

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**EVALUACIÓN DE LA ADHESIÓN DE DE LOS RECUBRIMIENTOS DE  $TiN_x$   
DEPOSITADOS POR PAPVD EN UNA ALEACION DE ALUMINIO 2024-T3 Y  
7075-T6**

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Para optar por el título de  
Ingeniero Metalúrgico  
Por el TSU. Richard José Prieto Alfonzo

Caracas, Diciembre 2003

A Dios y a ti papi que te quiero mucho estés donde estés.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios ante todo y a mi mismo.

A mi mamá por tanta PACIENCIA.

A Raulito, Rosmerito, Rafaelito, a mis cuñis y sobrinitos.

A la Prof. Mariana Staia por su apoyo, colaboración y por haberme brindado la posibilidad de trabajar con usted.....full gracias!!!!

A todos los compañeros y amigos del CENMACOR y CITALA: Yucelys, Angela, Zina, Mariela, Carlos, Katy, Victor, al Dr. Paya, Luis Perdomo y José Gregorio.

Al FONACIT, por permitir el financiamiento de este trabajo a través de proyecto G-2000001591.

A los profesores: Maribel Suárez, Edwin Carrasqueño, José Balbino León, Ana Di Prinzió y Sonia Camero, por ayudarme en todo momento en mi desarrollo profesional.

## CONTENIDO

### CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Adhesión.....	3.
2.2. Interfase.....	5.
2.3. Parámetros que influyen la adhesión.....	7.
2.3.1. Materiales del recubrimiento y del sustrato.....	7.
2.3.2. Técnicas de limpieza antes de la deposición.....	12.
2.4. Métodos para medir la adhesión.....	13.
2.5. Ensayo de rayado.....	15.
2.5.1. Descripción de la técnica.....	15.
2.5.2. Consideraciones sobre la aplicación de la técnica de rayado.....	16.
2.5.3. Modos de falla para TiN.....	23.
2.5.4. Modos de falla frágiles.....	24.
2.5.5. Modos de falla dúctiles.....	28.
2.6. Método de deposición.....	30.
2.6.1. Características de proceso.....	30.
2.6.2. Magnetron sputtering desbalanceado.....	30.

### CAPITULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Aleaciones de aluminio.....	35.
3.1.1. Aleaciones de aluminio de la serie 2XXX.....	35.
3.1.2. Aleaciones de aluminio de la serie 7XXX.....	36.
3.1.2.1. Características y propiedades.....	36.
3.2. Preparación de las muestras.....	37.
3.2.1. Corte.....	38.
3.2.2. Preparación metalográfica.....	39.
3.3. Medición de la Rugosidad.....	39.
3.4. Características del recubrimiento.....	40.
3.4.1. Medición de espesores.....	40.
3.4.2. Medición de dureza.....	41.
3.4.2.1. Dureza Intrínseca.....	42.
3.4.3. Características morfológicas.....	43.
3.4.4. Composición química elemental de los recubrimientos.....	44.
3.4.5. Ensayo de rayado.....	44.

### CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Características del Recubrimiento.....	46.
4.1.1. Rugosidad.....	46.
4.1.2. Medición de espesores.....	49.

4.1.3. Morfología del recubrimiento.....	50
4.1.4. Dureza intrínseca de los recubrimientos.....	51
4.2. Ensayos de adhesión.....	59
<b>CAPITULO V: CONCLUSIONES.....</b>	<b>73</b>
<b>CAPITULO VI: RECOMENDACIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIGRAFICAS.....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Tipos de interfase (1) monocapa en monocapa, (2) por enlace químico, (3) por difusión, (4) anclaje mecánico, (5)seudodifusión.....	6.
<b>Figura 2:</b> Esquema de la energía por enlace.....	7.
<b>Figura 3.</b> Influencia del potencial bias en los esfuerzos residuales y la microdureza.....	9.
<b>Figura 4.</b> Modelo estructural de las zonas para recubrimientos depositados por PVD.....	10.
<b>Figura 5.</b> Variación de la carga crítica de adherencia en función del (% N) para acero inoxidable y acero de alta velocidad recubierto por PVD.....	11.
<b>Figura 6.</b> Esquema del ensayo de rayado.....	16.
<b>Figura 7.</b> Variación de $L_c$ , como función de la velocidad de carga sobre la velocidad de rayado.....	17.
<b>Figura 8.</b> Variación de $L_c$ , para diferentes valores de $dL/dx$ en función del radio del indentador, (o, 1N/mm; ●, 10 N/mm; □, 100 N/mm).....	18.
<b>Figura 9.</b> Deterioro de la punta de un indentador de diamante con el número de rayas realizadas por el mismo.....	19.
<b>Figura 10.</b> Variación de la carga crítica en función de la microdureza del sustrato para recubrimientos por PVD.....	19.
<b>Figura11.</b> Variación de $L_c$ en función de la rugosidad del sustrato (●, $R_a$ ; o, $R_t$ ).....	20.
<b>Figura 12.</b> Contribución de esfuerzos en el ensayo de rayado.....	22.
<b>Figura 13.</b> Mapa de los principales modos de falla en términos de la dureza del sustrato y del recubrimiento.....	24.
<b>Figura 14.</b> Esquema de los estados principales que relacionan a la adhesión con los mecanismos de falla (a)-(d) Pandeo y (e)-(h) desprendimientos.....	24.
<b>Figura 15.</b> Grandes áreas de desprendimiento.....	25.

<b>Figura 16.</b> Delaminación compresiva.....	25.
<b>Figura 17.</b> Delaminación por recuperación.....	26.
<b>Figura 18.</b> Grietas de anillo Herziano.....	27.
<b>Figura 19.</b> Grieta tensiles.....	28.
<b>Figura 20.</b> a) Delaminación, b) Pandeo.....	29.
<b>Figura 21.</b> a) Agrietamiento conformal y b) agrietamiento tensil.....	29.
<b>Figura 22.</b> Configuración de la empresa Teer Coating Limited para el proceso CFUBMSIP.....	31.
<b>Figura 23.</b> Variación en la (DCI) en función del potencial bias para distintos métodos de deposición.....	32.
<b>Figura 24.</b> Punto de mayor densidad de corriente ionica para la menor variación de potencial bias del sustrato.....	33.
<b>Figura 25.</b> Carga crítica en función de (DCI).....	33.
<b>Figura 26.</b> Flujograma de la metodología experimental.....	38.
<b>Figura 27.</b> Probetas para los ensayos de adhesión para los distintos sustratos.....	39.
<b>Figura 28.</b> Perfilómetro por interferometría óptica.....	40.
<b>Figura 29.</b> Equipo Calotest para medición de espesores.....	41.
<b>Figura 30.</b> Representación de la calota efectuada en el recubrimiento. Donde R, el radio de la bola de acero.....	41.
<b>Figura 31.</b> Microdurometro Leco, modelo M-400-H.....	42.
<b>Figura 32.</b> Equipo Revetest para evaluar la adhesión por la técnica de rayado.....	44.
<b>Figura 33.</b> Análisis de la composición química del recubrimiento de $TiN_{0.90}$ con la profundidad, realizado por SNMS, 2024-T3 y 7075-T6.....	47.
<b>Figura 34.</b> Gráficos de rugosidad sustrato de aluminio 2024-T3.....	48.
<b>Figura 35.</b> Gráficos de rugosidad aluminio 2024-T3 recubierta con $TiN_{0.9}$ .....	48.
<b>Figura 36.</b> Gráficos de rugosidad sustrato de aluminio 7075-T6.....	49.
<b>Figura 37.</b> Gráfico de rugosidad aluminio 7075-T6 recubierta con $TiN_{0.9}$ .....	49.
<b>Figura 38.</b> Fractura y Morfología de los recubrimientos $TiN_{(0.9)}$ depositados en la aleación de aluminio 2024-T3 y 7075 T3. a) 20000X, b).....	51.

<b>Figura 39.</b> Variación de la dureza compuesta de las muestras recubiertas y de los substratos con la profundidad relativa de indentación (RIP).....	56.
<b>Figura 40.</b> Dureza del recubrimiento de TiN en el substrato de aluminio 2024-T3 aplicando el modelo de Puchi E.....	58.
<b>Figura 41.</b> Dureza del recubrimiento de TiN en el substrato de aluminio 7075-T6 aplicando el modelo de Puchi E.....	58.
<b>Figura 42.</b> Al 2024-T3 recubierta con TiN <sub>0.9</sub> . Agrietamiento inicial y zona de desprendimiento del recubrimiento.....	60.
<b>Figura 43.</b> Ensayo de rayado realizado en la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con TiN <sub>0.9</sub> .....	62.
<b>Figura 44.</b> Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubierta con TiN <sub>0.9</sub> y los respectivos perfiles en la línea de corte central de las huellas.....	63.
<b>Figura 45.</b> Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubierta con TiN <sub>0.9</sub> y de la indentaciones vistas por MEB. Modo de electrones primarios a la cargas de 1, 2, 3, 4, y 5N. Todas a 800X.....	64.
<b>Figura 46.</b> Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con TiN <sub>0.9</sub> y los respectivos perfiles en la línea de corte central de las huellas.....	65.
<b>Figura 47.</b> Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubierta con TiN <sub>0.9</sub> y de la indentaciones vistas por MEB. Modo de electrones primarios a la cargas de 1, 2, 3, 4, y 5N. Todas 800 X.....	66.
<b>Figura 48.</b> Curva de Carga crítica.....	68.
<b>Figura 49.</b> Curva de esfuerzos de von Mises vs. profundidad de la muestra de aluminio a las distintas carga utilizadas.....	69.
<b>Figura 50.</b> Representación de la carga crítica para los sistemas de aluminio y magnesio recubiertos con TiN.....	71.
<b>Figura 51.</b> Distribución de los esfuerzos de von Mises en el sistema Mg-AZ31hp recubierta con 5,1 micrones de TiN.....	72.

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición química porcentual en peso de la aleación de aluminio 2024 -T3.....	36.
<b>Tabla2.</b> Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 2024 T3.....	36.
<b>Tabla 3.</b> Composición química nominal en porcentaje en peso de la aleación de aluminio 7075-T6.....	37.
<b>Tabla 4.</b> Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 2024 T3.....	37.
<b>Tabla 5.</b> Porcentajes atómicos promedios de Ti y N en los recubrimientos de TiN <sub>0,9</sub> respectivamente para las aleaciones estudiadas.....	46.
<b>Tabla 6.</b> Medidas de espesor de los recubrimientos de TiN, depositados en los distintos sustratos de aluminio.....	50.
<b>Tabla 7.</b> Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 2024-T3 sin recubrimiento.....	52.
<b>Tabla 8.</b> Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 7075-T6 sin recubrimiento.....	53.
<b>Tabla 9.</b> Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubiertas con TiN <sub>0,9</sub> .....	54.
<b>Tabla 10.</b> Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 7075-T6 recubiertas con TiN <sub>0,9</sub> .....	55.

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO I:</b> HUELLAS COMPLEMETARIAS DE LOS ENSAYOS DE RAYADO HECHOS EN LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024-T3 RECUBIERTAS CON $TiN_{0.9}$ .....	79.
<b>ANEXO II:</b> HUELLAS COMPLEMETARIAS DE LOS ENSAYOS DE RAYADO HECHOS EN LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6 RECUBIERTAS CON $TiN_{0.9}$ .....	82.

## RESUMEN

Richard J. Prieto Alfonzo

### **EVALUACIÓN DE LA ADHESIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE $TiN_x$ DEPOSITADOS POR PAPVD EN UNA ALEACION DE ALUMINIO 2024-T3 Y 7075-T6**

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

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

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y**

**Ciencia de los Materiales. Año 2003, 84 Página.**

**Palabras Claves:** Adhesión, Ensayo de rayado, adherencia, Recubrimientos de TiN  
Aleaciones de aluminio

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental evaluar la adherencia de los recubrimientos de TiN depositados por la técnica de PAPVD sobre aleaciones de aluminio 2024-T3 y 7075-T6 empleando la técnica de rayado. El ensayo se realizó utilizando un indentador Rockwell C de 200  $\mu m$  de radio, la carga normal se aplicó de manera progresiva y varió de (4-50N), la velocidad de aplicación de carga fue 10 N/min y la de avance del indentador 10 mm/min. De la misma manera para establecer la influencia de las propiedades del recubrimientos en la adherencia se realizó una completa caracterización del mismo evaluando la rugosidad, espesor, composición química, morfología, dureza compuesta e intrínseca mediante el uso de un modelo matemático.

Todos los recubrimientos analizados fallaron a la carga mínima aplicada de 4N, mostrando un agrietamiento severo y una pronunciada deformación plástica del sustrato. El sistema AA 2024-T3 / TiN mostró una mejor respuesta mecánica que el AA 7075-T3, sin embargo con el uso de la técnica de rayado no se pudo determinar un valor de carga crítica de falla asociado a la adherencia del conjunto.

Para explicar los resultados obtenidos se realizaron ensayos de indentación a carga entre 1-5 N, con la finalidad de observar si el recubrimiento experimentaba agrietamiento a valores menores a los 4 N y se utilizó la teoría de elasticidad de Hertz para evaluar las condiciones de contacto hertziano en el inicio del ensayo de rayado. De los resultados obtenidos se logró evidenciar que el recubrimiento se agrietaba a valores de carga tan pequeños como 1N. La simulación de las condiciones de contacto reveló que para valores de carga analizados (1-5N) los esfuerzos de von Mises se encuentran por encima del límite de fluencia del material de sustrato, en tal sentido, éste no proporciona un adecuado soporte de carga y el recubrimiento falla de manera prematura.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista ingenieril las aleaciones ligeras resultan sumamente atractivas. Ellas conservan una excelente relación entre las propiedades mecánicas y peso, lo cual es sumamente ventajoso para aplicaciones en el área aeronáutica, aeroespacial y automotriz. El poco peso que ofrecen las estructuras fabricadas con estas aleaciones permite el diseño de componentes innovadores con grandes beneficios económicos y ecológicos, ya que se reduce el consumo de combustible.

Sin embargo, estos materiales ofrecen muy poca resistencia ante los fenómenos de desgaste. Lo cual hace que presenten pobres propiedades desde el punto de vista tribológico. En tal sentido resulta interesante utilizar las diversas tecnologías existentes en el área de modificación superficial, para permitirle a estos materiales combinar sus excelentes propiedades mecánicas con una aceptable resistencia ante los fenómenos de desgaste.

Los procesos de deposición mediante la técnica PVD, han demostrado que pueden incrementar la resistencia frente a desgaste y la corrosión de los sustratos. Sin embargo, los métodos convencionales PAPVD se realizan a temperaturas que oscilan entre los 400° C- 560° C. Temperaturas elevadas de trabajo no pueden ser utilizadas para materiales como el aluminio, debido a que estas aleaciones poseen tratamientos térmicos de endurecimiento que pueden verse afectados con la temperatura y por ende modificar sus propiedades mecánicas. Por tal razón, para recubrir el aluminio con TiN se utilizó el método de magnetrones sputtering desbalanceado de campo cerrado ion plating (CFUBMSIP). Este proceso permite depositar recubrimientos duros, densos y bien adheridos a temperaturas de 150° C, esto se logra cuando se consigue obtener una alta densidad de corriente iónica a bajos potenciales bias (-50 V).

En el presente trabajo, se evaluó la adhesión de recubrimientos duros de TiN depositados por la técnica PAPVD sobre aleaciones de aluminio 2024-T3 y 7075-T6

utilizando la técnica de rayado, se determinó la influencia de las propiedades del recubrimiento en la adherencia por medio de una detallada caracterización del mismo.

## CAPITULO II

### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 2.1. Adhesión

La adhesión es un requerimiento fundamental para la mayoría de los sistemas recubiertos, esta se determina por la naturaleza de los esfuerzos que aparecen en la interfase y la energía necesaria para propagar una fractura y/o causar una deformación. La adhesión es definida en los diccionarios técnicos de química y física como “...el enlace o energía de enlace que se establece entre dos materiales o cuerpos, bien sea entre las moléculas individuales de la interfase o entre las de la superficies. La ASTM define a la adhesión como “La condición en la cual dos superficies se mantienen unidas a través de enlaces de valencia, anclaje mecánico o por ambas. Las fuerzas de anclaje pueden ser de van der Waals, electrostáticas y/o enlaces químicos, la mismas son activadas en el área de la interfase entre la superficie del sustrato y el recubrimiento.<sup>(1,2)</sup>

La adhesión está íntimamente relacionada con las propiedades intrínsecas e interfaciales de los materiales del sustrato y del recubrimiento <sup>(2)</sup>. Pulker H. Y Perry J. 1981 <sup>(1)</sup> definen la adhesión como el trabajo necesario para separar los átomos o moléculas de la interface.

Se debe establecer una distinción entre la adhesión máxima (adhesión básica) de un sistema, representada por el mayor valor de adhesión obtenido para un conjunto recubrimiento-sustrato y los derivados de las medidas experimentales. La relación entre las mediciones experimentales (EA) y la adhesión básica (BA) viene dada por: <sup>(1)</sup>

$$EA = BA - IS \pm MSM \quad (1)$$

Donde IS constituye el mecanismo de esfuerzos internos y MSM el error específico del método de medida. La adhesión básica usualmente no se determina, ya que raramente se es capaz de especificar la magnitud del error de medida.

Experimentalmente, la adhesión viene dada en unidades de fuerza o energía por unidad de superficie. La misma suele medirse de dos maneras: En términos de fuerza la adhesión, se define como la mayor fuerza por unidad de área necesaria para separar dos materiales y en términos de energía o trabajo de adhesión, como el trabajo realizado para separar o despegar a dos materiales. <sup>(3)</sup>

El trabajo de adhesión se puede expresar analíticamente mediante la expresión:

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2)$$

Donde  $W_{AB}$  es el trabajo reversible de adhesión,  $\gamma_A$  y  $\gamma_B$  representan la energías superficiales de cada uno de los materiales A y B y  $\gamma_{AB}$  es la energía superficial de la interfase. El total de fuerzas de adhesión  $F_{AB}$  puede relacionarse con el trabajo de adhesión según la siguiente relación:

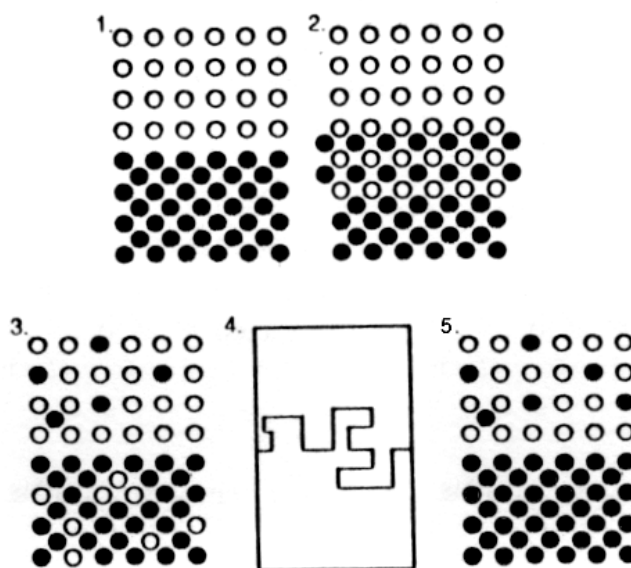
$$W_{AB} = \int F_{AB}(x)dx \quad (3)$$

Sin embargo, esta expresión asume que existen cambios en las fuerzas con la distancia de separación "x", donde la distancia "x" es generalmente de dimensiones moleculares. Si la falla ocurre en la interfase AB se dice que se obtuvo una falla adhesiva mientras que si se produce en A o B la falla se denomina cohesiva.

## 2.2. Interfase:

Representa la zona de mayor importancia en el conjunto recubrimiento-substrato, sus propiedades determinan la adhesión, dado que allí se encuentran en contacto íntimo los átomos o moléculas de los materiales que integran el sistema. Los esfuerzos de adhesión a través de la interfase pueden distribuirse de manera irregular debido a la estructura de la superficie del substrato y a las heterogeneidades de la película depositada. Dependiendo de las irregularidades en contacto, del proceso de deposición y otros factores, las interfaces se clasifican en: *interfase por anclaje mecánico*, producto de rugosidad o porosidad presente en el substrato. La película a ser depositada llena los poros y cualquier otro lugar que morfológicamente sea ventajoso, cuando la mojabilidad de la superficie del substrato es adecuada, los átomos del material de recubrimiento se mueven de manera que favorecen los fenómenos de nucleación y crecimiento de las películas produciendo este tipo de interfase. *Monocapa en monocapa*, se caracteriza por una transición abrupta entre el material del recubrimiento y del substrato, la región de transición tiene aproximadamente un espesor de 2 a 5 Å, no ocurre difusión y si se produce es muy leve la reacción química; la superficie del substrato es densa y lisa. *Enlace químico*, muestra una composición química constante en toda su longitud. Se forma como resultado de la reacción química entre los átomos del recubrimiento y del substrato, estos a su vez, pueden verse influenciados por los gases residuales del proceso de deposición. También existe la *interfase por difusión*, tiene como característica general una continua variación en su composición. Se requiere una solubilidad parcial mínima entre el material de la película y del substrato, para que esta tome lugar. En ellas se produce una paulatina transición entre los dos materiales del sistema, como resultado se consigue una disminución de los esfuerzos internos ocasionada por la expansión térmica de los mismos. Finalmente, se tiene la *interfase deseudodifusión*, esta aparece cuando se fabrica película a través de los procesos de implantación de partículas altamente energizadas o cuando se llevan a cabo los procesos de sputtering o implantación iónica del substrato con condensación simultánea del material del recubrimiento. La interfase por pseudodifusión evidencia las mismas características que la de difusión, la diferencia

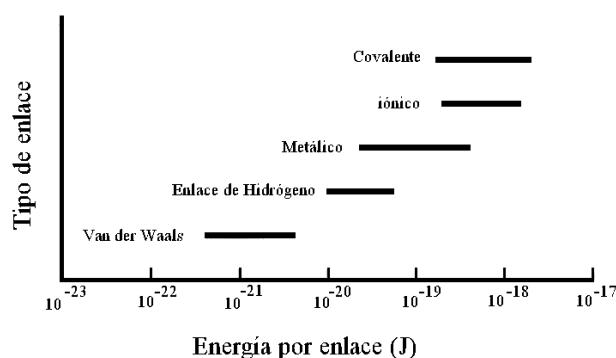
radica en que el proceso de difusión entre ambos materiales no es mutuo, es decir, es unidireccional. El bombardeo de iones en el sustrato, antes de realizar la deposición, puede incrementar la “solubilidad” en este tipo de interfase, tal incremento conlleva a un aumento de la concentración de puntos de defectos y la formación de gradientes de esfuerzos. La Figura 1 muestra un ejemplo de los tipos de interfase.



**Figura 1:** Tipos de interfase (1) monocapa en monocapa, (2) por enlace químico, (3) por difusión, (4) anclaje mecánico, (5) pseudodifusión.

En la práctica real no se encuentra un solo tipo de interfase, lo común es la combinación de varias de ellas y esto dependerá del sistema involucrado y de las características propias del proceso de deposición. Las interfases de los sistemas recubiertos a su vez son producto de la acción de fuerzas (enlaces) que permitan la adhesión entre los materiales del sistema recubrimiento-sustrato; estas fuerzas son generadas por la interacción y/o afinidad entre ambos materiales. Dependiendo del nivel de energía de las fuerzas de enlace se realiza una clasificación que las divide en: fisiosorción, quimiosorción y enlace químico, sus intervalos de energía se encuentran entre 0,1 a 10 eV.<sup>(1)</sup>

La *fisiosorción* se produce cuando se combinan dos materiales de electronegatividades diferentes, en este caso la doble capa eléctrica es la que contribuye a la adhesión. La fisiosorción proporciona una energía de aproximadamente 0,5 eV a la adhesión y entre  $(10^4-10^8)$  dyn/cm<sup>2</sup>. La *quimiosorción* es el resultado de la interacción entre los átomos del sustrato y del recubrimiento, que resulta en enlaces sumamente fuertes, cuando los electrones son desviados o canjeados. El *enlace químico*, lo constituyen los iónicos, covalentes y metálicos, las fuerzas de enlace son extremadamente elevadas y dependen del grado transferencia de electrones. El enlace covalente y iónico tienden a producir aleaciones frágiles mientras que el metálico más bien las genera dúctiles. El nivel de energía que afecta a la adhesión se ubica entre 0,5 y 10 eV, y las fuerzas de unión son tan grandes como  $10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>. La Figura 2 muestra la energía para cada uno de los tipos de enlace.



