

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTE EL DESGASTE DE LOS RECUBRIMIENTOS MoZrAlSiN DEPOSITADOS SOBRE UN ACERO AISI 1045 MEDIANTE LA TÉCNICA DE PVD**

Presentado ante la ilustre

Universidad Central de Venezuela

para optar por el título de Ingeniero Metalúrgico

Por la Br. D<sup>a</sup> Alessandria Padrino, Mariela Carolina

Caracas, Noviembre 2002

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres María y Oscar D'Alessandria por su apoyo, paciencia y amor incondicional en todo momento.

A mis hermanos Marianela y Oscar D'Alessandria por brindarme amor y aliento en los momentos más importantes.

A Marlon Cruz quien por su constante motivación, aliento y comprensión en todo momento.

A la Profesora Mariana Staia por su valiosa orientación y colaboración en la realización de este trabajo y por brindarme la valiosa oportunidad de trabajar en esta apasionante área del conocimiento humano.

Al Fondo Nacional de Investigación Científica y Tecnología (FONACIT), por el soporte financiero ofrecido a través de los proyectos G-2000001591.y S1-2001000759

Al Profesor Edwuin Carrasquero y a su esposa Katerine Silva por brindarme su amistad y apoyo.

A los integrantes de CENMACOR y CITALA, en especial a: Yucelys, Angela, Carlos, Crisanto, Zina, Aramaris y Aníbal por su amistad y su ayuda ofrecida.

## CONTENIDO

	Página
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1 Deposición Física en Fase de Vapo (PVD) .....	3
2.2 Efectos del plasma en los procesos de deposición por PVD .....	4
2.2.1 Transporte de las especies .....	7
2.2.2 Ventajas y aplicaciones del procesamiento por plasma .....	8
2.2.3 Clasificación de las técnicas de procesamiento por plasma .....	8
2.4 Aspectos básicos del bombardeo iónico (sputtering) .....	11
2.5 Interacciones sobre la superficie del blanco .....	16
2.6 Desventajas de los procesos básicos del bombardeo iónico .....	17
2.7 Clasificación de los procesos de bombardeo iónico en una descarga glow .....	17
2.7.1 Bombardeo iónico tipo diodo .....	17
2.7.2 Bombardeo iónico con potencial de polarización “bias” .....	18
2.7.3 Bombardeo iónico por ganancia “getter” .....	18
2.7.4 Bombardeo iónico asistido tipo triodo .....	18
2.7.5 Bombardeo iónico asistido por radio frecuencia (RF) .....	19
2.7.6 Bombardeo iónico asistido por haz de iones (ion beam sputtering) .....	19
2.7.7 Bombardeo iónico por magnetrón .....	19
2.7.7.1 Ventajas y limitaciones del bombardeo iónico por magnetrón .....	24
2.7.7.2 Bombardeo iónico por magnetrón desbalanceado .....	24
2.7.7.3 Bombardeo iónico desbalanceado de campo cerrado asistido por plateado iónico.....	26
2.8 Adhesión de los recubrimientos .....	32
2.8.1 Ensayo de rayado .....	32
2.8.2 Modos de falla en los ensayos de adhesión por rayado .....	34
2.8.2.1 Modos de falla frágiles .....	36
2.8.2.2 Modos de falla dúctil .....	38
2.9 Aplicaciones y avances en PVD .....	40
2.10 Diseños en estructuras de recubrimientos .....	42
2.10.1 Recubrimientos multicomponentes .....	43
2.10.2 Recubrimientos de capas múltiples .....	45
2.10.3 Recubrimientos multicapas .....	46
2.10.4 Recubrimientos superredes .....	46
2.10.5 Recubrimientos tipo dúplex .....	47
2.10.6 Recubrimientos nanocristalinos.....	47
2.10.7 Recubrimientos dispersos .....	47
2.11 Recubrimientos duros basados en metales de transición .....	48
2.12 Tribología a altas temperaturas .....	54
CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1 Preparación de las muestras .....	60

3.1.1 Corte y preparación metalográfica .....	61
3.2 Caracterización morfológica y microestructural .....	61
3.2.1 Microscopía electrónica .....	61
3.2.2 Difracción de rayos X .....	61
3.3 Medición del espesor de recubrimiento .....	62
3.4 Dureza del recubrimiento .....	63
3.5 Ensayos de desgaste .....	65
3.5.1 Cálculo del volumen desgastado de los discos .....	67
3.5.2 Microscopía electrónica .....	67
3.5.3 Cálculo del coeficiente de desgaste .....	67
3.6 Medición de la adhesión de los recubrimientos .....	68
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	
4.1 Caracterización morfológica de los recubrimientos de MoZrAlSiN .....	69
4.1.1 Perfilometría de la superficie .....	69
4.1.2 Morfología de los recubrimientos .....	69
4.2 Estructura del recubrimiento .....	72
4.2.1 Difracción de rayos X y composición química del MoZrAlSiN .....	73
4.3 Espesor de los recubrimientos .....	75
4.4 Dureza de los recubrimientos .....	75
4.4.1 Dureza compuesta .....	75
4.4.2 Nano-indentación de los recubrimientos MoZrAlSiN .....	79
4.5 Comportamiento tribológico a temperatura ambiente .....	81
4.6 Comportamiento tribológico a alta temperatura .....	87
4.7 Factores de desgaste .....	98
4.8 Adhesión .....	100
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES .....	103
CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES .....	105
CAPÍTULO VII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Ilustración conceptual de una lámina de plasma con carga espacial positiva frente a un electrodo con potencial negativo ( $V_s$ ) con respecto al potencial del plasma ( $V_p$ ) .....	5
2	Etapas involucradas en un proceso PVD reactivo .....	10
3	Distintas técnicas de procesamiento por plasma .....	10
4	Esquema de los componentes básicos de un sistema de deposición planar tipo diodo .....	11
5	Características generales de una descarga luminosa de corriente continua ..	13
6	Sinopsis de los eventos de interacción que ocurren en y cerca de la superficie del blanco durante los procesos de bombardeo iónico .....	16
7	Confinamiento de electrones en una descarga con un magnetrón circular plano (no se ilustra sistema generador del campo magnético) .....	20
8	Representación del principio, efecto del voltaje aplicado al sustrato (bias) y de los magnetrones en los procesos de deposición por magnetrón bombardeo iónico .....	22
9	a) Sistemas de enfriamiento y perfil de erosión de magnetrones planares. b) Confinamiento de electrones que pueden ser utilizados con magnetrones cilíndricos I) magnetrón cilíndrico convencional y II) cátodo cilíndrico de magnetrón dividido .....	23
10	Representación esquemática del confinamiento del plasma observado magnetrones desbalanceado a) tipo-1 b) tipo 2 .....	26
11	Comparación de la configuración magnética y confinamiento del plasma en un sistema convencional (densidad de corriente iónica $<1 \text{ mA/cm}^2$ ), desbalanceado y desbalanceado de campo cerrado .....	28
12	Sistema de bombardeo iónico de campo cerrado asistido por plateado iónico de cuatro magnetrones .....	30
13	Diagrama de zonas estructurales de Movchan-Demchishin modificado por Thornton .....	31
14	Esquema ilustrativo del ensayo de rayado para determinar la adhesión .....	33

15	Estado local de esfuerzos durante el proceso de rayado .....	33
16	Principales mecanismos de falla y su relación con los tipos de daño .....	34
17	Modos de falla frágiles en el ensayo de rayado .....	38
18	Modos de falla dúctil en el ensayo de rayado .....	39
19	Tipos de materiales compuestos y mejoras funcionales .....	42
20	Estructuras de los recubrimientos tribológicos .....	43
21	Elementos aleantes ternarios para recubrimientos duros de nitruros basados en Ti (y Cr) .....	44
22	Dimensiones de las muestras estudiadas .....	61
23	Representación del funcionamiento del ensayo de Calota esférica .....	62
24	Huella de desgaste resultante del ensayo de calota esférica .....	62
25	Configuración esquemática del nanoindentador CSEM .....	64
26	Curva típica de la carga/descarga resultante del ensayo de nanoindentación .....	64
27	Configuración esquemática del tribómetro de alta temperatura en la modalidad bola sobre disco .....	65
28	Perfil topográfico de las muestras estudiadas a),c) y e) substrato antes de ser recubiertos, b), d) y f) recubrimientos MoZrAlSiN en su condición de deposición .....	70
29	Morfología de los recubrimientos de MoZrAlSiN. a) Apariencia superficial, b) y c) defectos de los recubrimientos d) densificación de macropartículas en los surcos de los substratos .....	71
30	Crecimiento y análisis por EDS de los defectos en los recubrimientos de MoZrAlSiN .....	72
31	Estructura de los recubrimientos de MoZrAlSiN .....	72
32	Patrones de difracción de Bragg Brentano (línea roja)y ángulo rasante (línea negra)de los recubrimientos de MoZrAlSiN .....	74
33	Espectro por EDS de la superficie de los recubrimiento en su condición de deposición .....	74

34	Representación de la dureza compuesta de los sistemas MoZrAlSiN/AISI 1045 .....	76
35	Indentación de dureza Vickers a 50 gf en los recubrimientos de MoZrAlSiN tratados a 500°C .....	77
36	Diagrama de formación de grietas en materiales frágiles debido a un punto de indentación. La carga normal se incrementa de (a) a (c) y luego es progresivamente reducida desde (d) a (f) .....	78
37	Curva de desplazamiento de la carga vs. profundidad para los recubrimientos de MoZrAlSiN .....	80
38	Coefficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para los recubrimientos de MoZrAlSiN y un acero AISI 1045 .....	82
39	Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/AISI 1045 a temperatura ambiente .....	82
40	Perfil topográfico de la huella de desgaste del sustrato AISI 1045 ensayado a temperatura ambiente .....	83
41	Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/MoZrAlSiN a temperatura ambiente .....	85
42	Perfil topográfico de la huella de desgaste de la muestra recubierta ensayada a temperatura ambiente .....	86
43	Coefficiente de fricción del recubrimiento MoZrAlSiN en función de la distancia de deslizamiento a diferentes temperaturas de desgaste .....	88
44	Influencia de la temperatura de desgaste en el coeficiente de fricción promedio de los recubrimientos MoZrAlSiN .....	88
45	Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/ MoZrAlSiN a la temperatura de desgaste de 300°C .....	90
46	Análisis de elemento por área (mapping) para las huellas de desgaste de las muestras ensayadas a 300°C a) daño en el recubrimiento (electrones secundarios), b) daño del recubrimiento (modalidad de electrones primarios) c-h) análisis elemental por área .....	91
47	Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/ MoZrAlSiN a la temperatura de desgaste de 500°C .....	92

48	Microscopía electrónica de barrido de las muestras ensayadas a 500°C a)modalidad electrones secundario, b) modalidad de electrones primarios c) análisis puntual elemental de la zona de falla .....	94
49	Microscopía electrónica de barrido de las muestras ensayadas a 500°C en la modalidad de electrones primarios .....	94
50	Perfil topográfico de la huella de desgaste de las muestras recubiertas ensayada a 300°C .....	96
51	Perfil topográfico de la huella de desgaste de las muestras recubiertas ensayada a 500°C .....	97
52	Representación del volumen desgastado de las muestras ensayadas .....	98
53	Detalles de la huella de rayado realizada a MoZrAlSiN/AISI 1045 a) detalle primera falla ( $L_{c1}$ ) y b) Falla final del recubrimiento ( $L_{c2}$ ) .....	100
54	Detalle de las huellas de rayado a) fallas a los lados de la huella b) agrietamientos longitudinales en el interior de la huella .....	102

## LISTA DE TABLAS

# Tabla		Página
1	Composición química promedio de los aceros AISI 1045 y dureza de entrega máxima Brinell (Bn)/Rockwell C (Rc) .....	60
2	Propiedades mecánicas promedio de los aceros AISI 1045 .....	60
3	Descripción de las condiciones del ensayo bola sobre disco de los sistemas MoZrAlSiN /AISI 1045 sustrato AISI 1045 y MoN / AISI 1045 .....	66
4	Composición química y algunas propiedades físicas de los pines de zafiro	66
5	Análisis elemental del recubrimiento MoZrAlSiN en porcentaje atómico (At %) .....	74
6	Espesor de los recubrimientos de MoZrAlSiN .....	75
7	Ancho promedio y profundidad máxima de las muestras ensayadas .....	95
8	Volumen desgastado y factores de desgaste (K) de los materiales ensayados a diferentes temperaturas .....	99

## **RESUMEN**

**D'Alessandria P. Mariela C.**

# **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTE EL DESGASTE DE LOS RECUBRIMIENTOS MoZrAlSiN DEPOSITADOS SOBRE UN ACERO AISI 1045 MEDIANTE LA TÉCNICA DE PVD**

**Tutora: Dra. Mariana H. Staia. Tesis.**

**Ciudad, UCV. Caracas. Facultad de Ingeniería.**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y**

**Ciencia de los Materiales. Año 2002, 105 Páginas.**

**Palabras Claves: Desgaste, tribología, recubrimientos multicomponentes.**

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia al desgaste de los recubrimientos duros de MoZrAlSiN. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de acero AISI 1045 mediante la técnica de bombardeo iónico desbalanceado de campo cerrado asistido por plateado iónico (CFUMSIP). La caracterización de las películas se realizaron mediante microscopio electrónico de barrido (MEB), difracción de rayos X, energía dispersiva de rayos X (EDAX), ensayos de dureza y mediciones de adhesión. Los valores del módulo de Young's y dureza absoluta del MoZrAlSiN fueron de 220 y 18 GPa respectivamente, obtenidas mediante nanoindentación. El comportamiento tribológico de los recubrimientos fue determinado por ensayos de desgaste usando un tribómetro de alta temperatura de configuración bola sobre disco (pin-on-disc) en aire y sin lubricación. El efecto de la temperatura se estudió a 25°C para los discos no recubiertos de acero AISI 1045 utilizando como contraparte pines de zafiro a una carga normal de 5N y velocidad de deslizamiento de 0,1 m.s<sup>-1</sup>. El coeficiente de fricción y resistencia al desgaste de las muestras recubiertas con las películas delgadas de MoZrAlSiN fueron medidas a 25, 300 y 500°C bajo las mismas condiciones. De los ensayos de desgaste se obtuvieron el coeficiente de fricción, volumen desgastado de los discos y constante de desgaste, (k) Con el fin de determinar el mecanismo de desgaste de las muestras ensayadas, las muestras se analizaron luego de realizados los ensayos mediante las técnicas de perfilometría óptica, MEB,

espectroscopia por dispersión en energía de rayos X (EDX) y análisis elemental por área (mapping) de las huellas de desgaste.

Los resultados tribológicos muestran que el coeficiente de fricción aumenta con la temperatura ( $25^{\circ}\text{C}$   $\mu_{\text{prom}} : 0,53$ ) llegando a altos valores (entre 0,9 y 1). Este aumento en el coeficiente de fricción con la temperatura es interpretado en función de las extensas fracturas en las regiones de contacto y a cambios triboquímicos en la superficie del sistema. Sin embargo, la resistencia al desgaste a temperatura ambiente aumenta con respecto al sustrato en las mismas condiciones.

Los mecanismos de desgaste presentes en las muestras recubiertas dependen fuertemente de la temperatura. A  $25^{\circ}\text{C}$  los recubrimientos sufrieron un desgaste abrasivo leve, con transferencia de material del recubrimiento hacia las bolas de zafiro. Sin embargo, el mecanismo de desgaste cambia cuando las muestras son ensayadas a altas temperaturas. A  $300^{\circ}\text{C}$  las muestras presentaron gran cantidad de residuos de desgaste (debris) dentro y en los alrededores de la huella, formados principalmente por partículas desprendidas del recubrimiento, asociados a la baja cohesión del recubrimiento. El mecanismo de desgaste fue del tipo abrasivo con efecto del tercer cuerpo. Sin embargo, a la temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  el mecanismo de desgaste cambia a una combinación de desgaste abrasivo y oxidativo favorecido por las altas temperaturas. Sin embargo el modo de falla a tanto  $300$  como a  $500^{\circ}\text{C}$  fue similar, presentando un fuerte agrietamiento dentro de las huellas de desgaste. En ningunas de las condiciones ensayadas el recubrimiento fue removido.

El volumen desgastado de las muestras recubiertas a temperatura ambiente disminuyen un 95% con respecto al sustrato bajo las mismas condiciones. El volumen desgastado a  $300$  y  $500^{\circ}\text{C}$  son muy similares, presentando un volumen desgastado 40% menor respecto al sustrato a temperatura ambiente.

La mayor resistencia al desgaste correspondió a los recubrimientos ensayados a temperatura ambiente ( $k: 2,29 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ), sin embargo, la resistencia al desgaste de los recubrimientos tratados a altas temperaturas poseen casi el mismo valor de  $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . El aumento de la velocidad de desgaste en este último caso se deben principalmente a la interacción de las superficies irregulares debido al agrietamiento y al aumento de microfracturas en el recubrimiento, lo cual aumenta la formación de debris.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

La primera generación de recubrimientos duros por PVD centrada en la fabricación y funcionamiento de nitruros binarios de metales de transición, ha sido extensamente estudiada desde los comienzos de 1980, y desde entonces su utilización en aplicaciones industriales ha sido altamente difundida. En los últimos años ha aumentado el interés en la deposición de películas compuestas como respuesta a los requerimientos científicos y tecnológicos en busca de nuevos recubrimientos en los materiales, surgiendo de esta forma la segunda generación de recubrimientos duros por PVD considerada como materiales multicomponentes. Películas ternarias y cuaternaria son producidas por adición de más de un elemento metálico a los sistemas binarios para formar aleaciones de nitruros sustitucionales.

La técnica de deposición por magnetrón sputter desbalanceado de campo cerrado asistido por ion plating (CFUMSIP), es un proceso fundamentalmente físico frecuentemente utilizado en la deposición física en fase de vapor (PVD) de películas delgadas, el cual ha sido particularmente eficiente para producir películas duras, adherentes y resistentes al desgaste.

El comportamiento tribológico de los nitruros de metales de transición del grupo VI (Cr, Mo, W) de la tabla periódica es muy limitado, por lo que se requiere una gran variedad de estudios con el fin de determinar sus potenciales como recubrimientos duros con óptimas propiedades tribológicas. Adicionalmente, aunque la adición de elementos a las películas binarias es muy conocido, son pocos los estudios sistemáticos del comportamiento tribológico de estas nuevas tendencias.

En el presente trabajo se estudió la microestructura y propiedades tribológicas del recubrimiento MoZrAlSiN depositado sobre una acero AISI 1045 mediante la técnica de magnetrón sputtering desbalanceado de campo cerrado asistido por ion plating, con el fin de determinar su potencial como recubrimiento duro en sistemas sometidos a desgaste y elevadas temperaturas como por ejemplo, herramientas de corte de alta velocidad, donde las temperaturas alcanzadas durante el proceso pueden ser muy elevadas.

El estudio morfológico y microestructural de las muestras se realizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X, energía dispersiva de rayos X, perfilometría óptica y sistemas ópticos de análisis de imágenes. Se realizaron mediciones del espesor del recubrimiento así como nanodureza y microdureza de los depósitos.

El comportamiento tribológico de los recubrimientos MoZrAlSiN se estudiaron realizando ensayos de desgaste deslizante a temperatura ambiente como a 300 y 500°C, sin lubricación y bajo la configuración de pin-on-disk, utilizando el par tribológico de bolas de zafiro contra el sistema recubierto de MoZrAlSiN/acero AISI 1045. Las muestras sometidas a estos ensayos fueron caracterizadas empleando técnicas de microscopía electrónica de barrido, perfilometría óptica y sistemas ópticos de análisis de imágenes, con el fin de determinar el mecanismo de desgaste de las mismas. Además se realizaron ensayos de rayado para conocer la adherencia de los recubrimientos.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 2.1 Deposición Física en Fase de Vapor (PVD).

La deposición física en fase de vapor (physical vapor deposition, PVD) es un término genérico que comprende el proceso de crecimiento de cualquier película fina o proceso de crecimiento de recubrimientos involucrando la deposición de átomos o moléculas *físicamente* generados sobre un sustrato en una cámara al vacío. De forma análoga se puede definir como un proceso de deposición en estado de vapor llevado a cabo bajo condiciones de vacío parciales en el cual, al menos una de las especies a depositar es atomizada o vaporizada desde el estado sólido (fuente) dentro de una cámara.

Los procesos de PVD generalmente se basan sobre los mecanismos físicos tales como bombardeo iónico (sputtering), en el cual se produce un flujo de vapor de átomos o moléculas individuales para luego ser depositado. Aunque la evaporación, Bombardeo iónico y “plateado iónico” son los procesos fundamentales del PVD, numerosas y pequeñas variaciones en estos procesos hacen que el número total aparente de los procesos por PVD parecieran ser más extensos.

A pesar de las pequeñas variaciones, los procesos de PVD poseen muchas características y requerimientos en común incluyendo: (1) un sistema de alto vacío con gas de bajo nivel de impurezas y con la capacidad de controlar la entrada de flujo o presiones parciales de uno o más gases de trabajo, tales como argón; (2) fuente(s) de material a depositar con un flujo de vapor bien controlado y a menudo directamente monitoreado; (3) cuidadosa y reproducible preparación superficial del sustrato y (4) armazón de montaje del sustrato el cual controla la temperatura del mismo y la distancia/orientación de la fuente de recubrimiento. También es cierto que muchos procesos de PVD derivados de procesos fundamentales de evaporación, bombardeo iónico y “plateado iónico” tienen requerimientos adicionales tales como la aplicación de un voltaje de polarización “*bias*” al sustrato o la introducción de un gas reactivo tales como oxígeno o nitrógeno.

Los procesos de deposición física en estado de vapor son los métodos más ampliamente usados para la deposición de películas delgadas y recubrimientos, y la evaporación y bombardeo iónico son las formas de PVD mayormente utilizadas. Los procesos de

deposición de películas por PVD tienen un gran potencial debido a su habilidad para depositar uniformemente una amplia variedad de materiales.

Estos procesos pueden ser asistidos por la acción de una descarga luminosa (“glow discharge”) o plasma, el cual es denominado Deposición en Fase de Vapor Asistido por Plasma PAPVD (Plasma-Assisted Physical Vapor Deposition). Estos procesos permiten la deposición de recubrimientos metálicos, aleaciones, cerámicos y poliméricos sobre una gran variedad de sustratos. La interacción entre el recubrimiento y el sustrato puede ser modificada y las características de los recubrimientos (Ej. espesor, estructura y composición) pueden ser controladas.[1]

## **2.2 Efectos del plasma en los procesos de deposición por PVD.**

Las técnicas clásicas de deposición por PVD, tienen lugar en un alto vacío ( $\sim 10^{-5}$  Torr). Los átomos del material a depositar tienen una longitud de recorrido libre que excede la distancia evaporador-sustrato y, por tanto, se propagan en trayectorias rectilíneas de la fuente hacia la pieza a recubrir. En estas condiciones, el método se adapta idealmente al recubrimiento de sustratos planos pero tiene serias limitaciones para el recubrimiento de piezas de geometría compleja. Además, el control de la estructura del recubrimiento, que determina sus propiedades y comportamiento en servicio, es también muy limitado.

Un plasma es una clase particular de gas ionizado. El requisito para que el gas pueda definirse como “plasma” es que sus especies con carga eléctrica tengan un “comportamiento colectivo”, en cuyo caso la concentración de cargas positivas es prácticamente igual a la de cargas negativas y el gas es, por tanto, eléctricamente neutro. Una definición un poco más rigurosa es la siguiente: un plasma es un gas cuasineutro de partículas cargadas y neutras que presentan un comportamiento colectivo y en el cual la energía potencial de una partícula típica debido a la interacción con su vecino próximo es mucho menor que su energía cinética [2].

Se entiende por comportamiento colectivo a la capacidad de las cargas libres a distribuirse espacialmente en caso de producirse una perturbación electrostática en el gas, de modo de aislar al plasma de dicha perturbación y preservar su condición de gas neutro. Así por ejemplo, si se introduce un cuerpo cargado negativamente, se produce un flujo de iones positivos hacia el cuerpo y un flujo de electrones en dirección opuesta. Como

resultado, se genera una delgada lámina alrededor del mismo con carga espacial positiva, la que cancela la perturbación y mantiene la neutralidad eléctrica del plasma. La región de carga espacial se denomina “lámina de plasma”; debe tenerse presente que por el hecho de tener una carga neta positiva, el gas ionizado de la lámina no satisface la definición de plasma. La Fig.1 ilustra esquemáticamente el concepto de una lámina de plasma con carga espacial frente a un electrodo cargado negativamente respecto al plasma.

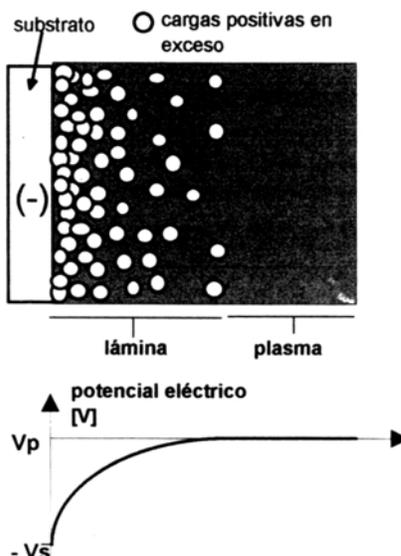


Fig.1 Ilustración conceptual de una lámina de plasma con carga espacial positiva frente a un electrodo con potencial negativo ( $V_s$ ) con respecto al potencial del plasma ( $V_p$ ) [2].

Se dice en general que el estado de plasma es el cuarto estado de la materia. Esto se debe a que si tomamos un gas constituido por átomos y/o moléculas (neutros) y le entregamos suficiente cantidad de energía, los átomos comienzan a ionizarse y aparecen en el gas partículas con carga eléctrica (iones y electrones). Cuando el número de partículas cargadas es suficientemente grande como para que el comportamiento dinámico del sistema quede determinado por las fuerzas electromagnéticas (de largo alcance) y no por las colisiones binarias entre partículas neutras (como en el caso de los gases ideales) decimos que el gas se ha transformado en plasma.

Debe notarse que, a diferencia de lo que ocurre con los otros estados de la materia, no existe una transición de fase entre el gas y el plasma sino que se produce una variación

continua, aunque relativamente brusca, en el grado de ionización y por lo tanto no puede definirse un valor de temperatura preciso en el cual el gas se transforma en un plasma.

Los plasma de interés para procesamiento son formados y mantenidos por campos eléctricos alternos o continuos. En el caso de campos alternos las frecuencias típicas van desde los 100 kHz, en las zonas de baja frecuencia, 13.56 MHz en el rango de radio frecuencia (RF), hasta 2.45 GHz en el rango de las microondas. El campo eléctrico acelera los electrones que, debido a su menor masa, incrementan su energía cinética más rápidamente que los iones. La transferencia de la energía de los electrones a las partículas pesadas (ión, átomo, molécula) vía colisiones elásticas es muy lenta debido a la gran diferencia de masa, en consecuencia, a baja presión (baja frecuencia de colisión) los electrones pueden acumular suficiente energía como para producir ionización y excitación en las colisiones con partículas pesadas. De esta forma es posible generar especies muy reactivas (radicales, átomos libres) que intervienen en reacciones químicas e interactúan con las superficies. Esto explica el creciente uso del plasma en gran cantidad de procesos.

De lo anterior se puede concluir que, desde el punto de vista térmico (considerando que la energía cinética media de una especie dada esta vinculada con su temperatura a través de la función de distribución de velocidades y suponiendo que dicha función es aproximadamente del tipo Maxwell-Boltzmann para todas las especies), un plasma producido por una descarga eléctrica en un gas a baja presión se comporta como una mezcla de dos fluidos: uno de alta temperatura, compuesto por los electrones libres y otro de baja temperatura, compuesto por las especies pesadas (iones positivos y neutros). Por su alta temperatura ( $\sim 1-10$  eV), los electrones pueden transferir energía interna a las especies neutras del plasma en base a colisiones inelásticas, activándolas y permitiéndole reaccionar químicamente.

Las técnicas PAPVD han significado un aumento importante en la eficiencia de las técnicas tradicionales debido fundamentalmente a la condición de no equilibrio del plasma que permite generar especies reactivas a relativamente bajas temperaturas y aumentar la velocidad de deposición, por la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato.

Entre las principales funciones del plasma en los procesos de deposición de descargas eléctricas a baja presión se encuentra:

- Producción de un bombardeo de iones positivos sobre el sustrato con anterioridad y durante la deposición, lo que da como resultado mejores condiciones de limpieza superficial del sustrato al comienzo del proceso y permite controlar la estructura del recubrimiento durante su crecimiento a efectos de optimizar sus propiedades.
- Permitir el desarrollo de procesos reactivos de formación de recubrimientos en base a plasmas formados por mezclas de gases y vapores, en donde la activación necesaria para las reacciones químicas sobre el sustrato es producida por los electrones libres energéticos del plasma [2].

### ***2.2.1. Transporte de las especies.***

Todo plasma confinado (dentro de un reactor) presentará gradientes de densidad y por lo tanto tenderá a difundir desde la zona de mayor densidad hacia las zonas con menor densidad. En los plasmas débilmente ionizados donde las partículas cargadas colisionan fundamentalmente con átomos o moléculas neutras, (poseen una distribución no uniforme de iones y electrones en un fondo denso de partículas neutras), cuando difunden bajo la acción de gradientes de densidad y de fuerzas eléctricas las partículas cargadas ejecutan un recorrido aleatorio (random walk) colisionando frecuentemente con las partículas neutras.

El comportamiento de un plasma se puede considerar como un fluido conductor. En general se tienen varios fluidos interpenetrantes; electrones, iones y neutros. Los fluidos cargados interactúan a través de interacciones y de los campos que generan, la interacción con el fluido neutro se debe sólo a colisiones.

Por tanto, existen principalmente dos mecanismos de transporte de las especies en fase de vapor hacia el sustrato:

- Transporte por flujo molecular ( sin colisiones)
- Transporte por flujo de plasma ionizado (con colisiones)[3].

### ***2.2.2. Ventajas y aplicaciones del procesamiento por plasma.***

Las principales ventajas de las técnicas de procesamiento de materiales por plasma son:

- Posibilidad de obtener recubrimientos con composición química y estructura controlada (Ej. morfología, estequiometría, tensiones residuales, dureza, etc) como resultado del control de las condiciones de deposición durante el proceso.
- Posibilidad de obtener recubrimientos de adherencia superior, como resultado de procesos de limpieza por bombardeo iónico antes y durante la deposición.
- Alto grado de reproducibilidad y controlabilidad de los parámetros del proceso y de las propiedades del recubrimiento.
- Posibilidades de utilizar temperaturas de deposición más bajas que en los métodos convencionales.
- Posibilidad de depositar una amplia variedad de materiales inorgánicos tales como metales, aleaciones y compuestos, así como materiales orgánico [3].

### ***2.2.3. Clasificación de las técnicas de procesamiento por plasma.***

La clasificación de las técnicas de procesamiento por plasma no es trivial y existen distintos criterios a tal efecto. Una primera gran división puede establecerse sobre la base del tipo de plasma utilizado, según se trate de un plasma a una presión relativamente alta, en el que todas sus especies (electrones libres, iones positivos, átomos y moléculas neutras) tienen la misma temperatura, o bien un plasma a baja presión en el que los electrones libres no están en equilibrio térmico con las especies pesadas. En el primer caso el plasma se denomina “*térmico*” y es característico de los procesos de deposición por proyección de material o de corte y soldadura utilizando una antorcha de plasma. En el segundo caso, se habla de un plasma “fuera de equilibrio” o de “baja densidad”. Todos los procesos de deposición en vacío utilizan este último tipo de plasma.

Considerando específicamente los plasma de baja densidad, puede establecerse una nueva gran división, según se trate de técnicas de deposición tipo PVD o de tipo CVD, considerando la forma de introducción de las distintas especies de la mezcla gaseosa en el reactor del plasma. Si alguna de estas especies se produce por evaporación a partir de un

material sólido ubicado dentro del reactor, o bien como resultado del bombardeo del mismo con iones positivos (sputtering), se habla de técnicas de PAPVD. Por el contrario, si todas las especies se introducen como gases puros o como vapores de compuestos moleculares que contiene especies propias del recubrimiento a ser producido (Ej.  $\text{TiCl}_4$  para producción de recubrimientos de Ti), entonces se habla de técnicas PACVD.

Con relación a las técnicas PAPVD, se distinguen dos grandes clases de procesos según como se generen las especies, en base a la evaporación o al proceso de bombardeo iónico. En el proceso de evaporación las especies que se evaporan pasan de un estado inicial sólido al estado líquido, por aporte de energía térmica y, recién luego, a fase vapor. Por el contrario, en el proceso de bombardeo iónico los átomos del material de interés pasan en forma directa a la fase de vapor como resultado de la transferencia de la cantidad de movimiento producido por colisiones con iones pesados incidentes con alta energía sobre el mismo. El material bombardeado se denomina “blanco”. Los átomos liberados por el blanco (a veces se eyectan conglomerados atómicos como resultado del bombardeo iónico) pueden depositarse sobre un sustrato y formar un recubrimiento.

Las dos grandes técnicas PAPVD admiten también subclasificaciones. En general se distingue entre procesos *PAPVD puros*, en los que solamente se deposita el material proveniente del crisol de evaporación o blanco de bombardeo iónico, y los procesos *PAPVD reactivos*, en los que se agrega un gas cuyas especies pueden reaccionar químicamente con el material proveniente del evaporador/blanco y formar un compuesto como resultado de reacciones químicas sobre el sustrato. Debe resaltarse que aunque los procesos por PVD son eminentemente físicos, dado que no necesitan una reacción de descomposición para obtener alguno de los elementos que componen la película, esto no quiere decir que no estén presentes algunas reacciones químicas elementales producidas en la interfase sustrato-película o en los procesos evaporación-condensación, pero en ningún momento representan una parte fundamental del proceso ni tiene la complejidad de las reacciones químicas de los procesos por CVD. La Fig.2 resumen algunas de las posibles etapas que pueden ocurrir en un proceso por PVD reactivo.

