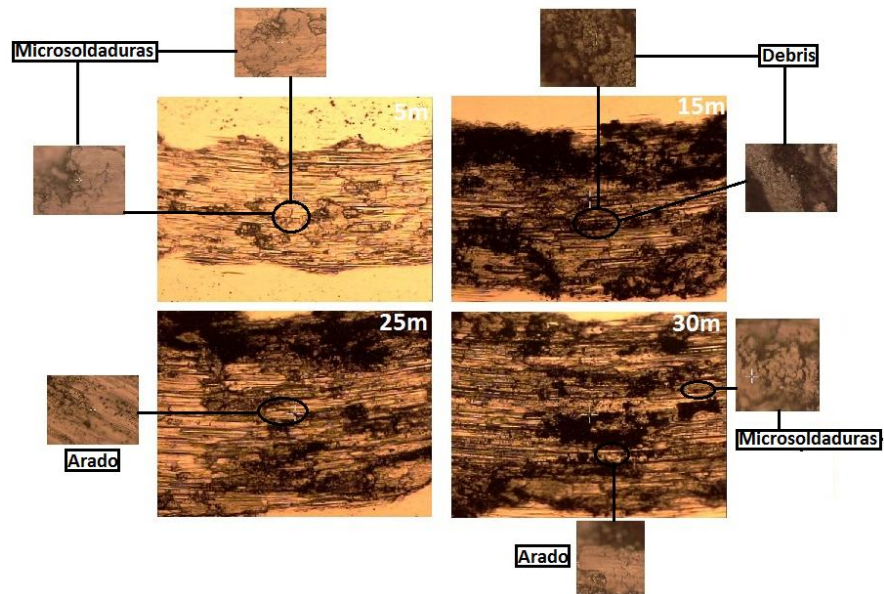
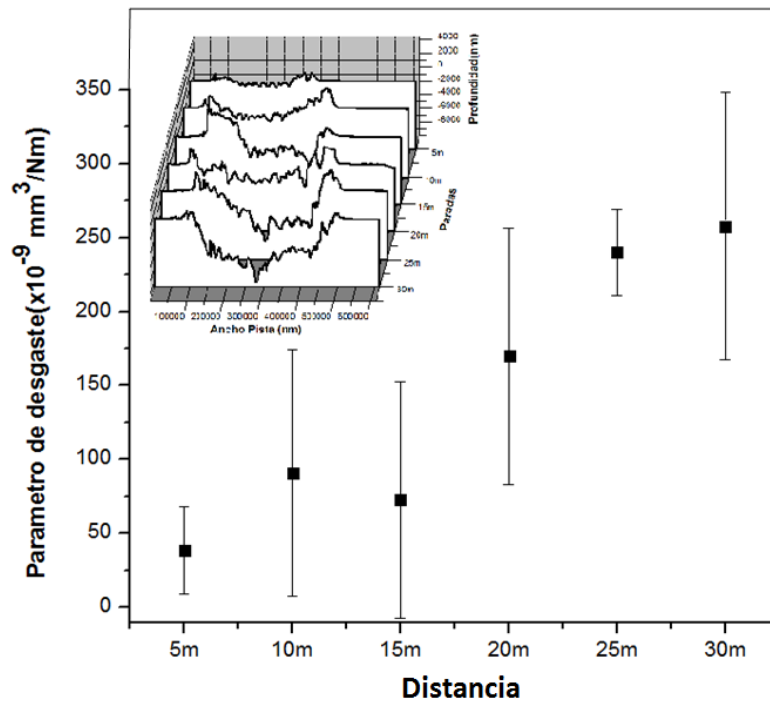


Figura 77. Parámetro de desgaste a Bias: -200V.



Bias: -300V

En la figura 79 se observa la evolución del parámetro de desgaste. Durante los primeros treinta metros, se observa un aumento gradual del desgaste, similar al observado para las capas depositadas a -200V. El recubrimiento pierde integridad rápidamente, debido a la baja adhesión encontrada y el sustrato queda parcialmente expuesto. Debido a esto, el desgaste abrasivo predominará desde un inicio debido a las partículas de desgaste generadas por el sustrato. Los coeficientes de desgaste obtenidos son del orden de 10^{-7} a lo largo de toda la prueba. Se realizaron estereoscopias 10X y 50X (Figura 78) donde se puede observar la evolución del parámetro de desgaste en la pista, en las primeros 15 metros se observan indicios de debris laminar, arado, remoción de película y microsoldadura. A esta distancia se ha perdido totalmente la integridad física del recubrimiento, lo que sugiere que el desgaste dependerá no solo de las partículas de desgaste del recubrimiento, sino también de las generadas por el sustrato, las cuales son abrasivas.

Figura 78. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: -300V.

