

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA, TRIBOLÓGICA Y DE
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS DE CrN/AIN
DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI H13**

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniera de Materiales

DIANA CAROLINA GASCA VALENCIA

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
2016**

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA, TRIBOLÓGICA Y DE
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS DE CrN/AIN
DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI H13**

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniera de Materiales

DIANA CAROLINA GASCA VALENCIA

Director

Hector Sanchez Sthepa, Ph.D

**Universidad Del Valle
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería de Materiales
2016**

AGRADECIMIENTOS

Es evidente para mí ahora que no hubiera podido salir adelante de todo este proceso sin la ayuda de muchísima gente, no sólo en esta última etapa, sino durante todo mi trasegar por la Universidad. Pero en vista de no poder nombrarlos a todos esperarí que supieran que he dado lo mejor de mí por hacer valer sus esfuerzos. Sin embargo, en este momento quisiera extender puntualmente mis agradecimientos a las siguientes personas:

En primer lugar a mi director, el Profesor Federico Sequeda Osorio, por haberme permitido pertenecer al Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones Industriales, y por los desatinos que me corrigió con amabilidad y respeto. Por supuesto también a mis compañeros: David Mauricio Rodríguez, Carolina Ortega, Álvaro Gómez, Bernardo Sánchez y Luis A. Trejos cuya ayuda y paciencia fue infalible en todo momento.

Especiales gracias a Juan Manuel González Carmona en el Tecnoparque y a César A. Amaya en el ASTIN, cuya colaboración fue definitiva en este proyecto.

Además a mis amigos de la Universidad, y de la vida: Will Freiner Piedrahíta, Alexander Vásquez, Angela María Martínez, Rodrigo Molina, Álvaro Otriz y Ana María Arias, con quienes compartí durante estos años todos los embates de la vida de un estudiante universitario.

A mis compañeros de la línea de Coating en Tecnoglass S.A., por apoyarme y permitirme ejercer esta disciplina todos los días.

Por supuesto a mis papás, tíos, hermanos, abuelos y a la Familia Anderson (Kate, John y Emelia). Ellos me dieron bases fuertes para construir y ejemplo para seguir adelante. No tengo ni tendré nunca cómo devolverles el favor, pero bien haré el esfuerzo para hacerlos sentir orgullosos.

A todos mis profesores, a la Escuela de Ingeniera de Materiales por brindarme una formación íntegra y orientarme siempre que lo necesité.

Me alegra poner en esta lista al Dr. Fernando Luna Vera, a quien agradezco por instarme siempre a correr la milla extra.

Y finalmente gracias a Dios, por poner el camino y a todos ustedes en él. Que su voluntad favorezca este logro y todos los que están por llegar.

RESUMEN

Se sintetizaron recubrimientos por reactive magnetron sputtering PVD, consistentes en monocapas de AlN y CrN, y stacks de 1, 20 y 40 bicapas de configuración [CrN/AlN]_n; sobre acero AISI H13, todas con un espesor total de 1.5μm.

Tales recubrimientos fueron caracterizados por XRD, mostrando que se componen de películas policristalinas de los nitruros deseados: AlN: preferiblemente en fase Wurtzita; y una mezcla de las fases: hexagonal de (Cr₂N) y FCC (CrN) del nitruro de cromo. Se encontró que los esfuerzos intrínsecos promedio aumenta conforme al número de bicapas, con un máximo de 350MPa en [CrN/AlN]₂₀; para [CrN/AlN]₄₀ la presencia de las fases alotrópicas de CrN indujo desacople entre las interfaces de los dos nitruros, que relajó la estructura, obteniéndose un esfuerzo de apenas 50MPa a compresión.

Se estudiaron las propiedades mecánicas de todos los sistemas encontrando las mayores durezas en la monocapa de AlN (19.61GPa) y [CrN/AlN]₄₀ (20.57 GPa), las demás capas mostraron durezas intermedias (CrN 13.47, [CrN/AlN]₁ 16.99 y [CrN/AlN]₂₀ 10.99 GPa). Se encontró que la ductilidad se reduce conforme aumenta el número de bicapas, resultando en una mayor resistencia a la deformación plástica en eventos de contacto para [CrN/AlN]₄₀.

En el análisis tribológico se empleó un contrapar de Al₂O₃, se obtuvieron los coeficientes de fricción COF, y de desgaste COD para sustrato y recubrimientos. La menor combinación de COD y COF se obtuvo para [CrN/AlN]₂₀ (0.5 y 0.015 m³/Nm), el sistema de 40 bicapas mostró un cambio abrupto en su COD a los 300 ciclos, igualando el del sustrato (0.7) y un COF (0.03 m³/Nm) apenas menor. Se concluyó que el nivel de esfuerzos a un mayor número de bicapas (40) induce fallas prematuras en el recubrimiento que eliminan su carácter protector frente al desgaste. En todos los recubrimientos se encontró falla por espalación con material permanente en la pista (observadas por SEM).

En cuanto al comportamiento electroquímico, el análisis muestra una disminución de la densidad en la corriente de corrosión en todos los recubrimientos, y un aumento de E_{corr} hacia potenciales más nobles, cuando se comparan con el sustrato. Sin embargo, no se encontró correlación entre el aumento de bicapas y el carácter protector de los recubrimientos, así las m_{py} se redujeron de 792.06m_{py} para el sustrato, a menos del 10% (65.71 CrN, 62.69 [CrN/AlN]₁, 61.92 [CrN/AlN]₂₀, y 60.03 para [CrN/AlN]₄₀), pero la menor tasa de corrosión se obtuvo para AlN (59.44 m_{py}).

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	3
INTRODUCCIÓN	8
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
OBJETIVOS	14
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	14
1.1 ACERCA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	15
1.2 ¿QUÉ ES UNA PELÍCULA DELGADA?.....	15
1.2.1 RECUBRIMIENTOS DUROS Y SUPERDUROS:.....	16
1.2.2 SISTEMAS MULTICAPAS:.....	16
1.3 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS: EL ENFOQUE ATOMÍSTICO.....	17
1.4 ¿CÓMO SE PRODUCE UNA PELÍCULA DELGADA?	23
1.4.1 PROCESOS EN FASE VAPOR PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS:	23
1.4.2 SISTEMAS MULTICAPAS.....	28
1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA PELÍCULAS DELGADAS ..	28
1.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X –XRD	28
1.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	30
1.5.3 ENERGY DISPERSION X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)	31
1.5.4 PERFILOMETRÍA.....	31
1.5.5 PARÁMETROS DE RUGOSIDAD	32
1.5.6 ESFUERZOS INTRÍNSECOS	33
1.5.7 NANOINDENTACIÓN.....	34
1.5.8 TRIBOLOGÍA.....	36
1.5.9 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	42
1.6 REVISION DE ANTECEDENTES	47
1.7 REFERENCIAS.....	53
2 METODOLOGIA	56

2.1	OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO	57
2.1.1	CURVA DE VACÍO-TIEMPO	57
2.1.2	CURVAS CORRIENTE, VOLTAJE.....	58
2.1.3	CONDICIONES DE DEPOSICIÓN.....	59
2.2	CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	59
2.2.1	PREPARACIÓN DEL ACERO H13	61
2.3	CARACTERIZACIÓN	61
2.3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	61
2.3.2	PERFILOMETRÍA.....	62
2.3.3	NANOINDENTACIÓN.....	64
2.3.4	PIN-EN-DISCO	64
2.3.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-SEM.....	65
2.3.6	POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO.....	65
2.4	REFERENCIAS.....	66
3	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	67
3.1	ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	67
3.1.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	67
3.2	PERFILOMETRÍA	70
3.3	NANOINDENTACIÓN: PROPIEDADES MECÁNICAS	72
3.4	TRIBOLOGÍA	76
3.5	CORROSIÓN	81
4	CONCLUSIONES	89
5.	REFERENCIAS.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Principales métodos de preparación de películas delgadas. [2]	10
Figura 2: sistema multicapa TiN/ZrN, se observa el espesor total de la capa (h) compuesto por la alternación de capas. [1].....	11
Figura 3: Variación de las propiedades de recubrimientos multicapas. [7].....	17
Figura 4 : Modelo de Volmer-Weber [8]	18
Figura 5 Modelo de Frank- van der Merwe [8]	19
Figura 6: Modelo de Stranski-Krastanov [8].....	19
Figura 7: Modelo de zonas que representa esquemáticamente la evolución microestructural de películas elemental como una función de la temperatura reducida T / T_{fus} , donde T_s es la temperatura de deposición y T_m es el punto de fusión del material, ambos expresados en grados K.[8].....	20
Figura 8: simulación Monte Carlo de la evolución de la textura en películas de Al. Las columnas claras están orientadas en la dirección 100 y las oscuras 111.[9]	20
Figura 9 Esquema realizado por Thornton de las zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la presión y temperatura para técnicas PVD. [9].....	21
Figura 10 evolución microestructural de películas delgadas de AlN depositadas por PVD, sobre Si. [9]...	22
Figura 11: Vista esquemática de los elementos de un sistema de sputtering. [10].....	24
Figura 12: Esquema de los principales efectos resultantes de un potencial de referencia negativo del sustrato. [7].....	27
Figura 13.a) Difracción de la ley de Bragg, b) diagrama de esquemático de un difractómetro. [10]	29
Figura 14 Representación esquemática SEM. Fuente: [18]	31
Figura 15 Perfil de un trazo de la muestra en la dirección L. Fuente: C. Mathew Mate. "Tribology on the small scale". OXFORD Press Págs. 26 (2008)	32
Figura 16 Esquema del proceso de nanoindentación. Fuente: Ángel paladines. "Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo" Escuela de ingeniería de materiales, Universidad del Valle (2010), Pag 40.	35
Figura 17 Curva carga - descarga b) Materiales blandos c) Materiales duros. Fuente: [8]	35
Figura 189: Esquema del sistema pin en disco. [15]	37
Figura 19: Desarrollo de la fricción en el tiempo. [17]	38
Figura 20 mecanismos de endurecimiento y aumento de la tenacidad en recubrimientos multicapas. [2], [7].....	41
Figura 21: mecanismos de mejora en la resistencia a la fractura en recubrimientos multicapas. [1].....	41
Figura 22: Causas de corrosión en recubrimientos duros por PVD. Fuente: Ángel paladines. "Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo" Escuela de ingeniería de materiales, Universidad del Valle (2010).	43
Figura 23 Diagrama de polarización para un acero al carbono. Fuente: Pierre R. Roberge "Corrosion Engineering, Principles and Practice" McGraw Hill (2008).....	45
Figura 24: cinco tipos de corrosión localizada en recubrimientos multicapas. Cada mecanismo corresponde a un número; la explicación detallada se encuentra a continuación. [23].....	45
Figura 25 Representación esquemática del ataque corrosivo en el sistema recubrimiento – sustrato Fuente: Ángel paladines. "Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo" Escuela de ingeniería de materiales, Universidad del Valle (2010).	46
Figura 26: Fases presentes en recubrimientos basados en CrxN preparados por PVD.....	47
La Figura 27 resume las mejoras en el comportamiento a la corrosión encontradas por Ruden et. Al., al depositar CrxNsobre AISI 4140 y AISI 304.	48
Figura 28: a) curvas Tafel de aceros AISI 340 (arriba -izq) y 4140 (arriba-der) recubiertos con CrxN, la curva más a la derecha corresponde al sustrato. (abajo) Micrografías (50X) de b) sustrato; c) sustrato recubierto con CrxN depositado en 0.4Pa y d) sustrato recubierto con CrxN depositado en 4vPa [35].....	48

Figura 29: (izq) reducción de los esfuerzos residuales como función (indirecta) del período: mfMS corresponde a un período de 10.0nm, HPPMS con 200us corresponde a 6.2 nm, HPPMS con 80us corresponde a 5.0 nm, y finalmente 40us corresponde a 2.9 nm.[32]. (Der) Variación de esfuerzos residuales con el espesor en recubrimientos dieléctricos. [2].....	51
Figura 30: curvas Tafel para acero recubierto y sin recubrir. [27]	53
Figura 31: Equipo ATC 1500 perteneciente al RDAI. [10]	57
Figura 32 Curva de vacío en el tiempo.	58
Figura 33: (izq) Curva corriente-voltaje con el target de CrN ; Figura 34: (der) Curva corriente-voltaje con el target de AlN.	58
Figura 35a) probetas preparadas; b) Ultrasonido Rio grande modelo UD50SH-2L[10]	60
Figura 36. Superficie del acero AISI H13 en estudio. La matriz ferrítica clara está rodeada por carburos eutécticos (oscuros) cuya composición no es distinguible, no se observa microsegregación ni carburos secundarios.....	61
Figura 37 : Perfilómetro KLA Tencor D-120 perteneciente al laboratorio RDAI.[10].....	62
Figura 38: Equipo de Corrosión Potenciostato - Galvanostato (Izqu) y montaje experimental (der) pertenecientes al laboratorio RDAI.....	65
Figura 39: descripción gráfica del sistema hexagonal tipo Wurzita presente en los recubrimientos obtenidos. [1].....	67
Figura 40: Difractograma de rayos x correspondiente a los recubrimientos obtenidos.	68
Figura 41: esfuerzos intrínsecos encontrados en los recubrimientos.	71
Figura 42: Durezas encontradas por nanoindentación en los materiales obtenidos.	73
Figura 43 módulos de elasticidad encontrados en los materiales obtenidos.....	74
Figura 44 índice de plasticidad encontrado para los recubrimientos.....	75
Figura 45: curvas de carga en N vs. Penetración para cada material	76
Figura 46 Coeficiente de desgaste de los materiales sintetizados.	80

INTRODUCCIÓN

En muchos trabajos se enuncia la constante búsqueda por aumentar la competitividad y rentabilidad en sus procesos de producción. Lo anterior ha mostrado depender tanto de las buenas prácticas manufactureras, como del uso de herramientas adecuadas y durables. Por ello es de esperar que aquellos desarrollos que propendan por: volúmenes más altos de producción en ciclos más cortos, estándares de calidad más altos y sostenibles, así como eficiencia en el uso de los recursos disponibles; ganen popularidad y sean ampliamente adoptadas en los procesos industriales.

Frente a lo anterior, existe un sin número de retos siempre presentes en todo nivel. En el aspecto técnico (más específicamente, hablando de materiales) los fenómenos de corrosión, y desgaste disminuyen la probabilidad de lograr lo anteriormente señalado, debido a que reducen la vida útil y estabilidad dimensional de piezas empleadas en operaciones de corte, maquinado y moldeo, típicas de varias industrias como la papelera, de procesamiento de plásticos y la industria metalmecánica, entre otras.

A nivel nacional se han hecho esfuerzos para contrarrestar los efectos de dichos fenómenos, de allí que se apliquen tratamientos térmicos, termoquímicos y recubrimientos tradicionales (galvanizado, anodizado, cromado y soldadura) a tales piezas mecánicas. Dichos procedimientos son conocidos como técnicas clásicas [1], pues durante las últimas décadas han surgido procesos avanzados de recubrimiento, conocidos como “recubrimientos de película delgada” que brindan propiedades mejoradas a la superficie de la pieza, a la vez que conservan las propiedades del sustrato. Tales propiedades superficiales son, específicamente: incremento en la dureza, en la resistencia al desgaste y a la corrosión, así como estabilidad química y excelente resistencia a la abrasión [2].

En la figura Figura 21 se muestra un esquema de las tecnologías de recubrimientos disponibles en la actualidad. De los cuales se destacan los procesos Asistidos por Plasma: la Deposición física en Fase Vapor -PVD y la deposición Química en Fase Vapor -CVD (ambas, por sus siglas en inglés), ambas proporcionan las propiedades mencionadas anteriormente. Sin embargo, la primera ha sido la técnica de producción de mayor aceptación a nivel industrial, debido a que ofrece un tamaño de grano de orden nanométrico (lo cual implica menor cantidad y tamaño de defectos y mejores propiedades mecánicas) en un rango medio de temperatura en el cual no se inducen mayores deformaciones sobre el sustrato; como sí ocurre en CVD. [3]

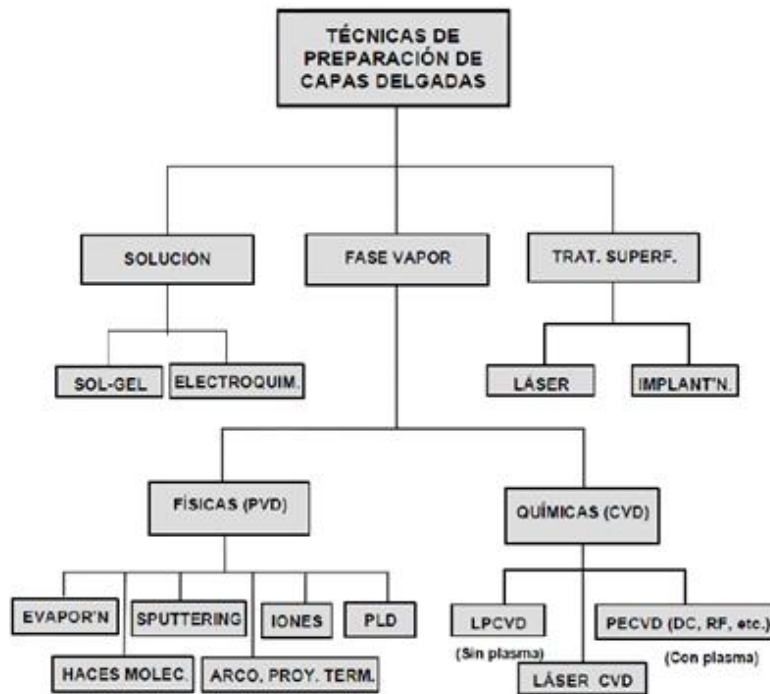


Figura 1 Principales métodos de preparación de películas delgadas.
[2]

Debido a esto, los recubrimientos duros obtenidos por PVD se han hecho muy populares en sectores industriales tales como: superconductores, industria óptica (lentes y espejos), industria aeronáutica, producción de herramientas de alta dureza, moldes para inyección de plástico, implantes e instrumental médico, entre otros. No obstante, existen requerimientos determinados para que un material depositado por PVD pueda ejercer como elemento protector, tales como: buena adhesión al sustrato, alta estabilidad química al contacto con el sustrato, bajo coeficiente de fricción, bajas tensiones y una elevada dureza [1].

Frente a estos requerimientos, el enfoque de producción en forma de multicapas representa una solución viable. La figura 2, muestra un típico esquema de una estructura multicapas, donde capas de diferentes materiales se alternan con cierta periodicidad sobre el sustrato, lo cual se discutirá más adelante en la sección de marco teórico. La diferencia mecánica o química entre estas capas puede actuar como inhibidor en la propagación de nanogrietas y/o mejorar la resistencia a la fractura.

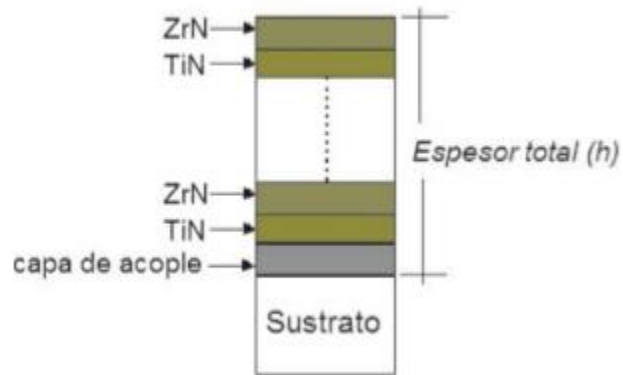


Figura 2: sistema multicapa TiN/ZrN, se observa el espesor total de la capa (h) compuesto por la alternación de capas. [1]

En este trabajo se contempla el enfoque multicapas en función de la mejora de las prestaciones mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión frente a aquellas del sustrato, y del sustrato recubierto por capas individuales de AlN y CrN.

Por su parte, el laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI ha tenido como objetivo el investigar los diferentes recubrimientos que se suplan a las necesidades de la industria local y nacional, dándoles a conocer como una alternativa de alta tecnología que puede llegar a solucionar muchos de sus inconvenientes.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se expuso en la sección de introducción, el desgaste, la corrosión y la vida limitada de varias piezas industriales producen costos anuales que reducen la competitividad en la industria.

Un ejemplo concreto es Allutions, by Technoglass S.A., una planta para extrusión de aleaciones de Al 6000 en la que el presupuesto para cambio de matrices y otros consumibles de las prensas de extrusión (hechas en acero AISI H13) alcanza los USD\$65.000 al año, más todas las pérdidas por atrasos en producción por rompimientos o daños a tales utilajes.[4]

En este caso las propiedades deseables dependen principalmente de la temperatura de trabajo, es decir, del material que se extruye, y de la situación del componente en cuestión, en relación con el lingote caliente y el perfil extruido emergente.[5] Sin embargo, las pruebas de las propiedades mecánicas para estas piezas son realizadas a temperatura ambiente por fabricantes como Uddelholm [6], por lo que pueden correlacionarse con las propiedades en caliente. De esta manera, puede listarse un perfil de propiedades esenciales para tales utilajes:

- Adecuada resistencia al desgaste (matrices, camisas, mandrinos)
- Muy buen límite de elasticidad y dureza.
- Buena resistencia a la compresión (en discos de empuje) y resistencia al bandeamiento (correlacionadas con la dureza y resistencia mecánica) a altas temperaturas.
- Alta resistencia a la deformación.

Aunque varias evidencias apuntan a que la opción más viable de mejora es el endurecimiento de la superficie del acero mismo al máximo (se usa a 45HRC, cuando el máximo es 60HRC[5]), este tiene la consecuencia negativa de dejar la matriz susceptible al agrietamiento[4]. Otra opción es endurecer al acero superficialmente mediante tratamientos como la nitruración ó cementación, sin embargo estos a veces no proporcionan un acabado superficial excelente, como el que requiere la extrusión de perfiles para fachadas arquitectónicas e induce costos ambientales en el proceso que se desearía evitar en el futuro.[4]

Así, los recubrimientos obtenidos por procesos “de control atómico” como el MSPVD¹ se pueden considerar una solución viable en comparación con otros procesos. Sin embargo las condiciones de desgaste y corrosión siguen siendo un

¹ Acrónimo para Magnetron Sputtering Vacuum Deposition

reto para recubrimientos en forma de monocapa [2], de tal manera que es necesario explorar si al combinar monocapas de tales materiales individuales en distinta proporción, efectivamente se favorecen las propiedades de los recubrimientos en forma de monocapa, conservando las ventajas inherentes al proceso.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de la variación del número de bicapas sobre las propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión en sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$ aplicados sobre acero AISI H13, por medio pulverización catódica reactiva (*Reactive Magnetron Sputtering*).

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Caracterizar estructuralmente sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$ a través de XRD a fin de conocer fases cristalinas presentes, planos de acomodación atómica y tamaños de cristalito.
- ✓ Identificar las propiedades mecánicas, tales como módulo de elasticidad, dureza y resistencia a la deformación plástica, en sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$.
- ✓ Determinar el comportamiento tribológico en sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$, mediante ensayos de pin en disco, analizando el desgaste presente.
- ✓ Por medio de curvas Tafel definir el comportamiento a la corrosión del material, encontrando la velocidad de corrosión sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$.

1. Marco Teórico y Estado del Arte

1.1 ACERCA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se llama recubrimiento a cualquier capa de material de menor espesor que ocupe la superficie de otro, diferente a él, al que se le denominará "sustrato".

Para que un sistema sustrato-recubrimiento sea efectivo en los términos que se discutirán más adelante, deben existir algunas semejanzas y también algunas diferencias entre estos dos materiales. Por ello, la primera deducción que puede hacerse es que el recubrimiento aporta propiedades que el sustrato por sí sólo no podría (y viceversa). Además, debe existir una interfaz entre sustrato y recubrimiento cuya estructura y composición influyen al sistema.

En este capítulo se estudiarán recubrimientos "de película delgada", algunas sus propiedades especiales que son del interés de este trabajo, así como los fundamentos físicos y procesos de fabricación involucrados en su producción.

1.2 ¿QUÉ ES UNA PELÍCULA DELGADA?

Se puede definir una película delgada desde el concepto de un material volumétrico o masivo (bulky):

En dicho caso, las dimensiones del material se encuentran en la escala macroscópica, esto quiere decir que la relación entre ellas es suficientemente pequeña para que las propiedades sean independientes de la cantidad de volumen del material en cuestión.

Otra consecuencia de lo anterior, es que la cantidad de átomos presentes en cada una de las tres dimensiones es suficientemente grande para ignorar las interacciones particulares entre ellos, en términos de las propiedades observables.

Cuando esto no ocurre, y al menos una de las dimensiones está bajo los límites de la escala microscópica, se genera una película delgada. Así, la relación superficie/volumen se eleva y esto da lugar a propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas (entre otras muchas) especiales, diferentes a las propiedades del bulk, que se estudiarán más adelante.

El fundamento fisicoquímico de este fenómeno se encuentra en la preponderancia dimensional de la superficie, pues al ser una ruptura en el orden interatómico genera estados de alta energía en los átomos, pues se presenta ordenamiento superficial antes de que el átomo alcance su posición de mínima energía [4]. Lo cual se refleja en presencia significativa de estructuras metaestables (si la capa es suficientemente delgada), diferencias en la reactividad y distancia de enlace interatómico, con respecto a aquellos encontrados en el "bulk" [4].

Dentro de la definición de película delgada, se agrupan varios conceptos de interés, entre ellos:

1.2.1 RECUBRIMIENTOS DUROS Y SUPERDUROS:

Los recubrimientos duros son esencialmente aleaciones o compuestos aplicados sobre un sustrato “blando”-en comparación con ellos- empleando diversos métodos, algunos de los cuales se abordarán más adelante.

Los recubrimientos superduros son un caso especial de los recubrimientos duros, con prestaciones mecánicas superiores, más concretamente durezas superiores a 40GPa-. Según esto, pueden clasificarse en:

- Intrínsecos (Hv entre 70-100GPa): como el Nitruro de Boro cúbico o el diamante.
- Extrínsecos (Hv alrededor de 50 GPa): a este grupo pertenecen las multicapas y otros sistemas nanoestructurados como las superredes y compuestos nano-cristalinos [5].