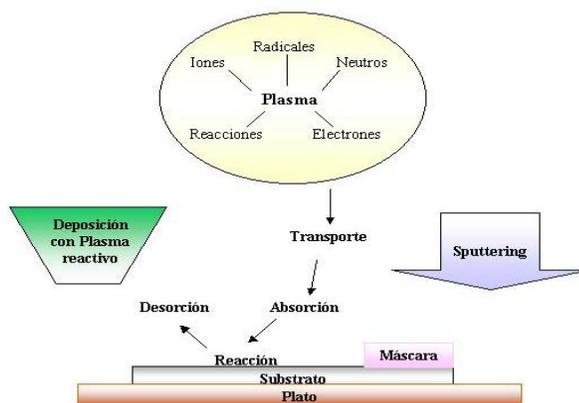


Fig.2 Etapas involucradas en un proceso PVD reactivo.

Si hay zonas del sustrato que no requieren o no se deseen ser recubiertas se pueden utilizar máscaras con la finalidad de impedir que el material proveniente del blanco se deposite en estas zonas. En el caso de los procesos PAPVD basados en bombardeo iónico, cabe distinguir entre procesos con y sin bombardeo de iones positivos. La Fig. 3 presenta una clasificación general de las técnicas de procesamiento por plasma de acuerdo a lo descrito anteriormente[3].

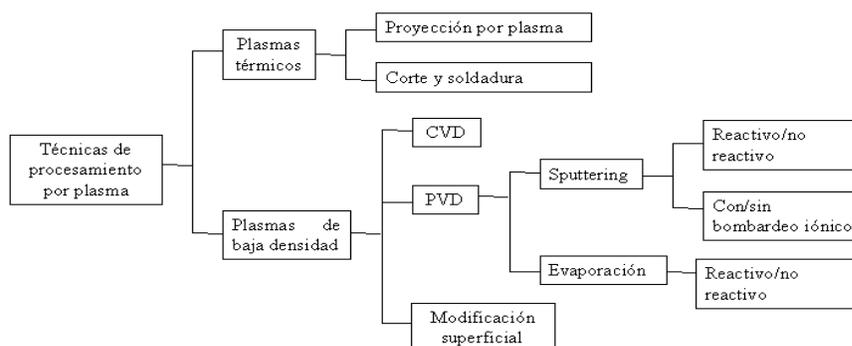


Fig.3 Distintas técnicas de procesamiento por plasma.

## 2.4 Aspectos básicos del bombardeo iónico (sputtering).

El bombardeo iónico es un proceso atomístico que usa una descarga luminosa (glow discharge) para generar un flujo de iones incidentes sobre la superficie de un blanco. Estos iones producen átomos, y ocasionalmente racimos de átomos, que son arrancados de la superficie del blanco por *transferencia de momento* [4]. Como se muestra en la Fig.4, un sistema convencional de deposición por bombardeo iónico consiste de una cámara de deposición, un sistema de alto vacío, un blanco (target) el cual es la fuente de material del recubrimiento, un portamuestra, un supridor de gas de trabajo y una fuente de poder de alto voltaje de radio frecuencia (RF) o corriente directa (DC). En el bombardeo iónico la fuente (target) o blanco del material está geométricamente limitada a láminas y barras sin calentamiento, sin embargo, es colocada a un gran potencial negativo RF o DC, típicamente alrededor de  $-1000\text{V}$ . El blanco se convierte en un cátodo en relación a la cámara de vacío y al portamuestra los cuales están conectados a tierra. Si la cámara de deposición está a una presión del orden de  $1\text{ Pa}$ , el alto voltaje (negativo) iniciará la formación de un plasma y los iones positivos dentro del plasma se acelerarán a través de este potencial, golpeando el blanco con energías cinéticas suficientemente altas para sacar átomos de la superficie del blanco. Usualmente el blanco y el portamuestra son planos, paralelos, cercanos entre sí y con áreas iguales. Grandes sistemas de deposición por bombardeo iónico (BI) pueden incluir muchas fuentes separadas de BI posicionadas para obtener un recubrimiento más uniforme.

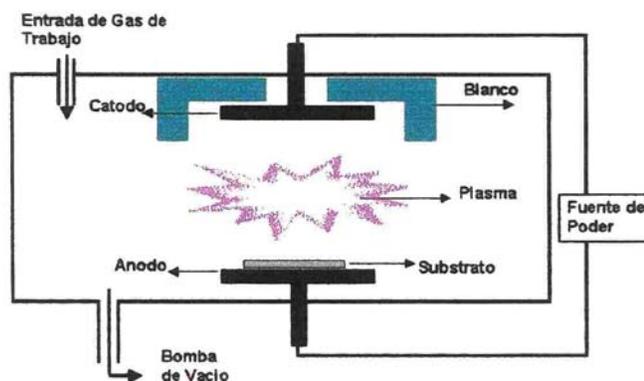


Fig.4 Esquema de los componentes básicos de un sistema de deposición planar tipo diodo.

Modificaciones del proceso básico de deposición por bombardeo iónico puede incluir: calentamiento del sustrato o aplicación de un voltaje al sustrato para mejorar la difusión superficial de los adatomos; adición de gas(es) reactivo(s) dentro del plasma para lograr la deposición de compuestos tales como nitruros; e incorporación de múltiples blancos para producir películas multicapas o químicamente graduadas. La colocación de un potencial al sustrato también podría permitir la remoción de átomos de impurezas débilmente enlazados a la superficie [1]

En la Fig.5 se ilustra las distintas regiones de una descarga luminosa de corriente continua y la distribución axial de sus variables (se debe hacer notar que en la práctica estas regiones no están claramente delimitadas)[5]. Esta distribución resulta de una serie de fenómenos complejos vinculados con el movimiento de las cargas eléctricas entre los electrodos y de distintos tipos de reacciones colisionales entre estas cargas entre sí y con las especies pesadas del gas. En particular, la región que se extiende entre el cátodo y la columna positiva es la más compleja y relevante para la descarga, en tanto que la columna positiva simplemente se comporta como un paso conductor para los electrones generados. En la práctica, la longitud de la columna positiva puede extenderse indefinidamente, pero su existencia no es requisito para la existencia de la descarga. De hecho, en muchos casos de interés práctico en donde se utilizan electrodos planos muy próximos entre sí, la columna positiva no existe.

*Espacio oscuro de Aston:* el cátodo está expuesto a un bombardeo de iones positivos, de especies neutras energéticas resultante de reacciones de intercambio de carga, así como de los efectos de radiación electromagnética generada en el gas ionizado. El bombardeo iónico, mayoritariamente produce la liberación de electrones secundarios del cátodo. Los electrones secundarios del cátodo son emitidos con una energía cinética suficiente para producir una apreciable excitación electrónica y emisión luminosa de las especies pesadas adyacentes al cátodo. Como resultado esta región consiste en una lámina muy delgada adyacente al cátodo, con una carga espacial negativa debida a la acumulación de electrones de baja energía.

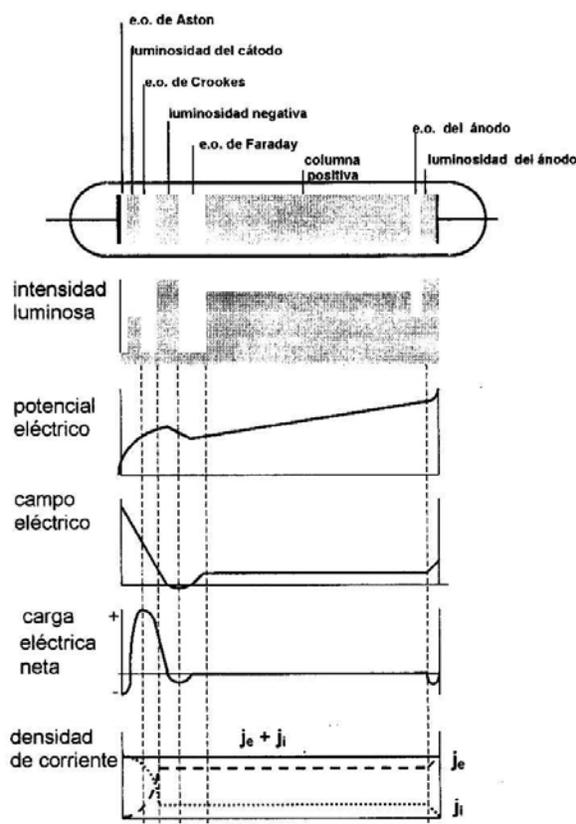


Fig. 5 Características generales de una descarga luminosa de corriente continua [5].

*Luminosidad de cátodo:* en el espacio oscuro de Aston, los electrones secundarios son acelerados por el campo eléctrico en dirección al ánodo. Cuando estos adquieren la suficiente energía cinética para excitar colisionalmente las especies pesadas, se produce radiación visible. Este efecto se manifiesta particularmente a baja presión. A mayor presión, la radiación está dominadamente asociada a procesos de recombinación radiactiva de los iones incidentes en la vecindad del cátodo.

*Espacio oscuro de Crookes (Hittorf):* al aumentar la energía cinética de los electrones secundarios acelerados por el campo eléctrico, disminuye su sección eficaz (probabilidad de colisión) de excitación de transiciones electrónicas en las especies pesadas. Por tanto, a partir de una cierta distancia del cátodo, disminuye también la luminosidad del gas ionizado. Termina así la región de luminosidad del cátodo y se produce una zona no luminosa denominada “espacio oscuro de Crookes” o “espacio oscuro del cátodo” o “espacio oscuro de Hittorf” la cual es fundamentalmente una

región de aceleración de los electrones secundarios producidos en el cátodo. Esta región tiene una carga espacial positiva, como resultado de la mayor concentración de iones positivos en la misma. La caída de potencial en este espacio es del orden de la tensión aplicada al cátodo y por esta razón se le denomina usualmente “caída del cátodo”. El campo eléctrico es prácticamente nulo al final de este espacio. Se debe aclarar que los espacios oscuros no están desprovisto de luminosidad sino que, la intensidad relativa de la radiación emitida en estas regiones es significativamente inferior a la de las regiones luminosas.

*Luminosidad negativa (Negative Glow)*: los electrones que emergen del espacio oscuro de Crookes en dirección al ánodo pueden agruparse en dos grupos mayoritarios según su energía cinética: los electrones de “alta energía” los cuales poseen una sección eficaz de colisión (elástica e inelástica) muy pequeña, y en consecuencia, tienen una alta probabilidad de atravesar como un haz el resto del espacio que los separa del ánodo sin experimentar colisiones y de terminar su camino colisionando contra el ánodo y los de electrones “baja energía” que por ser lentos, tienen relativamente alta probabilidad de experimentar colisiones inelásticas con las especies gaseosas pesadas al emerger del espacio de Crookes. Como resultado, estos electrones excitan colisionalmente por transiciones electrónicas las especies pesadas y producen una abundante ionización y emisión de radiación. Generándose a sí la región denominada “luminosidad negativa”, que es la de mayor luminosidad en la descarga. Inicialmente se produce un cuasiequilibrio de cargas positivas y negativas y una alta fracción de los electrones lentos alcanzan una relativa termalización. No obstante el gas ionizado existente en la región de luminosidad negativa, no puede definirse estrictamente como plasma, pues existe una considerable anisotropía en el medio por la presencia de electrones con velocidad preferencial axial. El resultado directo de los procesos colisionales en la región de luminosidad negativa es una pérdida de energía de los electrones lentos a medida que estos avanzan hacia el ánodo. Dado que el campo eléctrico es muy pequeño en esta región, los electrones no tienen posibilidad de recuperar la energía perdida y se produce entonces una acumulación de electrones muy lentos en el extremo próximo al ánodo de la región de luminosidad negativa. Esto trae como consecuencia la formación

de una carga espacial negativa que modifica la distribución de potencial y produce una inversión del campo eléctrico.

*Espacio oscuro de faraday:* la energía de los electrones lentos al final de la región de luminosidad negativa es insuficiente para producir una apreciable excitación de radiación luminosa y se forma entonces el denominado “espacio oscuro de faraday”, en esta región se reestablece la igualdad de cargas y el campo eléctrico revierte su dirección y valor, arreando nuevamente los electrones lentos hacia el ánodo.

*Columna positiva:* cuando los electrones acelerados en el espacio oscuro de Faraday alcanzan una energía suficientemente alta para generar radiación e ionización por colisiones inelásticas con las especies pesadas del gas, aparece una nueva región luminosa denominada “columna positiva”. Esta región es usualmente la de mayor potencial positivo de la descarga además de cumplir con la definición de plasma. En la práctica, la columna positiva sirve especialmente como un paso conductor hacia el ánodo y puede extenderse indefinidamente al aumentar la distancia entre electrodos o bien puede desaparecer, junto con el espacio oscuro de faraday, si los electrodos están lo suficientemente próximos. En otras palabras, las últimas dos regiones no son esenciales para la existencia de una descarga luminosa de corriente continua.

*Región del ánodo:* la región de transición entre la columna positiva y el ánodo es muy delgada y los fenómenos que ocurren en la misma son de difícil medición. Está firmemente establecido que la lámina del ánodo puede tener diferentes características y que ellas están determinadas fundamentalmente por la corriente eléctrica de la descarga y la superficie colectora del electrodo[5].

## 2.5 Interacciones sobre la superficie del blanco.

Una gran variedad de interacciones pueden ocurrir sobre la superficie del target debido principalmente al choque de los iones positivos, tal como se ilustra en la Fig. 6. Estas interacciones incluyen: liberación de átomos neutros, átomos ionizados, retrodispersión, emisión de rayos x, generación de fotones, emisión de electrones secundarios y desorción de átomos gaseosos de la superficie del blanco. En el blanco otros procesos pueden ocurrir incluyendo la amorfización, implantación, formación de compuestos, generación de cascada, calentamiento local y la creación de defectos puntuales. Dentro del plasma, los electrones secundarios causan una ionización adicional, soportando la descarga, mientras los fotones excitan y calientan el plasma. El color y la intensidad de la emisión óptica del plasma es característico del material del blanco, la especie gaseosa, la presión, la excitación, etc. De esta forma es posible a menudo detectar la presencia de ciertos componentes en la descarga por el monitoreo de sus características longitudes de onda espectrales[6].

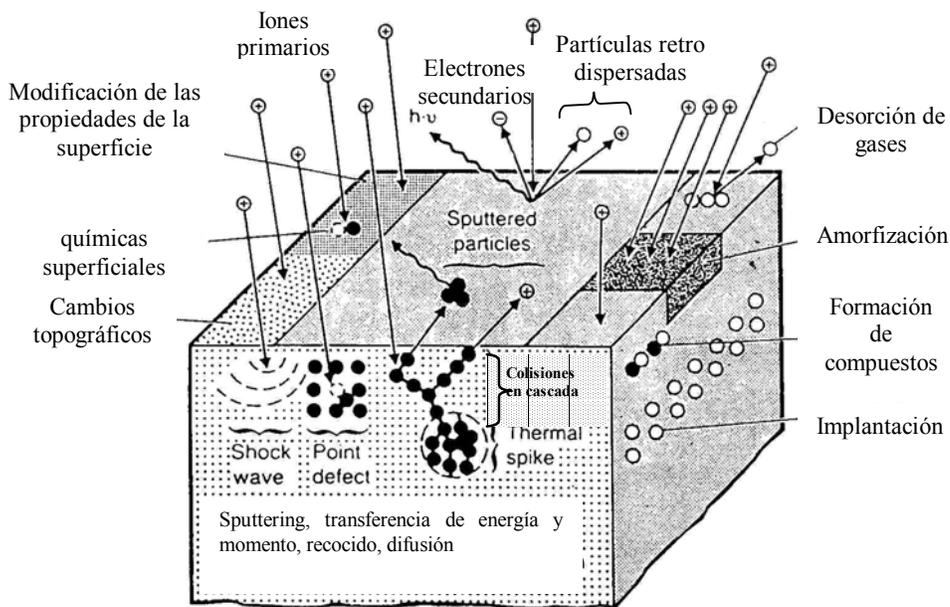


Fig.6 Sinopsis de los eventos de interacción que ocurren en y cerca de la superficie del blanco durante los procesos de bombardeo iónico.

## **2.6 Desventajas de los procesos básicos del bombardeo iónico.**

Aunque muchos materiales han sido depositados con éxito por medio del Bombardeo iónico, se encuentra limitado por las bajas velocidades de deposición—menores a 300nm/min (300 Å/min), baja eficiencia de ionización en el plasma (70% o más de la energía de entrada es utilizada en el calentamiento del blanco), altos efectos de calentamiento en el sustrato, limitaciones para recubrir uniformemente componentes de forma compleja, forma de los blancos, comúnmente en forma de láminas o tubos. Además los costos de los equipos son altos debido a que se requiere un ambiente al vacío. Algunas de estas limitaciones han sido superadas por la introducción de magnetrones en el Bombardeo iónico y, más recientemente, magnetrones desbalanceados.

Otra de las limitaciones de las técnicas de bombardeo iónico han sido, hasta muy recientemente, la incapacidad de depositar a velocidades comercialmente útil, recubrimientos densos, libres de defectos en películas de altamente aislantes tales como óxidos, producción de arcos en el blanco, los cuales son perjudiciales para la estructura, propiedades y composición del recubrimiento. Estas desventajas han sido recientemente superadas por el desarrollo de técnicas de pulso, o bombardeo iónico de media frecuencia en el rango de (10- 200 kHz) para prevenir arcos y estabilizar los procesos de bombardeo iónico reactivo[7].

## **2.7 Clasificación de los procesos de bombardeo iónico en una descarga glow.**

Los procesos de bombardeo iónico o sputtering en una descarga glow se pueden llevar a cabo con distintas configuraciones de electrodos, determinando una variedad de métodos que incluyen: BI por diodo DC, bias, ganancia “getter”, radio frecuencia, triodo, magnetrón y BI asistido por haz de iones (ion beam Bombardeo iónico) [8].

### ***2.7.1 Bombardeo iónico tipo diodo.***

Es el método más simple y ampliamente utilizado. El blanco es el cátodo y el sustrato se coloca en el ánodo. El sustrato se puede colocar al potencial del ánodo o dejarlo flotante, en cuyo caso la adquisición de un potencial negativo de varios voltios relativos al ánodo hará que comience a atraer impurezas o iones del gas que contiene el film. El gas comúnmente utilizado en los procesos de Bombardeo iónico es argón. La velocidad de

Bombardeo iónico es proporcional a la corriente para una tensión fija, lo cual resulta en un parámetro de control muy conveniente. Una desventaja es que, aún partiendo de un alto vacío de base y una pureza alta del gas, aparece siempre contaminación debido: i) desgaste a causa del calor generado por el plasma de las paredes de la cámara y componentes del sistema de vacío, ii) descomposición en la descarga glow de los vapores de aceite que puedan entrar en la cámara debido a un reflujo proveniente de la bomba difusora cuando ésta opera a presiones altas.

### ***2.7.2 Bombardeo iónico con potencial de polarización “bias”.***

Este arreglo difiere del anterior en el hecho de que el sustrato se coloca a un potencial negativo bastante alto con respecto al ánodo y se aísla eléctricamente de éste. En este caso el film recibe un bombardeo estacionario durante su crecimiento que lo limpia efectivamente de gases absorbidos que podrían convertirse en impurezas. Un aspecto importante es que el bombardeo no sólo remueve gases absorbidos sino también óxidos que pudieran haber en la superficie, lo cual en algunos casos puede perjudicar la adherencia.

### ***2.7.3 Bombardeo iónico por ganancia “getter”***

Este proceso aprovecha la propiedad del material que compone al blanco de atraer determinados iones por afinidad, efecto conocido en inglés como “getter”. Lo que se pretende es que el blanco atraiga las impurezas del gas antes de que se inicie el proceso de deposición. A bajas presiones cuenta con ciertas ventajas como: poca influencia de los átomos del gas, baja concentración de impurezas atrapadas en el film, dirección controlada y una energía media alta de especies atrapadas.

### ***2.7.4 Bombardeo iónico asistido tipo triodo.***

La eficiencia del Bombardeo iónico aumenta si se provee a la descarga con electrones auxiliares, provenientes de un filamento emisor termoeléctrico. Los electrones son acelerados por un tercer electrodo e inyectados en el plasma, así se eleva la ionización total y su eficiencia. Una de las ventajas de este método es el control fino que se tiene de la densidad de corriente y por lo tanto de la velocidad de bombardeo iónico, que puede llegar a ser tan alta como en los procesos de bombardeo iónico por magnetrón.

### ***2.7.5 Bombardeo iónico asistido por radio frecuencia (RF).***

En lugar del número de electrones se puede aumentar la eficiencia de ionización de los electrones presentes en la descarga mediante la aplicación de un campo de radio de frecuencia en la zona del cátodo. Este método es esencialmente útil para recubrimientos sobre sustratos cerámicos donde el Bombardeo iónico DC no es posible, dado que siempre aparecen en la zona del ánodo iones positivos del gas que repelen a los iones que deben depositarse sobre el sustrato. Estas cargas de superficie son neutralizadas con un potencial alterno de RF, a través de electrones del plasma que tienen una movilidad mayor que los iones. Típicamente se utiliza un campo de 13.56 MHz con una potencia de 1-3 kW y aproximadamente 2 kV de tensión pico a pico.

### ***2.7.6 Bombardeo iónico asistido por haz de iones (ion beam sputtering).***

Los sistemas anteriores, incluyendo bombardeo iónico por magnetrón (magnetron sputtering) tienen la limitación de no poder trabajar a presiones más bajas que 1 mTorr debido a la escasez de iones. Para realizar Bombardeo iónico en alto vacío se necesita un haz energético y de alta densidad de iones, que puede obtenerse produciendo iones en una cámara a presión más alta y luego extraerlo a otra cámara de vacío diferencial con la ayuda de ópticas iónicas o electrónicas.[8]

### ***2.7.7 Bombardeo iónico por magnetrón.***

Una forma alternativa de obtener una alta eficiencia de ionización en base a los electrones secundarios emitidos por el cátodo en una descarga de corriente continua es utilizando el efecto combinado del campo eléctrico de la descarga junto con un campo magnético ( $B \sim 100$  Gauss) de configuración espacial adecuada (generalmente un campo magnético transversal, normal al campo eléctrico) para confinarlos en las proximidades de la región de emisión. Los magnetos son arreglados de manera tal que un polo está posicionado en el eje central y el segundo polo está formado por un anillo de magnetos alrededor del borde exterior del blanco. La captura de electrones incrementa sustancialmente la probabilidad de ionización electrón-átomo ocurriendo las colisiones. El aumento de la ionización en un plasma denso (debido a un magnetrón) en la región del blanco, a su vez incrementa el bombardeo iónico del mismo proporcionando una

mayor velocidad de bombardeo iónico además de una mayor velocidad de deposición en el sustrato. Adicionalmente, el aumento de la eficiencia de ionización lograda en el modo magnetrón, permite que la descarga se mantenga a una presión de operación menor (típicamente,  $10^{-3}$  mbar, comparado a  $10^{-2}$  mbar) y un menor voltaje de operación.

El desplazamiento de los electrones en los procesos de magnetrón sputtering consiste en un desplazamiento helicoidal a lo largo de las líneas de inducción del campo magnético al que se superpone un desplazamiento de arrastre con velocidad  $V_E$  en la dirección perpendicular al plano definido por  $\varepsilon$  y  $B$ , que se expresa vectorialmente como:

$$V_E = \varepsilon \times B/B^2 .$$

Este desplazamiento de los electrones en dirección perpendicular al plano definido por  $\varepsilon$  y  $B$  permite confinar a los electrones en las proximidades del cátodo, según la Fig. 7.

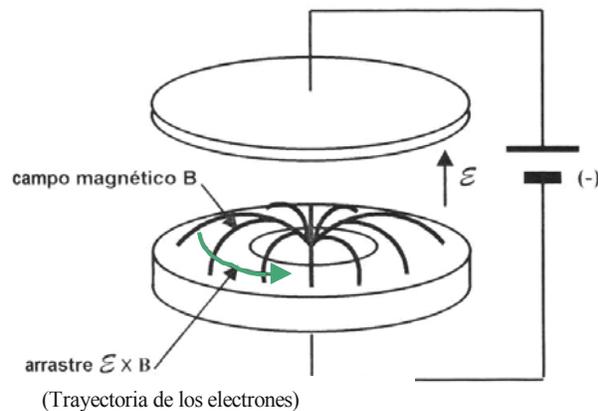


Fig. 7 Confinamiento de electrones en una descarga con un magnetrón circular plano (no se ilustra sistema generador del campo magnético).

En cuanto no experimente colisiones, los electrones se desplazan en trayectorias paralelas a la superficie del cátodo y, en esas condiciones, producen una abundante ionización. Las colisiones pueden alterar la trayectoria de los electrones y eventualmente, la pérdida de confinamiento. Este confinamiento da como resultado un tiempo de residencia de los electrones secundarios en la descarga que es mucho mayor que el de las descargas convencionales de corriente continua y, por tanto, produce una ionización considerablemente más alta y eficiente. Una ventaja adicional de este tipo de descargas es que pueden utilizarse cátodos de gran tamaño en configuraciones tipo diodo (superficie  $\sim 200 \times 20 \text{ cm}^2$ ) lo que permite el recubrimiento de piezas de grandes superficies tales como paneles de vidrio o láminas delgadas de diferentes materiales en procesos de alimentación continua [5].

Cuando los magnetrones suministran poder sobre ellos se coloca el blanco a un voltaje típicamente negativo, los cuales atraen los iones de argón hacia la superficie del blanco. Cuando ellos impactan, dos procesos importantes toman lugar:

- Los átomos son desalojados fuera de la superficie del blanco por medio de transferencia por los iones. Los átomos desalojados que no están cargados positiva o negativamente, salen en forma recta de la trampa magnética. Son estos átomos los que chocan con la pieza de trabajo para formar el recubrimiento.
- La superficie también libera electrones, los cuales son partículas sub-atómicas cargadas negativamente. Estos átomos son retenidos en la trampa magnética, donde su energía es utilizada para producir más iones argón. Esto significa que los iones que son atrapados en la superficie son abastecido todo el tiempo, debido al trabajo continuo de los magnetrones.

Durante el proceso de limpieza iónica de la pieza los magnetrones trabajan a un bajo poder, el cual ioniza los átomos que conforman el gas del proceso pero bombardea iónicamente muy poco el material a recubrir. Cuando las piezas de trabajo se ubican a potencial negativo (bias) atraen los iones de argón, los cuales bombardean la superficie con alta energía removiendo microscópicamente cualquier contaminación superficial a nivel

molecular. Cuando la limpieza iónica es completada el bias de la muestra de trabajo es reducido y el poder de los magnetrones es incrementado para la deposición del recubrimiento [9].

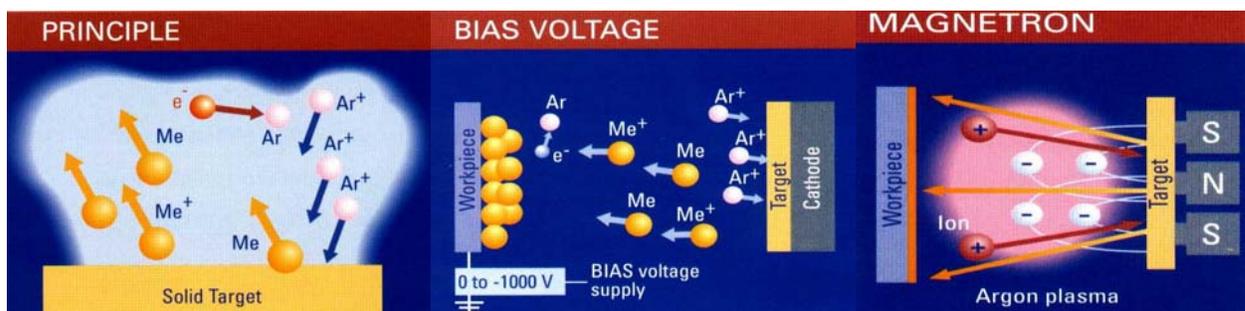


Fig. 8 Representación del principio, efecto del voltaje aplicado al sustrato (bias) y de los magnetrones en los procesos de deposición por magnetrón bombardeo iónico .

Existen en la práctica tres variantes básicas de geometría de magnetrones cátodos planos (circulares o rectangulares), cilíndricos y cónicos. Los requerimientos concernientes a la tasa de deposición, costo del recubrimiento y estabilidad del proceso aumentan cada vez más.

La utilización de magnetrones planares se ve limitado con respecto a los siguientes aspectos: espesor, utilización y tiempo de vida de los blancos, además de una erosión no uniforme del mismo. Similarmente, la razón de deposición se ve limitada por el sobrecalentamiento del blanco y la deposición de películas dieléctricas en los bordes del mismo, las cuales pueden causar arco. Existen magnetrones que minimizan estos efectos como son magnetrones cilíndrico invertidos, magnetrones duales, etc., aunque cada uno de ellos presentan sus propias limitaciones.

El bombardeo iónico también guía a un calentamiento del blanco, por lo cual a los magnetrones se le incorpora canales de agua fría durante su operación. La Fig.9-a muestra el perfil de erosión y sistema de enfriamiento del blanco en el caso de magnetrones planares.

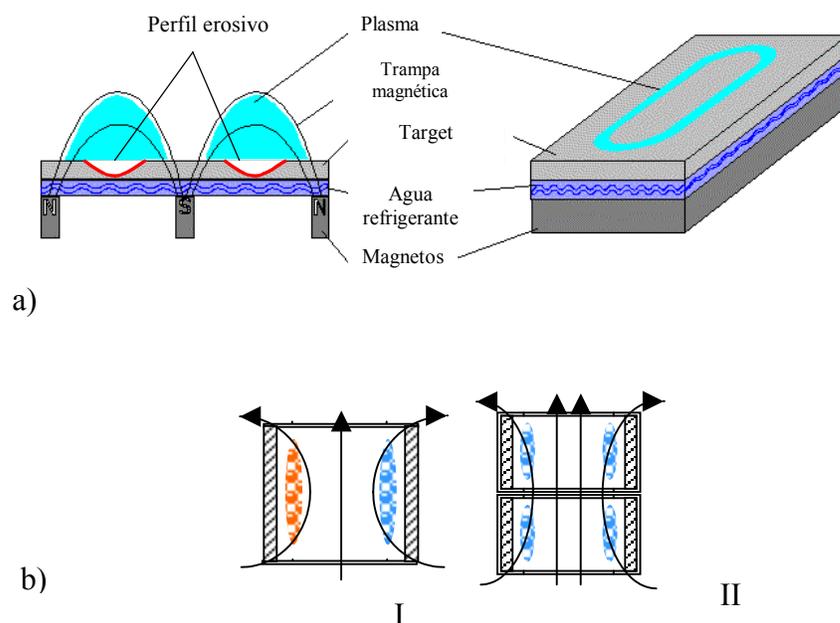


Fig. 9 a) Sistemas de enfriamiento y perfil de erosión de magnetrones planares. b) Confinamiento de electrones que pueden ser utilizados con magnetrones cilíndricos I) magnetron cilíndrico convencional y II) cátodo cilíndrico de magnetron dividido.

La Fig.9-b muestra dos tipos de magnetrones cilíndricos, en el caso a) se representa un magnetron cilíndrico convencional usando un campo magnético axial en combinación con bastidores en el voltaje del blanco para confinar substancialmente todos los electrones secundarios cerca de la superficie del blanco, mientras el caso b) trata de un magnetron cilíndrico dividido el cual consiste de dos electrodos independientes, enlazados por un campo magnético axial común. El campo magnético y los bastidores en el final de cada electrodo producen dos trampas separadas, las cuales confinan substancialmente todos los electrones secundarios cerca de la superficie de los blanco. Ambas configuraciones producen una erosión del blanco mucho más homogénea.[10],[11].

La variante más avanzada de este tipo de descarga para procesos de recubrimiento es la denominada magnetron desbalanceado la cual se caracteriza por producir un intenso bombardeo de la superficie de los substratos a ser recubiertos con iones de baja energía, lo que favorece al desarrollo de películas compactas de mínima porosidad y alta calidad.

### *2.7.7.1 Ventajas y limitaciones del bombardeo iónico por magnetron.*

La técnica de magnetron bombardeo iónico presenta algunas ventajas sobre el bombardeo iónico convencional, entre las cuales se puede mencionar:

- Aumento de la tasa de deposición (aumenta la razón de bombardeo iónico)
- Reduce el bombardeo iónico del sustrato y de las paredes de la cámara
- Buena reproducibilidad de las propiedades de las películas
- Habilidad para depositar un amplio rango de metales incluyendo metales de alto punto de fusión, aleaciones y compuestos con preciso control de la composición de del recubrimiento
- Habilidad para depositar óxidos, nitruros, carburos, etc., de metales con buen control de la estequiometría de la capa
- Disminuye los requerimientos de la presión del gas de trabajo
- Fácil conversión a nivel industrial.

Por supuesto, existen limitaciones, tales como:

- Geometría del blanco utilizado,
- Películas porosas pueden resultar de una amplia separación blanco–sustrato debido a que disminuye el bombardeo hacia el sustrato,
- No existe uniformidad en el plasma debido a los campos magnéticos del cátodo.

Con el fin de superar algunas de estas limitaciones se han desarrollado diferentes sistemas de magnetrones tales como magnetron bombardeo iónico desbalanceado y más recientemente magnetron sputter desbalanceado de campo cerrado asistido por plateado iónico.

### *2.7.7.2 Bombardeo iónico por magnetron desbalanceado.*

El concepto de magnetrones desbalanceados fue primero desarrollado por Window y Savvides quienes investigaron el efecto de varias configuraciones magnéticas en un magnetron convencional. Al reforzar el anillo externo del magneto, algunos electrones en el plasma no fueron mayormente confinados a la región del blanco, pero fueron capaces de seguir las líneas de campo magnético y hacia el sustrato. Como resultado, el bombardeo

iónico en el sustrato fue mayor con una consecuente mejora en la estructura del recubrimiento.

El uso de una configuración de magnetrones desbalanceados permite transportar una alta corriente iónica hacia el sustrato y así obtener una excelente calidad del recubrimiento. Si dos magnetos desbalanceados son instalados en forma opuesta a los otros, ellos pueden ser configurados con magnetos de la misma polaridad (espejo o “mirrored”), o con magnetos de diferentes polaridades (Campo-cerrado o “closed-field”). El uso de los sistemas de campo cerrado ha guiado a una gran mejora en la estructura y propiedades de los recubrimientos por bombardeo iónico. Estos procesos son referidos como magnetrón bombardeo iónico de campo cerrado.