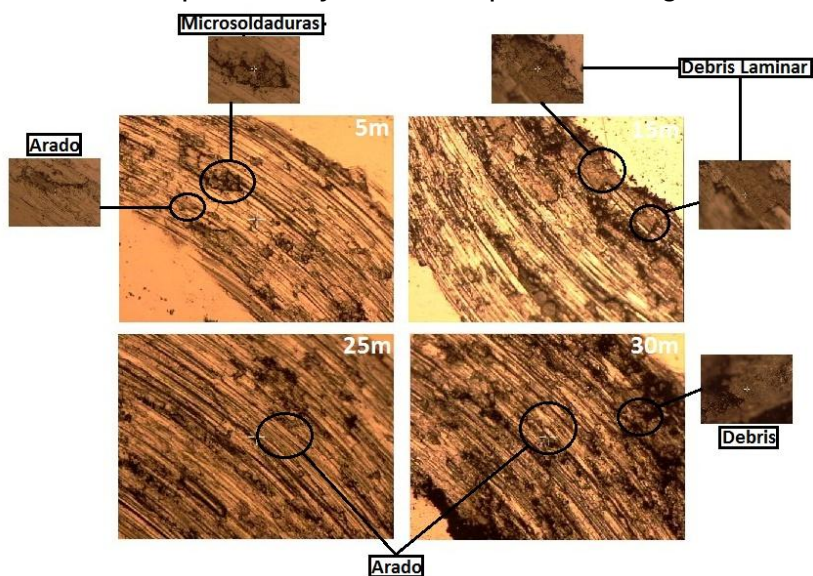
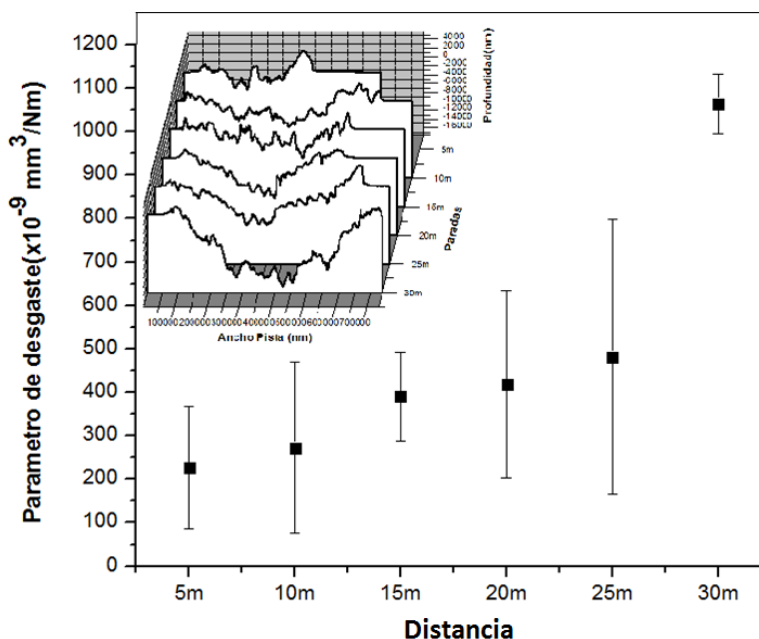


Figura 79. Parámetro de desgaste a Bias: -300V.



Bias: -400V

En la figura 81 se observa la evolución del parámetro de desgaste en función de la distancia de deslizamiento. El coeficiente de desgaste aumenta después de los 25m, con incrementos por encima de los 2 órdenes de magnitud. Según la perfilometría (inserto en la figura 81), el recubrimiento pierde integridad antes de los 5 metros, por lo que el sustrato queda parcialmente expuesto y el desgaste abrasivo predominará, debido a las partículas de desgaste generadas por el sustrato.

Se realizaron estereoscopias 10X y 50X (Figura 80) donde se puede observar la evolución del desgaste en la pista, a lo largo de toda la prueba se pueden observar signos de debris angular, el cual es característico del desgaste del sustrato (acero Inox. 304), arado, remoción de película y partículas de desgaste abrasivas debido al endurecimiento por deformación plástica. El aumento acelerado del mecanismo de abrasión en compuestos lubricantes como el WS_2 , se atribuye a la rápida tribo-oxidación (oxidación sostenida por el aumento de temperatura en los puntos de contacto) del compuesto y a su alta plasticidad intrínseca.

Figura 80. Estereoscopias a 10 y 50X de la pista de desgaste a Bias: -400V.

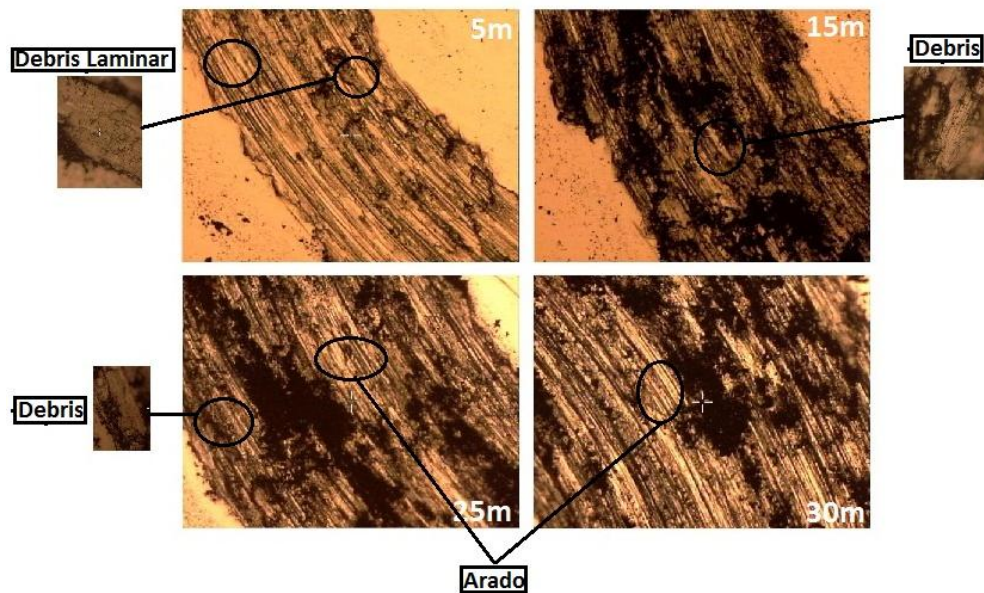
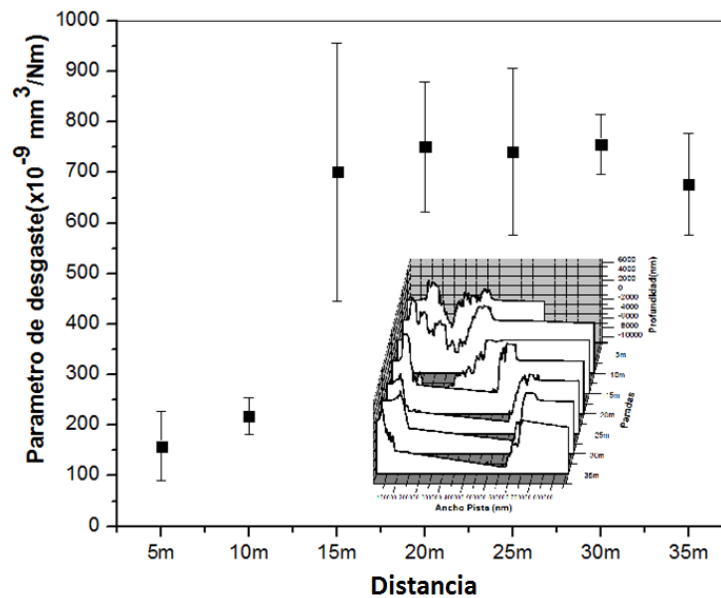