**Figura 2:** Esquema de la energía por enlace

### 2.3. Parámetros que influyen la adhesión:

#### 2.3.1. Materiales del sustrato y del recubrimiento

La adhesión en las películas delgadas se encuentra influenciada por un gran número de parámetros, los materiales escogidos para integrar el sistema recubrimiento/sustrato,

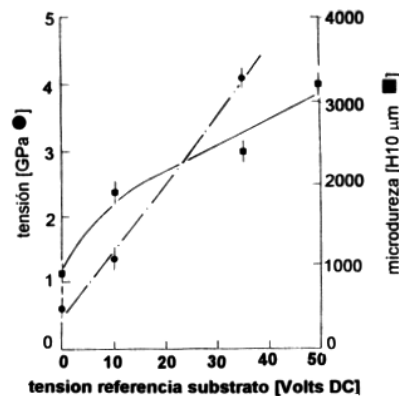
los procedimientos utilizados en la preparación del sustrato, la técnica de deposición o los tratamientos posteriores que se realicen al sistema.<sup>(1)</sup>

*Materiales del recubrimiento y del sustrato*, existen diferentes tipos de factores que afectan la adhesión y que dependen de los materiales seleccionados. La interfase generada influye en la pérdida de la adhesión bajo la acción de un esfuerzo mecánico, (tensión, compresión o corte) que propicia la deformación y fractura de los materiales próximos a la misma. Otro parámetro a considerar es el *tipo de enlace* y la energía que ofrece para tratar de mantener unidas las partes en contacto. La *rugosidad superficial* cobra gran importancia en los procesos de deposiciones a nivel atómico, de recubrimientos, ya que la nucleación es controlada por varios factores tales como: las propiedades superficiales del sustrato, rugosidad, y por ende la presencia de sitios en donde se pueda desarrollar sin dificultad. Si la interfase del sistema recubrimiento sustrato es lisa, cualquier defecto interfacial (poros, vacancias, etc) promueven la formación de grietas que propagan con facilidad en esta región. En consecuencia, para que exista una buena adhesión se deberá garantizar una cierta rugosidad, además el proceso de deposición tiene que permitir que los átomos del material del recubrimiento puedan llenar todas las cavidades e irregularidades de la superficie del sustrato, de tal manera que si se producen grietas por defectos interfaciales, estas no encuentren un camino libre que facilite su propagación, por el contrario, la rugosidad será la causa que generará obstáculos que detengan su movimiento.<sup>(2)</sup>

Takadom y Houmid 1997, trabajando con recubrimientos de TiN, depositados por bombardeo iónico, encontraron que la adhesión disminuía con el aumento de la rugosidad del sustrato.<sup>(4,5)</sup>

*Los Esfuerzos residuales*, pueden afectar las mediciones realizadas para determinar la adhesión de los sistemas recubiertos, debido a que las fallas suelen ser un efecto combinado de los esfuerzos residuales y los aplicados al conjunto por el método de medición utilizado en la determinación. Los esfuerzos residuales son consecuencia de los potenciales bias del sustrato, así como, de las variaciones entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales involucrados. La Figura 3 muestra como el la

influencia del potencial bias en las tensiones residuales y microdureza de los recubrimientos por PVD.

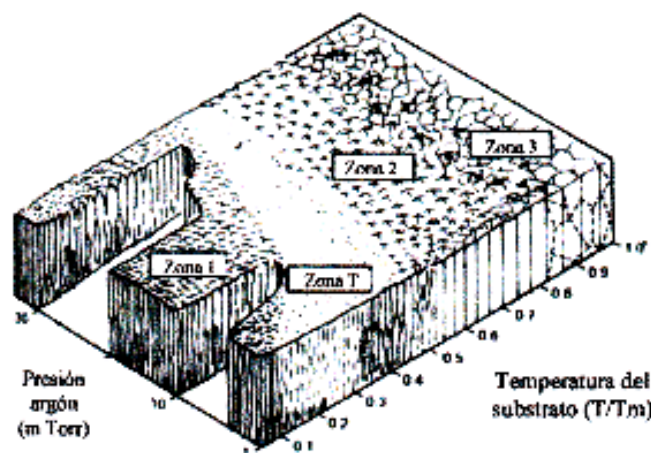


**Figura 3.** Influencia del potencial bias en los esfuerzos residuales y la microdureza<sup>(6)</sup>

Laing y colaboradores<sup>(7)</sup>, empleando la técnica de magnetron sputtering desbalanceado de campo cerrado, determinaron que valores elevados de densidades de corriente permiten la deposición de recubrimiento duros, densos y bien adheridos con potenciales bias relativamente bajos (-50 V). Las altas densidades de corriente permiten una efectiva limpieza del sustrato y disminuyen los esfuerzos internos.

La técnica de deposición en si misma introduce un grupo de variables que afectan de cierta manera la adhesión de los sistemas recubiertos entre las que se pueden citar: la temperatura (sustrato y reactor) y la presión de trabajo. Los modelos de zonas estructurales descrito por Mochvan y Demchishin<sup>(8)</sup>, establecieron la primera clasificación de las microestructura de los recubrimientos depositados por las técnicas de PVD. En su esquema se pueden identificar cuatro zonas principales que son función de la presión de Ar, de la temperatura del sustrato y del proceso de deposición. La Figura 4 limita cada una de ésta y muestra sus características morfológicas. La zona I, forma granos columnares pequeños y alargados débilmente unidos entre sí y con una alta porosidad longitudinal. En la zona 2 los granos son columnares de lados paralelos, la superficie topográfica de los mismos es lisa. Cuando la temperatura aumenta los

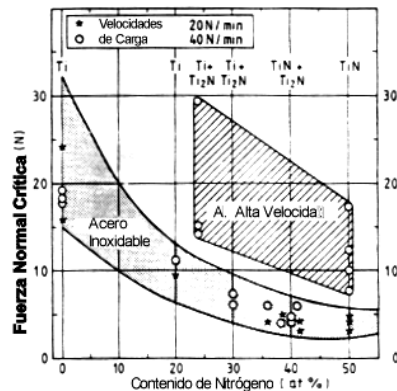
fenómenos de difusión adquieren una gran relevancia, por los que los granos de la zona 3 tienen forma equiaxial. Trabajos posteriores realizados por Thornton<sup>(8)</sup> sugieren que la presencia de un gas “sputtering” modifica el modelo de Mochvan y Demchishindando origen a una región denominada zona T, constituida de granos fibrosos pobremente definidos entre sí.



**Figura 4.** Modelo estructural de las zonas para recubrimientos depositados por PVD.

En consecuencia una estructura muy porosa y poco densa, estará asociada a pobres propiedades mecánicas, como por ejemplo la adhesión.

*Cinética de reacción*, se ve afectada por el incremento en el flujo de uno de los gases o vapores de formación del recubrimiento, ya que aumenta la concentración de especies en el plasma si el sustrato se encuentra en condiciones de reaccionar químicamente se produce un aumento en la velocidad de deposición. Una excesiva velocidad de deposición resultante de un alto flujo de gases (elevada concentración de los mismos) puede favorecer la formación de un recubrimiento poroso lo cual podría de cierta manera disminuir la adhesión del recubrimiento. La Figura 5 indica como varía la carga crítica de adhesión en función de la concentración del gas nitrógeno en el reactor al realizar la deposición de recubrimientos por PVD.<sup>(9)</sup>



**Figura 5.** Variación de la carga crítica de adherencia en función del (% N) para acero inoxidable y acero de alta velocidad recubierto por PVD.<sup>(10)</sup>

Valli y colaboradores <sup>(10)</sup>, realizaron trabajos con recubrimientos de TiN depositados a través de la técnica de platinado iónico con triodo reactivo, en aceros inoxidables y aceros rápidos. Ellos encontraron que la carga crítica disminuía drásticamente con la disminución en la concentración de nitrógeno del proceso, lo cual afecta a el módulo elástico del recubrimiento y, como consecuencia, se produce las disminución de la carga crítica.

*Atmósfera del proceso de deposición y gases involucrados,* En los procesos de deposición es muy difícil evitar la presencia de una cierta cantidad de impurezas en fase gaseosa conjuntamente con los gases utilizados en la fabricación del recubrimiento. Gases como nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno desgastan de la cámara del reactor, fugas del sistema o la ausencia de trampas adecuadas, son las principales causas que producen contaminación. Las impurezas depositadas pueden reaccionar con el material del recubrimiento y formar compuestos que generen modificaciones en los procesos de nucleación y en la estructura de la película, esto altera sus propiedades mecánicas y entre ellas la adherencia.<sup>(9)</sup>

Otras variables que pueden estar involucradas son la contaminación del sustrato y el ángulo de incidencia de las partículas que golpean al mismo.

Ashrafizadeh F.<sup>(11)</sup>, trabajó depositando Ti y TiN en sustratos de aluminio 11% Si por PVD y encontró que el espesor del recubrimiento influye en los valores obtenidos de carga crítica. Las películas de menos espesor poseen una carga crítica más baja de las de

mayor espesor. Sin embargo, no está claro aún si el aparente incremento en la carga crítica con el espesor representa un incremento o disminución en la adhesión real del sistema. De la misma manera indicó que la adhesión mejora con los tratamientos de recocido a baja temperatura  $400^{\circ}\text{C}$ , debido a que se estimula los fenómenos de difusión pero de una manera no muy significativa. Los recocidos a temperaturas elevadas, afectan de manera adversa la adhesión efectiva de algunos recubrimientos, ya que se forman compuestos intermetálicos fragilizadores. La fractura de los recubrimientos de TiN en el ensayo de rayado ocurre por desprendimiento y remoción de la película. Estos recubrimientos poseen una alta resistencia a la deformación, probablemente como resultado de una estructura densa y una alta dureza. En general, los recubrimientos de TiN presentan buena adhesión en las aleaciones de aluminio. Finalmente, determinó que la acción del sputtering de gas argón remueven las películas iones de metálicos, óxidos, gases químicamente adsorbidos u otros residuos en la superficie los cuales puedan evitar el íntimo contacto entre el recubrimiento y el sustrato de aluminio.

### **2.3.2. Técnicas de limpieza antes de la deposición**

Para escoger el procedimiento adecuado de limpieza se deben considerar factores como: naturaleza del contaminante a remover, tipo de sustrato, importancia de la condición de la superficie para el uso final, requerimientos de limpieza y desengrase, costos, totalidad del área a limpiar, efectos previos del proceso, etc. <sup>(4)</sup>. La energía de unión entre el material del sustrato y del recubrimiento depende de las propiedades superficiales y la compatibilidad entre ambos. La existencia de suciedad puede modificar la energía de enlace superficial en comparación a la intrínseca de los mismos. Es por esto que las probetas antes de ser recubiertas deben someterse a un proceso de limpieza escrupuloso, cuyo objetivo sea eliminar cualquier residuo de grasa o componente orgánico, capas de óxido u otros. El procedimiento de limpieza utilizado con mayor frecuencia es el de inmersión en solventes, limpieza en vacío en un reactor de plasma el cual elimina gases adsorbidos y películas contaminantes. En los procesos por plasma se encuentran técnicas de “bonbardeo iónico” o “sputtering”, donde la transferencia de cantidad de

movimiento producida por el impacto de iones altamente energéticos produce la eyección de impurezas superficiales y de material propio del sustrato, lo que resulta de una efectiva limpieza y mejoras en las propiedades de adhesión del sistema. Otros procedimientos de limpieza son: la limpieza alcalina, ácida, con solventes, ultrasónica, sputtering, etc.<sup>(9)</sup>

#### **2.4. Métodos para medir la adhesión**

Existen numerosos ensayos para determinar la adhesión de los recubrimientos. Se han clasificado en dos grandes grupos: los métodos mecánicos y no mecánicos. A través de ellos se pueden obtener medidas cualitativas o cuantitativas de la adhesión de los sistemas sustrato recubrimientos en estudio.<sup>(3)</sup> Muchos autores han realizado revisiones acerca de las distintas técnicas que existen para evaluar la adhesión como Perry, A. y Laeng, P; Bull y Rickerby (1991), Ollendorf, H y Schneider (1999).

El *ensayo de tensión* proporciona una medida cuantitativa de la adhesión del recubrimiento, sin embargo varias limitantes reducen su uso a pocas aplicaciones. En los métodos de tensión, el dispositivo utilizados para aplicar de la carga necesita de un mecanismo externo al sistema sustrato-recubrimiento (agente enlazante) que permita la transmisión de los esfuerzos a la interfase, con lo cual se puede medir la adhesión práctica o experimental. La técnica involucra una mezcla compleja de fuerzas de tensión y de corte las cuales dificultan la interpretación de los resultados. También, implica la existencia de un alineamiento perfecto que garantice una distribución uniforme de la carga a través de la interfase y es posible que el adhesivo utilizado o su solvente penetren al recubrimiento afectando la interfase (película-sustrato). La fuerza se puede aplicar de manera directa o indirecta.<sup>(3)</sup>

En los métodos *ultracentrífugos* y *ultrasónicos*, la adhesión del recubrimiento puede ser evaluada a través de la aceleración o desaceleración de fuerzas. Para esta técnica no se necesita ningún agente adhesivo que permita la unión, el recubrimiento al sistema de aplicación de esfuerzo.

Otra manera de introducir esfuerzos al conjunto sustrato-recubrimiento, es mediante la *interacción entre un flujo de corriente (I) y un campo magnético (B)*. Este método solo

puede utilizarse para recubrimientos con características conductoras y es de gran interés en las industrias que desarrollan componentes electrónicos.

El *impulso láser* se emplean para detectar las regiones del sistema que presenta poca adhesión, es frecuentemente utilizado en los recubrimientos de termorociado asistidos por plasma. El principio se basa en la generación de ondas compresivas de choque en el sustrato que viajen perpendicularmente desde su superficie hasta un punto en el cual la onda es reflejada y transformada en una onda de tensión en el interior de la muestra. Cuando esfuerzo generado por la onda tensil excede el esfuerzo máximo de adhesión del sistema, se produce el desprendimiento del recubrimiento y la energía es liberada por la reflexión de la onda a través de la interfase. <sup>(3, 12, 13)</sup>

El *ensayo de indentación* es una prueba que introduce grietas mecánicamente estables dentro de la interfase. Se utiliza un equipo convencional de indentación, Vicker, Rockwell, etc. La adhesión se mide utilizando la resistencia que ofrece el sistema a la propagación de la grieta a través de la interfase, lo que puede relacionarse con parámetros conocidos tales como resistencia a la fractura y a los esfuerzos. En analogía con las fracturas de los materiales frágiles homogéneos. Este ensayo parte del hecho de que la interfase debe presentar menor tenacidad que el sustrato o que el recubrimiento. Por tal razón, ella será el sitio preferencial para la propagación lateral de la grieta durante el ensayo de indentación. Cuando la fractura no ocurre en la interfase se puede concluir que esta tiene una tenacidad similar a la del sustrato o del recubrimiento. Si en cambio es menor es allí donde se producirán las grietas. <sup>(15)</sup>

Otros métodos son: a) el *ensayo de doblado de cuatro* puntos en donde los datos se registran mediante una curva de esfuerzos ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) y número acumulativos de señales de emisión acústica. El criterio para la deformación crítica,  $\epsilon_c$ , se determina como la deformación al 10% del número de ciclos acumulados de señales de emisión acústicas. b) *La prueba de cavitación* que relaciona la adhesión del recubrimiento con la magnitud del área dañada (por las burbujas de cavitación) una vez finalizado el ensayo.  $A_c$  es el parámetro que indica la magnitud del daño en la superficie y c) *ensayo de impacto* en el que se somete la superficie de la muestra recubierta a la acción localizada de esfuerzos de fatiga mediante la acción bola de WC golpea de

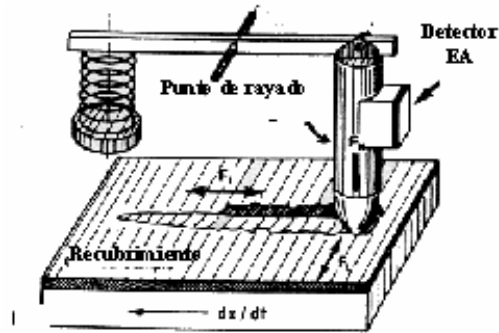
manera repetitiva la misma. El daño generado en la muestra se evalúa mediante un microscopio óptico, el parámetro del ensayo es el número de crítico de ciclos de carga,  $N_c$ , sobre el punto de la superficie en el cual no se evidencian daños. <sup>(14)</sup>

## **2.5. Ensayo de Rayado.**

### **2.5.1. Descripción de la técnica**

Los equipos de rayado utilizados en la práctica tienen una configuración similar en todos los casos y las distintas variantes en uso difieren entre sí en el grado de sofisticación en el control y registro de datos del proceso de rayado, que pueden ser de tipo manual o por computadora. Un equipo estándar cuenta con un una punta Rockwell C de diamante como indentador. El substrato con su recubrimiento se fija sobre una plataforma que desliza bajo el indentador, con velocidad fija durante el rayado. La fuerza aplicada por el indentador sobre la superficie del recubrimiento está controlada por un mecanismo de palanca y aumenta linealmente con el tiempo (Figura 6). Ambos movimientos están controlados por motores eléctricos y la fuerza aplicada por el indentador sobre el substrato se mide utilizando una celda de carga con lectura digital.

A efectos de determinar la carga crítica de adherencia, se utiliza usualmente un detector de emisión acústica, cuya señal presenta oscilaciones de alta frecuencia cuando se produce la ruptura de la película; alternativamente se puede utilizar un microscopio óptico para observación de la raya producida por el indentador. En estas condiciones, la carga crítica  $L_c$  puede determinarse en base a la medida de la longitud del trazo producido hasta la falla observada en el recubrimiento, conociendo la velocidad de incremento de la carga aplicada. <sup>(6)</sup>



**Figura 6.** Esquema del ensayo de rayado

### 2.5.2. Consideraciones sobre la aplicación de la técnica de rayado

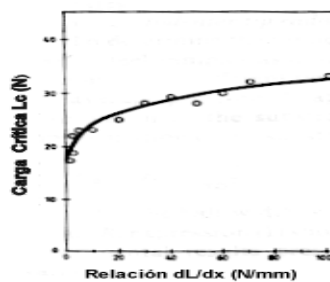
La técnica de rayado permite vincular la carga crítica de adherencia con el esfuerzo de corte o bien con el trabajo necesario para la separación de la película. Sin embargo, como se indicó anteriormente, existen en la práctica modos de falla mucho más complejos que la simple falla adhesiva a nivel de la interfase, contemplada en las teorías existentes; estos modos complejos incluyen fallas cohesivas, en las que el proceso que lleva a la separación de la película se inicia en el propio recubrimiento o en el sustrato como resultado de las tensiones generadas por la deformación elasto-plástica del conjunto recubrimiento-sustrato. En adición, los resultados de esta prueba están afectados por distintos factores, tanto intrínsecos “*propios del equipo*” como extrínsecos “*característicos de las propiedades del conjunto recubrimiento-sustrato*” cuyos efectos no siempre son predecibles a priori.<sup>(6)</sup>

Como resultado, si bien en principio la técnica de rayado es sencilla desde el punto de vista de su implementación, la interpretación de los resultados obtenidos no lo es y en general, lo usual en la práctica es tomar el valor de la carga crítica de adherencia como un valor relativo o de referencia de la bondad del recubrimiento estudiado, en relación con su habilidad de resistir la deformación elasto-plástica producida por el indentador, habida cuenta de los factores intrínsecos y extrínsecos de la medición. En particular, en

vista de estos factores, no es usualmente posible una comparación directa de resultados obtenidos con distintos equipos de rayado.<sup>(6)</sup>

A continuación se discuten los factores intrínsecos y extrínsecos más relevantes que contribuyen a determinar la carga crítica de adherencia.<sup>(6)</sup>

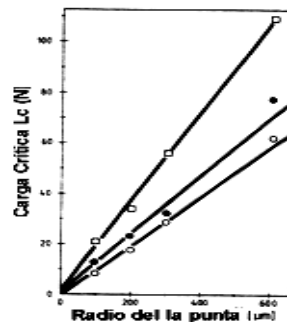
- **Velocidad de aplicación de la carga:** La velocidad de aplicación de la carga  $dL/dt$  y la velocidad de desplazamiento del recubrimiento bajo el indentador  $dx/dt$  están íntimamente vinculados y pueden afectar el resultado de la medición de la carga crítica si  $dL/dx$  no es una constante en el equipo utilizado. En particular, se observa que la carga crítica aumenta con  $dL/dx$  (Figura 7). Esto puede explicarse considerando que cuanto mayor sea la longitud de la raya correspondiente a un incremento de carga dado, tanto mayor será la probabilidad de que el indentador encuentre en su paso una zona propensa a falla por defectos localizados del conjunto recubrimiento-substrato. En la práctica este efecto puede controlarse con operación del equipo en condiciones de  $dL/dx$  constante.



**Figura 7.** Variación de  $L_c$ , como función de la velocidad de carga sobre la velocidad de rayado<sup>(15)</sup>

- **Radio del indentador:** La carga crítica determinada por rayado depende del radio del indentador  $R$ , con una ley de escala que varía entre  $R^{0,85}$  y  $R^{1,10}$  de acuerdo al valor de  $dL/dx$  empleado en el ensayo. Conceptualmente, este efecto puede entenderse considerando que cuanto mayor es la superficie del indentador que produce la impronta, tanto menor es la deformación elasto-plástica del

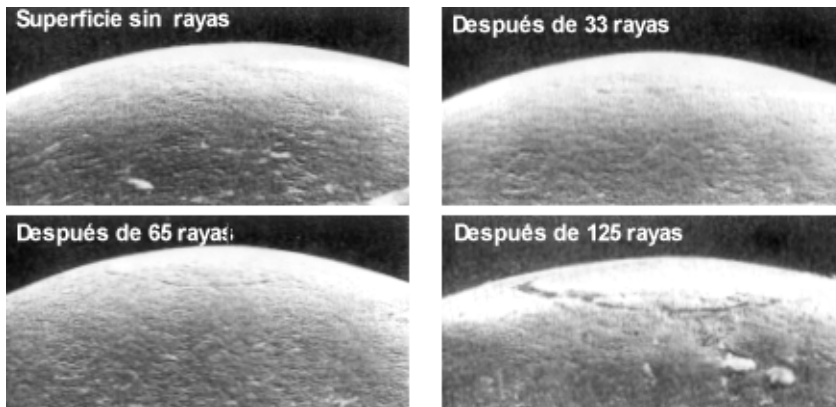
recubrimiento-substrato para una carga dada, lo que reduce la probabilidad de falla adhesiva o cohesiva del sistema. Este efecto es controlable en la práctica manteniendo constante el radio del indentador y usualmente se adopta el radio  $R = 0.2 \text{ mm}$ , por cuanto corresponde a indentadores de tipo Rockwell C de inmediata accesibilidad comercial. La Figura 8 indica la variación de  $L_c$ , para diferentes valores de  $dL/dx$  en función del radio del indentador.



**Figura 8.** Variación de  $L_c$ , para diferentes valores de  $dL/dx$  en función del radio del indentador, (○, 1N/mm; ●, 10 N/mm; □, 100 N/mm).<sup>(15)</sup>

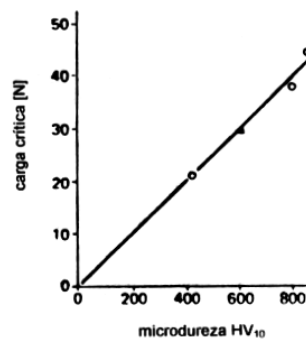
- **Condición de la superficie del indentador:** El desgaste y daño de la punta de diamante del indentador es una de las causas más serias de irreproducibilidad en la determinación de la carga crítica de adherencia por rayado (Figura 9). En la práctica, se observa que la carga crítica determinada con un mismo indentador decrece en forma significativa con el número de veces de uso *de rayas producidas* del indentador, lo que limita la vida útil de la punta a unas pocas rayas. Además se ha observado una reducción de la carga crítica en un 50% luego de 10 rayas producidas por el indentador. El número de rayas al cabo de las cuales debe descartarse el indentador depende de la dureza del recubrimiento cuya adherencia se busca determinar y de las características cristalinas del diamante utilizado y no hay criterios que permitan una determinación a priori de la vida útil del indentador. En la práctica, el criterio más utilizado es verificar regularmente el estado del indentador por observación basándose en la microscopía electrónica u óptica y realizar mediciones sobre muestras con recubrimientos “patrón”. Es usual también rotar periódicamente la punta del indentador para verificar variaciones en la carga crítica

medida. En la práctica, la vida útil de un indentador es típicamente del orden de 10-20 rayas.



**Figura 9.** Deterioro de la punta de un indentador de diamante con el número de rayas realizadas por el mismo. <sup>(15)</sup>

- **Dureza del substrato:** cuanto mayor es la dureza del substrato tanto mayor es su capacidad portante del recubrimiento y, en consecuencia, tanto mayor es la carga necesaria para producir una deformación del conjunto recubrimiento-substrato que lleve a una falla cohesiva-adhesiva. Como resultado, la carga crítica de adherencia aumenta con la dureza del recubrimiento, con una ley de escala lineal (Figura 10).

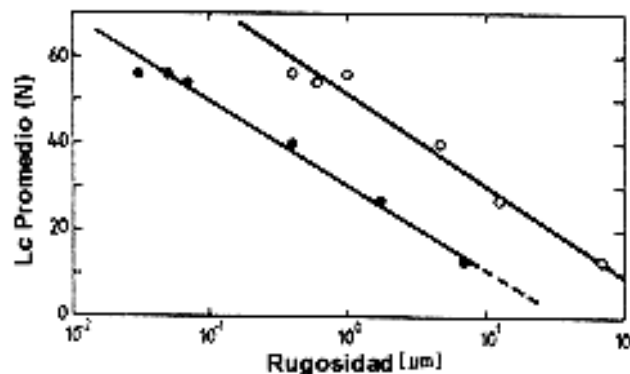


**Figura 10.** Variación de la carga crítica en función de la microdureza del substrato para recubrimientos por PVD. <sup>(9)</sup>

- **Espesor del recubrimiento:** distintas experiencias indican que la carga crítica de adherencia de los recubrimientos duros usualmente aumenta en forma lineal con su

espesor. Este resultado puede interpretarse considerando que un recubrimiento de mayor espesor sobre un mismo tipo de sustrato requiere una carga mayor para alcanzar el grado de deformación y de tensiones que producen su falla de adherencia.