1.2.2 SISTEMAS MULTICAPAS:

Los sistemas multicapas son estructuras de capas alternantes de materiales disímiles, cada capa con la presencia de una sola fase de cada material y un espesor individual de algunas decenas o cientos de nanómetros.

Es frecuentemente señalado cómo la reducción en el espesor individual de las capas resulta en un mejoramiento de las propiedades mecánicas de las películas. Teniendo en cuenta lo anterior, sería de esperarse que el espesor de la unidad estructural de la multicapa (la bicapa) sea una característica que define a cada sistema. En la literatura se le conoce como *período* (en nm) y se identifica con la letra Λ

Además de las propiedades individuales de las capas, los bordes de grano y las interfaces juegan un papel definitivo en el desempeño general de la multicapa. Holleck señala que, además del espesor, se encontró que las propiedades de los sistemas multicapas varían sistemáticamente con el “volumen de interfaz” a través del sistema. Esto es aún más notable si se tiene en cuenta el bajo espesor (cuando se compara con las capas) sobre el que se extiende una interfaz [7] La Figura 3 muestra las variaciones encontradas por Holleck.

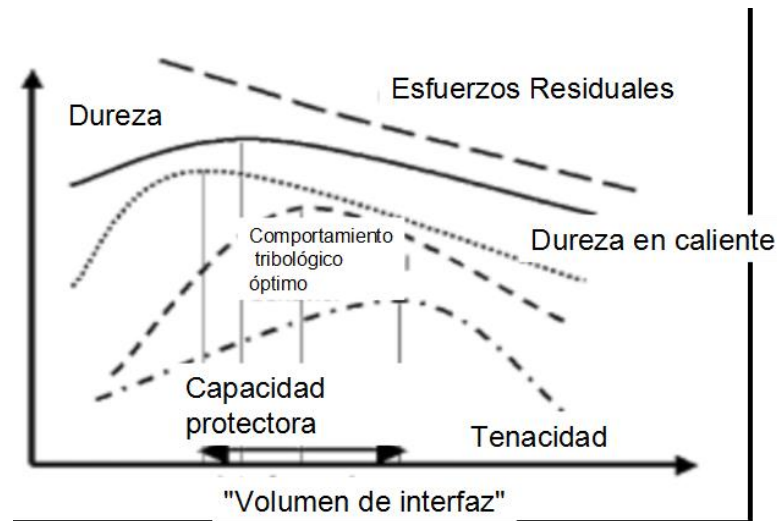


Figura 3: Variación de las propiedades de recubrimientos multicapas. [7]

Como al diseñar un sistema multicapas, lo ideal es optimizar las propiedades, es muy importante tener en cuenta estos parámetros pues el resultado será altamente dependiente de ellos.

Existe una clasificación de multicapas: aquellas que alternen materiales con el mismo tipo de estructura cristalina se denominarán como multicapas *isoestructurales*; por el contrario, si los materiales difieren en su forma cristalina se considerarán como *no-isoestructurales*.

Sin embargo, las tendencias en investigación muestran la inclusión de capas policristalinas, una capa amorfa, o incluso sistemas totalmente amorfos, lo cual requeriría una re-clasificación de estos sistemas.[7]

1.3 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS: EL ENFOQUE ATOMÍSTICO

Los procesos de nucleación y crecimiento son definitivos sobre las propiedades observables de la película final. De allí que sea conveniente abordar dichos procesos en detalle, su evolución, límites y contribución a la buena adherencia entre los enlaces de los átomos y el sustrato.

A continuación, se describen las etapas de la nucleación y crecimiento de películas delgadas, según lo descrito por Albella en el capítulo 3 de su libro [8]:

Llegada a la superficie: se supone al sustrato inmerso en un medio en fase vapor compuesto por los átomos de lo que será la futura capa delgada; estos se dirigen a

la superficie del sustrato con una cierta cantidad energía cinética que incide durante el crecimiento.

Cuando se dirigen hacia las proximidades del sustrato hay una interacción fuerte con la superficie sobre la que crecerá la película. Cuando se aproximan lo suficiente al sustrato, esta energía se cede a las moléculas presentes en la superficie sólida mediante mecanismos complejos de intercambio de energía. Como resultado de esto, las partículas en la superficie del sustrato aumentan su estado vibracional lo que se manifiesta en forma de calor (suponiendo que las partículas en fase vapor no llegan con suficiente energía para alterar la estabilidad del sustrato) mientras las partículas de vapor oscilan con una frecuencia propia; dos fenómenos opuestos son probables a partir de esta interacción:

- Si la afinidad del sustrato por las partículas gaseosas es baja o nula, la interacción dura alrededor de un periodo de oscilación y la partícula de gas sale de la superficie habiendo logrado solo un bajo nivel de intercambio de energía.
- Si por el contrario, existe un nivel suficiente de afinidad entre las partículas gaseosas y la superficie, el átomo se acomoda quedando adsorbido en ella. La energía cinética residual o la activación térmica de la superficie puede ocasionar que éste se mueva sobre la superficie, lo que es conocido como “difusión superficial”. Incluso el átomo puede abandonar la superficie posteriormente, con una trayectoria independiente.

Nucleación: corresponde a una transición en la que los átomos se aglomeran en núcleos, reduciendo su energía residual, de tal forma que tengan mayor probabilidad de crecer que de disociarse. Los átomos pueden ubicarse en diferentes configuraciones espaciales, relacionados con su energía de adsorción (E_{ads}) y su energía de enlace (E_{enl}), por lo que es posible clasificar los crecimientos en tres tipos:

- Según el modelo de Volmer-Weber, descrito en la Figura 4, con $E_{ads} < E_{enl}$. Una vez alcanzan el tamaño crítico que les confiere estabilidad termodinámica, los núcleos inician su crecimiento vertical y longitudinal, formando islotes que continúan difundiéndose sobre la superficie del sustrato. Cuando hay contacto entre dichas islas se forma la película continua.

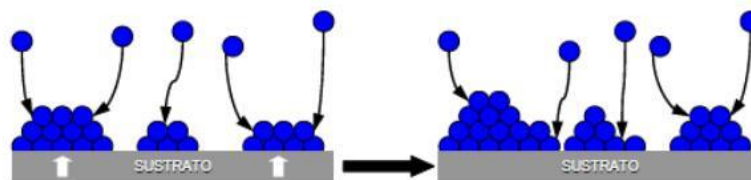


Figura 4 : Modelo de Volmer-Weber [8]

- Según el modelo de Frank-van der Merwe, donde $E_{ads} > E_{enl}$ los átomos son adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después de “monocapa en monocapa”. Esto se observa en la Figura 5, a continuación:

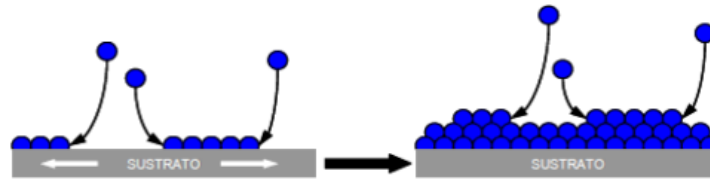


Figura 5 Modelo de Frank- van der Merwe [8]

- Según el modelo de Stranski-Krastanov, existe también el caso intermedio, en el cual primero se forma una (o varias) monocapa(s) y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas. Esto se observa en la Figura 6:

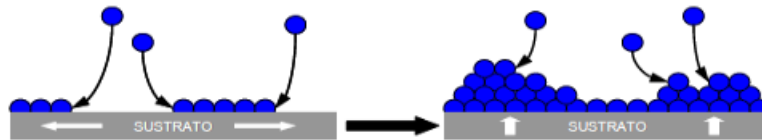


Figura 6: Modelo de Stranski-Krastanov [8]

Crecimiento: a finales de los 70 el trabajo de Thornton, Barna y Adamik (basados en trabajos anteriores de Movchan y Demchishin) explicaron de manera sencilla la influencia de la presión del gas, 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 [6]. Y así mismo diferenció unas zonas de crecimiento, de acuerdo a la relación de estos parámetros, que se muestran en la la Figura 7.

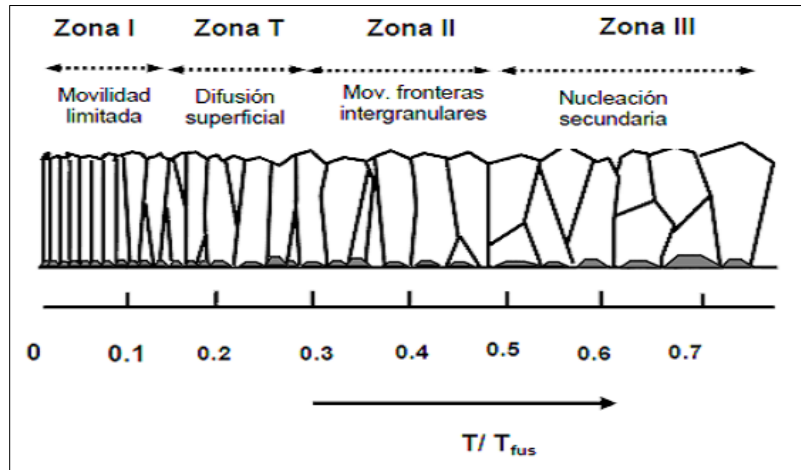


Figura 7: Modelo de zonas que representa esquemáticamente la evolución microestructural de películas elementales como una función de la temperatura reducida T / T_{fus} , donde T_s es la temperatura de deposición y T_m es el punto de fusión del material, ambos expresados en grados K.[8]

También existe una zona de transición introducida concretamente por Thornton para explicar el crecimiento mediante la técnica de PVD Sputtering (que se discutirá más adelante) como se muestra también en la Figura 8

Zona I ($0 < T/T_{fus} < 0.1$):

La zona I corresponde a bajas temperaturas; es decir, partículas con poca energía, y por ende, poca capacidad de difundirse en la superficie. 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 presente en el sustrato y otras regiones elevadas, de allí 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 columnares alargadas, de orientaciones aleatorias porque apuntan en la dirección de llegada de los átomos. Figura 8

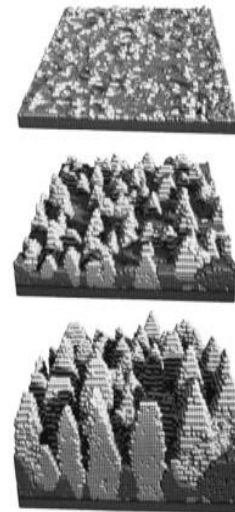


Figura 8: simulación Monte Carlo de la evolución de la textura en películas de Al. Las columnas claras están orientadas en la dirección 100 y las oscuras 111.[9]

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. La Figura 9, a continuación da una visión más clara de las “zonas de Thornton”.

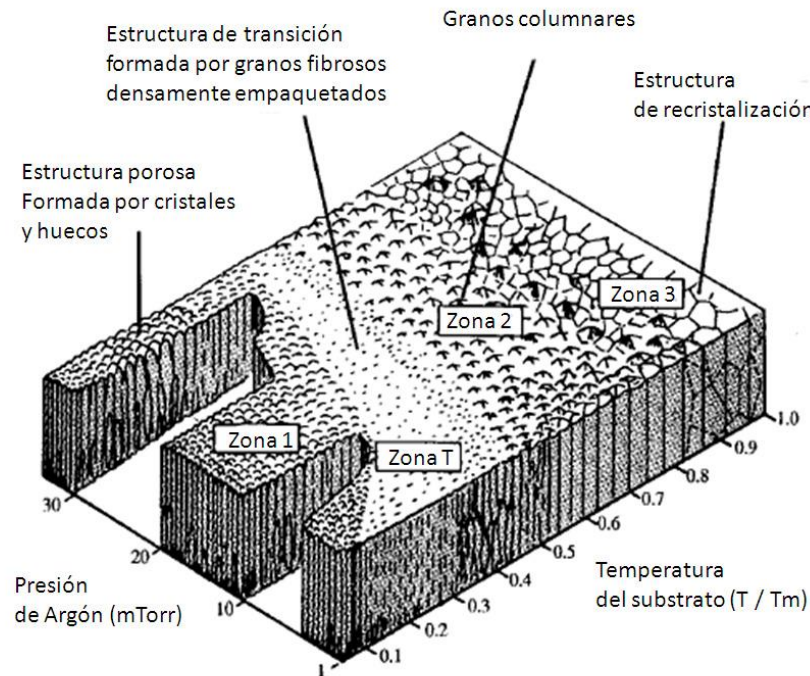
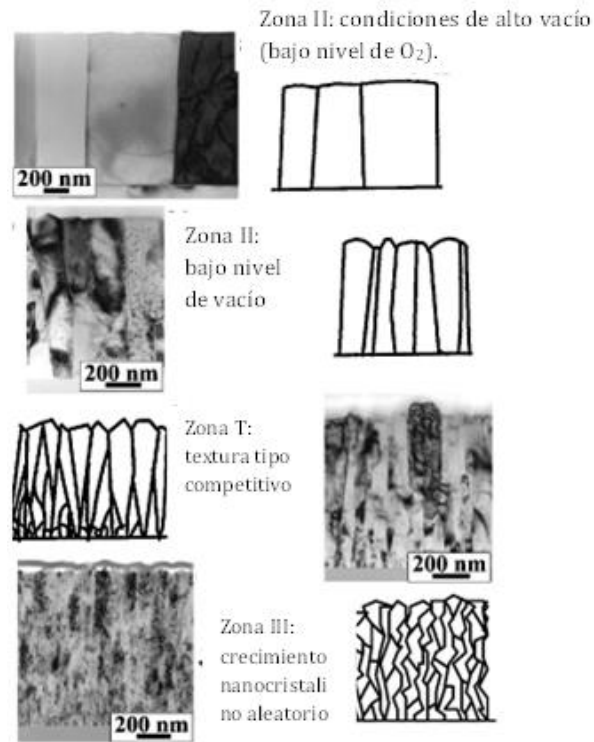


Figura 9 Esquema realizado por Thornton de las zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la presión y temperatura para técnicas PVD. [9]

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.

Figura 10 evolución microestructural de películas delgadas de AlN depositadas por PVD, sobre Si. [9]



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 átomos 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 [6].

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

En 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 micro cristalinos 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 (Figura 9). 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.

1.4 ¿CÓMO SE PRODUCE UNA PELÍCULA DELGADA?

1.4.1 PROCESOS EN FASE VAPOR PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS:

1.4.1.1 Deposición Física en Fase Vapor (PVD, physical Vapour Deposition)

La técnica de PVD (Physical Vapor Deposition-PVD) ha sido en la actualidad la más utilizada en la deposición de recubrimientos.

El uso de plasma en condición de no equilibrio ha sido el gran desarrollo impulsor para esta técnica, pues permite generar especies reactivas a bajas temperaturas y aumentar la velocidad de deposición por la presencia de iones, que al ser acelerados eléctricamente, permiten obtener directamente las especies de un material denominado blanco, en estado sólido inicialmente, a una fase vapor para que puedan ser depositadas sobre el sustrato a recubrir.

Por tal razón, es un proceso que demanda menor temperatura y es posible aplicarlo a materiales que puedan experimentar cambios de fase inconvenientes a temperaturas como las que se emplean en CVD o posean temperaturas de fusión bajas.

1.4.1.2 Procesos por Pulverización Catódica (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 empleando -o no- plasma. El intercambio de momento entre los iones y los átomos del material del blanco sólido, debido a colisiones entre

ellos, es el principio aprovechable de esta técnica, mediante la aplicación de una diferencia de potencial (Figura 11) se logra la deposición.

El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización o “*Sputtering yield*” y es empleado como un indicador importante de la eficiencia del proceso. Pues, la densidad de iones en el plasma que se genera dentro de la cámara de sputtering es determinante para conseguir unas condiciones óptimas para la deposición; lo cual se puede lograr de varios modos: el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco [8].

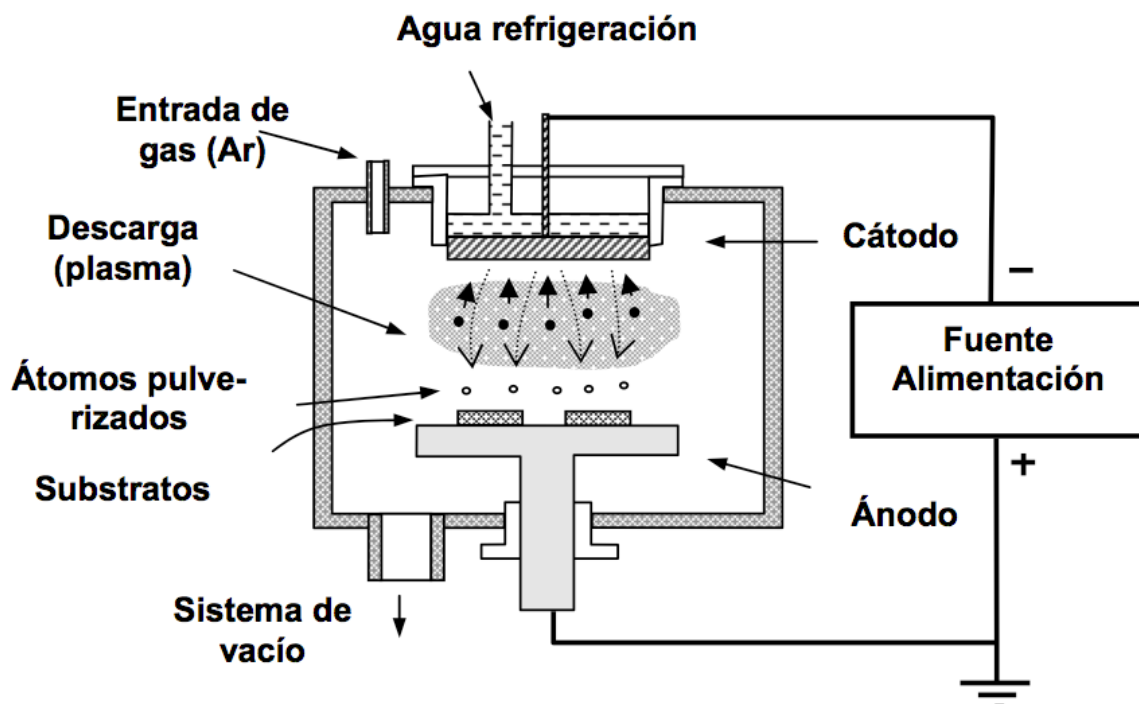


Figura 11: Vista esquemática de los elementos de un sistema de sputtering. [10]

Dado que los átomos pulverizados no están en su estado de equilibrio termodinámico, 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.

1.4.1.3 Sputtering reactivo:

Se denomina así al proceso de obtención de especies químicas diferentes a los precursores, mediante Sputtering. Existen dos tipos de procesos de esta naturaleza:

- Cuando el blanco es un metal puro, aleación o mezcla de especies que se deseen sintetizar en una película por un gas reactivo puro o en una mezcla gas inerte-gas reactivo, pero no existe descomposición de ninguna especie.
- Cuando el proceso requiere el uso de un blanco susceptible al bombardeo con iones de gas, lo cual produce una película deficiente en uno o más constituyentes del blanco, para evitar esto se debe añadir un gas protector que evita la pérdida de constituyentes al reaccionar con ellos [7].

En ambos casos existe una gran dependencia de la velocidad de deposición con la presión parcial del gas reactivo, por ello las condiciones ideales de trabajo son bajas presiones parciales de gas reactivo y altas velocidades de bombardeo del blanco logradas con una mayor proporción de gas inerte, y así asegurar de este modo que todas las síntesis ocurrirán en la superficie del sustrato. De otro modo, altas presiones y bajas velocidades, producen un aumento de la formación de electrones secundarios disminuyendo drásticamente el *Sputtering Yield*. [7]

1.4.1.3.1 Magnetron Sputtering:

Hasta aquí, el proceso reactivo está basado en la aplicación de una diferencia de potencial en un medio en fase vapor. Sin embargo, la descarga normal en un diodo no asegura una buena tasa de deposición. Así, una solución para obtener mejores resultados ha sido la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga.

De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar 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 12.

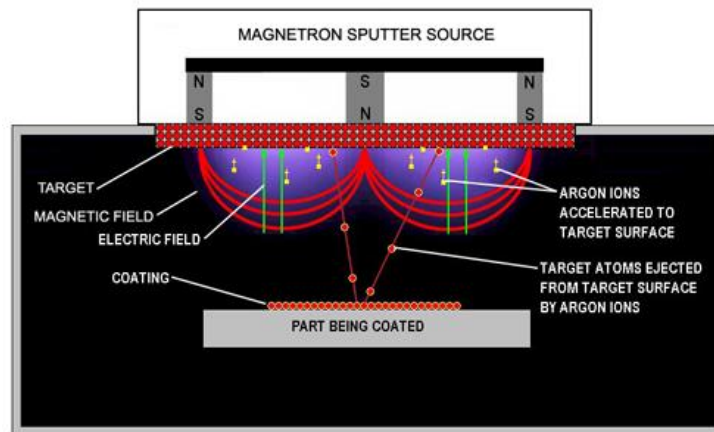


Figura 12: Sistema magnetrón Sputtering, con configuración de los electrodos En magnetrón planar.
[4]

Densidad de Potencia del blanco (W/cm²): 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 que el tamaño del blanco depende del equipo a utilizar, se emplea la densidad de potencia como una medida más universal que la potencia.

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, lo cual permite obtener una película homogénea y con bajos esfuerzos intrínsecos [4].

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). En el caso del sputtering reactivo, una medida derivada útil es la relación de flujos.

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. Usualmente están bajo 10^{-5} Torr.

Voltaje Bias o Sputtering Bias: es la cantidad de potencial al que está sujeto un sustrato, negativo con respecto al plasma (que es neutro). De esta forma la superficie de la película en formación queda sujeta a un bombardeo de iones positivos provenientes del plasma.

El objetivo de la aplicación del *Bias*, es la obtención de una película densa de alta calidad estructural, con buenas propiedades de dureza y adherencia, con relativamente altas tensiones internas. El rango de potenciales bias en sputtering está entre 50 V y 1 k para la mayoría de los materiales [4]

Los valores son bajos puesto que, si el bias se incrementa a un nivel más alto, se dará lugar a una competencia entre la deposición de material del blanco sobre la superficie y la remoción del material pulverizado desde el sustrato, debida a la alta energía de los iones (Figura 12) [4]

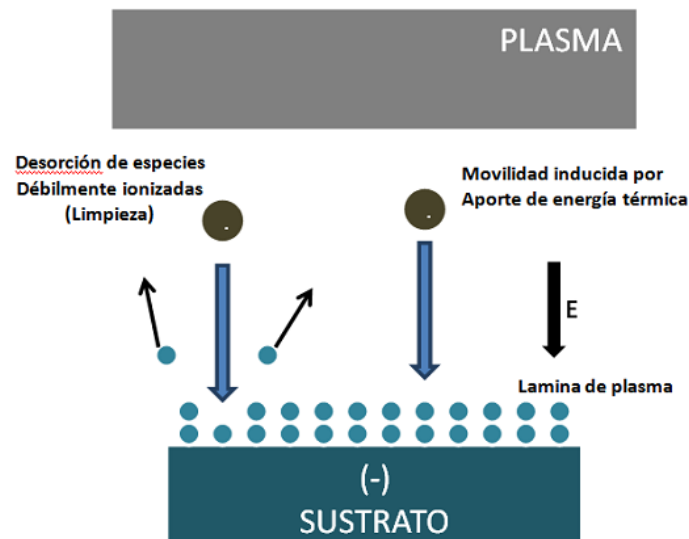


Figura 12: Esquema de los principales efectos resultantes de un potencial de referencia negativo del sustrato. [7]

Los recubrimientos duros en estudio son esencialmente aleaciones o compuestos aplicados sobre un sustrato “blando”-en comparación con ellos empleando diversos métodos, algunos de los cuales se abordarán más adelante.

Los recubrimientos superduros son un caso especial de los recubrimientos duros, con prestaciones mecánicas superiores, más concretamente durezas superiores a 40GPa-. Según esto, pueden clasificarse en:

- Intrínsecos (H_v entre 70-100GPa): como el Nitruro de Boro cúbico o el diamante.
- Extrínsecos (H_v alrededor de 50 GPa): a este grupo pertenecen las multicapas y otros sistemas nanoestructurados como las superredes y compuestos nano-cristalinos. [2]

1.4.2 SISTEMAS MULTICAPAS

Los sistemas multicapas son estructuras de capas alternantes de materiales disímiles, cada capa con la presencia de una sola fase de cada material y un espesor individual de algunas decenas o cientos de nanómetros.

Es frecuentemente señalado cómo la reducción en el espesor individual de las capas resulta en un mejoramiento de las propiedades mecánicas de las películas. Teniendo en cuenta lo anterior, sería de esperarse que el espesor de la unidad estructural de la multicapa (la bicapa) sea una característica que define a cada sistema. En la literatura se le conoce como *período* (en nm) y se identifica con Λ .

Además de las propiedades individuales de las capas, los bordes de grano y las interfaces juegan un papel definitivo en el desempeño general de la multicapa. Holleck señala que, además del espesor, se encontró que las propiedades de los sistemas multicapas varían sistemáticamente con el “volumen de interfaz” a través del sistema. Esto es aún más notable si se tiene en cuenta el bajo espesor (cuando se compara con las capas) sobre el que se extiende una interfaz [6].

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA PELÍCULAS DELGADAS

Hasta ahora se ha hablado de los procesos de crecimiento, los procesos de fabricación y las propiedades que pueden tener los recubrimientos duros de capa delgada, objeto de estudio de este trabajo.

Esta sección está dedicada a las técnicas que permiten evaluar dichas propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión de los materiales, a partir de ciertas características físicas y químicas. Cada técnica tiene sus limitaciones, y entre ellas son complementarias, lo cual hace necesario el uso de diferentes métodos para obtener un análisis completo con la promesa de resolver los problemas de rendimiento y falla de los materiales mediante la identificación superficial, estructural, química, mecánica, tribológica y del comportamiento frente a la corrosión.

Los métodos aquí listados, son los considerados idóneos para la evaluación de los productos obtenidos en este trabajo.