Figura 81. Parámetro de desgaste a Bias: -400V.



4.6.4 Comparación de los parámetros de desgaste.

Los parámetros de Desgaste (k) pertenecientes a los recubrimientos de WS_2 y al sustrato se incluyen en la tabla 15.

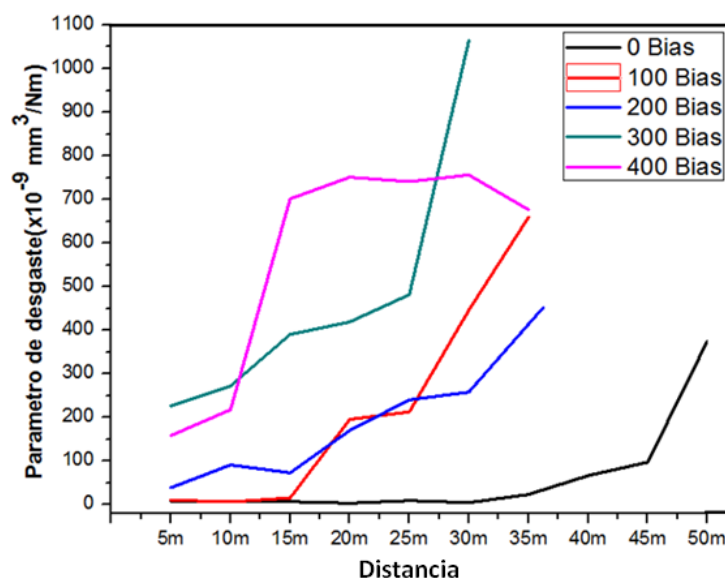
Tabla 15. Parámetros de Desgaste (k) del sustrato y de los recubrimientos de WS₂.

Superficie	Parámetros de Desgaste (k)
Acero 304	9.3E-5-16.63E-5
0 Bias	8.37E-9 - 3.74E-7
100 Bias	1.01E-8 - 6.59E-7
200 Bias	3.84E-8 - 2.57E-7
300 Bias	2.26E-7 - 1.06E-6
400 Bias	1.58E-7 - 6.76E-7

Este parámetro muestra la reducción de k (mm³/nm) de 9.3E-5 perteneciente al sustrato hasta un valor del orden de 10⁻⁹ para los recubrimientos de WS₂.

Se realizó la comparación de los parámetros de desgaste de todos Bias a los que fueron depositados los recubrimientos de WS₂, encontrando que todos a excepción del Bias: -400V siguen un comportamiento netamente adhesivo lo cual explica los fenómenos de deformación plástica y delaminación encontrados, los que poseen un mejor comportamiento al desgaste son los menores Bias correspondientes a 0, -100 y -200 V, mientras que a Bias de -300V y -400V se observa comportamiento abrasivo, lo cual explica el bajo comportamiento al desgaste encontrado en estos recubrimientos.

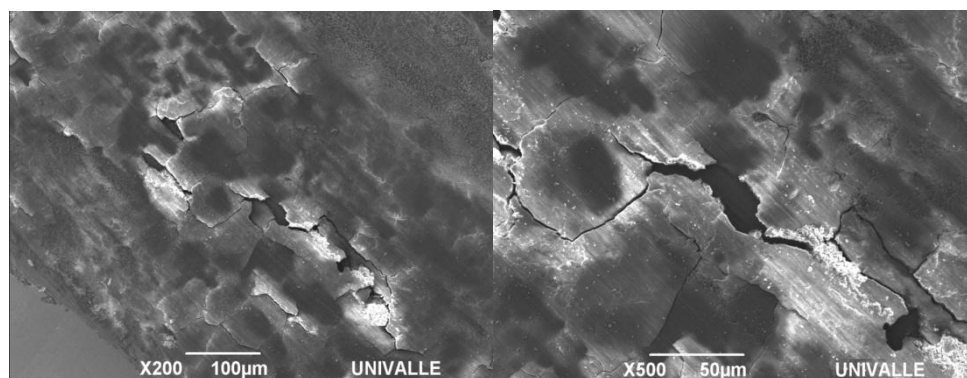
Figura 82. Comparación del parámetro de desgaste.



4.7 Análisis SEM-EDS

Se realizó un análisis de SEM (Figura 83) a las pistas de desgaste del WS_2 como se describe en los detalles experimentales, en estos análisis encontramos que los fenómenos que predominan en el desgaste de la película son la fatiga, la adhesión y el debris de tipo laminar que se genera.

