

TESIS DEFENDIDA POR
David Cervantes Vásquez
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Leonel Cota Araiza
Codirector del Comité

Dr. Amilkar Fragiél Alcina
Codirector del Comité

Dr. Wencel De la Cruz Hernández
Miembro del Comité

Dr. Heriberto Márquez Becerra
Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Castrillón
*Coordinador del programa de posgrado en
Física de materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

Marzo de 2009

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO COMO RECUBRIMIENTO
ANTICORROSIVO SINTETIZADAS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA
REACTIVA DC A MAGNETRÓN**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

DAVID CERVANTES VÁSQUEZ

Ensenada, Baja California, México, marzo de 2009.

RESUMEN de la tesis de **David Cervantes Vásquez**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de materiales. Ensenada, Baja California, México, marzo de 2009.

**PELÍCULAS DE NITRURO DE VANADIO COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO
SINTETIZADAS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA DC A MAGNETRÓN**

Resumen aprobado por:

Dr. Leonel Cota Araiza
Codirector de Tesis

Dr. Amilkar Fragiél Alcina
Codirector de Tesis

El propósito de este trabajo fue el crecimiento de películas de nitruro de vanadio mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC asistida por magnetrón, utilizando acero calidad herramienta (D2) como sustratos. El crecimiento de las películas se realizó a diferentes presiones parciales de N_2 en un intervalo de 0.2 a 1.0 mTorr. El comportamiento electroquímico de estas películas fue analizado mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), utilizando una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 5% como electrolito, obteniéndose densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) para el acero recubierto muy inferiores al acero sin recubrir indicando el fuerte nivel de protección que tiene los recubrimientos o las películas sintetizadas. La determinación de las propiedades mecánicas de las películas antes mencionadas arrojan valores de dureza en un intervalo de 16 a 24 Gpa dependiendo de la presión parcial de nitrógeno durante el crecimiento de la película. Esta característica refleja que estas películas se encuentran en la categoría de recubrimientos duros. La caracterización físico-química de la superficie de los recubrimientos consistió en el análisis de composición elemental por espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS) y espectroscopía de electrones Auger (AES) encontrando vanadio, nitrógeno y carbono. La estructura cristalográfica revela la formación de la fase cúbica VN determinada por difracción de rayos X (XRD). La topografía de los recubrimientos fue observada a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras Clave: Películas delgadas, nitruro de vanadio, recubrimiento anticorrosivo, pulverización catódica reactiva, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

ABSTRACT of the thesis presented by David Cervantes Vásquez as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México. March 2009.

**VANADIUM NITRIDE FILMS AS ANTICORROSIVE COATING PREPARED BY REACTIVE DC
MAGNETRON SPUTTERING**

The goal of this work was to grow vanadium nitride films onto polished D2 tool-grade steel substrates by applying a reactive DC magnetron sputtering system. During the growth process, the N₂ partial pressure was varied from 0.2 to 1.0 mTorr. The corrosion resistance of vanadium nitride films has been determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in a 5% NaCl solution as electrolyte. Compared with the bare substrate, the corrosion test revealed that the corrosion current density for vanadium nitride /steel system decreased significantly, indicating that the vanadium nitride films indeed provide high corrosion resistance. The mechanical properties of the films were measured by nanoindentation. Film hardness values varied from 16 to 24 GPa, depending on N₂ pressure. These hardness values correspond to the hard coatings category. X ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) were used to obtain the chemical compositions of the films. The results show that they consist of vanadium, nitrogen and carbon. X ray diffraction (XRD) shows that a cubic VN structure is formed. Scanning electron microscopy (SEM) was applied in order to study the morphology of the films.

Keywords: Thin films, vanadium nitride, anticorrosive coating, reactive magnetron sputtering, electrochemical impedance spectroscopy, nanoindentation, XRD, XPS, AES.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis Dr. Leonel Araiza Cota y Dr. Amilkar Fragiél Alcina y comité de tesis Dr. Wencel De la Cruz Hernández y Heriberto Márquez Becerra por su amistad y apoyo para la realización de mi tesis.

A mis papás Jesús Cervantes Cortés y Ma. Eugenia Vásquez Ortiz.

Al Dr. Juan Cruz Reyes y a la MC Evangelina Herrán Paz por amistad y apoyo incondicional antes y durante mi estancia en Ensenada en la realización de mi maestría.

A Javier Hernández por su apoyo técnico durante el crecimiento de las películas de VN en la cámara de depósito del laboratorio de películas delgadas.

A Eloísa Aparicio por la adquisición de los difractogramas de rayos X.

A Israel Gradilla por la toma de imágenes de microscopía electrónica.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por las mediciones de propiedades mecánicas

A Javier Dávalos por el apoyo técnico en el pulido de los substratos de acero utilizados.

A Fabián Alonso por el apoyo técnico en la toma de perfiles de la superficie de los substratos de acero.

A Philippe Robin por su apoyo y asesoría en el análisis de resultados de esta tesis.

A Eric Flores, Juan Peralta, Margot Sainz, Alejandro Tiznado, Enrique, Jorge Palomares, Carlos González y Miguel Hernández por su amistad y apoyo técnico durante la realización de mi maestría.

A M. en C. Dolores Sarracino, Citlali Romero, Norma Fuentes e Ivonne Best por su apoyo y amistad.

Al Centro de Investigación Científica de Educación Superior de Ensenada y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología – UNAM por darme la oportunidad de estudiar y crecer profesionalmente.

Al CONACYT por el apoyo recibido para la realizar mis estudios de maestría.

CONTENIDO

I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
III. Hipótesis de Investigación	9
IV. Metodología Experimental	11
IV.1. Pulverización catódica DC (DC sputtering)	11
IV.2. Pulverización catódica reactiva DC	13
IV.3. Crecimiento de películas delgadas de nitruro de vanadio	13
IV.4. Metodología para la caracterización fisicoquímica	15
IV.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	16
IV.4.2. Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS)	17
IV.4.3. Espectroscopía de electrones Auger (AES)	18
IV.4.4. Difracción de rayos X (XRD)	21
IV.4.5. Nanoindentación	24
IV.4.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	26
V. Resultados y discusión	31
V.1. Topografía de los recubrimientos por SEM.	31
V.2. Identificación y cuantificación de los elementos presentes sobre la superficie de los recubrimientos por XPS.	31
V.3. Identificación elemental y perfiles de concentración por AES.	33
V.4. Cristalinidad y fases cristalográficas por XRD.	38
V.5. Propiedades mecánicas por nanoindentación.	40
V.6. Comportamiento anticorrosivo por EIS.	47
VI. Conclusiones	52

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. No. de perforaciones hechas sobre distintos materiales con brocas 1) no recubierta, 2) recubierta con TiN y 3) recubierta con (Ti,Al)N.	2
2. AES de una película de nitruro de vanadio (Dai, <i>et al</i> , 1999)	4
3. Espectro XPS de películas de nitruro de vanadio (Galesic y B. O. Kolbesen, 1999)	5
4. Difractograma XRD. a) SiO ₂ , b) nitruración en horno convencional y c) nitruración por RTP (Galesic <i>et al</i> , 2001)	5
5. Difractogramas de XRD. F = 17 J/cm ² , p = 10 Pa, d = 40 mm y T = 500 °C (izq) y 20 °C (der), (D' Anna <i>et al</i> , 2002).	6
6. Difractogramas XRD de películas de nitruro de vanadio.	6
7. Espectros XPS de películas de nitruro de vanadio depositadas con una temperatura de sustrato de 250 °C (Glaser <i>et al</i> , 2007).	7
8. Vista transversal del sistema de pulverización catódica a magnetrón. Los iones de argón son acelerados hacia el blanco con la finalidad de arrancar material de que está constituido el blanco.	12
9. Algunos fenómenos durante el bombardeo de una superficie con iones acelerados.	12
10. Cámara de depósito Kurt Lesker Company	14
11. Fenómenos que ocurren al incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra	15
12. Microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-5300	16
13. Esquema del principio físico del proceso de XPS	18
14. Equipo PHI 548 para análisis por XPS	18
15. Equipo SAM-PHI 595 para análisis por AES y perfiles de concentración	19
16. Esquema del proceso de generación de electrones Auger	19

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura	Página
17. Ley de Bragg. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X al incidir sobre una estructura cristalina	21
18. Difractograma de rayos X de nitruro de vanadio cúbico	22
19. Interior del equipo de XRD Philips X' Pert	23
20. Huella dejada por un indentador piramidal sobre la superficie del material.	24
21. Sección transversal de la huella de una indentación.	25
22. Curva carga-desplazamiento	25
23. Nano-indentador para la obtención de los valores de dureza	26
24. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de una celda electroquímica de un proceso simple $Ox + ne^- \rightarrow Red.$, a) sin difusión y b) con difusión.	29
25. a) fotografía de los depósitos generados, b), c), d), e), y f) imágenes de SEM para las diferentes presiones parciales de N_2 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 mTorr respectivamente).	31
26. Espectros de XPS para los recubrimientos crecidos a distintos porcentajes de presión parcial de nitrógeno a) 5% (0.2 mTorr N_2), b) 10% (0.4 mTorr N_2), c) 15% (0.6 mTorr N_2), d) 20% (0.8 mTorr N_2) y f) 25% (1.0 mTorr N_2).	32
27. Espectros de AES. Del lado izquierdo se tienen los espectros antes del perfil de concentración y del lado derecho se tienen los espectros después del perfil de concentración para las diferentes presiones parciales de nitrógeno 5% (0.2 mTorr), 10% (0.4 mTorr), 15% (0.6 mTorr), 20% (0.8 mTorr) y 25% (1.0 mTorr).	33 y 34
28. Perfiles de concentración de las películas de nitruro de vanadio. Vanadio y nitrógeno suben al tiempo que caen carbono y oxígeno	37
29. Difractogramas de rayos X Bragg-Brentano, con geometría tradicional para polvos, de las diferentes muestras depositadas al variar la presión parcial de N_2	39

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura	Página
30. Difractogramas de rayos X con geometría de ángulo rasante, de las diferentes muestras depositadas al variar la presión parcial de N ₂	40
31. Tamaño de grano de las distintas películas de nitruro de vanadio en función de la presión parcial de N ₂ .	40
32. Curvas de Carga-descarga para los diferentes recubrimientos crecidos. Las curvas muestran el comportamiento para las cargas de indentación de inicio y las dos cargas más altas	41
33. Curvas Esfuerzo-Deformación para los diferentes recubrimientos crecidos. Solo se muestran las curvas de carga de indentación de inicio y las dos cargas más altas	43 y 44
34. Dureza de los recubrimientos en función del tamaño de grano. Los porcentajes indican la presión parcial de N ₂ con que fueron crecidos los depósitos.	44
35. Variación del módulo de Young con respecto a la distancia de penetración	46
36. Gráficos de Nyquist, a) acero, b) 5% (0.2 mTorr), c) 10% (0.4 mTorr), d) 15% (0.6 mTorr), e) 20% (0.8 mTorr) y f) 25% (1.0 mTorr) en presión parcial de N ₂ .	48 y 49
37. Resistencia a la polarización (■) y densidad de corriente (●) para el acero sin recubrimiento (el acero es una referencia y sus valores de R _p e i _{corr} no están en función de un tamaño de grano) y películas de nitruro de vanadio en función del tamaño de grano. Los porcentajes indican la presión parcial de N ₂ con que fue crecida cada muestra.	49
38. Circuito equivalente que se ajusta a recubrimientos cuya porosidad es significativa (comúnmente recubrimientos poliméricos y pinturas).	50
39. Circuito equivalente utilizado en sistemas de corrosión sin influencia del control por difusión, y porosidades considerables.	50

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Valores de impedancia de componentes eléctricos y combinaciones empleados en los circuitos equivalentes, siendo D_O y D_R los coeficientes de difusión y C_O y C_R las concentraciones en el seno de las especies oxidada y reducida, A el área del electrodo, F la constante de Faraday y n el número de electrones.	28
II. Porcentajes de concentración atómica de vanadio, nitrógeno y carbono para las distintas muestras en función de la presión parcial de N_2 durante el depósito	35
III. Cocientes de las intensidades de las señales de vanadio en los espectros de AES después de 45 minutos de erosión con iones de argón.	36
IV. Valores de dureza y módulo de Young.	43
V. Datos de resistencia a la polarización (R_p), capacitancia (C_{dl}), resistencia del medio corrosivo (R_s) y densidad de corriente (i_{corr}) para los distintos recubrimientos crecidos	51

I. INTRODUCCIÓN

La constante necesidad de aumentar la vida productiva de utensilios diversos y herramientas y de minimizar los tiempos de producción, costos y paros por mantenimiento, exigen una mejora de las propiedades fisicoquímicas de la superficie de los materiales de trabajo.