En un magnetrón desbalanceado el anillo exterior de los magnetos esta reforzado relativo al polo central. En este caso no todas las líneas son cerradas entre los polos centrales y externos del magnetrón, pero algunas líneas son dirigidas hacia el sustrato, y algunos electrones secundarios son capaces de seguir estas líneas de campo. Consecuentemente, el plasma no esta fuertemente confinado a la región del blanco, pero permite un flujo hacia la pieza. Además, altas corrientes de iones pueden ser extraídas del plasma sin la necesidad de aplicar un bias externo al sustrato.

La corriente iónica dibujada en el sustrato así como la velocidad de deposición es directamente proporcional a la corriente del blanco. Como resultado, y diferente a otros procesos de plateado iónico, la tasa de arribo de ión-átomo al sustrato permanece constante con un incremento de la tasa de deposición. El diseño del magnetrón desbalanceado discutido por Window y Savvides fue denominado tipo 2. Sin embargo, también consideraron el caso opuesto “tipo 1”, donde el eje central fue reforzado relativo a los polos externos. En este caso las líneas del campo no son cerradas sino que están direccionadas hacia las paredes de la cámara y la densidad del plasma en la región del sustrato es baja (ver Fig. 10). Este diseño no es usualmente utilizado, por la baja densidad de corriente hacia la pieza. Sin embargo, un proyecto reciente de Salford utiliza esta característica para la producción de nuevas películas metálicas reactivas con elevada área superficial.

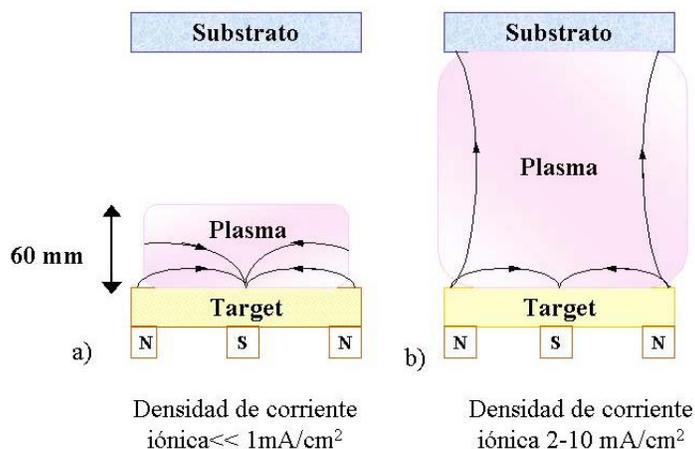


Fig. 10 Representación esquemática del confinamiento del plasma observado magnetrones desbalanceado a) tipo-1 b) tipo 2 [15].

### 2.7.7.3 Bombardeo iónico desbalanceado de campo cerrado asistido por plateado iónico. (Closed field unbalanced magnetron sputter ion plating-CFUBMSIP)

Plateado iónico es un término genérico aplicado a los procesos de deposición de películas en las cuales la superficie del sustrato y el crecimiento de la película están sujetos a un continuo flujo periódico de partículas masivas bombardeantes (iones, radicales, átomos o moléculas- reactivas o inertes) suficientes para causar cambios en los procesos de formación y propiedades de las películas depositadas. El bombardeo y la deposición de las especies pueden realizarse desde diversas fuentes. El bombardeo toma lugar en un plasma o en vacío. Por este razón plateado iónico se define usualmente como un proceso de deposición híbrido al vacío que combina los beneficios de la evaporación y del bombardeo iónico debido a que el vapor puede ser generado por cualquiera de los dos procesos. El término “plateado iónico” en la actualidad es generalmente aplicado para métodos de deposición de plasmas de alta energía en los cuales la superficie a ser recubierta está sometida a un pequeño flujo de iones de alta energía (1-2) KeV y a un número mucho mayor de partículas neutras energéticas antes y durante la deposición del recubrimiento. El continuo bombardeo del sustrato con átomos e iones energéticos tanto del material a

recubrir como del soporte del gas resulta en una amplia variedad de efectos. Los cuatros procesos más importantes que ocurren durante el proceso plateado iónico son:

- Limpieza del sustrato debido a la desorción y absorción de impurezas de la superficie del sustrato como resultado del bombardeo iónico y atómico
- Penetración y captura iónica en el sustrato y en el recubrimiento
- Bombardeo iónico inducido del sustrato y átomos del recubrimiento
- Desplazamiento en retroceso de los átomos del sustrato y del recubrimiento guía a su intermezcla.

En el plateado iónico basado en plasma el sustrato está en contacto con el mismo, y los iones son acelerados desde éste llegando a la superficie con un espectro de energía. A menudo “plateado iónico” está acompañado por un término que lo modifica tal como: *sputter plateado iónico*, el cual indica la fuente del material a depositar[12],[13].

En la configuración de magnetrón bombardeo iónico desbalanceado de campo cerrado, las líneas del campo magnético entre los magnetrones forma una trampa cerrada para los electrones en el plasma. Pocos electrones son perdidos en las paredes de la cámara y un plasma denso es mantenido en la región del sustrato, conllevando a un alto nivel de bombardeo iónico de baja energía en el crecimiento de la película, por esta razón se le conoce como “asistido por plateado iónico”, el cual favorece el desarrollo de películas compactas de mínima porosidad y alta calidad. Los campos magnéticos en un magnetrón convencional, un magnetrón desbalanceado y un sistema dual de magnetrón de campo cerrado se encuentran comparados esquemáticamente en la Fig.11.

Los efectos físicos del bombardeo en la interfase película-sustrato con iones energéticos y neutros permite un buen alcance, excelente adhesión, además de producir cambios en las propiedades de las películas tales como: densidad, morfología volumétrica y superficial, tamaño de grano, orientación cristalográfica, resistividad eléctrica y recubrimientos con menor porosidad, aunque los cambios en las propiedades de la película dependen de varios factores, incluyendo:

- La energía recibida en la región de la superficie durante la deposición
- El bombardeo iónico y la redeposición de átomos que densifican la película

- Bombardeo- resaltamiento de reacciones químicas
- Bombardeo iónico de los contaminantes eyectados y de las especies reactivas sin reaccionar.

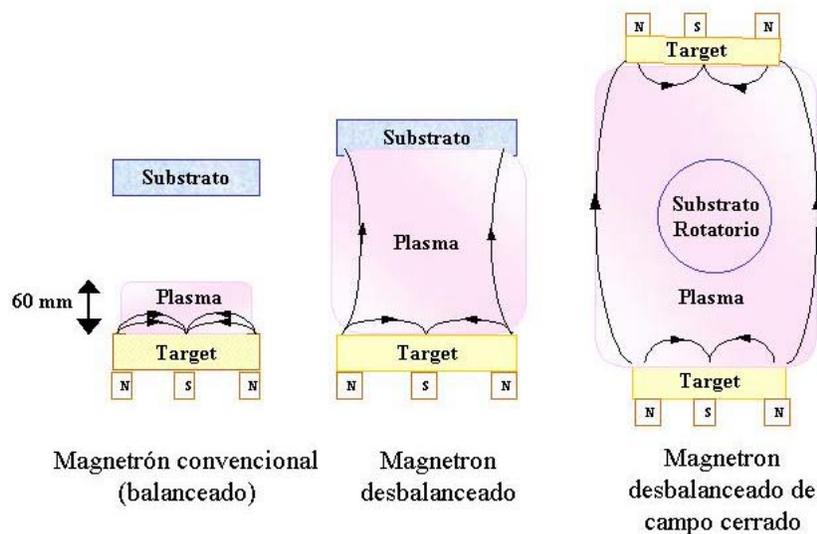


Fig. 11 Comparación de la configuración magnética y confinamiento del plasma en un sistema convencional (densidad de corriente iónica  $<1 \text{ mA/cm}^2$ ), desbalanceado y desbalanceado de campo cerrado.

Evidentemente las propiedades de la película dependerán de diferentes parámetros necesarios para controlar el proceso, entre los cuales se puede mencionar:

- Naturaleza de las especies iónicas y el estado de ionización
- Energía de las partículas
- Razón de flujo de ingreso de los gases de trabajo al reactor del plasma
- Composición de gas y flujo de masa
- Uniformidad del bombardeo
- Intensidad de corriente
- Potencial eléctrico de referencia del sustrato con respecto al potencial local del plasma
- Temperatura del sustrato

- Razón de ión – átomo incidente en el sustrato
- Velocidad de deposición
- Velocidades de rotación tanto del sustrato como del portamuestra
- Energía cinética media (temperatura) de los electrones del plasma, estos valores dependen de la presión total de la mezcla gaseosa y de las características de la descarga eléctrica que produce el plasma
- Distancia entre el sustrato y el blanco
- Grado de limpieza, terminación superficial y geometría del sustrato, junto con sus propiedades mecánicas y compatibilidad fisicoquímica con el material del recubrimiento, son factores asociados con el sustrato y que afectan sensiblemente las propiedades del recubrimiento.

Otro parámetro importante en los procesos basados en magnetron bombardeo iónico de películas finas es el llamado “efecto de mezcla” (mixing effects), referido a la incorporación de uno o diversos elementos sobre la base de un elemento de la película. La cantidad y tipo de elementos adicionales, pueden ser usados para controlar el tamaño de grano en las películas por bombardeo iónico, formar películas amorfas o nanocristalinas como también conseguir a bajas temperaturas estructuras de alta temperatura, alrededor de 100°C [14].

Adicionalmente, metales puros y películas de aleaciones, en sistemas CFUBMS han sido exitosamente utilizados para depositar una amplia variedad de recubrimientos reactivamente bombardeados sobre varios componentes. Los procesos de bombardeo iónico reactivo pueden ser controlados por monitoreo de emisión de plasma o por control de la presión parcial del gas reactivo, ambos procesos ofrecen control de la composición y propiedades del recubrimiento.

A pesar de los beneficios que ofrece el magnetron desbalanceado, es aún difícil la uniformidad del recubrimiento de componentes complejos a velocidades aceptables desde una sola fuente. Además en orden de explotar comercialmente esta tecnología, sistemas de múltiples magnetrones han sido introducidos. El sistema de múltiples magnetrones CFUBMSIP (closed field unbalanced magnetron sputter ion plating) Fig.12, son ideales para la deposición de multicomponentes o aleaciones de nitruro, donde cada uno de los

blanco con sus respectivos magnetrones pueden en principio, ser de diferentes materiales y bombardeado a diferentes velocidades donde cualquier aleación de composición deseada puede ser obtenido

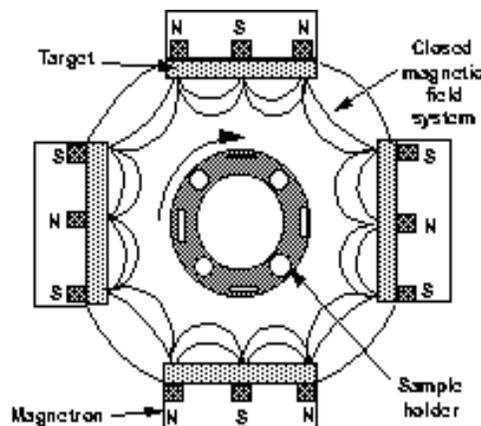


Fig. 12 Sistema de bombardeo iónico de campo cerrado asistido por plateado iónico de cuatro magnetrones.

El uso del sistema CFUBMSIP también permite obtener recubrimientos con propiedades graduadas, desarrollar excelente adhesión además de optimizar las propiedades de la intercara recubrimiento/substrato y de la superficie del recubrimiento. Recientemente, la introducción de recubrimiento en gradientes para formar recubrimientos con estructuras de multicapas usando la técnica de CFUBMSIP ha contribuido a una gran mejora en la adhesión [15],[16].

Tal como hemos dicho anteriormente, las propiedades de los recubrimientos depende fuertemente de su microestructura, las cuales dependen de las variaciones en el nivel de energía durante el proceso deposición. Adicionalmente la presencia del bombardeo iónico puede conllevar a un calentamiento del substrato lo cual influye fuertemente en la microestructura de las películas. Por lo tanto, la temperatura de substrato  $T$  constituye una variable fundamental de control por cuanto, junto con la temperatura de fusión del material depositado  $T_m$ , determina los procesos de difusión tanto en la superficie como en el sólido de las especies depositadas, como así también el proceso de desorción. Por lo tanto, modelos de zonas han sido desarrollado para desarrollar y determinar la importancia de los parámetros que puedan influir en la microestructura final de los recubrimientos, cuyo principal parámetro es la razón  $T/T_m$  (medidas en K), denominada temperatura homóloga.

La Fig. 13 muestra los resultados del modelo clásico desarrollado por Movchan y Demchishin y modificado por Thornton.

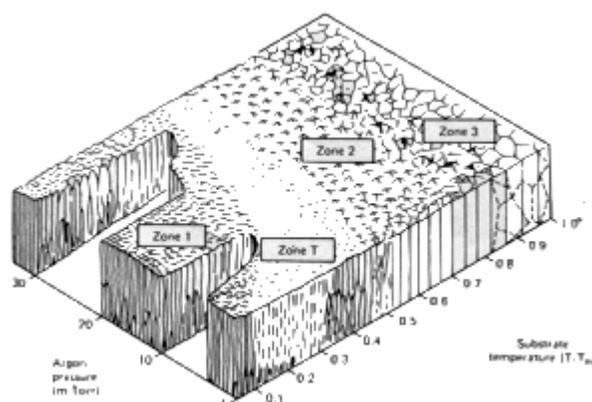


Fig. 13 Diagrama de zonas estructurales de Movchan-Demchishin modificado por Thornton.

La contribución de Thornton involucra la adición de un eje de presión al modelo de Movchan y Demchishin. Thornton encontró que al incrementar la presión del gas de argón durante la deposición de la película es equivalente a reducir la temperatura de deposición ( $T/T_m$ ). El efecto es explicado basado en el concepto de la movilidad de los adátomos. La reducción de la temperatura homóloga reduce la movilidad de los adátomos dado que es un proceso térmicamente activado. De acuerdo al modelo, a bajas temperaturas se tiene la denominada zona 1, en la que los efectos de difusión no son importantes y que se caracteriza por una estructura columnar con granos pequeños y alargados débilmente unidos entre sí, lo que establece una porosidad longitudinal en la estructura. En la zona 2, al aumentar la temperatura del sustrato aumentan los efectos de difusión y se produce una estructura más densa, con un mayor grado de unión entre columnas y con límites entre las mismas similares a bordes de grano. La zona 3 se caracteriza por una estructura más perfecta, caracterizada por efectos de recristalización y por granos equiaxiales. Sin embargo, debe tener en cuenta que la estructura de los recubrimientos depositados por CFUMSIP deben estar descritos por tres parámetros importantes: la temperatura homóloga, razón átomo-ión y voltaje bias (para representar la energía iónica). El efecto del bombardeo iónico en el crecimiento de la película puede dividirse en dos partes: la excitación térmica causada por efectos de condensación y por otro parte la densificación de los recubrimientos causado por la transferencia de momento de los iones energéticos.

La resistencia de la película a fallas cohesivas, su dureza y su comportamiento mecánico, en general, depende la estructura de la película depositada [3],[4].

### **2.8 Adhesión de los recubrimientos.**

La propiedad fundamental en un sistema recubrimiento/substrato es la adhesión y está definida por la *American Society for Testing and Materials (ASTM)* como “el estado en el cual dos superficies se mantienen unidas por fuerzas interfaciales que pueden consistir de fuerzas de valencias, fuerzas de anclaje o ambas.” La naturaleza de estas fuerzas puede ser de Van Der Waals, electrostáticas y/o fuerzas de enlaces químicos que son activadas a través de la interfase recubrimiento/substrato.

El tipo de intercara formada durante la deposición del recubrimiento depende de la morfología de la superficie del substrato, contaminación, interacción química, energía y flujo de partículas que llegan y la conducta de nucleación de los átomos depositados. Bajo las condiciones de deposición energética (plasma o bombardeo iónico) un tipo de pseudo-difusión en la intercara se forma para materiales que son normalmente insolubles. El bombardeo iónico puede aumentar la solubilidad del substrato hacia los átomos de recubrimiento por implantación directa, por la introducción de defectos puntuales o por gradientes de esfuerzos que promueven la difusión [17]

#### **2.8.1 Ensayo de Rayado.**

En este ensayo una carga constante o progresiva es aplicada por indentador esférico a través de la superficie de la muestra recubierta Fig. 14. La punta del indentador produce un incremento de la deformación elastoplástico del sistema película/substrato hasta que el daño ocurre en la región de la superficie y puede ser de naturaleza adhesiva o cohesiva. La mínima carga a la que ocurre la falla es llamada *Carga Crítica (Lc)* y es representativa de la adhesión del recubrimiento.

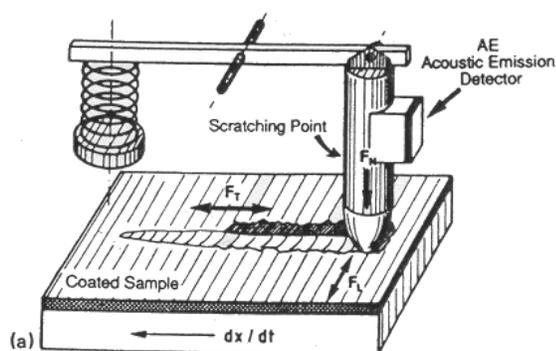


Fig. 14 Esquema ilustrativo del ensayo de rayado para determinar la adhesión.

La complejidad de la interacción entre el deslizamiento del indentador de diamante Rockwell C bajo una fuerza normal y el recubrimiento está ilustrado en la Fig.15, mostrando un estado de esfuerzos y relación geométrica real del indentador y un recubrimiento de  $5 \mu\text{m}$  de espesor. El ensayo de rayado es una operación local del sistema recubrimiento/substrato, llevando a esfuerzos compresivos en el frente del indentador y esfuerzos de tensión detrás del indentador. Un esfuerzo de corte causado por la fricción entre el indentador y el recubrimiento aparece en el área de contacto. En el límite de un sistema no afectado por la deformación aparece un sistema de esfuerzo de doblado. Normalmente los recubrimientos también tienen un estado de esfuerzo residuales. En todos los lugares, los estados de esfuerzos son superpuestos.

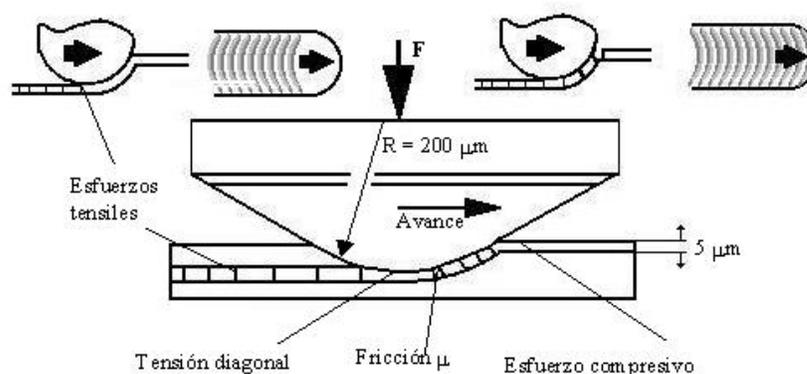


Fig. 15 Estado local de esfuerzos durante el proceso de rayado.

Este estado de esfuerzos muestra que el ensayo de rayado no es solamente ensayo de adhesión, ha sido descrito como “ensayo tribológico de corto tiempo” sobre adhesión y

cohesión del recubrimiento y del sistema recubrimiento/substrato bajo un esfuerzo complejo.

La pérdida de cohesión en el recubrimiento y la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato son los dominantes de los mecanismos de falla. La Fig. 16 muestra la relación entre mecanismos y el resultado de daño macroscópico de grietas y delaminación. Es importante de hacer notar que cuando se analiza ópticamente (microscopio óptico de luz o SEM) el daño observado y el estado de esfuerzos responsable no pueden ser correlacionados [39].

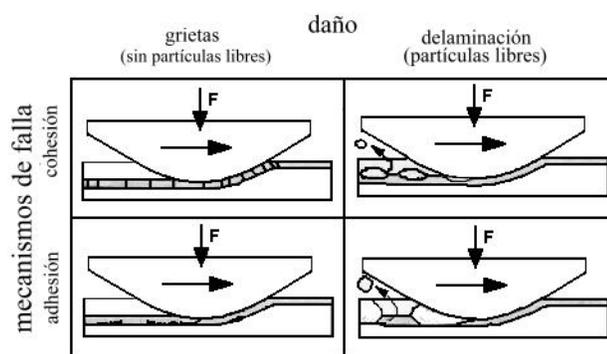


Fig. 16 Principales mecanismos de falla y su relación con los tipos de daño.

### 2.8.2 Modos de fallas en los ensayos de adhesión por rayado.

Los modos de falla en el ensayo de rayado de recubrimientos duros pueden ser introducidos dentro de tres categorías:

*Grieta a través del espesor*– Incluyen grietas tensiles comenzando detrás del indentador, grietas conformales (como cuando el recubrimiento es doblado dentro de la huella) y grietas Hertzianas.

*Desprendimiento*– Incluye desprendimiento compresivo delante del indentador, desprendimiento por pandeo delante del indentador y recuperación elástica inducida por desprendimiento detrás del indentador.

*Astillado en el recubrimiento.*

El tipo de falla que es observado para un sistema dado de recubrimiento/substrato depende de la carga del ensayo, espesor del recubrimiento, los esfuerzos residuales en el recubrimiento y las propiedades del sustrato. Generalmente la carga crítica a la que un

primer modo de falla ocurre a lo largo de la raya es usada como un método de evaluación de la adhesión.

S.J. Bull [40] logró identificar un intervalo de posibles modos de falla que pueden ocurrir durante el ensayo de rayado y sólo algunos de estos son dependientes de la adhesión; otros modos de falla que dependen de la deformación plástica y la fractura del recubrimiento, más que una falla adhesiva en la interfase recubrimiento/substrato, quizás sean útiles sólo para el control de calidad en aplicaciones tribológicas.

La falla debe ocurrir como el resultado de la separación de la interfase recubrimiento/substrato la cual no es siempre muy fácil de identificar. Así un evento reconocible a lo largo de la huella es generalmente usado, tal como el completo desgarre (stripping) del recubrimiento al no cubrir el substrato o la aparición de astillas (chipping) regulares a lo largo de la huella, lo cual está relacionado a la adhesión recubrimiento/substrato pero no de una forma simple.

### 2.8.2.1 Modos de falla frágiles

Los principales modos de falla frágiles son ilustrados esquemáticamente en la Fig.17 con algunas micrografías por MEB para mostrar como aparecen las fallas en la práctica. Grandes áreas de desprendimiento (Fig. 17a) son muy comunes si la adhesión es pobre o si el nivel de los esfuerzos residuales en el recubrimiento es alto. En este caso cuando el diamante se pone en contacto con el recubrimiento al inicio de la formación de la huella, o en algún punto a lo largo de la raya, una grieta es formada en la interfase recubrimiento/substrato, la cual se propaga una distancia considerable a cada lado de la huella antes de que esta se detenga. Esta grieta puede nuclear a una gran grieta interfacial. Otro modo de falla es la desprendimiento en la cual el recubrimiento es separado para minimizar la cantidad de energía elástica almacenada por los grandes esfuerzos compresivos delante de la cabeza del indentador en movimiento. De nuevo esto implica una adhesión relativamente pobre y lleva a grietas semicirculares, las cuales se propagan hacia afuera de la línea central de la huella (Fig. 17b). Este modo de falla lleva a astillamiento a los lados de la huella (para substratos frágiles) si la grieta interfacial se propaga fuera de la línea de la raya antes de que el indentador de diamante pase sobre ella. Una vez que el indentador alcance la región astillada, podría presionar la parte interna del recubrimiento para que entre en contacto con el substrato o causar que una astilla sea removida. También ocurre un agrietamiento a través del espesor. Cuando el espesor del recubrimiento aumenta este modo de falla se hace más probable. Además, del astillamiento asociado con características de la huella, también es observado un astillamiento que no está relacionado con alguna delaminación delante del indentador. Este astillamiento ocurre como el resultado de la delaminación que se inicia en las grietas a través del espesor y que se propagan una vez que el material agrietado sale de la región cargada (es decir, detrás del indentador). Tal delaminación es debida a la recuperación elástica diferente del substrato y el recubrimiento. No es usual encontrar estas grietas de desprendimiento/recuperación y de desprendimiento/compresivo a lo largo de la misma longitud de huella del rayado y puede ser muy difícil decir la diferencia entre ellas. Sin embargo, cuando el nivel de esfuerzos residuales en el recubrimiento aumenta, la falla de desprendimiento/compresivo llega a ser más evidente.

Dado que los modos de falla tienden a ocurrir para substratos duros, muy poca deformación plástica del substrato ocurre durante el ensayo, y aquellos modos de falla asociados con el doblado del recubrimiento dentro de la huella de rayado son sólo observados a cargas relativamente altas. El agrietamiento conformal ocurre raramente y es observado principalmente en casos de falla dúctil. Sin embargo, un modo de falla aparentemente similar puede ser visto para substratos muy frágiles, es decir, grietas de anillos hertzianos, como se observan en el ensayo de rayado de materiales frágiles (en el seno), formados a lo largo de la huella de rayado (Fig. 17 d). En este caso, los esfuerzos radiales tensiles en el eje de contacto del diamante generan una grieta anular, la cual se propaga de la superficie a través del recubrimiento hacia el interior del substrato. Cuando el indentador se mueve, algunas de estas grietas son formadas y pueden interceptarse y originar una red de grietas a lo largo del eje de la huella de rayado. Donde tales grietas se solapan, ocurre un considerable astillamiento y el recubrimiento puede ser removido. Estas grietas hertzianas pueden proporcionar el agrietamiento a través del espesor que inicia el agrietamiento por recuperación elástica. Esto puede también surgir de las grietas que se forman en la parte posterior del contacto del diamante (Fig.17e) en respuesta a los esfuerzos tensiles generados durante el deslizamiento. Si no se forma huella del rayado, ésta ocurrirá en una forma idéntica al agrietamiento hertziano (aunque suplementada por la tracción tangencial); sin embargo, una vez que se produzca un canal, la forma del contacto cambia dado que la carga es ahora mayormente soportada sobre la mitad del frente del indentador, y esto podría conducir a grietas que se propagan perpendicularmente en la dirección de deslizamiento con menos curvatura que el caso hertziano.

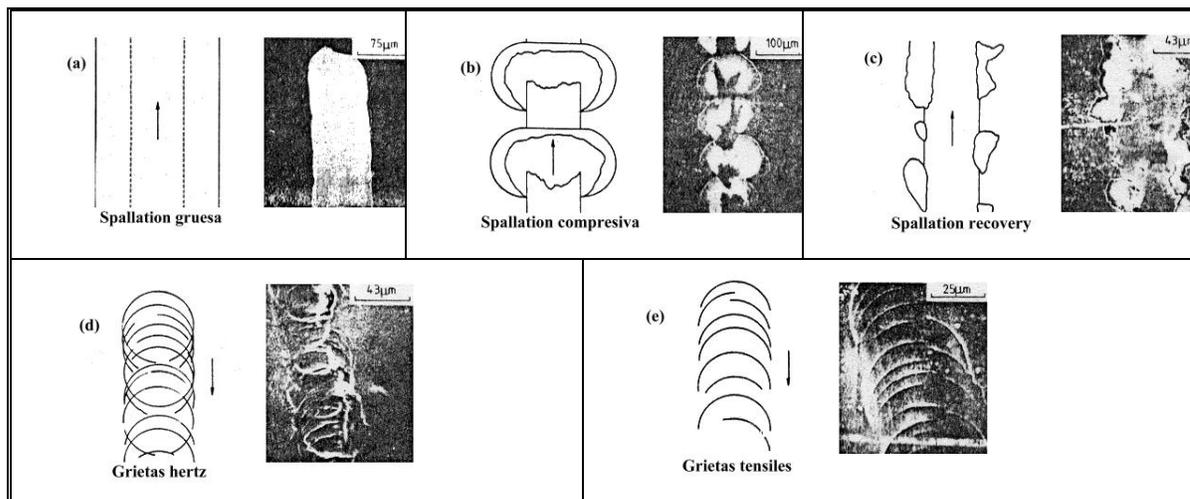


Fig. 17 Modos de falla frágiles en el ensayo de rayado.

#### 2.8.2.2 Modos de falla dúctil

Estos muestran muchas semejanzas a los modos de fractura frágil, pero son generalmente caracterizados por áreas de grietas bajas, menores regiones astilladas o desprendidas y un gran número de eventos de falla a causa de esto. Diagramas típicos de los principales modos de falla son mostrados en la Fig. 18 con micrografías por MEB. Los modos de falla de desprendimiento y pandeo (Figura 18 a y b) son muy similares al modo desprendimiento para fallas frágiles, excepto que la magnitud de falla es menor y generalmente confinada al interior de la huella de rayado para recubrimientos muy delgados. Estos dos modos de falla ocurren delante del indentador en movimiento, con el desprendimiento aumentado por el apilamiento del material del substrato suave a la cabeza del indentador. En general, el desprendimiento ocurre donde la adhesión es pobre o para recubrimientos muy delgados donde la fuerza motora para reducir la energía elástica almacenada es grande. El desprendimiento y el pandeo ocurren como una respuesta a la propagación del bucle. El desprendimiento por recuperación elásticas, iniciada detrás del indentador, generalmente no se observa en casos de falla dúctil, pero es posible su presencia en fallas dúctiles para aceros inoxidable sin limpieza por bombardeo iónico.

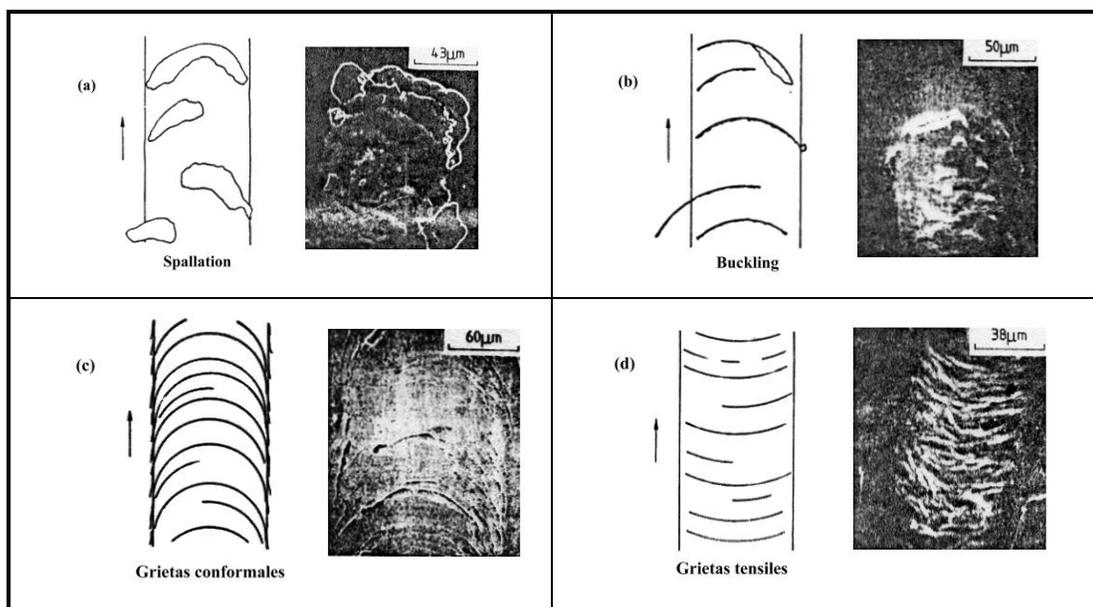


Fig. 18 Modos de falla dúctil en el ensayo de rayado.

Los otros dos modos de falla comunes para falla dúctil son el agrietamiento conformal y el agrietamiento tensil. Dado que una considerable formación de fisuras es observada, la carga sobre el indentador de diamante está transferida a la mitad delantera del mismo, una vez que comienza el deslizamiento, lo cual efectivamente dobla el esfuerzo de contacto. Dado que no hay material sobre la mitad trasera del indentador, casi no hay carga, las grietas hertzianas (grietas anulares parciales) no se encontraran en esta región. Dos factores contribuirán entonces a los esfuerzos en la delantera del indentador. El apilamiento del material y a los lados del indentador causa el doblado del recubrimiento, lo cual coloca la superficie del recubrimiento en tensión. Además, la fricción entre el diamante y el recubrimiento causa que el máximo esfuerzo tensile radial ocurra en los lados del indentador; esto podría adicionalmente ser suplementado por un esfuerzo tensile en la parte posterior del contacto donde el indentador está separado del material deformado. La fricción tangencial también añade esfuerzos compresivos delante del indentador, lo cual lleva a las fallas de desprendimiento y pandeo. El agrietamiento tensile de esta forma ocurrirá inicialmente a los lados del indentador (cualquiera que sea la fricción) y este se manifiesta como grietas en el eje de la grieta paralelo a la dirección de rayado. Todas estas fallas conducen al agrietamiento a través del espesor en el frente y a los lados del indentador, lo cual puede ser convenientemente denominado agrietamiento conformal (Fig.

18c). Es difícil especular sobre los orígenes de estas grietas en un análisis posterior, particularmente cuando ellos han a menudo pasado bajo el indentador y por lo tanto llegan a ser muy complejas. El agrietamiento también ocurre en la parte posterior del contacto debido a los esfuerzos tensiles generados durante el deslizamiento, como es observado para los materiales frágiles (Figura 18d). Junto con el agrietamiento conformal esto contribuye a mucho del daño visible en la parte inferior de la huella del rayado y puede hacer difícil de identificar los otros modos de falla.