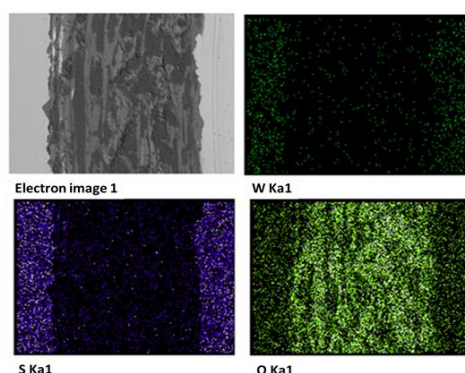
Figura 83. SEM pistas de desgaste.



Encontramos que los compuestos predominantes en la fricción y en el proceso de desgaste de la película, son óxidos generados por la interacción con el medio circundante, estos óxidos inciden en un detrimento de la fricción y el desgaste, por ello el comportamiento tribológico de la película se ve beneficiado al disminuir la generación de óxidos, ya sea por medio del control atmosférico o aplicación en ultra alto vacío.

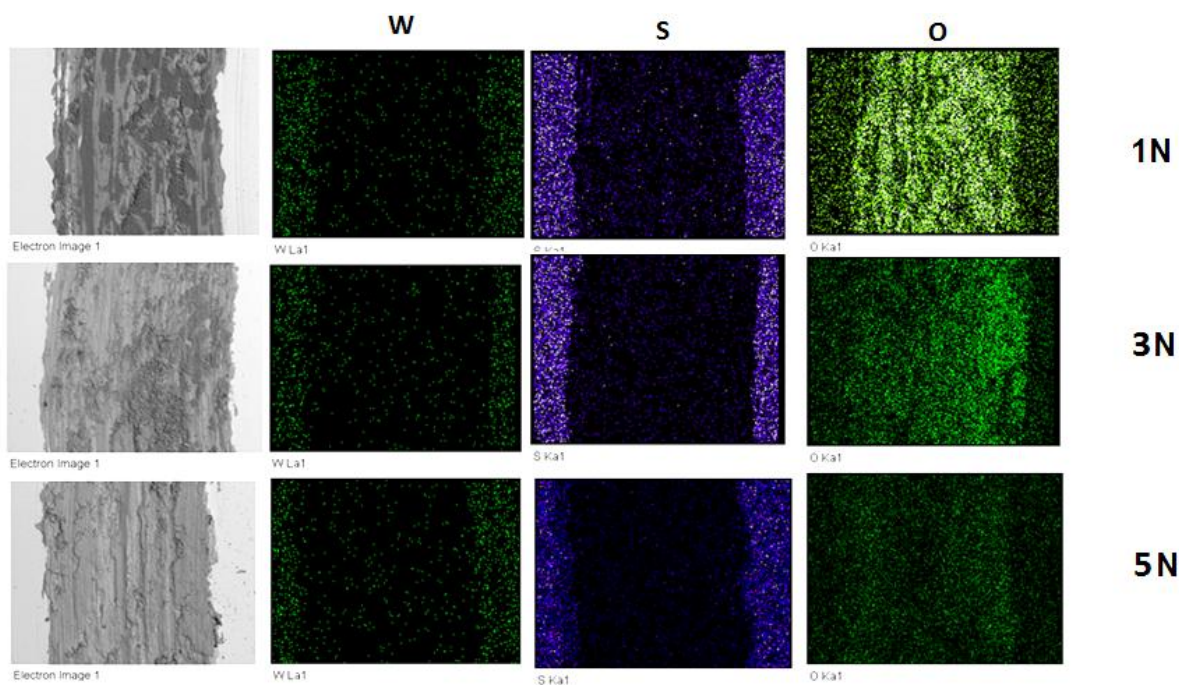
Se realizaron mapeos químicos elementales en las superficies desgastadas (Figura 84), las imágenes muestran un alto contenido de oxígeno en la pista de desgaste, se ha encontrado que el WO_3 es el óxido predominante en el contacto ejercido por el par WS_2 -alumina y que dicho óxido posee hasta cierto punto, de igual forma que la película de WS_2 , propiedades de un lubricante sólido (debilidad laminar y alta plasticidad), pero la posterior generación de WO_2 genera partículas abrasivas que van en detrimento de la resistencia al desgaste [5][6].

Figura 84. SEM/EDS Pista de desgaste (carga de 1N a Bias: 0V).



Se compararon las pistas de desgaste a diferentes cargas de los recubrimientos de WS₂, encontrando variación en la presencia de oxígeno generado por cargas de 1, 3 y 5N, se puede observar que a menores cargas se obtiene alta presencia de oxígeno y a medida que se aumenta la carga la presencia de oxígeno disminuye. Este fenómeno indica la importancia de estos compuestos en el desempeño tribológico de estos recubrimientos, a la carga máxima realizada de 5N existe poca presencia de oxígeno en la pista lo cual indica que a mayor carga el sistema presenta menor reactividad química, debido a la reducción de esfuerzos cortantes, producidos por el aumento del área de contacto que se da por la alta plasticidad de estos recubrimientos [tabla nanoindentacion].

Figura 85. Imágenes SEM/EDS pistas de desgaste.



4.8 Análisis Corrosión

Para el estudio de las propiedades a la corrosión se realizaron pruebas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y curvas potenciodinámicas con el fin de determinar el potencial de corrosión, potencial de picado y velocidad de corrosión para las diferentes muestras. Los resultados de las pruebas se presentan en la Tabla 16.