La obtención de recubrimientos sobre utensilios diversos y herramientas ha estado en constante desarrollo en las últimas décadas. La evolución industrial en el campo de la competitividad y las mejoras de producción basados en aumentarla sin incrementar costos, ha inducido el desarrollo de mejoras en las propiedades de la superficie de los materiales que se están empleando. Ahora, no sólo se busca mejorar las propiedades en general de los materiales sino que, se buscan recubrimientos específicos que se especialicen en la mejora de alguna propiedad específica para cierta aplicación. Propiedades como resistencia al desgaste, coeficiente de fricción, dureza, tenacidad, resistencia a la corrosión, se combinan para obtener un recubrimiento que se adapte mejor a las condiciones de trabajo. Un recubrimiento, como factor aislado, no puede garantizar la obtención de los resultados óptimos deseados sino que es necesario tomar en cuenta otros factores como lo son: las propiedades del metal base, el tratamiento térmico, el estado y preparación de la superficie a recubrir. Al tomar en consideración todos estos factores se puede asegurar un mejor rendimiento final de las piezas recubiertas para el uso específico para el que fueron diseñadas. Estos recubrimientos han permitido que materiales convencionales, como el acero, puedan ser utilizados más eficientemente e incrementar el tiempo de vida de la pieza de trabajo y la calidad del producto final.

En el campo de los recubrimientos duros, los nitruros de metales de transición son compuestos de gran interés debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, como lo son el punto de fusión, la conductividad, buena estabilidad química además de ser considerados como materiales duros (L. E. Toth, 1991 y W. W. Williams, 1971). Debido a estas propiedades, los nitruros de metales de transición poseen una amplia gama de aplicaciones tecnológicas como lo son recubrimientos duros resistentes al desgaste y a la corrosión, superconductores y en componentes microelectrónicos.

Los primeros recubrimientos sintéticos duros fueron los materiales binarios TiN y TiC (Espinoza, 2002). Mediante pruebas de campo en piezas de diversos materiales recubiertas con estos compuestos, se encontró un incremento en el tiempo de vida o en la velocidad de trabajo, en comparación con piezas no recubiertas. En la figura 1 se presenta una comparación en el rendimiento de brocas no recubiertas y, por otro lado, brocas recubiertas con TiN y (Ti,Al)N. A partir de los recubrimientos duros “simples”, TiN y TiC, se han desarrollado varias estrategias para obtener recubrimientos con mejores propiedades. Estas investigaciones se extendieron a un gran número de elementos como Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Al, y Si (Sundgren, 1986).

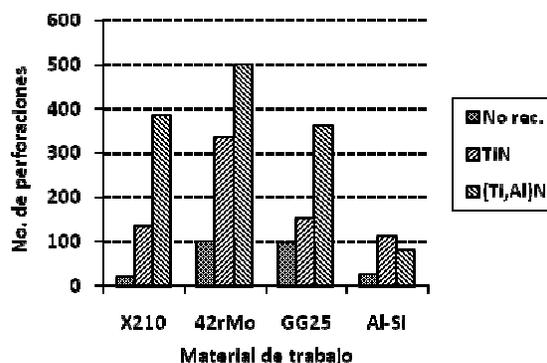


Figura 1. No. de perforaciones hechas sobre distintos materiales con brocas 1) no recubierta, 2) recubierta con TiN y 3) recubierta con (Ti,Al)N

Dentro de los nitruros de metales de transición, el nitruro de vanadio puede tener aplicaciones tanto para mejorar propiedades mecánicas como en aplicaciones de microelectrónica, además posee propiedades refractarias y superconductoras. (H. Gueddaoui, et al, 2006). Las propiedades de las películas delgadas de VN son muy sensibles al tipo de microestructura y a la morfología de crecimiento, lo cual, está definido por la composición química final. Las variaciones en la composición química son causa de la presencia de vacancias de nitrógeno en la estructura del VN y estas vacancias son las que determinan la fase más estable de nitruro de vanadio. Se ha reportado (H. Gueddaoui *et al.*, 2006), que todas las propiedades como la composición química, la microestructura, las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas dependen de los parámetros con que se haya hecho el depósito.

II. ANTECEDENTES

A continuación se presentan algunos trabajos realizados para conocer las propiedades de películas delgadas de nitruro de vanadio, que es el material de mayor interés para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Se han aplicado diversas técnicas para producir películas delgadas de nitruro de vanadio. Utilizando hornos convencionales la velocidad de reacción entre V y N₂ sólo se aprecia a temperaturas mayores a 1350 °C (P. K. Tripathy *et al*, 1994).

X. Chu *et al*, 1996, depositó películas delgadas de nitruro de vanadio sobre sustratos de acero M2 utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón. Estos depósitos se realizaron en una atmósfera de Ar - N₂ variando la presión parcial del N₂. En este estudio se encontró que la presión de N₂ es el parámetro que define la formación de las diferentes fases de nitruro de vanadio pudiendo obtener: vanadio metálico, β -V₂N_x hexagonal y δ -VN_x cúbico, además de sólidos amorfos del sistema V-N_x. Las películas de fase β -V₂N_x presentaron la mayor dureza, con un valor de 29.4 GPa (3000 kgf/mm²).

R. Sanjinés *et al*, 1998, crecieron películas delgadas de nitruro de vanadio mediante la técnica de pulverización catódica RF a magnetrón. En éste trabajo se muestra un estudio sobre la relación que existe entre la estructura electrónica de las fases hexagonal y cúbica del nitruro de vanadio, del nitruro de cromo y del nitruro de molibdeno, y propiedades específicas de las películas como la dureza. De esta investigación se tiene que la fase hexagonal presenta interacciones metal-metal más fuertes a diferencia de la fase cúbica, es decir, la fase hexagonal presenta un enlace químico covalente fuerte metal-metal y es a éste carácter covalente al que se le atribuye que la fase hexagonal presente mayor dureza respecto a la fase cúbica. Los valores de dureza, por microindentación, para las fases V₂N y VN_{0.8} fueron: 25 GPa y 22 GPa respectivamente. Estos depósitos fueron hechos sobre sustratos de silicio.

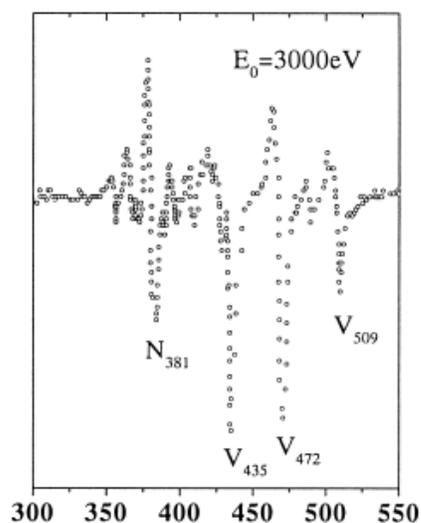


Figura 2. AES de una película de nitruro de vanadio (Z. N. Dai, *et al*, 1999)

Mediante el método de ablación láser pulsado (PLD) se han obtenido buenos resultados para la formación de películas delgadas de nitruros de metales de transición (Mihailescu *et al*, 1993 y Mihailescu *et al*, 1996) pero son pocos los investigadores que han utilizado esta técnica para preparar películas delgadas de nitruro de vanadio. Dai *et al*, 1999, realizó el primer crecimiento de películas delgadas de nitruro de vanadio mediante la técnica PLD. Para el crecimiento de las películas se trabajó con diferentes presiones de N₂ y con diferentes temperaturas de substrato. Sin embargo, las condiciones que generaron películas de nitruro de vanadio cercana a la estequiométrica fueron una mezcla de nitrógeno con 3% de hidrógeno a una presión total de 200 Pa y una temperatura del substrato de 450 °C manteniendo el depósito durante un periodo de 50-60 minutos. Con este trabajo Dai, *et al*, 1999, obtuvieron recubrimientos de nitruro de vanadio con estequiometría VN_{0.96}. La figura 2 muestra un espectro AES de una de estas películas, la cual fue crecida sobre un substrato de α -Al₂O₃.

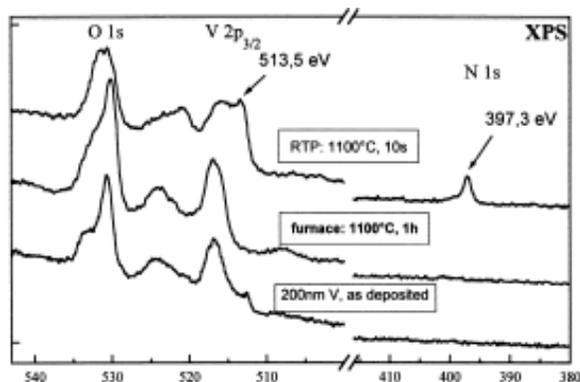


Figura 3. Espectros XPS de películas de nitruro de vanadio (I. Galesic y B. O. Kolbesen, 1999)

El trabajo de Galesic y Kolbesen, 1999, consistió en la conversión de películas de vanadio, crecidas sobre óxido de silicio, en nitruro de vanadio mediante la reacción con nitrógeno molecular empleando el método de tratamiento térmico de alta velocidad (RTP) en un intervalo de temperatura de 900 a 1100 °C con un tiempo de reacción del orden de segundos. En este trabajo se encontró la formación de las fases de nitruro de vanadio β -V₂N y δ -VN dependiendo de la temperatura y del tiempo de exposición al nitrógeno. En la figura 3 se observan los espectros de XPS obtenidos en este trabajo de nitruración por horno convencional y por la técnica RTP, en donde, se observa que por horno convencional no se lleva a cabo la nitruración al no aparecer un pico para nitrógeno a diferencia del espectro de XPS correspondiente a la película nitrurada por RTP donde aparece un pico asignado a nitrógeno en una energía de enlace de 397.3 eV. En ambos casos se aprecian picos que corresponden a oxígeno, lo cual, indica formación de óxidos de vanadio ya que los picos de vanadio sugieren más de una contribución de especies químicas de vanadio.

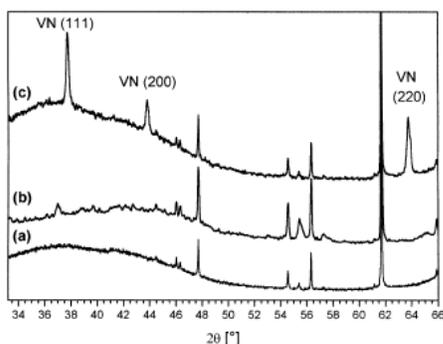


Figura 4. Difractograma XRD. a) SiO₂, b) nitruración en horno convencional y c) nitruración por RTP (I. Galesic *et al*, 2001)

Galesic *et al*, 2001, mejoraron la nitruración de películas delgadas de vanadio mediante el método RTP logrando la formación de nitruro de vanadio en la fase δ -VN sobre el espesor total de la película de vanadio (200nm). La figura 4 muestra los difractogramas de películas de nitruro de vanadio sintetizadas en horno convencional y por la técnica RTP. La conversión total de la película de vanadio se lleva a cabo en unos cuantos segundos a temperaturas mayores a 900 °C.

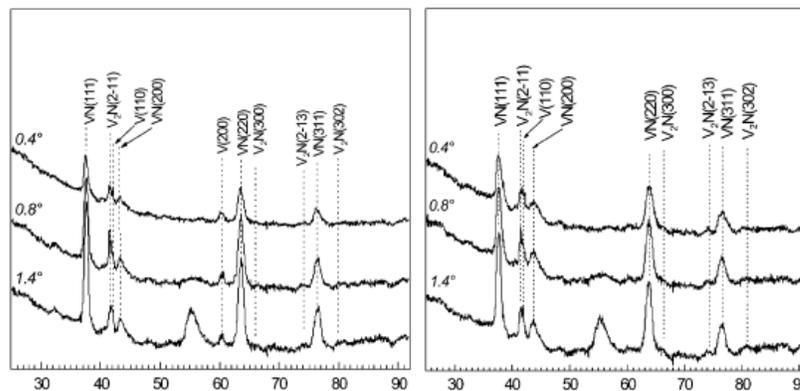


Figura 5. Difractogramas de XRD. $F = 17 \text{ J/cm}^2$, $p = 10 \text{ Pa}$, $d = 40 \text{ mm}$ y $T = 500 \text{ °C}$ (izq) y 20 °C (der) (E. D' Anna *et al*, 2002)

D' Anna *et al*, 2002, depositaron películas delgadas de nitruro de vanadio sobre substratos de silicio empleando el método de ablación láser reactiva con láser excímero. Aquí se formó la fase V_2N al hacer incidir un haz de láser con densidad de energía de 16 a 19 J/cm^2 y una presión de nitrógeno de alrededor de 100 Pa. Con presiones de nitrógeno de entre 1 a 10 Pa obtuvieron preferentemente la fase VN. Por otro lado, la cristalinidad de las películas se incrementa al aumentar la temperatura de los substratos obteniendo mejor cristalinidad para una temperatura de depósito de 500 °C, figura 5.