- **Efectos por fricción:** las tensiones generadas en la interfase recubrimiento-sustrato por efecto de las fuerzas de fricción entre el indentador y el material del recubrimiento dependen del coeficiente de fricción entre los materiales involucrados en la prueba de rayado. En la práctica, se utilizan indentadores de diamante, nitruro de boro cúbico (CBN) o acero, entre otros, cuyos coeficientes de fricción difieren entre sí. Experiencias realizadas en distintos laboratorios indican que cuanto mayor es la fricción entre el indentador y el recubrimiento tanto menor es la carga crítica de adherencia medida, lo que indica claramente el efecto de las fuerzas de fricción sobre las tensiones generadas en la interfase.
- **Rugosidad del recubrimiento:** en ensayos realizados en insertos de cortes recubiertos con la técnica de CVD se ha observado que la carga crítica depende de la rugosidad de la superficie, la misma puede dificultar la observación microscópica de la zona de falla.



**Figura 11.** Variación de Lc en función de la rugosidad del sustrato (●, Ra; ○, Rt).<sup>(15)</sup>

De la discusión precedente es evidente que una comparación de valores de la carga crítica de adherencia para un conjunto de sustratos recubiertos tiene sentido solamente si en los ensayos se mantienen constantes los factores intrínsecos y extrínsecos que condicionan las mediciones.

Un aspecto que merece destacarse específicamente, es el criterio a adoptarse para identificación de la carga crítica de adherencia. En la práctica, existen distintos criterios para definición de la carga crítica. Estos se encuentran indicados en la literatura. <sup>(3, 6)</sup>

Burnett y Rickerby <sup>(3)</sup>, identificaron tres tipos de esfuerzos que son responsables del desprendimiento de los recubrimientos. <sup>(3)</sup>

- a. Esfuerzos de indentación elasto-plástico.
- b. Esfuerzos internos
- c. Esfuerzos tangenciales debido a la fricción.

En un análisis extendido de estas tres contribuciones realizado por Bull 1988, se plantea que cada uno de estos esfuerzos puede ser expresados en términos de su efecto en la medición del coeficiente de fricción. En la Figura 12 se muestra como es la contribución. La ventaja de presentar todos los esfuerzos como función del coeficiente de fricción se hace evidente, ya que es fácil medir experimentalmente la fuerza tangencial que se produce durante el ensayo de rayado. La siguiente expresión desglosa de manera analítica cada una de las contribuciones. <sup>(3)</sup>

$$F = F_p + F_s + F_a \quad (4)$$

$$\text{Donde } F_p = A_1 P \quad [\text{N}] \quad (6)$$

$$F_s = f(\sigma_{\text{interno}}) \quad [\text{N}] \quad (7)$$

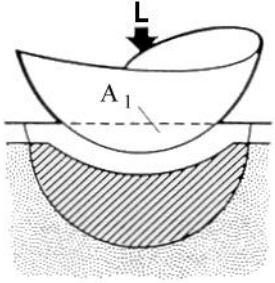
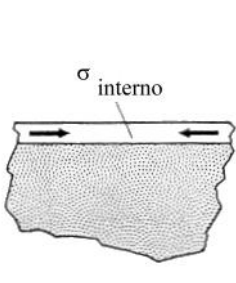
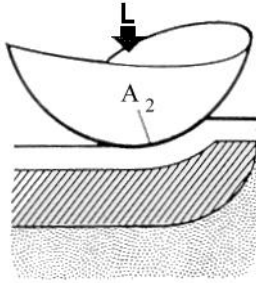
$$F_a = A_2 \tau \quad [\text{N}] \quad (8)$$

Donde:  $A_1$  y  $A_2$  área de las secciones transversales de la huella.

P: esfuerzos de arrastre

$\tau$ : máximo esfuerzo de corte que es capaz de soportar el material más dúctil de la interfase del sistema substrato-recubrimiento.

La relación anterior indica que la fuerza de fricción se expresa como una suma lineal de todas contribuciones de esfuerzos, arrastre, adhesión e internos.

Indentación	Esfuerzo Interno	Fricción (Adhesión)
		
<p><b>(a) Arrastre</b> <math>F_p = A_1 P</math></p>	<p><b>(b) Esfuerzo Interno</b> <math>F_s = f(\sigma_{\text{interno}})</math></p>	<p><b>(c) Adhesión (cizallante)</b> <math>F_a = A_2 \tau</math></p>

**Figura 12.** Contribución de esfuerzos en el ensayo de rayado.<sup>(16)</sup>

Investigaciones posteriores indicaron que un recubrimiento podía experimentar fallas cohesivas o adhesivas mucho antes de que se observara su desprendimiento total del substrato y que, en muchos casos, la película podía quedar en el surco producido por el indentador, fracturada y apisonada por el mismo sin ser removida. Desde este punto de vista, se ha definido la carga crítica como aquella asociada a la falla inicial, adhesiva o cohesiva, que lleva a la pérdida parcial del recubrimiento. En particular, para películas muy delgadas, puede ocurrir la falla cohesiva del recubrimiento bajo la forma de microfracturas sin que se observe una pérdida del recubrimiento. Esta consideración permite una definición adicional de la carga crítica, como aquella para la cual se produce la falla del recubrimiento por fracturas sin que ocurra necesariamente pérdida o remoción del recubrimiento del canal. En general, se acepta la definición de la carga crítica como aquella para la cual se observa la primera falla que lleva a la pérdida -o saltado- del recubrimiento, considerando que esta situación corresponde a una falla neta de un elemento recubierto en condiciones de servicio.<sup>(16)</sup>

### 2.5.3. Modos de falla para TiN.

Los modos de fallas en el ensayo de rayado para recubrimientos duros pueden dividirse en tres categorías. <sup>(17)</sup>.

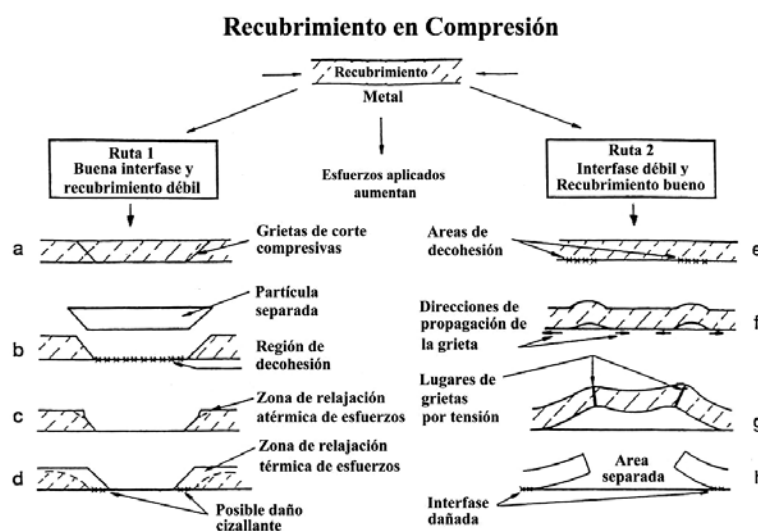
1. Grietas a través del espesor, incluyen grietas tensiles detrás de indentador, grietas conformales y grietas herzianas.
2. Desprendimientos, constituido por desprendimientos frente del indentador, desprendimiento por pandeo delante del indentador o recuperación elástica inducida por el desprendimiento detrás de indentador.
3. Astillamientos en el recubrimiento (semejantes al agrietamiento lateral mostrado por los materiales cerámicos)

El tipo de fractura observado para un sistema dado depende de la carga de ensayo, el espesor del recubrimiento, los esfuerzos residuales, las propiedades de sustrato así como de los parámetros de ensayo tal como: radio de indentador y velocidad de deslizamiento. Generalmente, la carga crítica viene dada cuando ocurre un primer modo de falla o regularmente también se utilizan otros criterios que toman en cuenta los tipos de falla que se presentan durante el recorrido en la raya, estos valores son tomados para determinar la adhesión del recubrimiento. Las comparaciones entre distintas muestras solo son válidas si se produce el mismo mecanismo de fractura, por lo que se debe ser cuidadoso en la inspección de las huellas a la hora de confirmar un caso determinado.

Los mapas de los modos de falla pueden ser utilizados para predecir el comportamiento que debe apreciarse en un sistema determinado, en ellos se relacionan los distintos modos de falla con las propiedades del sustrato y del recubrimiento. Un esquema de esto se puede ilustra en la Figura 13. La Figura 14 es un esquema de los principales estados que relacionan la adhesión con los mecanismos de falla (a)-(d) Pandeo y (e)-(h) desprendimiento.



**Figura 13.** Mapa de los principales modos de falla en términos de la dureza del sustrato y del recubrimiento.

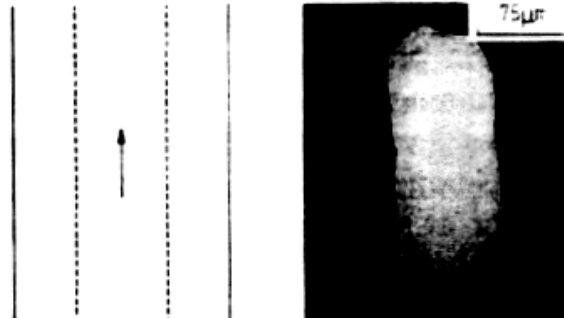


**Figura 14.** Esquema de los estados principales que relacionan a la adhesión con los mecanismos de falla (a)-(d) Pandeo y (e)-(h) desprendimientos.<sup>(16)</sup>

#### 2.5.4. Modos de falla frágiles

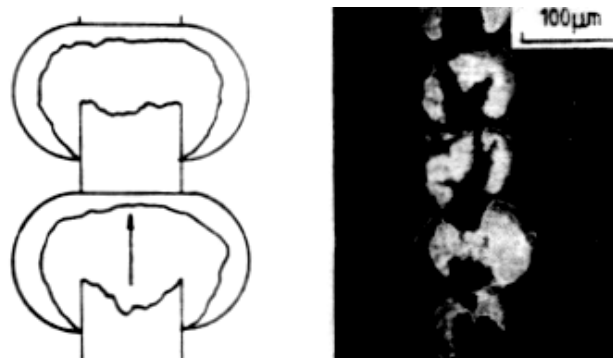
*Grandes áreas de desprendimiento*, son fallas muy comunes cuando la adhesión del recubrimiento es pobre o cuando el nivel de esfuerzos residuales en el recubrimiento es elevado. En este caso, se produce una grieta en la interfase sustrato-recubrimiento producto del contacto con el indentador de diamante en el inicio o en algún punto de la raya; dicha grieta puede propagarse a una distancia considerable a cada lado de la huella

antes de detenerse. La nucleación de este tipo de grietas ocurre en zonas donde existe una alta densidad de defectos interfaciales o por un agrietamiento a través del espesor. La Figura 15 muestra el esquema y la fotomicrografía (SEM) de este tipo de falla.



**Figura 15.** Grandes áreas de desprendimiento

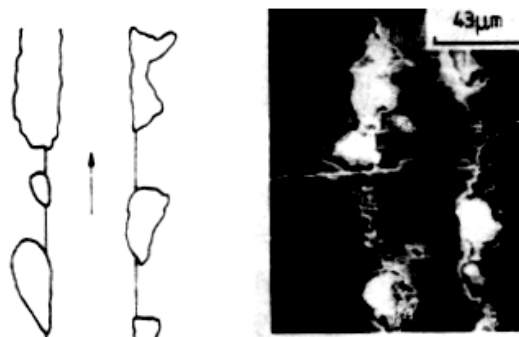
Otro modo común de fractura es la *delaminación*, (Figura 16) aquí el recubrimiento se desprende para minimizar la energía elástica almacenada producto de los altos esfuerzos compresivos generados delante del indentador. Estas grietas también son consecuencia de una pobre adhesión y se caracterizan por su forma semicircular que se extiende fuera de la línea central de la raya. Esta falla conlleva a un desconchamiento a los lados de la huella (para substratos frágiles) si la propagación de la grieta interfacial fuera de la raya se produce antes de que el indentador pase sobre ella. Una vez que el indentador llegue a una región de desprendimiento, este presionará la parte interna del recubrimiento en



**Figura 16.** Delaminación compresiva

contacto con el substrato o producirá un desconchamiento al ser removido, particularmente, si se producen grietas a través del espesor. En las fracturas por desprendimiento, generalmente se pueden observar las evidencias del daño producido en la huella así como la presencia de astillas en los bordes de la misma. A medida que el espesor del recubrimiento aumenta se incrementan las posibilidades de que este tipo de mecanismos presente.

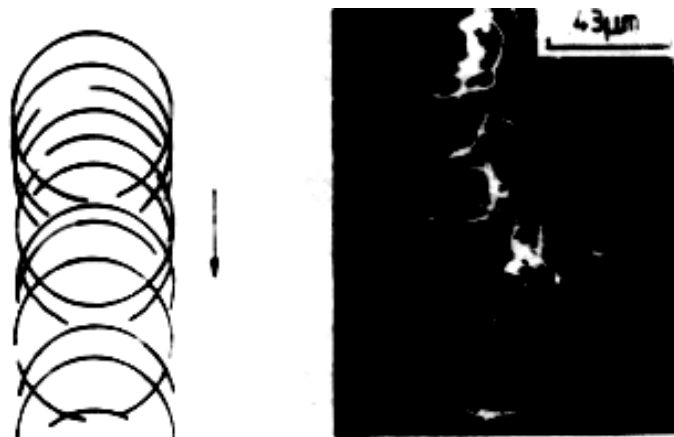
Existe otro tipo de desconchamiento que no es el característico a los lados de la huella y que no está relacionado a una delaminación iniciada delante de la punta del indentador. Este desconchamiento se presenta como resultado de una delaminación iniciada por una grieta a través del espesor y que se propaga una vez que el material que ha sido fracturado pasando fuera de la región sometida a carga. Tal delaminación se produce debido a las diferencias en el grado de recuperación elástica substrato-recubrimiento (Figura 17). Usualmente, no es común encontrar grietas por recuperación elástica ni por desprendimiento a lo largo de la longitud de la huella de rayado, además es muy difícil describir la diferencial entre ellas. Sin embargo, cuando el nivel de esfuerzos residuales en el recubrimiento se incrementa, las fracturas por desprendimiento compresivo son más aparentes. Ambos tipos de fractura dependen de la adhesión recubrimiento-substrato, las mismas pueden utilizarse para determinar la carga crítica, pero ello conduce a diferentes tipos de agrietamientos conformales que muy raramente ocurren en los modos frágiles y son principalmente observados en los casos de fractura dúctil.



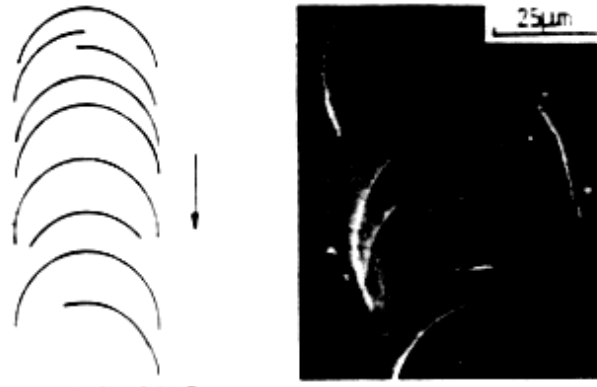
**Figura 17.** Delaminación por recuperación

Las *grietas de anillo herziano* (Figura 18), se producen por esfuerzos radiales de tensión que se generan a los bordes de la punta del indentador, Dichos esfuerzos propician una grieta en forma de anular que se propaga desde la superficie, a través de recubrimiento y llegar al interior del sustrato. Con el movimiento del indentador se crean nuevas grietas que se interceptan y forman una red a lo largo de la huella de rayado. Al solaparse la grietas de anillo herziano se produce el desprendimiento del recubrimiento en el canal de rayado.

Cuando las grietas herzianas propician el inicio del agrietamiento a través del espesor por una grieta de recuperación elástica, se produce lo que se conoce como *agrietamiento tensil* (Figura 19). Inicialmente cuando no se ha empezado a formar la huella de rayado este tipo grieta se genera de manera similar a la de anillos herzianos, sin embargo por efecto de los esfuerzos tangenciales, a medida que se va formando el canal, la geometría del contacto va cambiando lo que trae como consecuencia que la carga sea soportada principalmente por la mitad frontal de la punta del indentador y que las grietas se direccionen de manera perpendicular al deslizamiento del mismo con una menor curvatura que la que se aprecia en el caso herziano.



**Figura 18.** Grietas de anillo Herziano



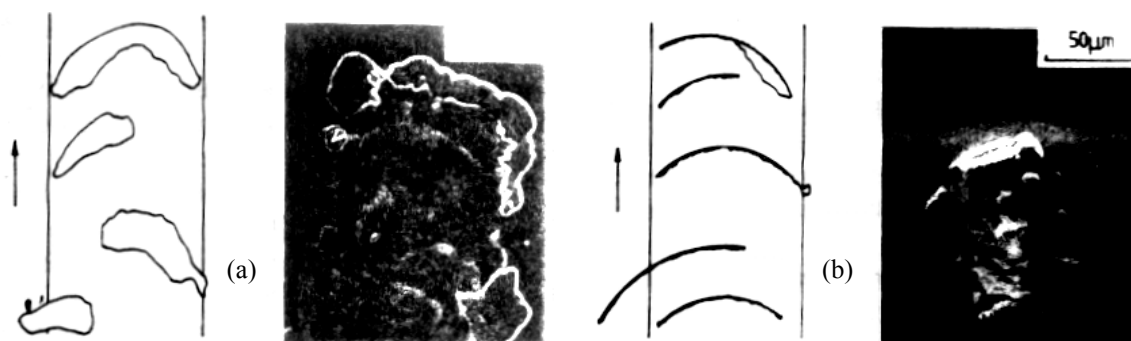
**Figura 19.** Grieta tensiles

### 2.5.5. Modos de falla dúctiles

Estos se presentan de manera similar a los de los modos de falla frágiles, pero están generalmente caracterizados por pequeñas áreas de agrietamiento, desconchamiento o desprendimientos y un gran número de fracturas debido a estos eventos.

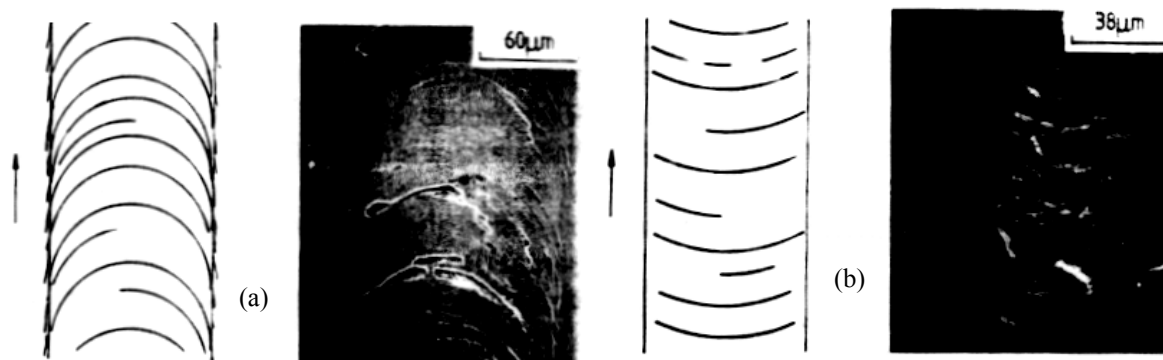
El desprendimiento y el pandeo (Figura 20) son similares al desprendimiento que se observa en el modo de fractura frágil, pero la magnitud del área afectada es menor y generalmente esta confinada a la huella de rayado en la mayoría de los recubrimientos delgados. Estos dos modos de falla ocurren delante de la punta del indentador, con el desprendimiento del recubrimiento, comienza a acumularse material del substrato al frente del indentador en movimiento. En general, el desprendimiento del recubrimiento ocurre cuando la adhesión es pobre o cuando estos son gruesos por lo que las fuerzas necesaria para reducir la energía elástica almacenada es necesariamente alta.

Los otros dos mecanismos comunes de falla dúctiles son el agrietamiento conformal y el agrietamiento tensil (Figura 21). Debido a que los materiales dúctiles tienden a formar huellas de rayado relativamente profundas, la carga en la punta del indentador es transferida a la mitad frontal del mismo una vez iniciado el deslizamiento, esto duplica



**Figura 20.** a) Delaminación, b) Pandeo

efectivamente los esfuerzos en el contacto. Por tal razón la zona virtualmente libre de carga en la parte posterior del indentador, no produce agrietamiento herziano. Los dos factores que contribuyen a los esfuerzos al frente de la punta del indentador son: La acumulación de material en la parte frontal (y en los lados) del mismo que se produce por doblado del recubrimiento el cual toma lugar en la superficie. Adicionalmente la fricción entre el diamante y el recubrimiento genera máximos esfuerzos radiales tensiles a los lados de la punta del indentador; que se adicionan a los esfuerzos de tensión en la parte posterior de la zona de contacto donde el indentador se encuentra separado debido al material que ha sido deformado. Cuando a la fricción tangencial adiciona esfuerzos compresivos delante de la punta del indentador, trae como consecuencia la aparición de mecanismos de falla de desprendimiento y pandeo.



**Figura 21.** a) Agrietamiento conformal y b) agrietamiento tensil

El agrietamiento tensil ocurre inicialmente a los lados del indentador (cualquiera que sea la fricción), este se manifiesta en si mismo como grietas al borde de la huella paralelas a la dirección de la raya. Todos estos tipos de falla conducen a agrietamiento a través del espesor al frente y a los lados del indentador los que pueden convenientemente denominarse agrietamiento conformal. Es difícil especular acerca de los orígenes de las grietas observadas anteriormente, particularmente cuando el indentador ha pasado encima de ellas. Las grietas que ocurren detrás de la zona de contacto debido a los esfuerzos de tensión generados en el deslizamiento, como el observado para los materiales frágiles. Junto con el agrietamiento conformal se puede presentar gran cantidad de evidencias de daños que dificultan la identificación del mecanismo.

## **2.6. Métodos de deposición**

### **2.6.1. Características del proceso:**

Básicamente al realizar los recubrimientos por PVD se emplean dos procedimientos para atomizar el material que va a ser depositado en el sustrato, estos son: la evaporación y el bombardeo iónico. En la evaporación se funde el material a ser depositado mediante un calentamiento resistivo o por bombardeo de alta energía. En el “sputtering”, los iones inciden directamente sobre un material “blanco” arrancando sus átomos para posteriormente ser transferidos al sustrato y así constituir el recubrimiento.

Otra de las características que distingue a las técnicas de PVD es el hecho de ser, reactivo o no reactivo. En el PVD reactivo, el material del blanco reacciona con uno o más de los gases del plasma, de esta manera se forma el recubrimiento. El nitrógeno es probablemente el gas reactivo de mayor utilización en los procesos comerciales, principalmente en la elaboración de recubrimientos de nitruro de titanio. <sup>(16,18)</sup>

### **2.6.2. Magnetron Sputtering Desbalanceado**

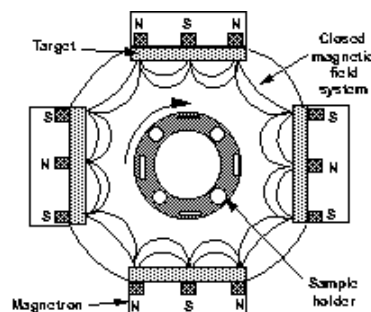
Muchos estudios muestran que el bombardeo de iones durante la deposición puede

producir cambios en el comportamiento de la nucleación, la morfología, composición, orientación y propiedades mecánicas de los recubrimientos delgados.

Para los recubrimientos duros se desea obtener películas con mínima porosidad intergranular, con el objetivo de maximizar la resistencia a la corrosión y al desgaste. La generación de defecto y los esfuerzos residuales se incrementan al aumentar el voltaje bias del sustrato, lo que trae como resultado una pobre adhesión e inferior calidad en las películas depositadas. La técnica de magnetron sputtering “desbalanceado” permite reducir el voltaje bias aumentando la densidad de corriente en los iones y por tanto disminuir la cantidad de defectos en las muestras recubiertas y mejorar su calidad.<sup>(16)</sup>

En la configuración de campo cerrado, las líneas de campo magnético entre los magnetrones forman una trampa para los electrones en el plasma. Por tanto, pocos electrones se pierden a través de las paredes de la cámara mientras que se mantiene un denso plasma en la región del sustrato, lo que permite un alto e intenso bombardeo iónico que genera el crecimiento de la película.