1.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X –XRD

Es una técnica no destructiva utilizada para la caracterización de materiales cristalinos, que proporciona información sobre las estructuras, fases, preferencia de

orientación de los cristales y otros parámetros estructurales, tales como: parámetros de red, cristalinidad, tensión residual y los defectos del cristal.

La técnica se basa en la ley de Bragg, y como su nombre lo indica, emplea un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, orden de espacios atómicos de los sólidos.

Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, y dependiendo del ángulo de incidencia; una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que aparece en el camino del haz incidente. Por ello, las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. De esta forma, los máximos de intensidad de estos diagramas permiten identificar el material de acuerdo a sus características antes mencionadas, sabiendo que un pico máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por los planos adyacentes sea múltiplo entero de λ , la longitud de onda. Está descrito en la ecuación 1 y Figura 214.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecu (1)}$$

Donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. El fenómeno se muestra en las figuras 13, T= fuente de rayos-X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra:

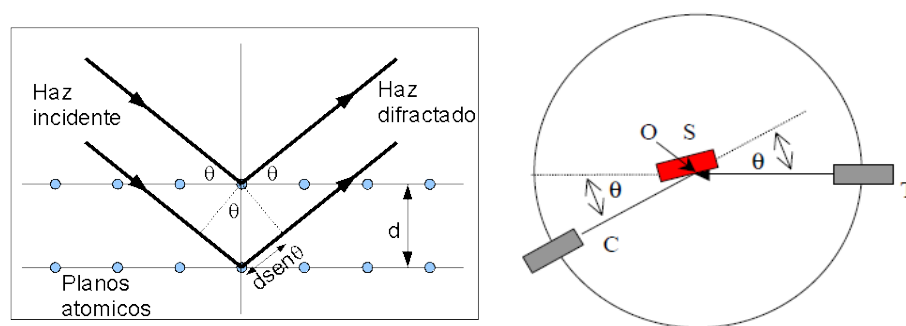


Figura 13.a) Difracción de la ley de Bragg, b) diagrama de esquemático de un difractómetro. [10]

Otro modelo teórico útil, es la ecuación de Scherrer, empleada para calcular el tamaño de partícula (cristalito), el cual está definido como el volumen de material en donde es posible aplicar la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecu(2)),

que depende de la forma del pico de señal; este a su vez es influido por el tamaño del cristal de la muestra y por el instrumento de rayos-X. De acuerdo a la correlación de este con el patrón de difracción obtenido:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecu (2)

Dónde,

- τ es el tamaño promedio de los dominios cristalinos
- K es un valor adimensional de forma, con un valor cercano a la unidad (típicamente está cerca a 0.9) pero varía de acuerdo a la forma real del cristalito.
- λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X.
- β es el ancho del pico de difracción a la mitad de su máxima intensidad (Full Width Half Maximun (FWHM)), algunas veces denotado como $\Delta(2\theta)$, y es inversamente proporcional al tamaño del cristalito.[11]
- θ es el ángulo de Bragg.

1.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica permite obtener imágenes detalladas de la topografía superficial (que debe ser conductora eléctricamente) del recubrimiento, además de explorar otros fenómenos ocurridos en ella tales como corrosión y desgaste. Consiste en hacer incidir un pequeño haz de electrones sobre una porción de la superficie de la muestra, proporcionando alta resolución e imágenes a largo del área observada.

La intensidad y el ángulo de emisión de los electrones dependen tanto de la topografía de la superficie y el material. El ángulo de emisión depende de la morfología de la superficie de manera que se presenta visualmente, la resolución varía desde varios cientos de aumentos a 250.000 aumentos.

Por ello es una de las herramientas de análisis más utilizadas en la industria debido a las imágenes extremadamente detalladas que puede proporcionar [10]. La Figura 14 muestra un esquema típico de un Microscopio SEM.

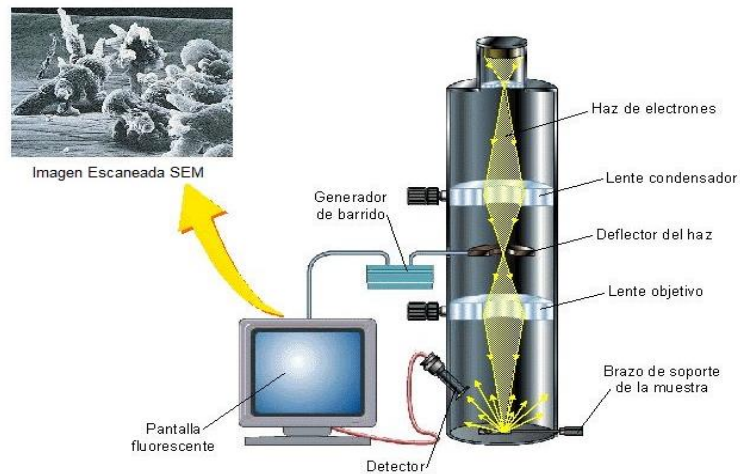


Figura 14 Representación esquemática SEM. Fuente: [18]

1.5.3 ENERGY DISPERSION X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)

Al hacer incidir un haz de rayos x sobre la superficie de una muestra es posible obtener, además de un patrón de difracción, uno de dispersión, lo cual entrega información cualitativa sobre la composición de una superficie. No obstante, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada con una precisión del orden de $\approx 1\%$.

La técnica emplea pequeño volumen de material (10^{-12} cm^3) y tiene un carácter no destructivo por lo que la muestra se puede someter a otras técnicas posteriores, lo cual la hace un medio de análisis superficial muy conveniente.[10]

1.5.4 PERFILOMETRÍA

La caracterización por perfilometría es una herramienta muy versátil, puesto que permite obtener diversos datos de utilidad como: espesores, rugosidad y esfuerzos intrínsecos.

El instrumento, llamado perfilómetro, se compone de una punta fina de diamante, la cual tiene un radio entre 0.5 a 2 Micras [10]. Esta punta ejerce una presión sobre la superficie de aproximadamente $4.9 \times 10^7 \text{ N/m}^2$. Cuando se hace un barrido la punta experimenta variaciones una variación en el eje vertical a causa de las irregularidades de la muestra, lo cual se convierte en una señal eléctrica que es medida y almacenada, dado que el instrumento posee una resolución vertical alta (del orden de 0.1 nm); de esta manera se obtienen los perfiles de la superficie. Gracias a este instrumento se pueden analizar distancias de hasta 200mm y tomar

hasta 30.000 datos durante el barrido, con una velocidad de muestreo de 50 Hz- 1 KHz.

1.5.5 PARÁMETROS DE RUGOSIDAD

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

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

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

La Figura 15, muestra cómo las irregularidades en la superficie pueden variar con respecto a la altura media de las asperezas (S_a). Por ello es importante conocer otro parámetro estadístico que corresponde desviación media de la raíz cuadrada de S_a , en una longitud L . Este parámetro es también conocido como **rms**, la desviación estándar σ o S_q :

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

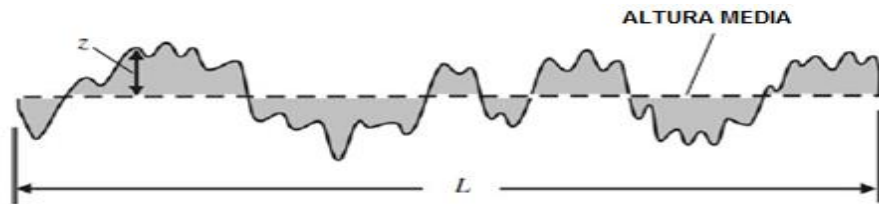


Figura 15 Perfil de un trazo de la muestra en la dirección L . Fuente: C. Mathew Mate. "Tribology on the small scale". OXFORD Press Págs. 26 (2008)

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

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

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

$$S_q = \sqrt{\frac{\pi}{2}} S_a = 1.25 S_a \quad \text{Ecu (6)}$$

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

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

Obviamente, estos parámetros caracterizan sólo la variación de la altura z sobre la superficie media y no proporcionan información de cómo los más cercanos a z son correlacionados. Ellos caracterizan de forma incompleta la topografía de una superficie al no proporcionar cualquier información sobre las variaciones laterales de la topografía: formas y tamaños de las características superficiales, o su separación o regularidad [11].

Sin embargo, son principalmente útiles para la comparación entre superficies fabricadas mediante un mismo proceso, como en este caso.

1.5.6 ESFUERZOS INTRÍNSECOS

Los esfuerzos intrínsecos son los esfuerzos generados durante la deposición y crecimiento de una película delgada, estos junto a los esfuerzos térmicos hacen parte de los esfuerzos residuales, [11] este concepto es expresado mediante la siguiente ecuación:

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

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

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

Donde Y_{avg} es el módulo de elasticidad promedio del material, ν_{avg} es el módulo de Poisson promedio, α_s y α_f son los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del recubrimiento respectivamente, T_s y T_r son las temperaturas de sustrato y del cuarto [12]. Según esta ecuación se debe tener en cuenta que si el proceso de deposición no involucra temperatura, la variable térmica a los esfuerzos residuales es despreciable, por lo tanto la ecuación 6 quedaría así:

$$\sigma_f \approx \sigma_i \quad \text{Ecu (9)}$$

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

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

Ecu (10)

Dónde:

C_s: módulo de Young de la muestra

E_s: espesor del sustrato

E_p: espesor de la película

R_d: radio de la probeta luego de la deposición

R_a: radio de la probeta antes de la deposición

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

1.5.7 NANOINDENTACIÓN

1.5.7.1 Dureza

Es una técnica permite medir la dureza y módulo de elasticidad en una película delgada, esta caracterización también es llamada ensayo de microdureza, ya que, es una medida continua de la carga y del desplazamiento producido por la indentación, este trabaja a escala nanométrica, mili-Newtons (mN) de carga, su deformación están en el orden de los 10⁻⁹ nm, al igual que otras propiedades como el módulo elástico, la resistencia a la fractura y las propiedades viscoelásticas, también pueden ser obtenidas con pruebas de nanoindentación.[13]

Ensayo de nanoindentacion instrumentada, equipo marca Nanovea nanohardness tester, correcciones: desviación térmica penetración inicial y área de contacto, Utilizando el modelo de Oliver y Pharr con indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento, Carga maxima 0.5 mN, carga contacto inicial 0.015 mN, tiempo de flujo térmico 30 s, complianza 0.00035 µm/mN, numero de puntos en

carga 30 y numero de puntos en descarga 50. [14]. La figura 16 muestra el proceso de indentación.

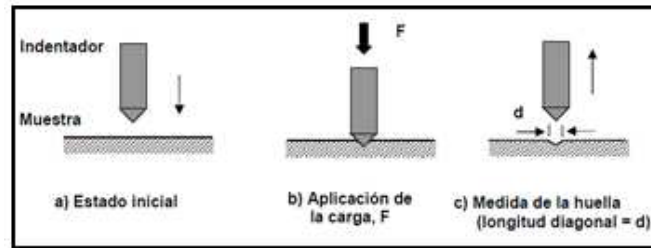


Figura 16 Esquema del proceso de nanoindentación. Fuente: Ángel paladines. “Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo” Escuela de ingeniería de materiales, Universidad del Valle (2010), Pag 40.

En la figura 18a, se observa la curva carga-descarga obtenida de la prueba de Nanoindentación de la figura 17, esta puede cambiar de acuerdo al tipo de material materiales blandos como el acero (figura 18b) y materiales duros (figura 18c). Una vez alcanzado el valor máximo en la curva de carga (punto A, con profundidad h_{max}), la curva de descarga (AB) no regresa por el mismo camino debido a la deformación plástica permanente o residual que queda en la muestra (con profundidad h_r).

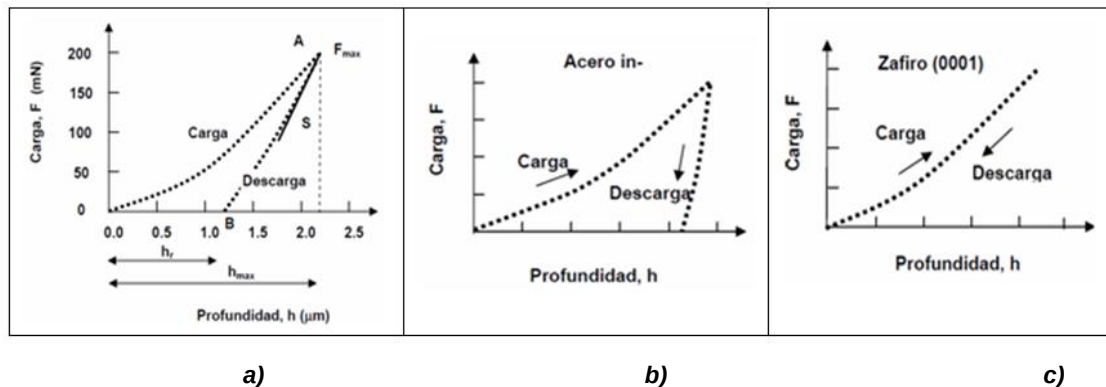


Figura 17 Curva carga - descarga b) Materiales blandos c) Materiales duros. Fuente: [8]

La dureza se calcula mediante la siguiente expresión:

$$H_v = \frac{F_{max}}{26,43h_r} \quad \text{Ecu. (10)}$$

En donde H_v es la dureza, F_{max} es la carga máxima y h_r es la profundidad residual. También por medio del análisis de datos se puede obtener el módulo de elasticidad a través de la expresión:

$$S = 2 \left(\frac{A}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad \text{Ecu. (11)}$$

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), figura 19. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente, esto es debido a la tendencia de materiales duros a deformarse plásticamente, porque tienden al agrietamiento, esto es una propiedad conocida como “fragilidad”, y depende de otras propiedades como el módulo de Young (E), la dureza (H).

1.5.7.2 Resistencia a la deformación plástica

La resistencia a la deformación plástica, E^3/H^2 , es un parámetro útil para medir el comportamiento de materiales duros. Altos valores de resistencia se consideran beneficiosos al evaluar la resistencia al desgaste, puesto que, al permanecer en el límite elástico durante la aplicación de carga, un recubrimiento aumenta sus probabilidades de mantener su integridad en eventos de contacto. [15]

1.5.8 TRIBOLOGÍA

1.5.8.1 Ensayo de desgaste Pin-en-disco

Las diferentes técnicas de medida del coeficiente de desgaste están basadas en la determinación del volumen perdido en una muestra por la acción de una punta redondeada de un material duro y sometida a una carga deslizándose repetidamente sobre la superficie de la muestra.

El desgaste puede ser medido por gravimetría, o por inspección de la marca producida mediante microscopia. Generalmente los equipos de medida del coeficiente de desgaste llevan incorporado un sistema de medida de la fuerza que se opone al desplazamiento de la punta sobre la superficie de la muestra con lo que se obtiene también una medida del coeficiente de rozamiento y su variación a lo largo del proceso.

La Figura 18 ilustra un sistema de pin en disco. Formado por una plataforma giratoria, de velocidad controlada, sobre la que descansa la muestra. Sobre la superficie de la muestra descansa un vástago en posición excéntrica, cuyo extremo termina en una bola formada por un material duro (acero, alúmina, nitruro de silicio, etc). EL vástago, a su vez, está unido al brazo de una palanca que regula el peso (carga) aplicado a la bola. Todo el conjunto está soportado sobre un árbol, el cual lleva un tornillo posicionador para controlar el desplazamiento del vástago sobre la superficie

de la muestra. De este modo, el recorrido de la bola describe una circunferencia sobre la muestra en cada ciclo o giro de esta. Todo el conjunto puede ir encerrado en una campana hermética para permitir el control de la temperatura. [10]

Para la medida del coeficiente de rozamiento, los equipos de punta sobre disco suelen llevar un transductor de presión adosado al brazo del vástago que mide la fuerza de arrastre que la muestra ejerce sobre el propio vástago en su movimiento de giro. De esta forma es posible determinar en cada instante del proceso la fuerza de rozamiento para la carga aplicada al brazo.[16]

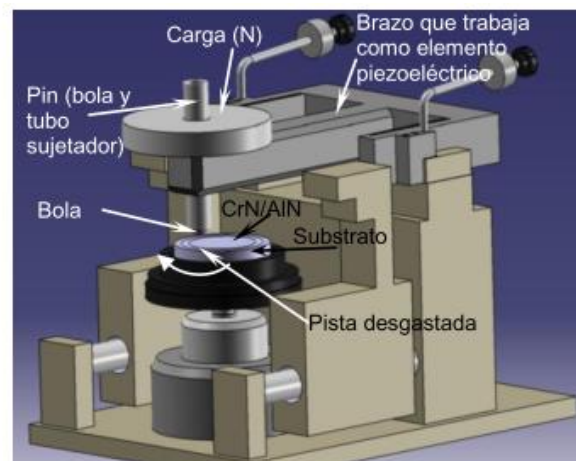


Figura 189: Esquema del sistema pin en disco. [15]

1.5.8.2 Desarrollo de la fricción en 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 18 20).

- Etapa 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.

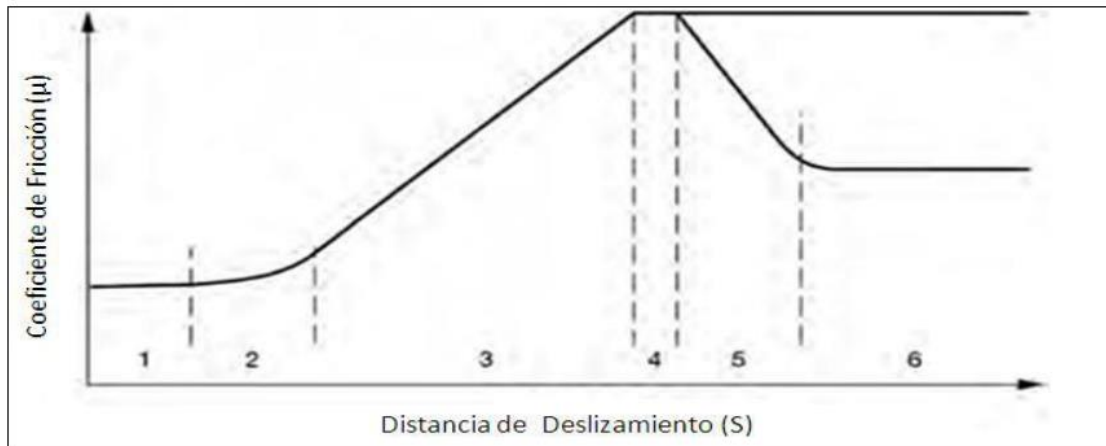


Figura 19: Desarrollo de la fricción en el tiempo. [17]

- Etapa 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.
- Etapa 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 aumentan debido a las grandes áreas limpias en la interface. Algunas de las partículas de desgaste quedan atrapadas entre las superficie generando arado.
- Etapa 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.
- Etapa 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 pulido, porque las partículas de desgaste no pueden anclar tan fácilmente a una superficie pulida.
- Etapa 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.

1.5.8.3 Desgaste

El desgaste se define como el proceso de remoción de material de una superficie sólida con otra, debido al movimiento relativo que existe entre ellas [17]. Durante el proceso de desgaste el material removido puede ser transferido, expulsado o quedar atrapado como partícula libre de desgaste. El desgaste se estudia por su mecanismo y su modo; entre los mecanismos típicos de desgaste son: desgaste adhesivo, abrasivo, por fatiga y químico.

- Es frecuente que más de un mecanismo de desgaste actúe simultáneamente. Los modos de desgaste se refieren al tipo de contacto, el cual es caracterizado por una clase específica de movimiento, geometría y ambiente por ejemplo, desgaste por deslizamiento, laminados, fretting, erosión, desgaste por impacto y cavitación.
- Desgaste Adhesivo: En los puntos de contacto real puede resultar una adhesión instantánea entre las asperezas de las dos superficies en contacto, y al entrar en movimientos la adhesión entre los contactos se rompe generando fragmentos. Estos fragmentos pueden quedar adherido y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres.
- Desgaste Abrasivo: Ocurre cuando partículas duras (tercer cuerpo) o asperezas de la superficie con mayor dureza del par tribológico, se deslizan sobre la superficies y producen deformación plástica y fractura.
- Desgaste por fatiga: A causa de los repetidos ciclos de carga y descarga a los que están sometidas las superficies de los materiales se puede inducir la formación de grietas superficiales o sub -superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclo resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes agujeros en la superficie.
- Desgaste por impacto: Comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el erosivo (partículas al azar) y el impactos repetidos en un punto. La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño menor. El desgaste por percusión acontece por el impacto repetitivo de un cuerpo sólido, (martilleo). En la mayoría de las aplicaciones prácticas de maquinaria, el impacto está asociado con el deslizamiento ejerciendo fuerzas con componentes normal y tangencial conocidas como impacto compuesto.
- Desgaste químico: sucede cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo. Por ejemplo el oxígeno del aire promueve el desgaste por oxidación. La formación de capas de óxido por la

reacción con el ambiente y la acción deslizante produce el desgaste de la superficie a causa de la combinación simultánea de los dos procesos.

- Desgaste por vibraciones “fretting”: Ocurre cuando hay un movimiento oscilatorio de baja amplitud en dirección tangencial entre superficies en contacto que están nominalmente en reposo (amplitud de oscilación desde nanómetros hasta unos pocos micrómetros). Se puede considerar como una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su ruptura [10], [17].
- 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.

1.5.8.3.1 Desgaste en multicapas

- Es bien conocido que los mecanismos de desgaste en recubrimientos PVD incluyen desprendimiento cohesivo y adhesivo, abrasión, desgaste por fatiga y desgaste por tribo-oxidación, los cuales dependen de las condiciones tribológicas y de las propiedades mecánicas y químicas del recubrimiento.
- Para el caso concreto de las multicapas, Holleck describe varios mecanismos que toman lugar en eventos de contacto. Tales mecanismos conducen al endurecimiento y aumento de la tenacidad a la fractura en el recubrimiento. Lo cual es conveniente, puesto que la presencia de altos esfuerzos en ellos podría conducir a su falla prematura. Lo anterior debido a la iniciación y propagación de grietas en el recubrimiento y a la disipación de la energía en forma de fracturas que llevan a la falla del recubrimiento.
- Algunas fotografías SEM muestran fallas por etapas en las multicapas, lo cual muestra que se da deflexión de grietas en las interfaces (teniendo en cuenta que las interfaces de grano son efectivas también). Gracias a estos mecanismos y a la diferencia entre las propiedades de diferentes materiales alternantes, es posible diseñar un recubrimiento más resistente a los eventos de contacto, donde la falla por capa refuerce la resistencia al desgaste, como se muestra en la Figura 21 a continuación:

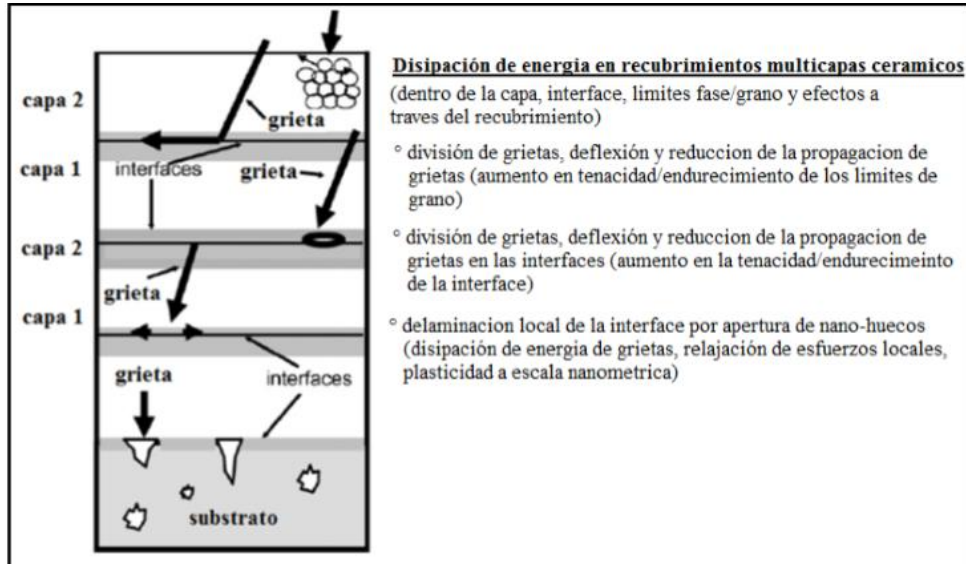


Figura 20 mecanismos de endurecimiento y aumento de la tenacidad en recubrimientos multicapas. [2], [7]

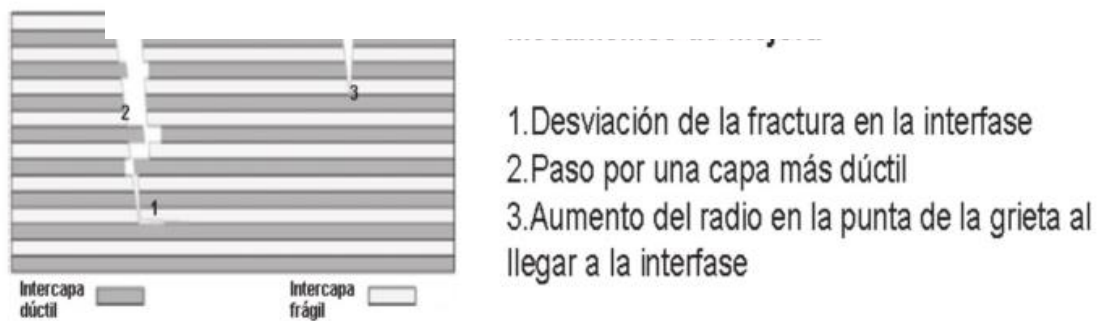


Figura 21: mecanismos de mejora en la resistencia a la fractura en recubrimientos multicapas. [1]

1.5.8.3.2 Coeficiente de desgaste

El coeficiente de desgaste es una representación del volumen perdido durante un evento de contacto, sin embargo, debido a las diferentes condiciones de ensayos de desgaste realizables a un mismo material, se emplea más bien una relación entre dicho volumen, el peso (como fuerza aplicada durante el evento de contacto) y la distancia x recorrida en el ensayo, Se expresa en $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$. [18]

$$K = \frac{\text{Volumen de desgaste}}{W \times}$$

(Ecu 12)

1.5.9 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión se puede definir como un proceso destructivo que ocasiona un deterioro en el material como resultado de un ataque químico (o electroquímico) provocado por el medio ambiente. Los materiales no metálicos como los polímeros y las cerámicas, no sufren de corrosión por ataque electroquímico, pero pueden presentar corrosión debido a ataques químicos directos, por ejemplo, las cerámicas pueden ser atacadas químicamente a temperaturas elevadas por sales fundidas, los polímeros pueden ser atacados químicamente por solventes orgánicos.[19][20].