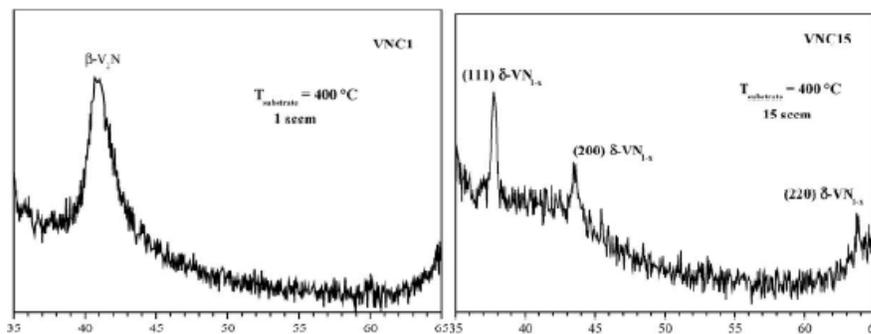


Figura 6. Difractogramas XRD de películas de nitruro de vanadio. (H. Gueddaoui, *et al*, 2006)

Se han aplicado otros métodos, como el de arco catódico pulsado con doble fuente para producir películas delgadas de nitruro de vanadio. Con este método se han obtenido películas con espesores de 69 nm, dureza de 5.6 GPa y módulo de Young de 307 GPa. (Latilla *et al*, 2006).

Gueddaoui, *et al*, 2006, sintetizaron películas delgadas de VN a partir de la técnica de pulverización catódica reactiva planar DC a magnetrón. En este trabajo se hace un estudio de las variaciones estructurales y morfológicas al variar el flujo de nitrógeno de 0 a 15 sccm. Los depósitos se realizaron sobre el plano (100) de substratos de silicio a dos diferentes temperaturas 150 y 400° C, encontrando que la composición química del nitruro de vanadio varía en función del flujo de nitrógeno, reportando la formación de las fases β - V_2N_{1-x} a bajos flujos de N_2 y la fase δ - VN_{1-x} a flujos de N_2 mayores de 4 sccm, figura 6.

Glaser *et al*, 2007, elaboraron películas delgadas de nitruro de vanadio y de nitruro de titanio por el método de pulverización catódica DC a magnetrón desbalanceado. Las fases obtenidas fueron TiN y $VN_{0.8}$. Posteriormente este autor realizó estudios de oxidación al someter los recubrimientos, de nitruro de vanadio y de nitruro de titanio, a atmósferas de oxígeno a altas temperaturas y de cómo la formación de los óxidos correspondientes influyen sobre las propiedades tribológicas de las películas delgadas. El comportamiento de oxidación fue analizado por XPS, figura 7.

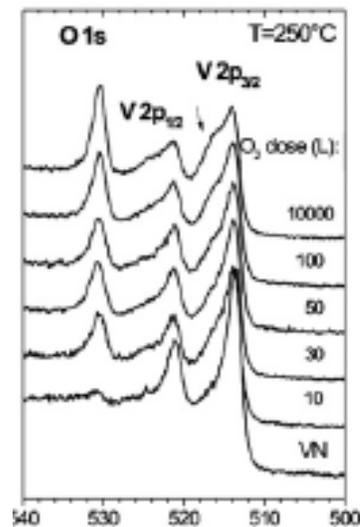


Figura 7. Espectros XPS de películas de nitruro de vanadio depositadas con una temperatura de sustrato de 250 °C. (Glaser *et al*, 2007)

En cuanto a recubrimientos anticorrosivos, existen trabajado con películas de nitruro de niobio depositadas por pulverización catódica reactiva a magnetrón encontrando la formación de las fases β -Nb₂N, δ -NbN y δ' -NbN al variar la presión parcial de nitrógeno (Fenker *et al*, 2003). Estos depósitos fueron hechos sobre acero de alta velocidad con el fin de protegerlo contra la corrosión. En el caso de las pruebas de corrosión se encontró que la densidad de corriente disminuye con el recubrimiento de nitruro de niobio, lo cual, indica buen comportamiento anticorrosivo siendo la densidad de corriente menor para el nitruro de niobio formado a menor presión parcial de nitrógeno. El electrolito utilizado para la realización de las pruebas de corrosión fue NaCl 0.8 M a un pH de 7.

Wen-Jun Chou *et al*, 2003, analizaron la resistencia a la corrosión de acero inoxidable 304 recubierto con películas de ZrN. Este grupo encontró que efectivamente las películas de ZrN protegen al acero contra la corrosión, sin embargo, los mejores resultados fueron para los sistemas de recubrimiento ZrN/Zr, es decir, una película de Zr metálico antes de depositar el ZrN incrementa las propiedades anticorrosivas en relación a los sistemas simples que sólo contienen la película de ZrN.

Por otro lado, Fragiél *et al*, 2008, crecieron películas de nitruro de zirconio utilizando el método de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón depositadas sobre substratos de acero. En este trabajo se estudió la influencia de la presión parcial nitrógeno en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos nitruro de zirconio. El resultado fue que al aumentar la presión parcial de nitrógeno en un intervalo de 0.1 mTorr a 1 mTorr la dureza decrece de 26 a 20 GPa y el módulo de Young de 360 a 280 GPa.

III. HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Como resultado de la revisión bibliográfica se encontró que el nitruro de vanadio posee buenas propiedades mecánicas, por otro lado, se sabe de las propiedades anticorrosivas que poseen los nitruros de metales de transición (Fenker, 2003 y Wen-Jun Chou, 2003). Con estos antecedentes, se plantea la siguiente hipótesis de investigación: **“Las propiedades mecánicas y anticorrosivas de la superficie de aceros (calidad herramienta) pueden mejorarse si se recubren con películas delgadas de nitruro de vanadio, producidas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón”.**

Mientras que las películas delgadas de nitruro de vanadio han sido estudiadas mayormente para conocer sus propiedades mecánicas y electrónicas, su comportamiento como recubrimiento anticorrosivo ha sido poco estudiado; por lo que, en este proyecto se crecieron películas delgadas de nitruro de vanadio por el método de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón, para luego ensayarlas en pruebas de corrosión. La estrategia de la investigación es:

1. Aprovechar las ventajas que ofrece la técnica de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón, para producir los recubrimientos de VN.
2. Asegurar que los recubrimientos tienen la composición química requerida y que estén libres de contaminantes.
3. Asociar el comportamiento anticorrosivo y las propiedades mecánicas (dureza y módulo de Young) con las características físico-químicas y estructurales de las películas.

Quedando definida la estrategia de investigación, los objetivos de la misma son:

1. Producir películas delgadas de nitruro de vanadio por la técnica de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón sobre sustratos de acero calidad herramienta.
2. Obtener información correspondiente a las propiedades anticorrosivas que poseen las películas de nitruro de vanadio utilizando la espectroscopía de impedancia electroquímica.
3. Determinar las propiedades mecánicas como la dureza y el módulo de Young de los depósitos crecidos por medio de nanoindentación.
4. Asociar las propiedades anticorrosivas así como la dureza con la composición química del recubrimiento determinada a partir de la información obtenida de la caracterización fisicoquímica de las películas mediante las técnicas de espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS), espectroscopía de electrones Auger (AES), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC (SPUTTERING)

Las películas delgadas pueden ser depositadas por distintas técnicas como lo son el depósito de vapor químico (CVD), pulverización catódica RF, ablación láser (PLD), pulverización catódica pulsada a magnetrón de alta potencia (HPPMS), pulverización catódica DC a magnetrón, entre algunas otras (Lamier, 1990). En este trabajo se utilizó la pulverización catódica reactiva DC a magnetrón.

La pulverización catódica consiste en la salida de átomos del blanco hacia el sustrato debido al impacto sobre la superficie del blanco con iones acelerados (Stuart, 1983). En este trayecto estos átomos chocan con los iones que son acelerados hacia el cátodo, es decir, hacia el blanco. Esta serie de choques son las que generan el plasma característico de esta técnica de depósito y, dentro del plasma se encuentran presentes tanto iones, electrones y especies neutras. Para poder generar el plasma es necesario hacer vacío del orden de 10^{-5} Torr dentro de la cámara. Esta presión es tomada como una presión base. Enseguida se introduce el argón para ser ionizado, y así, empezar el proceso de erosión iónica. De esta manera, se genera el plasma al aplicar un voltaje negativo en el cátodo. En un inicio debe existir un flujo de corriente pequeño y conforme se va aumentando la diferencia de potencial deben generarse un mayor número de electrones que a su vez generarán un mayor número de especies ionizadas. Además, también existe la generación de electrones secundarios por la interacción de estos primeros electrones con las paredes y demás componentes de la cámara de depósito. Este aumento en el flujo de electrones debe llegar al grado de equilibrar el número de iones con el número de electrones y de esta forma mantener un plasma estable. En un sistema de pulverización convencional existe una pérdida de electrones a través de las paredes de la cámara de depósito. Para minimizar esta pérdida de electrones se acopla un campo magnético que mantiene a los electrones con una trayectoria cicloidal en la vecindad del cátodo. Esto permite un incremento en la eficiencia de la ionización. En la figura 8 se muestra un esquema del proceso de pulverización catódica.

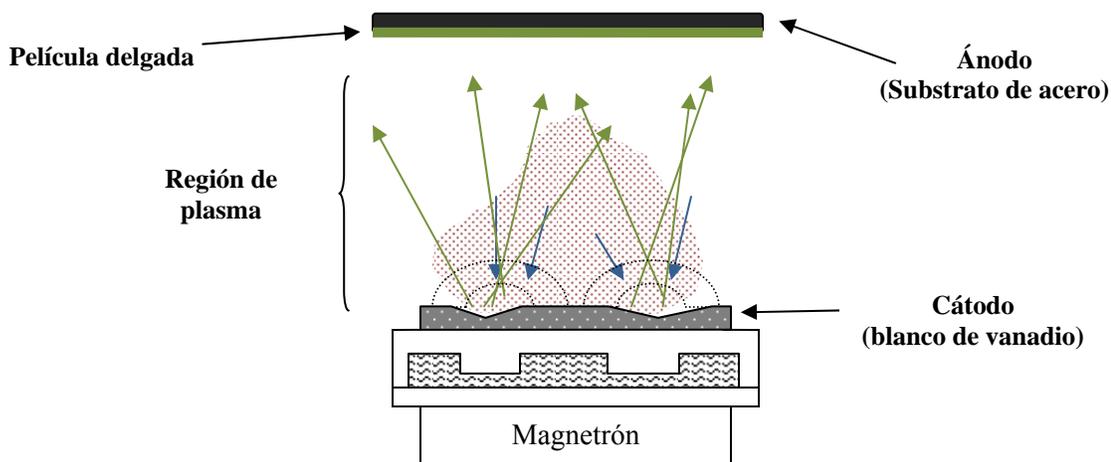


Figura 8. Vista transversal del sistema de pulverización catódica a magnetrón. Los iones de argón son acelerados hacia el blanco con la finalidad de arrancar material del que está constituido el blanco.

Además de arrancar átomos del blanco debido al impacto por bombardeo con iones de alta energía también ocurren otros fenómenos aunados al bombardeo (Stuart, 1983). Estos pueden ser:

- + Reflexión de iones en la superficie del blanco.
- + Implantación de los iones en el blanco, lo cual genera, una serie de colisiones internas que a su vez pueden producir la salida de átomos del blanco.
- + Implantación permanente del ion.
- + Emisión de electrones secundarios.
- + Emisión de rayos X y fotones.

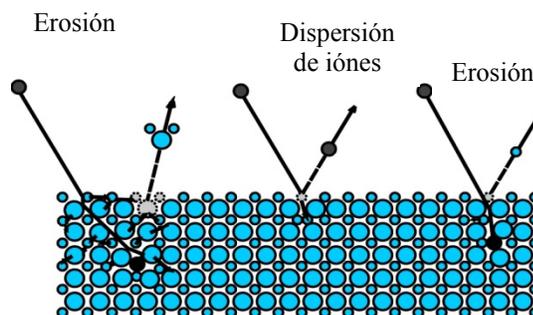


Figura 9. Algunos fenómenos durante el bombardeo de una superficie con iones acelerados.