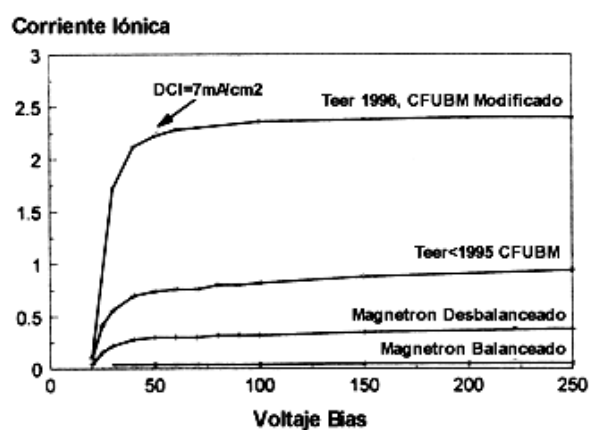
La empresa Teer Coating Limited, ha desarrollado y patentado un sistema de magnetron desbalanceado de campo cerrado conocido como CFUBMSIP, como el mostrado en la Figura 22. Entre sus principales características se encuentra que: posee un buen desempeño de operación y de manera simultánea se rodea a la pieza de trabajo con un denso plasma que garantizará una mayor calidad de los recubrimientos fabricados. Esta propiedad es de gran importancia cuando se recubren sustratos con bajos potenciales bias ya que los iones deben ser llevados fuera del plasma con la suficiente energía para densificar el recubrimiento y mejorar la adhesión.<sup>(9)</sup>



**Figura 22.** Configuración de la empresa Teer Coating Limited para el proceso CFUBMSIP.<sup>(7)</sup>

Los procesos convencionales con magnetrones balanceados en sus inicios producían recubrimientos de TiN con una estructura columnar debido a la baja densidad de corriente iónica (DCI). Cuando surgen los sistemas basados en magnetrones desbalanceados la (DCI) era mucho mayor y los recubrimientos mejoraban su calidad. Los magnetrones de campo cerrado fueron patentados en 1991, y se les dio el nombre comercial de “Plasmag”. Los sistemas originales contaban con tres magnetrones, pero estos permitían que se escaparan parte de las especies iónicas lo cual originaba un campo que no era completamente cerrado. Los siguientes diseños incluían un cuarto magnetron con lo cual se resolvió el problema anterior. Innovaciones recientes optimizan el proceso mediante el uso de magnetos de NbFeB y ferrita con lo cual se maximiza el nivel de desbalance y la eficiencia de el campo cerrado entre los magnetrones, permitiendo un incremento en (DCI).

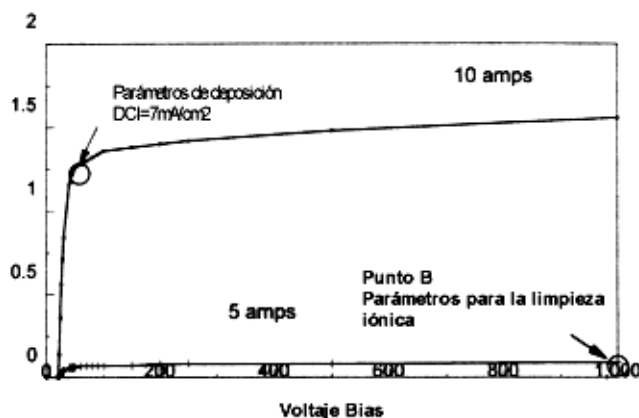
En investigaciones realizadas por Laing 1999 y colaboradores <sup>(7)</sup>, depositaron TiN mediante un proceso reactivo en acero M42, empleando dos configuraciones diferentes, la tipo I (1990 balanceado) y la reciente configuración tipoII (debalanceado de campo cerrado). Los resultados permiten ver que existe un incremento en dos órdenes de magnitud en la (DCI) Figura(23).



**Figura 23.** Variación en la (DCI) en función del potencial bias para distintos métodos de deposición <sup>(7)</sup>

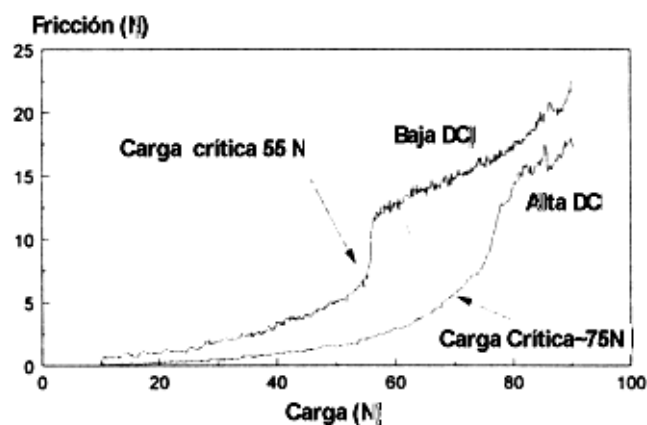
Se puede notar también la (DCI) experimenta su incremento más pronunciado a un potencial bias de (-50V) (Figura 24), si aumenta el potencial la (DCI) no experimenta la

misma condición. Este potencial ha sido adoptado como condición óptima para obtener depósitos densos, no columnares y con bajos esfuerzos residuales. Demostraron que la estructura de la configuración tipo I es columnar con una dureza de 2200 HV mientras que la del tipo II es más densa y de superficie más lisa con una dureza de 2500 HV.<sup>(7)</sup>



**Figura 24.** Punto de mayor densidad de corriente iónica para la menor variación de potencial bias del sustrato.

La Figura 25 indica que en los ensayos de adhesión mediante la técnica de rayado la carga crítica aumenta en los recubrimientos depositados a mayor densidad de corriente iónica.



**Figura 25.** Carga crítica en función de (DCI).<sup>(7)</sup>

Para aleaciones de aluminio tratadas térmicamente existen dos formas básicas de obtener la máxima dureza durante la aplicación de un recubrimiento por PVD. En el primer caso se puede realizar directamente el tratamiento térmico mientras se realiza la deposición, esto seguido de un envejecimiento y posterior temple. La segunda posibilidad, es depositar a la temperatura más baja posible. Si el potencial bias del substrato es muy alto, la energías de las partículas es tan elevada que la temperatura aumenta rápidamente. Si el potencial es bajo, se deposita un recubrimiento de TiN muy débil. Para el aluminio se requiere de un bombardeo corto pero intenso, que debe detenerse si se observa que la temperatura del substrato aumenta rápidamente.<sup>(19)</sup>

Dadas las bondades de la aplicación de las nuevas tecnologías en el campo de los recubrimientos PVD en especial los depositados por la técnica de **CFUBMSIP**, con el fin de mejorar sus propiedades tribológicas, se hace posible la deposición de recubrimientos duros en substratos sensibles a variaciones en sus propiedades mecánicas por efecto de la temperatura, por ejemplo las aleaciones de aluminio. Normalmente la temperatura de deposición de los métodos convencionales oscila alrededor de los 400°C. Este valor es muy elevado para las aleaciones conocidas como ligera (aluminio, magnesio, etc). Sin embargo con el método **CFUBMSIP**, se aumenta la densidad de corriente iónica la cual permite un bombardeo eficiente del substrato sin que esto implique trabajar a potenciales bias bajos, por lo cual se reduce la temperatura de deposición.<sup>(7)</sup>

## CAPITULO III

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Aleaciones de Aluminio

El aluminio puro posee una resistencia a la tracción de unos 89 MPa, sin embargo con la adición de ciertos elementos de aleación y procesos de trabajo en frío esta puede incrementarse hasta unos 689 MPa. Sus aleaciones se caracterizan por poseer una resistencia mecánica moderada, a pesar de esto, evidencian múltiples ventajas y características que las hacen atractivas para utilizarse en aplicaciones ingenieriles, tales como: poco peso, maleabilidad, formabilidad, resistencia a la corrosión, etc.<sup>(20)</sup>

##### 3.1.1. Aleaciones de Aluminio de la serie 2XXX:

Las aleaciones aluminio-cobre utilizadas con mayor frecuencia son las constituidas por la 2014, 2017 y la 2024. En particular la AA 2024 (Al-Cu-Mg), contiene 4.5% de cobre y 1.5% de magnesio, de todas las de la serie 2XXX es la que alcanza la mayor resistencia al ser envejecidas de forma natural. La adición de magnesio y cobre incrementan su resistencia de manera considerable, ya que se forma la fase S ( $Al_2CuMg$ ) principal responsable del proceso de endurecimiento en este material<sup>(21)</sup>. La secuencia de precipitación es similar a los de  $Al_2Cu$  y se describe a continuación:<sup>(22)</sup>

SS → Zonas G-P (cilíndrica) → Precipitado coherente S' → Precipitado de Equilibrio S ( $Al_2CuMg$ )

Entre sus aplicaciones están las estructuras para aviones, remaches, ferretería, ruedas para camiones y productos de máquinas para hacer tornillos.<sup>(21)</sup> La Tabla 1. muestra la composición química de la aleación de aluminio 2024 T3.<sup>(20)</sup>

**Tabla 1.** Composición química porcentual en peso de la aleación de aluminio 2024 -T3.

% Elemento	Fe (máx)	Si (má)	Cu	Mn	Mg	Al
2024 T3	0.50	0.5	4.4	0.6	1.5	Remanente

Las propiedades mecánicas de la aleación 2024 T3 se presenta en la Tabla 2. Con los siguientes valores<sup>(20)</sup>.

**Tabla2.** Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 2024 T3

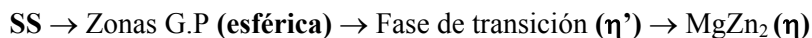
$\sigma_{uts}$ (Mpa)	$\sigma_{ys}$ (Mpa)	Dureza (Hv)	Relación de Poisson ( $\nu$ )	Módulo de Young (GPa)
485	345	120	0.33	72.4

### 3.1.2. Aleaciones de Aluminio de la serie 7XXX

#### 3.1.2.1. Características y propiedades

En la serie 7 XXX, el principal elemento aleante es el Zn que se encuentra en cantidades que van de 1 a 8%. La solubilidad del zinc en el aluminio es de 31.6% a 275° C y disminuye a 5.6 % a 125° C. Las aleaciones 7075 (5.5% zinc, 2.5% de Magnesio y 1.5% de cobre) con pequeñas cantidades de Mg, son tratable térmicamente y su resistencia mecánica va de moderada a muy alta. Al incrementar la concentración de los precipitados de  $MgZn_2$  la resistencia de esta aleación aumenta, sin embargo cantidades importantes de Zn y Mg disminuyen sus propiedades frente a la corrosión. Por tal razón, debe existir un compromiso entre la composición, la microestructura y el tratamiento térmico con la finalidad de mantener el balance adecuado en las propiedades. En general, muestran baja resistencia a la corrosión bajo tensiones, pero puede mejorarse con la adición de pequeñas cantidades de cobre<sup>(8, 20, 21)</sup>.

A continuación se describe la secuencia de precipitación para las aleaciones de aluminio de la serie 7xxx<sup>(22)</sup>.



Estos materiales se utilizan en muchas aplicaciones estructurales donde se requiera de alta resistencia mecánica, como en la industria aérea y aeroespacial y en la industria automotriz (para la elaboración de parachoques, partes interiores, etc)<sup>(20)</sup>.

En la Tabla 3. se presenta la composición química nominal de la aleación 7075-T6<sup>(20)</sup>

**Tabla 3.** Composición química nominal en porcentaje en peso de la aleación de aluminio 7075-T6

Al	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Si	Ti	Fe
90	5.1-6.1	2.1-2.9	1.2-2.0	0.18-0.28	0.3máx	0.4máx	0.2máx	0.5máx

Las propiedades mecánicas características de esta aleación se muestran en la Tabla 4<sup>(20)</sup>.

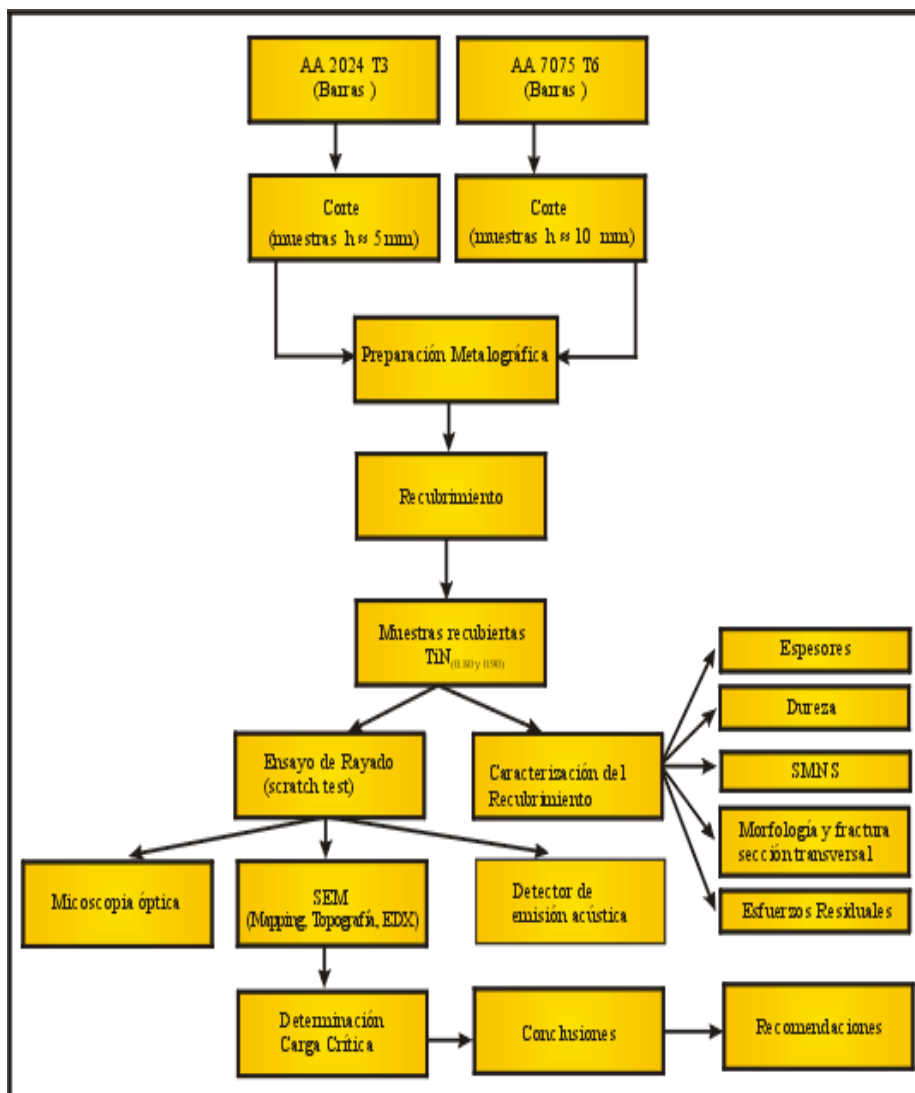
**Tabla 4.** Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 2024 T3

$\sigma_{uts}$ (Mpa)	$\sigma_{ys}$ (Mpa)	Dureza (Hv)	Relación de Poisson ( $\nu$ )	Módulo de Young (GPa)
570	505	175	0.33	72

### 3.2 Preparación de las muestras

En el presente trabajo se evaluó la adhesión de dos tipos de sistemas: el primero constituido por aleaciones aluminio 2024-T3 y el segundo por una de AA 7075-T6 ambas recubiertas con TiN<sub>x</sub>. La técnica empleada en el proceso de deposición fue la de bombardeo iónico, a través de magnetrones desbalanceados de campo cerrado

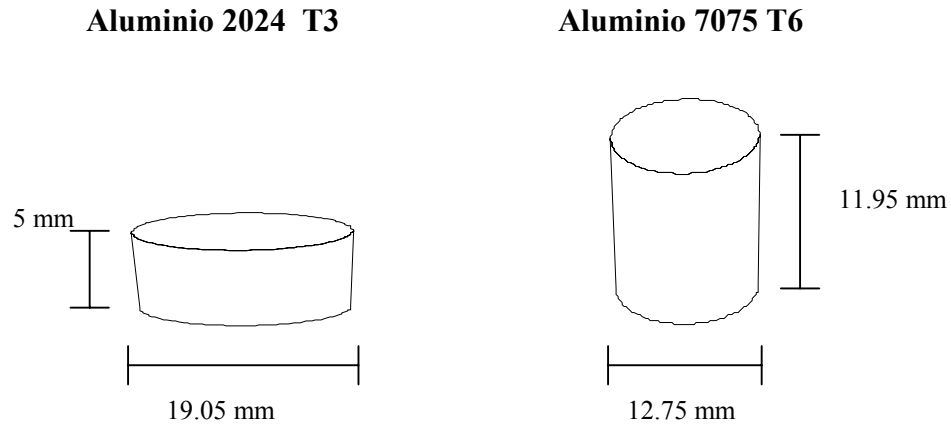
(CFUBMSIP) por la empresa Teer Coating Limited, en Hartlebury, Worcestershire, UK. La Figura 26 describe el flujograma de las etapas seguidas en el desarrollo experimental de este trabajo.



**Figura 26.** Flujograma de la metodología experimental

### 3.2.1. Corte

El corte de las barras de aluminio se llevó a cabo a través del uso de un torno. Se obtuvieron probetas cilíndricas con las siguientes dimensiones para cada uno de los substratos evaluados (Figura 27).



**Figura 27.** Probetas para los ensayos de adhesión para los distintos sustratos

### 3.2.2. Preparación metalográfica.

Las probetas se trabajaron metalográficamente de la siguiente manera:

Como paso inicial se realizó la operación de *Desbaste* utilizando papel abrasivo del SiC con la secuencia indicada a continuación: 240, 320, 400, 600, 800. Posteriormente se procedió a realizar el acabado final de las muestras a través del método de *Pulido metalográfico* con suspensión de alúmina de 1 y 0,3 micrones.

Ambas operaciones se llevaron a cabo en una pulidora semiautomática marca BUEHLER, modelo SIMPLIMET 3.

Una vez terminada la preparación superficial de los sustratos se siguió a ejecutar un escrupuloso procedimiento de limpieza por 10 min, con el uso de un limpiador ultrasónico Leco, modelo UC-50, en soluciones de acetona y alcohol 2-Propanol respectivamente.

### 3.3. Medición de rugosidad

La rugosidad se midió utilizando un perfilómetro 3D que trabaja bajo el método de interferometría óptica. El equipo empleado es el modelo New View 200, marca Zygo (Figura 28). Se obtuvieron los valores de la rugosidad promedio (Ra) de las probetas con y sin recubrimiento PVD.



**Figura 28.** Perfilómetro por interferometría óptica

### **3.4. Caracterización del Recubrimiento**

#### **3.4.1. Medición de Espesores**

El espesor de los recubrimientos se determinó a través del método de calota esférica, el equipo utilizado fue un CSEM, modelo Calotest (Figura 34). Para realizar el cráter se emplea una bola de acero AISI 52100 de 38,10 mm de diámetro y pasta de diamante de 0,5 micras con un tiempo de ensayo fue de 60 seg.

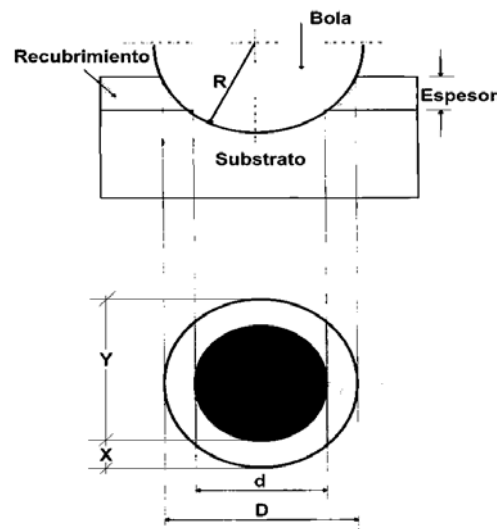
En esta técnica se genera una calota esférica en superficie plana de la muestra recubierta. Para esto se utiliza una bola de acero endurecida de 62 HRC, que gira a través de su propio eje y se mantiene sobre la probeta inmóvil sujeta a un soporte fijo. El eje giratorio del equipo es el responsable de transferir el movimiento de rotación a la bola. En el punto de contacto entre la bola y la probeta se aplica una pequeña cantidad de pasta de diamante empleada como agente abrasivo para formar la calota o cráter indispensable en la determinación del espesor de recubrimiento.



**Figura 29.** Equipo Calotest para medición de espesores

El procedimiento de medición se realiza con un equipo de análisis de imagen marca LECO, modelo 500 y con la lupa estereoscópica marca Nikon, modelo SMZ-U. Se reportó el promedio de las longitudes de los diámetros externos,  $D$ , e internos,  $d$ , de la calota según el siguiente esquema (Figura35). La expresión (9) permite determinar el valor del espesor del recubrimiento

$$Espesor = \frac{1}{2} \left( \sqrt{4R^2 - d^2} - \sqrt{4R^2 - D^2} \right) \quad (9)$$



**Figura 30.** Representación de la calota efectuada en el recubrimiento. Donde R, el radio de la bola de acero.

### 3.4.2. Medición de dureza

#### 3.4.2.1. Dureza compuesta

La dureza compuesta de las muestras recubiertas se determinó a través de un microdurómetro marca Leco, modelo M-400-H, empleando un microindentador Vickers (HV). Las cargas aplicadas fueron 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 gf. Se realizaron 12 indentaciones por carga y se tomó el valor de las diagonales obtenidas para cada una de ellas. Los resultados se expresaron en forma de gráfica, dureza (GPa) vs. profundidad relativa de indentación RID. El valor de RID se calculó con la expresión (10).



**Figura 31.** Microdurometro Leco, modelo M-400-H

$$\mathbf{RID} = \text{Profundidad} / \text{Espesor} \quad (10)$$

$$\mathbf{Profundidad} = D_p/7 \quad (11)$$

y  $D_p$  es el promedio de las diagonales de las huellas para cada valor de carga.

#### 3.4.2.2. Dureza intrínseca

Utilizando el modelo avanzado de Puchi Cabrera, E. (2002)<sup>(23)</sup> se determinó la dureza absoluta del recubrimiento. Este modelo se basa en consideraciones geométricas y ajusta los datos experimentales con lo cual se obtiene una estimación de la dureza absoluta de

las películas depositadas. Empleando un microdurómetro Vickers se obtienen las medidas de las diagonales utilizadas para conseguir la dureza compuesta, la siguiente expresión (12) indica los parámetros involucrados en el modelo propuesto.

$$H = H_s + (H_f - H_s) \exp \left[ - \left( \frac{\beta}{\beta_0} \right)^n \right] \quad (12)$$

Donde  $H$  es la dureza compuesta,  $H_s$  y  $H_f$  son las durezas intrínsecas del sustrato y del recubrimiento,  $\beta$  es un parámetro de escala denominado *RID* (determinado en la expresión 10,11),  $\beta_0$  y  $n$  son parámetros característicos del sistema. Los cuatro parámetros  $H_s$ ,  $H_f$ ,  $\beta_0$  y  $n$  deben ser determinados simultáneamente a partir de los datos experimentales de la dureza compuesta vs. la profundidad relativa de indentación *RID* a través de un análisis no lineal de mínimos cuadrados.

### 3.4.3. Caracterización Morfológica

La morfología del recubrimiento  $TiN_x$  se realizó tanto en la superficie como en la sección transversal de las muestras recubiertas, las probetas con depósito se cortaron parcialmente en la sección longitudinal (realizando una entalla) luego se fracturaron con la aplicación de una carga de impacto. Para el corte se empleó una cortadora de disco abrasivo de diamante marca Leco, modelo VC-50. La sección fracturada se observó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca PHILLIPS, modelo XL30 equipado con un detector de rayos X por dispersión de energía (E.D.X.). El modo de imágenes utilizado electrones secundarios (ES).

#### 3.4.4. Composición química de los recubrimientos.

El análisis químico del recubrimiento de  $TiN_x$  fue hecho con la técnica de SNMS (*Sputter Neutral Mass Spectroscopy*), en la compañía Matts UK. Para esto se seleccionó una muestra por estequiometría y sustrato utilizado, el estudio permitió medir el porcentaje atómico de los elementos presentes vs. la profundidad de la capa evaluada.

#### 3.4.5. Ensayo de rayado

La adhesión se determinó con un equipo de rayado marca CSEM, modelo REVETEST (Figura 32), acoplado con un microscopio óptico y detector de señales de emisión acústica. Para realizar las rayas se utilizó un indentador de punta cónica de diamante, tipo Rockwell C, de 200  $\mu m$  de radio, el mismo aplica sobre la superficie del recubrimiento una carga normal de manera progresiva hasta generar una raya de 3,5 mm de longitud aproximadamente en donde se puede garantizar que el recubrimiento ha fallado de alguna manera.



**Figura 32.** Equipo Revetest para evaluar la adhesión por la técnica de rayado

Las condiciones de ensayo fueron:

Carga inicial : 4N

Carga Final: 50N

Velocidad de Aplicación de Carga: 10 N/min

Velocidad de avance del indentador: 10 mm/min

Sensibilidad de la emisión acústica: 10 Hz

El equipo viene acoplado a un sistema de adquisición de datos que permite el control de todos los parámetros del ensayo. Los resultados obtenidos son: gráficos de coeficiente de fricción vs. carga aplicada ( N ) o longitud de la raya ( mm ), o porcentaje de emisión acústica vs. carga aplicada ( N ) o longitud de la raya ( mm ).

La carga crítica se determina mediante la combinación de las técnicas de emisión acústica, microscopía óptica y microscopía electrónica.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Caracterización del Recubrimiento de TiN

Inicialmente a las muestras después de recubiertas, se les realizó un análisis del perfil de composición a través del espesor empleando la técnica SNMS (Sputter Neutral Mass Spectroscopy). Esto con el objetivo de determinar la estequiometría una vez realizada la deposición del recubrimiento. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 5. En ella se indican los porcentajes atómicos promedio de *Ti* y *N* de los recubrimientos de  $TiN_x$  para los distintos substratos evaluados. De la Figuras 33 se extrae la información contentiva de esta tabla, que es la representación gráfica de la variación de la concentración de *Al*, *Ti* y *N* en función del espesor ( $\mu m$ ) del recubrimiento.