La corrosión es casi siempre de naturaleza electroquímica, esto es, una corriente eléctrica que circula entre determinadas zonas de la superficie del metal, conocidas con el nombre de ánodos y cátodos, a través de una solución llamada electrolito capaz de conducir dicha corriente. Este conjunto constituye micro o macro pilas en las que la zona anódica es la que sufre los efectos de la corrosión. Cuando distintas partes de un cuerpo metálico sumergidas en un electrolito adquieren diferencias de potencial dan origen a una "celda de corrosión". En la celda de corrosión el material que sufre el deterioro cede electrones (ánodo) al material que actúa como cátodo sirve de conductor para llevar los electrones al electrolito.

En esta celda de corrosión los electrones que abandonan el ánodo viajan a través del cátodo para llegar al electrolito. Los electrones salen del ánodo por reacciones de oxidación y la llegada de electrones al cátodo origina reacciones de reducción en los iones de electrolito. En el ánodo al ocurrir la reacción de oxidación el material se disuelve originando la pérdida de este, en el cátodo al ocurrir la reacción de reducción el material permanece intacto. Uno de los factores más importantes que influyen en la corrosión es la diferencia en potencial eléctrico de los metales no similares cuando están acoplados conjuntamente y sumergidos en un electrolito. Este potencial se debe a la naturaleza química de las regiones anódica y catódica, en la presencia de un medio conductor.

1.5.9.1 Comportamiento electroquímico de los recubrimientos duros

Como se estableció en la sección de introducción, anteriormente. El Sistema sustrato-recubrimiento debe cumplir algunos requisitos para que sea técnicamente viable. Adicionalmente, algunos tratamientos térmicos o termoquímicos pueden ser necesarios para garantizar un acabado superficial adecuado, o proveer una protección extra a la pieza. [21]

El recubrimiento debe proteger la pieza catódicamente o no, en cuyo caso debe estar libre de defectos, pues tales irregularidades (como poros o grietas que atraviesen el recubrimiento) exponen al sustrato al ambiente agresivo ver Figura 22. Dado que muchos sustratos son menos nobles que sus respectivos recubrimientos, ocurrirá corrosión catódica (caracterizada por la disolución anódica del sustrato), debido a la localización de los defectos, se presentará como picaduras en la superficie. De allí que “La resistencia a la corrosión es determinada por la porosidad, la habilidad de pasivación del sustrato, la microestructura y magnitud de la corriente catódica del recubrimiento.” [20]

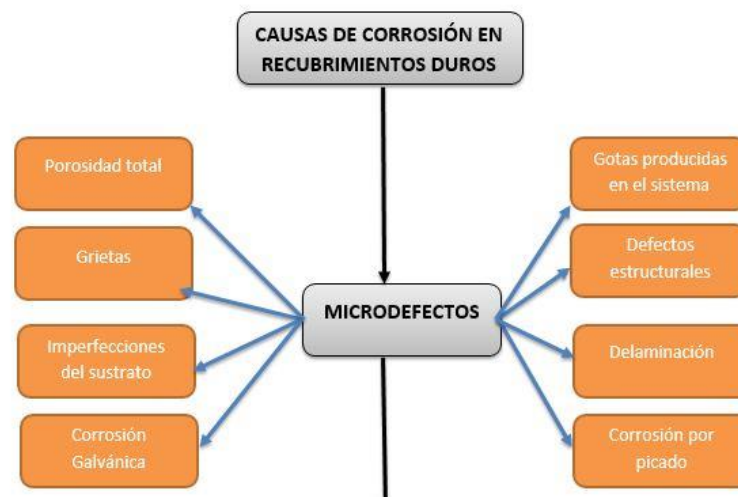


Figura 22: Causas de corrosión en recubrimientos duros por PVD. Fuente: Ángel paladines. “Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo” Escuela de ingeniería de materiales, Universidad del Valle (2010).

Existe una dependencia entre el tipo de defectos presentes y la técnica de producción de los recubrimientos; debido a la evolución microestructural que presentan las películas hechas por PVD (que involucra el transporte de especies atómicas o moleculares producidas *in situ*), se establece que las impurezas presentes durante el proceso pueden no solo inhibir el crecimiento localizado, sino promover ciertas formaciones microestructurales en películas policristalinas. Además, se ha encontrado que ciertos mecanismos de difusión controlan el desarrollo microestructural de las películas degradadas, a medida que el cociente entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión, aumenta. [9] [21] **De allí que las películas menos porosas estén relacionadas con deposiciones en las que el sustrato se encuentra a temperaturas por encima de la ambiente, o en las que se aplique suficiente BIAS, si es monolítico.** Otro enfoque que se ha empleado para “sanar” defectos y/o inclusiones es el uso de recubrimientos multicapas.

Panjan y otros [22] han clasificado los defectos de los recubrimientos de capa delgada por escala y morfología, donde a escala nanoscópica y submicroscópica los defectos están gobernados por el proceso de nucleación y crecimiento (p.ej. la densidad de las columnas); a escala microscópica por eventos en el crecimiento (p.ej. la presencia de partículas foráneas o la delaminación) y a escala macroscópica los defectos provienen de la topografía del sustrato, i.e. rayaduras, huecos y otras imperfecciones presentes en él.

La presencia de partículas foráneas, según lo encontrado por Panjan, se puede atribuir principalmente a impurezas en la cámara y a la delaminación de los elementos contenidos en ella, por mal mantenimiento. De lo anterior, se deduce entonces que la limpieza cuidadosa de la cámara de vacío y sus accesorios es crítica para obtener recubrimientos protectores de buena calidad. [22]

Existen diferentes métodos para evaluar el grado de porosidad de los recubrimientos, entre ellos se encuentran algunas pruebas físicas utilizando microscopía, métodos químicos usando reactivos y pruebas electroquímicas. La voltametría cíclica permite el escaneo repetitivo en un rango de potenciales para medir la susceptibilidad de recubrimientos al picado, cuando están expuestos a un ambiente agresivo. [19]

El análisis Tafel, por su parte, funciona de la siguiente manera: experimentalmente se establece un esquema de polarización, en donde primero se obtiene el potencial de corrosión, cuando la corriente inicial es cero; el electrodo de trabajo se polariza, ya sea anódicamente o catódicamente, el barrido permite obtener una de las pendientes observables en la Figura 23:

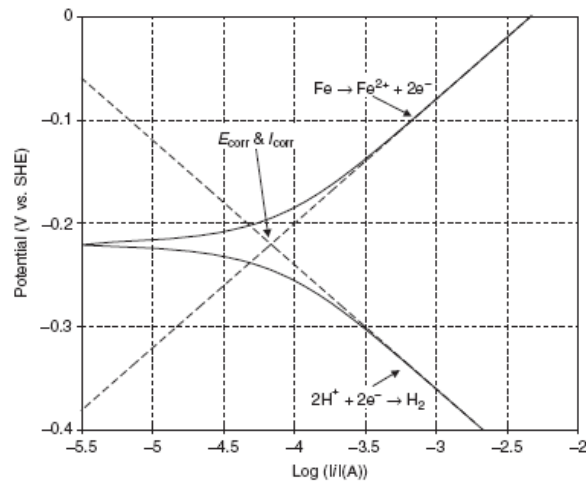


Figura 23 Diagrama de polarización para un acero al carbono. Fuente: Pierre R. Roberge "Corrosion Engineering, Principles and Practice" McGraw Hill (2008)

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

1.5.9.1.1 Comportamiento electroquímico de recubrimientos multicapas

1.5.9.1.2 En la literatura pueden encontrarse varios ejemplos de cómo los recubrimientos multicapas muestran un comportamiento protector superior frente a monocapas del mismo espesor y materiales.[22] [23] Según algunas observaciones hechas por Ahn y sus colaboradores existen cinco tipos de corrosión localizada para recubrimientos multicapa, los cuales se se muestran en la Figura 24: cinco tipos de corrosión localizada en recubrimientos multicapas. Cada mecanismo corresponde a un número; la explicación detallada se encuentra a continuación. [23]

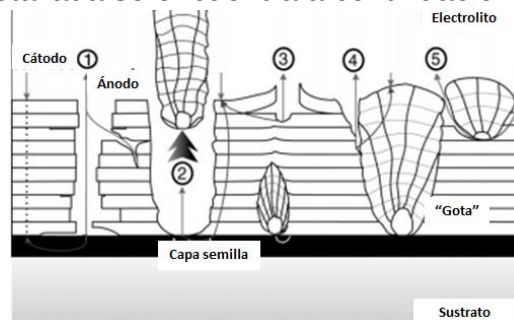


Figura 24: cinco tipos de corrosión localizada en recubrimientos multicapas. Cada mecanismo corresponde a un número; la explicación detallada se encuentra a continuación. [23]

1. **Primera posibilidad:** El electrolito ingresa al recubrimiento a través de un poro superficial, pero es frenado por la capa subyacente. El aumento en el número de interfaces es favorable para el carácter protector del recubrimiento pues “bloquea” la interconexión entre poros, retrasando el ataque del medio directo al sustrato [23]. De la misma forma, la discontinuidad que supone la alternación de capas, inhibe la propagación de picaduras (Figura 265).
2. **Segunda posibilidad:** Una macropartícula incluída (probablemente por debris en la cámara de vacío) provoca un poro en el recubrimiento, que las multicapas no pueden cubrir. Este defecto puede proporcionar la difusión directa hacia el sustrato que pasa por medio de la corrosión. De esta manera, la pila de corrosión galvánica se establece, y la corrosión localizada domina los procesos de corrosión.
3. **Baja adhesión:** una pobre adhesión puede ser atribuida a varios factores: a) un grado de labilidad en los enlaces químicos presentes;b) un contacto interfacial débil; c) las tensiones residuales. Independientemente de esto, la baja adhesión facilita la penetración del electrolito hacia al sustrato e iniciará la corrosión. Debido a la presencia de Cl^- en el electrolito y a las limitadas dimensiones del sitio de corrosión, los cloruros se concentrarán en el “pozo”, generado una celda galvánica (debido a la alta conductividad del cloro, que facilita la entrada de O_2). Este proceso de corrosión será muy rápido impulsado por un cátodo grande a la relación del área del ánodo. (Figura 25)

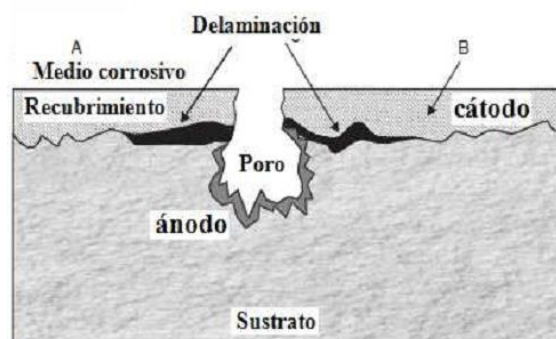


Figura 25 Representación esquemática del ataque corrosivo en el sistema recubrimiento – sustrato
Fuente: Ángel paladines. “Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo” Escuela de ingeniería de materiales, Universidad del Valle (2010).

4. **Par galvánico:** La corrosión galvánica es causada principalmente por las diferencias de energía de enlace y la composición química entre la matriz de recubrimiento, más evidente en el caso de la deposición por arco catódico. Este tipo de inclusiones no son propias de multicapas hechas por Sputtering PVD, puesto que esta técnica produce deposiciones con partículas mucho más pequeñas.

1.6 REVISION DE ANTECEDENTES

Dentro de los nitruros metálicos, CrN y AlN han sido estudiado ampliamente gracias prestaciones mecánicas, tribológicas y de resistencia frente a la corrosion.

Los recubrimientos basados en Nitruro de Cromo se han planteado como una alternativa ambientalmente limpia frente al cromo duro.

Debido a que se obtienen diferentes fases de CrxN dependiendo de los parámetros de deposición, el estudio sobre estos recubrimientos se ha centrado en este aspecto. La Figura 26, muestra 29 muestra las fases y orientaciones obtenidas por Conde et. Al. [22] en muestras de CrxN depositadas por PVD sobre acero H13 (4.5 -5 um de espesor).

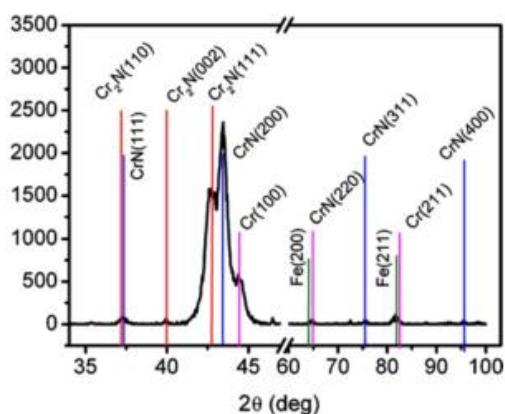


Figura 26: Fases presentes en recubrimientos basados en CrxN preparados por PVD.

Como se observa, los especímenes de CrxN muestran predominancia de la fase f.c.c CrN con trazas de Cr₂N (hexagonal). La orientación preferencial en ambas está en (200), con señales menores en (111), (311) y (400) para CrN y (002), (110) y (220) para Cr₂N.

Esto indicaría una densidad apreciable para estos recubrimientos, lo cual los haría resistentes a la corrosión electroquímica, les conferiría mayor adhesión al sustrato; pero también menor dureza.[22] Aunque las multicapas podrían mejorar estos problemas.

Los mayores valores de dureza encontrados para monocapas de CrxN, se encuentran alrededor de 24 GPa por sputtering DC desbalanceado [23], logradas cuando la atmósfera reactiva contiene un 30–40% en volumen de N₂. Los autores relacionan esta mejora en las propiedades con la formación de β-Cr₂N (fase hexagonal).

Así mismo, en atmósferas con 40–50% de N₂, produjeron los menores coeficientes de fricción COF de 0.36 y tasas de desgaste $1.66 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

La Figura 27 resume las mejoras en el comportamiento a la corrosión encontradas por Ruden et. Al., al depositar CrxN sobre AISI 4140 y AISI 304.

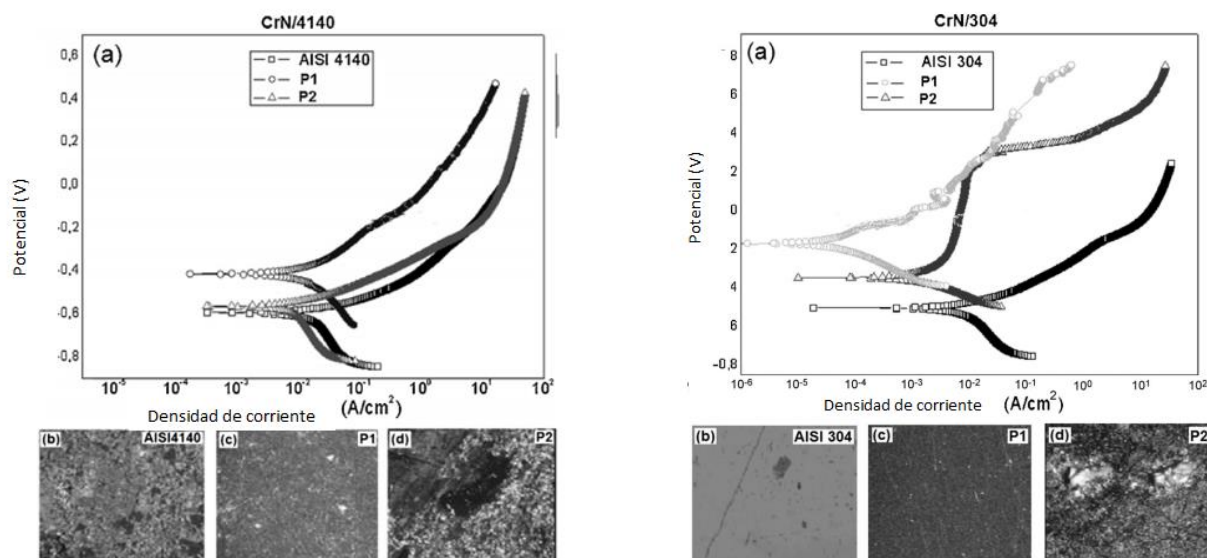


Figura 28: a) curvas Tafel de aceros AISI 304 (arriba-izq) y 4140 (arriba-der) recubiertos con CrxN, la curva más a la derecha corresponde al sustrato. (abajo) Micrografías (50X) de b) sustrato; c) sustrato recubierto con CrxN depositado en 0.4Pa y d) sustrato recubierto con CrxN depositado en 4vPa [35]

Tabla 1 resultados encontrados por Ruden et. Al en recubrimientos de CrN sobre AISI 304 y AISI 4140.

	AISI 304	AISI 4140	AISI 304/CrN		AISI 4140/CrN	
Presión (Pa)			0.4	4	0.4	4
Ecorr (mV)	-501	-593	-348	-166	-566	-414
I corr (uA/m2)	6.950	19.80	0.222	0.37	15.80	9.70
V corr (mpy)	3-174	9.044	101.5×10^{-3}	17.22×10^{-3}	7.231	4.99

En el caso del Nitruro de Aluminio, se encuentran en la literatura varios estudios sobre sus propiedades ópticas y acústicas [24], [25]. Sin embargo, durante las

investigaciones se ha hecho notable la combinación entre altas durezas y una solubilidad prácticamente nula por el Al, lo cual lo ha postulado como un candidato interesante para aplicaciones en dados de fundición, normalmente hechos de acero AISI H13.

Dicho sustrato se caracteriza a su vez por su buena resistencia a las altas temperaturas, dureza en caliente, ductilidad, resistencia a la fatiga, erosión e impacto. Sin embargo, es a través de tratamientos superficiales que se pueden otorgar propiedades especiales a este acero. Es por esta razón que muchos estudios se han realizado sobre este sustrato, sin embargo la mayoría se han enfocado en recubrimientos monolíticos y/o tratamientos termoquímicos. No obstante considerando los múltiples orígenes de falla en aplicaciones industriales, estos recubrimientos se consideran insuficientes [26].

Siguiendo esta idea, se han desarrollado varios sistemas multicapas, entre los que está el sistema no-isoestructural CrN/AlN [2]. Las tendencias en investigación sobre este último se ha enfocado hacia el desarrollo de superredes [27], pues se han obtenido mejoras notables en las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, a bajos espesores. Esto en comparación con mayores espesores, y por supuesto con los nitruros individuales. [28]

Koehler señala que al sintetizar multicapas con capas crecidas epitaxialmente y espesores en el rango de los nanómetros, se obtienen durezas superiores. Este tipo de mejoras pueden obtenerse sólo mediante la alternación de capas cuyas constantes elásticas difieran significativamente. Así mismo, sus energías de enlaces y sus energías de dislocación. Más aún, la capa con la energía de dislocación más baja tiene que ser suficientemente delgada para inhibir los mecanismos de generación de dislocaciones. Los resultados de Kim y Lin sugieren que las superredes de CrN/AlN alcanzan una dureza 1.6 veces mayor (al rededor de 42 GPa) que sus contrapartes de una capa cuando hay un período crítico (Λ) de entre 3 y 4 nanómetros [29]. La Figura muestra la variación en las propiedades mecánicas encontrada por este estudio.

Varios autores señalan que esto ocurre porque la alta discontinuidad cristalina favorece la presencia de c-AlN (FCC, B1) estabilizada epitaxialmente por la capa de CrN. A mayores espesores, solo se puede encontrar la fase hexagonal tipo ZnS-Wurzita del AlN (w-AlN) que presenta propiedades mecánicas significativamente más bajas. [29], [30], [31].

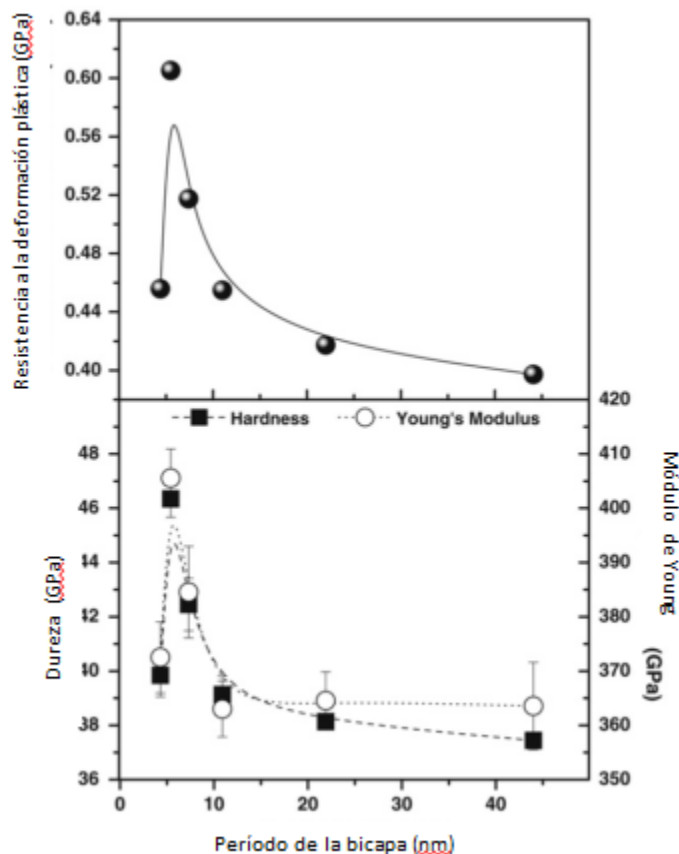


Figura 29: Variación de las propiedades mecánicas con el período de la bicapa. [31]

Teniendo en cuenta que la resistencia a la deformación plástica en eventos de contacto se define como el cociente entre dureza y módulo de Young (H^2/E^3), no bastaría –hipotéticamente- con obtener altas durezas, sino que se preferiría también un módulo de young menor.

Este no es el caso del estudio hecho por Bagcivan y sus colaboradores², quienes encuentran un aumento del módulo de Young conforme también incrementan las durezas (decrecimiento del período). Según sus resultados a Λ : 2.9 nm (el menor de todos sus especímenes en estudio), se presentó una dureza de 40.8 GPa y un modulo de 562.4 GPa³. [32] Estas bicapas recubrimientos fueron obtenidas por High Power y Middle Frenquency Pulsed Magnetron Sputtering, con espesores totales entre 6.2 y 2.9nm.

Schögl et. al, estudiaron la tenacidad a la fractura, de modo que la capacidad de carga cambia de 5.25 a 6.80GPa, para capas de CrN y CrN/AlN con un espesor

³ Determinadas por nanoindentación.

total crítico de 3nm. Para sistemas multicapas CrN/AlN con mayores espesores, ocurren fracturas espontáneas y la capacidad de carga baja hasta los 3.8GPa⁴. Lo anterior es debido a que en eventos de contacto, y especialmente cuando no hay mayor continuidad cristalina entre sustrato y recubrimiento (o entre las capas alternantes de una superred) las altas concentraciones de esfuerzos características de las interfaces de los nitruros metálicos pueden causar fractura prematura de la película cuando se encuentra bajo una carga. [33]

Por el contrario, los resultados de Kim muestran que un período de bicapa mayor a un valor crítico de 5.5 nm que permite obtener un mejor balance entre la dureza (H) y el módulo de Young (E), para aumentar la resistencia a la deformación plástica. Al alcanzar espesores por encima de este período crítico es posible relajar la estructura, aún cuando no hay continuidad cristalina entre las dos capas (*lattice mismatch*) debido a que las dislocaciones desplazadas (*Misfit dislocations*) generadas se anclan, impidiendo el movimiento de las demás dislocaciones, lo cual permite que el recubrimiento conserve su integridad a mayores estados de carga, de acuerdo a lo enunciado por Frank y van der Merve en 1970. [31]

En la figura, donde se muestra que los materiales dieléctricos sufren una transición de esfuerzos tipo C-T-C⁵ que alcanza valores críticos y luego desciende. Bagcivan y Schögl observan (figura 33, derecha), consecuentemente, un aumento en los esfuerzos residuales en los nano-laminados de CrN/AlN conforme las capas se hacen más delgadas. Como se ven en la

Figura 29 (izq).

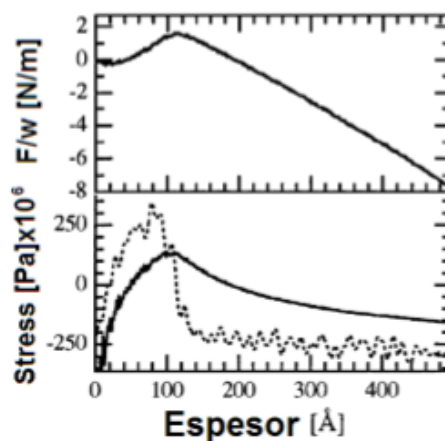
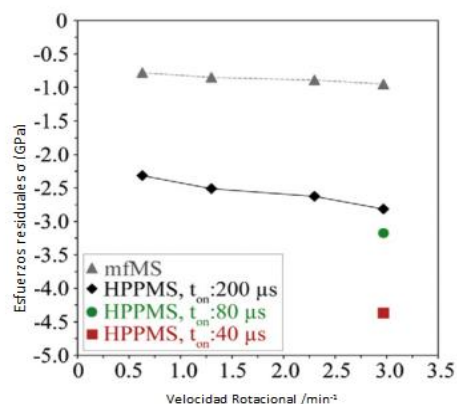


Figura 29: (izq) reducción de los esfuerzos residuales como función (indirecta) del período: mfMS corresponde a un período de 10.0nm, HPPMS con 200us corresponde a 6.2 nm, HPPMS

⁴ Estos resultados se observaron por SEM luego de que se aplicaran pruebas de compresión a recubrimientos de CrN/AlN con espesores entre 3-4nm [27]

⁵ Compresión-Tensión-Compresión

con 80us corresponde a 5.0 nm, y finalmente 40us corresponde a 2.9 nm.[32]. (Der) Variación de esfuerzos residuales con el espesor en recubrimientos dieléctricos. [2]

En lo que respecta a la perfilometría, Cabrera et. al. realizaron un análisis superficial a recubrimientos de CrN, AlN y CrN/AlN depositados en aceros por Magnetron Sputtering PVD. Mediante Microscopía de Fuerza atómica determinaron un espesor de 82.4 ± 2.0 nm con una rugosidad de 39.01 ± 2.2 nm para una monocapa AlN y de 118.7 ± 2.2 nm con una rugosidad de 27.03 ± 2.0 nm para CrN. De acuerdo a los parámetros del estudio llevado a cabo por ellos, AlN presenta un crecimiento más desordenado que el de CrN, determinando diferencias en la calidad superficial de ambos nitruros.[2]

Con respecto a las multicapas preparadas por ellos⁶, resaltan dos casos: el primero con 10 bicapas ($n=10$) y un período de 300nm; y el segundo con 50 bicapas y un período de 60nm. Para el primer caso, la rugosidad medida fue de 7.80 ± 2.1 nm y para el segundo de 9.03 ± 2.6 nm.