IV.2. PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA DC

Si además del gas inerte (argón), se introduce un gas reactivo, como lo son, el nitrógeno, oxígeno, metano, entre otros, ocurren reacciones químicas y la consecuente formación de compuestos (Sundgren, 1986). En este caso la composición química de las especies depositadas sobre el sustrato puede ser controlada por la cantidad de gas introducido a la cámara y, de esto depende la reacción total del material metálico que esté siendo removido del blanco. Para este tipo de depósito existen dos modalidades denominadas modo metálico y modo de compuesto. El modo metálico ocurre a baja presión parcial o bajo flujo del gas reactivo y esta se caracteriza por una rápida tasa de depósito. El modo de compuesto ocurre a presión parcial mayor del gas reactivo, con lo cual se incrementa la formación de los compuestos, sin embargo, la tasa de depósito se ve disminuida. El decaimiento en la tasa de depósito se debe en primer lugar a la formación de nuevos compuestos sobre la superficie del blanco y por otro lado, a que la eficiencia de pulverización del gas reactivo generalmente es mucho menor respecto al gas inerte. Hay que recordar que durante el proceso de pulverización ocurren varios fenómenos sobre la superficie del sustrato como difusión, nucleación, coalescencia, bombardeo con especies energéticas entre otros fenómenos, lo cual define las características de la película depositada. También, es posible modificar las propiedades de la película depositada al enfriar o calentar el sustrato sobre el que se está haciendo el depósito.

IV.3. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE NITRURO DE VANADIO

Las películas de nitruro de vanadio fueron crecidas por el método de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón en una cámara Kurt Lesker Company, figura 10, con magnetrón US inc. de 2 pulgadas de diámetro. Para esto se utilizó un blanco de vanadio con una pureza de 99.80%, nitrógeno como gas reactivo con una pureza de 99.99% y argón como gas de pulverización con una pureza de 99.99%.

Antes de crecer las películas delgadas fue necesario preparar los sustratos a recubrir, los cuales, fueron de acero calidad herramienta. El primer paso es el mecanizado, es decir, la obtención de un disco de acero de alrededor 1 cm (1/2 pulgada) de diámetro y un espesor de 2.5 mm (1/8 de pulgada). Posteriormente los discos fueron sometidos a un

proceso de pulido metalográfico que consiste en un desbaste de la superficie con SiC y finalmente un pulido-espejo con disolución de alúmina (Fragiel et al, 2008). El siguiente paso, una vez que se tienen los discos de acero con acabado espejo, es el crecimiento de las películas delgadas. Antes de cada depósito, los substratos fueron limpiados con acetona y enseguida con alcohol, ambos lavados en ultrasonido.

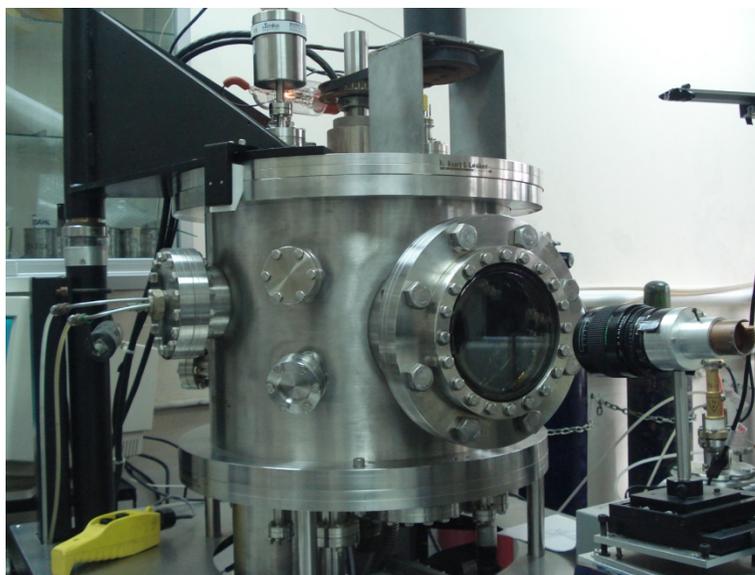


Figura 10. Cámara de depósito Kurt Lesker Company

En este estudio el crecimiento de las películas delgadas se hizo a diferentes presiones de nitrógeno dentro de la cámara del equipo de pulverización catódica con un intervalo de presiones parciales de N_2 de 0.2 a 1.0 mTorr y una variación de depósito de 0.2 mTorr (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 mTorr). Por otro lado, los parámetros de temperatura, potencia y presión total se mantuvieron fijos para todos los depósitos realizados, con valores de 200 °C, 200 Watts y 4 mTorr respectivamente. Antes de cada depósito la presión de vacío en la cámara fue de 1.5×10^{-5} Torr, logrado a través un sistema de vacío que consta de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. Cabe mencionar que la temperatura es un parámetro crítico en este proceso ya que los substratos son de acero y éste a determinadas temperaturas lleva a cabo transformaciones de fase que afectan las propiedades mecánicas del mismo (Davis, 1994). Por esta razón, no es recomendable realizar depósitos con temperaturas del substrato mayores a 300 °C para asegurar que se

conserven las propiedades del material y que no se altere la historia térmica a la cual fue sometido en su manufactura. Antes de cada depósito, el blanco de vanadio fue limpiado utilizando la erosión con iones de argón además se depositó una película muy delgada de vanadio metálico sobre el substrato para mejorar la adhesión.

IV.4. METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Existen técnicas que permiten caracterizar un material a nivel de superficie y/o de volumen usando electrones, neutrones, iones o radiación electromagnética. El empleo de una u otra técnica depende del tipo de muestra a analizar y de la información que se pretende obtener.

Cuando un haz electrónico lo suficientemente energético incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: retrodispersión de electrones incidentes, transmisión de electrones, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, etc., figura 11. Todas estas señales se pueden aprovechar empleando analizadores adecuados según el proceso a estudiar (de ahí el nombre de cada técnica), y así obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición química, estructura cristalina, defectos, etc.).

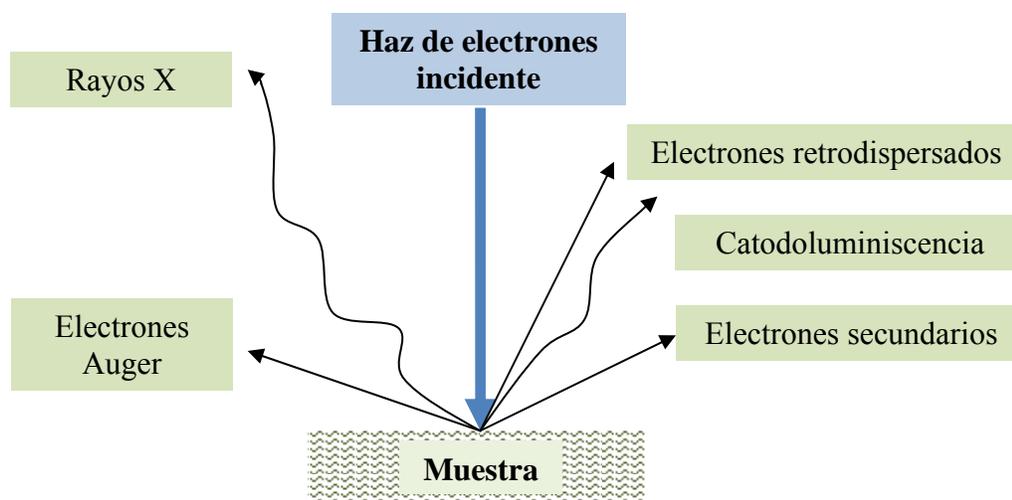


Figura 11. Fenómenos que ocurren al incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.

IV.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica SEM permite obtener imágenes de la morfología y la topografía del material en estudio. Consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones con energías entre 5 y 30 KeV sobre la muestra y mediante un detector apropiado se registra el resultado de esta interacción. En este caso se cuenta con un microscopio JOEL JSM-5300, figura 12.



Figura 12. Microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-5300

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido pueden corresponder, según el analizador, a electrones secundarios o bien a electrones retrodispersados tras la interacción del haz incidente con la muestra.

La señal de electrones secundarios proviene de una profundidad de superficie del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitidos se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental en este instrumento ya que de ahí se tiene la información de relieve de la superficie.

La señal de los electrones retrodispersados se debe a choques de tipo elástico y, por tanto, con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así, los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones

retrodispersados. Esto implica que dos regiones de la misma muestra que tengan distinta composición se observan con distinto contraste aunque no exista diferencia alguna de topografía entre ellas. Los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia.

IV.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES FOTOEMITIDOS (XPS)

La espectroscopía de electrones fotoemitidos es una técnica aplicada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición química de la superficie de un material. Al ser una técnica de análisis de superficie, la información obtenida es la proporcionada por los primeros 2 nm de profundidad respecto a la superficie. Haciendo un análisis más detallado de los espectros obtenidos por esta técnica se puede extraer información del entorno químico de la muestra analizada, como lo es el estado de oxidación y el tipo de compuesto químico formado.

El principio básico de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico. De esta manera, al hacer incidir un haz de rayos X contra la superficie de una muestra, puede ocurrir que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. El proceso que da lugar a esta técnica se ilustra en la figura 13. El electrón emitido posee una energía cinética característica y es detectado por el analizador de electrones y conociendo la energía del haz de rayos X se puede conocer la energía de enlace del electrón, correspondiente al nivel de energía atómico del que se originó, a través de la relación de Einstein:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (1)$$

donde E_B es la energía de enlace, $h\nu$ es la energía de los fotones de la fuente de rayos X, E_K es la energía cinética del electrón emitido y detectado por el analizador de electrones y ϕ es la función trabajo, el cual debe ser tomado en cuenta ya que E_B se mide respecto al nivel de Fermi; este parámetro es corregido por el instrumento.

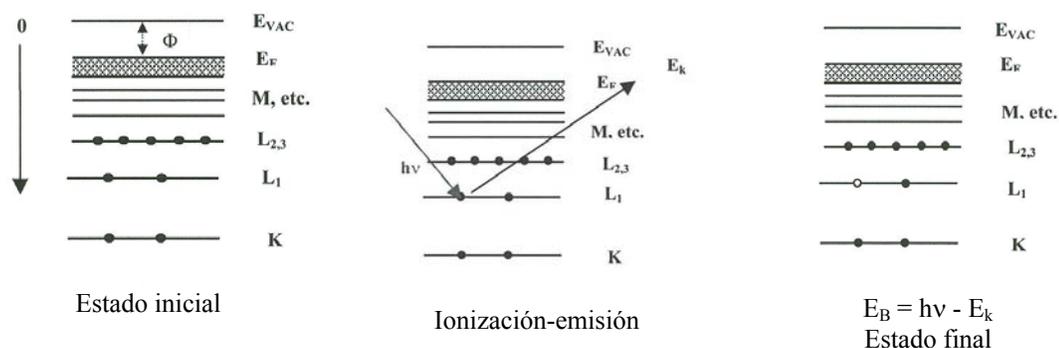


Figura 13. Esquema del principio físico del proceso de XPS

El sistema utilizado en este trabajo fue un equipo PHI-548, figura 14, el cual consta de un sistema de ultra-alto vacío, una fuente de rayos X con cátodo de aluminio, un analizador de energía cinética de los electrones y un sistema de procesamiento de datos.

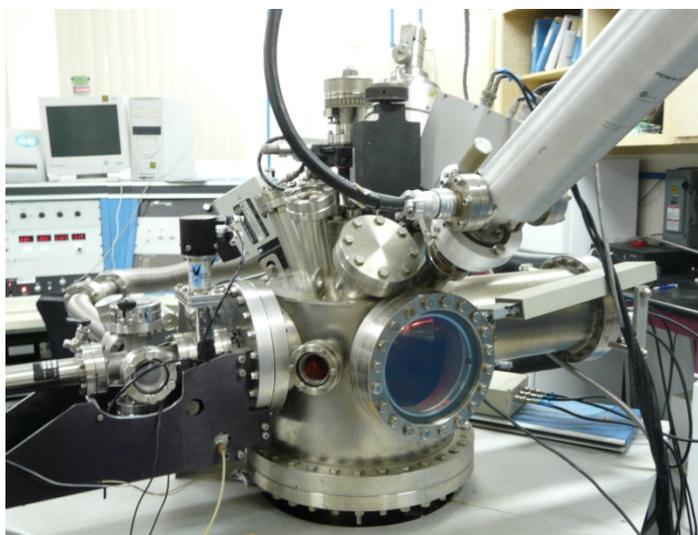


Figura 14. Equipo PHI 548 para análisis de XPS

IV.4.3. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

Al igual que XPS, la espectroscopía de electrones Auger (AES) es una técnica utilizada para el análisis elemental de superficies. Esta técnica proporciona información de la composición química de la superficie de un sólido. Por superficie debe entenderse las capas atómicas que se encuentran en los primeros 2 nm de profundidad.