### **2.9. Aplicaciones y avances en PVD.**

Las principales tendencias en las técnicas por PVD están mayormente enfocadas en el campo de la microelectrónica, biomateriales con propiedades superficiales altamente mejoradas e ingeniería de superficie. En esta última, la deposición de recubrimientos delgados mediante estas técnicas juega un papel importante en muchas aplicaciones pero especialmente en aplicaciones tribológicas. Esto es, principalmente, causado por el amplio espectro de materiales que pueden ser depositado, especialmente nitruros y carburos de metales de transición así como algunos óxidos o boros. Además de sus excelentes propiedades tribológicas tales como alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción, estos recubrimientos en general, también muestran una alta estabilidad en ambientes corrosivos, y en parte, buen color para uso decorativo.

La principal meta para aplicar recubrimientos tribológicos es incrementar la vida útil. Sin embargo hay otros efectos positivos:

- Mejora en la resistencia al desgaste de metales de herramientas de corte recubiertas, usualmente utilizados con el fin de incrementar la velocidad de corte y la productividad además de prolongar la vida útil.
- La reducción de la fricción a menudo disminuye la energía de consumo. En algunos casos una menor fricción permite la exclusión de lubricantes o de refrigerantes.
- Aumentar o controlar la fricción puede ser un efecto beneficioso en otras aplicaciones tales como frenos, pasadores y conectores de seguridad.

Los recubrimientos duros por PVD se pueden clasificar de acuerdo a su evolución en varias etapas. La primera generación de películas duras ha sido extensamente estudiada desde el comienzo del año 1980 y su utilización en aplicaciones industriales ha sido ampliamente difundido. Muchos de los reportes de investigaciones centradas en la fabricación y desarrollo de metales binarios de transición tales como TiN, y el mejoramiento en las propiedades mecánicas, tribológicas y decorativas han dado una amplia variedad de materiales para ser utilizados como sustratos.

Se considera la segunda generación de recubrimientos duros por PVD a los materiales multicomponentes. Películas ternarias y cuaternarias fueron producidas por la adición de elementos metálicos a los sistemas binarios para formar aleaciones de nitruros sustitucionales tales como TiAlN y TiZrN, o por la mezcla gases reactivos ( $N_2$  y  $CH_4$ ) para producir películas de metales carbonitrurados tales como TiCN. Investigaciones han mostrado que en muchas operaciones pueden lograrse mejoras en la resistencia a la oxidación y al desgaste sobre la primera generación de recubrimientos.

La tercera generación de recubrimientos duros por PVD está caracterizada por materiales multicapas, donde en casos extremos pueden ser muy delgados, exhibir un amplio rango de orden periódico y una única red recíproca, característicos de una superred. La relevancia de este tipo de películas está en la considerable mejora en la microdureza y propiedades de deflexión de grietas. Trabajos anteriores han indicado también que la utilización de una intercara entre el sustrato y el recubrimiento pueden sostener altos esfuerzos internos generados por la película, manteniendo buena adhesión [20].

La funcionabilidad es a menudo optimizada por la combinación de materiales de diferentes propiedades dentro de compuestos. Varias clases de compuestos existen, muchos de los cuales están dirigidos al mejoramiento de propiedades mecánicas tales como: rigidez, resistencia, tenacidad y resistencia a la fatiga. Recubrimientos compuestos (ingeniería de superficie de los materiales) están diseñados para mejorar funciones tribológicas, eléctricas, ópticas, electrónicas, químicas, magnéticas, etc. Es natural seleccionar el volumen del componente que demanda tenacidad, resistencia, formabilidad, costo, etc. y luego modificar o añadir otro material como una película delgada en la superficie. Esta capa superficial o recubrimiento es el que soporta virtualmente todas las otras propiedades funcionales Fig. 19.

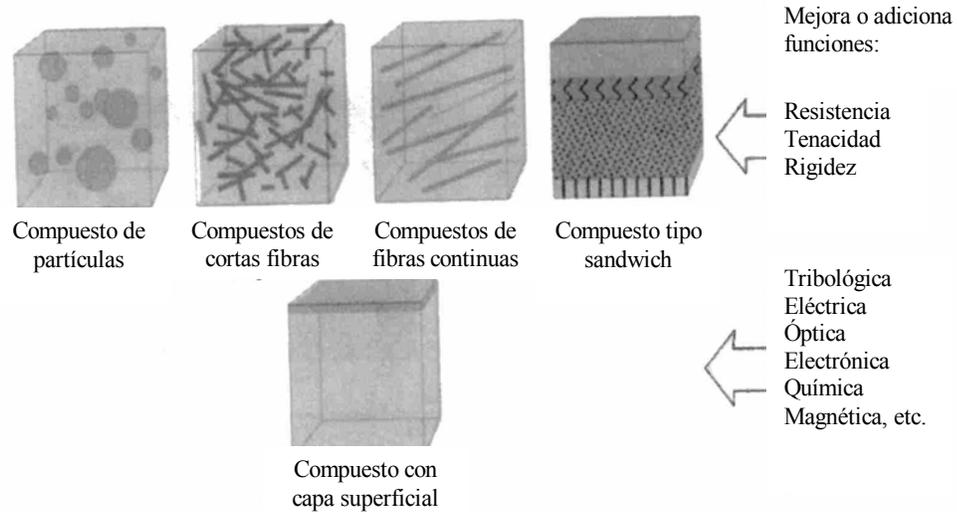


Fig. 19 Tipos de materiales compuestos y mejoras funcionales [21].

Los recubrimientos tribológicos compuestos son primordialmente diseñados para ofrecer dos tipos de funciones:

- Un específico comportamiento de fricción (incluyendo un bajo, alto o estable nivel de fricción)
- Alta resistencia al desgaste.

Para aumentar estas demandas funcionales, se requiere buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato además de una adecuada capacidad de soporte de carga. La capacidad de soporte de carga es la habilidad de los compuestos de resistir cargas tribológicas sin deformación plástica subsuperficial o fallas prematuras debido a agrietamientos o delaminación del recubrimiento [21].

### 2.10 Diseños en estructuras de recubrimientos.

Las principales estructuras en componentes con recubrimientos duros basado en metales de transiciones encuentran representadas esquemáticamente en la Fig.20 [22].

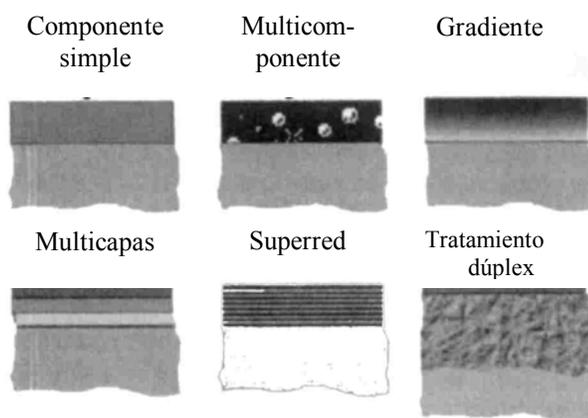


Fig. 20 Estructuras de los recubrimientos tribológicos[21].

### ***2.10.1 Recubrimientos multicomponentes [21]***

Los materiales duros “binarios”-entre los primeros se encuentran el TiN y TiC- formaron los primeros recubrimientos duros exitosos. Los recubrimientos muestran la bien conocida variación en la estequiometría y propiedades dependiendo de la elección del proceso de deposición y de los parámetros del mismo. Los ensayos de desgaste muestran la fuerte diferencia en comportamiento ante el desgaste- o en otras palabras el incremento en vida útil o velocidad de trabajo- de las diferentes piezas. Además de los requerimientos de los recubrimientos tanto químicos como físicos (composición, morfología, textura, dureza, etc.) los cuales han tenido un marcado efecto sobre su comportamiento, se han encontrado mejoras en las “aleaciones” de componentes binarios con componentes de metal y/o metaloides. Particularmente carbonitruros de varias combinaciones [(Ti(C,N))] y adiciones de aluminio [(Ti,Al)N] resultaron en un prometedor progreso. El resultado en el grado de mejora fue muy diferente cuando distintos parámetros fueron seleccionados. Esto especialmente lo sostuvo (Ti,Al)N, para el cual el aumento en la vida útil es mucho más pronunciado para cortes de alta velocidad comparado con el nitruro de Ti a condiciones estándar. También la cantidad del elemento aleante tiene una fuerte influencia en el comportamiento al desgaste. Tales investigaciones fueron extendidas a un gran número de elementos (Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Al, Si). El metal base es en muchos casos el titanio y algunas veces también cromo Fig. 21.



Capas multicomponentes basados sobre compuestos de metales de transición tales como Ti, Mo, Al, Hf, Zr, etc. están sujetas a un creciente interés debido a sus propiedades de protección, dureza y decorativas. Estas capas obtenidas por procesos de PVD y CVD muestran buena adhesión además de que su estructura puede ser fácilmente modificada. Aún existe gran demanda por recubrimientos simples y por métodos de deposición de capas multicomponentes con composiciones predictivas. Nitruros de metales de transición tales como Ti-N, Zr-N y Hf-N, los cuales exhiben muy alta dureza y alta resistencia al desgaste, han sido estudiados ampliamente como recubrimientos duros para herramientas de corte y moldes de matrices principalmente. La durabilidad de los recubrimientos de protección están determinadas por propiedades mecánicas tales como dureza, adhesión y resistencia al desgaste. Aditivos tales como Al, Cr y Si frecuentemente mejoran las propiedades mecánicas de estos recubrimientos.

Los recubrimientos multicomponentes exhiben un amplio intervalo de solubilidad sólida que permite la deposición de capas en gradientes con una continua variación de la concentración del componente en orden de cubrir con específicos requerimientos en la intercara con el sustrato o en la superficie. Tales gradientes pueden fácilmente ser obtenidos por la razón de deposición relativa o las presiones del gas reactivo. Un ejemplo reciente es la deposición de recubrimientos multicapas en gradiente lo cual resulta en una mejora de la adhesión [22].

### ***2.10.2 Recubrimientos de capas múltiples.***

En la más simple combinación –sistema de dos capas- se refleja el estado del arte cuando una intercara metálica es depositada bajo una capa de recubrimiento duro con el propósito de mejorar la adhesión del recubrimiento, especialmente recubrimientos de nitruros (Ti/TiN, Cr/CrN). Estudios detallados de la estructura y composición en la región de la intercara se encontraron FeTi,  $\alpha$ -Ti y Ti<sub>2</sub>N. Por supuesto, los procesos de deposición y los parámetros influyen fuertemente en la característica de la intercara [21].

Un mejor desempeño fue obtenido en sistemas de doble capas tales como TiN/Ti(C,N), Ti(N,C)/Si(C,N), TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o (Ti,Al,V)N/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Capas lubricantes de WC/C sobre recubrimientos duros de TiN o TiAlN ó MoS<sub>2</sub> sobre recubrimientos de DLC exhiben

grandes avances para cortes en seco o con mínima lubricación. Estudios sobre las secuencias de nitruros//metal con respecto a la mejora en la resistencia a la corrosión, revelaron que de hecho aumenta pero la dureza y la resistencia al desgaste disminuye simultáneamente. Otra de las posibles soluciones es utilizar sistemas de múltiples capas Ej. Ti-CLC/TiC/Ti-DLC/TiC/TiCN/TiN/Ti los cuales utiliza soportes de cargas para la adhesión, barrera de difusión, barreras de grietas, equilibrio de esfuerzos, soporte de carga reducción de la fricción y desgaste.

### ***2.10.3 Recubrimientos multicapas.***

Sobre la base de secuencias de capas los recubrimientos multicapas fueron desarrollados. Estos se distinguen de las capas tipo sándwich por su *estructura repetida periódicamente* en forma laminar de dos o más materiales. El espesor de la lámina puede variar entre unos pocos nanómetros hasta unas cuantas décimas micrométricas. Aquí, por una parte, las numerosas intercaras pueden resultar en un incremento de la dureza y la resistencia debido a que su estructura laminar obstruye el deslizamiento de las dislocaciones y propagación de grietas, y por otro lado, capas con estructuras epitaxiales metaestables pueden ser formadas debajo de la película las cuales difieren marcadamente de las estructuras encontradas para capas de espesores individuales. Además estructuras superredes pueden ser formadas, a menudo mostrando un incremento drástico de la dureza global de los sistemas multicapas. La periodicidad de las capas están en el intervalo de unos pocos nanómetros hasta aproximadamente 100nm. Tales secuencias pueden realizarse de forma fácil y especialmente ser depositadas por métodos de PVD.

### ***2.10.4 Recubrimientos superredes.***

Recubrimientos multicapas con similares estructuras cristalinas tienden a formar cristales columnares los cuales se extienden a través de todo el recubrimiento, con tal que el espesor de la lámina individual sea suficientemente fina, típicamente 5-25 nm. Cada recubrimiento es referido como un recubrimiento superred. Uno de los primeros ejemplos fue obtenido por la combinación de TiN/VN y TiN/NbN. Con la adecuada selección y combinación de materiales para una estructura multicapa es posible mejorar la resistencia al desgaste, corrosión, oxidación, fricción, etc [22].

### ***2.10.5 Recubrimientos tipo dúplex.***

Los recubrimientos PVD y CVD son relativamente frágiles, ellos pueden sólo ser útilmente aplicado a materiales del substrato duros y rígidos tales como aceros inoxidable, carburos cementados o estructuras cerámicas. Sobre substratos suaves es usualmente requerida una capa intermedia la cual actúa como soporte mecánico. Para aceros y aleaciones de titanio el soporte es preferiblemente lograda por nitruración. Esta combinación de nitruración y recubrimiento por PVD del acero es denotado recubrimiento dúplex.

### ***2.10.6 Recubrimientos nanocristalinos.***

La resistencia, dureza y tenacidad de materiales policristalinos generalmente mejoran con la disminución del tamaño de grano de acuerdo a la conocida relación Hall-Petch. Un fenómeno similar puede ser válido en recubrimientos disminuyendo el tamaño de grano. Además para mejorar las propiedades mecánicas, materiales nanocristalinos pueden exhibir mayor expansión térmica, menor conductividad térmica, únicas propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas. Consecuentemente, estructuras nanocristalinas de materiales así como también recubrimientos delgados son exploradas para aplicaciones tribológicas.

### ***2.10.7 Recubrimientos dispersos.***

Los recubrimientos dispersos son característicos de una segunda fase en forma de pequeñas partículas embebidas en la matriz del recubrimiento. Depositiones en fase de vapor resulta en tales recubrimientos cuando dos materiales son depositados sin formar una completa solución sólida, especialmente para materiales de diferentes tipos o tiene diferentes estructuras cristalina. Este es el caso del sistema Ti-B-N, donde- dependiendo de los parámetros del proceso y la composición química- dos o tres fases son observadas en el recubrimiento, especialmente las fases TiN, TiB<sub>2</sub> y BN. Sin embargo, no es posible predecir una tendencia general de las propiedades debido a las diferentes cantidades y propiedades de la fase simple como también la influencia de los parámetros del proceso [21],[22].

### 2.11 Recubrimientos duros basados en metales de transición.

Nitruros de metales de transición, carburos y carbonitruros son ampliamente estudiados debido a su amplia variedad de aplicaciones. Estos materiales son utilizados como barreras de difusión en dispositivos basándose en silicio así como recubrimientos duros utilizados en la industria con el fin de minimizar el desgaste en herramientas de corte, herramientas para forja, alabes de turbina, cojinetes, etc. Las excelentes propiedades de los nitruros de metales de transición han llevado a un gran interés, especialmente nitruros pertenecientes al grupo IVB (titanio, zirconio, hafnio). Nitruros de recubrimientos duros de este grupo son ampliamente producidos por procesos de PVD y han incrementado su uso en un amplio intervalo de aplicaciones tribológicas mejorando el comportamiento y extendiendo la vida útil de metales de corte y diversas partes mecánicas. En general, menos interés se ha enfocado sobre recubrimientos que involucran elementos del grupo VIB (cromo, molibdeno y tungsteno).

Del grupo VIB, el elemento más estudiado es el cromo y sus nitruros (Ej.  $\text{CrN}_x$ ), debido a sus muchas aplicaciones como el electroplateado. Muchos de los trabajos sobre el Mo-N están involucrados en la producción fases superconductores de baja temperatura crítica ( $T_c$ ), aunque algunos estudios han mostrado el potencial de estos sistemas como recubrimiento duro. Hay un número limitado de aplicaciones donde  $\text{MoN}_x$  es conocido como un buen recubrimiento, por tanto una gran cantidad de trabajos se requiere con el fin de caracterizar ampliamente estos sistemas para aplicaciones tribológicas.

V.P. Anitha,, A. Bhattacharya y colaboradores [23] estudiaron películas finas de nitruros de molibdeno como barreras de difusión del Al y Si en aplicaciones electrónicas. Las películas fueron depositadas mediante magnetrón bombardeo iónico de R.F. reactivo cuyas estructuras a estudiar fueron Al/Si y Al/nitruro/Si con un espesor de la capa de nitruro de aproximadamente 200nm y, en las cuales se variaron las presiones de  $\text{N}_2$  y Ar en la cámara. Los nitruros de metales de transición son atractivos candidatos como barreras de difusión debido a su alta conductividad eléctrica, alta estabilidad y resistencia a la difusión de átomos foráneos. Los resultados arrojados en este estudio demuestran que las películas de nitruros de molibdeno de estructura f.c.c.  $\text{Mo}_2\text{N}$  exhiben conductividad metálica en un amplio intervalo de presiones parciales. El comportamiento de conducción eléctrica de estas películas indican que ellos consisten de granos metálicos de  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  separados por

regiones intergranulares comprendidas de otras fases desordenadas Mo-N y nitrógeno quimoabsorbidos. Estudios por MEB revelan la resistencia de estas películas a la interdifusión Al-Si. Estas características muestran claramente el potencial de películas delgadas Mo<sub>2</sub>N para aplicaciones en capas de barrera de difusión en estructuras de contacto entre el Al-Si.

Estudios posteriores de V.P. Anitha, Satish Vitta y col.[24] investigaron la microestructura, propiedades mecánicas y microdureza de Mo-N depositados por magnetron bombardeo iónico r.f. reactivo sobre acero inoxidable y vidrio. De acuerdo a los estudios se encontró que el tipo de sustrato no afecta la microestructura de la película, las cuales fueron policristalinas con una estructura densa. Las películas depositadas consisten esencialmente de la fase  $\gamma$ - Mo<sub>2</sub>N polimórfico a altas temperaturas.

La microdureza de las películas fue uniforme a través de la superficie indicando que tanto la composición química y la microestructura no varían con la posición. La microdureza del  $\gamma$ - Mo<sub>2</sub>N a 20gf fue de 23.1  $\pm$ 1.5 GPa, comparable con Ti-N y Ti-Al-N los cuales son frecuentemente utilizado como recubrimiento duro de protección, indicando que puede ser utilizado para tal fin.

P J. Rudnik, M.E. Graham y W.D. Sproul [25] investigaron películas finas de MoN<sub>x</sub> depositadas sobre acero de herramienta M2 mediante bombardeo iónico reactivo en una atmósfera de Ar-N<sub>2</sub>. Los recubrimientos fueron caracterizados usando difracción de rayos X, microdureza y ensayos de rayado. Además se realizaron variaciones en el voltaje del target y voltaje bias del sustrato. Las medidas encontradas para este recubrimiento fueron comparables con los de TiN, indicando una buena promesa para aplicaciones tribológicas. En particular se observó que muchas de las diferencias entre el bombardeo iónico reactivo de MoN<sub>x</sub> y TiN pueden ser atribuida a la relativa afinidad del nitrógeno con el material proveniente del target. Esto se debe a que los elementos del grupo IVB (Ti, Zr, Hf) reaccionan más fácil o prontamente con el nitrógeno que los elementos pertenecientes al grupo VIB (Cr, Mo, W) como lo indica el mayor calor de formación de los nitruros del grupo VIB. Como consecuencia de la menor reactividad del molibdeno con el N<sub>2</sub>, este es codepositado con el molibdeno formando soluciones sólidas supersaturadas a presiones parciales de nitrógeno bajas. Además, encontraron que el voltaje bias tiene un fuerte efecto en la estructura y propiedades del recubrimiento. El control de la presión parcial del

nitrógeno parece ser menos sensitiva para el molibdeno comparándola con el titanio en término del envenenamiento de target y la velocidad de deposición. La microdureza promedio del recubrimiento a 25 gf fue de 2800 kgf mm<sup>-2</sup> en un amplio intervalo de poder del target con muy buena adhesión al substrato (M2); aunque la dureza del recubrimiento depende de la composición, voltaje bias y poder del target.

Uno de los primeros trabajos realizados con el fin de evaluar las propiedades de las películas de Mo-N fue el de J. Danroc, A. Aubert y R. Gillet [26]. En dicho trabajo las películas fueron depositadas por magnetrón bombardeo iónico reactivo de modo catódico sobre substratos de acero. Estos investigadores encontraron diferentes fases en el depósito de acuerdo a la cantidad de nitrógeno, por ejemplo, mayor al 18% de N se forma una solución sólida supersaturada de Mo-N con estructura b.c.c., alrededor del 33% N Mo<sub>2</sub>N (f.c.c.) aparece y superior al 55% MoN (f.c.c.) es identificado. Los depósitos de Mo-N presentaron un crecimiento muy direccional a lo largo del eje [110] para las fases b.c.c. y al eje [100] para las fases f.c.c., la morfología del recubrimiento presentó granos columnares cuya densidad aumentaba a medida que aumentaba el contenido de nitrógeno. La máxima dureza Vickers encontrada a una carga de 50 gf fue superior a 35.000MPa.

La resistencia al desgaste de las películas fue realizado mediante el equipo "Taber" donde dos cilindros son presionados sobre la muestra de ensayo recubierta. Los resultados del ensayo mostraron un excelente comportamiento al desgaste. Luego de 3000 ciclos no fueron detectadas señales de desgaste.

Siguiendo la misma línea de investigación J. Valli y U. Mäkela [27] estudiaron el comportamiento tribológico de los recubrimientos de MoN<sub>x</sub> depositados mediante magnetrón bombardeo iónico planar variando las presiones parciales de N<sub>2</sub> entre 0,075 y 4,6 Pa. Los ensayos tribológicos fueron realizados en seco en un tribómetro de configuración pin-on-disk sobre discos de aceros (dureza 58 HRC) con una contraparte de Cu cuya dureza es de 100 ± 4 HV<sub>5g</sub>, una carga normal de 5N, velocidad de deslizamiento de 0,2 m/s y una distancia total de deslizamiento de 250 m a temperatura ambiente. Estos investigadores hallaron un bajo coeficiente de fricción (0,4) entre los discos recubiertos de MoN<sub>x</sub> y los pines de cobre en el contacto deslizante además de una baja razón de desgaste de ambas contrapartes lo que sugiere que el par tribológico en estudio posee buenas propiedades. La estructura óptima de los de recubrimiento fue una mezcla de fases de Mo y

MoN<sub>2</sub> con concentraciones de nitrógeno de alrededor de 15 a 18 % en peso atómico y una microdureza Vickers de aproximadamente 2000 HV<sub>10g</sub>. El mejor comportamiento tribológico fue logrado en recubrimientos producidos a una presión parcial de nitrógeno de 0,30 Pa (3 μbar). Los resultados muestran que no es óptima la fase MoN<sub>2</sub>. Una mezcla de nitrógeno intersticial de Mo y MoN<sub>2</sub> ofrecen el menor coeficiente de fricción contra el cobre y además una menor razón de desgaste de la contraparte de cobre. Ellos concluyeron que la rugosidad del recubrimiento se incrementa cuando aumenta la presión parcial de nitrógeno. Este hecho no parece afectar la razón de desgaste del cobre debido a que no se observó transferencia de material del pin al disco.

Posteriormente M. Ürgen y colaboradores [28] caracterizaron recubrimientos de nitruro de molibdeno depositados mediante la técnica de PVD por arco sobre sustrato de material de aceros de alta velocidad (HSS). Recubrimientos con estructuras de Mo<sub>2</sub>N y MoN fueron posible producirlas variando la presión parcial del nitrógeno entre 0,4 y 1,5 Pa. El comportamiento tribológico de los recubrimientos fue determinado por ensayos de desgaste de bola sobre disco (pin-on-disk) frente a una contraparte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La velocidad de deslizamiento fue de 0.2 m/s y la carga normal fue de 7 y 10 N. La distancia total de deslizamiento fue de 500m. Los ensayos de dureza muestran diferencias dependiendo del contenido de nitrógeno en el recubrimiento, es decir, aumenta con el incremento del contenido de nitrógeno en la película. La carga a la cual fallaron los recubrimientos y que se detectó por la primera señal de emisión acústica se denominó L<sub>c1</sub>. Los valores de L<sub>c</sub> no muestran una apreciable diferencia con el contenido de nitrógeno. Los valores de carga a la cual el recubrimiento comienza a removerse completamente de la superficie (L<sub>c2</sub>), de todos los recubrimientos estuvieron más allá de 100 N. En cuanto al comportamiento tribológico de las muestras, los coeficientes de fricción estuvieron en el intervalo de 0,25 a 0,4 para todas las condiciones cuando fueron ensayadas a 7N. El coeficiente de fricción muestra una disminución con el incremento de contenido de nitrógeno en el recubrimiento. A mayores cargas (10N) se observó un incremento del coeficiente de fricción (superior a 0,4), en este caso no se observaron diferencias en el coeficiente de fricción con el aumento de contenido de nitrógeno en el recubrimiento. Para propósitos comparativos TiN depositadas por arco PVD fueron sujetas a ensayos de desgaste bajo idénticas condiciones Las muestras de TiN

mostraron un coeficiente de fricción en el intervalo de 0,6 y 0,7, las cuales son dos a tres veces mayor con respecto a las muestras de MoN.

Por otra parte, las propiedades de las películas de nitruro ZrN son muy similares a las de TiN. El ZrN posee una energía libre negativa mayor con respecto a la formación del TiN, por tanto la formación de ZrN pareciera ser más fácil y más estable. Estudios realizados por T. Mae, M. Nose y colaboradores [29] investigaron el efecto de la adición de silicio sobre la estructura y propiedades de películas delgadas de ZrN depositadas por bombardeo iónico reactivo de radio frecuencia. Mediciones de la dureza de los recubrimientos fueron estudiadas en detalle por sistemas de nanoindentación además de ser evaluados los esfuerzos internos, composición, tamaño de grano y microestructura en las muestras. De acuerdo a este estudio se pudo concluir que el aumento del contenido de silicio aumenta la dureza inicialmente, llegando a un máximo de dureza a aproximadamente 3%, y luego disminuye a valores de dureza menores que los de películas binarias de Zr-N, la dureza de las películas que contienen aproximadamente 3% de Si consistieron de largos cristales en el intervalo de 50 a 55 nm. El aumento de la dureza de las películas de ZrSiN no pudo ser explicada por el tamaño de grano, en cambio, puede ser atribuido a cambio en los esfuerzos internos del recubrimiento. Los esfuerzos internos en las películas formadas por bombardeo iónico pueden ser causada por diferentes factores como son el efecto de los átomos de bombardeo iónico, diferencias importantes en el coeficiente de expansión térmica entre la película y el substrato y la distorsión debida a la diferencia en radios atómicos de los constituyentes de las películas. En el presente estudio no fue aplicado un bias o calentamiento al substrato, por lo que los esfuerzos internos son atribuidos a la diferencia de radios atómicos entre el Zr, Si y N con radios de 0,162, 0,117 y 0,053nm respectivamente. Los átomos de silicio pueden disolverse sustitucionalmente en la red tipo NaCl del zirconio, más no intersticialmente. Sin embargo la sustitución del zirconio por silicio, puede causar grandes distorsiones en la red. En orden de aumentar la deformación, excesos de átomos de nitrógeno pueden ser disuelto sobre el valor estequiométrico. Con el incremento del contenido de Si, la cantidad de nitrógeno en exceso se incrementa y la dureza de las películas conteniendo valores mayores al 3 % de Si disminuye. A su vez, estudio realizados por Veprek y col.[30] sobre la adición de Si a Ti-N reportan que la

dureza de las películas de TiSiN aumenta extremadamente (superior a los 50 GPa) con el incremento del contenido de Si lo cual se atribuye a la disminución del tamaño de grano ( dureza TiN  $HV_{10} = 1263 \text{ kg mm}^{-2}$ ).

R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky y colaboradores [31] estudiaron la estructura y dureza de los sistemas multicomponentes Ti-Zr-N depositados mediante arco catódico triple. Encontraron una fase simple de nitruro ternario de Ti-Zr-N con diferentes relaciones Ti:Zr dependiendo de la presión de nitrógeno y posicionamiento de las muestras. Fueron observados granos columnares con orientación fuertemente orientada (111) similar a los sistemas binarios de TiN y ZrN. En este estudio la dureza de soluciones sólidas ternarias es mayor que los respectivos nitruros binarios. El incremento de la dureza es debido a la resistencia de la solución sólida posiblemente por la barrera energética para el movimiento de las dislocaciones a través de los cristales debido a la distorsión de la red. Investigaciones realizadas por Knotek y col. [32] han reportado una disminución de la carga crítica de rayado al aumentar la dureza en los sistemas ternarios con respecto a los sistemas binarios. Sin embargo, Donohue y col.[33] observaron un incremento de la dureza en sistemas binarios acompañados por un aumento en la carga crítica de rayado. Similares estudios realizados por Da- Yung Wang y col. [34] sobre la deposición de (Ti, Zr)N por medio de magnetron bombardeo iónico desbalanceado aplicando un voltaje bias sobre el sustrato (aceros de alta velocidad M2), encontraron un recubrimiento denso de granos columnares, revelando una orientación cristalográfica preferida (111). La cristalinidad disminuye al aumentar el bias del sustrato debido a un exceso de bombardeo iónico. Los recubrimientos ternarios demostraron tener una mayor dureza comparado con los sistemas binarios TiN y ZrN depositadas en condiciones equivalentes. Además se observaron mayor resistencia a la adhesión de los depósitos siendo la mejor a un voltaje bias de  $-70\text{V}$ .

L. Rebuta, F. Vaz y colaboradores [35] prepararon recubrimientos duros multicomponentes a base de TiN combinando d.c. y r.f. magnetron bombardeo iónico con diferentes contenidos de Ti, Al, Zr y Si sobre sustratos de aceros de alta velocidad. Estos recubrimientos con espesores en el intervalo de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , fueron recocidos en aire a temperaturas entre 500 y 800°C con el fin de conocer la resistencia a la oxidación de estos recubrimientos. El motivo del estudio se debió al hecho de que los recubrimientos duros de TiN muestran excelentes propiedades mecánicas, pero no pueden utilizarse a elevadas

temperaturas en atmósferas oxidantes debido a su pobre estabilidad química. A temperaturas superiores a los 450°C, los recubrimientos de TiN son fácilmente oxidantes, resultando en óxidos a base de titanio los cuales son fácilmente penetrados por el oxígeno. Esta oxidación guía a pérdidas de la adherencia de los recubrimientos y disminuye rápidamente la protección al desgaste. Aditivos tales como Al, Zr y Si frecuentemente mejoran las propiedades mecánicas de los recubrimientos de nitruros y en algunas composiciones, pueden también mejorar la resistencia a la oxidación. Los resultados encontrados basados en el perfil composición-profundidad determinadas por espectrometría Rutherford (RBS) muestran que  $Ti_{0.65}Al_{0.38}N$  y  $Ti_{0.62}Al_{0.26}Si_{0.12}N$  forma una capa superficial rica en aluminio seguidos por un vacío interno de Al durante temperaturas de oxidación entre 700 y 800°C. La razón de oxidación es controlado por el crecimiento de una capa de  $Al_2O_3$  en la superficie, como puede ser observada con los datos de oxidación de recubrimientos puros de AlN. La oxidación de (TiAl)N y (TiAlSi)N disminuye un poco en comparación con AlN puro. Durante el recocido del  $Ti_{0.65}Al_{0.38}N$  se observaron mezclas de óxidos homogéneos de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ . Mientras los recubrimientos  $Ti_{0.84}Zr_{0.16}N$  mostraron una velocidad de oxidación comparable con las de TiN. Sin embargo aún a pequeñas concentraciones de Zr (2.5%), este elemento impide la formación de la capa protectora de alúmina sobre la superficie de  $Ti_{0.57}Al_{0.38}Zr_{0.05}N$ , y la resistencia a la oxidación de estos recubrimientos a 700°C es mucho mayor comparada con la del TiAlN. Sin embargo la oxidación es 100 veces menor que (TiZr)N. La falta de una de una capa de  $Al_2O_3$  en recubrimientos que contienen zirconio se refleja en la razón de oxidación, quien a su vez depende de la temperatura y el tiempo [35].

### **2.12 Tribología a altas temperaturas.**

Los materiales cerámicos tienen gran interés en aplicaciones tribológicas porque pueden combinar baja densidad con excelentes propiedades mecánicas (Ej. alta resistencia, dureza y rigidez) a altas temperaturas.

Los tipos de uniones de los materiales cerámicos muestran una limitada deformación plástica a temperatura ambiente y menor ductilidad que los metales, además las asperezas en contacto entre cerámicos es probablemente más elástica que en los metales.

Cuando la temperatura de los metales en un contacto deslizante aumenta, diversos efectos pueden ocurrir: sus propiedades mecánicas pueden cambiar, la velocidad de oxidación puede incrementarse y/o transformaciones de fases pueden tomar lugar. Todos estos factores pueden influir en el comportamiento friccional de los metales. La gran deformación asociada con el crecimiento de uniones en los metales no ocurre en los cerámicos excepto a altas temperaturas, y aunque fuerzas adhesivas (de naturaleza covalente, iónica o de van der Waals) están presente entre los materiales cerámicos en contacto, los coeficientes de fricción no alcanzan valores tan altos como los reportados en deslizamientos de metales en ausencia de oxígeno.