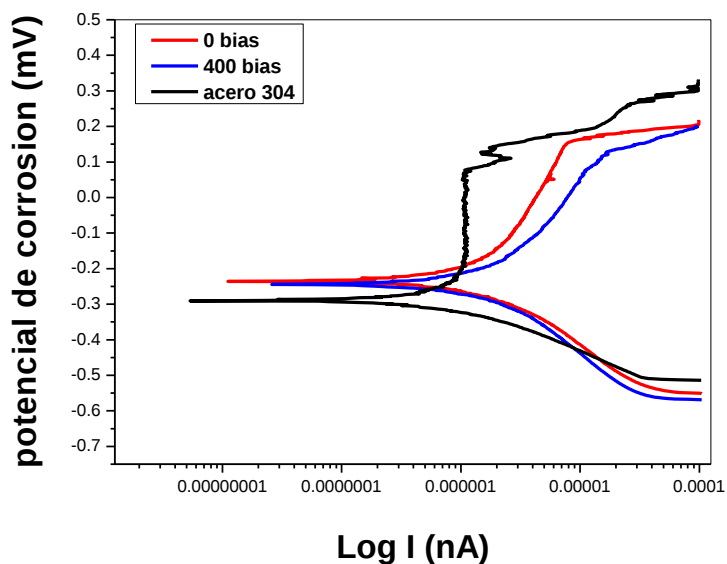
En la Figura 86 se presenta la gráfica típica del ensayo de polarización potenciodinámica para los recubrimientos estudiados y para el acero Inoxidable 304. Se observa la zona de pasivación, caracterizada por tener una corriente cuasi-constante independiente del voltaje aplicado. Dicha zona, se desplaza hacia la derecha en los recubrimientos depositados, indicando la necesidad de mayores corrientes para pasivar el WS₂. A medida que el potencial aumenta, la corriente se

incrementa manteniendo el voltaje casi invariante. No se alcanza la zona de picado de las capas, debido a la alta protección que están proveen por estabilidad química e integridad de la capa pasivante [33]. La velocidad de corrosión decreció un orden de magnitud con la aplicación del recubrimiento, lo cual indica alta protección y estabilidad química a la corrosión.

Tabla 16. Datos obtenidos de las pruebas de corrosión

Muestra	I.cor (nA)	E.cor (mV)	Vcor. (mMPY)	Rp (KΩ)
Acero 304	1684	-289.97	774	116.51
0 Bias	502.54	-236.28	5.77	41.47
400 Bias	927.95	-245.13	1.92	22.46

Figura 86. Curvas potenciodinámicas.



5. CONCLUSIONES

Los análisis realizados por FTIR mostraron que todos los recubrimientos obtenidos poseen las vibraciones simétricas características de los enlaces W-S-W, ya sea en menor o mayor grado. De igual manera se pudo determinar como la banda D se reduce a bajos Bias, lo que indica que con estos parámetros de deposición se encuentra una menor cantidad de defectos en la red cristalina. Los espectros de los recubrimientos depositados a -200 y -300 V, solo presentaron vibraciones en la banda D, mostrando alta anisotropía y discontinuidad.

Se determinó que el incremento en el voltaje de polarización genera una transición cristalina, pasando de un sistema hexagonal a ortorrómbico. Dicho parámetro, permitió observar como la competencia entre orientaciones cristalográficas, genera anisotropía. No se observaron cambios aparentes en los esfuerzos residuales (posición de los picos de difracción en XRD), pero el ensanchamiento de los picos en los patrones de difracción indica alta cantidad de defectos en la estructura cristalina, lo cual fue estudiado utilizando FTIR.

Se obtuvieron las propiedades mecánicas del material, con dureza promedio de ~5.842 GPa y módulo de elasticidad de ~134.398 GPa. Dichos valores están en los rangos reportados en la literatura. El aumento en el voltaje de polarización genera un incremento de la resistencia a la deformación plástica. Sin embargo, la aparición de cargas críticas cohesivas a altos voltajes de polarización, muestran un aumento en la fragilidad del material, lo cual va en detrimento de sus propiedades tribológicas.

La deformación elasto-plástica domina la adhesión de los recubrimientos, por tanto la adición de la capa de semilla de Ti genera sinergia en el sistema, permitiéndole aumentar su capacidad de carga mejorando la adhesión.

Los recubrimientos depositados con voltajes de polarización de 0, -100 y -200V, mostraron coeficientes de fricción estables, con valores inferiores a 0.1 sostenidos hasta ~35m. Fue posible demostrar que el modelo de Bowden y Tabor se cumple para las capas depositadas, ya que al aumentar la carga disminuye el coeficiente de fricción debido al aumento en el área de contacto y la baja resistencia al esfuerzo cortante.

No se observaron cambios significativos en la rugosidad promedio de los diferentes recubrimientos a medida que aumenta el voltaje de polarización, sin embargo, la rugosidad de las capas disminuye con respecto a la obtenida para el sustrato, lo que indica alta densificación y excelente eficiencia al obtener el material.

Al utilizar una bola reactiva (acero 440) en el ensayo bola en disco, se observan coeficientes de fricción bajos pero inestables, con valores superiores a los obtenidos para la bola de alúmina.

El coeficiente de desgaste obtenido para los recubrimientos mostro una reducción de hasta 4 órdenes de magnitud con respecto al sustrato utilizado. Los recubrimientos depositados a altos voltajes de polarización, muestran incrementos e inestabilidades en el coeficiente de desgaste, debido a la formación de partículas abrasivas, películas de transferencia discontinuas y fragilidad. Al incrementar el voltaje de polarización, se observó la generación de mecanismos de desgaste asociados a la abrasión (microsoldaduras y arado).