Figura 15. Equipo SAM-PHI 595 para análisis de AES y perfiles de concentración

La espectroscopía de electrones Auger se llevó a cabo en un equipo SAM PHI 595, figura 15. El proceso Auger se puede llevar a cabo cuando se bombardea la muestra con un haz de electrones o un haz de rayos X. Debido a este bombardeo los átomos de la muestra son ionizados al remover un electrón de los niveles internos de los átomos, al generarse este hueco debido a la ionización, un electrón de un nivel de energía superior ocupa el lugar del hueco liberando el excedente de energía en forma de un fotón, el cual, puede salir del átomo o puede ser absorbido por otro electrón de un nivel superior dándole la suficiente energía para salir expulsado del átomo y a este electrón, con una energía cinética característica, se le llama “electrón Auger”. De esta manera, es posible la identificación de los elementos químicos debido a que los electrones Auger presentan una energía cinética característica del nivel de energía atómico del que fueron emitidos. El esquema de niveles de energía de la figura 16 representa el proceso de emisión de electrones Auger.

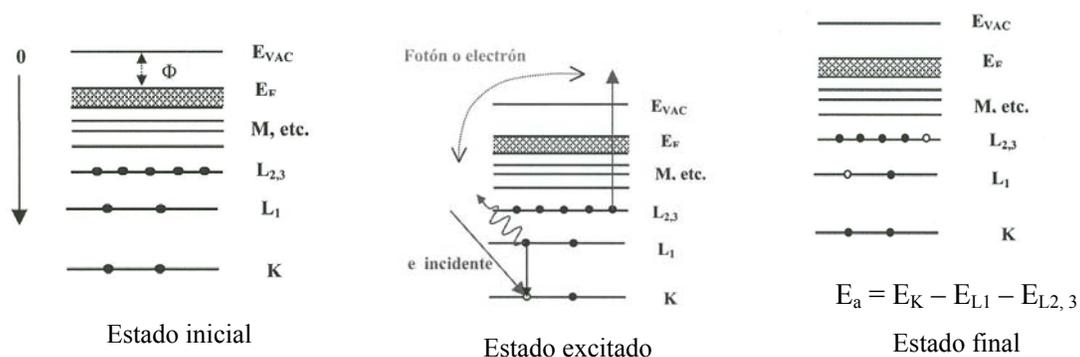


Figura 16. Esquema del proceso de generación de electrones Auger

Las energías típicas de los electrones Auger de la mayoría de los elementos están en un intervalo de 20 – 2000 eV. La alta sensibilidad a la superficie de la espectroscopía de electrones Auger como en XPS está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones dentro del material. El camino libre medio inelástico es la distancia promedio que puede viajar un electrón con energía cinética E_K , sin sufrir pérdidas de energía.

El análisis cuantitativo en la espectroscopía Auger se realiza en función de la probabilidad de que ocurran las transiciones electrónicas que dan lugar al proceso Auger y que determinan los factores de sensibilidad para cada elemento. En este método se mide la altura pico – pico en el modo derivado $\frac{d[E \cdot N(E)]}{dE}$, o el área del pico en el modo directo $N(E)$ de una transición dada, para cada uno de los elementos presentes en la muestra por analizar.

Una manera de calcular la concentración atómica (Davis, 1976), C_x , para un elemento X de acuerdo al equipo utilizado (SAM PHI 595) es:

$$C_x = \frac{I_x S_x}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}} \cdot 100 \quad (2)$$

donde I_x es la altura pico – pico de la transición Auger y S_x es el factor de sensibilidad del elemento X. La suma se efectúa sobre los elementos presentes y la concentración C_x se expresa en porcentaje atómico.

El instrumental básico de AES consiste en un sistema de ultra-alto vacío, una fuente de electrones, un analizador de la energía cinética de los electrones Auger y un sistema de análisis de los datos.

IV.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica de análisis se utiliza para la obtención de parámetros cristalográficos de los materiales. En primer lugar a través de un patrón de difracción de rayos X se puede saber si el material es cristalino o amorfo, y en caso de tener un material cristalino se pueden identificar las fases cristalográficas presentes. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre un sólido y si este es cristalino debe existir interferencia constructiva, si y solo si se cumple con la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

donde d_{hkl} , θ , n y λ son la distancia entre planos cuyos índices de Miller son $(h \ k \ l)$, el ángulo entre los planos de la red y el haz de rayos X incidente, orden de difracción y la longitud de onda de los rayos X incidentes, respectivamente. La ley de Bragg nos asegura que si dos o más haces difractados por planos cristalinos paralelos generan interferencia constructiva, entonces se debe satisfacer que la diferencia de camino óptico ($2d \sin\theta$) recorrido por esos haces debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, esto es, $2d \sin\theta = n\lambda$. Si se cumple la ley de Bragg entonces las ondas dispersadas estarán en fase e interferirán constructivamente. La figura 17 representa el proceso de difracción sobre los planos cristalinos. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción. En la figura 18 se muestra un difractograma típico de difracción de rayos X que corresponde a nitrato de vanadio cúbico.

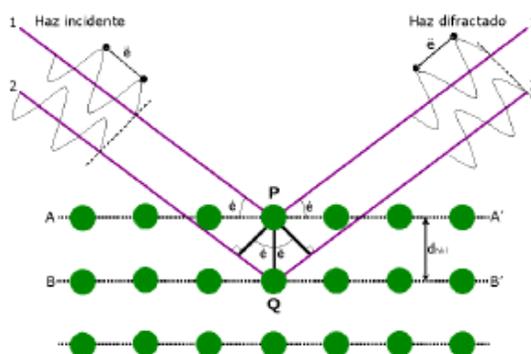


Figura 17. Ley de Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X al incidir sobre una estructura cristalina.

Para la difracción de un haz de rayos X, se puede emplear dos modos de difracción:

- $2\theta/\theta$. Se mueve el brazo del tubo de rayos X y el brazo del detector en forma acoplada, cuando se mueve el brazo del tubo de rayos X un ángulo θ el brazo del analizador se mueve 2θ (condición de la óptica de Bragg-Brentano).

- b) 2θ con θ fijo. Se mantiene el tubo de rayos X fijo en un ángulo θ y el brazo del analizador en un ángulo 2θ . Esta modalidad sigue siendo la condición de la óptica de Bragg-Brentano con ángulo rasante. Esta modalidad amplifica la irradiación sobre la muestra en forma de película delgada y como consecuencia se obtiene una mayor intensidad en los picos de difracción de Bragg en relación a la geometría convencional (Ma, 2002).

De un difractograma de rayos X, como el mostrado en la figura 18, se obtienen datos como la posición angular (2θ), ancho de pico e intensidad. A partir de estos datos es posible obtener información estructural de la película analizada como lo es:

- + Tamaño de grano
- + Esfuerzos de tensión y compresión.
- + Orientación cristalográfica preferencial.

El espacio interplanar para una reflexión particular puede ser calculada directamente de la ecuación de Bragg al sustituir el ángulo (θ) correspondiente. Es posible identificar muchos sistemas de materiales utilizando las posiciones angulares 2θ y las intensidades, dadas por el difractograma de rayos X, a través de la base de datos Joint Committee of Powder Data Standard file (JCPDS). Con las tarjetas JCPDS se puede relacionar la posición angular 2θ con los índices de Miller (hkl). El hecho de que exista diferencia en las posiciones de los picos del difractograma y las posiciones esperadas para un material puede deberse a la presencia de esfuerzos internos de tensión y compresión en la película generada o, por otro lado, a una desalineación en el equipo de difracción de rayos X. Este tipo de esfuerzos internos se generan al depositar las películas delgadas, al someter a tratamientos térmicos, al someter a tratamientos químicos, transformación de fases, entre otros. El ancho de pico puede utilizarse para determinar el tamaño de los granos de la película. Sin embargo, tanto la presencia de esfuerzos internos como factores instrumentales pueden contribuir al ensanchamiento de los picos.

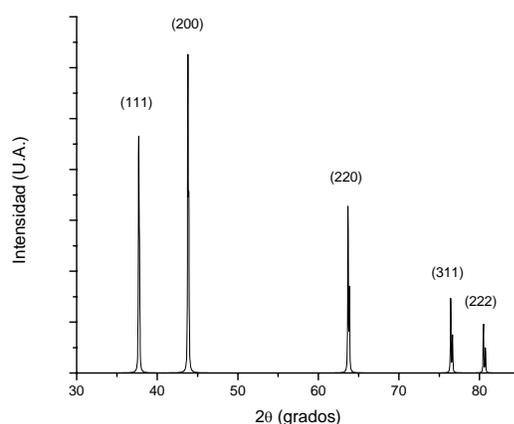


Figura 18. Difractograma de rayos X de nitruro de vanadio cúbico.

La intensidad de los picos del difractograma de rayos X se relaciona con la cristalinidad del material depositado y con la dirección cristalográfica de crecimiento preferencial de las películas delgadas. Con el fin de obtener información de las fases cristalográficas presentes en las películas depositadas, se obtuvieron los difractogramas de rayos X mediante un difractómetro, marca Philips X'Pert, que emite radiación K_{α} de Cu. En la figura 19 se puede observar el interior de este equipo.



Figura 19. Interior del equipo de XRD Philips X'Pert

IV.4.6. NANOINDENTACIÓN

Mediante esta técnica se obtiene propiedades mecánicas de los materiales como la dureza y módulo de Young. El ensayo de indentación consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura 20 (Meza et al, 2006). Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima.

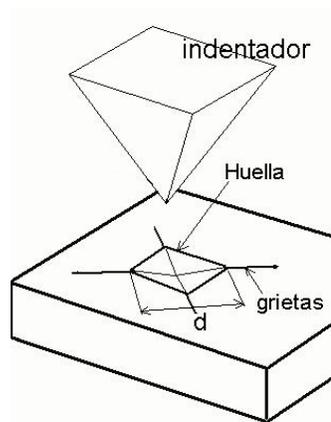


Figura 20. Huella dejada por un indentador piramidal sobre la superficie del material (Meza et al, 2005)

La figura 21 muestra la sección transversal de la huella dejada por un indentador, además se puede observar los parámetros necesarios para el análisis. Durante la indentación la máxima penetración está dada por h de la forma:

$$h = h_c + h_s \quad (4)$$

donde h_c es la distancia de penetración vertical que tiene contacto con el indentador (también llamada profundidad de contacto) y h_s es el desplazamiento de la superficie alrededor del perímetro de contacto. Durante la indentación manteniendo la carga sobre la muestra, la magnitud de la carga y de la penetración serán P_{\max} y h_{\max} , respectivamente y el radio o diagonal dejada por la huella de contacto será a . Una vez retirada la carga, el material indentado recupera altura debido al comportamiento elástico y de esta manera la penetración residual está dada por h_f .

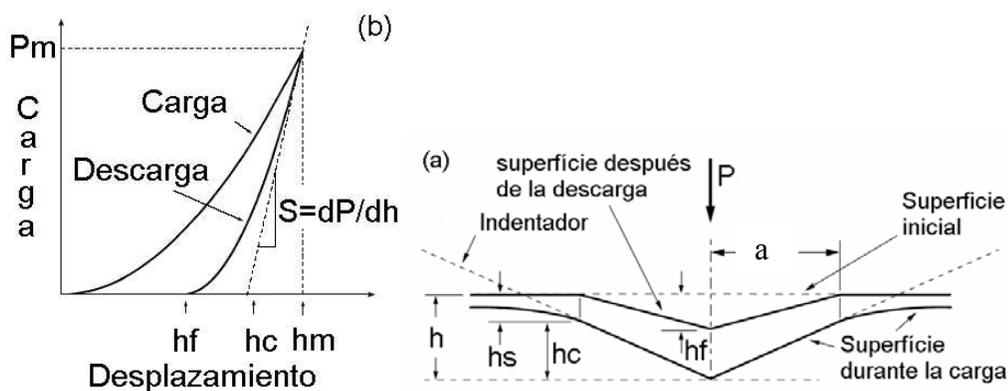


Figura 21. Sección transversal de la huella de una indentación (Meza et al, 2005).

Figura 22. Curva carga-desplazamiento (Meza et al, 2005).

La figura 22 muestra una curva de Carga-desplazamiento y de ésta se obtienen los parámetros experimentales necesarios para la determinación de la dureza y el módulo de elasticidad (Oliver y Pharr, 1992). Los tres parámetros fundamentales son la carga máxima (P_{max}), la penetración (h_{max}) a carga máxima y la rigidez de contacto al inicio de la descarga (S_{max}). Cabe mencionar que la rigidez de contacto es medida en la carga máxima y a partir de ahí se supone un comportamiento lineal durante la descarga.