Los factores ambientales son responsables en buena parte de las variaciones del coeficiente de fricción ( $\mu$ ). A pesar de su reputación de ser inerte químicamente, la superficie de muchos cerámicos son susceptibles a reacciones triboquímicas las cuales guían a la formación de películas en la superficie y modifica su comportamiento friccional. Estas reacciones ocurren mucho más rápido en un contacto deslizante que en la superficie libre a la misma temperatura. Las altas temperaturas en los contactos entre las asperezas denominada “flash”, la exposición de la superficie atómicamente limpia por los procesos de desgaste y la simulación mecánica de las reacciones (Ej. regiones altamente deformadas en las uniones de las asperezas o puntas de grietas) son todos los mecanismos que pueden acelerar las reacciones superficiales en los contactos deslizantes. Los cerámicos no-óxidos en aire comúnmente forman películas de óxidos sobre las superficies deslizadas. Las reacciones con el oxígeno pueden derivar del oxígeno del ambiente o del vapor de agua. En algunos cerámicos el efecto de la película de la superficie parece ser muy marcado, en el caso del nitruro de titanio éste muestra alta fricción al deslizamiento contra ellos mismos en vacío. En aire disminuye el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) entre 0.1 a 0.2. Significantes oxidaciones superficiales han sido reportadas en nitruro de titanio y parece ser la responsable de su bajo coeficiente de fricción en aire.

Un segundo factor que puede tener importancia en la fricción de los cerámicos son las extensas fracturas de las superficies en el deslizamiento. La fractura frágil puede ocurrir en las zonas de contacto, a menudo intergranular en cerámicos policristalinos, pero bajo condiciones muy severas, transgranular. La ocurrencia de fracturas incrementa la fricción

proveyendo un mecanismo adicional para la disipación de la energía en un contacto deslizante.

Los efectos de la atmósfera, composición, temperatura, carga, velocidad y tiempo de deslizamiento sobre la fricción pueden usualmente ser interpretado en términos de cambios triboquímicos superficiales y extensas fracturas en la región de contacto. La carga y velocidad de deslizamiento también afecta la razón de la energía de disipación friccional y la temperatura en la intercara; las temperaturas suficientemente altas pueden afectar el comportamiento plástico del cerámico afectando el comportamiento friccional [36].

F.H. Scott y R.G. Mitchell [37] investigaron la influencia del desgaste del TiN a elevadas temperaturas (300°C y 500°C) en substratos de acero inoxidable. En ambas temperaturas el recubrimiento es progresivamente adelgazados por la acción del deslizamiento comenzando a agrietarse hasta que la falla ocurre. A 300°C aunque el recubrimiento brinda protección en las primeras etapas, no facilita la formación de óxidos protectores al desgaste conocido como “glazes”. A 500°C hubo fallas en el recubrimiento y el substrato estuvo expuesto a la oxidación. Se formaron óxidos del recubrimiento, probablemente TiO<sub>2</sub> además de zonas oxidadas ricas en hierro, en los lugares donde el recubrimiento fue penetrado. A esta temperatura el recubrimiento brindó protección en las primeras etapas mientras los óxidos protectores, formados en situ, continuaron dando protección en las etapas posteriores.

El aumento del coeficiente de fricción y del factor del desgaste con la temperatura, así como la existencia de una temperatura de transición de desgaste leve a desgaste severo ha sido mostrada en el desgaste de cerámicas en vacío a altas temperaturas.

K. Abourayak, S. Fayeulle y col. [38] estudiaron el efecto de la carga y temperatura en recubrimientos duros de TiCN, WTiN, TiCON, y plata-TiN sobre aceros depositados por d.c. magnetron bombardeo iónico. El coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste se realizaron en un tribómetro de configuración bola-sobre-disco utilizando como contraparte bolas de carburo de tungsteno, a 500 °C y carga normal de 5 N. Encontraron altos valores en el coeficiente de fricción para los recubrimientos de plata-TiN (0,95) con fuerte acumulación de debris, luego de 1 h de ensayo. El recubrimiento comenzó a fallar en algunas zonas pero no fue removido. En el caso del TiCN el coeficiente de fricción a 500°C fue alto (0,9 después de 1 hora de fricción) y menos regular, dado que algunos picos

superiores a la unidad fueron detectados durante el ensayo. El desgaste fue más severo y se detectaron grietas en ciertas zonas del recubrimiento, indicando esto el comienzo de la falla. El coeficiente de fricción del recubrimiento de TiCON fue mayor, igual a 1,1 con una mayor dispersión. El estudio microscópico revela que el recubrimiento fue parcialmente desgastado pero no removido totalmente. Algunas grietas fueron observadas y la remoción de material fue localizada a lo largo de toda la huella.

En componentes recubiertos sometidos a condiciones tribológicas a elevadas temperaturas la diferencia en la expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato además de los cambios en la resistencia interfacial y comportamiento al flujo plástico del sustrato, pueden contribuir a la falla del recubrimiento. El espesor de los depósitos y la resistencia del sustrato influyen significativamente en la deformación plástica y la capacidad de soporte de carga de los recubrimientos. Cuando el sustrato es relativamente blando y el recubrimiento delgado, la deformación plástica está concentrada en el sustrato. Cuando se incrementa tanto el espesor del depósito como la resistencia del sustrato la deformación plástica tiende a iniciarse en el recubrimiento en lugar que en sustrato. Sin embargo se ha observado que la temperatura afecta la cohesión y rigidez de los recubrimientos e influye en la vida al desgaste. La resistencia a la indentación en caliente de los recubrimientos de TiN y TiC sobre aceros a diferentes temperaturas muestran en general una degradación de la dureza aproximadamente a 300°C. La dureza de los recubrimientos aumenta de nuevo al enfriarse pero no hasta el nivel original, por consiguiente se introduce un efecto de histéresis. Esto es atribuido a cambios microestructurales en el recubrimiento cuando es expuesto a temperaturas por encima de la temperatura de deposición. A temperaturas por debajo de la deposición, la disminución en la dureza del TiN (PVD) sobre aceros inoxidables fue atribuida a la reducción de los esfuerzos térmicos compresivos desiguales cuando el depósito fue calentado.

S. Wilson y A. T. Alpas [39] estudiaron el efecto del aumento de la temperatura (25 a 600°C) del sistema TiN/acero inoxidable (sustratos dúctiles) en condiciones de desgaste deslizante en seco contra bolas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A 25°C el desgaste se caracterizó por un pulido de la superficie sin grietas que indiquen el daño del recubrimiento. La bola presentó una huella plana y una fina capa superficial es formada sobre los recubrimientos de TiN debido a un

cambio triboquímico del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  conocido como “desgaste triboquímico”. A  $100^\circ\text{C}$  aumenta el esfuerzo de contacto entre la bola y el recubrimiento aumentando el daño en el TiN. A esta temperatura aunque la reacción triboquímica oxidativa del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aún está presente, se encuentra acompañada por un daño abrasivo de la bola y por un ablandamiento térmico del recubrimiento. El daño del recubrimiento aumenta cuando el esfuerzo generado por el contacto deslizante alcanza un valor crítico. Propagaciones de grietas desde la superficie o una intercara débil producen fallas características dúctiles o frágiles dependiendo de la dureza del sustrato. Al incrementar la temperatura una reducción de la dureza del TiN se observa por relajación de los esfuerzos internos del recubrimiento y ablandamiento del sustrato. A  $500^\circ\text{C}$  se observa un modo de falla predominantemente dúctil basado en las localizaciones de las fallas del recubrimiento. El coeficiente de fricción aumentó con la temperatura lo cual se explica por el incremento en la ductilidad y del daño del recubrimiento a elevadas temperaturas, donde un trabajo plástico adicional es requerido en las regiones de contacto suaves. El máximo coeficiente de fricción se observa a  $400^\circ\text{C}$  la cual está cerca de la temperatura de deposición del TiN y donde los esfuerzos residuales se esperan ser insignificantes, ofreciendo una mínima resistencia de indentación.

Jeon G. Han y col [40] estudiaron la resistencia al desgaste a altas temperaturas de películas (TiAl)N depositadas por arco catódico sobre acero M2. Los ensayos de desgaste fueron realizados en seco utilizando un pin-on-disc con bolas de alúmina como contraparte, carga normal de 4N y distancia de deslizamiento de 2 Km. La temperatura del ensayo fue variada desde  $400$  a  $600^\circ\text{C}$ . Los ensayos realizados a  $400$  y  $500^\circ\text{C}$  mostraron fallas localizadas que ocurren en puntos débiles de la película, con macropartículas sobre la huella de desgaste además de un progresivo desgaste en las bolas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a una mayor dureza de las películas de (TiAl)N. Los contactos intermitentes entre los daños puntuales localizados y la bola se incrementa progresivamente con el paso del desgaste cíclico aumentando considerablemente el coeficiente de fricción ( $400$  y  $500^\circ\text{C}$ ) en ciertos puntos. Se observó que los sitios de transición del coeficiente de fricción desde regiones homogéneas a las zonas irregulares son mayores con la disminución de la temperatura. Se cree que las continuas repeticiones de contacto severo entre la bola y el daño localizado es el responsable del coeficiente de fricción durante el desgaste cíclico y finalmente induce a la falla por adhesión entre la película y el sustrato, así como la ruptura del recubrimiento.

Sin embargo, el recubrimiento es muy efectivo para proveer resistencia al desgaste a estas temperaturas. El mecanismo de desgaste del (TiAl)N/acero M2 a elevadas temperaturas (400 a 600°C) se explicó de acuerdo al comportamiento del coeficiente de fricción donde en las primeras etapas suprime el desgaste entre el recubrimiento y la bola de alúmina pero, tan pronto como la película falla, el desgaste ocurre sólo por abrasión.

### CAPITULO III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de las muestras.

El acero AISI 1045 fue utilizado como sustrato sobre el cual los recubrimientos de MoZrAlSiN fueron depositados. La composición química y propiedades mecánicas de esta aleación se muestran en la Tabla 1 y 2 respectivamente. Los recubrimientos fueron producidos en Teer Coatings Ltd, por medio de un magnetrón sputtering reactivo desbalanceado de campo cerrado asistido por ion plating (closed field unbalanced magnetron sputter ion plating-CFUMSIP) usando un bias pulsado de corriente continua de 50-60 V (negativo), una presión típica de argón 1-3 mTorr, gas reactivo (nitrógeno) automáticamente controlado por un monitor de emisión óptica y magnetrones de corriente continua controlada.

Los sustratos fueron rotados continuamente en frente de los blancos. Se utilizaron targets de metales simples ( Mo y Zr), a excepción del blanco de aleación de AlSi Durante la deposición una intercapa metálica de Mo fue depositada, seguida por una capa reactiva nitrurada por bombardeo principalmente de Mo<sub>2</sub>N. La principal capa reactiva nitrurada fue luego depositada desde los targets metálicos remanentes (Zr, Al, Si).

Designación	C	SI	Mn	Dureza Bn/Rc
AISI 1045	0,45	0,25	0,75	206 / 15

Tabla 1 Composición química promedio de los aceros AISI 1045 y dureza de entrega máxima Brinell (Bn)/Rockwell C (Rc).

Designación	Módulo de elasticidad E	Módulo de corte G	Coef. De Poisson	Coef. de expansión térmica	Densidad	Tensión de fluencia $\sigma_y$
	kg/mm <sup>2</sup>	kg/mm <sup>2</sup>	(v)	cm/cm.°C	kg/m <sup>3</sup>	kg/mm <sup>2</sup>
AISI 1045	21092	8112	0,3	1,26	7833	31,6

Tabla 2. Propiedades mecánicas promedio de los aceros AISI 1045

### 3.1.1 Corte y preparación metalográfica.

Los cortes se realizaron a barras de acero AISI 1045 de aproximadamente 27 mm de diámetro por medio de un torno mecánico. Los espesores de las muestras fueron de 5 mm, tal como se muestra en la Fig. 22.

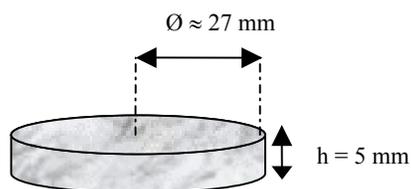


Fig.22 Dimensiones de las muestras estudiadas.

Los discos fueron preparados metalográficamente por medio de un desbaste con papel de lija de carburo de silicio (SiC) hasta tamaño 600 en granulometría y posteriormente fueron limpiadas con acetona y luego con alcohol durante 10 minutos cada uno, empleando un sistema ultrasónico.

## 3.2 Caracterización morfológica y microestructural.

### 3.2.1 Microscopía electrónica.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó con la finalidad de obtener un estudio detallado de la morfología y crecimiento de la película, esta última mediante el estudio de superficie de fractura del recubrimiento. Para un análisis cualitativo de los elementos presentes en el recubrimiento se utilizó el equipo de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) el se encuentra acoplado al microscopio de barrido.

### 3.2.2 Difracción de rayos X.

Se empleó la técnica de difracción de rayos X como técnica de análisis no destructivo para la caracterización por identificación de fases presentes en el recubrimiento. El análisis de las muestras se realizó mediante el estudio de los patrones de Bragg Brentano y ángulo razante, este último con la finalidad de conocer las fases presentes en la superficie del recubrimiento. El equipo empleado fue un difractómetro con radiación de tubo de  $\text{CuK}\alpha$  operado a 30 KV y 40 mA.

### 3.3 Medición del espesor del recubrimiento.

El espesor de los depósitos se determinaron mediante la técnica de calota esférica a través del equipo Calotest CSEM. El ensayo consiste en la rotación de una esfera de acero de diámetro conocido, soportada por la probeta recubierta con una carga preseleccionada e impulsada por un eje rotatorio. La posición de la esfera relativa a la muestra y la carga de contacto permanecen constantes. En el área de contacto entre la muestra y la bola se coloca una pasta abrasiva. El diámetro de la bola utilizada fue de 38,10 mm y se uso pasta de diamante como abrasivo de 0,5  $\mu\text{m}$  de granulometría. El tiempo de ensayo fue de 60 seg.

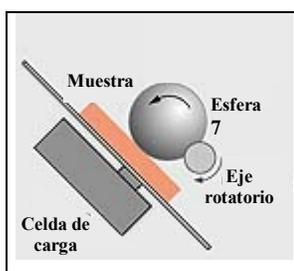
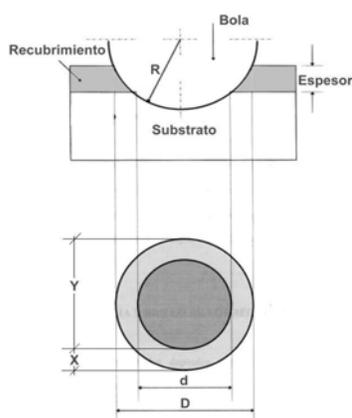


Fig. 23. Representación del funcionamiento del ensayo de Calota esférica.

La fuerza normal entre la esfera y el espécimen deriva del peso de la esfera. La rotación de la esfera contra el espécimen en presencia de partículas abrasivas genera un cráter por desgaste (Fig. 24). Mediante relaciones geométricas el espesor del recubrimiento puede determinarse de acuerdo a la ecuación (3.1)



$$\text{Espesor} = \frac{1}{2} * \left( \sqrt{(4 * R^2 - d^2)} - \sqrt{(4 * R^2 - D^2)} \right) \quad (3.1)$$

Fig 24 Huella de desgaste resultante del ensayo de calota esférica.

### 3.4 Dureza del recubrimiento.

La dureza compuesta de las muestras recubiertas ensayadas a temperatura ambiente y a 500°C, fue determinada por un microdurómetro marca LECO modelo M-400-H; equipado con un indentador tipo Vickers. Se realizó un barrido de cargas de 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 gf, obteniéndose doce indentaciones por carga. La dureza compuesta de los recubrimientos se graficaron en función de la profundidad relativa de indentación (RID), definida como :

$$\text{RID} = \text{Profundidad} / \text{Espesor} \quad (3.2)$$

donde

$$\text{Profundidad} = \text{Promedio Diagonales} / 7 \quad (3.3)$$

La ventaja de representar la dureza compuestas de los recubrimientos en función del RID, es obtener una gráfica donde no influya en las medidas los espesores de cada depósito.

Adicionalmente se midió la dureza del sustrato a temperatura ambiente y a 300°C con fines comparativos. Las cargas utilizadas fueron 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 gf. Las durezas se reportaron en unidades de Kgf/mm<sup>2</sup>.

La dureza absoluta de los depósitos se determinó mediante un nanoindentador marca CSEM, utilizando un indentador con punta de diamante tipo Vickers. Esta técnica consiste en colocar el indentador de geometría conocida sobre un sitio específico del material para luego ser ensayado aplicando una carga normal, la cual se va incrementando. Cuando se alcanza el valor máximo, la carga normal es reducida hasta una parcial o completa relajación. Este procedimiento es realizado repetitivamente, donde en cada etapa la posición relativa del indentador a la superficie de la muestra esta monitoreado en forma precisa con un sensor diferencial capacitivo.

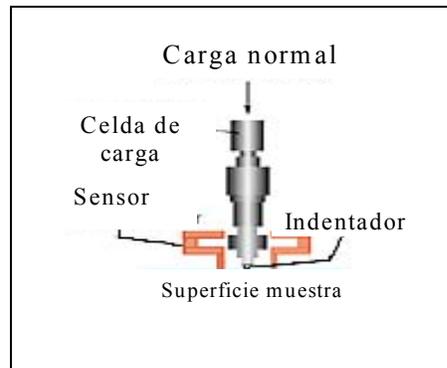


Fig. 25 . Configuración esquemática del nanoindentador CSEM.

Para los ciclos de carga/descarga, el valor de la carga aplicada es registrada con respecto a la posición correspondiente del indentador. Los resultados de las curvas de carga/ descarga provee datos específicos de la naturaleza mecánica del material que se encuentra bajo examinación. Modelos establecidos son usados para calcular cuantitativamente la dureza y modulo de Young's de cada data.

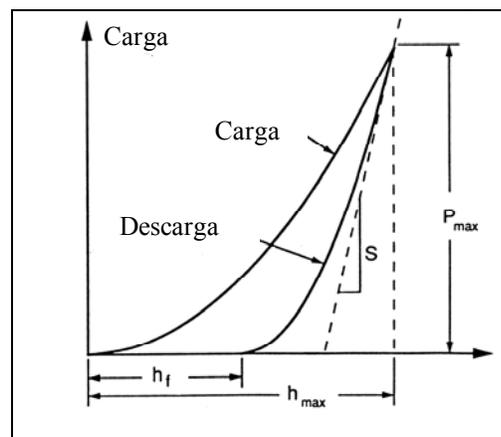


Fig. 26. Curva típica de la carga/descarga resultante del ensayo de nanoindentación.

El ensayo fue llevado a cabo aplicando una carga máxima de 7 mN y el método de Oliver & Pharr [41]. La razón de carga y descarga se mantuvo constante a 14 mN/ min. Fueron realizadas diez indentaciones. El método de Oliver & Pharr analiza la curva de acuerdo a la ecuación:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_e \sqrt{A} \quad (3.4)$$

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.5)$$

donde:

S: es la medida experimental de la rigidez de la porción superior de los datos de la descarga

A: es el área proyectada del contacto elástico

$P_{\max}$ : es la carga máxima o pico de la curva de nanoindentación

H: dureza absoluta del recubrimiento y

$E_r$ : es el módulo reducido, definido como:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3.6)$$

donde E y  $\nu$  son el módulo de Young's y Poisson's del espécimen y  $E_i$  y  $\nu_i$  son los mismos parámetros para el indentador.

### 3.5 Ensayos de desgaste.

El comportamiento ante el desgaste acelerado del sistema MoZrAlSiN/ AISI 1045 se evaluó por medio del tribómetro de alta temperatura modelo CSEM, en la modalidad bola sobre disco de acuerdo a la norma ASTM G 99- 95a [42], en el cual una bola (pin) esférico es cargada sobre la muestra tal como se muestra en la Fig 27. Como la muestra está rotando o deslizando, actúa una fuerza de fricción entre el pin y la muestra medida por una pequeña deflexión del nivelador.

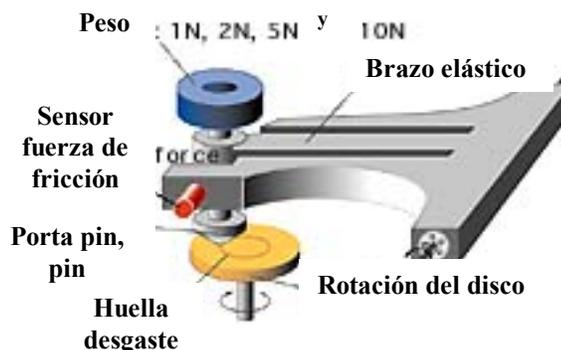


Fig 27 Configuración esquemática del tribómetro de alta temperatura en la modalidad bola sobre disco.

Este ensayo proporciona información tanto del coeficiente de fricción con respecto a la distancia de deslizamiento como del desgaste generado en el par tribológico.

Los ensayos tribológicos fueron realizados a una velocidad de deslizamiento de 10 cm/s, carga normal de 5 N y radio de contacto igual a 7 mm. La distancia de deslizamiento total fue de 300 mts. Los ensayos se efectuaron a 25, 300°C y 500°C tal como se muestra en la tabla 3, sin lubricación y a 62% de humedad relativa. Se realizaron ensayos a temperatura ambiente (25°C) al sustrato sin recubrimiento con fines comparativos

Muestra	Temperatura (°C)	Distancia de deslizamiento (mts)
MoZrAlSiN/ AISI 1045	25	300
MoZrAlSiN/ AISI 1045	300	300
MoZrAlSiN/AISI 1045	500	300
AISI 1045	25	300

Tabla 3. Descripción de las condiciones del ensayo bola sobre disco de los sistemas MoZrAlSiN /AISI 1045 sustrato AISI 1045 y MoN / AISI 1045.

El material de la contraparte estática fueron bolas de zafiro de 6 mm de diámetro cuya composición química y su dureza se muestran en la Tabla 4.

Pin	Composición Química	Punto de Fusión (°C)	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Dureza Vickers (Kgf/ mm <sup>-2</sup> )
Zafiro (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	99,9%	2040	3,98	1800

Tabla 4. Composición química y algunas propiedades físicas de los pines de zafiro.

El zafiro posee alta resistencia y provee excelente comportamiento al desgaste en aplicaciones ambientales desde temperaturas criogénicas a temperaturas superiores a los 1500°C. El coeficiente de fricción ( $\mu$ ) definido como el cociente entre la fuerza de fricción y la carga normal, es reportado instantáneamente por el tribómetro en función de la distancia deslizada en cada ensayo.

### 3.5.1 *Cálculo del volumen desgastado de los discos.*

Luego de realizados los ensayos tribológicos, las huellas de desgaste fueron analizadas empleando un perfilómetro por interferometría óptica marca Zygo modelo New View con el fin de determinar la profundidad de las huellas de desgaste así como cuantificar el volumen desgastado de los discos mediante la determinación del área del perfil de la huella desgastada en el disco ( $A_p$ ), para cada sección transversal de las huellas, por lo que el volumen desgastado del disco puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$V_{D\text{disco}} = 2\pi \cdot R \cdot A_p \quad (3.7)$$

donde:

$V_{D\text{disco}}$  :volumen desgastado del disco [ $\text{mm}^3$ ].

R: radio de contacto [mm].

$A_p$ : es el área del perfil de la sección transversal de la huella [ $\text{mm}^2$ ].

### 3.5.2 *Microscopía electrónica*

Por medio de la técnica de MEB se procedió a determinar los mecanismos de desgastes presentes en las muestras ensayadas. A su vez se realizó un análisis cualitativo de las huellas y de las bolas con el propósito de verificar el tipo de transferencia de material entre la contraparte estática y la superficie del material, utilizando el equipo de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS). Adicionalmente se realizó un estudio de la distribución por área de los elementos presentes “mapping” en las huellas de desgaste del par tribológico MoZrAlSiN/Zafiro.

### 3.5.3 *Cálculo del coeficiente de desgaste.*

El coeficiente de desgaste, K, definido por Archard, F. (1953) se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K = V_D / d \cdot F_n \quad (3.4)$$

donde:

$V_D$ : volumen desgastado del disco y la bola calculado de las ecuaciones (3.2) y (3.3) respectivamente.

$d$ : distancia total del ensayo.

$F_n$ : carga normal del ensayo.

### **3.6 Medición de la adhesión de los recubrimientos.**

Con el fin de determinar la adhesión de los recubrimientos se ensayaron las muestras en el equipo de rayado denominado “Scratch testing” modelo CSEM, el ensayo consiste en la introducción de un esfuerzo en la intercara entre el recubrimiento y el sustrato. Una carga constante o progresiva es aplicada por indentador esférico a través de la superficie de la muestra recubierta. La punta del indentador produce un incremento de la deformación elastoplástica del sistema película/sustrato hasta que el daño ocurre en la región de la superficie y puede ser de naturaleza adhesiva o cohesiva. La mínima carga a la que ocurre la falla es llamada *Carga Crítica (Lc)* y es representativa de la adhesión del recubrimiento. El equipo tiene acoplado un emisor acústico durante el ensayo el cual, una vez que la carga crítica haya sido alcanzada, la emisión acústica (EA) se genera por la relación que la energía interna guarda con la fuerza del recubrimiento. Una serie de golpes de ondas de choque son emitidos cuya amplitud corresponde a un daño producido en la región de la intercara.

Durante los ensayos la carga se incrementó en forma progresiva desde 3 a 35 N a una razón de carga de 100 N/min y con una sensibilidad de 10 en la escala de la emisión acústica. La velocidad de rayado utilizada fue de 10 mm/min

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### **4.1 Caracterización morfológica de los recubrimientos de MoZrAlSiN.**

##### ***4.1.1 Perfilometría de la superficie.***

La rugosidad promedio (Ra) definida como la media aritmética entre los picos y valles de la superficie de los recubrimientos, fue obtenida por medio de un perfilómetro óptico, reportando un valor promedio de  $0,069 \pm 0,0115$ ; uniforme a lo largo de la superficie de la muestra. La Fig. 28 muestra el perfil de rugosidad en 3D característico tanto de las muestras recubiertas antes de ser ensayadas como la de los substratos en su condición final anterior al proceso de deposición. Los depósitos presentaron una apariencia de desbaste o arado atribuidos al acabado superficial de los substratos ante de ser recubiertos.

##### ***4.1.2 Morfología de los recubrimientos.***

La Fig. 29 muestra la morfología de las muestras recubiertas en su condición de deposición obtenida por MEB en la modalidad de electrones secundarios. Los recubrimientos durante el proceso de deposición copiaron en forma casi exacta la topografía de la superficie de los substratos, (los cuales fueron preparados metalográficamente hasta desbaste intermedio) por lo que se observa una apariencia de surcos en su superficie. Los valles y picos que forman parte de los surcos del substrato pudieron favorecer a un crecimiento no homogéneo de la película. En las Fig. 29-b y 29-c se pueden observar claramente defectos sobre la superficie de los recubrimientos, como son la presencia de macropartículas o macrogotas “droplets”, además de un crecimiento preferencial de los cristalitas. Estos tipos de defectos pueden ser favorecidos por las bajas temperaturas de deposición y/o a una baja energía de bombardeo iónico o nivel de energía de deposición. Anteriores investigaciones demostraron que a medida que se aumenta la temperatura de deposición, la superficie de los depósitos comienzan a ser más “suaves” o lisas, lo cual está asociado con los efectos de difusión lateral de los adátomos. También observaron que al aumentar bombardeo iónico disminuye el tamaño y crecimiento de los defectos [43].

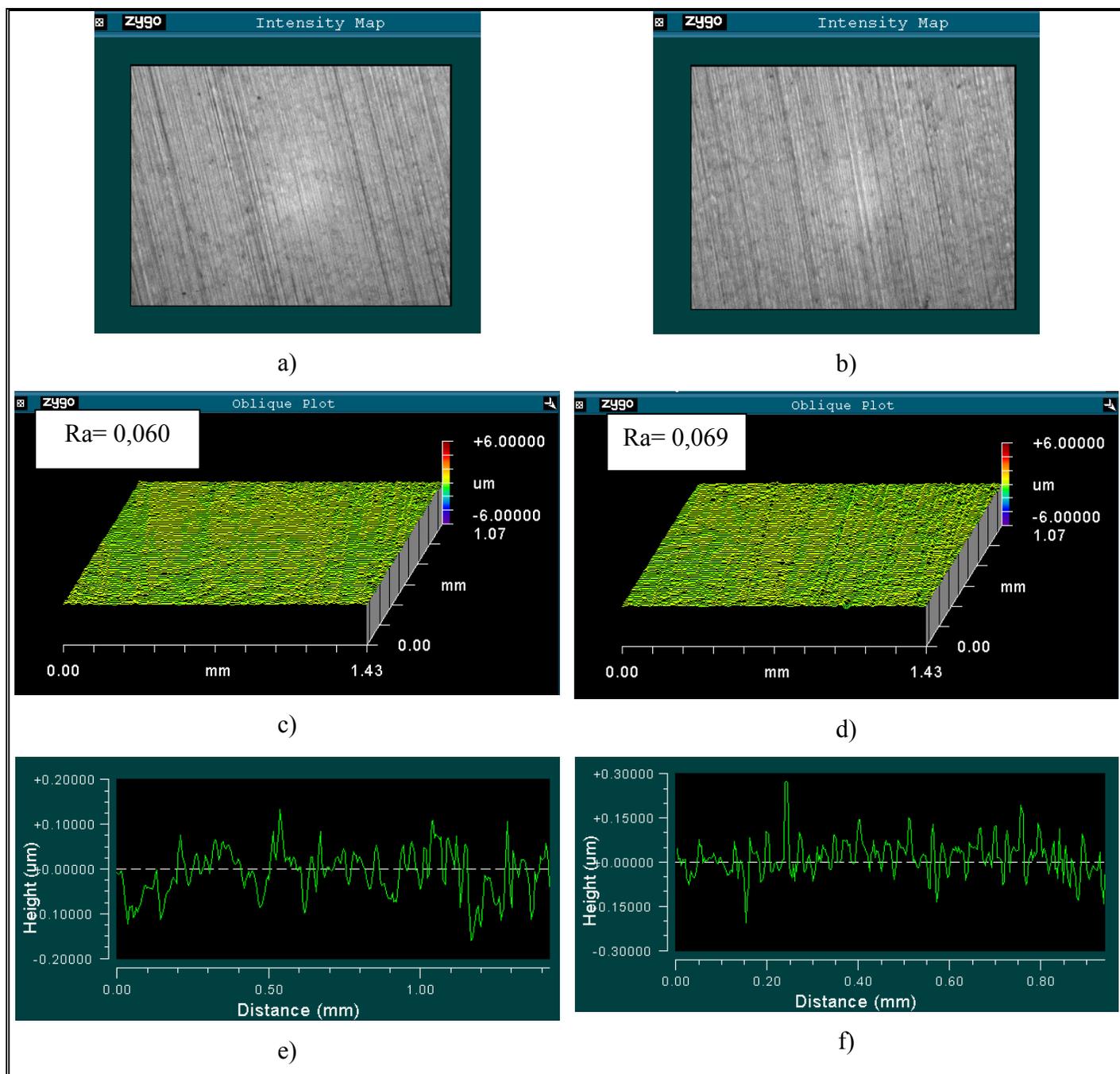


Fig. 28 Perfil topográfico de las muestras estudiadas a),c) y e) sustrato antes de ser recubiertas, b), d) y f) recubrimientos MoZrAlSiN en su condición de deposición.

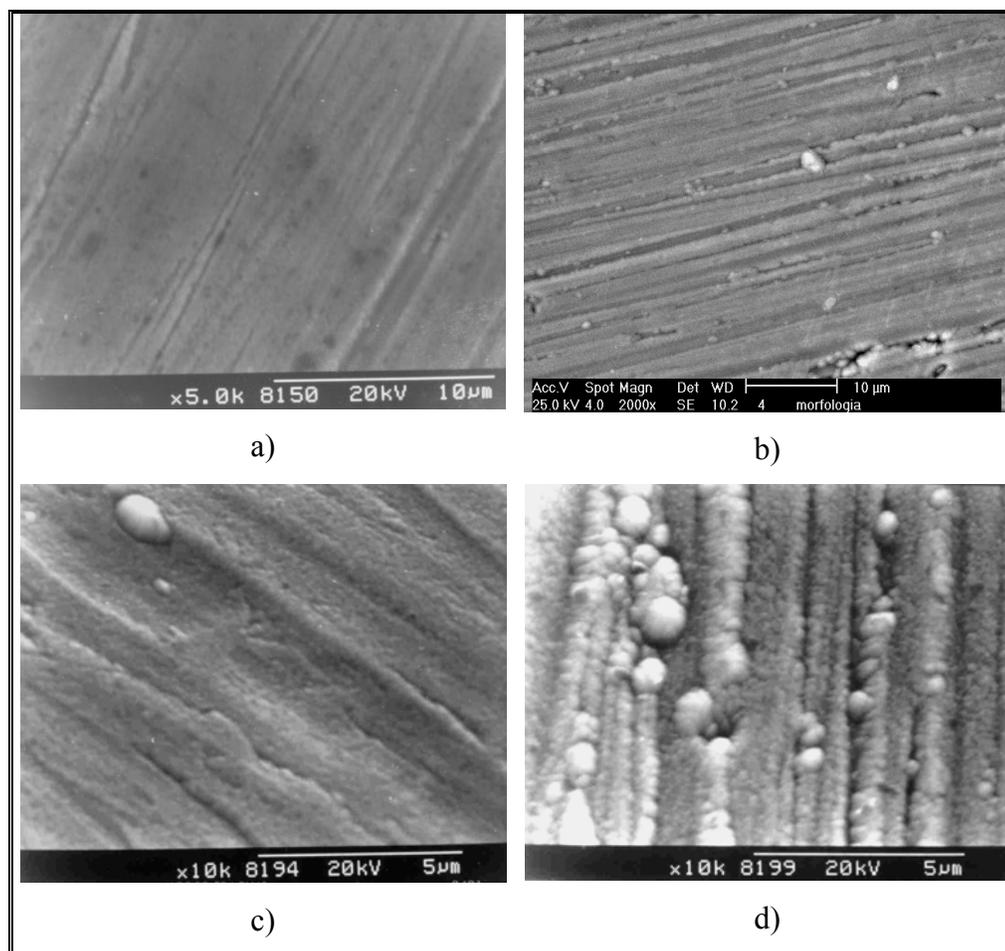


Fig. 29 Morfología de los recubrimientos de MoZrAlSiN. a) Apariencia superficial, b) y c) defectos de los recubrimientos d) densificación de macropartículas en los surcos de los substratos.