Se esperaría que al reducir el espesor de las capas individuales se redujera también la rugosidad, lo cual se observa si se comparan estas multicapas con los nitruros individuales. No obstante, si se comparan entre ellos, la diferencia no es significativa aún cuando el período de una muestra sea cinco veces más grande que el de la otra.

Otro aspecto a resaltar del trabajo de Cabrera es su estudio sobre el comportamiento a la corrosión en multicapas de CrN/AlN que no son superredes. [27], [34].

Por medio de análisis Tafel y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) ellos encontraron mejoras significativas en el desempeño de las probetas recubiertas, conforme aumenta el número de multicapas. Por ende, el mayor desempeño se obtuvo con $n=50$ y $\Lambda=60$ nm (el espesor total de todos los recubrimientos fue de 3000nm).

⁶ Parámetros de deposición: bias -50V, fuente r.f. a 13.56 MHz; 350W en el Target de Cr y 400W al target de Al; Presión de trabajo 2mTorr (92%Ar - 8% de N₂), T=250°C, distancia entre el cátodo y el portasustratos de 7cm.

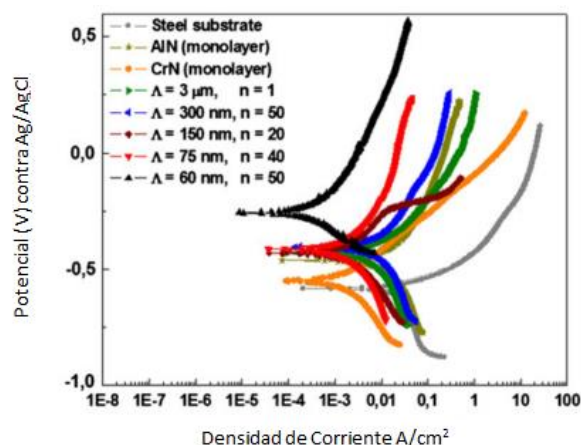


Figura 30: curvas Tafel para acero recubierto y sin recubrir. [27]

Ante el número de interfaces, que actúan como obstáculos para la difusión interna de especies iónicas, generando un incremento en la energía o potencial requerido para que dichas especies alcancen al sustrato. Aún más, el período afecta el camino libre medio para los iones debido a la reducción de defectos cristalinos presentes a medida que aumenta la cantidad de capas.

1.7 REFERENCIAS

- [1] et. al. Nieto, J. E., “Aplicación de recubrimientos multicapa para el mejoramiento de la productividad de las empresas Application of multilayer coatings to improve the companies,” *Revista El Informador Técnico del ASTIN SENA*, Cali, pp. 57–63, Dec-2010.
- [2] G. Cabrera, “Multicapas nanoestructuradas de [CrN/AlN]_n obtenidas por la Técnica de PVD Magnetron Sputtering reactivo para la posible aplicación en la Industria del Plástico,” Universidad del Valle, 2009.
- [3] C. Marín-Villar, “Recubrimientos Duros :,” *Metal Actual*, Medellín, pp. 32–37, 2010.
- [4] D. Gasca, “Entrevista con Jair Vieira.”
- [5] Uddeholm AB, “Orvar Supreme.” Estocolmo, 2014.
- [6] D. Hron, M. Libert, H. Mazille, and A. Berge, “Recomendaciones para Aceros de utilajes,” Madrid, 2005.
- [7] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, and C. Ziebert, “Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 483, pp. 321–333, 2009.

- [8] J. M. Albella, "Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas," in *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, Primera., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 101–123.
- [9] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 5, p. S117, 2003.
- [10] D. Rodríguez, "Influencia del flujo de nitrógeno en las propiedades del recubrimiento TiCrN generado por Magnetron Sputtering DC Reactivo," Universidad del Valle.
- [11] S. A. Speakman, "CrystalSizeAnalysis." Cambridge, MA, 2013.
- [12] J. Vlassak, "Thin Film Mechanics," 2004.
- [13] G. Holguín, "ESTUDIO SUPERFICIAL, MECÁNICO Y TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS DE Ti, TiN Y Ti/TiN SOBRE ACEROS AISI 316L DE APLICACIÓN MÉDICA," Universidad del Valle.
- [14] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 06. pp. 1564–1583, 1992.
- [15] D. M. Devia, "MECANISMOS DE DESGASTE EN HERRAMIENTAS DE CONFORMADO CON RECUBRIMIENTOS DE TiAlN POR MEDIO DE SISTEMAS PAPVD," Universidad Nacional de Medellín, 2012.
- [16] A. M. Flores, C. Tribológico, D. E. L. Acero, and H. Tratado, "Derechos Reservados © 2012 , SOMIM," pp. 528–535, 2012.
- [17] K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology*, Segunda Ed. Londres: Elsevier B.V., 2009.
- [18] J. E. Pujol, L. L. Pitarch, and Ó. Luengo, "Entrevista con el Je," 2008, p. 65.
- [19] M. Fenker, M. Balzer, and H. Kappl, "Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 182–205, Oct. 2014.
- [20] J.-J. L. Ju-Wan Lima H. Ahn, K.-T. Rie, "Mechanical properties of TiNyTiB2 multilayers deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 720–724, 2003.
- [21] P. E. H. U, D. B. Lewis, and W. Munz, "Recent progress in large scale manufacturing of multilayer r superlattice hard coatings," pp. 166–175, 2000.

- [22] a. Conde, a. B. Cristóbal, G. Fuentes, T. Tate, and J. de Damborenea, "Surface analysis of electrochemically stripped CrN coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3588–3595, Dec. 2006.
- [23] J. Lin, Z. L. Wu, X. H. Zhang, B. Mishra, J. J. Moore, and W. D. Sproul, "A comparative study of CrNx coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 6, pp. 1887–1894, 2009.
- [24] P. Pobedinskas, J. C. Bolsée, W. Dexters, B. Ruttens, V. Mortet, J. D'Haen, J. V. Manca, and K. Haenen, "Thickness dependent residual stress in sputtered AlN thin films," *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 180–185, 2012.
- [25] U. Figueroa, O. Salas, and J. Oseguera, "Production of AlN films: Ion nitriding versus PVD coating," *Thin Solid Films*, vol. 469–470, pp. 295–303, 2004.
- [26] a. Rojo, J. Oseguera, O. Salas, and J. a. Acosta, "Process structure properties relationship during formation of CrN and AlN layers on H13 Steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 3–4, pp. 217–222, Nov. 2008.
- [27] G. Cabrera, F. Torres, J. C. Caicedo, W. Aperador, C. Amaya, and P. Prieto, "Improvement of Electrochemical Surface Properties in Steel Substrates Using a Nanostructured CrN/AlN Multilayer Coating," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, no. 1, pp. 128–136, Dec. 2010.
- [28] J. Lin, N. Zhang, Z. Wu, W. D. Sproul, M. Kaufman, M. Lei, and J. J. Moore, "Thick CrN/AlN superlattice coatings deposited by the hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 228, no. SUPPL.1, pp. S601–S606, Aug. 2013.
- [29] G. S. Kim, S. Y. Lee, and J. H. Hahn, "Synthesis of CrN/AlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 91–95, Jul. 2003.
- [30] M. Schlögl, C. Kirchlechner, J. Paulitsch, J. Keckes, and P. H. Mayrhofer, "Effects of structure and interfaces on fracture toughness of CrN/AlN multilayer coatings," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 12, pp. 917–920, Jun. 2013.
- [31] Y. J. Kim, T. J. Byun, and J. G. Han, "Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 45, no. 2, pp. 73–79, Feb. 2009.
- [32] N. Bagcivan, K. Bobzin, a. Ludwig, D. Grochla, and R. H. Brugnara, "CrN/AlN nanolaminate coatings deposited via high power pulsed and middle frequency pulsed magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 572, pp. 153–160, Dec. 2014.
- [33] M. Kot, "Contact mechanics of coating-substrate systems: Monolayer and multilayer coatings," *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 464–470, Dec.

2012.

- [34] J. C. Caicedo, G. Cabrera, H. H. Caicedo, W. Aperador, I. Mecatrónica, U. Militar, and N. Granada, "A Comparative Study of Corrosive-Erosive Effects at AISI D3 Steel , 304 Stainless Steel and CrN / AlN Material," pp. 14–21, 2012.
- [35] A. Ruden, "ANALISIS ESTRUCTURAL , SUPERFICIAL Y TRIBOLOGICO : RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRON SPUTTERING REACTIVO ANALISIS ESTRUCTURAL , SUPERFICIAL Y TRIBOLOGICO : RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNE," Universidad Nacional Sede Manizales, 2011.

2 METODOLOGIA

2.1 OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO

La deposición de los sistemas multicapas se realizó en un equipo marca AJA International ATC 1500 (Figura 31), empleando la técnica de Magnetrón Sputtering DC reactivo. Se emplearon dos cátodos de 2" de diámetro de pureza certificada (Al: 99.999% y Cr: 99.98%), provistos por la compañía PLASMATERIALS al laboratorio RDAI



Figura 31: Equipo ATC 1500 perteneciente al RDAI. [10]

2.1.1 CURVA DE VACÍO-TIEMPO

El vacío es una variable crítica 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 anterior requiere ausencia de aire, vapores y gases, diferentes a los involucrados directamente en la deposición.

De allí que sea importante caracterizar la eficiencia del sistema de vacío, en función del tiempo que toma alcanzar una presión de background idónea (en la práctica), y

a nivel teórico esta curva estima la frecuencia de colisiones y la longitud de recorrido medio libre de las distintas especies presentes.

La Figura 32 muestra la curva de vacío obtenida en el equipo ATC 1500, se observa que, en un régimen de trabajo continuo el equipo puede obtener vacíos del orden de 10^{-6} Torr se encuentra alrededor de 4 horas.

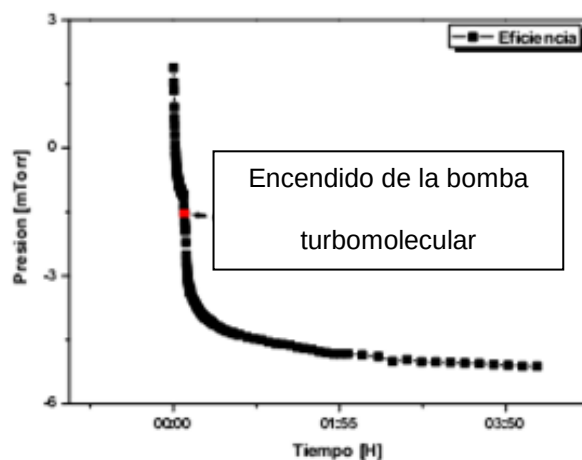


Figura 32 Curva de vacío en el tiempo.

2.1.2 CURVAS CORRIENTE, VOLTAJE

A fin de obtener las condiciones de menor resistividad, se realizaron las curvas corriente-voltaje a 2, 3 y 4 mTorr. Con un flujo de 10 SCCM de Ar, y un voltaje bias de -100 kV, se emplearon dos fuentes D.C para Cr y Al, una para cada curva. Se determinó que la presión de trabajo óptima corresponde a 3 mTorr. Las Figura 33 muestran los resultados.

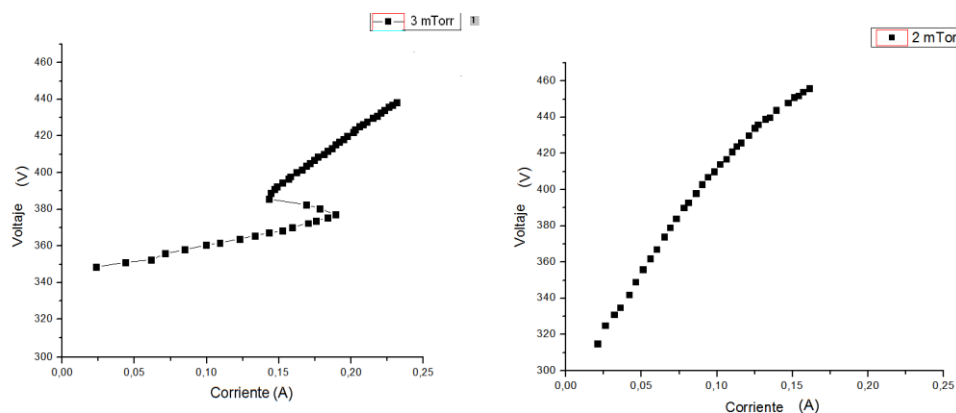


Figura 33: (izq) Curva corriente-voltaje con el target de CrN ; **Figura 34:** (der) Curva corriente-voltaje con el target de AlN.

2.1.3 CONDICIONES DE DEPOSICIÓN

Se realizaron pruebas para estimar las tasas de deposición de Cr, CrN y AlN. De acuerdo a los resultados obtenidos por Ruden [3] y Rojo et. al [4] se optó por una relación de gases que se muestra, junto con otras condiciones en la Tabla 2: condiciones del proceso

Tabla 2: condiciones del proceso

Temperatura (°C)	25
Presión de Background (Torr)	6×10^{-6}
Presión de trabajo (Torr)	3×10^{-3}
Flujo de Argón (SCCM)	10
Flujo de nitrógeno (SCCM)	1.5
Distancia entre electrodos (cm)	5 ± 1

2.2 CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

El material de trabajo se obtuvo una barra de $\frac{1}{2}$ " por 1m del Acero Orvar Supreme de la casa Axxecol de Colombia. Dicho acero es el equivalente al AISI H13, según la ficha técnica. Sin embargo, se verificó la composición por medio de un análisis de Espectrometría de Masas de Descarga Luminiscente con un equipo Thermal ELEMENT GD PLUS GD-MS. La Tabla 3 muestra la composición elemental encontrada, que corresponde a la de un acero AISI H13.[1]

Tabla 3 composición elemental del acero Orvar Supreme.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr
Porcentaje en Peso (%)	0.381	0.939	0.438	0.016	Menos de 0.001	5.15
Elemento	Ni	Mo	V	Cu	Base	
Porcentaje en Peso (%)	0.094	1.15	0.923	0.050	90.862	

Las probetas de $\frac{1}{2}$ " x 4mm fueron cortadas de dicha varilla antes de ser templadas (con una apariencia similar a la que indica la Figura 35. Sabiendo que el acero entregado por Axxecol estaba recocido, y que la dureza inicial era de 180 HRB, según el fabricante; se realizó un temple de núcleo a fin de otorgarle al sustrato propiedades similares a aquellas de piezas industriales, llegando a una dureza de 44-45 HRC [1], la cual fue comprobada mediante un durómetro Marca Petri Modelo F-26.

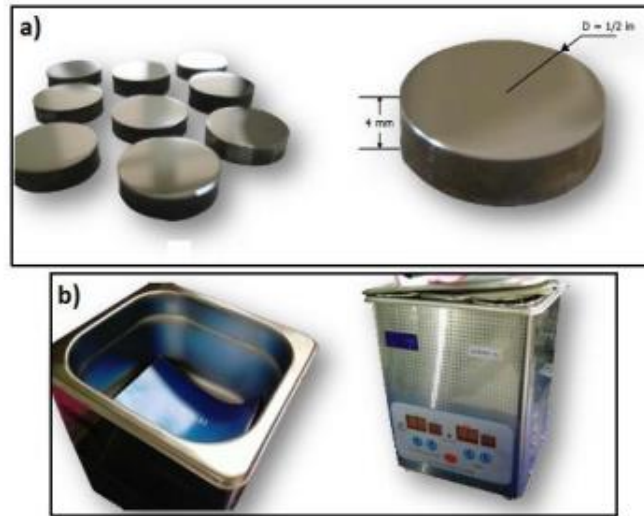


Figura 35a) probetas preparadas; b) Ultrasonido Rio grande modelo UD50SH-2L[10]

El siguiente paso en la preparación es el pulido de las probetas de AISI H13. Para ello se realizó un lijado con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) serie ascendente desde 80 a 1500, y posteriormente un paño impregnado con pasta de alúmina en suspensión acuosa, con granulometría provista por Buehler, de 1 y 0.03 μm .

Una vez obtenido el acabado ideal, se practicó un análisis metalográfico, atacando la superficie pulida de una de las muestras con ácido pícrico por menos de 10 segundos. [1] La micrografía a 10x Figura 36 muestra una matriz ferrítica homogénea (Clara), sin segregación de carburos, típica y deseable del AISI H13 sin tratamiento térmico. [2]

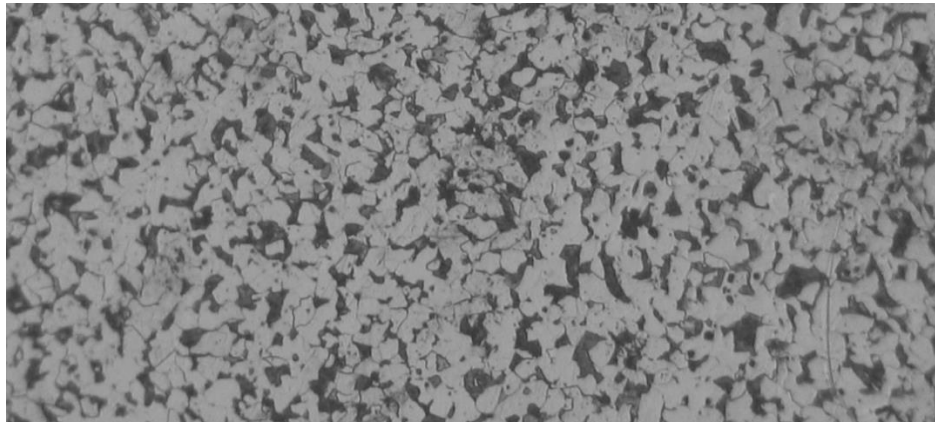


Figura 36. Superficie del acero AISI H13 en estudio. La matriz ferrítica clara está rodeada por carburos eutécticos (oscuros) cuya composición no es distinguible, no se observa microsegregación ni carburos secundarios.

2.2.1 PREPARACIÓN DEL ACERO H13

Una vez se alcanzó el acabado tipo espejo, se realizó limpieza ultrasónica con isopropanol por 15 minutos en un equipo de ultrasonido marca Rio grande modelo UD50SH-2L, que se ve en la Figura 35 b)

De la misma manera se utilizan sustratos de silicio (111) y Dynasil® para obtener las propiedades estructurales y químicas de los recubrimientos, a estos sustratos también se les realiza una limpieza ultrasónica por 15 min para eliminar impurezas y grasas de la superficie.

2.3 CARACTERIZACIÓN

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó difracción de rayos X en la Universidad Nacional sede Manizales, para identificar la estructura cristalina, parámetro de red y grupo de simetría, según los parámetros mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros del ensayo XRD

Equipo	Bruker D8 Advance
Incidencia	Rasante de 2°
Velocidad de medición	2 min por paso
Barrido	20 a 80 grados

2.3.2 PERFILOMETRÍA

Por medio de perfilometría se calcularon: la rugosidad de los recubrimientos, los esfuerzos intrínsecos y el espesor de las pleículas. Esto se realizó con un equipo KLA Tencor D-120 perteneciente al laboratorio RDAI (Figura 37).

El sustrato empleado fue Dynasil 4000, nombre comercial del vidrio de cuarzo fundido, fabricado por CTS Valpey Corp. (antes Valpey Fisher).

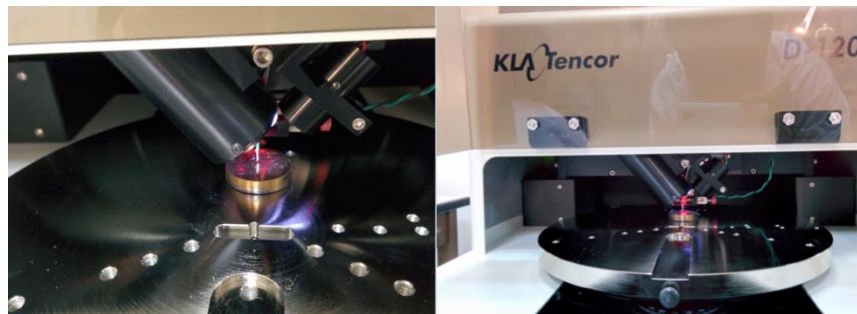


Figura 37 : Perfilómetro KLA Tencor D-120 perteneciente al laboratorio RDAI.[10]

2.3.2.1 Rugosidad

Se realizó un barrido de rugosidad cada 0,2 mm hasta recorrer toda la muestra, tomando 50.000 puntos en cada medición. Al realizar un barrido se crea un perfil de la rugosidad del material, siendo Sq la rugosidad media cuadrática correspondiente a la desviación estándar de la distribución de rugosidad más conocido como RMS, Sp es la altura entre la cresta más alta y el plano medio de rugosidad; Sv es la profundidad entre el plano medio de rugosidad y el valle más profundo, Sz es la altura entre el pico más alto y el valle más profundo y Ra es la rugosidad media aritmética. Todos los valores corresponden a perfiles de rugosidad compuestos de varias medidas lo que permite realizar un modelamiento 3D de la rugosidad.

2.3.2.2 Espesores

La Tabla 2.4 muestra los valores de espesor promedio (con medición en cinco puntos) y su desviación estándar. El espesor buscado es de 1.5μm, sin embargo, por cuestiones intrínsecas proceso de deposición, se presentan disminuciones en las tasas de deposición. Cuando la proporción Ar: N₂ aumenta a favor del nitrógeno se tienden a presentar nitruración del cátodo, por lo cual disminuye la tasa de pulverización.

Tabla 5 Espesores promedio de las películas obtenidas

Película	Espesor μm
CrN	1.34 ± 0.23
AlN	1.63±0.12
[CrN/AlN]1	1.54 ± 0.22
[CrN/AlN]20	1.42 ± 0.24
[CrN/AlN]40	1.47 ±0.31

2.3.3 NANOINDENTACIÓN

Ensayo de nanoindentación instrumentada, equipo marca Nanovea nanohardness tester, correcciones: desviación térmica penetración inicial y área de contacto, Utilizando el modelo de Oliver y Pharr.

Por medio del equipo de Nanoindentación se midió la dureza y el módulo de Young utilizando un equipo marca Nanovea nanohardness tester con indentador Berkovich con una complianza de $0.00035 \mu\text{m/mN}$, para control de indentación; corrección y análisis de resultados, se utilizó el método de Oliver y Pharr con indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento. En cada muestra se tomaron las medidas variando la carga de la indentación de 1 a 10 mN, con el fin de estudiar este efecto en las propiedades mecánicas de las películas.

2.3.4 PIN-EN-DISCO

Las pruebas de desgaste y coeficiente de fricción se realizaron por medio del ensayo de pin 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 39 junto con las variables del proceso Tabla 6



Figura 39 Tribómetro CSEM Instruments S.A. perteneciente al laboratorio RDAI. [10]

Tabla 6: condiciones para el ensayo de pin en disco.

Contrapar	Al_2O_3
Velocidad (cm/s)	5
Distancia (ciclos)	1000
Humedad relativa (%)	38 ± 1
Temperatura (°C)	18 ± 1
Carga (N)	5

2.3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-SEM

Microscopias SEM, se realizaron en un Equipo JEOL Modelo JSM-6480 LV y las pruebas de análisis elemental EDS, se realizaron en un equipo EDS OXFORD INSTRUMENT INCA Penta FETx3 modelo 7573 con capacidad de -500 Bias se tomaron micrografías de las pistas de desgaste obtenida en el tribómetro y a las probetas corroídas, empleando el mismo aumento manera de comparación también se tomaron micrografías a la pista de desgaste del sustrato de acero H13.

2.3.6 POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO

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 2.8, en donde por medio de las curvas Tafel se halló la velocidad de corrosión como el i_{Corr} ; En la Tabla 7, se describen las condiciones, todo el proceso se realizó dentro de una jaula de Faraday para evitar que señales electromagnéticas interfieran el ensayo.

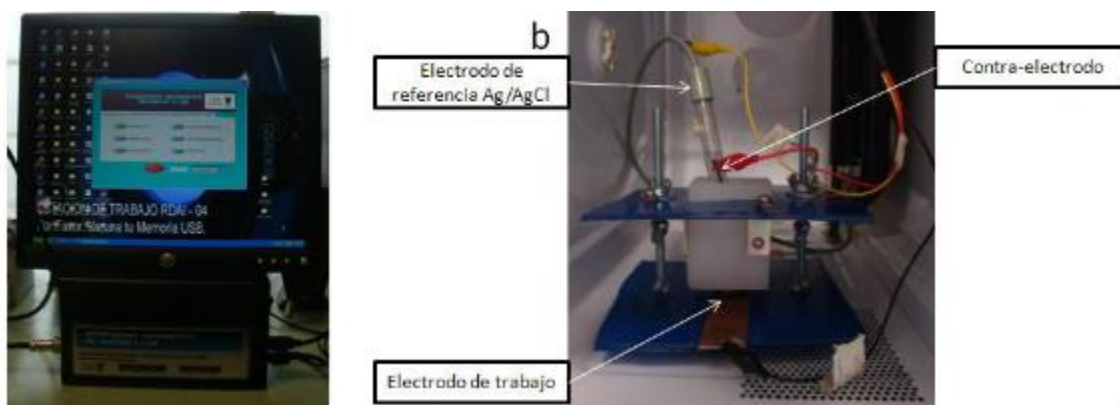


Figura 38: Equipo de Corrosión Potenciostato - Galvanostato (Izqu) y montaje experimental (der) pertenecientes al laboratorio RDAI.