Partiendo de la determinación del módulo reducido (E_r) a través de la ecuación (Oliver y Pharr):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (5)$$

donde A es el área de contacto y S la rigidez de contacto. El área de contacto a carga máxima está determinado por la geometría del indentador y por la profundidad de contacto, h_c . También es posible determinar la dureza con los datos obtenidos además del módulo reducido. La dureza del material es definida como la presión promedio que soporta el material al estar sometido a carga (Oliver y Pharr, 1992). De esta manera, la dureza queda expresada como:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (6)$$

donde A es el área de contacto proyectada durante la carga de indentación.

Las cargas utilizadas en este tipo de ensayos oscilan entre $1 \mu\text{N}$ y 300 mN . La resolución de estos equipos es de unos $0.2 \mu\text{N}$ en la carga y 2 nm en los desplazamientos. Con el fin de obtener las propiedades mecánicas (dureza y módulo de Young) de los recubrimientos crecidos en este trabajo, se utilizó la técnica de nano-indentación. De esta técnica se obtuvieron parámetros y curvas (curvas Carga vs Descarga y Dureza vs Deformación) necesarias para determinar el comportamiento mecánico de los recubrimientos sintetizados. Estas mediciones fueron realizadas en un equipo Hysitron, figura 23, con punta de indentación de diamante tipo Berkovich, utilizando una carga inicial de $400 \mu\text{N}$ y posteriormente se ensayaron las pruebas con cargas de $1000 \mu\text{N}$ hasta $9000 \mu\text{N}$ con un incremento de $1000 \mu\text{N}$ de ensayo a ensayo hasta llegar a $9000 \mu\text{N}$. Cada carga se ensayó en una matriz de 36 puntos distintos sobre el recubrimiento.



Figura 23. Nano-indentador Hysitron para la obtención de los valores de dureza

IV.4.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La cinética de las reacciones electroquímicas es esencial para la determinación de la velocidad de corrosión de un metal expuesto a un medio corrosivo (electrolito). Por otro lado, la posibilidad de corrosión se puede determinar a través de la termodinámica, sin embargo, esta no predice que tan lento o rápido será el proceso de corrosión. La cinética de la reacción en la superficie de un electrodo depende del potencial de los electrodos. Debido

a esto, la velocidad de reacción depende en gran medida de la velocidad con que fluyen los electrones en la interface metal-electrolito (Pérez, 2004). Si el sistema electroquímico se encuentra en equilibrio la velocidad neta de reacción es cero.

El método espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es el más utilizado para el análisis de la corrosión en un electrodo. Con este método se puede determinar la resistencia de polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (C_R) y el mecanismo electroquímico, es decir, como se lleva a cabo el transporte de materia (migración, difusión y/o convección). Este método se basa en el análisis de los datos de impedancia de corriente alterna (AC) y con esto se modela un circuito eléctrico que representa al proceso de corrosión observado (Pérez, 2004).

Los métodos de impedancia se basan en la perturbación del electrodo con una señal de magnitud pequeña permitiendo realizar medidas en el equilibrio o estado estacionario. En este caso dicha perturbación ha sido sobre el potencial aplicado que tiene la forma sinusoidal:

$$E_t = E_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

donde E_t es el voltaje aplicado a determinado tiempo t , E_0 es la amplitud máxima del voltaje y ω es la frecuencia. La respuesta en corriente obtenida también es sinusoidal a la misma frecuencia pero desplazada en fase:

$$I_t = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (8)$$

donde I_t es la corriente a un determinado tiempo t , I_0 es la amplitud de la corriente y ϕ es el desplazamiento de fase de la corriente frente al voltaje aplicado.

La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} \quad (9)$$

y a partir de esta definición, se observa que la impedancia tiene una magnitud $Z_0 = E_0/I_0$ y una fase ϕ , y en notación compleja tiene la forma:

$$Z = Z_0 \cdot (\cos\phi + j \cdot \sen\phi) = Z' + jZ'' \quad (10)$$

donde $j = \sqrt{-1}$ y Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia.

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se suelen representar principalmente de dos formas mediante los diagramas de Nyquist o Bode, utilizando su carácter vectorial. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la real. Los diagramas de Nyquist son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Pero la información que presentan no revela la frecuencia a la que se midió el valor de impedancia, por lo que, habría que etiquetar los datos con los valores de frecuencia a los que se obtuvieron. En esta gráfica los valores a bajas frecuencias se encuentran del lado derecho y los valores a altas frecuencias se encuentran del lado izquierdo.

Tabla I. Valores de impedancia de componentes eléctricos y combinaciones empleados en los circuitos equivalentes, siendo D_O y D_R los coeficientes de difusión y C_O^0 y C_R^0 las concentraciones en el seno de las especies oxidada y reducida, A el área del electrodo, F la constante de Faraday y n el número de electrones.

Componente	Impedancia
Resistencia	R
Capacitor	$\frac{1}{\omega C^j}$
Inductor	$j\omega L$
Resistencia + capacitor en serie	$R - \frac{1}{\omega C^j}$
Resistencia + capacitor en paralelo	$\left(\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j}\right)^{-1}$
Warburg infinito (control por difusión)	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_O^0}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R^0}} \right) (\omega)^{-1/2} (1 - j)$

El análisis de los datos obtenidos se puede ver de dos formas: obteniendo la ecuación de la función de transferencia a partir de la información de los procesos involucrados o bien mediante la obtención de un circuito equivalente que reproduzca el espectro de impedancia obtenido durante el experimento. Estos circuitos están formados

por componentes eléctricos como resistencias, capacitores, inductancias, etc., que reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos referencia y trabajo, la doble capa que se forma en la interface electrodo/disolución o la transferencia de carga que ocurre durante el proceso faradaico.

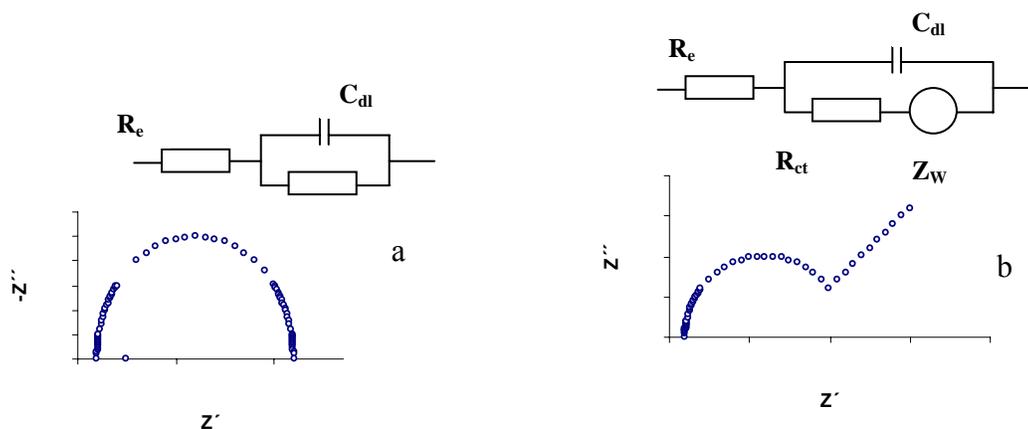


Figura 24. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de una celda electroquímica de un proceso simple $Ox + ne^- \rightarrow Red.$, a) sin difusión y b) con difusión.

La figura 24a muestra el diagrama Nyquist para una celda electroquímica en la que se produce una reacción faradaica no controlada por transferencia de materia. Como se puede observar el circuito equivalente consta de una resistencia R_e , correspondiente a la resistencia del electrolito en serie con la combinación en paralelo de un capacitor C_{dl} , correspondiente a la carga de la doble capa, y una resistencia R_{ct} que corresponde a la impedancia faradaica en este caso. Al tener en cuenta el proceso de difusión, el diagrama Nyquist se hace más complejo como se observa en la figura 24b, apareciendo en la zona de bajas frecuencias una zona prácticamente lineal con una pendiente cercana a 45° . Para describir este efecto de la difusión se agrega un nuevo componente al circuito equivalente, que recibe el nombre de Warburg infinito, que depende tanto de las concentraciones y coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida como del número de electrones involucrados en la reacción o el área del electrodo. Este componente tiene como característica que tanto la parte real como la imaginaria tienen el mismo valor, por lo que, en un diagrama Nyquist es una recta con un ángulo de fase de 45° .

Esta técnica de impedancia electroquímica (EIS) fue utilizada para verificar el comportamiento anticorrosivo de las películas de nitruro de vanadio. El análisis fue realizado en un potenciostato Gill AC, ACM Instruments, utilizando un intervalo de frecuencia de 0.05 a 30000 Hz. De esta técnica, se obtuvieron los valores de resistencia a la polarización y la densidad de corriente dentro de un sistema electroquímico con cloruro de sodio, al 5%, como electrolito o medio corrosivo. El valor de resistencia a la polarización o en otras palabras, la oposición al transporte de carga de la superficie expuesta al medio corrosivo, se obtiene directamente de los gráficos de Nyquist. El dato necesario para calcular una densidad de corriente se obtiene de la parte real de la impedancia, que es la resistencia a la polarización, y este valor de resistencia es el intervalo que se encuentra entre la parte inicial y la parte final del semicírculo del Gráfico de Nyquist. Con este valor de resistencia a la polarización se obtiene una densidad de corriente a través de la ecuación

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

donde B es un parámetro que se obtiene de las denominadas pendientes de Tafel a través del análisis por la técnica electroquímica de polarización, sin embargo, en este trabajo no se realizó este análisis y se tomó un valor estándar para B de 120 mV de acuerdo al tipo de recubrimiento analizado en este trabajo. R_p es la resistencia a la polarización obtenida de los gráficos de Nyquist.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. TOPOGRAFÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS POR SEM

De esta técnica de análisis se pudo observar que la topografía de las películas generadas es en general homogénea, es decir, se presentan pocas irregularidades como grietas ocasionadas por esfuerzos de compresión o tensión, crecimiento aislado por zonas, entre otros defectos. En la figuras 25 se muestran imágenes obtenidas por el SEM. En todos los casos se pueden observar algunos grumos o cavidades, debidos posiblemente a defectos en la superficie del substrato y de esta manera al ir creciendo la película, estas irregularidades se reproducen en la topografía de la película.

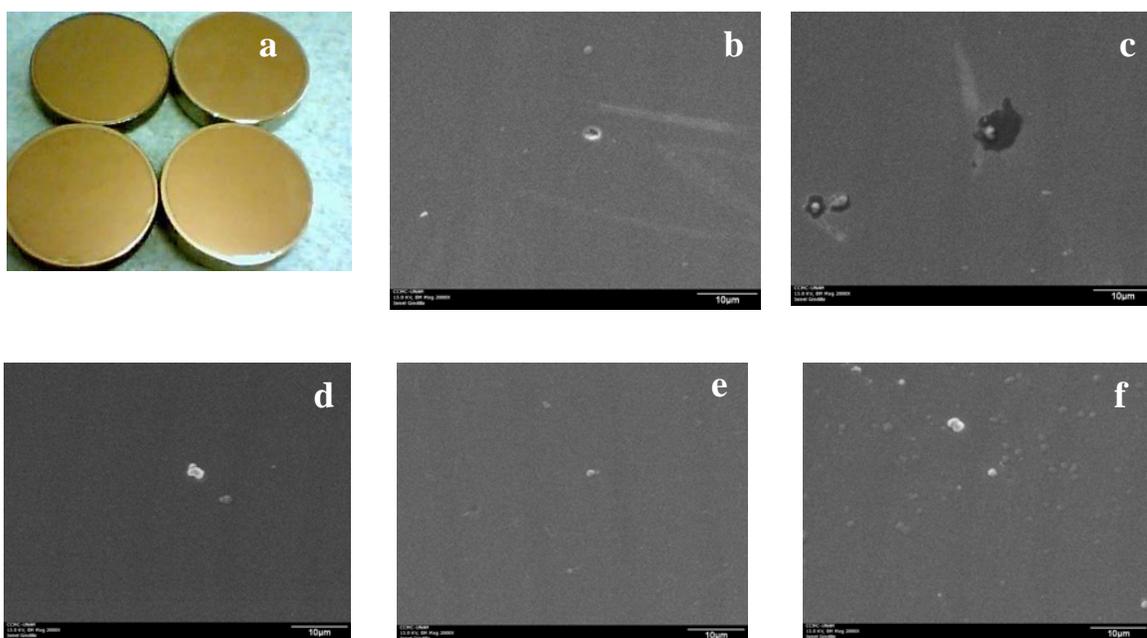


Figura 25. a) fotografía de los depósitos generados, b), c), d), e), y f) imágenes de SEM para las diferentes presiones parciales de N_2 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 mTorr respectivamente.