Se determinó que el tipo de debris que genera el recubrimiento durante el deslizamiento es de tipo laminar, producido por formación de grietas superficiales paralelas a la dirección del deslizamiento, las cuales se ramifican por acción sucesiva de la bola (fatiga). Las partículas de desgaste generadas por el sustrato son angulares, de menor tamaño y con características abrasivas.

La generación de partículas de desgaste influye en la formación de una película de transferencia en la superficie de la bola, reduciendo el coeficiente de fricción y subsecuente estabilización del contacto en el par. La aparición de debris angular, desgasta dicha película produciendo inestabilidad en el coeficiente de fricción, aumento en el desgaste e incremento en la adhesión.

La formación de compuestos laterales durante el proceso de deslizamiento decrementa la resistencia al desgaste, debido a que los óxidos generados por el par poseen características abrasivas. El aumento de la carga disminuye la presencia de oxígeno en la pista de desgaste, lo que indica una reducción en la reactividad del par, mejorando el comportamiento tribológico y permitiendo aumentar el tiempo de vida de la pieza recubierta.

Los resultados indican alta resistencia a la corrosión y alta protección del sustrato por parte de los recubrimientos. Se determinó una reducción de dos órdenes de magnitud en la velocidad de corrosión, mayores potenciales de pasivación, bajo rompimiento de la película pasivante y potenciales de picado superiores a los 900 mV.

BIBLIOGRAFÍA

1. Procesamiento de materiales por plasma, Cuarto curso latinoamericano, CNEA (Comisión nacional de energía atómica), JICA (Agencia de cooperación internacional del Japón), Buenos Aires, 6-31 agosto 2001, vol.4.
2. FRANCISCO MARTÍNEZ PÉREZ, La Tribología, Ciencia y Técnica para el Mantenimiento, Grupo Noriega Editores (1997). 20-25p.
3. Teoría y Práctica de la Lubricación: <http://www.profesaulosuna.com/index.php/files/MECANICA/ELECTROMECHANICA/LUBRICANTES/Teor%EDa y Pr%E1ctica de la Lubricaci%F3n.doc>- 29/07/10-
4. K. HOLMBERG, A. MATTHEWS. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and applications in surface engineering. *Tribology and interface engineering series* N° 56, The University of Sheffield, UK, Editorial Elsevier, B.J. Briscoe (Editor) 2009.
5. SCHARF T. W, PRASAD S. V, DUGGER M. T, KOTULA P. G, GOEKE R. S, GRUBBS R. K. Growth, structure, and tribological behavior of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS, *Acta Materialia* 54, pp. 4731–4743, 2006
6. SCHARF T. W, SEQUEDA F, GONZÁLEZ J. M, RUDEN A AND RESTREPO J. S. Crecimiento, estructura y comportamiento de la fricción de recubrimientos duros del nanocompuesto WS₂-Ti, *Revista Ingeniería y Ciencia* 6-11, pp. 159–176, 2010.
7. I. MARTIN-LITASA, P. VINATIERA, A. LEVASSEURA, J.C. DUPINB, D. GONBEAUB, F. WEILLC. Characterization of r.f. sputtered tungsten disulfide and oxysulfide thin Films- *Thin Solid Films* 6-11, pp. 159–176, 2002
8. A. NOSSAA, A. CAVALEIROB, T, N.J.M. CARVALHOC, B.J. KOOIC, J.TH.M. DE HOSSONC. On the microstructure of tungsten disulfide films alloyed with carbon and nitrogen- *Thin Solid Films* pp. 159–176 -2005
9. Historia de la lubricación - Empresa Bozza - CARRETEIRO, Ronald P. & MOURA, Carlos R. S. *Lubrificantes e Lubrificação*. Rio de Janeiro: Editora MakronBooks. 20/11/2010 http://www.bozza.com/site_espanol/texto.asp?map=38628101602SMJMILL
10. M. HINOJOSA, M. REYES. “La rugosidad de las superficies: Topometría”. Universitaria, San Nicolas de los Garza, Ingenierías, Vol. IV, No. 11, 2001.
11. KAZUHISA MIYOSHI. Solid lubrication: Fundamentals and Applications –(NASA Glenn Research Center Cleveland, Ohio) - Editorial Marcel Dekker, Inc. -Published in cooperation with the National Aeronautical Space Administration, 2001.

12. Muratore C. and Voevodin A.A. Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments, *The Annual Review of Materials Research* 39, pp. 297–324, 2009.
13. J.M. ALBELLA (Editor), Ciencia y tecnología de capas delgadas. Biblioteca de ciencias, 2003.
14. ANGEL URIEL PALADINES - Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/S obtenida por la técnica de magnetron sputtering reactivo. Tesis de Grado. Universidad del Valle. 2009.
15. DIANA ALEXANDRA GÓMEZ - Estudio de las Propiedades Tribológicas de Recubrimientos Nanocompuestos de nc-TiN/a-Si₃N₄ Depositados por Magnetron Sputtering Depositado Sobre Acero H13. Tesis de Grado. Universidad del Valle. 2010
16. SONEIRA FERRANDO, M^a JOSÉ, Universidad Politécnica De Cataluña - Director/a de la Tesis - http://www.tesisenred.net/TDX/TDX_UPC/TESIS/AVAILABLE/TDX-0207105-105056// - 21-01-2005
17. Manual del Perfilómetro- Grupo de investigación "recubrimientos duros y aplicaciones industriales" (RDAI), Escuela de ingeniería de materiales, Centro de investigación de materiales, Facultad de ingeniería universidad del valle (Cali – Colombia).
18. PEDRO MIRANDA GONZALEZ, Diseño de materiales multicapa resistentes al daño por contacto, *Tesis doctoral, Grupo especializado de materiales Universidad de Extremadura, Badajoz*, 2003
19. M. GÓMEZ, Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, *Memoria doctoral, Departamento de física aplicada y óptica, Universidad de Barcelona*, 2005.
20. JUAN MANUEL MEZA “Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas” 2006.
21. JUAN JAVIER JIMÉNEZ Caracterización de materiales mediante ensayos no destructivos - *rondan-2008*.
22. MARTÍNEZ. A. DEL CORRAL. "Cinemática y dinámica de máquinas". -*Sección de Publicaciones de la ETSII de Madrid*.-1998
23. ÁLVARO MANUEL TREVIÑO ACEVEDO, Desarrollo de una metodología para pruebas de erosión / [por] [San Nicolás de los Garza, N. L.: s.n.], 2004. http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052_03.pdf
24. DREW D. TROYER (NORIA CORP.) Y SABRINGEBARIN, "Administración del ciclo de vida de los lubricantes (Primera de dos partes)", *Revista Machinery Lubrication en Español*. Junio-Julio 2007
25. PIERRE R. ROBERGE, Corrosion Engineering Principles and Practice, *McGraw Hill*. 2008, pag 108.