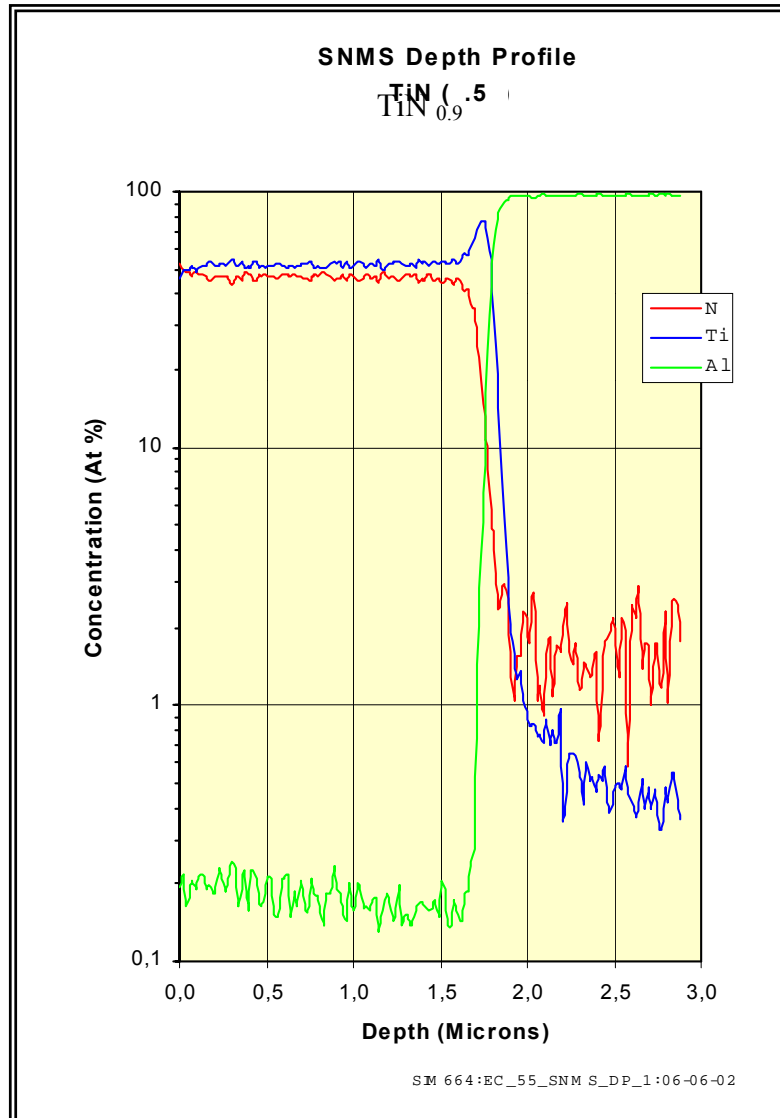
**Tabla 5.** Porcentajes atómicos promedios de Ti y N en los recubrimientos de  $TiN_{0.9}$  respectivamente para las aleaciones estudiadas.

Resultados SIM664				
Muestras Aluminio	Intervalo de Profundidad	Concentración Nitrógeno % At N	Concentración Titanio % At Ti	Estequiometría Obtenida
2024-T3	0.17-1.6	47,1	52,9	$TiN_{0.9}$
7075-T6	0.15-1.5	48,25	51,75	$TiN_{0.9}$

##### 4.1.1. Rugosidad.

Empleando el análisis por interferometría óptica se puede conseguir la rugosidad promedio (**Ra**) de las muestras de aluminio con y sin recubrimiento duro PVD de

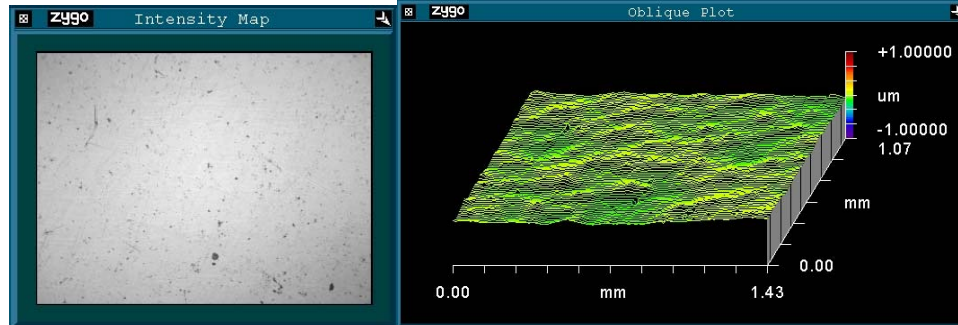
Nitruro de Titanio. La técnica se emplea con el objetivo de establecer comparaciones e interpretar la influencia que de parámetro en la adhesión del sistema evaluado.



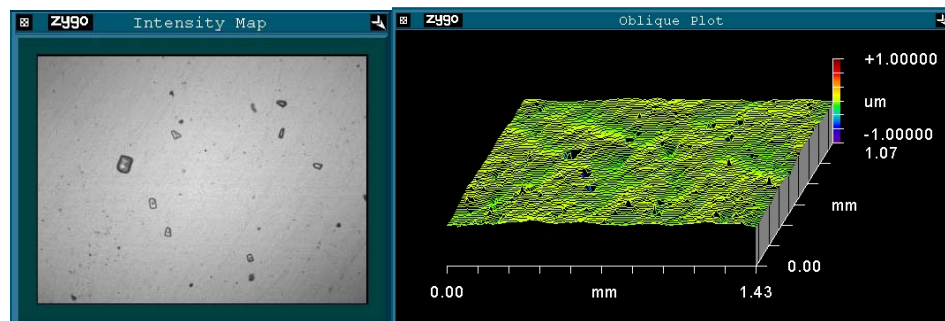
**Figura 33.** Análisis de la composición química del recubrimiento de  $\text{TiN}_{0.90}$  con la profundidad, realizado por SNMS, 2024-T3 y 7075-T6.

La Figura 34 son los perfiles topográficos de las superficie del aluminio 2024-T3 sin recubrir. El valor de rugosidad **Ra**, medido, fue de  $(0,018 \pm 0,01)$   $\mu\text{m}$ . Las muestras

recubiertas con  $\text{TiN}_{0.9}$  (Figura 35) mostraron un valor de  $(0,024 \pm 0,01) \mu\text{m}$ . De los resultados anteriores se observa que no existe variación entre los valores de rugosidad de las muestras sin recubrimiento y con depósitos de  $\text{TiN}_{0.9}$ .



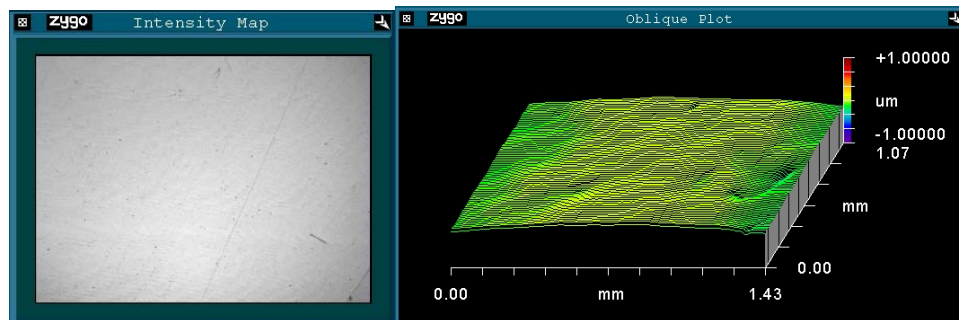
**Figura 34.** Gráficos de rugosidad sustrato de aluminio 2024-T3



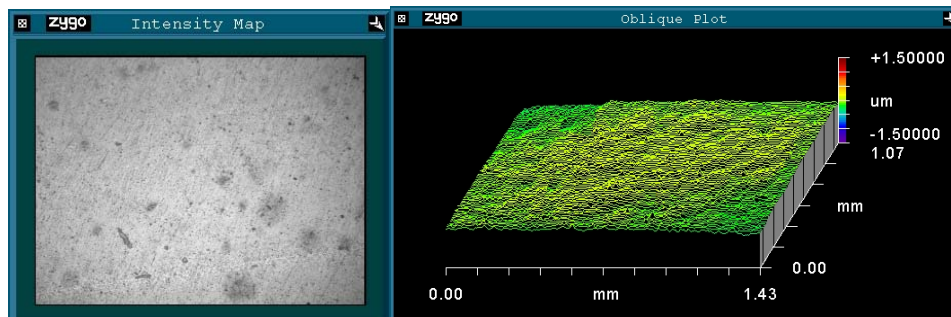
**Figura 35.** Gráficos de rugosidad aluminio 2024-T3 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$

Las Figuras 36-37 ilustran la superficie de las probetas de aluminio 7075-T6. Las imágenes indican los valores de rugosidad ( $R_a$ ) tanto del sustrato como de las muestra recubiertas con  $\text{TiN}_{0.9}$ . Los resultados obtenidos fueron:  $(0,032 \pm 0,01)$  y  $(0,038 \pm 0,05)$  para los especímenes sin recubrir y recubiertos, respectivamente. Al igual que para los cilindros de aluminio 2024-T3, no se observó una variación de la rugosidad por la presencia del recubrimiento. Tales observaciones son características de las películas delgadas depositadas por la técnica de PVD, ya que las mismas tienden a copiar la

morfología superficial del sustrato en el cual son colocadas. Subramanian<sup>[24]</sup> y colaboradores evidenciaron este comportamiento en recubrimientos de TiN, sus estudios indican que existe una relación muy cercana entre la rugosidad de la superficie del sustrato y la del recubrimiento y que la misma tiende a mostrar una proporción de 1:1.



**Figura 36.** Gráficos de rugosidad sustrato de aluminio 7075-T6



**Figura 37.** Gráfico de rugosidad aluminio 7075-T6 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$

#### 4.1.2. Medición de Espesores

En la Tabla 6 aparecen los resultados de los espesores medidos para las aleaciones de Aluminio 2024-T3 y 7075-T6 recubiertas con TiN.

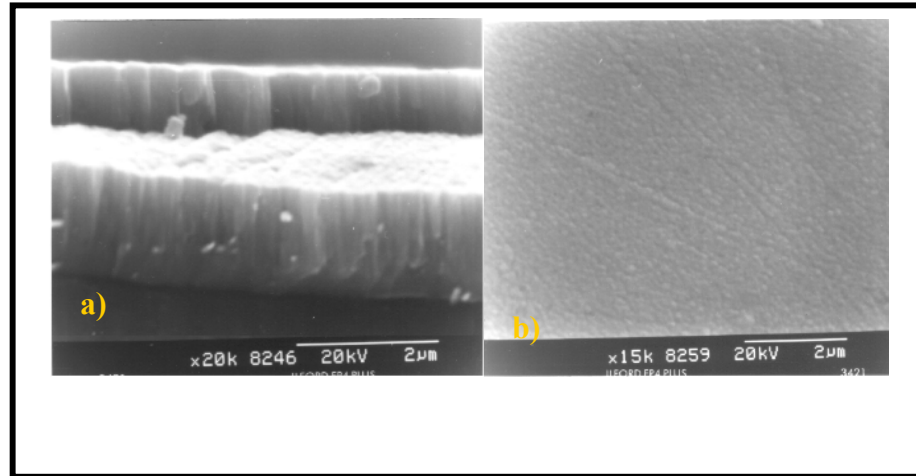
**Tabla 6.** Medidas de espesor de los recubrimientos de TiN, depositados en los distintos sustratos de aluminio.

<b>Aluminio 2024-T3</b>		
<b>Estequeometría</b>	<b>Espesores</b>	<b>Desv. Estándar</b>
TiN <sub>0.9</sub>	2,02	0.01
<b>Aluminio 7075-T6</b>		
<b>Estequeometría</b>	<b>Espesores</b>	<b>Desv. Estándar</b>
TiN <sub>0.9</sub>	1,91	0.07

En la tabla anterior, para ambos recubrimientos los espesores medidos fueron de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Al igual que con la rugosidad los resultados obtenidos indican que los recubrimientos fueron depositado bajo condiciones similares y presentan más o menos las mismas características, por lo cual se minimizan e numero de variable que limitarían la comparación entre los resultados de las diferentes aleaciones en estudio.

#### **4.1.3. Morfología del recubrimiento.**

El estudio morfológico de la fractura se realizó utilizando microscopía electrónica de barrido a una magnificación de 20000X. Allí se reveló que la estructura del recubrimiento corresponde a la zona 2 (Figura 38 a) del modelo de Mochvan y Demchishin modificado por Thornton, este tipo de arreglo posee una alta densidad y un elevado grado de unión entre las columnas que constituyen los granos y sus límites. La superficie topográfica (Figura 38 b) evidencia una superficie densa y fina que copia la imperfecciones de la preparación previa del substrato, sin embargo, la deposición del recubrimiento es uniforme. Observando la fractura se puede concluir que técnica de magnetrones *sputtering* de campo cerrado ion plating utilizada por la compañía *Teer Coating Limited*, la que utiliza bajo potenciales bias para reduce la temperatura en el substrato y el arreglo de magnetos confina el plasma para lo cual garantiza una alta densidad de corriente iónica bombardeando el substrato, ha permitido depositar TiN con buenas características estructurales en las aleaciones de aluminio, que son sensibles a variaciones en sus propiedades mecánicas por la acción de la temperatura.



**Figura 38.** Fractura y Morfología de los recubrimientos  $\text{TiN}_{(0.9)}$  depositados en la aleación de aluminio 2024-T3 y 7075 T3. a) 20000X, b)

#### 4.1.4. Dureza compuesta en intrínseca de los recubrimientos

Las Tablas 7-10 muestran los valores de las diagonales de indentaciones Vickers hechas en la superficie de las muestras de aluminio 2024-T3 y 7075-T6, sin recubrimiento y con recubrimientos de TiN. Además, aparecen los promedios de las medidas de dureza y sus respectivas desviaciones estándares para las distintas cargas utilizadas en los ensayos experimentales.

Dado que las muestra analizadas poseen cierta variación en los espesores, se hace necesario establecer un criterio que permita comparar los resultados. Para esto se empleó una representación gráfica de la variación de la dureza en función de un parámetro adimensional “RID” que corresponde a la profundidad relativa de indentación, definida previamente.

En la Figura 39 se muestra el gráfico de dureza para los distintos sistemas evaluados y sus substratos. En él se observa que la dureza experimenta un incremento consecuencia de la deposición de los recubrimientos de TiN. Esto es evidente a bajos valores de profundidad relativa de indentación (RID). A medida que este parámetro aumenta, los valores se aproximan a los reportados para el substrato. Lo anterior se debe a que los recubrimientos poseen espesores pequeños en comparación con la profundidad de la impronta que se genera durante la indentación de la muestra. En consecuencia, una vez

**Tabla 7.** Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 2024-T3 sin recubrimiento

N	10			25			50			100			200			300			500			1000		
	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv
1	10.8	10.5	163.5	18.8	18.1	136.2	25.4	26.1	140.1	36.1	36.2	141.9	50.2	50.2	147.1	61.4	61.0	148.5	79.8	79.8	145.6	112.6	112.5	146.4
2	10.5	10.8	163.5	18.1	18.5	138.4	25.6	26.2	138.2	35.7	35.5	146.3	51.6	51.6	139.3	60.7	61.3	149.5	80.1	78.7	147.0	113.4	111.9	146.1
3	11.2	10.8	153.2	17.3	16.7	160.4	25.9	26.4	135.3	35.7	36.6	141.9	50.5	49.8	147.4	60.3	61.3	150.5	78.0	79.8	148.9	112.6	112.5	146.4
4	10.8	10.5	163.5	18.8	18.1	136.2	25.6	26.2	138.2	37.2	36.6	136.2	51.3	51.6	140.1	62.1	61.0	146.8	80.5	80.5	143.1	113.4	112.2	145.7
5	10.8	10.5	163.5	18.8	18.8	131.1	25.4	25.9	141.2	36.8	36.6	137.7	51.6	50.5	142.3	60.7	61.3	149.5	80.9	79.4	144.3	112.3	111.2	148.5
6	10.8	10.8	159.0	18.8	18.8	131.1	25.9	26.4	135.3	36.1	36.2	141.9	49.8	50.2	148.3	61.7	62.4	144.5	79.4	79.8	146.3	112.6	111.9	147.1
7	10.8	10.5	163.5	18.4	18.5	136.2	25.6	26.2	138.2	36.5	36.6	138.8	51.3	52.6	137.4	62.1	62.0	144.5	79.8	79.1	146.9	111.6	111.2	149.4
8	11.2	11.5	143.9	19.1	18.5	131.1	25.6	26.2	138.2	36.8	36.9	136.5	50.2	50.2	147.1	60.7	61.7	148.5	78.7	78.0	151.0	110.5	111.5	150.5
9	10.8	10.5	163.5	18.8	18.1	136.2	26.0	25.8	138.2	37.2	36.2	137.7	51.3	50.5	143.1	61.0	61.3	148.7	79.4	79.8	146.3	110.8	110.5	151.4
10	10.8	10.8	159.0	18.8	18.8	131.1	26.0	25.8	138.2	36.1	36.6	140.3	50.5	49.1	149.5	61.7	62.0	145.4	78.7	80.5	146.3	110.8	111.5	150.1
11	11.2	11.5	143.9	19.1	18.5	131.1	25.4	25.9	141.2	36.5	35.9	141.5	49.8	50.5	147.4	61.4	61.3	147.8	76.9	78.4	153.7	111.2	110.8	150.5
12	11.2	10.8	153.2	18.4	18.8	134.0	24.9	25.4	146.6	33.9	35.2	155.3	50.5	49.5	148.3	61.4	61.7	146.8	79.1	80.1	146.3	106.6	111.5	155.9
P	10.8	10.8	157.7	18.6	18.4	136.1	25.6	26.0	139.1	36.2	36.3	141.3	50.7	50.5	144.8	61.3	61.5	147.6	79.3	79.5	147.1	111.5	111.6	149.0
DE	0.2	0.4	7.5	0.5	0.6	8.1	0.3	0.3	3.0	0.9	0.5	5.3	0.7	1.0	4.1	0.6	0.4	2.0	1.1	0.8	2.9	1.8	0.6	3.0

**Tabla 8.** Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 7075-T6 sin recubrimiento

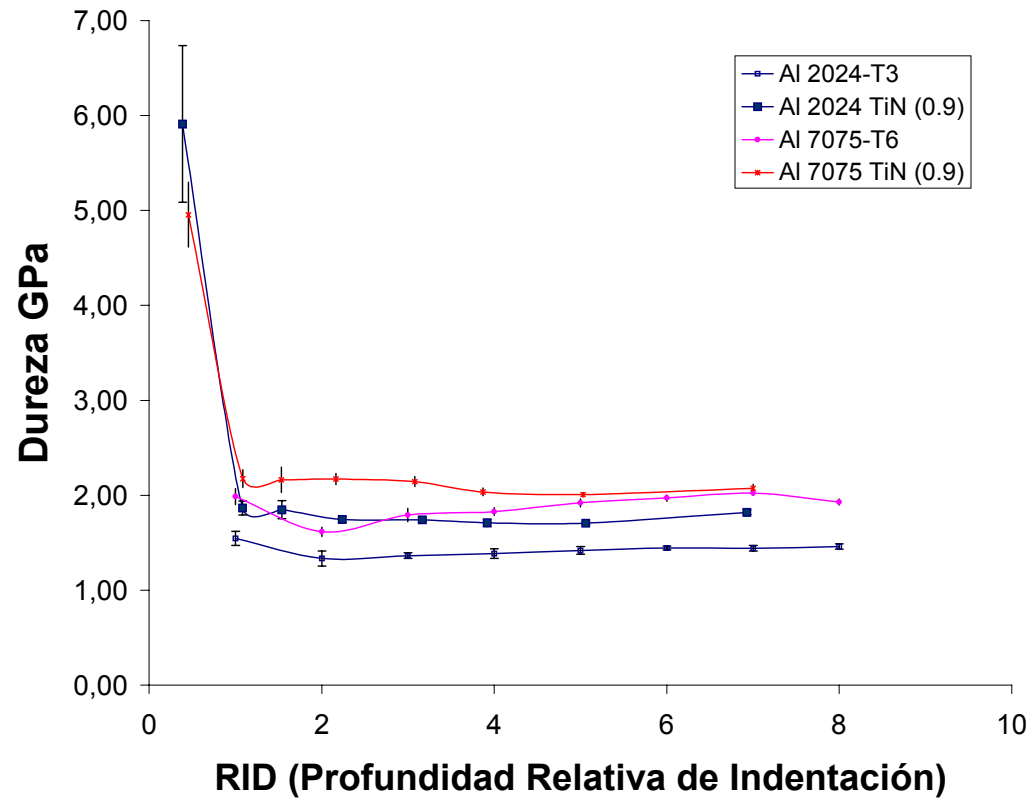
N	10			25			50			100			200			300			500			1000		
	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv
1	9.31	9.41	211.8	17.0	16.0	170.3	21.97	22.07	191.2	31.4	32.1	184.1	44.4	43.6	191.7	53.1	53.3	196.6	66.7	68.2	203.8	96.6	96.5	198.9
2	9.39	9.76	202.4	17.0	16.7	163.3	22.82	22.89	177.5	32.5	32.1	178.0	44.4	43.9	190.2	52	53	202.0	66.7	68.2	203.8	96.3	95.9	200.6
3	9.75	9.06	209.7	17.0	16.7	163.3	22.54	22.89	179.7	31	31.4	190.4	44.0	43.6	193.3	52	53	202.0	66.3	67.9	205.8	98.3	97	194.4
4	9.39	9.76	202.4	16.6	16.7	166.9	21.97	22.07	191.2	31	31.4	190.4	43.0	42.9	201.4	53.8	51.9	199.1	66.3	67.9	205.8	97.5	98.9	192.3
5	10.1	9.76	187.9	17.0	17.1	160.0	21.01	22.35	197.2	31	31.7	188.3	43.6	43.2	196.8	53.4	51.9	200.5	66.0	68.6	204.8	97.5	97	196.1
6	9.39	9.76	202.4	17.0	17.1	160.0	22.25	23.16	179.8	32.1	31	186.0	43.3	41.8	204.6	52.7	53	199.2	64.6	68.9	207.9	95.8	97.3	199.0
7	9.03	9.76	210.2	17.0	16.0	170.3	22.82	22,61	178.1	31.8	31.4	186.1	43.7	43.9	193.4	53.1	51.6	203.2	65.3	66.9	212.2	97.7	95.9	197.7
8	10.1	9.76	187.9	17.0	17.4	156.8	22.25	22.34	186.4	31.8	31	188.2	44.4	42.9	194.8	51.6	51.6	208.9	65.6	68.6	205.8	101	96.7	190.0
9	9.39	9.41	210.0	16.6	16.4	170.4	22.38	22.65	182.9	31.4	31.4	188.2	43.0	43.2	199.8	53.1	51.2	204.6	66.3	67.9	205.8	96.3	95.9	200.6
10	9.39	9.76	202.4	17.3	16.7	159.9	22.74	23.69	172.0	31.8	31.4	186.1	44.4	42.9	194.8	53.4	51.9	200.5	66.3	68.6	203.8	97.5	97	196.1
11	9.75	9.06	209.7	17.0	16.0	170.3	22.82	22,61	178.1	31.8	30.3	192.4	44.0	42.9	196.4	53.8	52.3	197.8	65.6	67.6	208.9	96.6	96.5	198.9
12	9.75	9.76	195.0	16.6	16.7	166.9	22.54	22.89	179.7	31.8	32.4	180.1	43.3	44.3	193.4	53.1	53	197.9	65.3	68.2	207.9	97.7	95.9	197.7
P	10.8	9.6	202.6	16.9	16.6	164.9	22.3	22.7	182.8	31.6	31.4	186.5	43.8	43.2	195.9	52.9	52.3	201.0	65.9	68.1	206.3	97.4	96.7	196.9
DE	0.3	0.3	8.4	0.2	0.4	5.0	0.5	0.5	7.3	0.4	0.6	4.2	0.6	0.7	4.2	0.7	0.7	3.4	0.6	0.5	2.5	1.3	0.9	3.3