Las muestras de MoZrAlSiN presentaron crecimientos de las macropartículas durante el proceso de deposición, el análisis por EDS de estos defectos muestran que están formados principalmente de Mo sin reaccionar, tal como se observa en la Fig. 30. Este comportamiento se puede explicar por la baja reactividad del Mo con el nitrógeno en comparación con el Zr, Al y Si, como lo indica su mayor calor de formación. Por lo tanto, el acabado superficial de los substratos, la temperatura y la energía de deposición influyeron fuertemente en la morfología superficial de los recubrimientos de MoZrAlSiN.

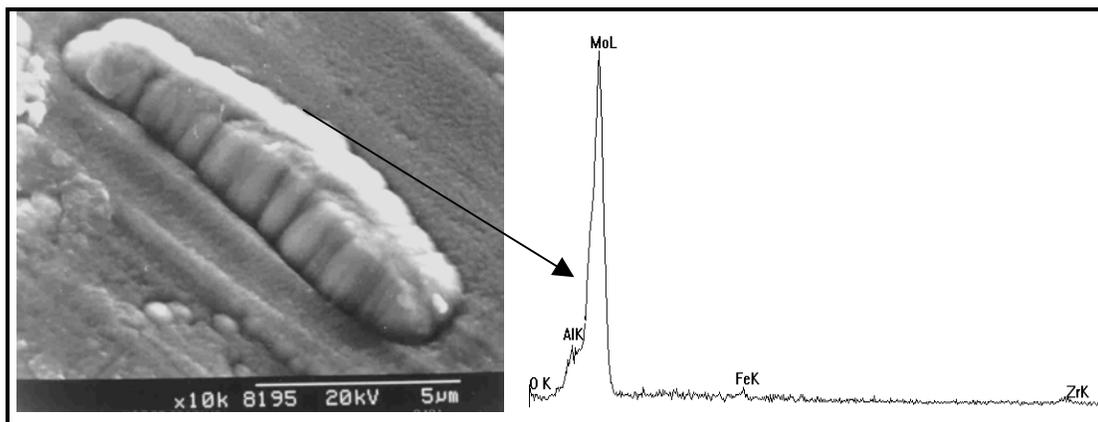


Fig. 30. Crecimiento y análisis por EDS de los defectos en los recubrimientos de MoZrAlSiN.

#### 4.2 Estructura del recubrimiento.

En cuanto al análisis de la superficie de fractura de los recubrimientos, puede observarse en la Fig. 31 que los depósitos consisten de una estructura columnar densa con orientación preferencial en la dirección normal a la superficie del sustrato, típica de los procesos de deposición por sputtering. La densificación de los recubrimientos se asocia tanto a la temperatura como al nivel de energía del material depositado durante el proceso de formación de la película. De acuerdo al “modelo zonas” de Movchan-Demchishin modificado por Thornton[3],[4],[43]; la microestructura del recubrimiento de MoZrAlSiN corresponde a la zona 2 en la que se produce una estructura más densa, con mayor grado de unión entre las columnas (en comparación con la zona 1) y con límites entre las mismas similares a bordes de grano.

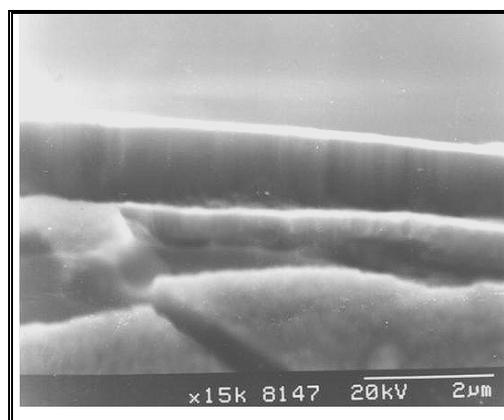


Fig. 31. Estructura de los recubrimientos de MoZrAlSiN.

#### ***4.2.1 Difracción de rayos X y composición química del MoZrAlSiN.***

En la Fig. 32 se observa el patrón de difracción de las muestras recubiertas en la condición de deposición. Los patrones de Bragg Brentano (BB) y ángulo razante muestran un difractograma de picos anchos típicas de una red altamente estresada. El desplazamiento de los patrones hacia ángulos menores puede indicar la posible presencia de esfuerzos residuales compresivos dentro del recubrimiento, lo cual es de esperarse en recubrimientos depositados por la técnica de CFUBMSIP debido al bombardeo iónico, transformaciones de fase, reacciones químicas durante el crecimiento de la película o esfuerzos térmicos inducidos por cambios de temperatura y/o diferencias de expansión térmica entre el recubrimiento y el substrato [44]. En el patrón de BB se evidencia la presencia de la fase Mo<sub>2</sub>N fcc (línea verde) además de Mo bcc (línea azul). Los picos correspondientes a la fase de Mo está ausente en el patrón de ángulo razante, a partir de la intercara recubrimiento/substrato, por lo que esta fase se encuentra solamente en la intercara del recubrimiento con la finalidad de mejorar la adherencia del MoZrAlSiN al substrato y desplazar el máximo esfuerzo cizallante de la misma. El ancho de los picos se encuentra sobre una fase fcc estresada de Mo<sub>2</sub>N o MoZrN, sin embargo no fue posible distinguirla debido a falta de información en la base de datos (JCPDS). Como puede observarse en ninguno de los dos patrones se encontraron la presencia de Al, Si o Zr como elementos aislados, lo cual se puede atribuir a que estos elementos se encuentran formando una solución sólida a base de nitruro de molibdeno o compuestos que han sido difíciles de determinar debido al pequeño porcentaje de estos elementos (aprox. < 5%) en el recubrimiento, determinando así que la señal de los mismos pudo haber sido considerada como ruido del equipo, por lo que la señal de los mismo pudo pasar por ruido del equipo. Según se observa en la Tabla 5, la cantidad de silicio en los recubrimientos se encuentra por debajo de este valor mientras la cantidad de aluminio presente se encuentra muy cerca del valor límite.

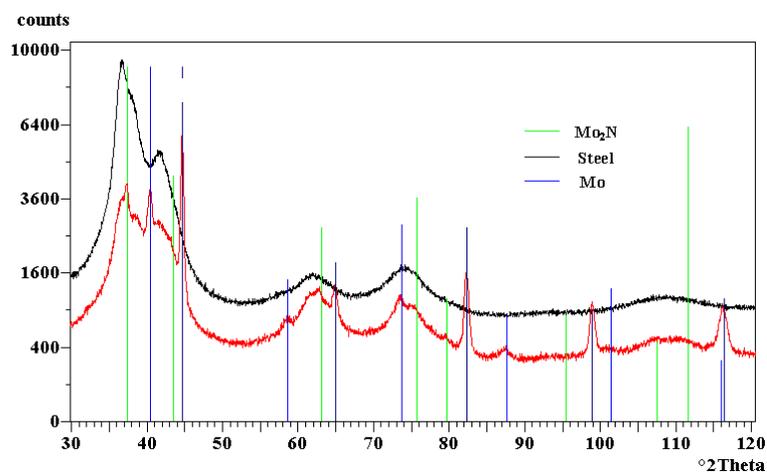


Fig. 32 Patrones de difracción de Bragg Brentano (línea roja) y ángulo rasante (línea negra) de los recubrimientos de MoZrAlSiN.

Con el fin de conocer en forma semi-cuantitativa la composición relativa del recubrimiento en la superficie se realizaron análisis de la superficie de las muestras en su condición de deposición por medio de EDS, el porcentaje en peso atómico de los elementos presentes se encuentran en la Tabla 5.

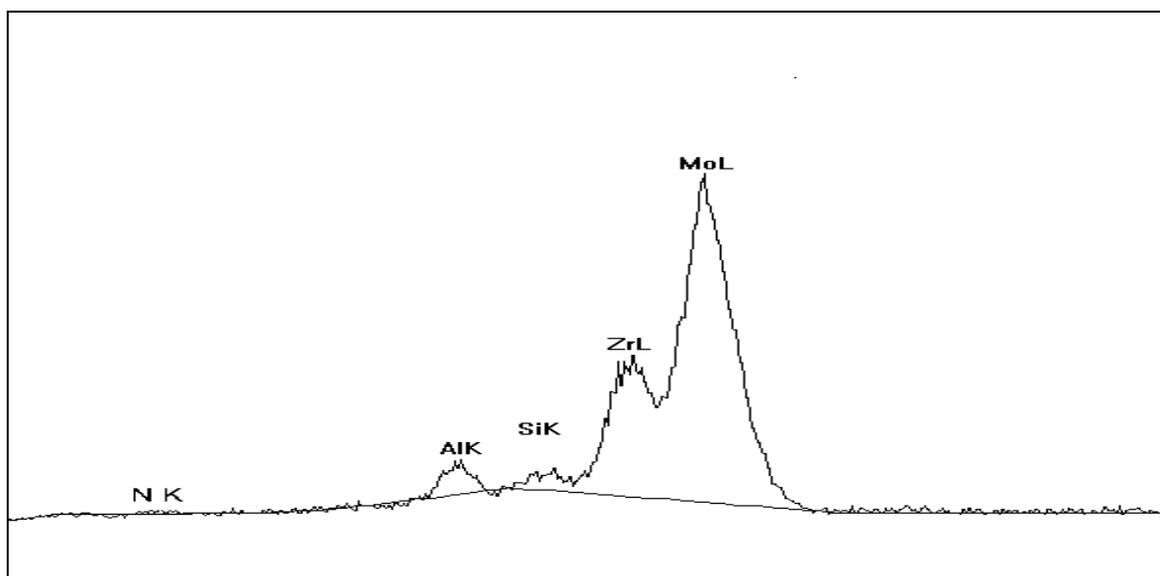


Fig. 33 Espectro por EDS de la superficie de los recubrimiento en su condición de deposición.

Mo	Zr	Al	Si	N
47,62	16,25	7,23	2,02	26,90

Tabla 5. Análisis elemental del recubrimiento MoZrAlSiN en porcentaje atómico (At %).

Como se observa los elementos mayoritarios en el recubrimiento son el molibdeno y zirconio, mientras el Al y Si se encuentra en menores cantidades

### 4.3 Espesor de los recubrimientos.

El espesor de los recubrimientos se determinó por medio de la técnica de calota esférica cuyos resultados se muestra en la Tabla 6. Todas las muestras presentaron uniformidad en los espesores de las películas a lo largo del área de la muestra.

<b>Muestras</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desv. Stand.</b>	<b>Espesor promedio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
MoZrAlSiN	1,82	0,35	<b>1,84 <math>\pm</math> 0,07</b>
MoZrAlSiN	1,76	0,37	
MoZrAlSiN	1,84	0,38	
MoZrAlSiN	1,93	0,22	

Tabla.6 Espesor de los recubrimientos de MoZrAlSiN.

### 4.4 Dureza de los recubrimientos.

#### 4.4.1 Dureza compuesta.

La Fig.34 muestra la dureza del sustrato y la dureza compuesta de los sistemas MoZrAlSiN/AISI 1045 a altas y bajas temperaturas. Se puede observar el incremento de la dureza del recubrimiento a medida que disminuye la profundidad relativa de indentación. (RID). Este comportamiento se debe al hecho de que a menores cargas la contribución del sustrato en la dureza compuesta del sistema es menor. La dureza compuesta de recubrimientos duros a menudo se representa en función de la contribución del recubrimiento más la del sustrato por medio de la ley de mezclas.

Cuando se aumenta la carga de aplicación la contribución del sustrato es más significativa llegando la dureza de las muestras recubiertas a los valores de dureza de los sustrato sin

depósitos. Se debe resaltar el hecho de que el efecto de la temperatura pareciera no modificar el valor de la dureza con respecto a las muestras en el estado de deposición. Un comportamiento similar lo presentaron los sustratos, en los cuales no se determinaron diferencias de dureza entre la dureza a 25°C y la tratada a 300°C. Sin embargo se espera que la dureza del sustrato a 500°C disminuya su valor debido a las altas temperaturas, las cuales pueden producir un ablandamiento del material. S.J.Bull y col [45] demostraron que la dureza de los recubrimientos duros luego de ser sometidos a altas temperaturas, se incrementa nuevamente cuando el material alcanza la temperatura ambiente pero no llega a su nivel original. Esto fue atribuido a cambios microestructurales en los recubrimientos cuando son expuestos a temperaturas cercanas a la temperatura de deposición. Debido a que la mínima carga a la cual fueron ensayadas las muestras recubiertas fue de 50 gf, la contribución del sustrato aún es considerable, no se debe descartar un ablandamiento del recubrimiento cuando se encuentra a altas temperaturas. Las diferencias en los valores de dureza entre las curvas de las muestras recubiertas a baja y alta temperatura así como las del sustrato pueden ser atribuidos a errores de medición o de precisión por parte del operador durante la realización de las mediciones.

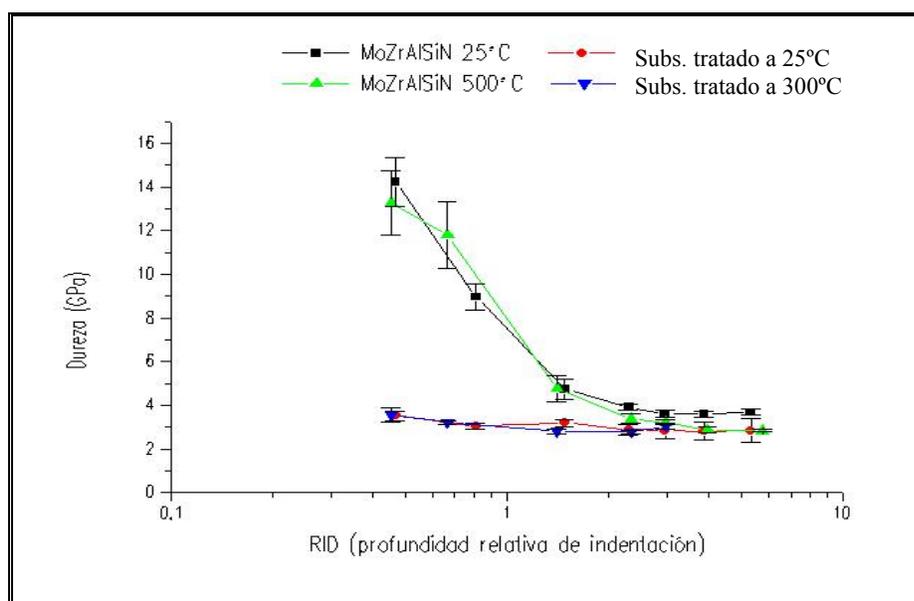


Fig. 34 Representación de la dureza compuesta de los sistemas MoZrAlSiN/AISI 1045

La dureza de los recubrimientos condiciona su comportamiento tribológico y está determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y de su microestructura. Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de uniones covalentes aumenta la dureza de un material, y en cuanto a los efectos de la microestructura, el tamaño de grano, estructura de los bordes de grano, estructuras metaestables, impurezas y textura son aspectos importante que rigen el comportamiento del material.

Los recubrimientos duros producidos por PVD son particularmente frágiles como resultado de su estructura columnar por lo cual la resistencia a la fractura es un parámetro crítico en situaciones donde el recubrimiento sufre deformaciones. En algunas de las microindentaciones realizadas posteriormente a las muestras ensayadas a 500°C se pudieron observar grietas en forma paralela alrededor de la impronta Fig. 35, lo cual puede estar asociado a una baja tenacidad del recubrimiento. Se puede observar que aparentemente, la grieta tiene un plano bien definido de crecimiento y que, generalmente, coincide con los planos de clivaje del material.

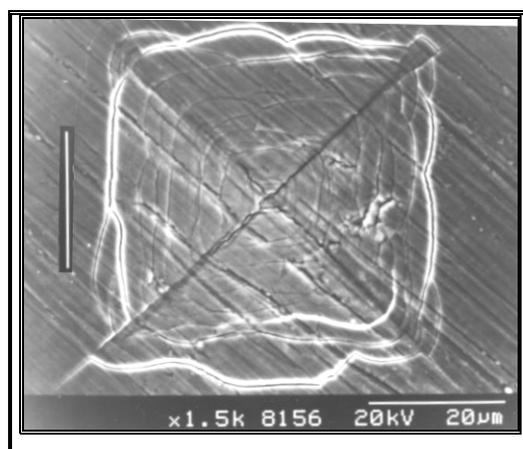


Fig. 35 Indentación de dureza Vickers a 50 gf en los recubrimientos de MoZrAlSiN tratados a 500°C.

Lawn y Swain (1975) [50] estudiaron la formación de grietas en materiales frágiles debido a un punto de indentación. Como se muestra en la Fig. 36, en el punto inicial de contacto se generan unos esfuerzos locales muy altos. Estos intensos esfuerzos son aliviados por un flujo plástico local o incluso, bajo las altas presiones generadas, por cambios de densidad en alrededor de la punta, indicada por la zona D en la Fig. 36. cuando se incrementa la carga a un valor crítico, esfuerzos tensiles a través del *medio plano vertical* inicia una *media grieta* indicada por M en la Fig. 36. Además, el aumento de la carga están acompañada por una extensión progresiva de la media grieta. Al reducir la carga las medias grietas se cierran Fig. 36 (d). Sin embargo, la descarga (Fig. 36(e) y (f) ) se encuentra acompañada por una extensión progresiva de la media grieta (labial L). La formación de esta grieta lateral es conducida por los esfuerzos elásticos residuales, causado por la relajación del material deformado alrededor de la región de contacto. Cuando la descarga es completada (Fig. 36(f)) las curvas ascendentes de las grietas laterales terminan en la superficie libre del material.

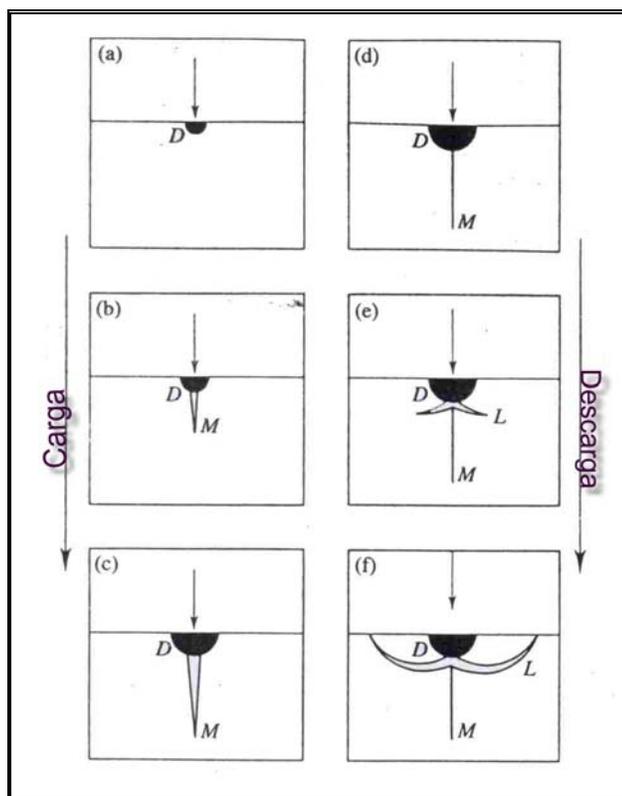


Fig. 36. Diagrama de formación de grietas en materiales frágiles debido a un punto de indentación. La carga normal se incrementa de (a) a (c) y luego es progresivamente reducida desde (d) a (f).

#### ***4.4.2 Nano-indentación de los recubrimientos MoZrAlSiN.***

La dureza absoluta de los depósitos así como el módulo de Young se determinaron mediante nanoindentación. La Fig. 37 muestra la gráfica de carga/descarga de los ensayos realizados. En base al comportamiento del material y utilizando el modelo de dureza de Oliver & Pharr se obtuvo la dureza absoluta y módulo de Young de los recubrimientos los cuales fueron  $18 \pm 2,52$  y  $220 \pm 28,5$  GPa, respectivamente. La dureza de los depósitos es similar a la dureza del ZrN (14,7 GPa) reportada por Toth [47]. Sin embargo, los recubrimientos de ZrN tienen un módulo de Young de aproximadamente 460 GPa, por lo que los recubrimientos de MoZrAlSiN poseen mayor capacidad de deformarse en la zona elástica con respecto a los recubrimientos de ZrN depositados por arco. En la literatura se encuentran valores de dureza y módulo de Young (E) mucho mayores [39],[46],[48] para el ZrN entre 380-425 y el TiN entre 300-600GPa [49] con respecto a los encontrados en el MoZrAlSiN. El módulo de Young de los recubrimientos tiene fuerte influencia sobre el campo de esfuerzo de contacto, delaminación, fractura del recubrimiento, estado de esfuerzos residuales, etc. Mucho de los recubrimientos duros poseen un módulo elástico que excede el del sustrato, y también a menudo poseen menor coeficiente de expansión térmica. La diferencias entre los módulo de Young del recubrimiento y el sustrato contribuye a la desviación de grietas. Por ejemplo, una grieta que se propaga hacia el sustrato tiende a desviarse en dirección paralela a la intercara. Un elevado módulo elástico y alta dureza del recubrimiento y el sustrato, combinado con un adecuado espesor del recubrimiento puede ser importante para evitar la deformación del sustrato.[46]. Sin embargo, para el sistema en estudio no hay una diferencia apreciable entre los valores del módulos de Young del sustrato y el recubrimiento (206 y 220 GPa, respectivamente).

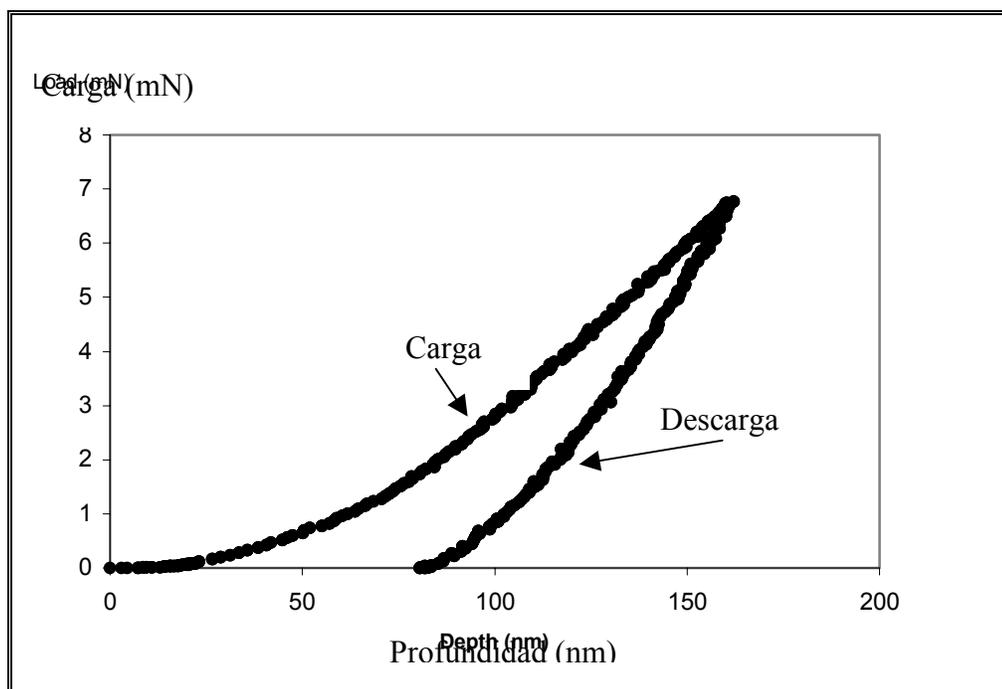


Fig. 37 Curva de desplazamiento de la carga vs. profundidad para los recubrimientos de MoZrAlSiN.

#### 4.5 Comportamiento tribológico a temperatura ambiente.

La Fig. 38 presenta la dependencia del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamientos de las muestras recubiertas y del substrato utilizado a temperatura ambiente. Las muestras recubiertas mostraron un menor coeficiente de fricción ( $\mu_{prom}=0,53$ ) con respecto al substrato cuyo coeficiente de fricción promedio fue de 0,65. Ambas curvas presentaron un aumento rápido del coeficiente de fricción en el período de rodaje “running-in”, hecho atribuido a la menor área real de contacto con respecto al área aparente por la existencia de picos y valles, tal como se explicó anteriormente. El coeficiente de fricción en el caso del substrato permaneció estable durante toda la distancia de deslizamiento. Este comportamiento estable del coeficiente de fricción pueden estar asociados a la formación de películas de óxidos de hierro[51]. Estos óxidos que tienen propiedades lubricantes, se forman debido a que los ensayos se realizaron en aire y al calor generado por la fricción en los contactos de las superficies deslizantes. En el estudio de las huellas de desgaste obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para el acero AISI 1045 (Fig. 39) se puede observar el daño del substrato, el cual se atribuye a su baja dureza en comparación con la dureza de la bola de zafiro. Al inicio del ensayo, los altos esfuerzos de contacto (altas cargas con respecto al área de contacto de las asperezas) favorecidos por la rugosidad superficial inicial hacen que las superficies se desplacen entre sí, dando lugar a un flujo plástico del material menos duro (substrato) y, las uniones formadas tienden a romperse desprendiéndose partículas de desgaste “debris” que provocan la abrasión de las superficies en contacto, produciendo bajorrelieves y mesetas. Estas mesetas son las que soportan la carga hasta que son eventualmente desplazadas produciendo surcos profundos mientras son desplazadas fuera del camino de desgaste de la bola, el cual las aplasta y tritura produciendo más partículas de desgaste, y provocando así el desgaste por abrasión leve de la contraparte estáticas. Las bolas mostraron material del substrato acumulado en su superficie. La Fig. 40 muestra el perfil topográfico de las huellas de desgaste en el par tribológico  $Al_2O_3$ / AISI 1045 donde se observa la presencia de surcos típicos de un desgaste abrasivo además de la acumulación de material a los lados de la huella.

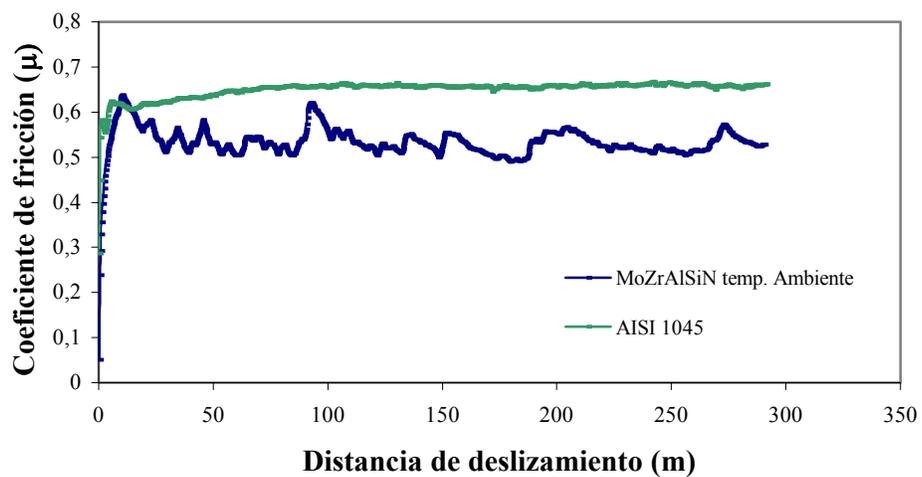


Fig. 38 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para los recubrimientos de MoZrAlSiN y un acero AISI 1045.

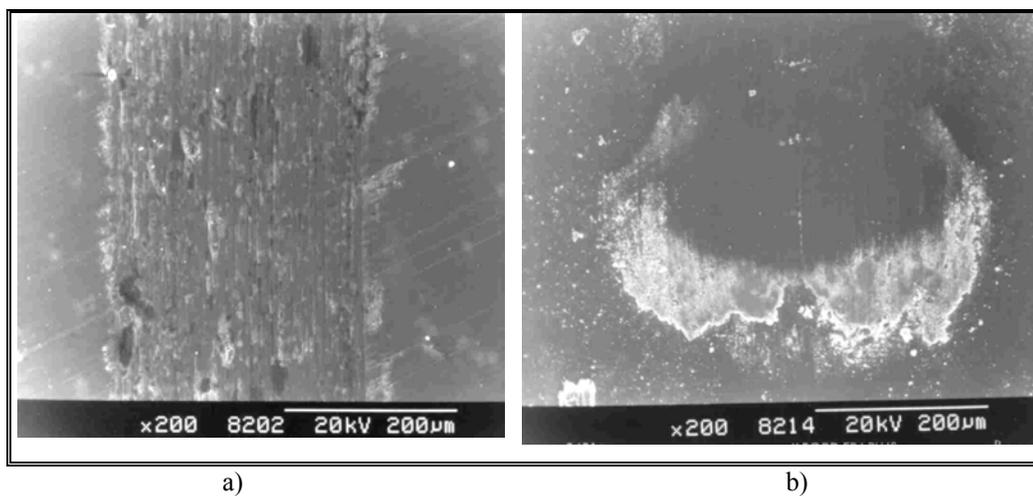


Fig. 39 Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/AISI 1045 a temperatura ambiente.

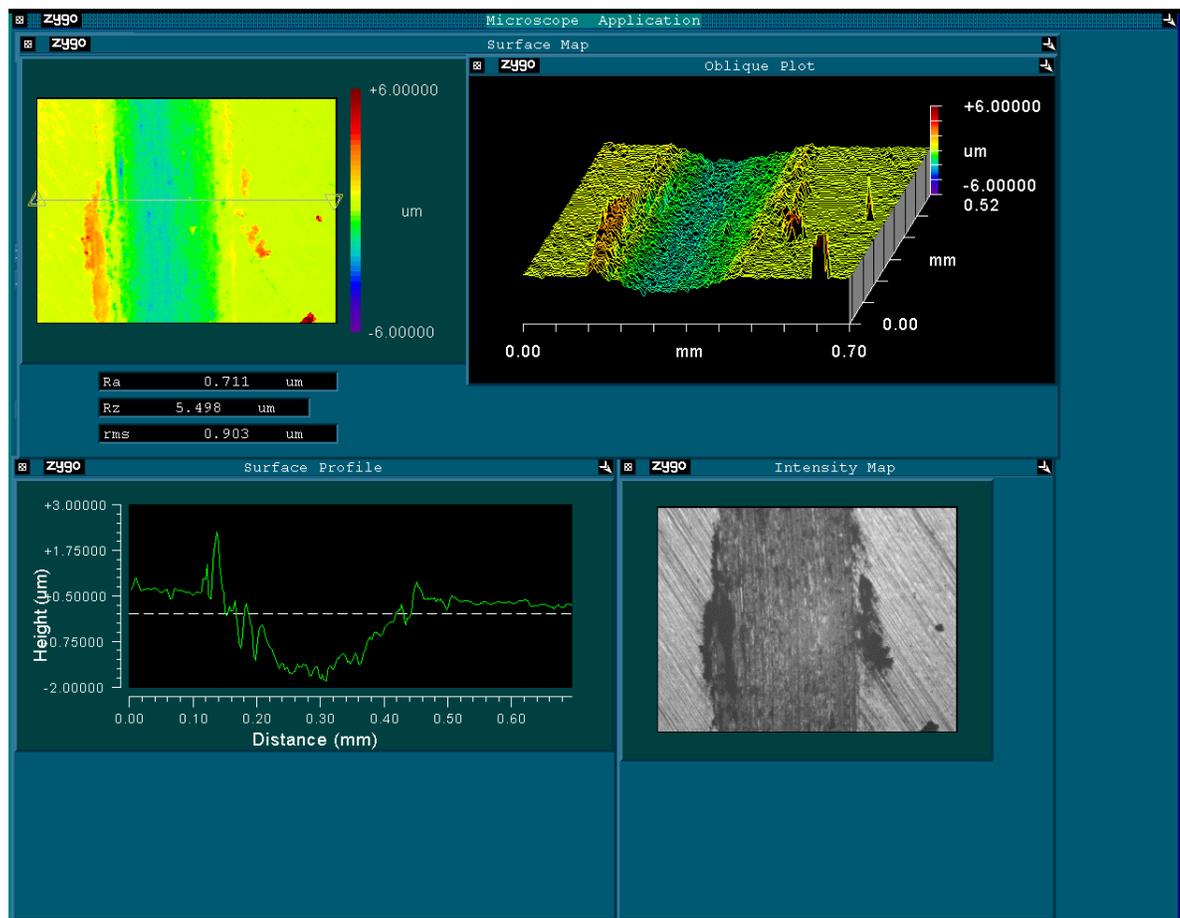


Fig. 40 Perfil topográfico de la huella de desgaste del sustrato AISI 1045 ensayado a temperatura ambiente.

Por otra parte, el comportamiento del coeficiente de fricción de las muestras recubiertas ensayadas a temperatura ambiente (ver Fig. 38) fue irregular con respecto a la distancia de deslizamiento, en comparación con el comportamiento del acero AISI 1045 bajo las mismas condiciones de ensayo. Esto se debe a la presencia de partículas de desgaste muy finas “debris” durante el contacto deslizante, tal como se muestra en la Fig.41. La formación de los debris se debe al daño superficial de la muestra recubierta generado por la contraparte (bola de zafiro).

El desprendimiento de las partículas puede deberse a que en el contacto entre las asperezas, durante el movimiento deslizante, la contraparte estática deforme las asperezas del recubrimiento debido a las altas presiones generadas por el contacto localizado, ocurriendo un flujo plástico. Cuando el movimiento tangencial comienza, la bola remueve parte de la superficie del recubrimiento debido a su mayor dureza, por efecto de microfracturas. Estas microfracturas generalmente ocurren cuando la fuerza aplicada por el material abrasivo supera la tenacidad de fractura del recubrimiento. Por tanto, la superficie de las muestras luego de ensayadas a una distancia de 300m, muestra una apariencia de “pulido” a lo largo del canal de pasada del bola, es decir, un limado de las asperezas con un muy pequeño volumen desgastado asociado. El desprendimiento de las partículas de desgaste puede estar favorecido por una baja tenacidad de fractura del recubrimiento además de la baja cohesión del mismo [52].