26. Manual del Potenciostato – Grupo de investigación "recubrimientos duros y aplicaciones industriales" (RDAI), Escuela de ingeniería de materiales, Centro de investigación de materiales, Facultad de ingeniería universidad del valle (Cali – Colombia).
27. L. JOLY-POTTUZA, F. DASSENNOYA, M. BELINA, B. VACHERA, J.M. MARTINA AND N. FLEISCHERB. Ultralow-friction and wear properties of IF-WS₂ under boundary lubrication *Thin Solid Films* pp. 159–176 -2005
28. Ficha técnica acero inoxidable AISI 304, Ulbrinox, Empresa metalmecánica mexicana certificada iso 9001: 2008. Sitio visitado en 18/11/2010. <http://www.ulbrinox.com.mx/pdf/inoxidable.pdf>
29. Equipo del Laboratorio de Recubrimientos Duros.-grupo de investigación "recubrimientos duros y aplicaciones industriales", Escuela de ingeniería de materiales, Centro de investigación de materiales, facultad de ingeniería universidad del valle (Cali – Colombia).
30. FABER CORREA, JULIO CÉSAR CAICEDO, WILLIAM APERADOR, CARLOS ALBERTO RINCÓN, GILBERTO BEJARANO. Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio *Thin Solid Films* pp. 159–176 - 2008.
31. M.F. CANO, J.S. RESTREPO, A. RUDEN, J.M. GONZÁLEZ, AND F. SEQUEDA, The Effect of Substrate Temperatures on Tribological Behavior of Ti-Al-N Coating Deposited by Magnetron Sputtering - 2009 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188 52nd Annual Technical Conference Proceedings, Santa Clara, CA, May 9–14, 2009 ISSN 0737-5921 paginas: 37-43.
32. A. RUDEN, J. S. RESTREPO, M. MUÑOZ, J. M. GONZÁLEZ, A. NEIRA, F. SEQUEDA. Efecto del flujo de nitrógeno en la estructura, orientación preferencial y análisis DFT de ZrN depositado por pulverización magnetronica reactiva Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (3): 1009-1013 0255-6952
33. JUAN MANUEL GONZALEZ, EDISON BERRIO, CAROLINA ORTEGA, ALEXANDER RUDEN, FEDERICO SEQUEDA, Propiedades mecánicas y tribológicas de películas súperlubricantes depositadas por medio de magnetron sputtering DC no reactivo. *CIM* (2011) – RDAI
34. C. MURATORE AND A.A. VOEVODIN, Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments (2009)
35. DARÍO FERNANDO ZAMBRANO MERA. Análisis de resistencia a la polarización en medios fisiológicos de capas finas de Zr, ZrN y Zr/ZrN para aplicaciones médicas. Tesis de Grado. Universidad del Valle. 2011

36. JHONATTAN DE LA ROCHE YEPES. Influencia del espesor de la intercapa en las propiedades del nitruro de titanio producido por magnetrón Sputtering DC. Tesis de Grado. Universidad del Valle. 2010
37. FEDERICO SEQUEDA OSORIO, Glow discharge optical spectroscopy for sputtering discharge. *TESIS DOCTORAL UNIVERSITY OF URBANA CHAMPAIGN*, 1976
38. RENEVIER N. M, HAMPHIRE J, FOX V. C, WITTS J, ALLEN T, TEER D. G. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS₂ - based coatings, *Surface and Coatings Technology* 142-144, pp. 67-77, 2001.
39. ASTM C 1624 - 05- Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing1.
40. SLINEY H.E. Solid lubricant materials for high temperaturas-a review, *Tribology International* 15-5, pp. 303-315, 1982.
41. ALONSO G. AND CHIANELLI R. R. WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis* 221, pp. 657–661, 2004.
42. PANIGRAHI P. K AND PATHAK A. Microwave-assisted synthesis of WS₂ nanowires through tetrathiotungstate precursors, *Science and Technology of Advanced Materials* 9, pp. 1-6, 2008.
43. LEFTHERIOTIS G, PAPAETHIMIOU S, YIANOULIS P, SIOKOU A. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO₃ films, *Thin Solid Films* 384, pp. 298-306, 2001.
44. P.P.HANKARE A, A.H.MANIKSHETE B, D.J.SATHE C, P.A.CHATE D, A.A.PATIL A, K.M.GARDKAR A. A novel route of synthesis of WS₂ thin films and its characterization a *Department of Chemistry, Shivaji University, Kolhapur, Maharashtra, India*, pp. 405, 2002.
45. STANID V, PIERRE A. C, ETSSELL T. H, MIKULA R. J. Preparation of tungsten sulfides by sol-gel processing, *Journal of Non-Crystalline Solids* 220, pp. 58-62, 1997.
46. XU B. H, LIN B. Z, SUN D. Y, DING C. Preparation and electrical conductivity of polyethers/WS₂ layered nanocomposites. *Electrochimica Acta* 52, pp. 3028–3034, 2007.
47. DUCLAUX. L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled), *Carbon* 40, pp. 1751–1764, 2002.
48. WILLIAM F. RILEY , LEROY D. STURGES - Ingeniería mecánica Estática- *editorial reverté*, S.A.(182-185). 1995
49. OLIVER W.C, PHARR G.M. instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19-1, pp. 3-20, 2004.