**Tabla 9.** Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubiertas con TiN<sub>0.9</sub>

N	10			25			50			100			200			300			500			1000		
	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv
1	4.7	5.6	703.4	16.2	15.7	181.9	21.1	21.8	201.2	32.1	32.1	180.0	46.2	45.6	175.8	56.3	55.4	178.3	72.9	72.1	176.2	100.3	100.5	183.9
2	5.8	5.9	541.8	14.9	16.6	186.2	22.7	23.0	177.2	32.5	32.8	174.2	45.8	45.6	177.2	57.4	58.5	165.5	74.0	72.8	172.0	99.2	100.3	186.4
3	4.7	6.3	616.8	15.2	16.0	190.0	21.4	21.8	198.6	32.9	33.1	170.5	45.8	46.0	175.8	56.0	57.1	173.9	72.6	72.1	177.1	100.9	100.3	183.3
4	5.4	5.6	614.0	15.2	16.0	190.6	21.1	21.8	201.2	32.1	32.4	178.1	45.5	46.0	177.2	57.4	56.8	170.6	72.9	72.8	174.6	99.7	100.3	185.4
5	6.1	5.6	540.6	15.2	16.7	182.3	22.0	22.1	191.2	32.1	32.1	180.0	46.2	45.6	175.8	56.0	55.7	178.3	73.3	73.2	172.9	100.0	99.5	186.4
6	5.1	5.2	701.7	14.6	16.3	193.0	21.1	22.1	198.7	32.1	32.4	178.1	45.1	46.0	178.6	56.3	55.4	178.3	73.6	72.5	173.7	99.7	99.5	186.9
7	5.1	6.3	578.1	15.9	15.0	194.6	21.7	23.2	184.3	32.1	32.1	180.0	45.5	45.3	180.0	56.3	56.8	173.9	73.6	72.1	174.5	100.9	99.7	184.3
8	5.1	5.2	701.7	15.2	15.0	204.0	22.7	23.0	177.2	32.1	32.1	180.0	45.8	45.3	178.5	56.3	56.1	176.0	72.9	72.8	174.6	100.9	99.7	184.3
9	6.1	6.3	481.6	14.9	15.3	203.4	20.8	23.3	189.9	32.5	32.4	176.1	45.5	45.6	178.6	57.0	56.4	172.7	73.3	73.2	172.9	98.6	97.6	192.8
10	5.4	5.9	576.8	15.2	16.7	182.3	22.0	22.3	188.8	32.1	32.1	180.0	45.1	45.3	181.4	56.7	55.7	176.0	72.9	72.5	175.4	100.3	100.5	183.9
11	5.1	5.2	701.7	15.5	15.7	190.4	22.7	23.0	177.2	32.1	32.1	180.0	45.5	45.6	178.6	56.7	56.4	173.8	73.6	73.5	171.2	99.3	99.0	188.7
12	6.1	6.3	481.6	15.5	16.0	186.2	22.7	23.0	177.2	32.1	32.4	178.1	45.5	46.3	175.9	56.7	56.1	174.9	72.9	72.8	174.6	100.9	100.3	183.3
P	5.4	5.8	603.3	15.3	15.9	190.4	21.9	22.5	188.6	32.3	32.3	177.9	45.6	45.7	177.8	56.6	56.4	174.4	73.2	72.7	174.1	100.0	99.8	185.8
DE	0.5	0.4	84.2	0.4	0.6	7.5	0.7	0.6	9.8	0.2	0.3	3.0	0.4	0.3	1.8	0.5	0.9	3.7	0.4	0.5	1.7	0.8	0.8	2.8

**Tabla 10.** Resultados de las mediciones de dureza realizadas en la aleación de aluminio 7075-T6 recubiertas con TiN<sub>0.9</sub>

N	10			25			50			100			200			300			500			1000		
	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv	d1	d2	Hv
1	6.1	6.0	506.3	14.1	14.7	223.3	19.4	20.2	236.6	28.5	27.7	234.5	40.4	40.7	225.3	51.3	51.2	211.8	67.1	66.0	209.3	93.5	93.5	212.1
2	5.8	5.6	571.6	14.8	15.1	-	19.4	20.8	228.9	28.9	28.8	223.1	40.4	40.7	225.3	51.3	51.2	211.8	68.6	67.4	200.6	93.5	93.2	212.7
3	6.1	6.0	506.3	14.4	13.3	240.4	19.7	20.2	233.1	28.9	28.4	225.9	39.4	41.1	229.4	52.7	53.0	199.2	67.1	67.7	203.9	93.2	93.7	212.2
4	5.8	6.0	538.0	14.4	14.0	228.7	19.7	20.9	224.6	28.9	29.1	220.4	40.8	41.1	221.4	52.0	51.2	208.8	67.5	67.0	204.9	94.0	94.6	208.6
5	6.1	6.3	478.2	14.4	14.4	223.1	19.7	20.9	224.6	29.2	28.8	220.3	40.4	41.8	219.6	53.1	51.9	201.8	67.9	67.0	203.8	93.5	92.4	214.6
6	6.1	6.3	478.2	14.4	14.4	223.1	19.4	20.2	236.5	29.6	28.8	217.6	41.2	41.4	217.6	51.3	51.6	210.3	67.9	67.0	203.8	96.3	92.9	207.1
7	6.1	6.0	506.3	14.4	14.7	217.8	20.6	20.2	223.6	29.2	27.7	228.6	41.5	41.4	215.7	51.6	51.2	210.3	67.9	66.7	204.9	94.4	92.4	212.7
8	6.5	6.0	477.4	14.8	15.1	-	20.0	20.7	223.8	28.5	29.5	220.5	41.9	41.4	213.8	51.3	51.6	210.3	66.4	67.0	208.2	92.1	91.8	219.2
9	5.8	6.0	538.0	14.4	14.4	223.1	21.7	21.1	203.2	28.5	29.5	220.5	41.9	41.4	213.8	52.0	51.9	206.0	67.1	67.0	206.0	94.0	90.2	218.6
10	5.8	6.0	538.0	14.4	14.4	223.1	20.2	21.4	214.2	29.6	29.1	215.0	42.2	41.1	213.8	52.3	52.3	203.2	67.5	66.7	206.0	96.3	92.9	207.1
11	6.5	6.0	477.4	14.4	15.4	207.7	22.0	21.8	193.5	29.2	29.5	215.1	41.9	41.1	215.7	51.6	50.9	211.8	66.8	67.7	205.0	96.3	92.9	207.1
12	6.1	6.7	452.4	15.2	14.7	207.4	21.3	21.1	206.7	28.5	30.2	215.3	41.5	41.8	213.9	52.0	51.6	207.4	67.5	68.1	201.7	94.0	94.6	208.6
P	6.1	6.1	505.7	14.5	14.6	221.8	20.3	20.8	220.8	29.0	28.9	221.4	41.1	41.2	218.8	51.9	51.6	207.7	67.4	67.1	204.8	94.3	92.9	211.7
DE	0.3	0.3	34.9	0.3	0.5	9.6	0.9	0.5	13.7	0.4	0.7	5.9	0.8	0.4	5.4	0.6	0.6	4.3	0.6	0.6	2.4	1.4	1.2	4.3



**Figura 39.** Variación de la dureza compuesta de las muestras recubiertas y de los substratos con la profundidad relativa de indentación (RIP)

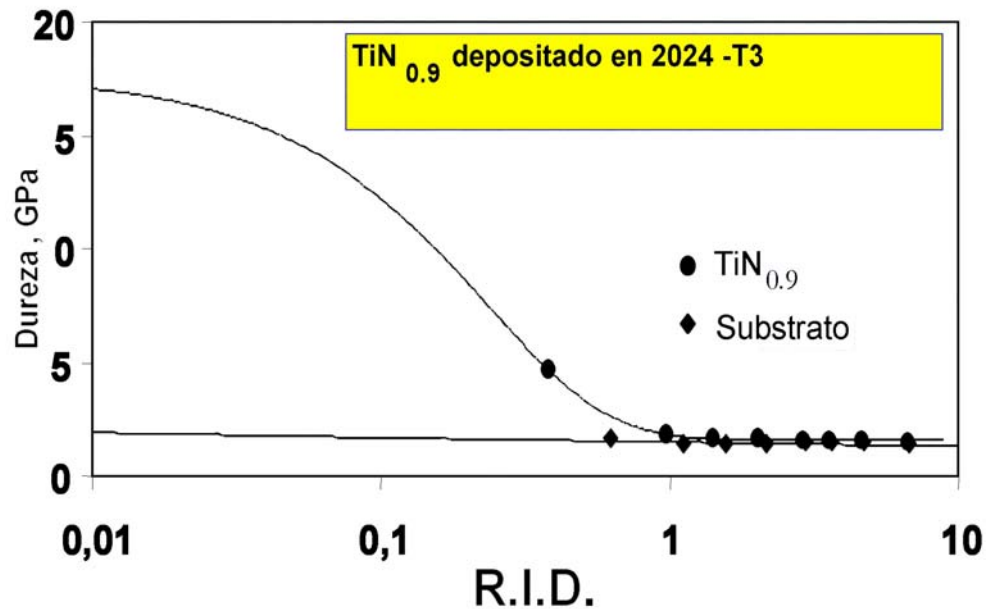
superado el espesor del recubrimiento la influencia del sustrato será cada vez mayor por tanto los valores de dureza a medida que aumenta la carga son semejantes a los del material base .

Como se puede observar, la dureza de las muestras recubiertas es superior a la del sustrato a valores pequeños de profundidad relativa de indentación (RID), En este caso la capa de TiN aplicada sobre el aluminio aumenta, en cierta forma, la capacidad de soporte de carga de la aleación. Sin embargo, al incrementar la carga normal de indentación, el espesor del recubrimiento y las características propias de sistema (recubrimiento frágil sobre un material dúctil) adquieren una configuración tal de esfuerzos en el contacto, que el recubrimiento cede ante la deformación del material base y los valores de dureza de las muestras recubiertas se asemejan a los de la aleación sin recubrir.

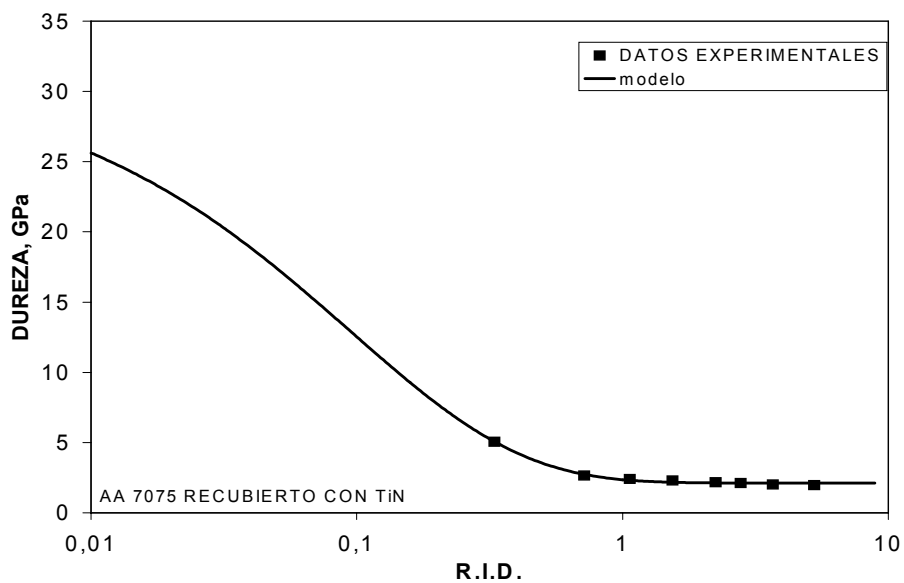
Cuando se establecieron las comparaciones entre la aleación de aluminio 2024-T3 y 7075-T6 ambas recubiertas con  $\text{TiN}_{(0,9)}$ , solo a 10g de carga se puede observar cambios en la dureza de los sistemas. La aleación 7075-T6 recubierta tiene valores de dureza superiores a los de la 2024-T3 también recubierta con la misma estequiometría a todas las cargas, esto se debe a que la dureza del sustrato de la primera es superior al de la segunda.

Los datos experimentales reportados en las tablas 7-10 fueron utilizados para determinar el valor de dureza absoluta, aplicando el modelo Puchi C., E. <sup>(20)</sup> que se puede encontrar descrito en la literatura. La Figura 40 ilustra el comportamiento obtenido para la aleación AA 2024-T3, el valor de dureza  $H_f = 17,64$  GPa,  $n = 1,03$ ,  $\beta_o = 0,234$  y el del sustrato  $H_s = 1,61$  GPa. Al aplicar el modelo de Puchi basado en consideraciones geométricas se obtiene un valor de dureza similar al reportado en la literatura para recubrimientos de este tipo depositados en otros sustratos, por ejemplo: aceros de herramientas. Para el aluminio 7075-T6 los resultados se dan en la Figura 41. Lo anterior es indicativo que independientemente de las características propias de los materiales utilizados como base para depositar un recubrimiento de TiN y de los

espesores del mismo, el modelo de Puchi puede describir perfectamente los datos experimentales encontrados al realizar las indentaciones.



**Figura 40.** Dureza del recubrimiento de  $\text{TiN}$  en el sustrato de aluminio 2024-T3 aplicando el modelo de Puchi E<sup>(20)</sup>.



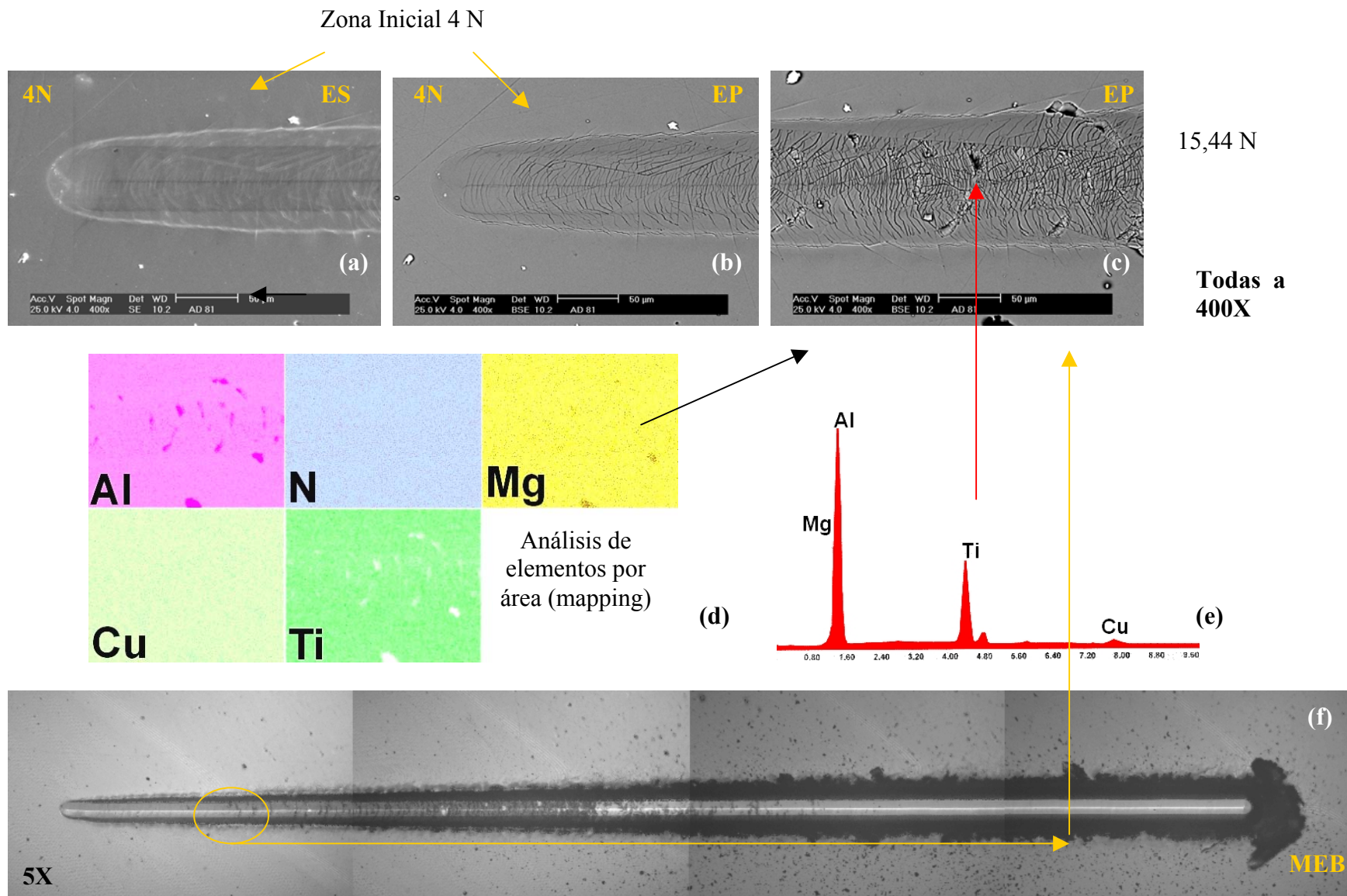
**Figura 41.** Dureza del recubrimiento de  $\text{TiN}$  en el sustrato de aluminio 7075-T6 aplicando el modelo de Puchi E<sup>(20)</sup>.

## 4.2. Ensayos de Adhesión

La Figura 42, indica las características de los ensayos de rayados realizados en las muestras de aluminio 2024-T3 recubiertas con  $\text{TiN}_{(0.9)}$ . Al realizar el estudio detallado mediante la técnica de microscopía electrónica para determinar los mecanismos de falla presentes y la carga crítica del sistema, se observó con gran interés que al valor mínimo de carga aplicada (4N), en todas las huellas se produjo el agrietamiento del recubrimiento de  $\text{TiN}$  y el sustrato experimentó una evidente deformación residual permanente (Figura 42 a y b). A medida que avanza el indentador se genera un incremento progresivo de la carga normal aplicada. Cuando se somete el sistema a la acción de cargas mayores, los estados de esfuerzo en el sistema aumentan y el recubrimiento experimenta un agrietamiento progresivo que conlleva finalmente su desprendimiento, dejando en evidencia la superficie del sustrato. Lo anterior ocurre a valores de carga ubicados entre los 14 y 15 N aproximadamente para todos los ensayos realizados (Figura 42 c). Los análisis de EDX (microanálisis químico elemental por dispersión de la energía de rayos X) realizados en las zonas oscuras de la fotomicrografía (42 c), evidencia una alta concentración de aluminio.

En la (Figura 42 d) se presenta el análisis químico elemental por área (*Mapping*), hecho en la región indicada. El Anexo I contiene los resultados de los otros ensayos de rayado realizados para esta condición, donde se aprecia un comportamiento similar al antes descrito.

La Figura 43 muestran esquemáticamente los registros obtenidos para el ensayo de rayado de la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con  $\text{TiN}_{(0.9)}$ . A diferencia de la condición anterior, en esta se observa una amplia delaminación del recubrimiento, incluso al momento donde se aplica la carga mínima de (4 N). No existe una zona donde se pueda determinar la existencia de una falla adhesiva que caracterice la adhesión del sistema, ya que, el recubrimiento se comporta de manera catastrófica en el inicio del ensayo. Las Fotomicrografías 43 a y b, evidencian las zonas de delaminación. En la Figura 43 c se puede apreciar el desprendimiento del recubrimiento en toda la huella de



**Figura 42.** Al 2024-T3 recubierta con  $\text{TiN}_{0.8}$ . Agrietamiento inicial y zona de desprendimiento del recubrimiento.

rayado mientras que la (Figura 43 d) se indica el análisis químico por área “Mapping” de la región en donde se observa el daño. En el anexo II se encuentran a los reportados otros resultados correspondiente a los ensayos realizados en donde se puede observar que los mismos presentan características similares a las antes descritas.

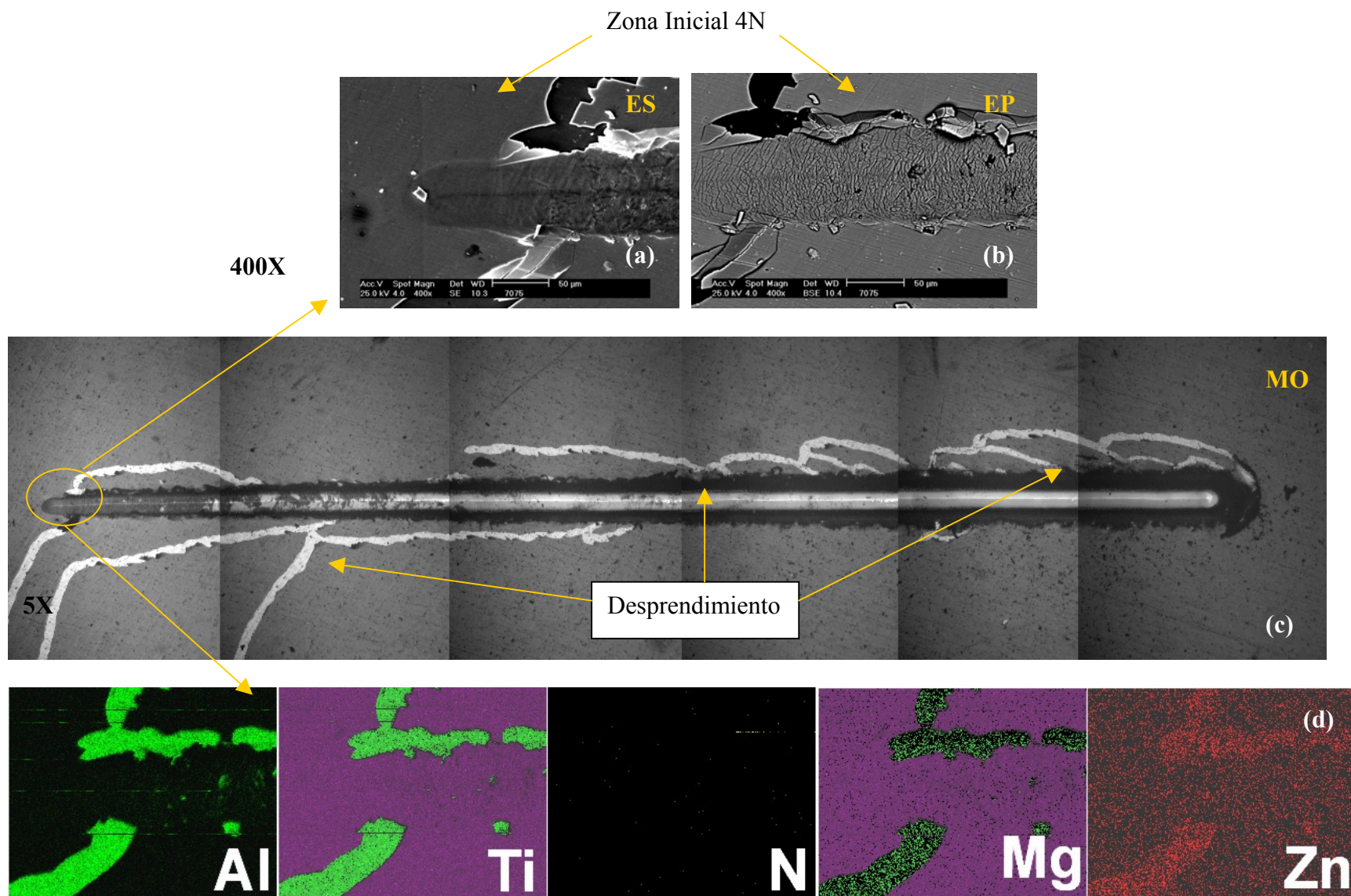
Al observar el comportamiento del sistema frente a el ensayo de rayado, llama la atención los resultados obtenidos. A iniciar este estudio, el objetivo principal era mejorar las propiedades tribológicas del sistema con la aplicación de un recubrimiento duro, que proporcionase características nuevas a la superficie entre las cuales una mayor resistencia bajo la aplicación carga.

A pesar de esto, los ensayos de adhesión indican que el recubrimiento falla incluso al valor de carga mínima aplicada y la deformación presente en el sustrato es evidentemente considerable. En este momento cabe hacerse la pregunta ¿Cuál es el beneficio real que proporciona una capa de  $2\mu$  de TiN a las aleaciones de Al 2024-T3 y 7075-T6?

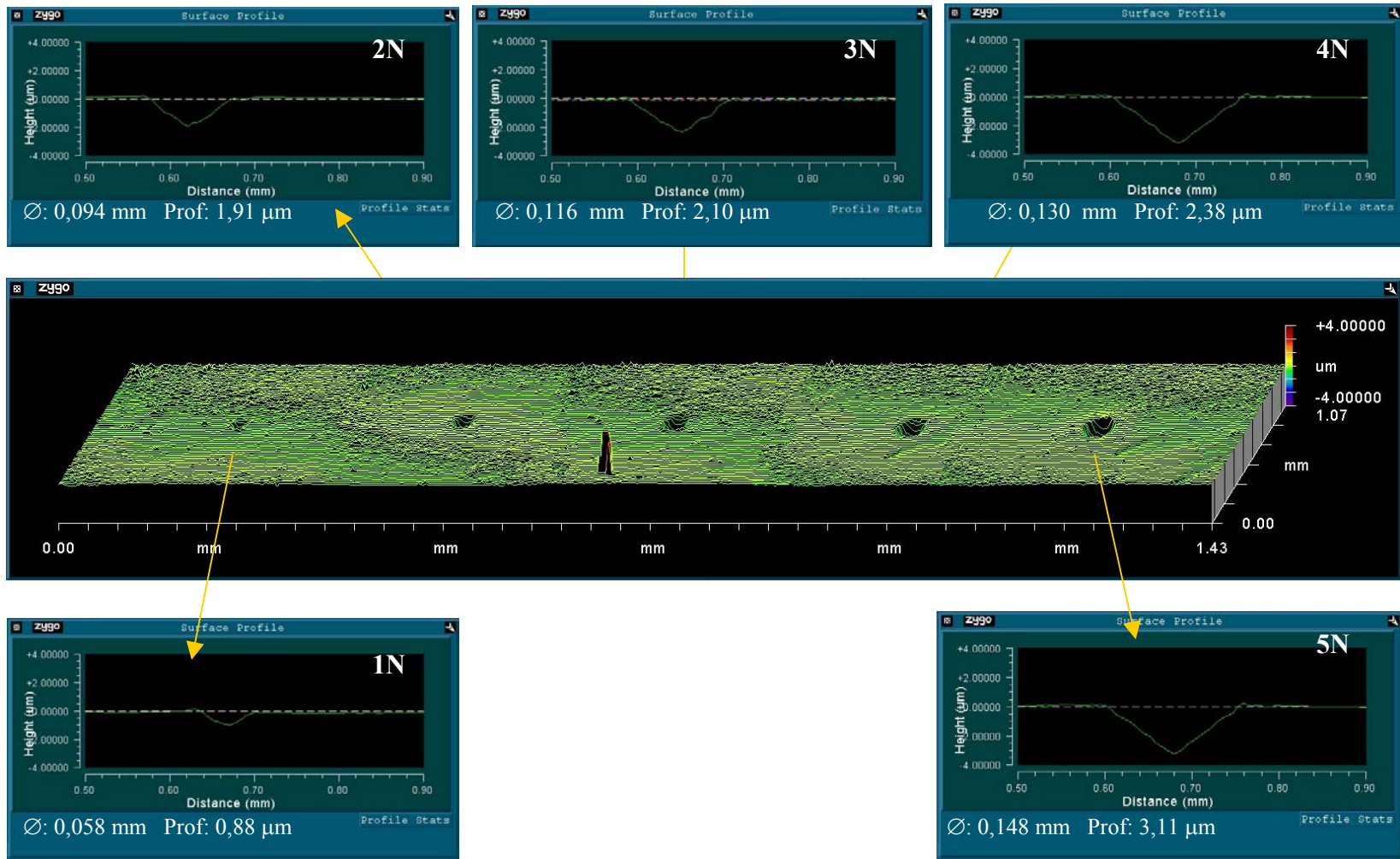
Para responder esta pregunta se hace necesario evaluar las condiciones de contacto en las que se realizan los ensayos de rayado, es decir, las propiedades del material del indentador, geometría, cargas de trabajo y las inherentes a los materiales del sistema recubrimiento sustrato.