Tabla 7 condiciones de los análisis electroquímicos realizados.

Solución	Salmuera (H ₂ O+NaCl 3,5%)
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contra electrodo	Ambiente

PH	7
Área	1 cm ²
Velocidad	1 mV/s
Dirección	Catódica
Barrido de voltaje	-400 mV hasta 900 mV

2.4 REFERENCIAS

- [1] Uddeholm AB, Ficha técnica del “Orvar Supreme.” Estocolmo, 2014.
- [2] W. Tang, X. Wu, Y. Min, and L. Xu, “Effect of Microstructural Homogeneity on Mechanical and Thermal Fatigue Behavior of a Hot-Work Tool Steel,” 6Th Int. Tool. Conf., pp. 755–765, 2002.
- [3] A. Ruden, “ANÁLISIS ESTRUCTURAL , SUPERFICIAL Y TRIBOLÓGICO : RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRÓN SPUTTERING REACTIVO ANÁLISIS ESTRUCTURAL , SUPERFICIAL Y TRIBOLÓGICO : RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRÓN SPUTTERING,” Universidad Nacional Sede Manizales, 2011.
- [4] Rojo, J. Oseguera, O. Salas, and J. Acosta, “Process structure properties relationship during formation of CrN and AlN layers on H13 Steel,” Surf. Coatings Technol., vol. 203, no. 3–4, pp. 217–222, Nov. 2008.

3 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1.1.1 Nitruro de Aluminio

La fase wurtzita del AlN, que es estable a condiciones de presión y temperatura ambiente,. En ella de acuerdo a esto, cada átomo de Al se encuentra enlazado a cuatro átomos de N formando un tetraedro distorsionado (Figura 39, derecha). Así, los tres enlaces B1 del AlN tienen una distancia menor que B2, siendo este de un carácter iónico más pronunciado, lo cual requiere que las partículas que se depositen sobre tal eje, cuenten con una mayor energía [1].

De allí que esta orientación se favorezca cuando la deposición se hace con caminos libres medios cortos (distancia cátodo-sustrato), las partículas llegan con una energía media mayor y se favorece la orientación (100). Sin embargo, a bajas presiones de trabajo y altas densidades de potencia, se favorece la orientación (002). [2], [3]. La Figura 39 muestra las fases cristalinas obtenidas en los recubrimientos sintetizados.

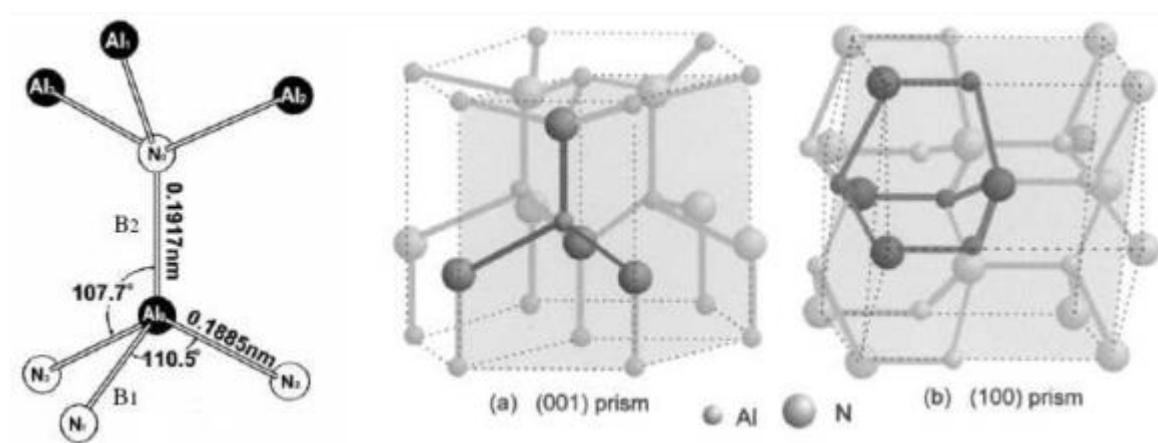


Figura 39: descripción gráfica del sistema hexagonal tipo Wurtzita presente en los recubrimientos obtenidos. [1]

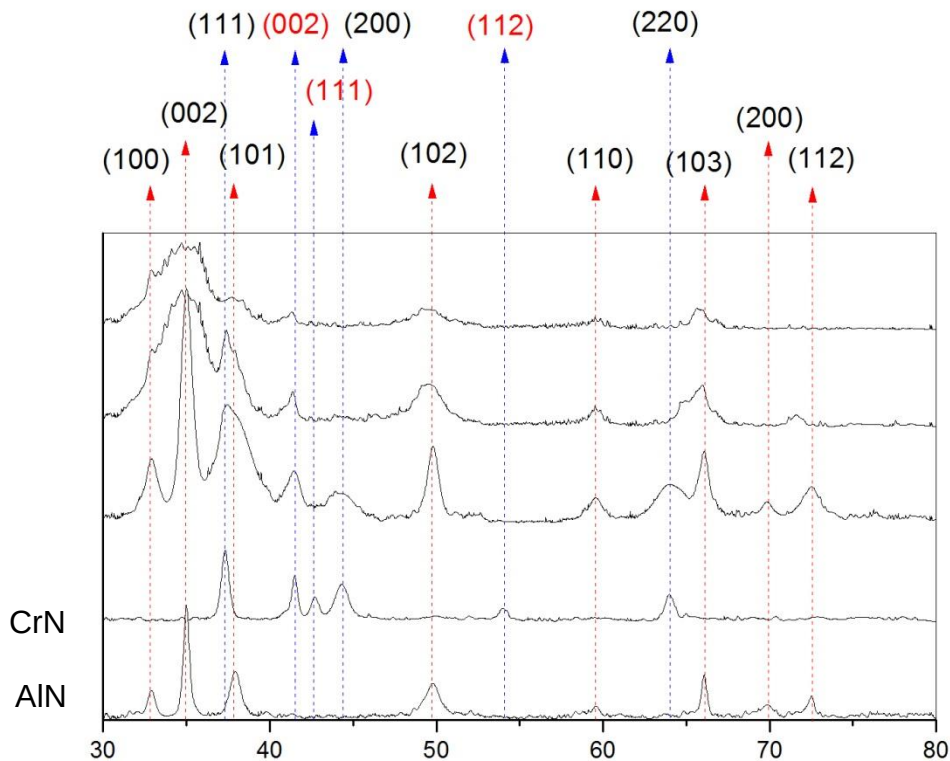


Figura 40: Difractograma de rayos x correspondiente a los recubrimientos obtenidos.

En este caso, se presenta la formación de una textura cristalográfica en el plano (002), lo que indica una orientación preferencial en dicha dirección, correspondiente con la wurtzita que es la fase más estable de las estructuras posibles en los compuestos de AlN, debido a que se presenta acortamiento en la distancia entre los planos de la estructura, lo cual le otorga también mayor densidad [2, 4]. Consecuentemente, esto se correlaciona con prestaciones mecánicas y tribológicas favorables.

Pueden observarse otras reflexiones de Bragg, p.ej. la correspondiente al plano (100) en $\theta=33.183^\circ$, con una intensidad relativamente pequeña, indicando que las películas son policristalinas

El tamaño de cristalito obtenido utilizando la ecuación de Scherrer fue de 8.08619 Å y las microdeformaciones de 0.0387175. Dichos valores se encuentran en el rango de los nitruros intersticiales depositados por técnicas PVD [5], sin embargo, las microdeformaciones encontradas indican una baja cantidad de esfuerzos, los cuales son consecuentes con una estructura cristalina hexagonal. [6].

3.1.1.2 Nitruro de Cromo

La formación de estructuras alotrópicas del Cr_xN ha sido reportada por diferentes autores y está relacionada a la cantidad de nitrógeno aportada al recubrimiento durante la etapa de deposición. En la

Figura 43: fases del nitruro de Cr. A) Cr_2N (hexagonal) b) Cúbica FCC [2].

se muestran las dos fases que puede adoptar, como se discutió en el marco teórico:

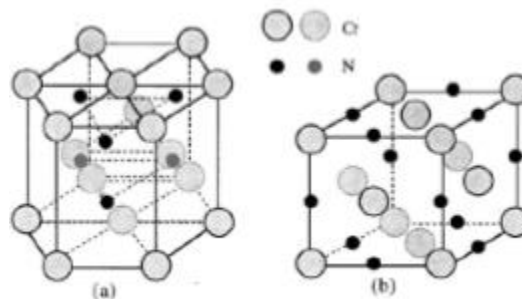


Figura 43: fases del nitruro de Cr. A) Cr_2N (hexagonal) b) Cúbica FCC [2].

La deficiencia de nitrógeno desestabiliza la relación ergódica del nitruro cúbico y genera la formación del nitruro hexagonal, el cual es químicamente más estable [7, 8].

En el difractograma de CrN se destacan los planos (111) a $2\theta=37.65^\circ$ y (200) en a $2\theta=44.83^\circ$, que se asocian a la fase FCC (CrN). También se encuentran (111) a $2\theta=42.32^\circ$, y (112) a $2\theta=54.18^\circ$, asociados a la fase hexagonal (Cr_2N). Es de notar que no se observan los planos (110) para Cr, ni (104) correspondiente al Cr_2O_3 .

El tamaño de cristalito obtenido fue de $12.902958 \text{ \AA}$ y las microdeformaciones adimensionales fueron de 0.01041325. La estructura polimorfa del material obtenido, hace que las microdeformaciones disminuyan con respecto al AlN. Sin embargo, los valores obtenidos se encuentran en el rango típico para diferentes nitruros intersticiales como el TiN [9], [10].

3.1.1.3 Multicapas

La bicapa depositada muestra los picos pertenecientes a la capa superficial de AlN, aparte de la convolución de los picos pertenecientes a las direcciones AlN-(101) y CrN -(111), además de la aparición de los picos en las direcciones (002) y (220) del pertenecientes al Cr_2N y al CrN respectivamente.

De igual forma se observa la desaparición de los picos (111) y (112) posiblemente por la baja intensidad observada para la fase de CrN. A pesar de esto es posible concluir que la bicapa depositada se encuentra compuesta por una combinación de AlN hexagonal y nitruro de cromo (el cual nuevamente demuestra su carácter alotrópico, pues se observan las dos fases encontradas durante la deposición de la monocapa). El incremento en el ancho de los picos en el difractograma se debe al aumento en los esfuerzos generados por la interfase CrN/AlN, pues es conocido que el tamaño del cristalito es proporcional al inverso del FWHM del pico y proporcional a las microdeformaciones adimensionales [11]. Este parámetro puede aumentar igualmente con el desorden de la estructura cristalina, sin embargo la evidente cristalinidad de ambos materiales permite descartar la amorfización.

Al incrementar el número de capas la deformación, y por tanto el esfuerzo residual debe incrementarse. Esta situación hace que el ancho de los picos pertenecientes al AlN a bajos ángulos 2θ se vean convolucionados y continúe incrementando el ancho del pico que corresponde a la convolución de AlN- (101) y CrN-(111). Sin embargo, la presencia de picos en el patrón de difracción evidencia las características cristalinas del compuesto multicapa, teniendo en cuenta que a periodos pequeños (i.e., $\Lambda \approx 19$ nm) el espesor puede generar deformaciones discontinuas, incluso para la resolución del difractómetro, lo que puede incrementar el ancho aparente de los picos en el Difractograma [12- 14].

3.2 PERFILOMETRÍA

3.2.1.1 Rugosidad

La tabla 8, a continuación, muestra cómo cambia la rugosidad en los recubrimientos, en términos de su rugosidad promedio y su desviación media, como se discutió en la Sección 1.5.4.

Tabla 8: datos de rugosidad promedio en los recubrimientos estudiados

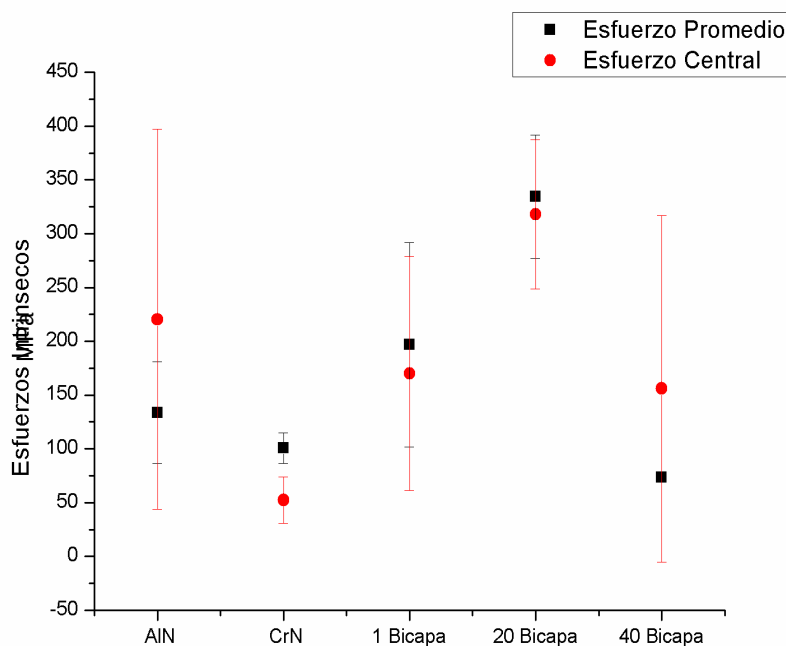
Recubrimiento	S_a (nm)	$\pm S_q$ (nm)
Silicio (sustrato)	57.1	80.2
CrN	33.3	43.8
AlN	23.5	39.3
[CrN/AlN] ₁	62.6	84.5

[CrN/AlN] ₂₀	126	196
[CrN/AlN] ₄₀	61.4	127

3.2.1.2 Esfuerzos intrínsecos

La Figura 41 muestra los esfuerzos intrínsecos calculados para los recubrimientos monocapa, y multicapa con diferentes períodos, según lo descrito en la sección 1.5.4. Dichos esfuerzos están fuertemente influenciados por parámetros de deposición tales como: voltaje de polarización, temperatura y presión, que controlan el bombardeo de iones con la suficiente energía para compactar los átomos encargados de formar los clústers, sin que estos causen una pulverización de la película formada; esto sucede durante toda la deposición del recubrimiento. Los esfuerzos presentes en las películas son de tipo compresivo, estos esfuerzos se presentan por el incremento en la densidad local generada por el bombardeo iónico durante la deposición [15].

Los recubrimientos en forma de monocapa de AlN presentan un elevado esfuerzo central con una desviación en cuyo rango se encuentra incluido el esfuerzo promedio, los recubrimientos están crecidos sobre una capa semilla que permite relajar esfuerzos inherentes del proceso presentes en la interfaz acero-



recubrimiento. Sin embargo, en este caso, el crecimiento de AlN (material cerámico) sobre una capa metálica causa una tensión adicional, la cual se ve reflejada los valores de esfuerzo encontrados. el caso contrario ocurre con la monocapa de CrN, donde la capa semilla de Cr difunde en la interfaz Cr/CrN, según lo encontrado por Rúden [7] y Rodríguez [16], lo cual causa una interfaz menos abrupta, y consecuentemente se ve en una disminución comparativa de los niveles de esfuerzo.

Los esfuerzos intrínsecos de las multicapas depositadas muestran un incremento en el esfuerzo promedio con respecto al de sus homólogas monocapas; con excepción de [CrN/AlN]₄₀, donde se observa una relajación de esfuerzos atribuible a que la presencia de las dos fases del CrN (ver 3.1.1), en espesores tan pequeños puede desacoplar la interfaz entre los dos materiales. Este efecto puede tener repercusión sobre la monocapa de CrN, que al tener dos estructuras alotrópicas del nitruro de Cr muestra un menor esfuerzo que el AlN, incluso cuando su estructura cúbica centrada en las caras es más densa. Los resultados encontrados se encuentran en concordancia con los estudios de la estructura cristalina realizados por XRD. (Ver 3.1.1)

3.3 NANOINDENTACIÓN: PROPIEDADES MECÁNICAS

3.3.1.1 Dureza (H), módulo de elasticidad (E) resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2)

Por medio de nanoindentación instrumentada se evaluaron las propiedades mecánicas de las diferentes configuraciones depositadas, utilizando los parámetros mencionados en la sección 2.3.3.

De esta manera, en la Figura se encuentran los valores de dureza. De dicha figura se pueden resaltar cuatro aspectos importantes:

- La capa de AlN posee una dureza mayor que la CrN, registrando una diferencia del 67.16%. Como se mencionó en la sección 3.2.1.2, la formación de dos fases de nitruro de cromo, FCC y hexagonal (CrN y Cr₂N), reduce las propiedades mecánicas del material por desacoplamiento. Este efecto no sólo produce una relajación estructural, sino que también reduce el endurecimiento por deformación plástica [7].
- Por otro lado, la bicapa registra un comportamiento intermedio entre las dos monocapas, debido a que existe una configuración de una capa dura sobre una capa suave (AlN sobre CrN), de tal forma que ante una carga la capa de

CrN se deforma plásticamente en mayor cantidad que la capa de AlN y de esta forma el área de contacto aumenta, disminuyendo la dureza de ésta respecto a la capa de AlN en forma de monocapa.

- Un tercer comportamiento se refiere a las multicapas, en el cual se observa un decaimiento en la dureza para las 20 capas. Este fenómeno se asocia al incremento de esfuerzos residuales en la película, que produce una reducción en la dureza y posibles fracturas prematuras en el recubrimiento.
- El aumento de dureza para el recubrimiento depositado con 40 bicapas se debe a la generación de interfaces por la deposición de las multicapas, las cuales se actúan como barreras para el movimiento de dislocaciones y posibles grietas generadas, disminuyendo las dislocaciones geométicamente necesarias y de este modo el área de contacto.

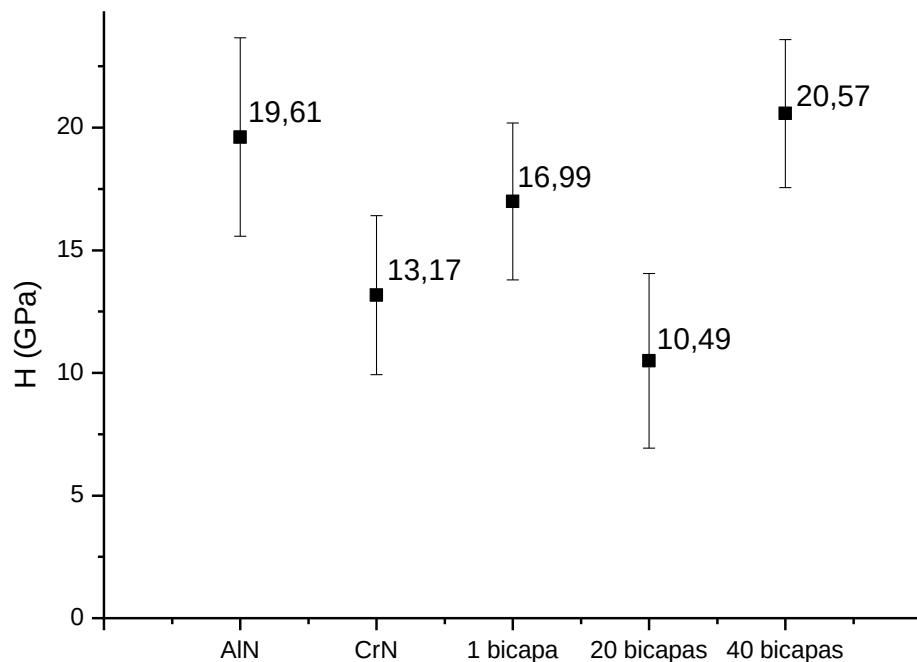


Figura 42: Durezas encontradas por nanoindentación en los materiales obtenidos.

En la Figura 426 se observa el módulo de elasticidad (E) encontrado en las diferentes configuraciones. Se observa un comportamiento similar al ocurrido en la

medición de la dureza con la excepción importante de que el módulo de elasticidad de las 40 bicapas es menor al de la monocapa de AlN, en contraposición a lo ocurrido en la dureza, lo cual se relaciona con la disminución en la ductilidad del sistema. Este comportamiento frágil se puede deber a la generación de microgrietas en las fronteras de la estructura columnar, las cuales se propagan a través de las interfaces, efecto que se observa en las diferentes configuraciones de multicapas, lo cual indica que la configuración de bicapas de una capa dura sobre una capa suave no mejora el comportamiento elástico del material.

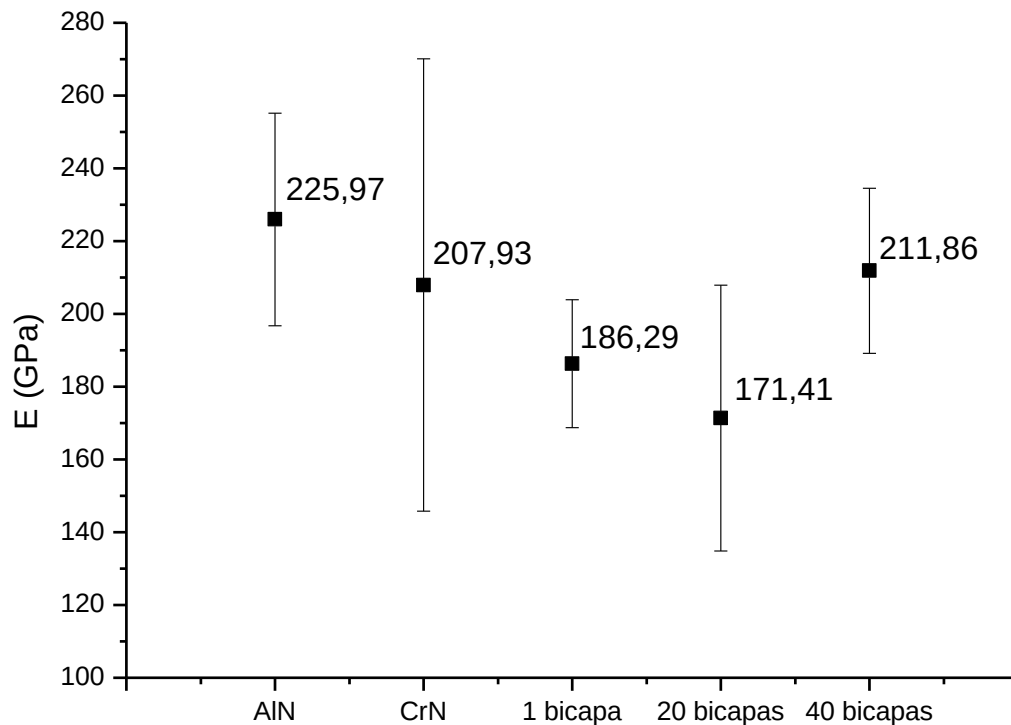


Figura 43 módulos de elasticidad encontrados en los materiales obtenidos.

Respecto al tipo predominante de contacto, se determinó la resistencia a la deformación o índice de plasticidad, mostrado en la Figura 44, en ella se evidencia que existe un comportamiento predominantemente plástico para todas las configuraciones, lo cual muestra que a pesar de que existe una disminución en la ductilidad del sistema por el aumento de las multicapas, causado por un aumento de dureza y una disminución en el módulo de elasticidad, la superficie de los recubrimientos no es frágil, lo cual es un indicador de que sus propiedades

tribológicas serán buenas al no existir nucleación de fallas o su respectivo crecimiento.

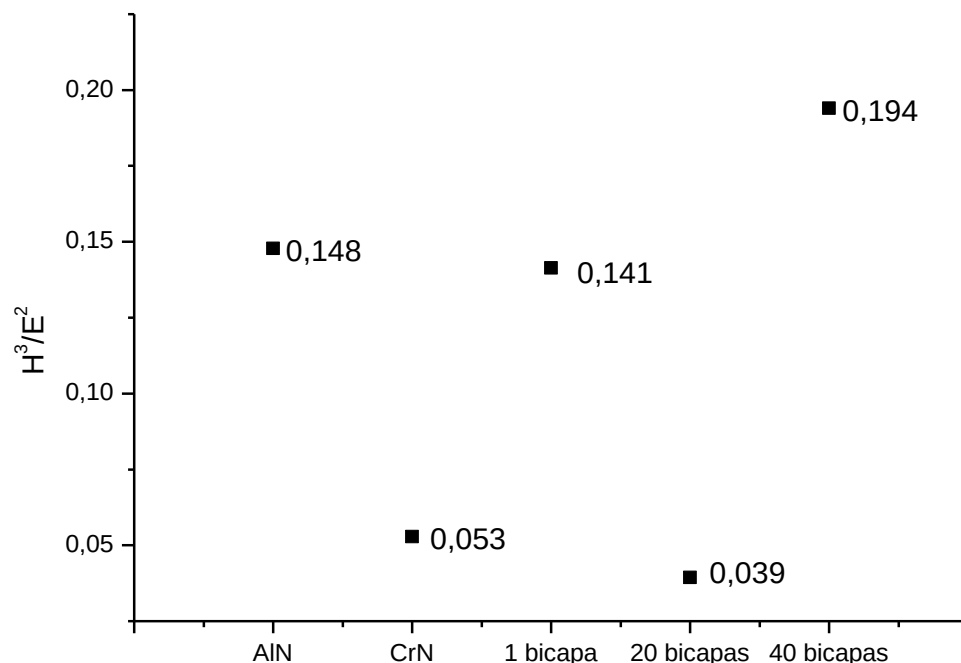


Figura 44 índice de plasticidad encontrado para los recubrimientos

También se registraron las curvas de carga contra desplazamiento representativas para cada material (Figura 45: curvas de carga en N vs. Penetración para cada material), de las cuales puede destacarse la profundidad final y la remanente de penetración. De ellas, la configuración de 40 bicapas fue la de menor profundidad de penetración, lo cual respalda los resultados obtenidos en la medición de dureza.