V.2. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS PRESENTES SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS RECUBRIMIENTOS POR XPS

Tanto la identificación elemental como los porcentajes de composición química fueron obtenidos por el análisis de los espectros de XPS en un equipo PHI-548. De esta manera, se identificaron vanadio, nitrógeno, carbono y oxígeno sobre la superficie de los recubrimientos. La ecuación (2) es utilizada para obtener la composición química:

$$C_X = \frac{\frac{I_X}{S_X}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}} \cdot 100$$

donde I_X es el área bajo la curva de los picos de los diferentes elementos encontrados. Los factores de sensibilidad correspondientes para cada uno de los elementos en una matriz de nitruro de vanadio se calcularon a través de la ecuación:

$$S_X = \sigma \lambda(E) T(E) \quad (12)$$

donde σ es la sección eficaz de fotoionización del nivel de energía de interés, $\lambda(E)$ el camino libre medio inelástico de los electrones dentro de la matriz nitruro de vanadio que tengan una energía cinética E y $T(E)$ la función transmisión del analizador del equipo de XPS, la cual es función de la energía. Los porcentajes atómicos determinados de vanadio, nitrógeno, carbono y oxígeno, para la muestra depositada a 0.2 mTorr de presión parcial de N_2 , fueron 29%, 23%, 22% y 26%, respectivamente. Estos porcentajes corresponden a la superficie que fue expuesta al ambiente, de ahí la mayor parte del porcentaje de carbono y oxígeno debe corresponder a la adsorción de humedad y dióxido de carbono sobre la superficie de los recubrimientos. La figura 26 muestra los espectros de XPS de alta resolución para vanadio y nitrógeno para las distintas presiones parciales de nitrógeno durante el crecimiento de las películas delgadas.

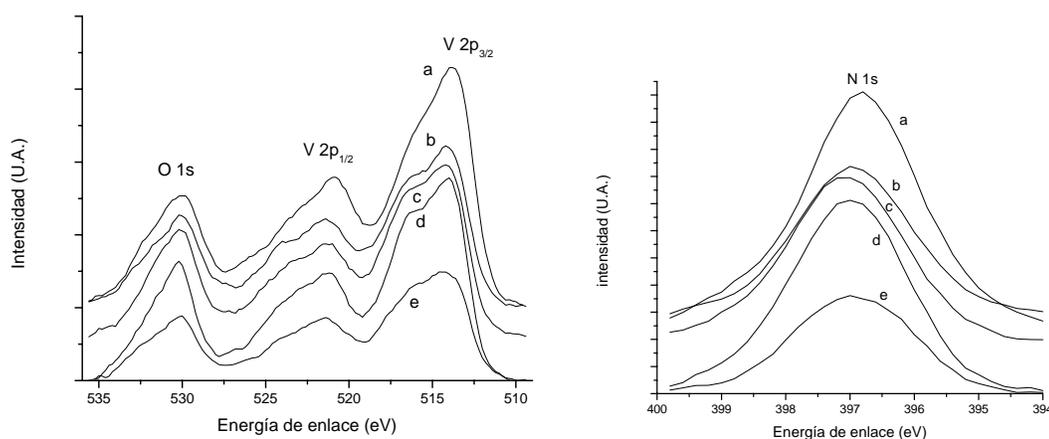


Figura 26. Espectros de XPS para los recubrimientos crecidos a distintos porcentajes de presión parcial de nitrógeno a) 5% (0.2 mTorr N_2), b) 10% (0.4 mTorr N_2), c) 15% (0.6 mTorr N_2), d) 20% (0.8 mTorr N_2) y e) 25% (1.0 mTorr N_2).

V.3. IDENTIFICACIÓN ELEMENTAL Y PERFILES DE CONCENTRACIÓN POR AES

Además de XPS, se realizó el análisis de la superficie de los recubrimientos por espectroscopía de electrones Auger (AES) con el fin de conocer la composición elemental de la superficie así como la composición en el interior de los recubrimientos a través de perfiles de concentración por erosión de la superficie con iones de argón. De esta manera, se encontró vanadio, nitrógeno, carbono y oxígeno, figura 27.

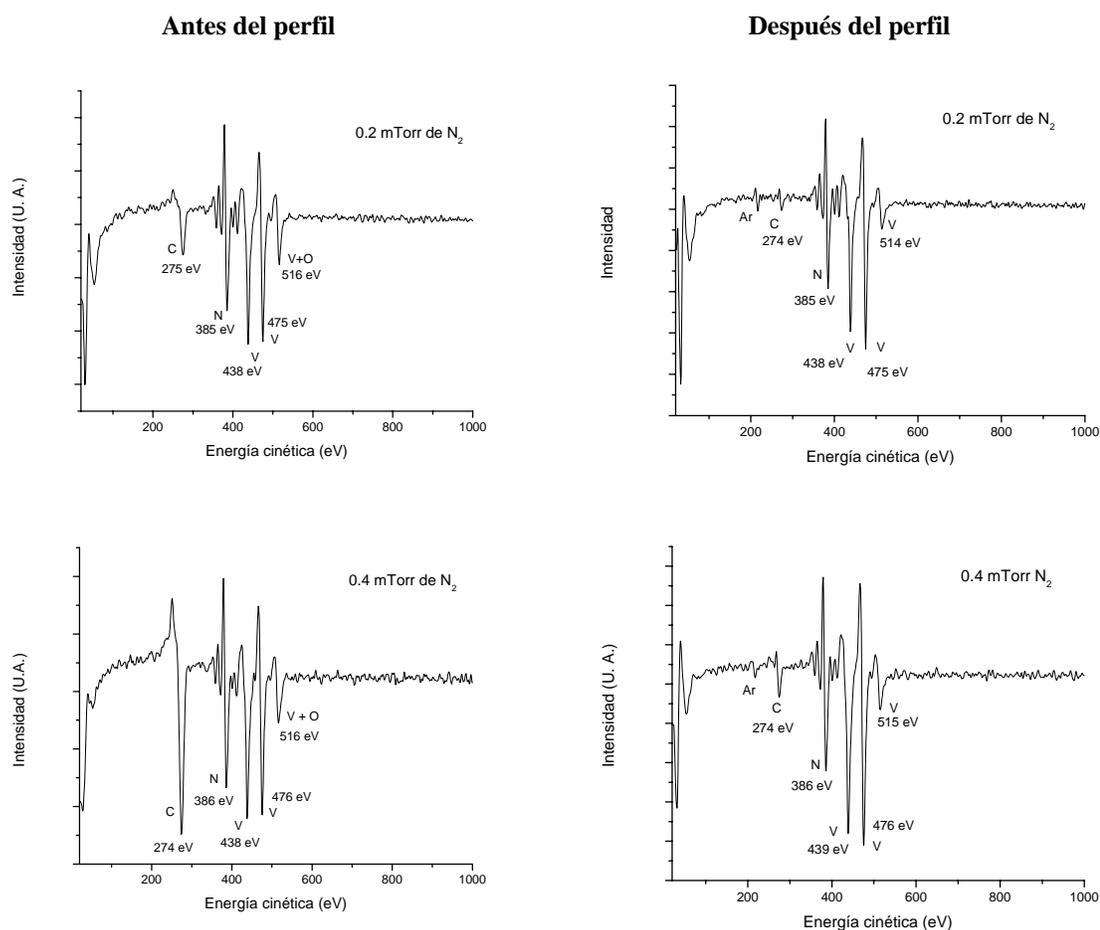


Figura 28 continúa

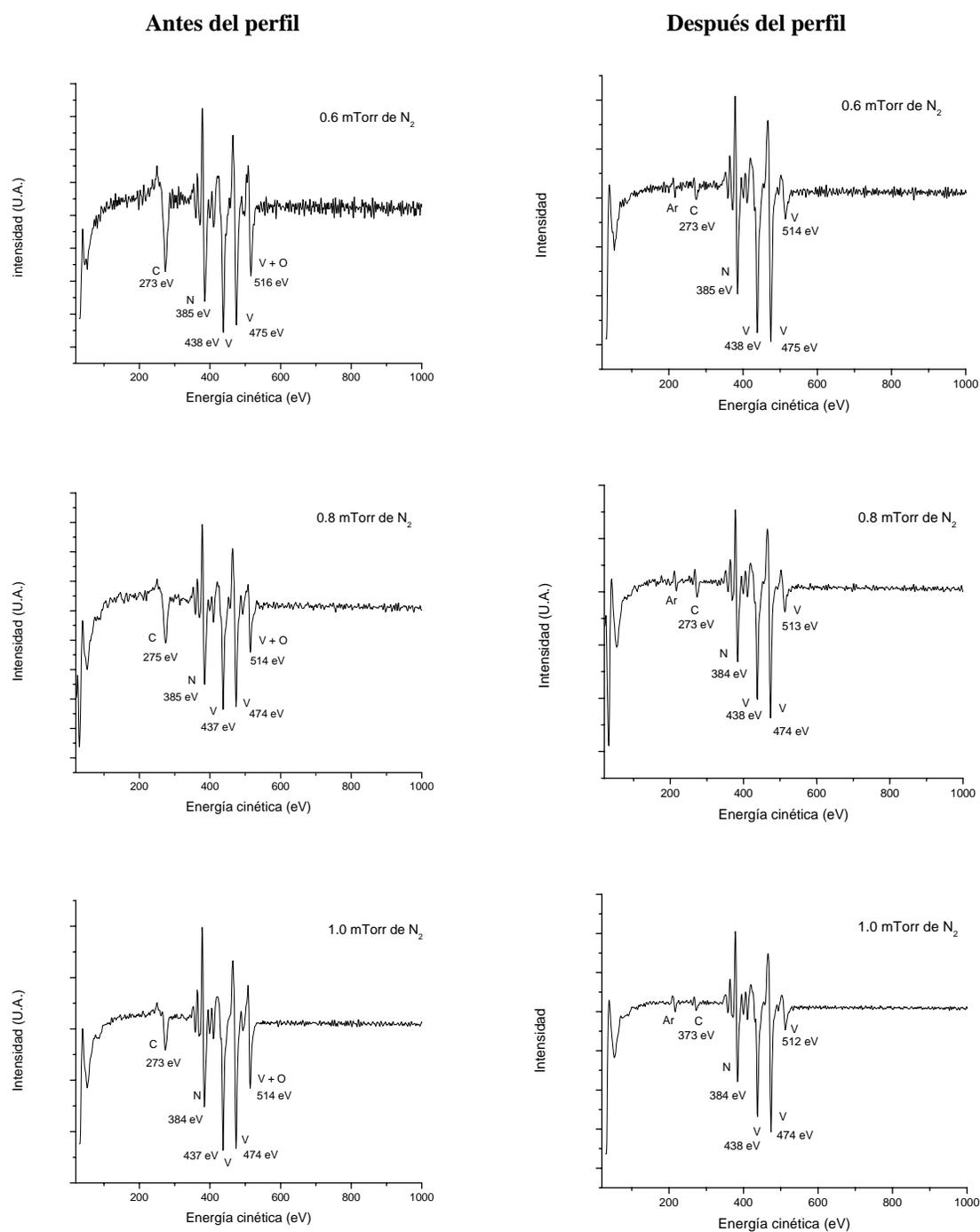


Figura 27. Espectros de AES. Del lado izquierdo se tienen los espectros antes del perfil de concentración y del lado derecho se tienen los espectros después del perfil de concentración para las diferentes presiones parciales de nitrógeno 5% (0.2 mTorr), 10% (0.4 mTorr), 15% (0.6 mTorr), 20% (0.8 mTorr) y 25% (1.0 mTorr).

Utilizando los resultados de porcentajes de composición atómica determinados por XPS, se definieron los factores de sensibilidad para AES, haciendo uso de los espectros AES correspondientes bajo las mismas circunstancias de superficie, es decir, tanto los espectros XPS como los espectros AES fueron analizados en el equipo PHI-548 y, en ambos casos se utilizó la superficie sin erosión por iones de argón. Una vez definidos los factores de sensibilidad para AES se generaron los gráficos de perfiles de concentración mostrados en la figura 28. Estos perfiles de concentración muestran que al ir penetrando en el recubrimiento se incrementa el porcentaje de concentración atómica de vanadio y de nitrógeno al tiempo que baja el porcentaje atómico de carbono. Los datos de la concentración atómica para cada una de las muestras se enlistan en la tabla II. Estos porcentajes sugieren la formación de un 8-15% de un sistema V-C y el resto del vanadio dentro de un sistema V-N. Suponiendo que el carbono se encuentra unido al vanadio con estequiometría 1:1, el resto de vanadio debe estar unido al nitrógeno, de igual manera, con estequiometría 1:1, encontrando entonces, que el total de vanadio se reparte entre el nitrógeno y el carbono.