Las Figuras 44-47, muestran el agrietamientos del recubrimiento en las dos aleaciones estudiadas al someterse a indentaciones estáticas bajo las misma condiciones (tipo de indentador y equipo) utilizadas durante en el ensayo de rayado, con cargas que van de 1 a 5 N.

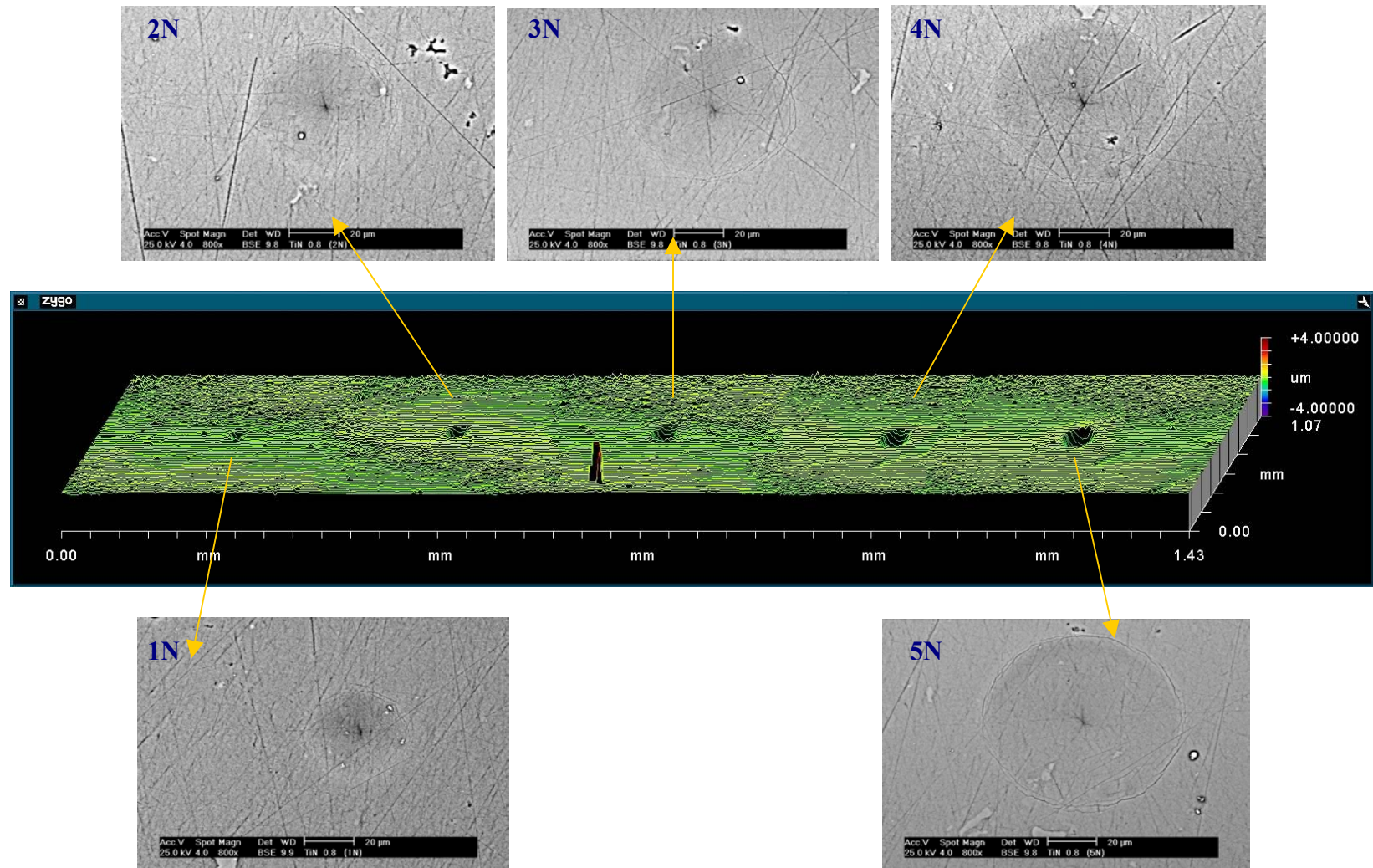
Como se observa, el recubrimiento comienza a fracturar para cargas tan baja de apenas 1N y su falla no es solo consecuencia de posibles características del recubrimiento, si no más bien el origen podría explicarse debido a la deformación plástica que experimenta el material del sustrato.



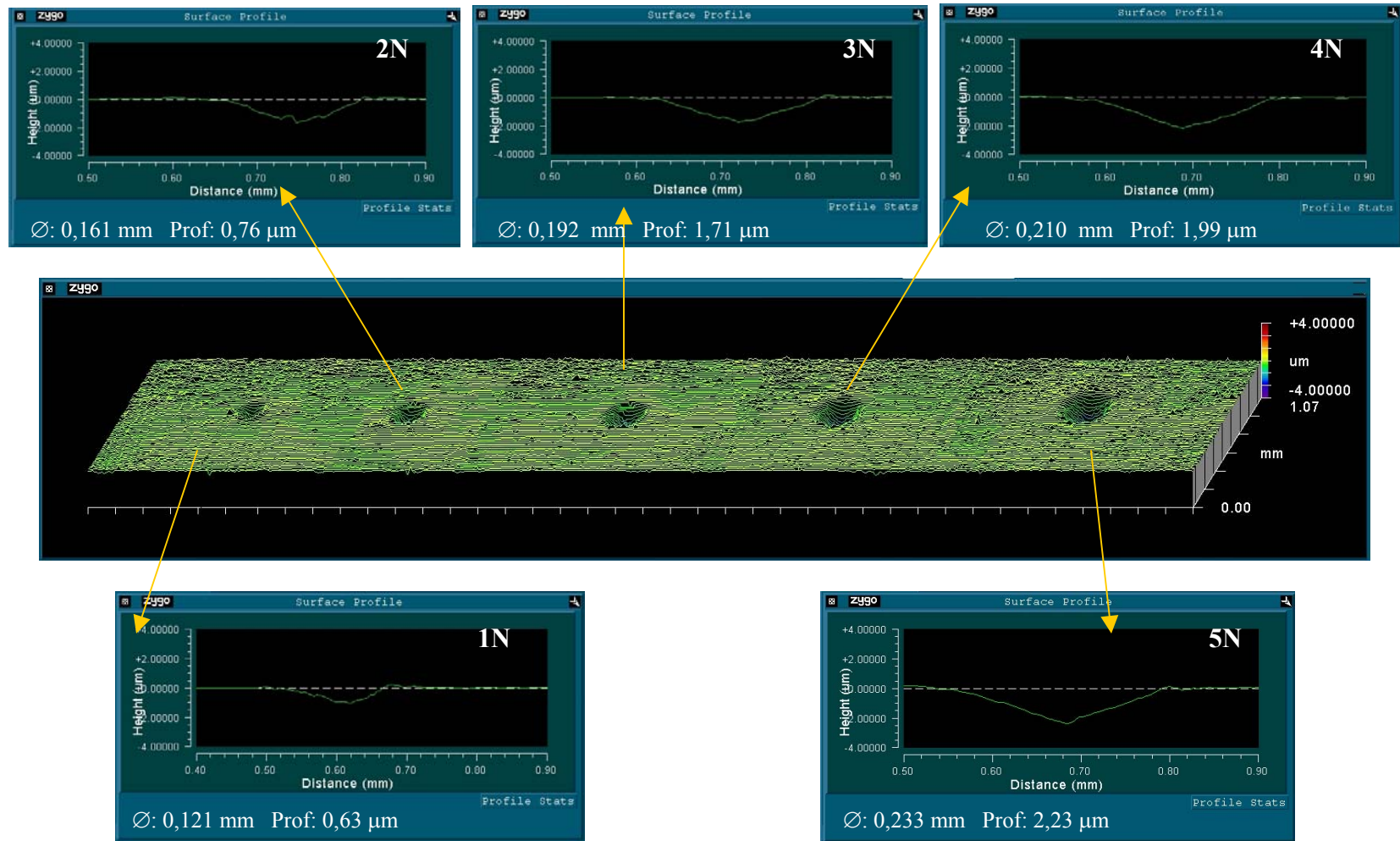
**Figura 43.** Ensayo de rayado realizado en la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$



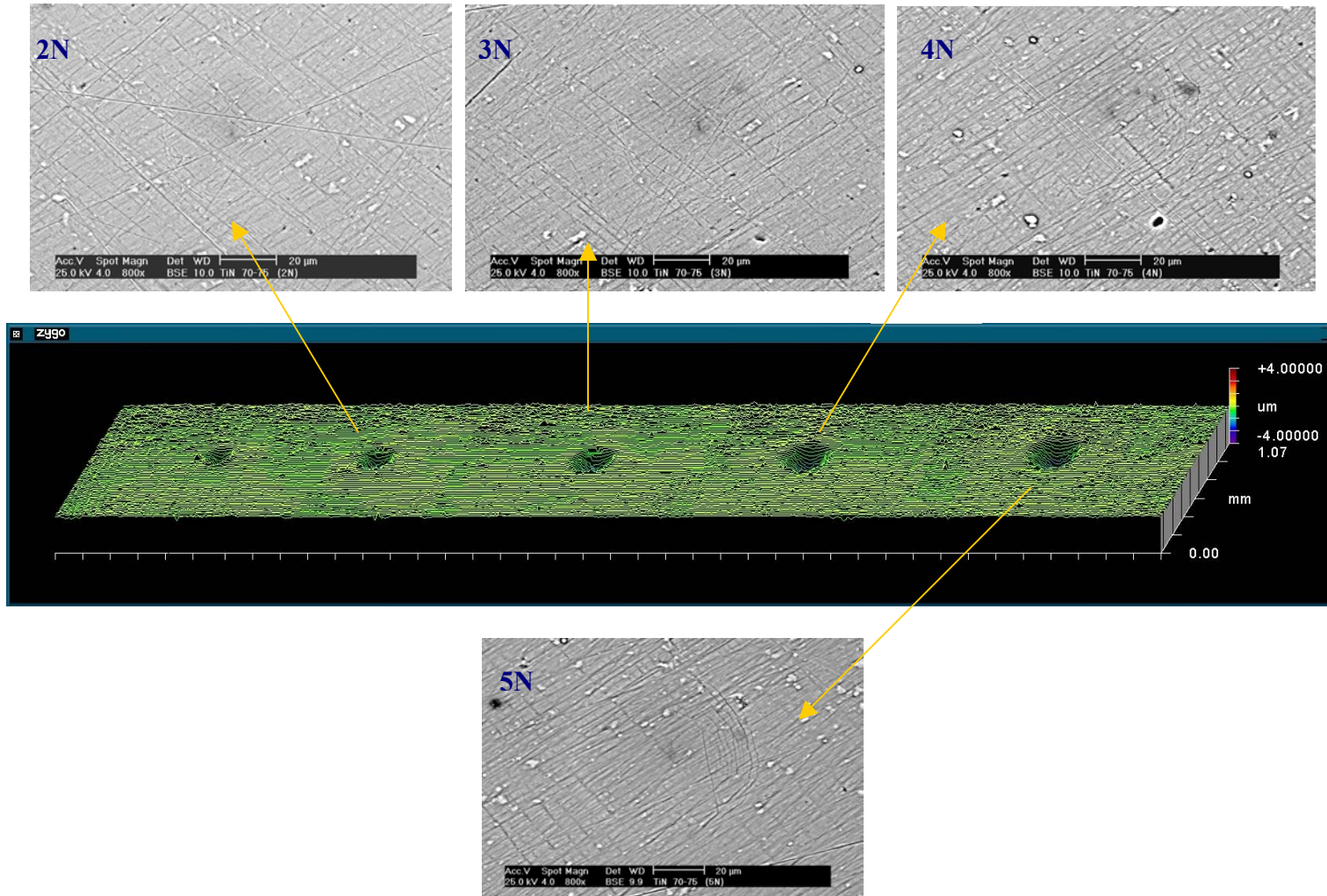
**Figura 44.** Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$  y los respectivos perfiles en la línea de corte central de las huellas.



**Figura 45.** Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$  y de las indentaciones vistas por MEB. Modo de electrones primarios a las cargas de 1, 2, 3, 4, y 5N. Todas a 800X.



**Figura 46.** Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con  $TiN_{0.9}$  y los respectivos perfiles en la línea de corte central de las huellas.



**Figura 47.** Imagen 3D de las indentaciones hechas en la aleación de aluminio 2024-T3 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$  y de las indentaciones vistas por MEB. Modo de electrones primarios a las cargas de 1, 2, 3, 4, y 5N. Todas 800 X.

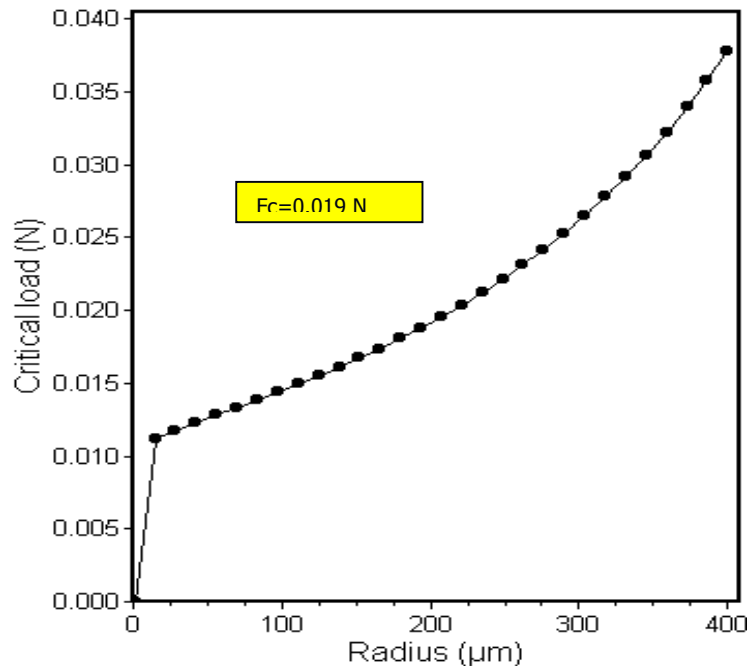
En tal sentido cabe igualmente preguntarse ¿por qué se deforma el sustrato?, ¿porqué no resiste la carga si tiene una capa protectora que debe evitar tal deformación?.¿qué pasa entonces en el sistema?.

Es bien conocido que en el ensayo de rayados los esfuerzos que producen la fractura del recubrimiento son una combinación una componente de indentación, otro de corte y de las tensiones residuales presentes en el depósito. Si bien no es fácil simular o modelar el comportamiento del sistema por lo complejo de la distribución de esfuerzos en el ensayo de rayado, lo que si se puede es tratar de modelar es lo que esta ocurriendo en el mismo momento en que se produce el contacto inicial del indentador con el recubrimiento. De esta manera tratar de entender por que se produce fractura de la película a la carga de 4N. Para esto se utilizó la ayuda del un paquete computacional “Elastica 2.1”, que se basa en la teoría de elasticidad de Hertz, para contacto herziano y permite calcular la distribución de esfuerzos de von Mises del sistema en las condiciones de ensayo.

La Figura 48 es una representación de la carga crítica a la cual se produce la deformación del sustrato en un sistema constituido por un material base de aluminio recubierto con 2 micrones de TiN y sometido a la acción de un indentador Rockwell C de 200  $\mu\text{m}$  de radio. Bajo estas condiciones, la carga que introduce deformación en el sustrato es de 0,019N, este valor teórico muestra que el sistema mencionado no será capaz de soportar un esfuerzo aplicado de 1N, ya que la deformación de inicia con un valor que es mucho menor a este.

Al realizar el estudio de la distribución de esfuerzos von Mises para las cargas de 1 a 5N se puede observar una distribución de esfuerzos que es descrita por Wånstrand <sup>[25]</sup> y colaboradores en sus investigaciones de pruebas de indentación en aluminio recubierto. Ellos explican que cuando se tiene una capa de soporte de mayor rigidez que el material base y además exista una relación a/t (radio de contacto/espesor) muy grande los cálculos del esfuerzo de von Mises muestran un mínimo en la película. Durante esta condición la película posee menor soporte que el material base y se comporta como una lámina sometida a doblado. A lo largo del eje z,  $\tau$  es cero, mientras que  $\sigma_{xx}$  y  $\sigma_{yy}$  son

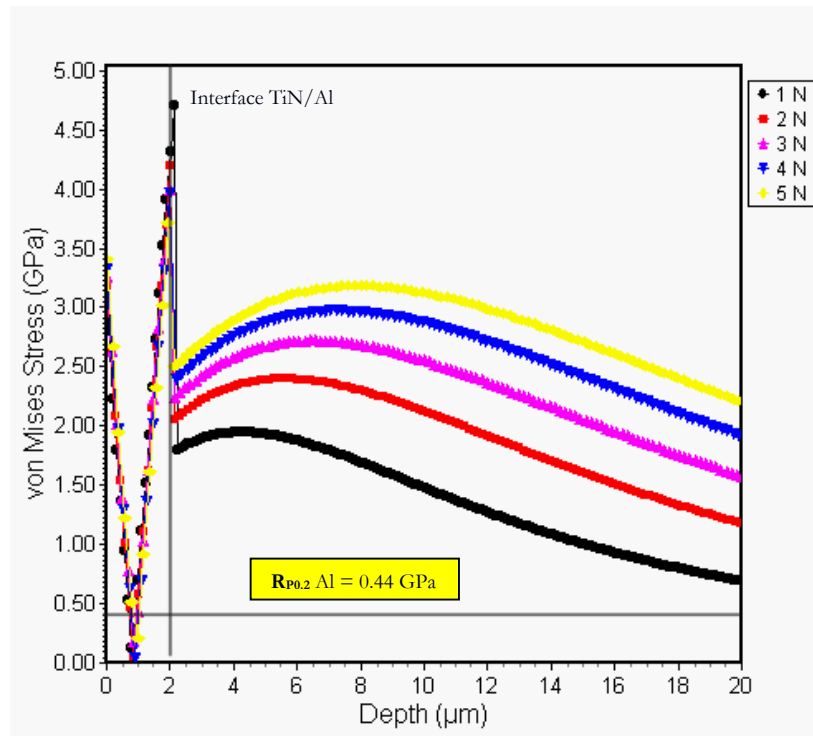
iguales. En una indentación media homogénea  $\sigma_{zz} > \sigma_{xx}$  y  $\sigma_{yy}$  a lo largo del eje z, pero cuando la capa posee menor soporte que el material base entonces  $\sigma_{zz}$  y  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  son iguales a poca profundidad de muestra. Esta es la razón por la cual la distribución de esfuerzos de von Mises en la película puede ser cero a cierta profundidad del eje z.



**Figura 48.** Curva de Carga crítica

Para garantizar que el sustrato no sufra deformación y que sea la película de recubrimiento la que soporte la carga aplicada, en la distribución de von Mises las líneas no deberían superar el valor de esfuerzo de fluencia del material base, por lo menos a la distancia del eje z constituida por el sustrato.

Como se puede apreciar en la figura, para todos los valores de carga una vez superado espesor del recubrimiento el esfuerzo de von Mises en el sustrato supera el valor del límite de fluencia de una manera considerable. Por tal razón, el material base experimenta deformación al ser indentado y la deformación es tal que ocasiona la fractura del recubrimiento al mínimo valor de carga que puede ser aplicada por el equipo que es 1N.



**Figura 49.** Curva de esfuerzos de von Mises vs. profundidad de la muestra de aluminio a las distintas carga utilizadas

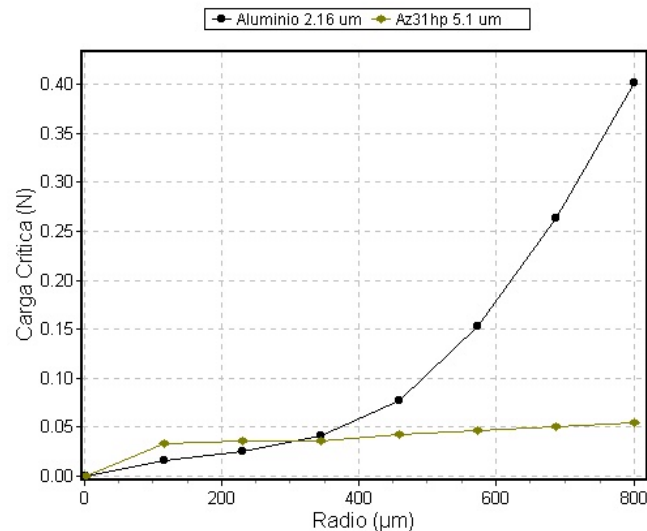
En ensayo convencional de rayado, el intervalo de cargas de trabajo va desde 1N hasta 200N. Este valores son significativamente elevado cuando se estudian películas de recubrimientos duros y delgadas depositadas sobre substratos dúctiles como el aluminio o el magnesio. Como se observó anteriormente el método es poco sensible bajo estas condiciones ya que la deformación del substrato impide obtener una medida confiable que indique *algo* acerca de la adhesión del sistema.

Investigadores como Hollstein <sup>(26)</sup> y colaboradores depositaron capas de recubrimientos duros en substratos de magnesio AZ31hp. Llama mucho la atención que el mecanismo de falla observado es similar a que se presenta en las aleaciones de aluminio 2024-T3, es decir, el recubrimiento se agrieta por la deformación del substrato. Sin embargo estos investigadores reportan que para los substratos recubiertos con TiN solo se producen pequeñas delaminaciones e indican que la adhesión del sistema es “buena” y que el

método de rayado que fue diseñado para utilizarse con sustratos duros también genera resultados satisfactorios cuando se trabaja con materiales de menor resistencia.

Lo anterior tendría sentido si se toma como criterio de falla, el mismo que se emplea para los aceros recubiertos con TiN, pero esto no es del todo evidente, ya que al realizar una magnificación de la zona de inicio de la huella se observará que la misma se encuentra totalmente agrietada producto de la deformación que experimenta el sustrato. Por tal razón, no parece lógico reportar un valor de adhesión de la manera convencional en estas aleaciones; si mucho antes de que se observe la delaminación del recubrimiento este ha fracturado y por ende perdido todas las propiedades tribológicas y de protección que debería proporcionar al sustrato. Más aún, la propia fractura del recubrimiento genera partículas de TiN que se desprenderán en un momento dado según las condiciones de servicio del sistema, en tal sentido, en vez del recubrimiento brindar protección, éste por ser más duro, terminará haciéndole al sustrato mayor daño que si se hubiese prescindido de él.

Cuando para este sistema se simula las condiciones de contacto al inicio del ensayo de rayado, se puede observar que la carga crítica para un indentador hasta de 200  $\mu\text{m}$  es más elevada que para la aleación de aluminio con TiN. Vale la pena destacar que el espesor en el conjunto magnesio-TiN es de 5.1  $\mu\text{m}$  vs. 2.16 para el aluminio. Esto puede apreciarse gráficamente en la Figura 50, en donde se establece la comparación para los dos sistemas. Para radios de más de 200  $\mu\text{m}$  el sistema de magnesio muestra valores menores de carga crítica por lo cual es menos capaz de resistir la cargas aplicadas, por consiguiente se deforma más que el aluminio. Sin embargo, los valores de carga crítica para ambos materiales son tan bajos en las condiciones contacto simuladas, que difícilmente en condiciones de servicio se podrá evitar que el sustrato experimente una fuerte deformación plástica.



**Figura 50.** Representación de la carga crítica para los sistemas de aluminio y magnesio recubiertos con TiN.

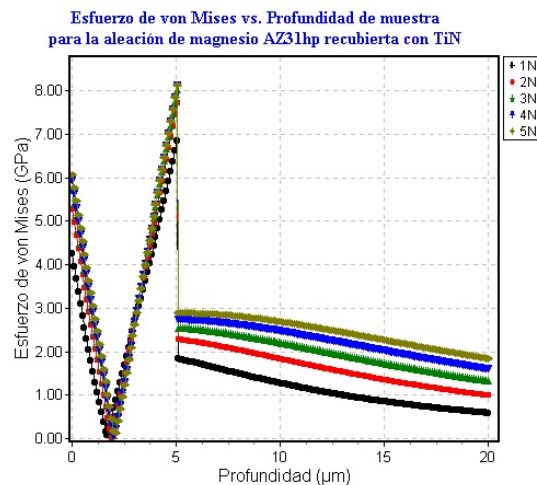
Al simular los cálculos de contacto herziano para determinar la magnitud de los esfuerzos de von Mises en el sustrato a las carga de 1 a 5 N, se puede observar que los mismos se ubican por encima del esfuerzo de fluencia de la aleación que es 0,22 GPa, en tal sentido es evidente que el sustrato bajo estas condiciones, experimentará un proceso de deformación plástica y el recubrimiento fracturará debido al poco soporte de carga que proporciona el material base. La Figura 51 muestra la representación de los esfuerzos de von Mises para la aleación de magnesio AZ31 hp recubierta con TiN.