Como se observa en la Fig. 41 el daño producido en el recubrimiento fue leve, visualizándose al final del ensayo los surcos del recubrimiento provenientes de la preparación superficial de los substratos, por lo que al final se observó una apariencia de suavizado de la superficie del recubrimiento. Durante el ensayo se produjeron pocas partículas de desgaste o debris, las cuales se ubicaron fuera de la huella de desgaste lo que se refleja en la variación del coeficiente de fricción. Los análisis puntuales de los “debris” realizados mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) muestra que los debris son en esencia partículas desprendidas del recubrimiento levemente oxidadas. Por otra parte la bola no mostró daños relevantes, fuera de la transferencia del material proveniente del recubrimiento hacia su superficie.

De las mediciones realizadas a las huellas de desgaste en ambos pares tribológicos por medio del perfilómetro óptico, se pudo obtener la profundidad máxima de las huellas así

como el perfil transversal de las mismas. En el caso del sistema zafiro/AISI 1045 la profundidad de la huella promedio fue de  $2,65 \mu\text{m}$  por debajo de la superficie con un ancho de huella de aproximadamente  $0,31 \text{ mm}$ . El perfil de la huella mostró que el desgaste del substrato se realizó en forma uniforme. Por el contrario, la máxima profundidad de la huella generada por el par tribológico zafiro/MoZrAlSiN fue de  $0,16 \mu\text{m}$  y un ancho de huella promedio de  $0,18 \text{ mm}$ , el cual fue uniforme a lo largo de la misma. La profundidad máxima de la huella de desgaste no alcanzó el espesor promedio de las muestras ( $1,84 \mu\text{m}$ ). Por lo cual, el recubrimiento presentó mejores propiedades de protección contra el desgaste, en comparación al substrato (reducción en aprox. 95% del volumen desgastado). El perfil topográfico de la huella de desgaste de la muestra recubierta puede visualizarse en la Fig. 42.

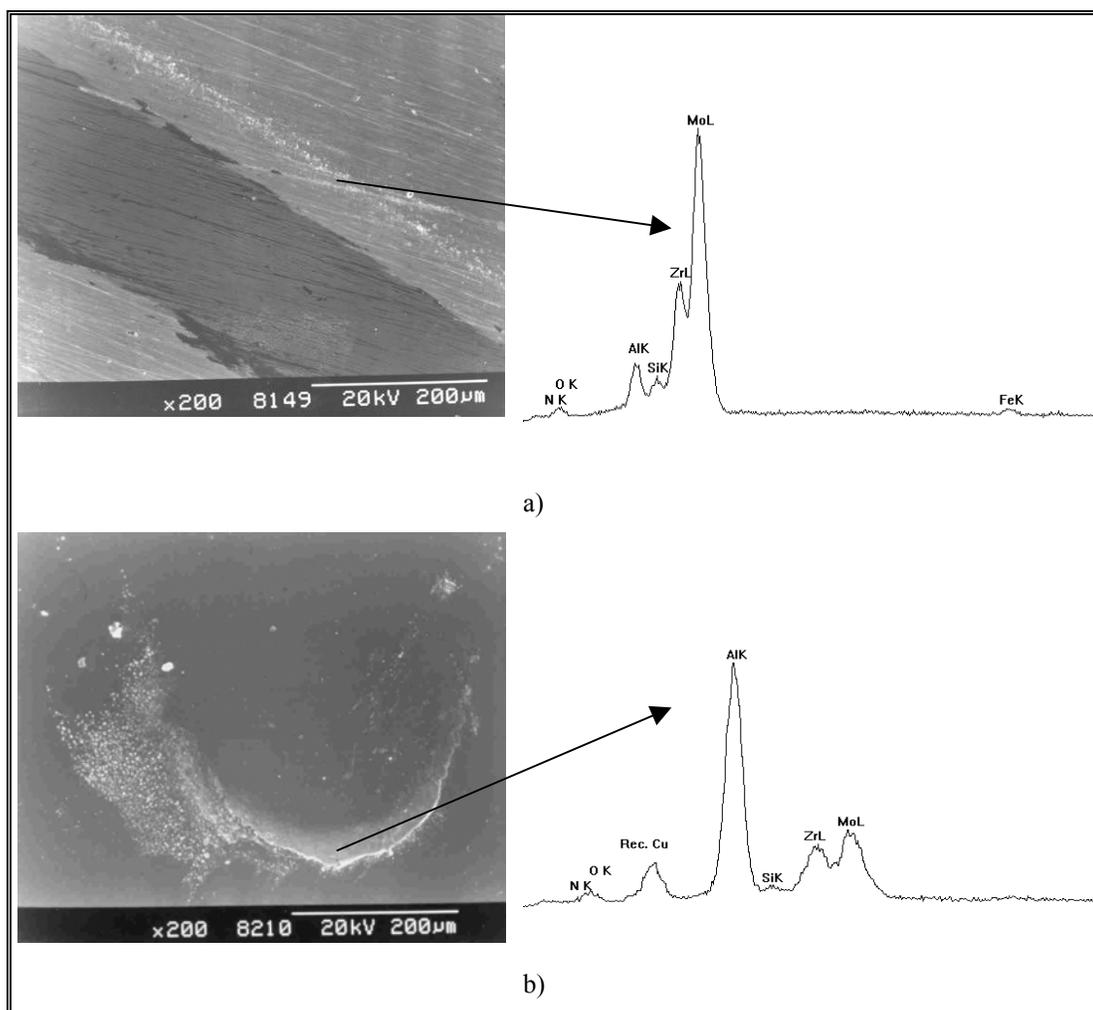


Fig. 41 Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/MoZrAlSiN a temperatura ambiente.

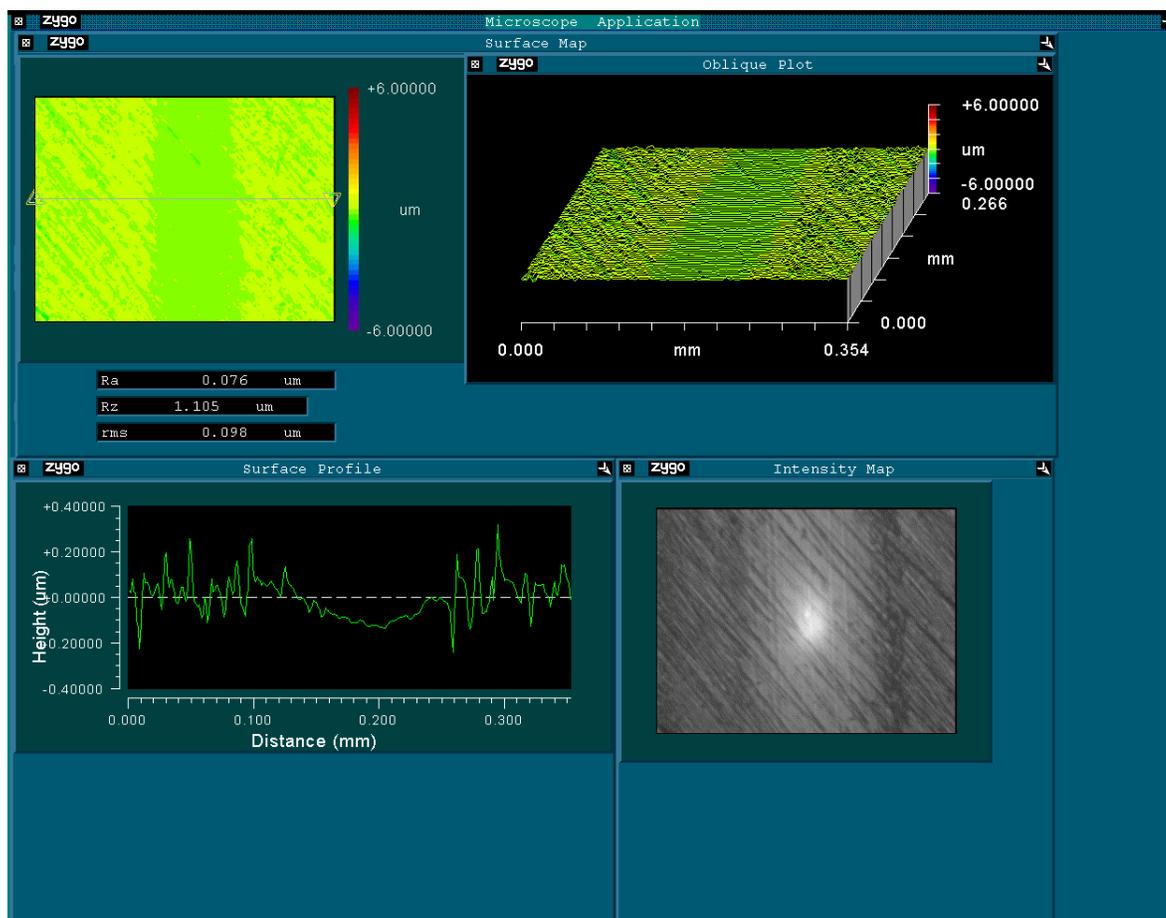


Fig. 42 Perfil topográfico de la huella de desgaste de la muestra recubierta ensayada a temperatura ambiente.

#### 4.6 Comportamiento tribológico a alta temperatura.

La Fig.43 muestra la relación entre el coeficiente de fricción y la distancia de deslizamiento del par tribológico zafiro/MoZrAlSiN ensayadas a 25, 300 y 500°C. Tanto la Fig.43 como la Fig.44 indican que un aumento de la temperatura de desgaste produce un incremento del coeficiente de fricción. Sin embargo, dependiendo de la temperatura de ensayo, se obtuvieron diferentes comportamiento ante el desgaste.

Podemos observar en la Fig. 43 que a 300°C el coeficiente de fricción presenta un comportamiento más irregular, que está asociado a las múltiples fracturas frágiles que ocurren en la región de contacto. La ocurrencia de estas fracturas incrementa la fricción proveyendo un mecanismo adicional para la disipación de energía [36].

El comportamiento del coeficiente de fricción a la temperatura de desgaste de 500°C, fue muy distinto con respecto a las muestras ensayadas a 300°C. La curva muestra un escalonamiento periódico durante el deslizamiento. Esto se atribuye a las reacciones triboquímicas en la superficie del recubrimiento favorecidas por la alta temperatura del ensayo durante el cual se forma una película superficial que modifica su comportamiento friccional. La formación de esta capa de óxido tipo “glaze” [37] (debido a que se trabajó sin atmósfera controlada) disminuye el valor de coeficiente de fricción a un valor inferior estable, probablemente asociado a las características lubricantes de la capa de óxidos formadas. Puede notarse que esta película superficial posee baja resistencia y adherencia ya que es removida debido al efectos de los esfuerzos de contacto durante el deslizamiento, haciendo que el coeficiente de fricción aumente y llegue a un valor similar al promedio del obtenido en la muestra ensayada a 300°C.

La Fig. 45 muestra las huellas de desgaste de los recubrimientos a 300°C. Se puede observar que las muestras ensayadas a esta temperatura presentaron gran cantidad de residuos de desgaste (debris) dentro y en los alrededores de la huella en forma uniforme. Los debris presentaron forma de astillas, tal como se evidencia en la Fig.45. Estos debris actúan como partículas abrasivas de tercer cuerpo entre las superficies

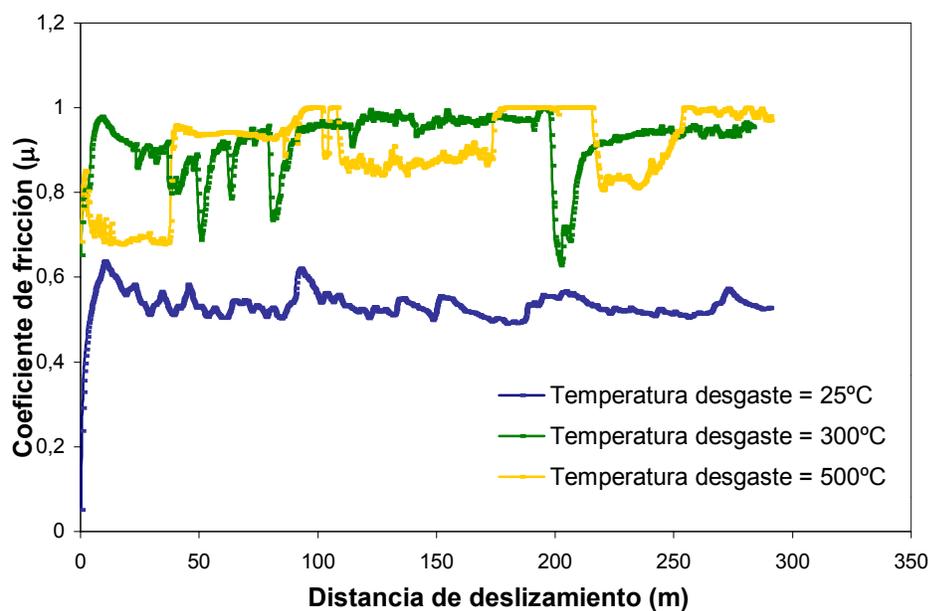


Fig.43 Coeficiente de fricción del recubrimiento MoZrAlSiN en función de la distancia de deslizamiento a diferentes temperaturas de desgaste.

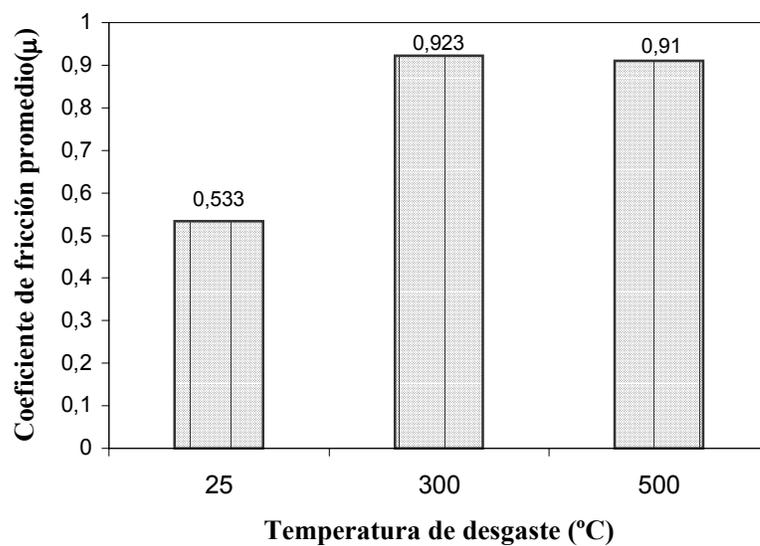


Fig. 44 Influencia de la temperatura de desgaste en el coeficiente de fricción promedio de los recubrimientos MoZrAlSiN.

contacto las cuales modifican el comportamiento del coeficiente de fricción del par tribológico como se mencionó anteriormente. El análisis de los debris por EDS demostraron que están formados, principalmente, por partículas desprendidas del recubrimiento parcialmente oxidadas y donde el contenido de aluminio es muy bajo, evidenciando que el aluminio que forma parte de los debris no proviene del bola de zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de forma tal que hubo acumulación preferencial del material del recubrimiento hacia el bola. El zirconio y el molibdeno son los elementos metálicos mayoritarios en el recubrimiento, por lo que al ocurrir reacciones con el medio ambiente (propiciado por las altas temperaturas de ensayo), el elemento más a fin con el oxígeno es el que terminará por formar óxidos en mayor cantidad. Debido a la mayor afinidad química del zirconio con el oxígeno en comparación con el molibdeno [22] los debris pudieran estar compuestos de una mezcla de óxido de zirconio (zirconia) y óxidos de molibdeno Sin embargo, los debris no llegan a tener un valor de dureza lo suficiente alto para superar la resistencia al corte del bola y generar marcas de arado en el mismo. La presencia de hierro en los debris analizados proviene del material del sustrato, ya que se encontraron puntos de falla del recubrimiento tal como se evidencia en la Fig. 46. El paso constante de la bola sobre los debris produce un apisonamiento y acumulación de los mismos preferencialmente hacia la contraparte (bola de zafiro).

Por otro lado, en las muestras ensayadas a  $500^\circ\text{C}$  (Fig. 47) se observan una disminución considerable de la cantidad de debris en el interior de la huella y pocas cantidades hacia el exterior de las mismas debido a la formación de capas de óxidos durante el ensayo. Cabe destacar que al finalizar el ensayo a  $500^\circ\text{C}$  la muestra presentó una coloración violeta, indicando que posiblemente tenga lugar un proceso de oxidación. Al comparar la superficie de los bolas ensayados a  $300$  y  $500^\circ\text{C}$  se puede observar un incremento de la cantidad de material acumulado sobre la bola, atribuido a la remoción y formación de las capas de óxidos sobre la superficie de la huella a  $500^\circ\text{C}$ .

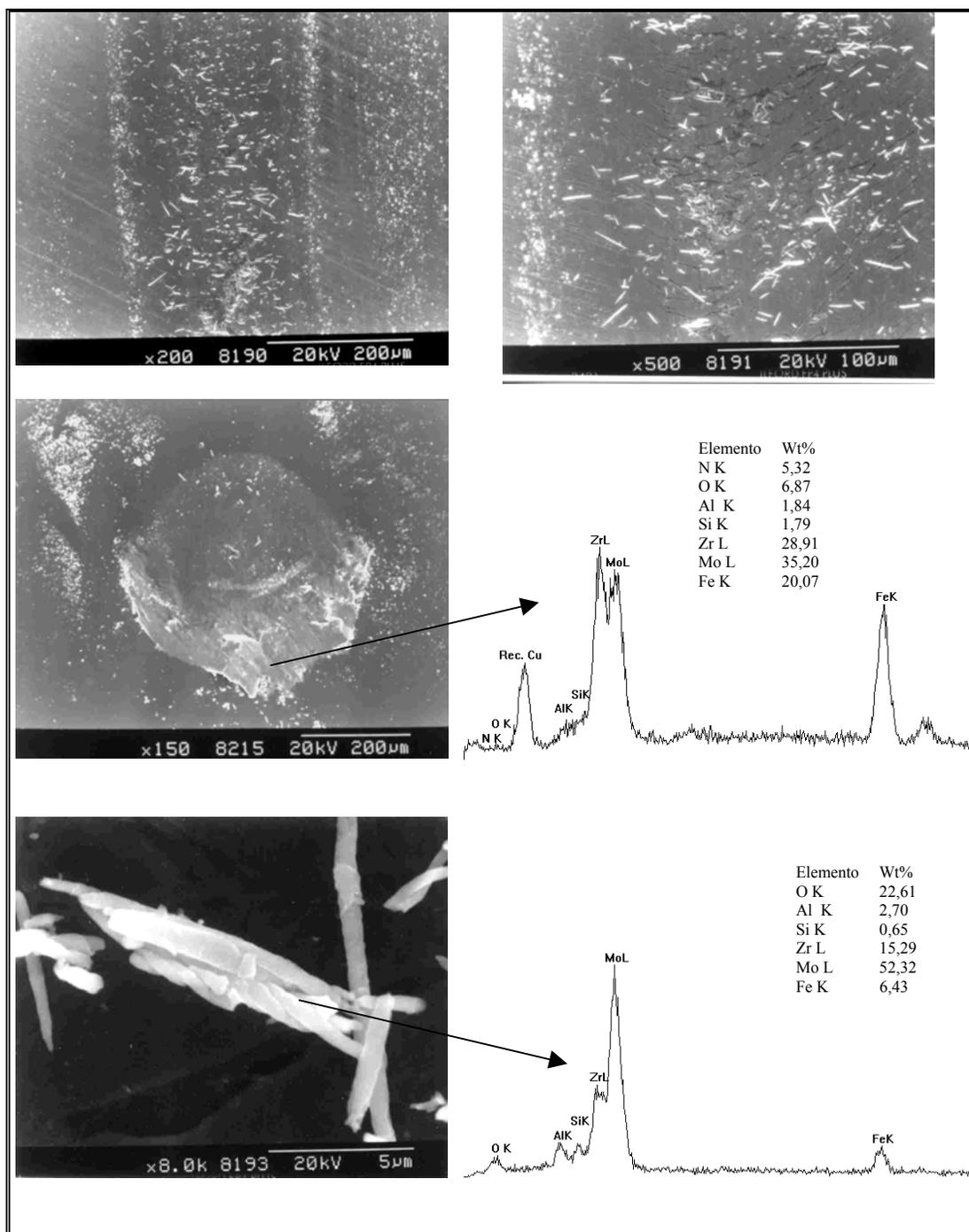


Fig. 45 Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/ MoZrAlSiN a la temperatura de desgaste de 300°C.

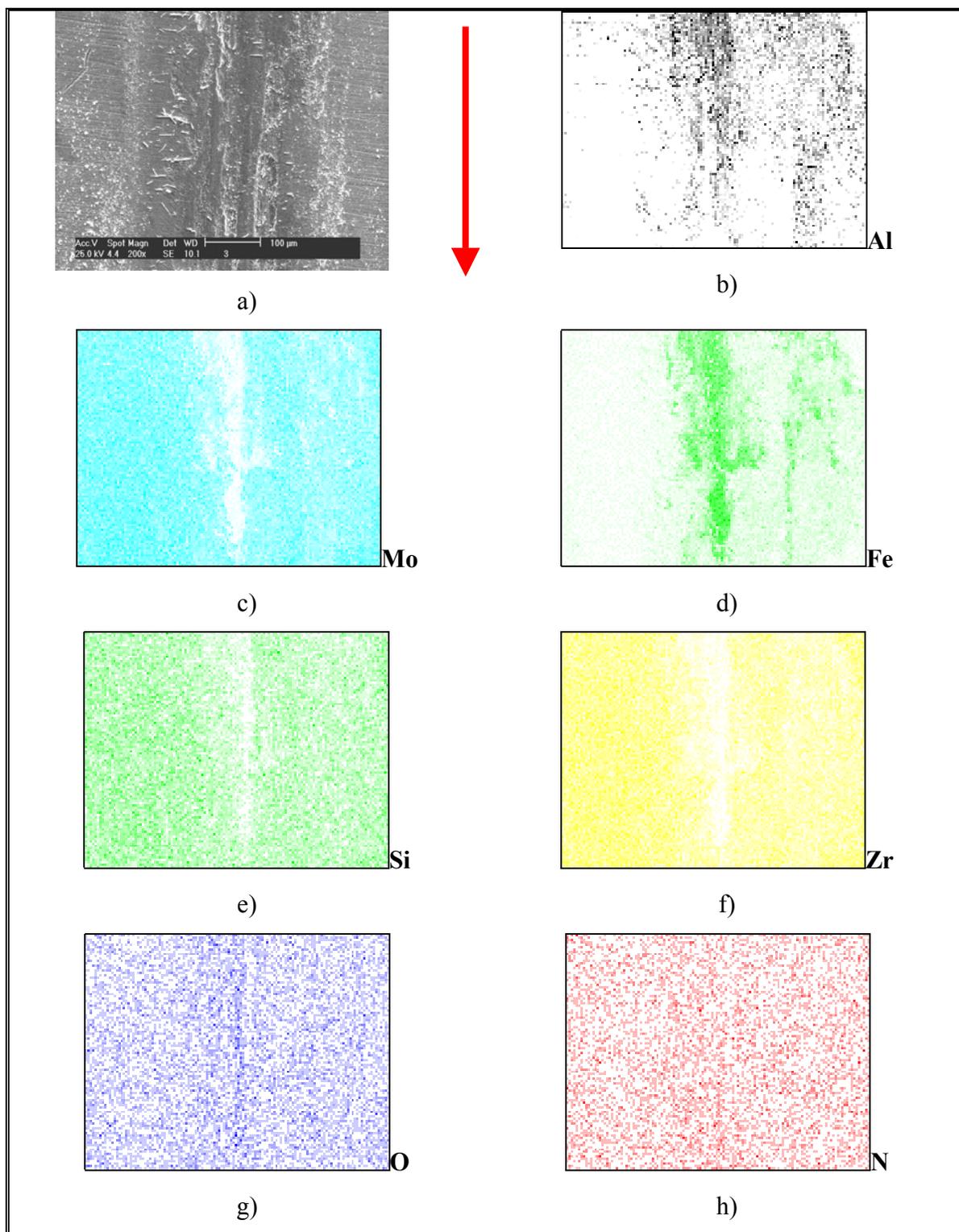


Fig. 46 Análisis de elemento por área (mapping) para las huellas de desgaste de las muestras ensayadas a 300°C a) daño en el recubrimiento (electrones secundarios), b) daño del recubrimiento (modalidad de electrones primarios) c-h) análisis elemental por área.

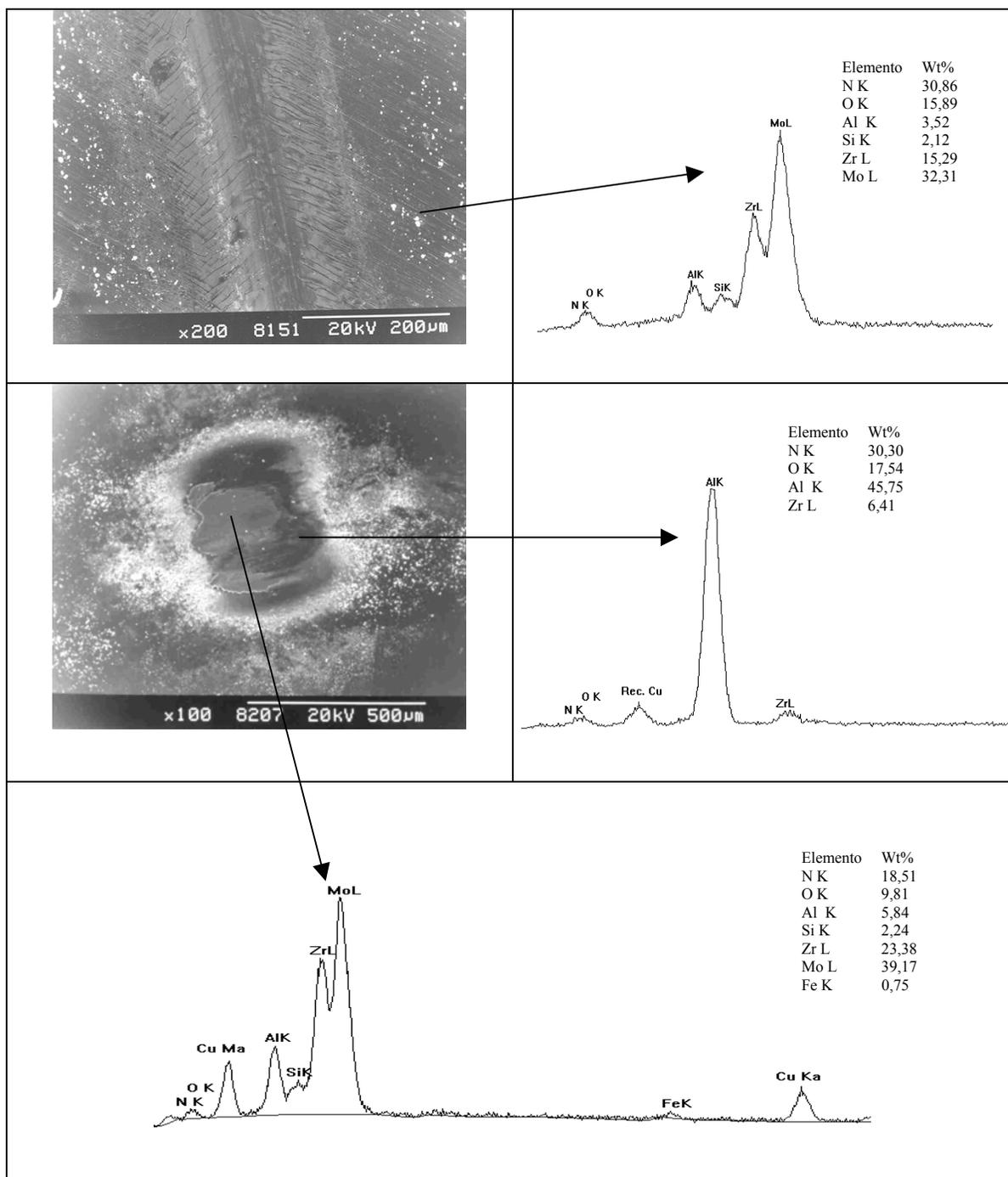


Fig. 47 Microscopía electrónica de barrido del par tribológico zafiro/ MoZrAlSiN a la temperatura de desgaste de 500°C.

Es relevante destacar la presencia de un fuerte agrietamiento dentro de las huellas de desgaste tanto de las muestras ensayadas a 300°C como a 500°C observándose un mecanismo similar de falla, sin embargo el agrietamiento se vuelve más severo a la temperatura de ensayo de 300°C, hacia el centro de la huella sufriendo en estas zonas mayor agrietamiento. Las grietas superficiales en tribosuperficies son causadas usualmente por deformaciones cíclicas, las cuales se generan por alguna combinación de variaciones cíclicas de la fuerza de fricción y a un calentamiento por fricción. La nucleación de grietas requiere la presencia de esfuerzos tensiles y una superficie relativamente frágil del material. Los esfuerzos tensiles pueden ser generados en un tribocontacto por expansiones térmicas de la capa superficial más allá del límite de campo compresivo, seguido de un enfriamiento o directamente por la fuerza de fricción la cual genera esfuerzos tensiles en la zona de arrastre del tribocontacto (por detrás del bola)[44]. La deformación excesiva causada directamente por la fuerza del coeficiente de fricción resulta usualmente en patrones de grietas paralelas, mientras que ciclos térmicos inducen deformaciones isotrópicas y un correspondiente patrón de red, por lo que se descarta de que el agrietamiento haya sido causado por grietas térmicas en los recubrimientos estudiados [47]. Por otro lado, se encontraron en el interior de la huella de las muestras ensayadas a 500°C algunos sitios donde el recubrimiento comenzó a fallar, como se observa en la Fig. 48. Mediante el análisis realizados en el interior de estas fallas por EDS se encontraron trazas de hierro que forma parte del material del substrato.

Aunque las muestras ensayadas a altas temperaturas tienen similares mecanismos de falla, a 500°C el material del substrato (AISI 1045) posiblemente si sufrió un ablandamiento y por consiguiente una disminución de la resistencia mecánica del mismo y por tanto, el sistema MoZrAlSiN/zafiro disminuyó su la capacidad de carga mecánica. Adicionalmente, a altas temperaturas puede generarse una disminución o relajación de los esfuerzos compresivos del recubrimiento [39] [54] pudiendo favorecer la propagación de las grietas, lo que pudo contribuir a un agrietamiento mayor del recubrimiento.

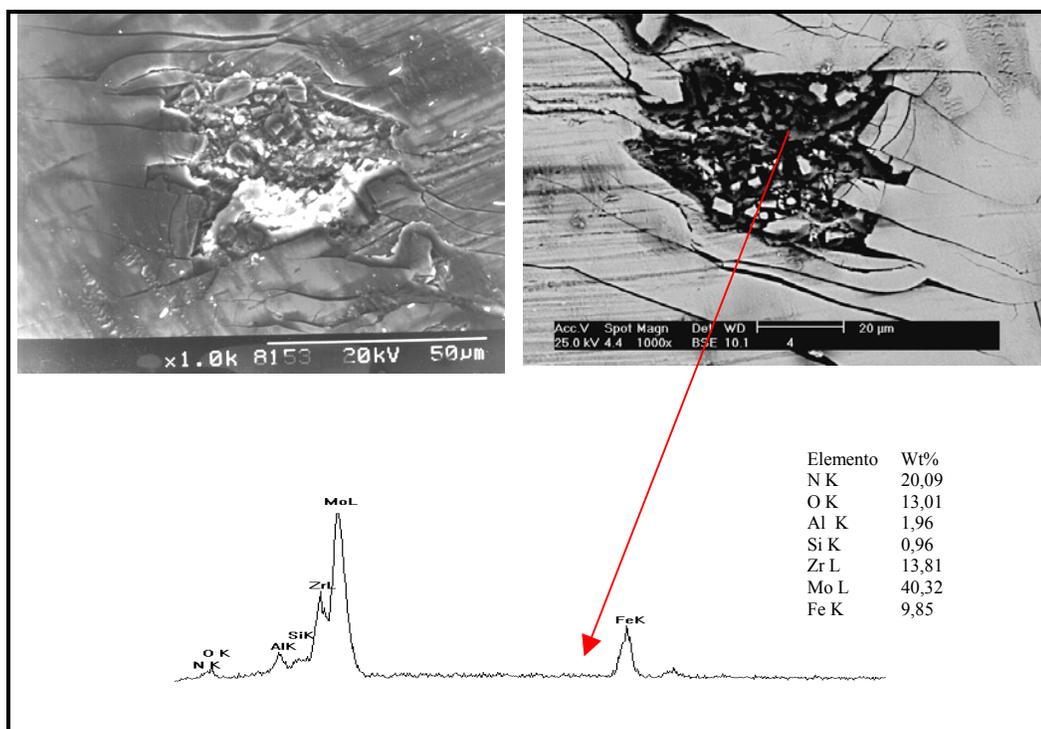


Fig. 48. Microscopía electrónica de barrido de las muestras ensayadas a 500°C a)modalidad electrones secundario, b) modalidad de electrones primarios c) análisis puntual elemental de la zona de falla.

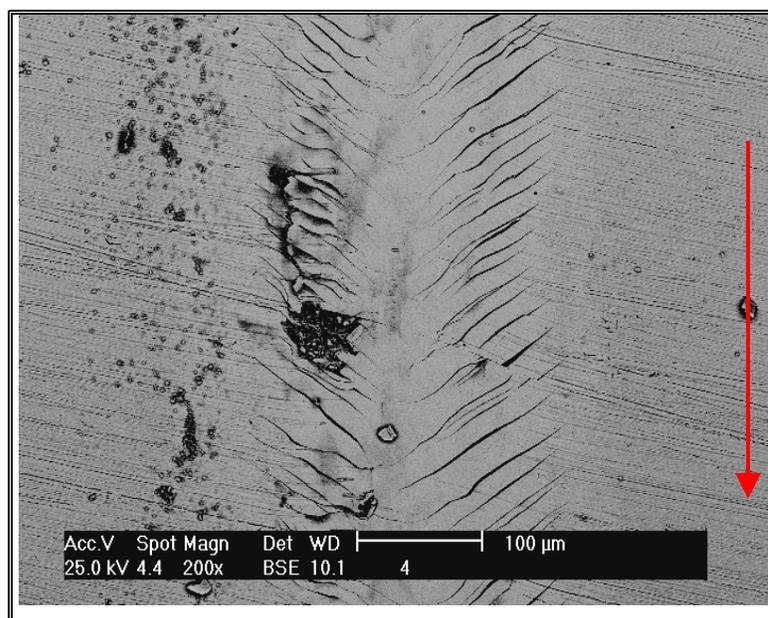


Fig. 49 Microscopía electrónica de barrido de las muestras ensayadas a 500°C en la modalidad de electrones primarios.