De la misma manera, en la gráfica de trabajo de indentación contra carga aplicada, la cual muestra que para un mismo valor de carga se necesitó un mayor trabajo de indentación para la configuración de 40 bicapas y la monocapa de AlN, que para todas las demás. Esto se relaciona directamente con la dureza y resistencia a la deformación plástica, anteriormente explicadas. Es importante notar la calidad de las curvas lo cual es un indicio de la homogeneidad de las películas obtenidas.

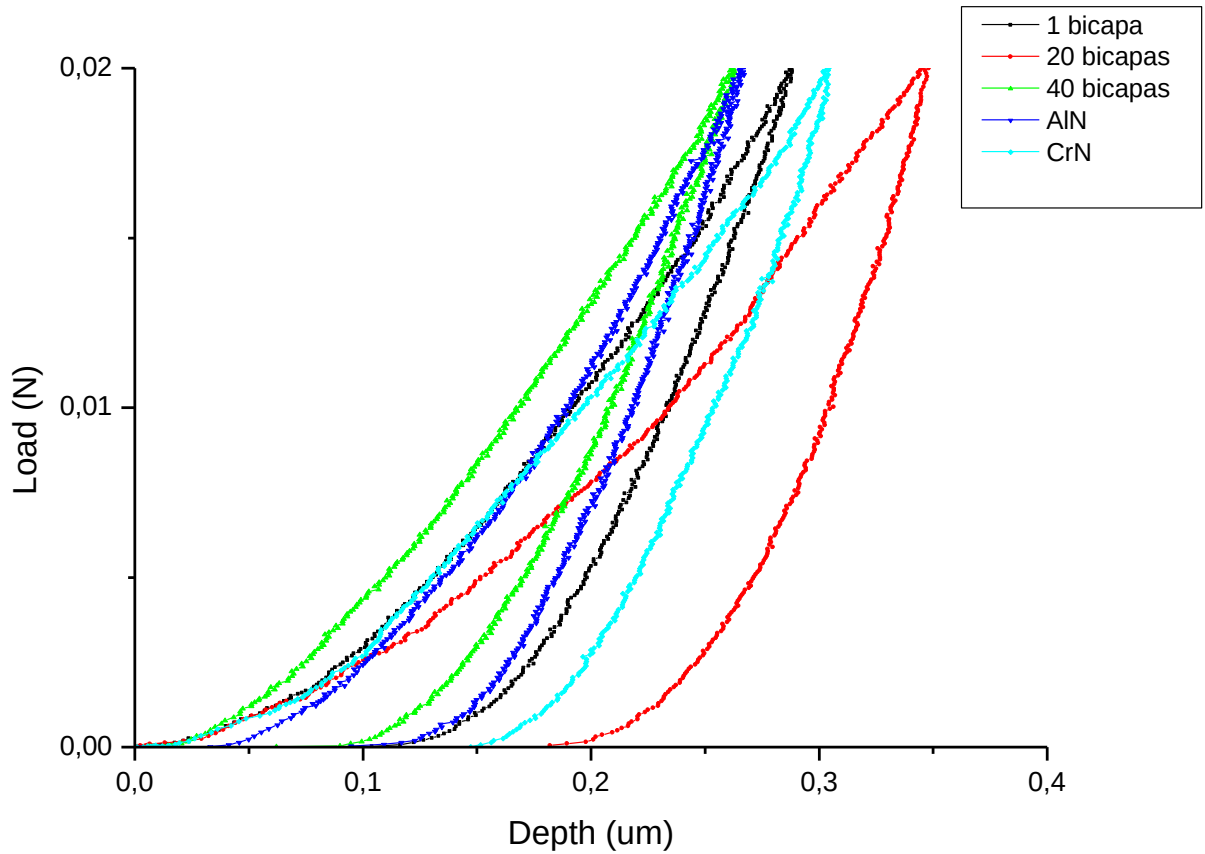


Figura 45: curvas de carga en N vs. Penetración para cada material

3.4 TRIBOLOGÍA

3.4.1.1 Coeficiente de Fricción COF

En la Figura , se presentan las curvas de coeficiente de fricción (COF) en función de los ciclos recorridos por cada probeta⁷ (en las condiciones especificacasa en la sección 2.3.4 más atrás):

⁷ Acero AISI H13 y los recubrimientos CrN, AlN y (CrN/AlN)_n=1, 20, 40 con un par tribológico de Al₂O₃.

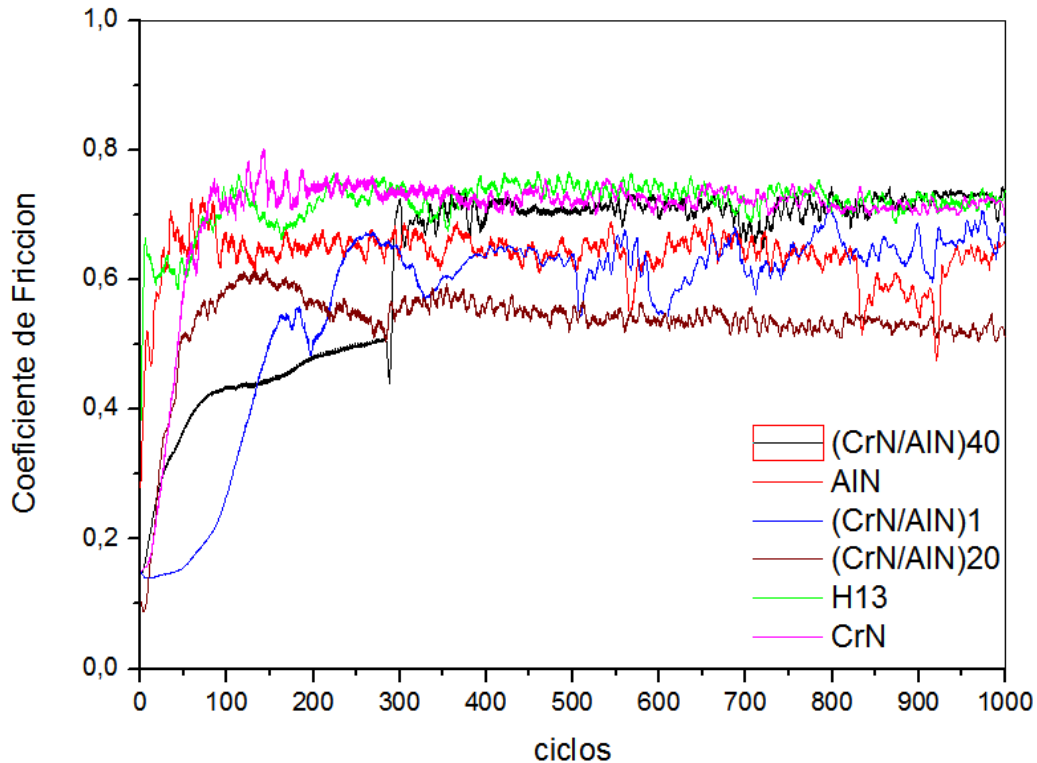


Figura 49: Coeficientes de fricción en función de los ciclos recorridos por cada probeta (ver sección 2.3.4)

3.4.1.1.1 Sustrato y monocapas

Para el acero AISI H13 (Verde) y para el recubrimiento de CrN (púrpura), se obtiene un COF aproximadamente de 0.7, con un comportamiento similar en la gráfica de fricción.

Al observar las micrográficas SEM para ambos materiales, el acero AISI H13: Figura 46 a) muestra una pista uniforme pero con partículas de arado dentro de la pista de desgaste. Para el recubrimiento CrN Figura 46 b), la pista de desgaste muestra la presencia de partículas abrasivas, así como de partículas deformadas plásticamente.

El recubrimiento de AlN presenta un COF de 0.6. Además, su curva de fricción (roja) presenta diferentes cambios a lo largo del sistema, los cuales se atribuyen a la combinación del Al en el recubrimiento y la alúmina (que hace las veces de par tribológico); pues durante el paso del pin, el efecto de la fricción generada entre las superficies en contacto evoluciona hasta obtener una micro soldadura en la pista de desgaste. Por su parte la micrografía SEM del AlN -Figura 46 c)- evidencia una pista poco uniforme, debida al material de transferencia entre el pin y el recubrimiento [4].

3.4.1.1.2 Multicapas

Para el recubrimiento de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_1$, la curva (azul) evidencia una primera etapa - hasta los 150 ciclos- donde hay un pulido y enseguida una deformación de asperezas de la superficie. En la etapa final se llega a una estabilidad de las partículas de desgaste. El COF es aproximadamente 0.6, comparable con la monocapa de CrN pero menor al del acero sin recubrir. Al observar la micrografía SEM de este recubrimiento (Figura c)) se ve una pista uniforme con formación de partículas de alúmina que llegan a generar trioxidación; a su vez, este tipo de desgaste permite la generación de partículas no agresivas, más bien protectoras frente al sustrato.

En el caso de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_{20}$, se observa en la curva (vinotinto) una primera fase hasta los 100 ciclos, donde hay un incremento drástico en la eliminación de asperezas. Hay, además, un comportamiento semiestable a lo largo de la prueba, esto debido a que la limpieza superficial incrementa la fuerza de fricción, lo cual resulta en una superficie pulida.

Este recubrimiento presenta un COF de 0.5, menor al acero AISI H13 y que CrN. Al observar la correspondiente micrografía SEM (Figura e), se visualiza una pista con fallas producidas por *espalación* por recuperación [2, 3].

Para el recubrimiento de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_{40}$ (negro) se encuentra una primera fase hasta 100 ciclos, donde hay un cambio de pendiente debido a la estabilización de las dos superficies y eliminación de asperezas. De 100 a 300 ciclos las asperezas de la multicapa son de menor dimensión que las generadas inicialmente; el cambio drástico de pendiente a los 300 ciclos es atribuible al desgaste total del recubrimiento, ya que al formar multicapas con este tipo de nitruros se obtienen niveles superiores de esfuerzos y sus partículas de adhesión afectan la pista de desgaste. De esta manera se genera debris (o partículas de remoción) que ingresan constantemente al área de acción del par tribológico, cada vez con mayor superficie de remoción.

El comportamiento después de los 300 ciclos es similar al sustrato con un COF de 0.7, observando la gráfica de micrografía SEM del $(\text{CrN}/\text{AlN})_{40}$ en la Figura f) se observa una pista irregular con bordes asimétricos, *espalación* y presencia de material remanente [11].

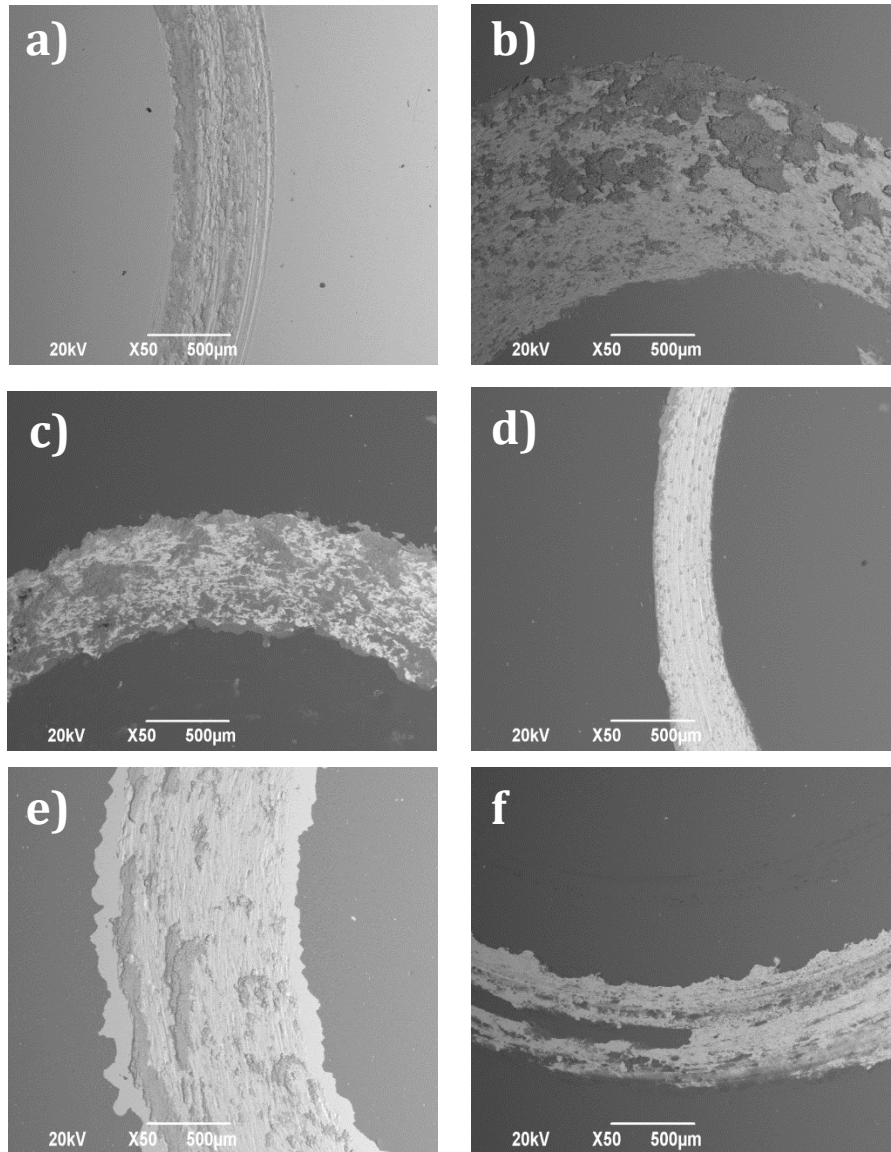


Figura 50: Micrografías SEM de las pistas de desgaste, X50 de los diferentes recubrimientos a) AISI H13, b)CrN, c) AlN, d) (CrN/AlN)₁, e) (CrN/AlN)₂₀ , f) (CrN/AlN)₄₀

3.4.1.1.3 Coeficiente de desgaste

La tabla 9 muestra la variación del coeficiente de desgaste (COD) para el sustrato y los diferentes recubrimientos, como medida de desgaste, según lo discutido en la sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, más atrás:

Tabla 9: coeficiente de desgaste (COD) para los materiales preparados

Material	COD ± 0.001
----------	-----------------

	(m ³ /Nm)
AISI H13	0.040
AlN	0.025
CrN	0.035
[CrN/AlN] ₁	0.020
[CrN/AlN] ₂₀	0.015
[CrN/AlN] ₄₀	0.030

El menor COD se obtuvo [CrN/AlN]₂₀, relacionado con el ensayo de tribología y su respectiva micrografía SEM, esto puede darse ya que se obtuvo un COF 0.5 menor al sustrato sin recubrir, los nitruros de Al y Cr en forma de multicapa forman un recubrimientos protector cuando se trabaja con un par de alumina. En cambio, este fenómeno no ocurrió con el sistema de 1 bicapa, ya que espesores totales similares al espesor de trabajo de este estudio, sobretodo un sistema con un bajo período como (CrN/AlN)₄₀, hay demasiados esfuerzos residuales, que pueden provocar fallas, haciendo que el recubrimiento no proteja al sustrato en eventos de contacto dinámico, y en cambio, por los subproductos del desgaste, el daño pueda ser aún mas agresivo [5,6].

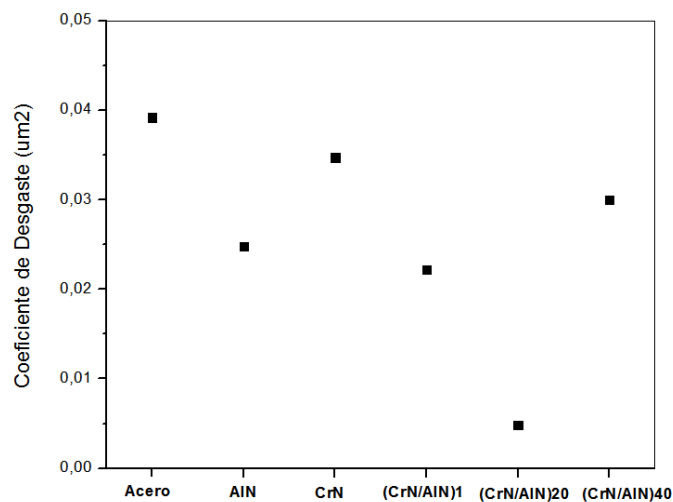
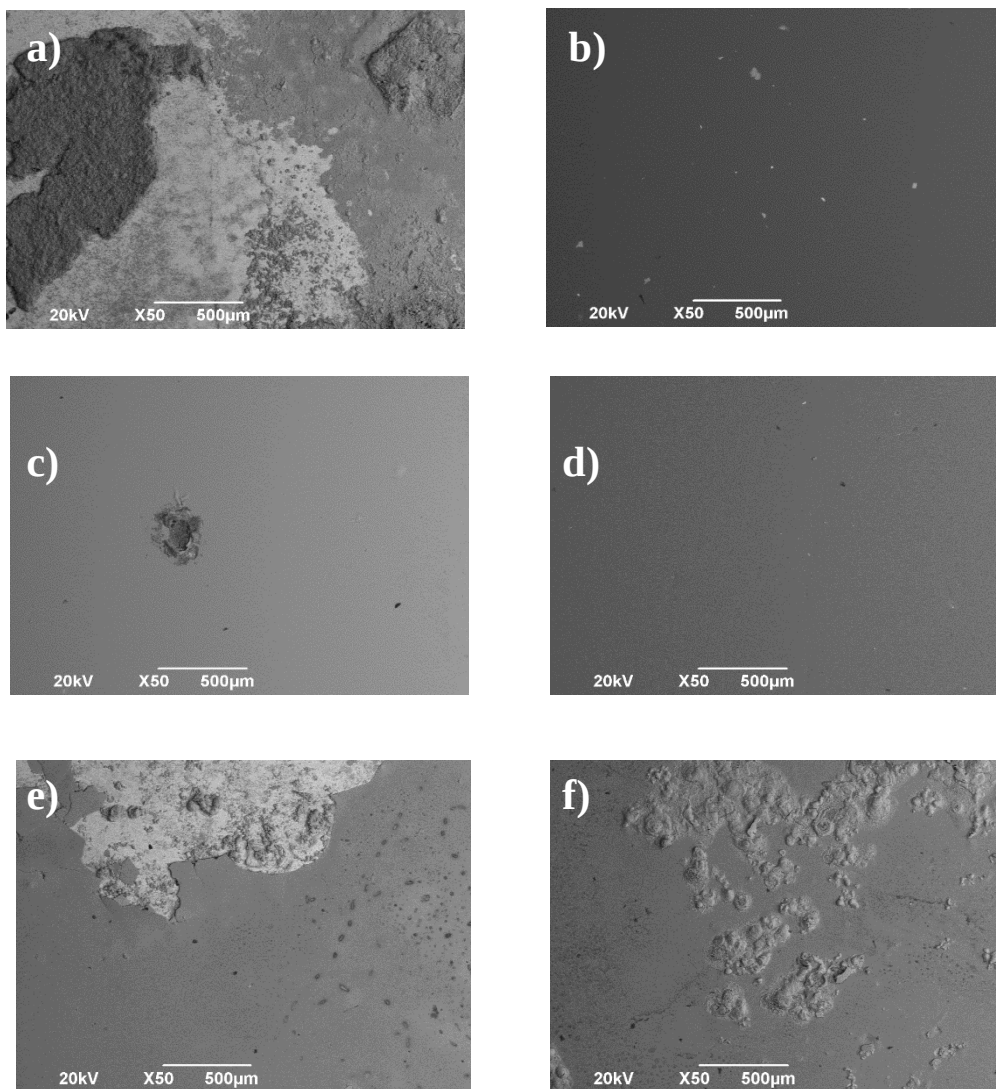


Figura 46 Coeficiente de desgaste de los materiales sintetizados.

3.5 CORROSIÓN

3.5.1.1 Productos de corrosión

La Figura muestra las superficies resultantes del análisis electroquímico que se discutirán a continuación. Además, se caracterizaron los productos de corrosión en la superficie de todas las muestras usando EDS (en la sección de marco teórico



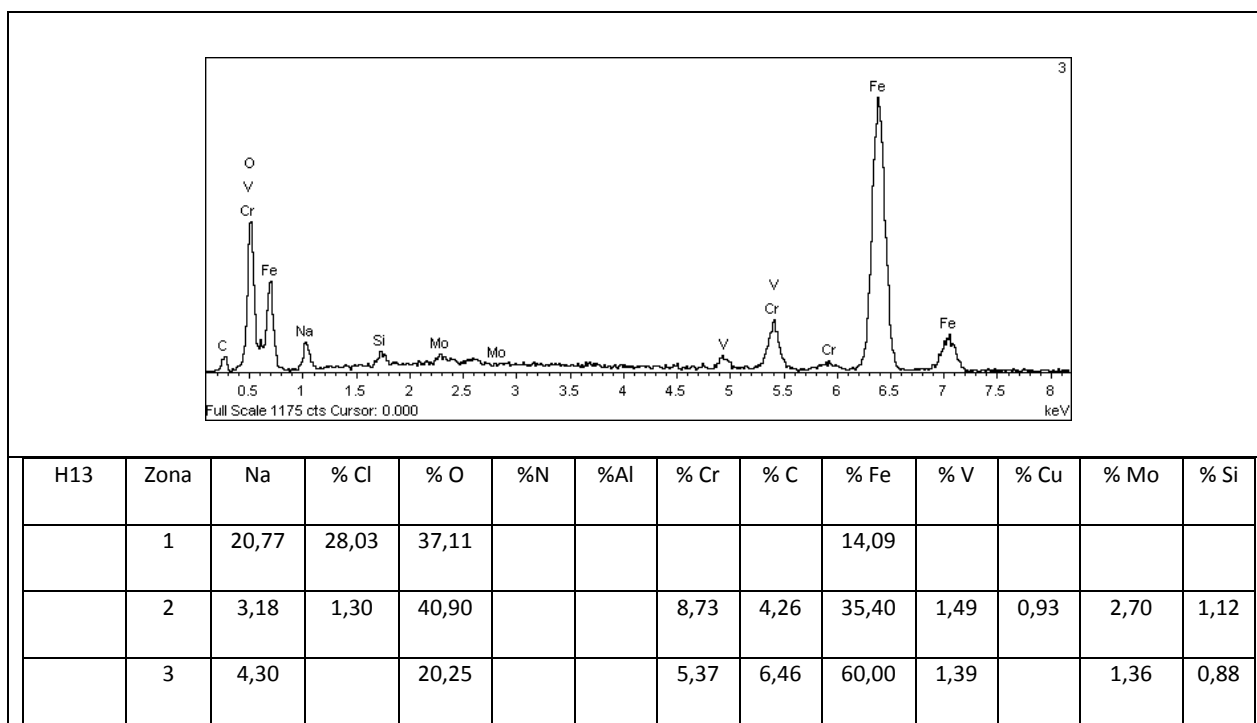
página 31, Sección ENERGY DISPERSION X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)

3.5.1.1.1 Sustrato

La Figura 53 a) hace detalle sobre tres zonas en la superficie del sustrato corroído. Por su parte, la tabla 10 da una medida semicuantitativa de la composición superficial del sustrato corroído, junto con un espectro representativo EDS. Los elementos químicos que se enlistan corresponden con los aleantes descritos por el fabricante en la Sección 2.2

Se resalta la presencia de Cl^- , que como es bien sabido, promueve el ataque corrosivo del O_2 en la atmósfera a través de la capa difusa que se forma en la película de agua perenne sobre cada material metálico en condiciones atmosféricas. [21] Lo anterior está inmerso en una capa de óxidos de Fe, provenientes de la corrosión del sustrato.

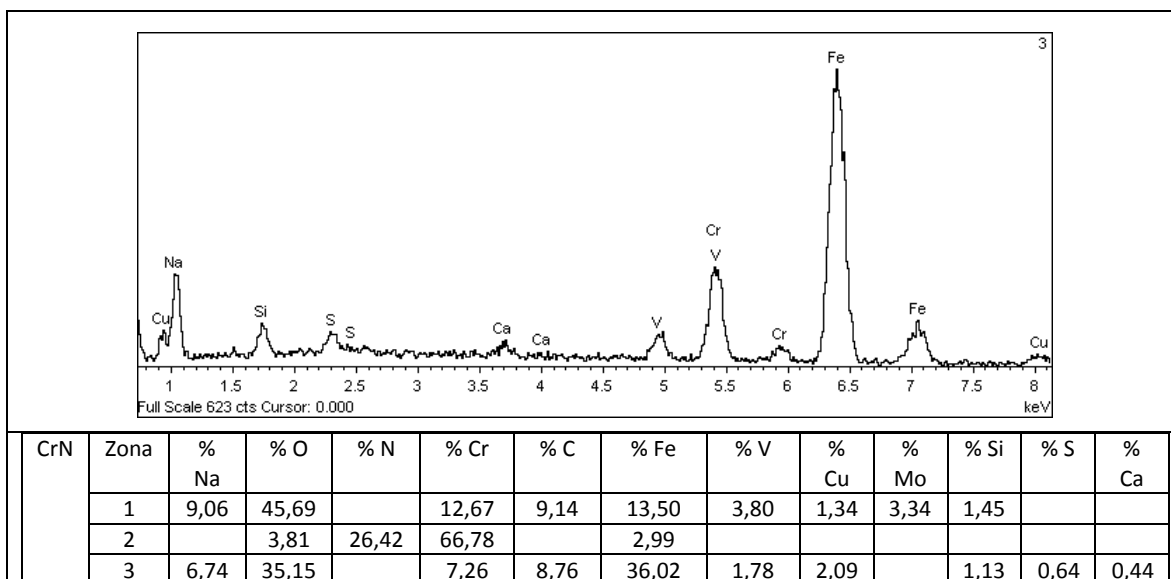
Tabla 10: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión del sustrato.