50. S.V. PRASAD, N.T. MCDEVITT, J.S. ZABINSKI. "Tribology of tungsten disulfide nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500°C". *Wear* 237 (2000) 186-196.
51. LUCILE JOLY-POTTUZ AND MASANORI IWAKI ECOLE Superlubricity of Tungsten Disulfide Coatings in Ultra High Vacuum. *centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongue, Ecully 69134, France 2 Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 2-1-1 Sengen, Tsukuba 305-8505, Japan.*
52. XU B. H, LIN B. Z, SUN D. Y, DING C. Preparation and electrical conductivity of polyethers/WS₂ layered nanocomposites. *Electrochimica Acta* 52, pp. 3028–3034, 2007.
53. S.H. AHN. "Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects" *Surface and Coatings Technology* 177 –178 (2004).Págs. 638–644
54. RODRIGUEZ PAEZ J,E,, MAFLA, A., ANDRADE, E; DURÁN A. Modificación Química del Precursor de Titanio para obtener sales estables de sílice – titanio. Uso de acetilona, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2004.

ANEXOS

Tabla 17. Especificaciones del equipo de FTIR

Diámetro de apertura	Variable de 0,5 a 7,1mm de diámetro en 8 pasos.
Velocidad del interferómetro	Variable por medio del software.
Resolución	0,9cm ⁻¹ - 16cm ⁻¹
Rango IR-Medio	7800 - 350 cm ⁻¹
Espectros por segundo	10
Relación Señal / Ruido	22000:1
Exactitud de número de onda	+/- 0,01cm ⁻¹
Corrección de datos	Smoothing, corrección de línea de base, eliminación de CO ₂ , corrección ATR

Tabla 18. Especificaciones del equipo de Perfilometría XP-2 Ambios.

Diámetro de la muestra	200mm
Espesor de muestra	300mm máximo
Longitud de escaneo	50mm máximo
Estado de transición X-Y	150mm X 178mm
Posicionamiento	Motorizado y programable
Rango vertical	400 μ m máximo
Resolución vertical	1Å at 10 μm, 15Å at 100 μm, 62Å a 400 μm
Datos máximos por prueba	60,000
Visión de la muestra	Cámara
Magnificación	40-160X zoom motorizado
Campo de visión	1-4mm
Radio de la punta del Stylus	2.0 micras
Rango de fuerza del Stylus	.05-10mg (programable)
Sistema de computación	microprocesador Intel con Windows XP
Exploración de Filtros	De paso bajo, paso alto, paso banda y filtro ajustable
Software de estrés	Estándar
Vacio	Estándar
Paso Repetitividad Altura	10Å, o 0.1% de paso nominal

Tabla 19. Especificaciones del equipo SEM/EDS

Resolución	Modo alto vacio: 3 nm (30kV)
Voltaje acelerado	0.3 a 30 kV
Magnificación	x5 a 300000
Filamento	Filamento de W con horquilla pre centrada (con continuo auto bias)
Lentes objetivos	Súper lentes cónicos
Aperturas de lente objetivo	Tipo parada click (3 pasos variables) Control fino de posición en direcciones X/Y
Tamaño máximo de muestra	8" cobertura, 12" del modelo que se puede cargar
Estado del espécimen	5 ejes controlados por goniómetro eucentrico X=125mm, Y= 100nm, Z= 5 a 8 mm T= -10 a 90°, R= 360° (sin fin)
Modo vacio	Automático (interface controlada por PC)

Tabla 20. Especificaciones del Nanoindentador Nanovea

Máxima profundidad de indentación	4 µm y 25 µm cálculo del rango automático
Resolución de profundidad (Teórica)	0.003 nm
Resolución de profundidad (noise floor)	0.05 nm
Carga máxima	50mN y 500 mN cálculo del rango automático
Resolución de carga (Teórica)	0.08µN
Resolución de carga (noise floor)	1µN
Frecuencias	0.1 a 20Hz (opcional altas frecuencias)
X-Y Rango	150mm
X-Y Resolución Lateral	0.01µm
X-Y Precisión Lateral	0.05µm
Z Motorizado	50 mm
Z El espacio libre máximo	140 mm
Dimensiones base	52 x 56 x 86 cm
Lentes	Estándar: 10x, 50x, 100x

Tabla 21. Especificaciones del TribometroCsem.

Velocidad de Rotación	0.3 a 500 rpm
Fuerza de Fricción	Up a 10N
Cargas estándar	1,2,5,10N
Resolución de carga	10mN
Dimensiones del disco	d = 60mm h = 35mm
Frecuencia	Superior a 8Hz
Stroke	10 a 60mm
Rango de velocidad linear	0.1 a 100mm/sec
Enfriamiento y calentamiento del plato	-200 a 600 °C