La Fig. 49 muestra como el recubrimiento a 500°C se “dobla” hacia el centro de la huella por el menor soporte de carga. Sin embargo, la superficie del recubrimiento sigue teniendo un comportamiento frágil por lo que se fractura debido a los esfuerzos tensiles del contacto. Además, cabe destacar que el principal plano de propagación de grietas es normal a la dirección de los esfuerzos tensiles. Otro de los factores que pudiera explicar el agrietamiento del recubrimiento a 500°C es el de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y del sustrato, la cual puede contribuir al incremento de la cantidad de esfuerzos tensiles en el interior del recubrimiento [44].

Muestra	Temperatura de desgaste (°C)	Ancho promedio de la huella (mm)	Profundidad máxima de huella (µm)
Substrato	25	0,310	2,65
MoZrAlSiN	25	0,143	0,169
MoZrAlSiN	300	0,246	9,189
MoZrAlSiN	500	0.230	1,11

Tabla 7. Ancho promedio y profundidad máxima de las muestras ensayadas.

La profundidad de las huellas no alcanzaron el valor del espesor promedio (a 25 y 500°C), sin embargo en el caso de las muestras ensayadas a 300°C se encontraron grietas y/o surcos en el interior de la huella que superaban el valor del espesor llegando al sustrato (tal como se reporta en la Tabla 7). Esta severidad observada en las muestras ensayadas a 300°C con respecto a las de 500°C puede ser atribuida al daño realizado por la cantidad de debris formados en el contacto deslizante por efecto del tercer cuerpo.

Las Fig. 49, 50 y 51 muestran el perfil topográfico de las muestra ensayadas a 25, 300 y 500°C respectivamente.

Otro de los factores importantes en el comportamiento del coeficiente de fricción de los recubrimientos es la existencia de fracturas en la superficie de deslizamiento, las cuales bajo cierta condiciones, pueden ocurrir fracturas frágiles en la zona de contacto [36]. Una vez que las grietas aparecen, la acumulación de deformación entre los materiales llevan a la apertura de grietas y a la formación de contactos irregulares. La interacción entre las superficies irregulares y el movimientos oscilatorio del deslizador aumentan el coeficiente

de fricción, lo cual ha sido observado en películas de Ti-Al-N depositadas mediante arco catódico[51]. A altas temperaturas puede darse la disminución o relajación de los esfuerzos compresivos del recubrimiento[39],[54], pudiendo favorecer la propagación de grietas en el recubrimiento.

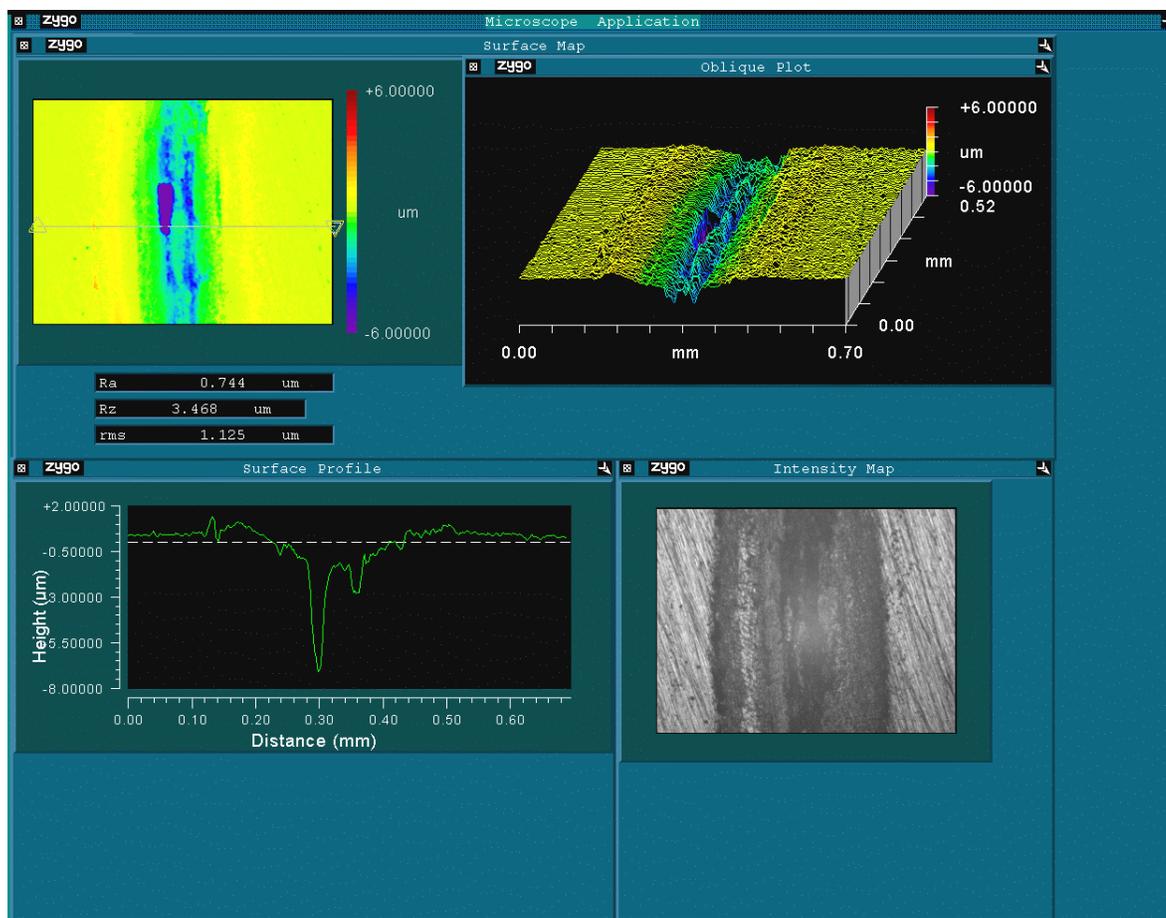


Fig. 50 Perfil topográfico de la huella de desgaste de las muestras recubiertas ensayada a 300°C.

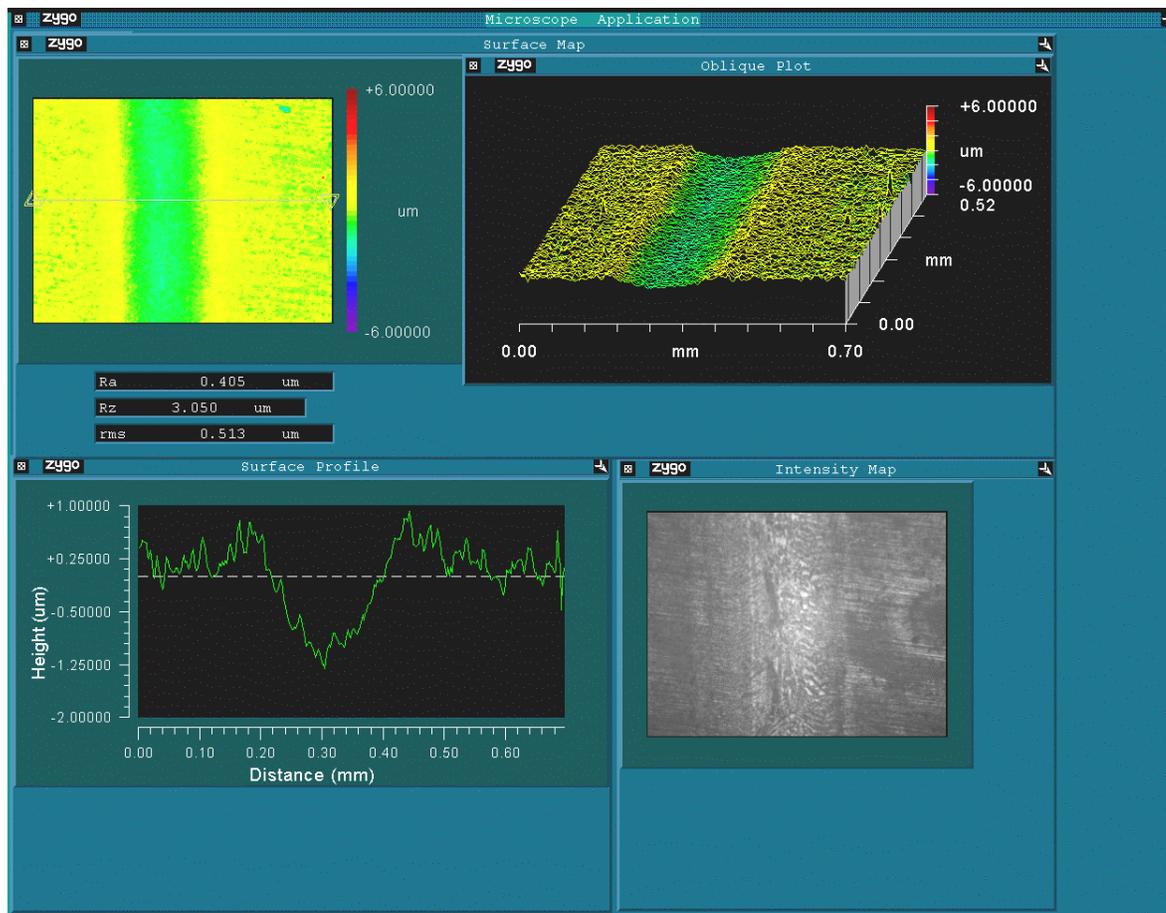


Fig. 51 Perfil topográfico de la huella de desgaste de las muestras recubiertas ensayada a 500°C.

#### 4.7 Factores de desgaste.

Como se puede observar en el al Fig.52 y en la Tabla 8. Se produce un aumento de la velocidad de desgaste a medida que se incrementa la temperatura de desgaste. Este aumento del factor de desgaste puede ser relacionado a la pérdida de propiedades que sufre el recubrimiento. Al aumento de la velocidad de desgaste contribuye el mecanismo de interacción de superficies irregulares, lo que se relaciona con el aumento brusco del coeficiente de fricción con la temperatura. Este aumento del volumen desgastado está relacionado con la ecuación de Holm-Archard [55]:

$$V_D/d = K (L/H)$$

Donde:

$V_D$ = volumen desgastado

$D$ = distancia de deslizamiento

$K$ = constante

$L$ = carga aplicada en el ensayo

$H$ = dureza del material.

Tanto la distancia de deslizamiento como la carga aplicada fueron constantes en el ensayo, por lo cual las variables que pueden influir en el aumento de  $K$  es la disminución de la dureza y/o aumento del volumen desgastado.

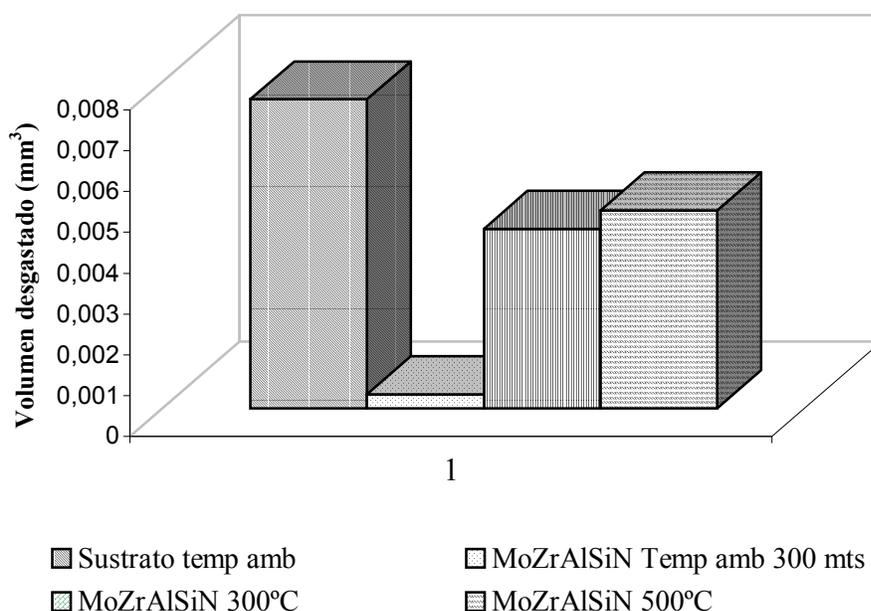


Fig. 52 Representación del volumen desgastado de las muestras ensayadas.

Muestra	Temperatura de desgaste (°C)	Vol. Desgaste (mm <sup>3</sup> )	Factor de desgaste, K [mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	Desv. Est
AISI 1045	25	0,00756	1,512*10 <sup>-5</sup>	0,00544
MoZrAlSiN	25	0.00035	2,297*10 <sup>-7</sup>	0,000212
MoZrAlSiN	300	0,00439	2,927*10 <sup>-6</sup>	0,00132
MoZrAlSiN	500	0,00483	3,224*10 <sup>-6</sup>	0,000776

Tabla 8 Volumen desgastado y factores de desgaste (K) de los materiales ensayados a diferentes temperaturas.

La Tabla 8 muestra que aunque la profundidad máxima de las huellas de desgaste es mucho mayor (ver Tabla 7) con respecto a las demás condiciones (25 y 500°C), el volumen de desgaste de las huella son muy similares, esto es debido a que el daño ocurrió en algunas zonas muy localizadas de la huella (surcos) atribuido a la alta formación de debris durante el ensayo. Sin embargo la profundidad promedio de las huellas de las muestras a 300°C exceptuando el valor máximo de los surcos, (1,01 mm) no superó el espesor del recubrimiento, reportando un volumen de desgaste similar al de las muestras ensayadas a 500°C.

Se puede apreciar tanto en la Fig. 52 como en la Tabla 8, que la mayor resistencia al desgaste correspondió al recubrimiento ensayado a temperatura ambiente, sin embargo la resistencia al desgaste de los recubrimientos tratados a altas temperaturas poseen casi el mismo valor de  $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , lo cual muestra que estos recubrimientos son útiles para aplicaciones de ingeniería, ya que factores de desgaste de  $10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  o menores son recomendados para estas aplicaciones.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que aunque las grietas parecieran inofensivas desde el punto de vista tribológico (ya que en este caso no influyen en la pérdida de material de manera significativa), estas pueden generar efectos secundarios nocivos tales como, reducción a la fatiga, incremento de mecanismos de corrosión y delaminación (con la subsecuente generación de partículas de tercer cuerpo de manera notable).

#### 4.8 Adhesión.

Para el ensayo de rayado, la carga crítica se definió, como la primera falla que ocurre dentro del recubrimiento (cohesión) denominada ( $L_{c1}$ ), y la falla total del recubrimiento como ( $L_{c2}$ ) donde existe la presencia de hierro (proveniente del sustrato). El estudio se realizó sólo a las muestras en su condición de deposición. El ensayo de rayado se realizó con la finalidad de conocer la cohesión y adhesión de los recubrimientos de MoZrAlSiN.

En la Fig. 53 se presentan la primera falla encontrada ( $L_{c1}$ ) y la falla total del recubrimiento ( $L_{c2}$ ) además de la dirección de avance del indentador para el sistema MoZrAlSiN/AISI 1045 en su condición de deposición.

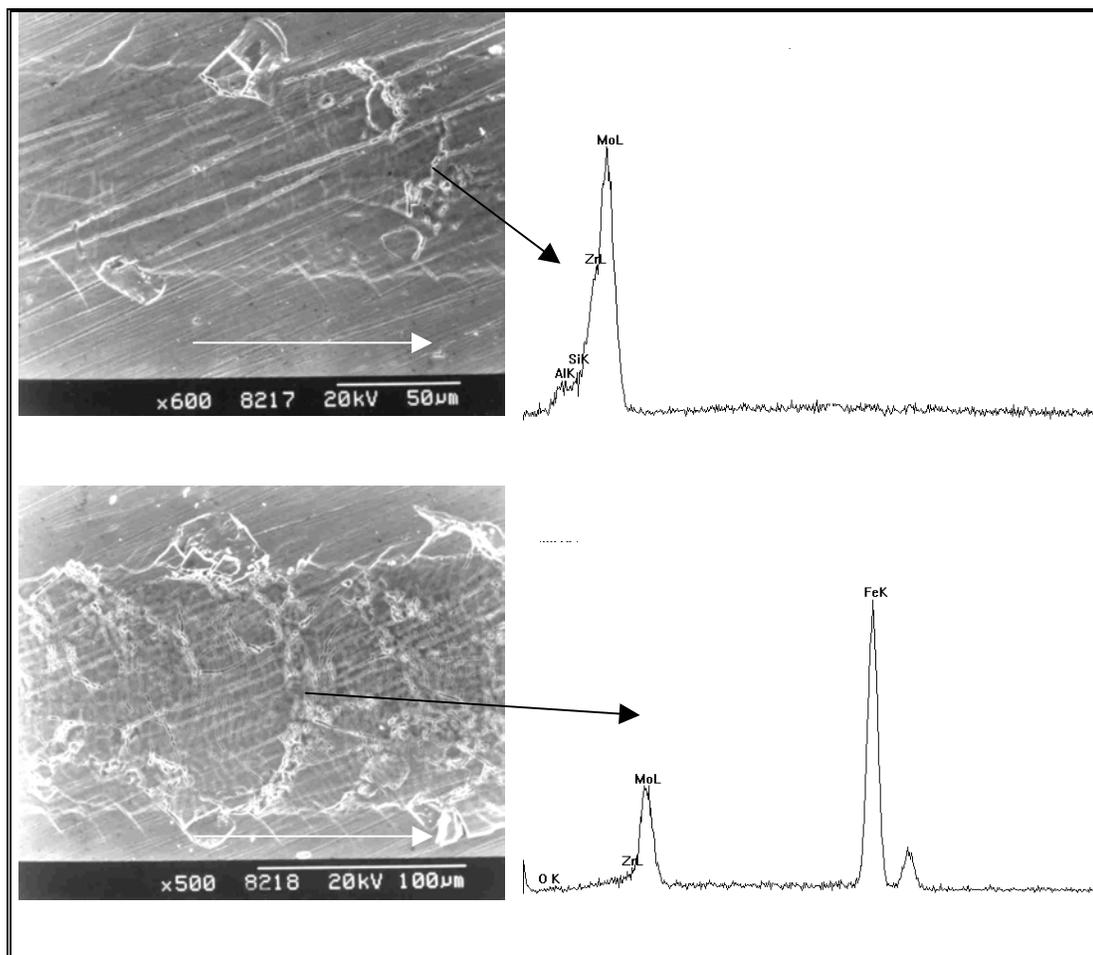


Fig. 53 Detalles de la huella de rayado realizada a MoZrAlSiN/AISI 1045 a) detalle primera falla ( $L_{c1}$ ) y b) Falla final del recubrimiento ( $L_{c2}$ ).

Como se puede observar las fallas son frágiles, muy parecidas a las denominadas por Bull [46] como “spallation” o desprendimiento compresivo. Este modo de falla consiste en la separación del recubrimiento para minimizar la cantidad de energía elástica almacenada por los grandes esfuerzos compresivos delante del indentador en movimiento. Este modo de falla implica una adhesión relativamente pobre y lleva a grietas semicirculares, las cuales se propagan hacia afuera de la línea central de la huella. Este tipo de falla lleva un astillamiento a los lados de la huella. Este astillamiento puede ocurrir como resultado de la delaminación que se inicia en las grietas a través del espesor y que se propagan una vez que el material agrietado sale de la región de carga (detrás del indentador). Tal delaminación es debida a la recuperación diferente del substrato y del recubrimiento. Sin embargo, para el caso Fig. 52a la falla es muy similar al desprendimiento compresivo, sólo que ésta no es de carácter adhesivo sino más bien cohesivo. Esta falla se origina por efecto de arrastre que ejerce el indentador sobre el recubrimiento que introduce altos esfuerzos compresivos al recubrimiento y, como la película no es capaz de formar un bucle, esta se fractura de manera frágil. La Fig. 53a muestra un detalle de falla cohesiva del recubrimiento y sus agrietaciones. Castañeda [56] observó que la presencia de fallas a los lados de la huella ocurría con mayor frecuencia para muestras donde la preparación superficial del substrato fue más basto, relacionándolo con una mayor cantidad de esfuerzos residuales presentes, los cuales disminuyen su tenacidad, ocasionando que el recubrimiento se fragmente a los lados tratando de formar un “bucle”, además relacionó estos defectos con posibles lugares de nucleación de grieta.

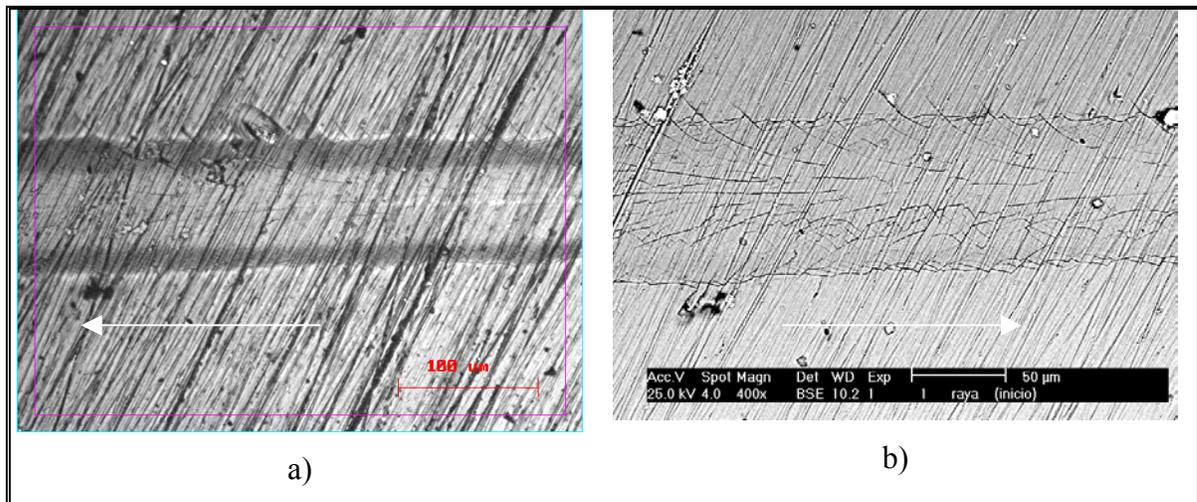


Fig. 54 Detalle de las huellas de rayado a) fallas a los lados de la huella b) agrietamientos longitudinales en el interior de la huella.

La Fig. 53a muestra como la película tiende a formar un bucle en respuesta a la disminución de la energía aplicada por el indentador sobre la muestra, para evitar la delaminación a bajas cargas. Un detalle importante es la forma de aleta de tiburón que generalmente se orienta en la dirección de rayado formando grietas longitudinales por la acción de compresión que se genera delante del indentador. El valor de carga crítica promedio fue de ( $L_{c1}$ ) 9,03 N y  $L_{c2}$  de 23,22 N, lo que nos indica que el recubrimiento tiene baja cohesión mientras que la adhesión se encuentra entre los valores reportados para el nitruro de titanio [56].

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES.**

- Los recubrimientos de MoZrAlSiN presentaron una estructura densa de granos columnares, atribuidos al continuo bombardeo iónico durante la deposición.
- Las películas de MoZrAlSiN mostraron baja dureza con respecto a los recubrimientos duros convencionales.
- Los recubrimientos se muestran inertes a temperatura ambiente, sin embargo al aumentar la temperatura tiende a reaccionar con el medio formando óxidos en su superficie.
- El mecanismo de desgaste predominante a temperatura ambiente es un desgaste abrasivo leve, donde el daño producido al recubrimiento fue un limado de las asperezas.
- Al aumentar la temperatura de ensayo a 300°C se producen gran cantidad de debris debido a las múltiples fracturas del recubrimiento, lo cual aumenta significativamente el volumen desgastado de los discos por un efecto de abrasión del tercer cuerpo.
- A 500°C una combinación de desgaste oxidativo y abrasivo predomina como mecanismo de desgaste de las muestras. A esta temperatura la muestra tomó una coloración violeta típica de la oxidación de los materiales.
- El agrietamiento de los recubrimientos a alta temperatura puede asociarse a excesivas deformaciones locales durante el contacto, deformaciones inducidas mecánicamente, en cuyos casos pueden causar patrones de agrietamiento en forma paralela. A pesar del agrietamiento y la presencia de fallas incipientes de los

recubrimientos ensayados tanto a 300°C como a 500°C, estos no fueron removidos totalmente.

- A la temperatura de ensayo de 500°C el sustrato se ablandó, disminuyendo su resistencia y por lo tanto, disminuye el soporte de carga de todo el sistema.
- Debido al menor soporte de carga y a la formación de una capa de óxido frágil, las muestras recubiertas mostraron un pandeo hacia el centro de la huella.
- Los recubrimientos ensayados a temperatura ambiente muestran un volumen desgastado 95% menor con respecto al volumen desgastado del sustrato bajo las mismas condiciones.
- A altas temperaturas el volumen desgastado de las muestras fue muy similar mejorando la protección al desgaste aproximadamente en un 40% con respecto al sustrato.
- Aunque el comportamiento de las muestras recubiertas fue distinto dependiendo de la temperatura de ensayo, el modo de falla del sistema a 300 y 500°C fue similar.
- De acuerdo a los ensayos de rayado realizados la cohesión de los recubrimientos es baja sin embargo, la adherencia es relativamente buena por lo cual el recubrimiento no se desprendió totalmente del sustrato durante los ensayo de desgaste.
- Por ser el modo de falla de los recubrimientos (agrietamiento a lo largo de la huella de desgaste) el volumen desgastado es bajo, sin embargo este tipo de falla puede favorecer el desprendimiento del recubrimiento, incremento de los mecanismos de corrosión, etc.

## **CAPÍTULO VI**

### **RECOMENDACIONES**

- Determinar por medio de la técnica de espectroscopia de electrones generados por difracción de rayos X (XPS), la composición química superficial de los recubrimientos.
  
- Análisis de los esfuerzos residuales por medio de la técnica de Rayos X.
  
- Realizar ensayos de Espectroscopia óptica de descarga luminiscente (GDOS) volumétrico y superficial de los recubrimientos, con el fin de conocer el perfil de distribución de los elementos
  
- Realizar ensayos de AES (Auger electrón spectroscopy) con el fin de determinar los compuestos presentes en la superficie del recubrimiento.
  
- Análisis elemental por área (mapping) de la sección fractura de la película con el fin de conocer como están estructurados los recubrimientos.

## **CAPÍTULO VII**

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- [1] J.M. Rigsbee, “Surface Modification Engineering”, Vol. II, Cap. 7, pp. 244-249.
- [2] Ricardo Farengo, “Introducción a la Física de Plasma”, Tercer Curso Latinoamericano, Argentina, 2000, pp.21-45.
- [3] Adolfo Rodrigo, Procesamiento de Materiales por Plasma, Tercer Curso Latinoamericano, Argentina, 2000, pp 1-19.
- [4] S.L.Rohde, W.D.Münz, “Sputter Deposition of Thin Films”, “Advanced Surface Coating: a handbook of surface engineering”, Cap. 5, pp. 93-100.
- [5] Adolfo Rodrigo, “Descargas Eléctricas en Gases de Baja Densidad”, Procesamiento de Materiales por Plasma, Tercer Curso Latinoamericano, Argentina, 2000, pp. 47-80.
- [6] S.L.Rohde, “Sputter Deposition”, Handbook Surface and Engineering, 1990, Vol. 5 , pp 573-581.
- [7] N.A.G Ahmed. “Ion Plating Technology Developments and Applications. John Wiley & Sons, Manchester, UK. 1987.
- [8] Sonia P. Brühl, “Recubrimientos por Plasma PVD”, Procesamiento de Materiales por Plasma, Tercer Curso Latinoamericano, Argentina, 2000, pp.105-122.
- [9] Teer coatings Limited, [Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating] Disponible: <http://teercoatings.co.uk/magsput.html> [Consulta 2001, marzo 15].

- [10] David A. Glocker, Mark M. Romach, Vern W. Londberg, Surface and Coatings technology 2001, 146-147, 457-462.
- [11]Reiner Kukla, , Surface and Coatings technology 1997, 93, pp.1-6.
- [12] N.A.G Ahmed. “Ion Plating Technology Developments and Applications. John Wiley & Sons, Manchester, UK. 1987.
- [13] D.M. Mattox, “Ion Plating”, Handbook Surface and Engineering, 1990,Vol. 5, pp 582-590.
- [14] P.J. Kelly, R.D. Arnell. Surface and coatigs Technology 1999;112, 170-176.
- [15] P.J. Kelly, R.D. Arnell. Vacuum 2000,56, pp 159-172.
- [16] J.Musil. Surface and Coatings technology 1998, 100-101, pp 280-286.
- [17] Jamil A. Baghdachi, Journal of Coatings Technology, 1997, 69, pp 85-91.
- [18] H.E. Hintermann, Wear, 1984, 100, pp 381-397.
- [19] S.J.Bull, Surface and Coating Technology, 1991, 50, pp 25-32.
- [20] L.A. Donohue, J. Cawley, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.D. Münz. Surface and coatings Technology 1995, 76-77, pp 149-158.
- [21] Sture Hogmark, Staffan Jacobson, Mats Larsson. Wear 2000, 246, pp 20-33.
- [22] Hermann A. Jehn. Surface and coatings technology 2000, 131, pp 433-440.

- [23] V.P.Anitha, A. Bhattacharya, Nitin G.Patil y S.Major. Thin solid film 1993, 236, pp 306 -310.
- [24] V.P.Anitha, Satish Vitta, y S. Major. Letter 1994, 245, pp 1-3.
- [25] P.J.Rudnik, M.E.Graham y W.D. Sproul, Surface and coating technology 1991, 49, pp 293-297.
- [26] J. Danrock, A. Aubert y R. Gillet, Thin solid film 1987, 153, pp 281-286.
- [27] J. Valli y U. Mäkela. J. Vac: sci. Technol. A 4, 1986, 6, pp 2850- 2854.
- [28] M. Ürgen, O.L. Eryilmaz, A.F. Cakir, E.S. Kayali, B.Nilüfer, Y. Isik. Surface and Coating Technology 1997, 94- 95, pp 501- 506.
- [29] T. Mae, M. Nose, M. Zhou, T. Nagae, K. Shimamura. Surface and Coating Technology 2001, 142- 144, pp 954- 958.
- [30] S. Vepreck, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Glatz, M.Jilck, M. Sima. Surface and Coating Technology 1998, 108-109, pp 138-147.
- [31] R.L Boxman, V.N Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith. Surface and Coating Technology 2000, 125, pp 257-262.
- [32] O. Knoteck, A. Barimari. Thin slid Films 1989, pp 174, 51.
- [33]L.A. Donohue, J.Bhomer, T. Leyendesker. J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1995, pp 128.
- [34] Da- Yung Wang, Chi-Lung Chang, Chen-Hsun Hsu, Hua-Ni Lin, Surface and Coating Technology 2000, 130, pp 64-68.

- [35] L. Rebouta, F. Vaz, M. Andrtschky, M.F. da silva. Surface and Coating Technology 1995, 76- 77, pp 70- 74.
- [36] H. Huchttings, “Tribology”, 2000, pp 44-48.
- [37] F.H. Scott y R.G. Mitchell. Surface Engineering Vol I: Fundamental of coatings, pp 142-150.
- [38] K Abourayak, S. Fayeulle, L. Vincent, C. Ribeiro, A. Cavaleiro, M.T. Vieira. Surface and Coating Technology 1996, 80, pp 171-175.
- [36] S. Wilson, A.T. Alpas. Surface and Coating Technology, 1996, 86-87, pp 75-81.
- [40] Jeon G. Han, Joo S. Ion, Hyung J. Kim, Keon Song. Surface and Coating Technology, 1996, 86-87, pp 82-87.
- [41] W.C. Oliver , G.M. Pharr, J. Mater. Res, 1992, Vol7, No 6, pp 1564-1583.
- [42] Norma ASTM G 99-95a, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin – on-Disk Apparatus, 2000.
- [43] E. Lugscheider, C. barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper. Surface and Coating Technology, 1996, 86-87, pp 177-183.
- [44] V. Teixeira, Thin Solid Film, 2001, 392, pp 276-281.
- [45] S.J.Bull, D.S.Rickerby, J.C.Knight, T.F. Page. Surf. Eng, 1993, 08, pp 193-198.

- [46] Sture Hogmark, Per Hedenqvist, Staffan Jacobson, Surface and Coating Technology, 1997, 90, pp 247-257.
- [47] L.E.Toth, Transition Metal carbides and nitrides, Academic Press, new York, 1971.
- [48] K.A.Gruss, T.Zheleva, R.F. Davis, T.R.Watkins, Surface and Coating Technology, 1998, 107, pp 115-124.
- [49] Patrik Hollman, Mats Larson, Per Hendenqvist, Sture Hogmark, Surface and Coating Technology, 1997, 90, pp 234-238.
- [50] J.A. Williams, Engieneering Tribiology, Bokcraf Ltd, Oxford New York, 1994.
- [51] Pedro Cadenas, “Evaluación del desgaste por deslizamiento del acero AISI 1045”, Tesis. Caracas. Universidad central de Venezuela. Escuela de ingeniería Metalúrgica, 2000, pp.58-60.
- [52] Joseph H. Tylczak, “Abrasive Wear”, Handbook Surface and Engineering, 1990,Vol.5, pp 184-190.
- [53] Han J, Yoon. J, Kim. H y Song. K, Surface and Coating Technology, 1996, 86-87, pp 82-87.
- [54] Héau.C, Fillit. R.Y, Vaux. F, Pascaretti. F, Surface and Coating Technology, 1999, 120-121, pp 200-205.
- [55] Archard, J.F., Journal of Applied Physics, 1953, 24, pp 981.
- [56] Castañeda, Geovanny, “Caracterización de dos recubrimientos de TiN sobre acero AISI 316 L depositados mediante dos técnicas PVD”, Tesis. Caracas.

Universidad central de Venezuela. Escuela de ingeniería Metalúrgica, 1999, pp. 67 y 74.