Por tal razón el ensayo convencional de rayado no sería una técnica apropiada para evaluar adhesión de este tipo de sistemas ya que se comporta de forma similar que el aluminio recubierto con una película delgada de un recubrimiento duro.

En tal sentido, es muy poco lo que puede indicarse con respecto a la adhesión del sistema escogido para realizar el presente estudio, dado que los resultados experimentales indican que el conjunto recubrimiento sustrato no es capaz de resistir cargas sin que la deformación plástica del sustrato sea el factor preponderante que determinará el comportamiento del conjunto bajo las condiciones de ensayo. En este

punto, el problema de la adhesión del recubrimiento de TiN en aluminio pasa a un segundo plano, debido a que no sería de interés depositar un recubrimiento duro sobre un sustrato blando.

Ahora bien, ¿Qué es lo que debería hacerse para mejorar las propiedades mecánicas de estos sistemas constituidos por aleaciones ligeras recubiertas?. Varios autores <sup>(25, 27, 28)</sup> ha sugerido que para mejorar el comportamiento tribológico de estos materiales se debería colocar una capa de soporte de carga intermedia con un espesor relativamente grueso entre el sustrato y la película dura. Sin embargo el requerimiento del espesor dependerá de las cargas de servicio y los radios de contacto. El Ni o el Ni-P pueden ser buenos candidatos para este fin. Para depositar el níquel existen los procesos de electrodeposición así como los que emplean las técnicas de PVD. Los cálculos teóricos efectuados por estos investigadores al simular condiciones de contacto en sistemas similares han puesto en evidencia que la distribución de esfuerzos en el sustrato puede disminuirse considerablemente cuando se tiene una película intermedia que los soporte. Por tal razón el sustrato solo estaría trabajando en un régimen netamente elástico, evitando así producir riesgos relacionados con la integridad del conjunto, confiriéndole un mejor desempeño tribológico a los sistemas constituidos por las aleaciones ligeras a base de aluminio o magnesio.



**Figura 51.** Distribución de los esfuerzos de von Mises en el sistema Mg-AZ31hp recubierta con 5,1 micrones de TiN.

## **CAPITULO V**

### **CONCLUSIONES**

1. La estructura de los recubrimientos depositados es densa y de forma columnar correspondiente a la zona 2 del modelo de zonas estructurales.
2. La rugosidad no se ve afectada por el proceso de deposición y tiende a conservar una relación 1:1 entre la rugosidad del sustrato y la del recubrimiento.
3. La dureza del recubrimiento presenta su mayor incremento a bajos valores de RID, pero a altos valores disminuye y se aproxima a la del sustrato, debido a la relación entre el espesor del recubrimiento con respecto a la profundidad de indentación.
4. Todos los recubrimientos analizados fallaron a la carga mínima aplicada de 4N, debido a la poca capacidad de soporte de carga del sustrato.
5. El ensayo convencional de rayado a pesar de evaluar comparativamente la respuesta del sistema bajo estudio durante el ensayo de adhesión, no permite determinar con precisión la carga crítica correspondiente al sistema recubrimiento-sustrato como tal, debido a su inestabilidad mecánica.
6. Los estudios de contacto Hertziano muestran que la distribución de esfuerzos de von Mises se ubica, para cargas tan baja como 1N, por encima de límite de fluencia ( $S_y$ ) del aluminio, por tanto la deformación plástica que éste experimenta cuando se somete a carga propicia la falla prematura del recubrimiento de TiN, contribuyendo así en la obtención de valores irreales para la carga crítica.

## **CAPITULO VI**

### **RECOMENDACIONES**

1. Realizar un diseño de superficie basado en las recomendaciones de la literatura, con la finalidad de proporcionar un mayor soporte de carga al material base y evitar su deformación plástica.
  
2. Utilizar las herramientas informáticas para evaluar las características mecánicas de los sistemas que se deseen estudiar con la finalidad de observar la factibilidad de los mismos en aplicaciones determinadas.

## CAPITULO VII

### REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS

1. PULKER H. Y PERRY A. *Adhesión*. Surface Tribology 14 (1981) 25-39
2. ASM HANDBOOK, "Surface Engineering" Vol 5, 1994, USA.
3. RICKERBY, D., *A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion*, Surface & Coatings Technology, 36 (1988) 541-557.
4. TAKADOUM H. Y BENNANI H., *Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films*, Surface & Coatings Technology 96 (1997) 272-282.
5. SUBRAMANIAN C., STRANFFORD K., WILKS T., WARD L., Y McMILLAN W., *Influence of substrate roughness on the scratch adhesion of titanium nitride coatings*, Surface & Coatings Technology 62 (1993) 529-535.
6. RODRIGO, A., *Caracterización de adherencia, dureza y espesor de recubrimientos duros*. Cuarto curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma CNEA-JICA. Buenos Aires, 2001, pp 195-215.
7. LAING K., HAMPSHIRE J., TEER D. y CHESTER G., *The effect of ion current density on the adhesion and structure of coatings deposited by magnetron sputter ion plating*, Surface & Coatings Technology, 112 (1999) 177-180.
8. SANTANA, Y. *Comportamiento ante el desgaste deslizante de la aleación de aluminio 7075-T6 con y sin recubrimiento duro de TiN<sub>0.65</sub>*. Tesis. Caracas. Universidad Central de Venezuela Facultad de Ingeniería Metalúrgica. 2002 pp 3.

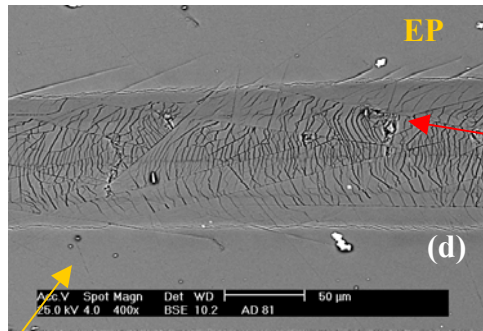
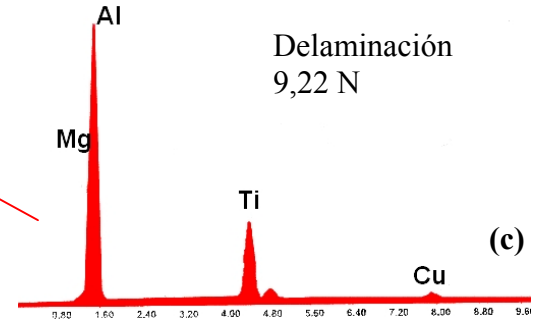
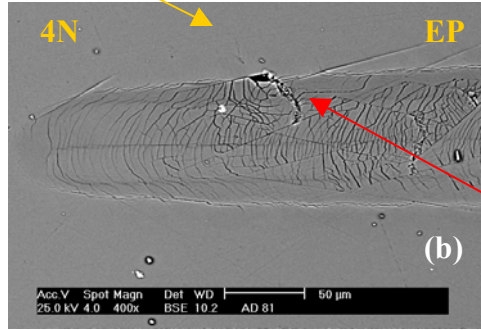
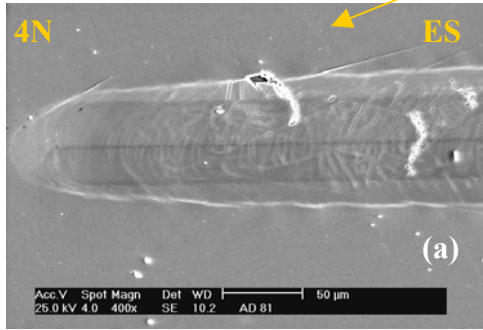
9. ROGRIGO ADOLFO, “*Efectos de las variables de procesos reactivos de deposición por plasma sobre las propiedades de los recubrimientos duros*”. Cuarto curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma CNEA-JICA. Buenos Aires, 2003. pp 173-194.
10. VALLI, J., MOLARIUS J., y CORONEN A., *The effect of nitrogen content on the critical normal force in scratch testing of ti-N films*, Thin Solid Films, 154 (1987) 351-360.
11. ASHRAFIZADEH F., *Adhesion evaluacion of PVD coating to aluminum substrate*, Surface & Coatings Technology 130 (2000) 186-194.
12. PERRY, A., LAENG, P y HINTERMANN, *A review – Adhesion measurement o hard thin well-adhering coating*. 475-487.
13. BULL S. Y RICKERBY D., *Evaluation of coatings*, Advanced surface coating: A handbook of surface engineering, Blackie, USA, 1991, pp 315-342.
14. OLLENDORF, H. y SCHNEIDER, D., *A comparative study of adhesion test methods for hard coating*, Surface & Coatings Technology 113 (1999) 86-102.
15. STEINMANN, A, TARDY Y. y HITERMANN, E. *Adhesion testing by the scratch test metod: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load\** , Thin solid films, 154 (1987) 33-54
16. RICKERBY, D y MATTHEWS, A, *Advance surface coating: a Handbook of surface engineering*. Chapman and Hall, U.S.A., 1991 pp 140.
17. BULL, S. J., *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface & Coating Technology, 50 (1991) 25-32.

18. BRÜHL, Sonia. *Recubrimientos por plasma PVD. Cuarto curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma CNEA-JICA*. Buenos Aires, 2001, pp 105-121.
19. LUGSCHEIDER, E., y Colaboradores, *PVD Coating on aluminum substrate*, *Surface & Coatings Technology*, 74-75 (1995) 497-502.
20. METAL HANDBOOK. *Properties and selection: non ferrous alloy special-purpose materials*. Vol. 2, pp 15-61.
21. AVNER, SIDNEY H. *Introducción a la metalurgia física*. Mc Graw-Hill, 2<sup>a</sup> Edición, 1979, pp 483-484.
22. SMITH F. WILLIAM. *Precipitation hardening of aluminum alloy*, ASM, OHIO, pp 9-1 a 9-22.
23. PUCHI-CABRERA E., *A new model for the computation of the composite hardness of coated systems*, *Surface and coatings technology* 160 (2002) 177-186.
24. SBRAMANIAN C., STRAFFORD K., WILKS T., WARD L. y Mc MILLAN W., *Influence of substrate roughness on the scratch adhesion of titanium nitride coating*, *Surface and Coatings Technology* 62 (1993) 529-535.
25. WÄNSTRAND O., SCHWARZER N., CHUDOBA T. y KASSMAN-RUDDPHI Å, *LOAD CAPACITY OF Ni Plated media in spherical indentation: experimental and theoretical results*, *Surface Engineering*, 2002 Vol 18 N° 2.
26. HOLLSTEIN F., WIEDEMANN R. y SCHOLZ J., “Characteristics of PVD-Coating on AZ31hp magnesium alloys”. *Surface and coating Technology* 162 (2003) 261-268.

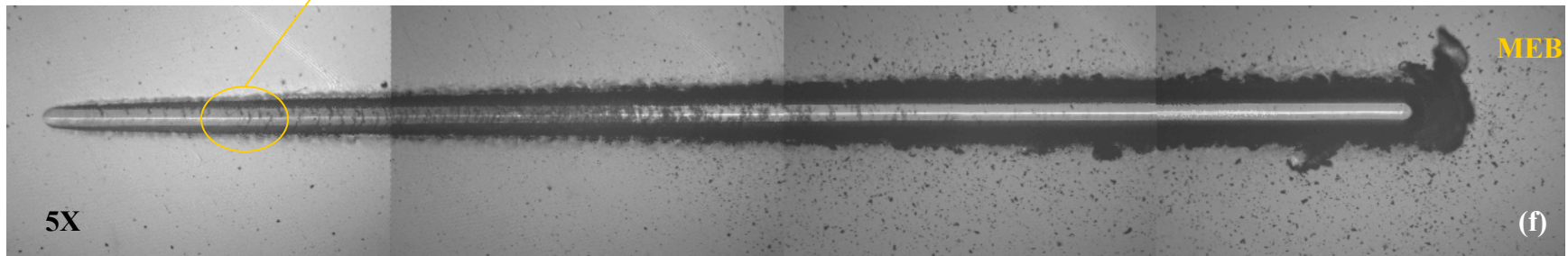
27. WÄNSTRAND O., KASSMAN-RUDDPHI Å., y HOYMARK S., *Design of low weight components a theoretical approach*, Surface Engineering 2002 Vol 18 N° 2.
28. WÄNSTRAND O., LARSSON M., y KASSMAN-RUDDPHI Å., *An experimental method for evaluation of the load-carrying capacity of coated aluminum: the influence of coating stiffness, hardness and thickness*, Surface and coatings technology 127 (2000) 107-113.

**ANEXO I: HUELLAS COMPLEMENTARIAS DE LOS ENSAYOS DE RAYADO  
HECHOS EN LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024-T3 RECUBIERTAS CON  $TiN_{0.9}$**

Zona Inicial 4 N

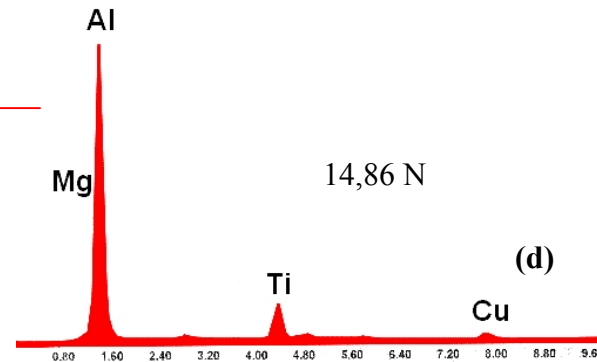
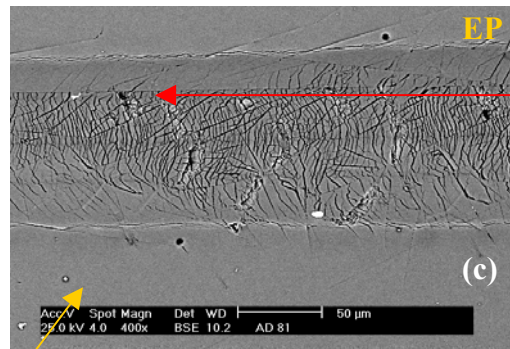
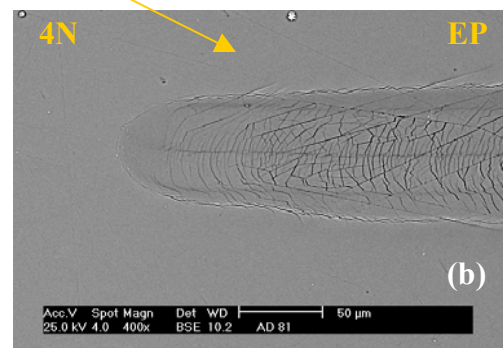
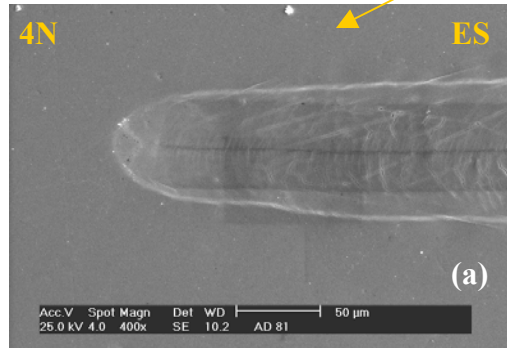


Todas a  
400X

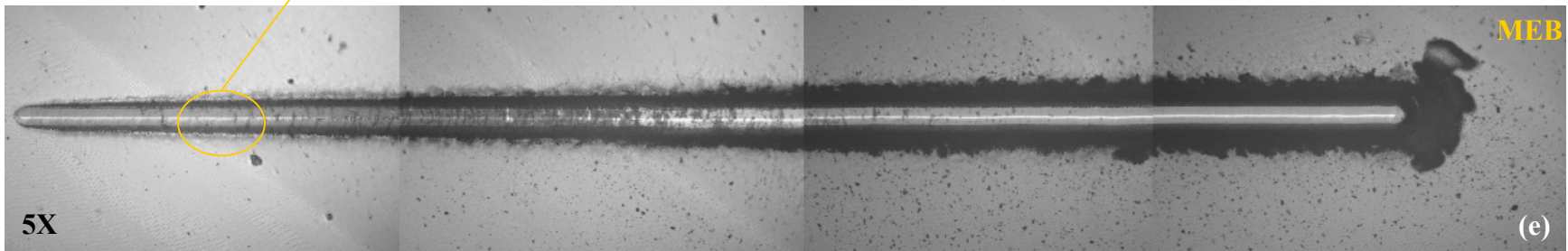


Anexo I a., Al 2024-T3 recubierta con TiN<sub>0,9</sub>. Agrietamiento inicial y zona de desprendimiento del recubrimiento.

Zona Inicial 4 N

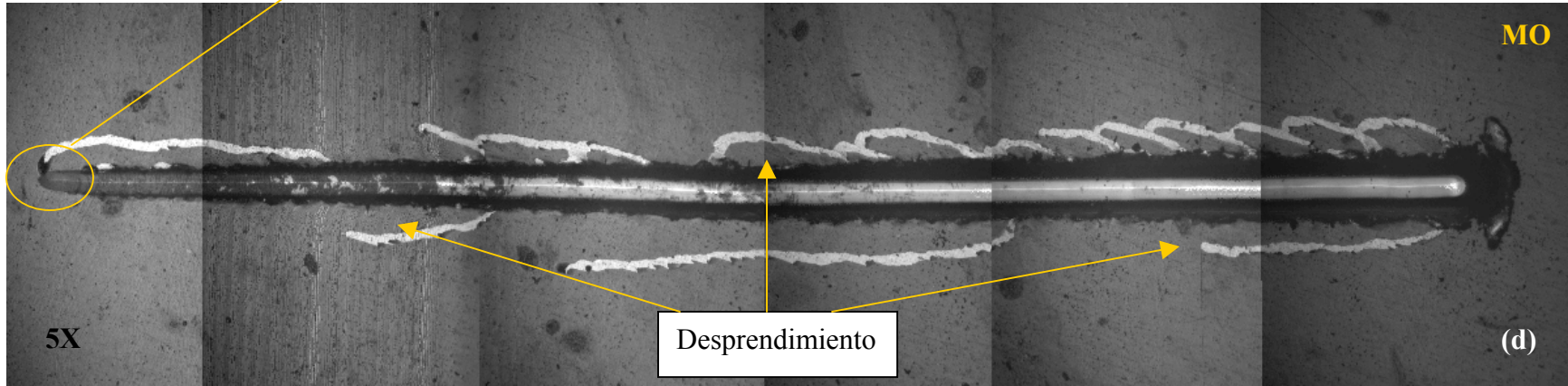
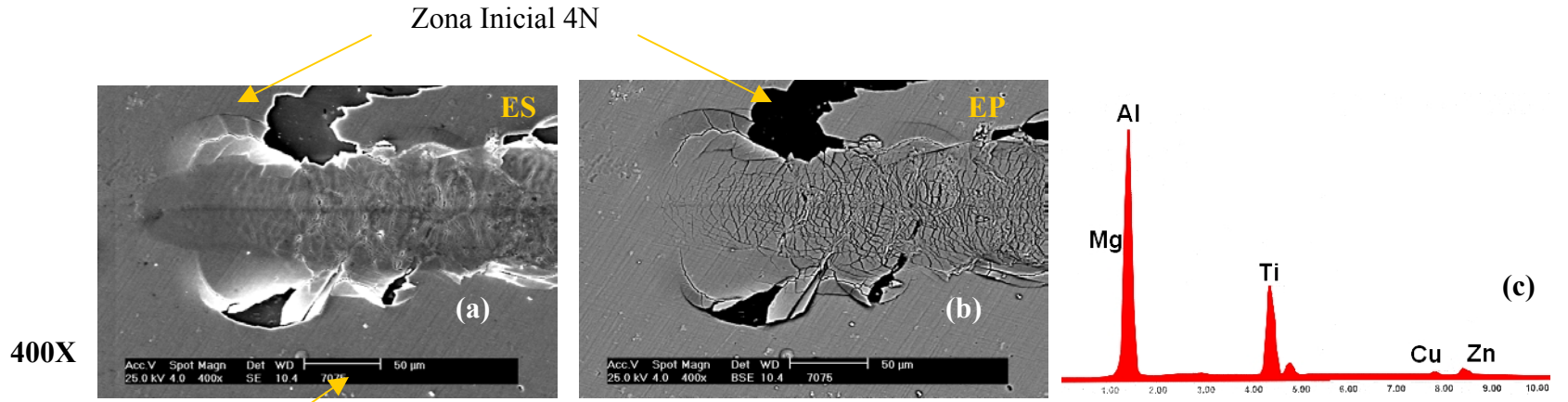


Todas a  
400X

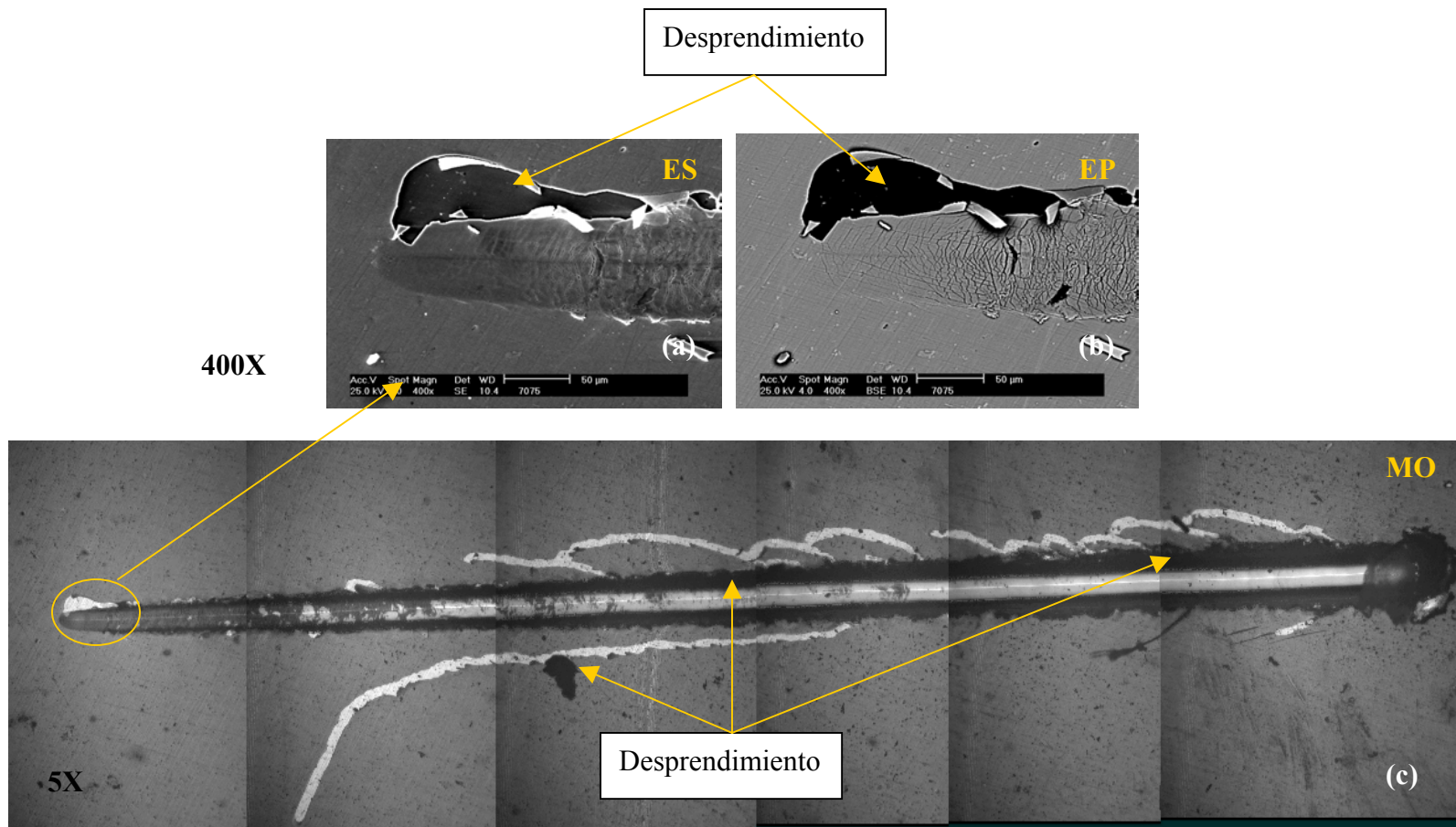


Anexo I b., Al 2024-T3 recubierta con  $TiN_{0.9}$ . Agrietamiento inicial y zona de desprendimiento del recubrimiento.

**ANEXO II: HUELLAS COMPLEMENTARIAS DE LOS ENSAYOS DE RAYADO  
HECHOS EN LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6 RECUBIERTAS CON  $TiN_{0.9}$**



Anexo II a., ensayo de rayado realizado en la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con  $\text{TiN}_{0.9}$



Anexo II b. Ensayo de rayado realizado en la aleación de aluminio 7075-T6 recubierta con TiN<sub>0,9</sub>