3.5.1.1.2 Monocapas

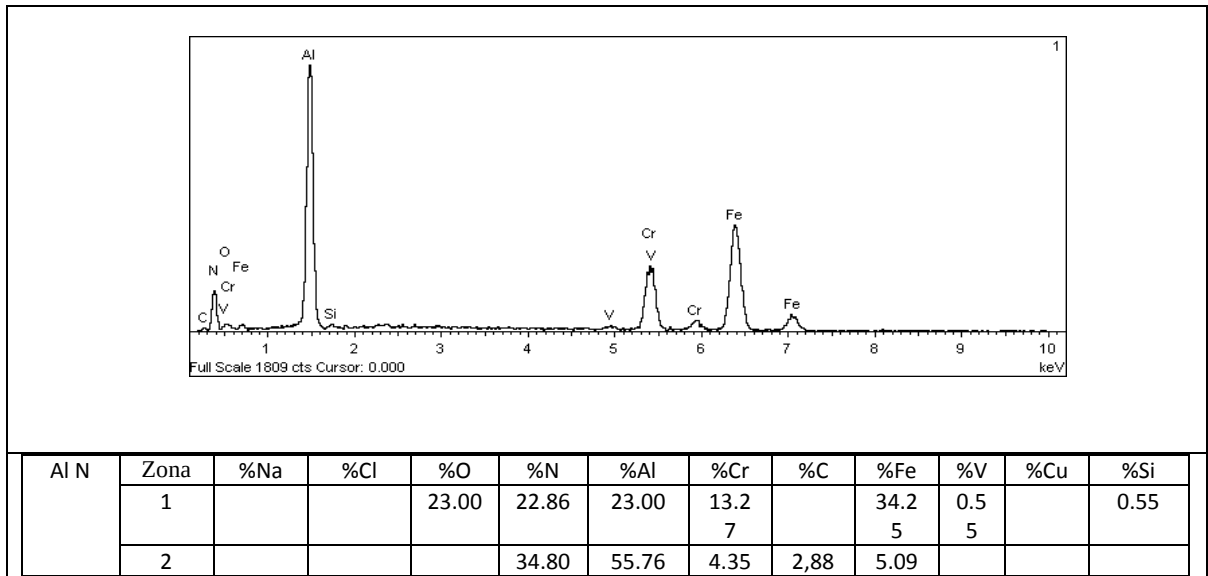
CrN: en la imagen dentro de la tabla 11, se muestra un punto de corrosión localizada donde se alcanza a ver el sustrato. El contenido de oxígeno en la zona 2 se atribuye óxidos superficiales resultantes del contacto de las muestras con la atmósfera luego de salir del reactor. Es de notar que el porcentaje de O_2 en las zonas 1 y 3, es drásticamente mayor, lo cuál es atribuible al efecto de la corrosión localizada

Tabla 11: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión en la monocapa de CrN.



AlN: La tabla 12 muestra la caracterización para la capa de nitruro de aluminio, dentro de un poro (zona1) y en la superficie del recubrimiento (zona 2). Ambas muestran composiciones esperadas para sustrato y recubrimiento, respectivamente.

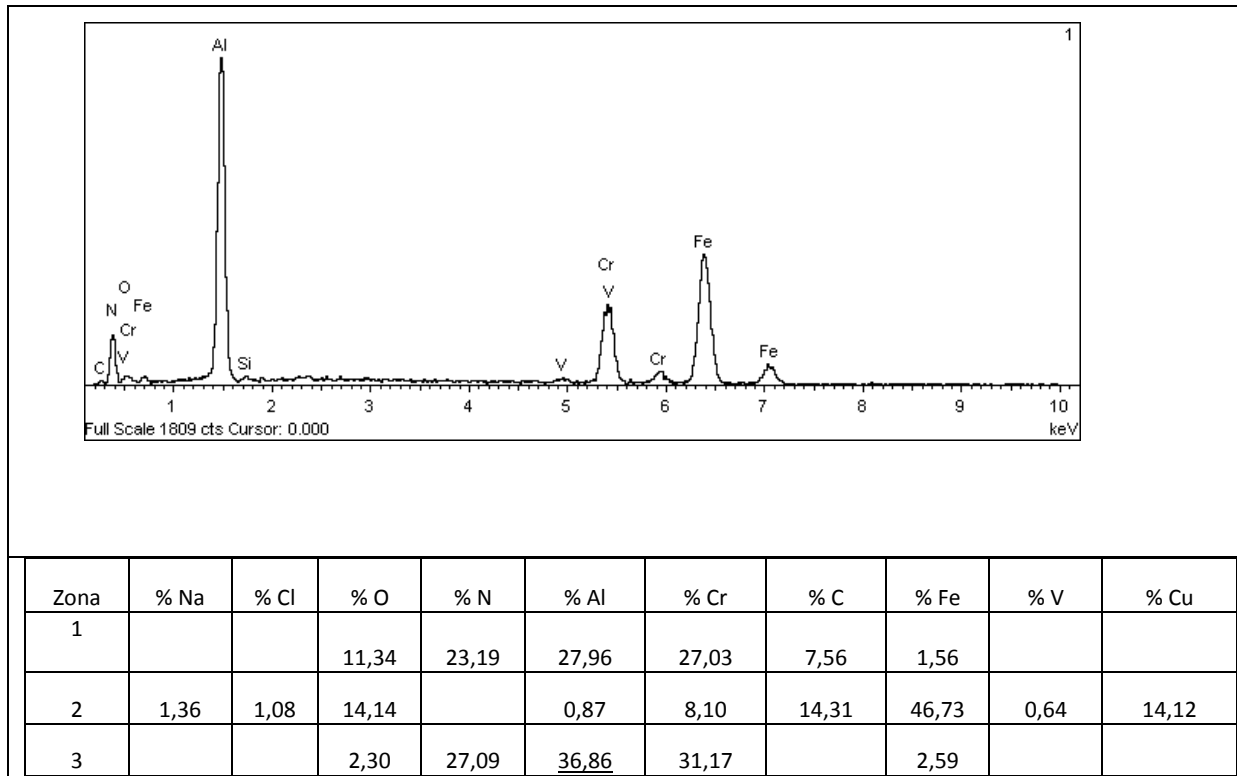
Tabla 12: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión en la monocapa de AlN.



3.5.1.1.3 Multicapas

[CrN/AlN]₁: En las figuras de la tabla 13 se examinan tres zonas de el recubrimiento con una bicapa. La primera zona corresponde a una discontinuidad en el recubrimiento que, podría revelar una subcapa del recubrimiento o una pequeña parte del sustrato, a juzgar someramente por la composición que arrojó el experimento al estudiar este punto (reconociendo las limitaciones de la técnica). Un punto de corrosión más grande y desarrollada corresponde a la zona 2, allí aparecen nuevamente componentes mayoritarios y aleantes del sustrato, así como presencia de residuo del electrolito (aparentemente depositados en los bordes del poro).

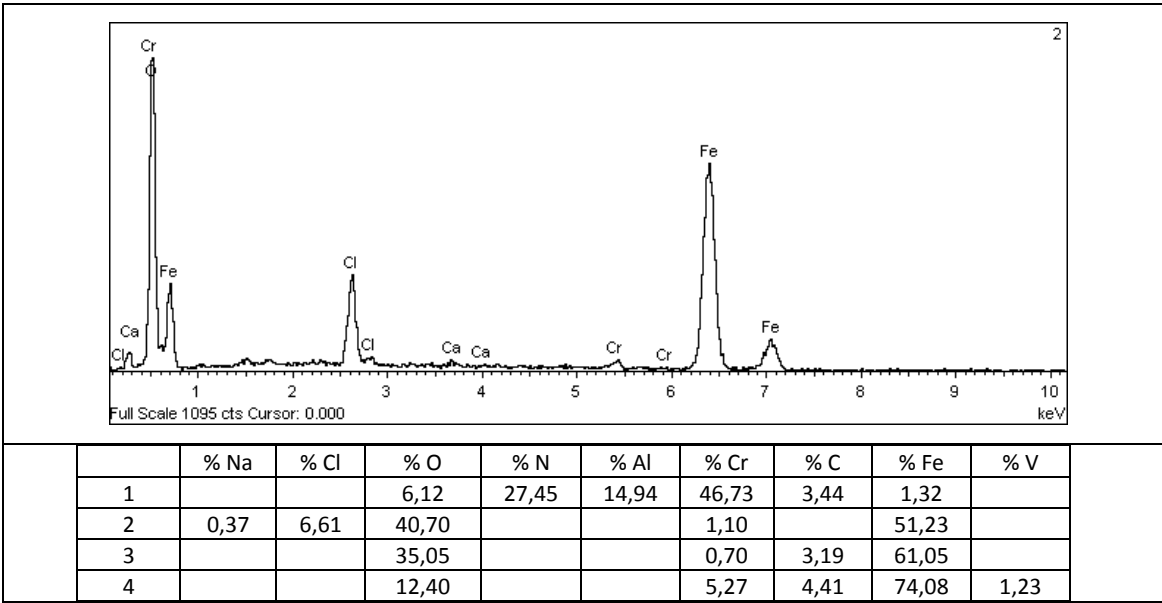
Tabla 13: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión en [CrN/AlN]₁.



[CrN/AlN]₂₀: en la tabla 13 se examinan cuatro zonas para este espécimen, pero a grandes rasgos es notorio el completo desprendimiento del recubrimiento en una parte considerable del área de la probeta (compárese en escala con los recubrimientos anteriores). La zona 1 corresponde a un remanente de recubrimiento, se observa ligeramente la sobreposición de capas (aunque el contraste no las diferencie) En la zona 2 y 3 se observan productos de corrosión del recubrimiento, y la zona 4 corresponde al sustrato.

Lo interesante al observar la micrografía, es notar la evidente incursión del electrolito, que destruyó el recubrimiento, no siendo así en las monocapas, o en la bicapa. En la sección 1.5.9 del marco teórico, se discute cómo la baja adhesión es un factor promotor de corrosión, en esencia porque la fuerza del electrolito supera a aquella que mantiene adherido el recubrimiento al sistema. También se explicó cómo esto es una consecuencia de una estructura con altos niveles de esfuerzos intrínsecos, como es el caso del recubrimiento de 20 bicapas. Es decir, no siempre un mayor número de capas significa una mayor protección contra la corrosión electroquímica, si las interfaces no están suficientemente acopladas entre ellas para actuar como bloqueos al electrolito.

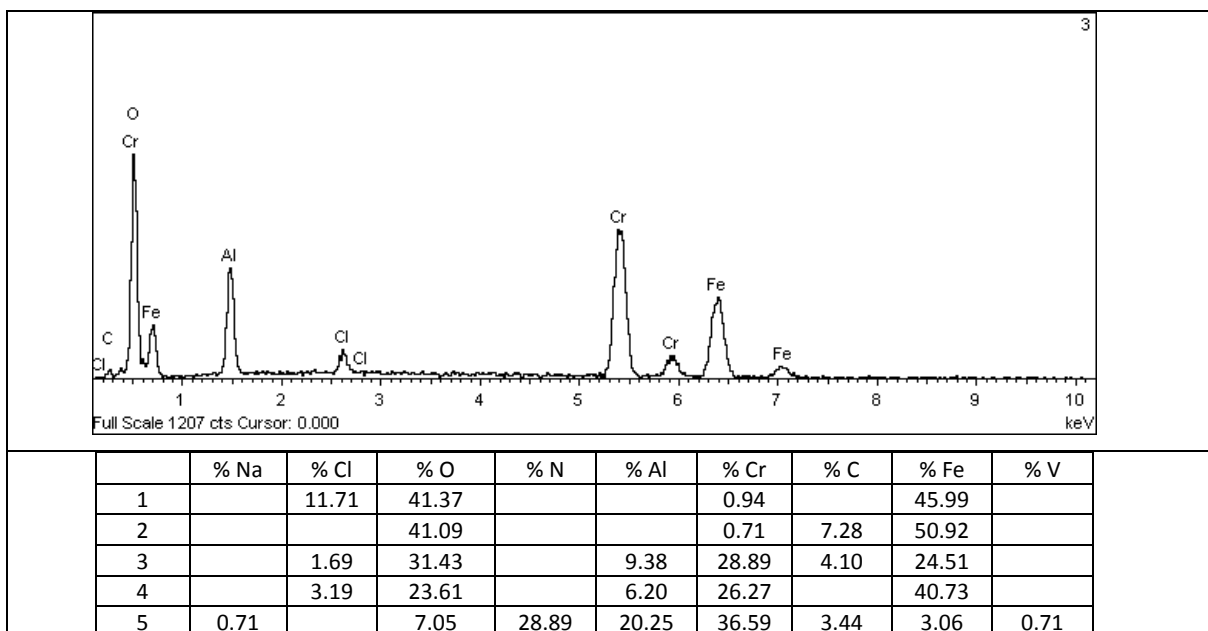
Tabla 14: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión en [CrN/AlN]₂₀.



[CrN/AlN]₄₀: para este recubrimiento se observa una combinación de los dos efectos mencionados anteriormente: se presenta una discontinuidad en el recubrimiento por medio del cual el electrolito penetra camino al sustrato y se propaga aprovechando la labilidad de las interfaces levantándolas (obsérvese la forma de burbujas que tiene el defecto). Sin embargo, a diferencia del sistema anterior, el recubrimiento conserva su integridad en la zona circundante.

Lo anterior trae a colación la discusión de la sección 3.2.1.2, donde se exponía que la presencia de las dos fases de CrN creaba una interfaz desacoplada entre éste y el AlN, así como una relajación de esfuerzos.

Tabla 15: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión en [CrN/AlN]₄₀.



3.5.1.1 Análisis electroquímico

La figura 54 muestra un comparativo del comportamiento electroquímico de los materiales en estudio; a su vez la tabla 15 resume los respectivos valores de corriente, potencial y velocidad de corrosión:

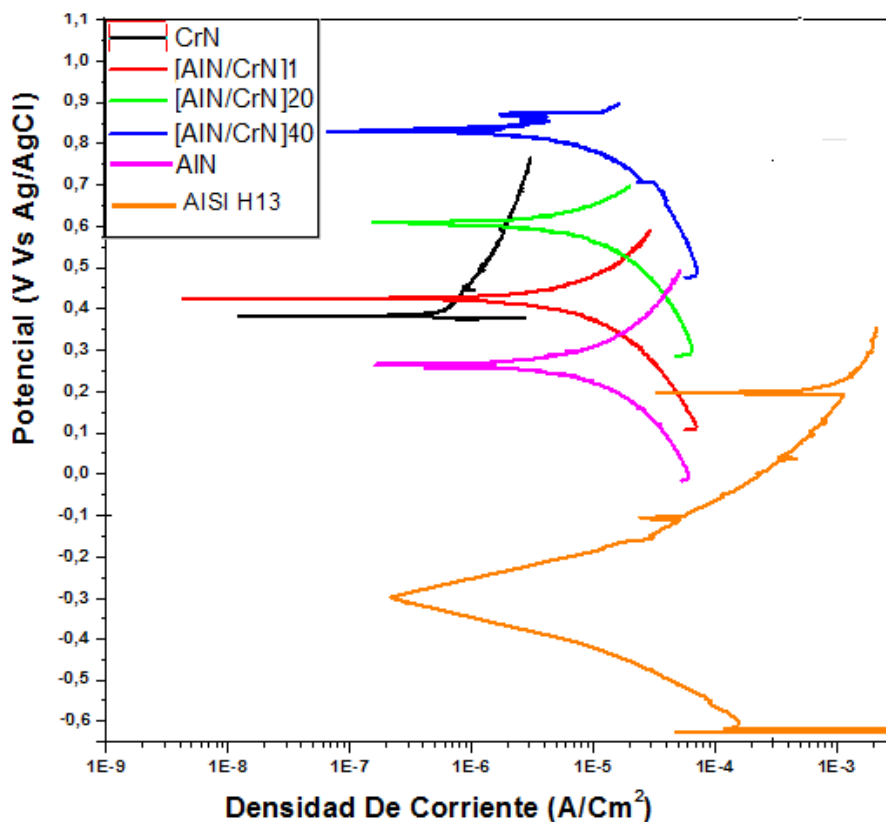


Figura 53: curvas de polarización para sustrato y recubrimientos

Tabla 16: Caracterización semicuantitativa de los productos de corrosión en los materiales en estudio

Muestra	Potencial de Corrosión (mV)	Densidad de corriente de corrosión (uA/cm2)	Velocidad de corrosión (mmy)
Sustrato	-333	7.211	792,06
AlN	266	5.440	59,44
CrN	357	5.960	65,71
[CrN/AlN]1	424	5.410	60,03
[CrN/AlN]20	567	5.806	61,92
[CrN/AlN]40	833	5.497	62,69

El desplazamiento de las curvas hacia potenciales positivos conforme se incrementa el número de capas aplicadas indica que son necesarias condiciones de mayor energía para iniciar el proceso corrosivo, esto a su vez disminuye la corriente de corrosión. El correspondiente físico de este proceso es el ión Cloruro movilizándose hacia el sustrato, en su camino encuentra múltiples interfaces) que dificultan su difusión. Además de ello, la interrupción en el ordenamiento cristalino de largo

alcance que supone el paso de una capa a otra, reduce la interconexión entre los poros. [15], [27].

Sin embargo, más bicapas no siempre suponen un bloqueo efectivo, como el caso de el sistema de 20 bicapas; donde si bien el potencial de corrosión es más alto que para las monocapas, la baja adhesión finalmente le da paso al electrolito para corroer el recubrimiento base, resultando en una densidad de corriente de corrosión más elevada, que por ejemplo la de los experimentos de monocapas y 1 bicapa.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$, con un espesor aproximado de 1.5 μm , mediante pulverización catódica reactiva, para determinar el efecto de la variación del número de bicapas sobre las propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión en estos sistemas, depositados sobre acero AISI H13, un acero de herramientas empleado en diversos utillajes industriales. Para ello se compararon tales propiedades con la del acero mismo, y monocapas del mismo espesor, obtenidas bajo condiciones idénticas. Esto reveló que la disminución del período (aumento de la cantidad de bicapas), no actúa como un factor independiente en la mejora de las propiedades de los sistemas, sino que está relacionado con las demás características estructurales de las películas, a saber:

- ✓ La caracterización estructural, a través de XRD, permitió determinar que los sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$ son multicapas no iso-estructurales que conservan sus orientaciones cristalinas características, aún a bajos espesores (y altos “volúmenes de interface”). Es decir: que AlN mantuvo su orientación tipo wurtzita (aunque el difractograma revela policristalinidad en tales películas) y CrN mostró presencia de sus dos fases: Cr₂N (hexagonal) b) Cúbica FCC. Esta composición microestructural mostró influencia en las demás propiedades analizadas.
- ✓ Se destaca el comportamiento no lineal del aumento de dureza y módulo con respecto a la disminución del período de las multicapas, dado que la monocapa de AlN mostró una dureza mayor a CrN, se esperaría que a mayor cantidad de interfaces se presentara un bloqueo a las dislocaciones, y por ende a la deformación plástica bajo carga: esto sólo resultó consecuente con las 40 bicapas, cuyo módulo obtenido fue de 20,57GPa (El mayor), en contraposición con su módulo de 211.86 GPa frente a 225.97 de AlN, esto muestra, que aunque ambos son sistemas frágiles, las interfaces como

barrera favorecen a las multicapas frente al agrietamiento bajo carga. Así mismo se observó que un aumento en los esfuerzos residuales resultó en una baja en las propiedades de las 20 bicapas (10,49 GPa), y un comportamiento intermedio de la bicapa (16,99 GPa), con respecto a las monocapas.

- ✓ En el caso de la bicapa, se encontró que la formación de dos fases de nitruro de cromo, FCC y hexagonal (CrN y Cr_2N), redujo las propiedades mecánicas del material por desacoplamiento. Este efecto no sólo produjo una relajación estructural, sino que también redujo el endurecimiento por deformación plástica en la bicapa, por lo cual su desempeño mecánico superó a las 20 bicapas. Así mismo, al existir una mayor dureza de la Capa de AlN con respecto a CrN , esta última se deforma plásticamente en mayor cantidad, disminuyendo la dureza de ésta respecto a la capa de AlN en forma de monocapa.
- ✓ Se determinó el comportamiento tribológico en sistemas multicapas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$, mediante ensayos de pin en disco, obteniendo el menor coeficiente de desgaste ($0.015 \text{ (m}^3/\text{Nm)}$) y coeficiente de fricción (0.5), constante aún cuando aumentó el número de ciclos, los demás recubrimientos también mostraron un COF sin mayores cambios durante los ensayos, así como la presencia de asperezas por falla por espalación con recuperación. En el caso de las 40 bicapas se observó un aumento de asperezas en la pista de desgaste al alcanzar los 300 ciclos, esto aumentó el COF a 0.7 (igual al valor del sustrato), el análisis SEM de la pista de desgaste muestra que el colapso de esta estructura en eventos de contacto puede aumentar el efecto desgastante del par tribológico.
- ✓ El análisis electroquímico de los recubrimientos obtenidos mostró una disminución general en la velocidad de corrosión, de 792, 06 mmy calculados para el sustrato, a 59, 44 mmy para la monocapa de AlN . Sin embargo, las velocidades de corrosión, (consecuentemente también los valores de E_{corr} e I_{corr}) no cambiaron drásticamente (ni linealmente) con el aumento del número de bicapas; esto se atribuye a los fenómenos de desacople interfacial, que es consecuencia de la estructura policristalina de las capas de CrN , por ello las mejores prestaciones las obtuvo la monocapa de AlN , de esta forma, la cantidad de interfaces presentes no constituyó una barrera determinante frente al ataque electrolítico del ensayo.

5. REFERENCIAS

- [1] G. Cabrera, "Multicapas nanoestructuradas de [CrN/AlN]_n obtenidas por la Técnica de PVD Magnetron Sputtering reactivo para la posible aplicación en la Industria del Plástico," Universidad del Valle, 2009.
- [2] C. Ho, T. Shing, and P. Li, "Preferred orientation control and characterization of AlN thin films using reactive sputtering," *Tamkang J. Sci. Eng.*, vol. 7, no. 1, p. 1, 2004.
- [3] H. Jin, J. Zhou, S. R. Dong, B. Feng, J. K. Luo, D. M. Wang, W. I. Milne, and C. Y. Yang, "Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4863–4870, 2012.
- [4] J. Andr, H. R. Land, F. N. Jim, and C. Angulo, "ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO DE PELÍCULAS DE NITRURO DE ALUMINIO OBTENIDAS POR DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADO STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF ALUMINUM NITRIDE FILMS OF OBTAINED BY PULSED LASER DEPOSITION," vol. 20, no. 100, pp. 107–115, 2010.
- [5] P. T. J. Ai, "Propiedades estructurales y ópticas de compuestos (AlN, GaN, InN)," *Rev. Tumbaga*, vol. 6, pp. 201–214, 2011.
- [6] E. López, J. Arriaga. "Cálculo de primeros principios de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-V". *Superficies y Vacío*, Vol 17(1), 2004.
- [7] A. Ruden, "ANALISIS ESTRUCTURAL, SUPERFICIAL Y TRIBOLOGICO : RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRON SPUTTERING REACTIVO ANALISIS ESTRUCTURAL , SUPERFICIAL Y TRIBOLOGICO : RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CROMO (CrN) SINTETIZADO POR MAGNETRÓN SPUTTERING," Universidad Nacional Sede Manizales, 2011.
- [8] N. E. Beliardouh, K. Bouzid, C. Nouveau, B. Tlili, and M. J. Walock, "Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN

multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering,” Tribol. Int., vol. 82, pp. 443–452, 2015.

- [9] O. Ceh, L. García-González, J. Morales-Hernández, F. J. Espinoza-Beltrán, A. I. Oliva. “Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico”. Superficies y Vacío, vol. 14, 15-20, 2002.
- [10] M. Monsalve, E. López, J. Meza, F. Vargas. “Estudio mediante difracción de rayos X de las tensiones residuales producidas durante el depósito de películas delgadas de TiN sobre sustratos metálicos.” Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 54 pp. 32-41., 2010.
- [11] C. Ortega, “Síntesis de capas delgadas de WS₂/Ti por medio de Magnetron Sputtering, utilizadas para protección al desgaste en sistemas reductores e hidráulicos”, Universidad del Valle, 2012.
- [12] G. S. Kim, S. Y. Lee, and J. H. Hahn, “Synthesis of CrN/AlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process,” Surf. Coatings Technol., vol. 171, no. 1–3, pp. 91–95, Jul. 2003.
- [13] M. Schlögl, C. Kirchlechner, J. Paulitsch, J. Keckes, and P. H. Mayrhofer, “Effects of structure and interfaces on fracture toughness of CrN/AlN multilayer coatings,” Scr. Mater., vol. 68, no. 12, pp. 917–920, Jun. 2013.
- [14] G. Cabrera, F. Torres, J. C. Caicedo, W. Aperador, C. Amaya, and P. Prieto, “Improvement of Electrochemical Surface Properties in Steel Substrates Using a Nanostructured CrN/AlN Multilayer Coating,” J. Mater. Eng. Perform., vol. 21, no. 1, pp. 128–136, Dec. 2010.
- [15] J. Vlassak, “Thin Film Mechanics,” Thin film Mechanics, 2004. [Online]. Available: <http://www.mrsec.harvard.edu/education/ap298r2004/VlassakP298presentation.pdf>.
- [16] D. Rodríguez, “Influencia del flujo de nitrógeno en las propiedades del recubrimiento TiCrN generado por Magnetron Sputtering DC Reactivo,” Universidad del Valle.
- [17] C. Mathew Mate, Tribology on the small scale a bottom up approach to friction, lubrication, and wear. Oxford University Press (2008).

- [18] C. Cuéllar, f. Sequeda, A. ruden, J. Restrepo. Análisis estructural, químico y tribológico de recubrimientos de CrN depositados sobre aceros de uso industrial con la técnica de pulverización catódica reactiva. El Hombre y la Máquina No. 32 • Enero-Junio de 2009.
- [19] N.E. Beliardouh, K.Bouزيد, C.Nouveau, B.Tlili, M.J.Walock. Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering. Tribology International 82 (2015) 443–452.
- [20] M. Schlogl, C. Kirchlechner, J. Paulitsch, J. Keckesc, and P.H. Mayrhofer. Effects of structure and interfaces on fracture toughness of CrN/AlN multilayer coatings. Scripta Materialia 68 (2013) 917–920
- [21] L. H. Velez, “Curso corrosion I,” Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2013, pp. 1–258.