Tabla II. Porcentajes de concentración atómica de vanadio, nitrógeno y carbono para las distintas muestras en función de la presión parcial de N₂ durante el depósito

Presión parcial de N ₂ en crecimiento de muestras	% Vanadio	% Nitrógeno	% Carbono
5% (0.2 mTorr)	51.62 ± 0.29	37.03 ± 0.46	11.33 ± 0.48
10% (0.4 mTorr)	51.70 ± 0.64	33.72 ± 0.45	14.56 ± 1.05
15% (0.6 mTorr)	48.30 ± 0.88	36.87 ± 0.25	14.81 ± 0.87
20% (0.8 mTorr)	48.96 ± 0.48	35.51 ± 0.55	15.52 ± 0.82
25% (1.0 mTorr)	52.76 ± 0.21	39.13 ± 0.46	8.09 ± 0.45

Por otro lado, el seguimiento de la curva de oxígeno no se puede monitorear completamente en el perfil de concentración debido a un traslape de la señal de oxígeno con una de las señales de vanadio, ya que ambas señales se encuentran dentro del intervalo de energía de 512-516 eV. Por tal razón, en un inicio, el analizador de electrones detecta a los electrones emitidos de los átomos de oxígeno en la muestra y una vez que estos átomos de oxígeno son removidos por la erosión con iones de argón el analizador empieza a detectar electrones emitidos de una transición de los niveles energía de los átomos de

vanadio que coinciden con el intervalo de energía cinética de los electrones emitidos por el oxígeno, lo que provoca, que al monitorear la curva de oxígeno esta no caiga sino que en determinado punto empieza a subir. Debido a este inconveniente, la curva para oxígeno deja de ser monitoreada hasta el momento en que se hace notoria la contribución de la señal de vanadio, para ese intervalo de energía, a partir de ese momento las curvas de oxígeno de la figura 28 siguen una línea punteada que sugiere el comportamiento de la disminución de la contribución de oxígeno. El argumento que justifica lo anterior se basa en el análisis de intensidades de los picos de los espectros AES para las señales de vanadio. Esto consiste en obtener el cociente entre la intensidad de la señal del vanadio de menor contribución (que es la que se traslapa con la señal del oxígeno) dividida por la intensidad de la señal de mayor contribución tomando como base el espectro de vanadio del Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 1976. De acuerdo a esto, la relación de intensidades debe mantenerse en las señales de vanadio de los espectros AES obtenidos en este trabajo después de realizar la erosión con los iones de argón, por lo tanto, una relación mayor a la del espectro AES base indicaría una contribución de oxígeno en la señal de vanadio al tener una intensidad mayor, cosa que no ocurre en los espectros experimentales de este trabajo. Los valores de estas relaciones pueden observarse en la tabla III.

Tabla III. Cocientes de las intensidades de las señales de vanadio en los espectros de AES después de 45 minutos de erosión con iones de argón.

Presión parcial de N ₂ del recubrimiento	Intensidad del pico de vanadio en el intervalo de energía de 512-515 eV	Intensidad del pico principal de vanadio en el intervalo de energía de 474-476 eV	Cociente
Datos Handbook AES	3.4	14.6	0.2328
5% (0.2 mTorr)	1.8	9.5	0.1894
10% (0.4 mTorr)	2.5	11.6	0.2155
15% (0.6 mTorr)	2.2	11.2	0.1964
20% (0.8 mTorr)	2.1	9.6	0.2187
25% (1.0 mTorr)	1.8	9.1	0.1978

La variación relativa entre los datos experimentales es 6.29% con una media de 0.20356

En la figura 28 se observa que los cambios en la composición atómica al ir penetrando la película ocurrieron durante los primeros 10 minutos de erosión. El tiempo

total de erosión, para cada muestra, fue de 45 minutos aunque pasados los primeros 10 minutos de erosión los porcentajes de concentración atómica se mantienen constantes hasta el final del análisis y en ninguno de los casos se llegó a perforar completamente la película.

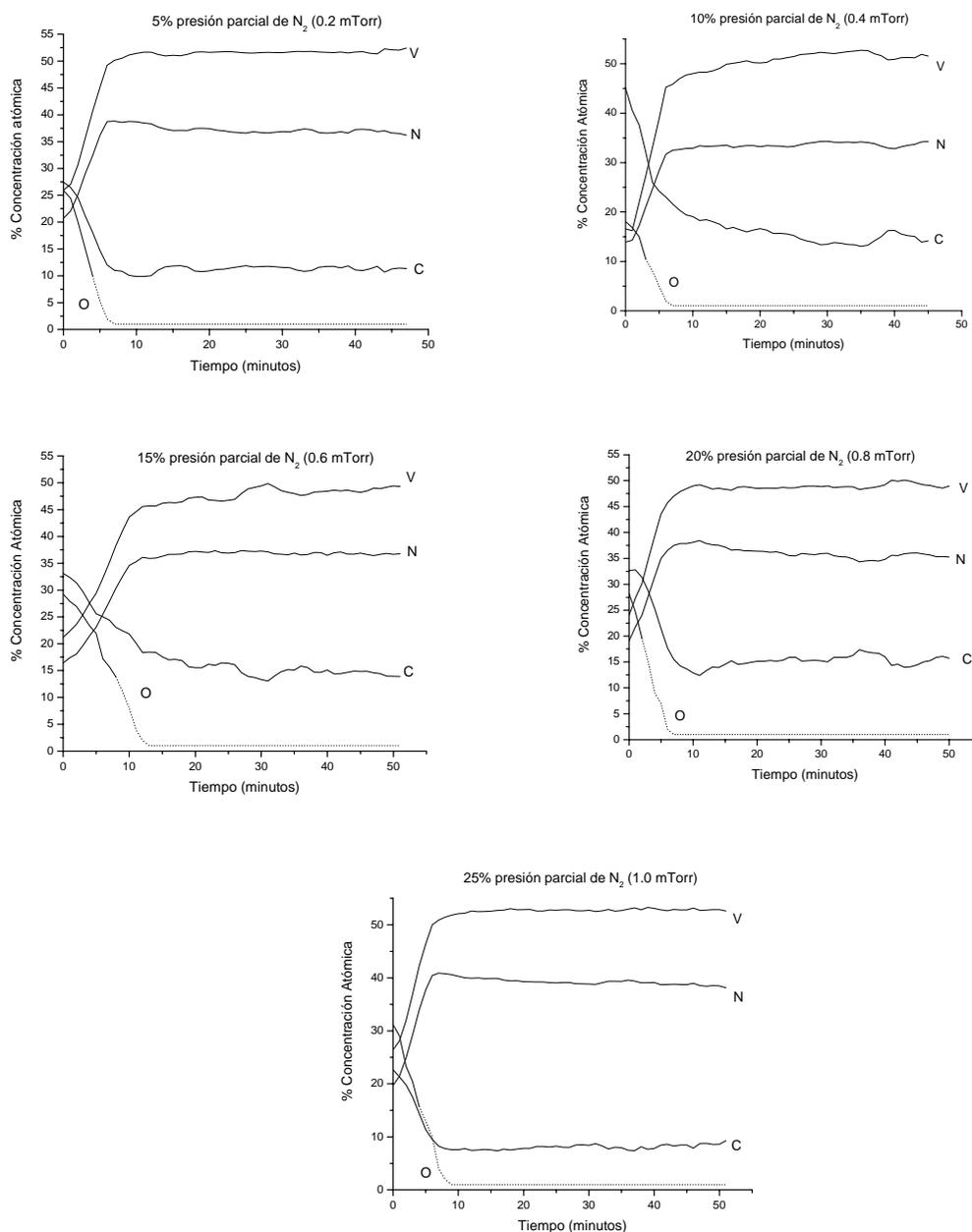


Figura 28. Perfiles de concentración. Vanadio y nitrógeno suben al tiempo que cae carbono. La curva de oxígeno representa la tendencia del comportamiento por el análisis de intensidades pero no fue monitoreada durante el perfil de concentración.

Antes de iniciar el perfil de concentración se analizó por AES el punto a erosionar y al final de la erosión de nuevo se tomó un espectro de AES. De esta manera, se tiene el análisis elemental antes y después de la erosión con los iones de argón. Con estos espectros se observa claramente cómo disminuye el pico correspondiente a carbono de una señal intensa, antes de la erosión, a una señal pequeña. Esta presencia de carbono, en el interior de la película, sugiere la formación de un carburo por la forma del pico de carbono después de la erosión (esta forma característica del pico de carbono correspondiente a carburo se puede observar mejor para la muestra crecida a 0.8 mTorr de N_2 en el espectro AES después de la erosión con iones de argón, figura 27), además, también se observa la disminución de la señal que corresponde al intervalo de energía para el oxígeno. Estos cambios en intensidad y forma de los picos se presenta la figura 27, donde se muestran los espectros AES para las distintas películas crecidas en este trabajo.

V.4. CRISTALINIDAD Y FASES CRISTALOGRÁFICAS POR XRD

El experimento de difracción de rayos X fue realizado de la forma tradicional para polvos denominada Bragg-Brentano, sin embargo, también se realizó el experimento de difracción en una modalidad denominada de ángulo rasante esto con la finalidad de disminuir la contribución del substrato de acero. Para la geometría tradicional de Bragg-Brentano se realizó un barrido 2θ de 30° a 85° . Con esta modalidad, además de observar los picos de nitruro de vanadio con estructura cúbica, de acuerdo a la tarjeta 65-7236 del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) de la International Center for Diffraction Data (ICDD) para nitruro de vanadio cúbico (VN), también se observaron los picos de difracción del hierro de los substratos de acero, figura 29. Por otro lado, en la modalidad de ángulo rasante se hizo un barrido 2θ de 35° a 50° , que es, donde se observan las señales principales encontradas por la geometría Bragg-Brentano tradicional correspondientes a los planos (111) y (200) de nitruro de vanadio cúbico. Los difractogramas de ángulo rasante se muestran en la figura 30. En este caso, se observa la evolución de los planos (111) y (200), del nitruro de vanadio, sin influencia del pico del hierro que se traslapa con el plano (200) del nitruro de vanadio al emplear la geometría Bragg Brentano tradicional para polvos.

De acuerdo a los difractogramas de ángulo rasante se puede observar un cambio de crecimiento preferencial favoreciendo el crecimiento en dirección de los planos (111) a baja presión de nitrógeno mientras que a mayor presión de nitrógeno se observa un crecimiento preferencial en dirección (200). De esta manera, se hace evidente la influencia de la presión parcial de nitrógeno, durante el crecimiento de las películas, en la estructura cristalina de las películas como lo han reportado otros autores (Chu *et al*, 1996). Utilizando los difractogramas, obtenidos por ángulo rasante y utilizando los picos de los planos (111), se pudo realizar una estimación del tamaño de grano a través del ancho del pico a media altura mediante la fórmula de Scherrer, y de acuerdo a este cálculo, se encontró una tendencia de disminución del tamaño de grano al aumentar la presión parcial de nitrógeno. Este comportamiento puede observarse en la figura 31.

En la parte del análisis de los perfiles de concentración por AES se hizo mención de la posibilidad de la existencia de un sistema de V-C, el cual, no pudo ser identificado por difracción de rayos X. Sin embargo, al revisar la tarjeta 65-8074 ICDD correspondiente a carburo de vanadio cúbico (VC) se encontró que los ángulos 2θ de las señales de difracción coinciden con los ángulos de las señales de VN, por lo tanto, la contribución que pueda existir por el sistema VC queda traslapada por las señales del sistema VN.

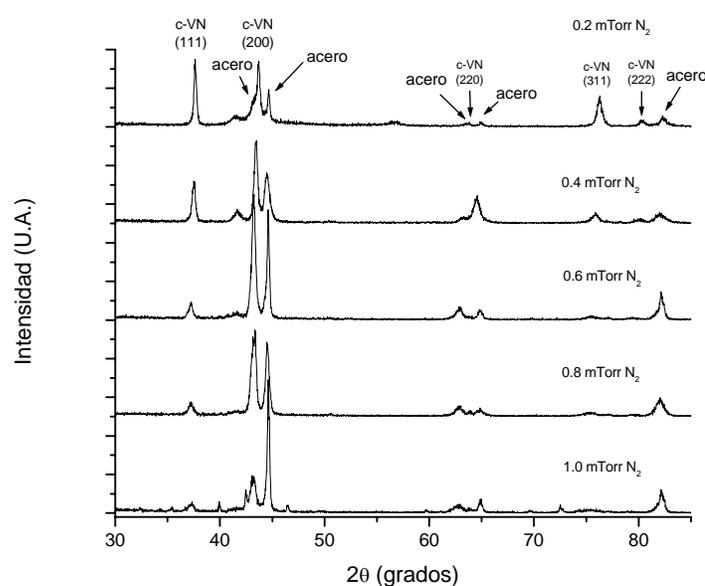


Figura 29. Difractogramas de rayos X Bragg-Brentano, con geometría tradicional para polvos, de las diferentes muestras depositadas al variar la presión parcial de N_2

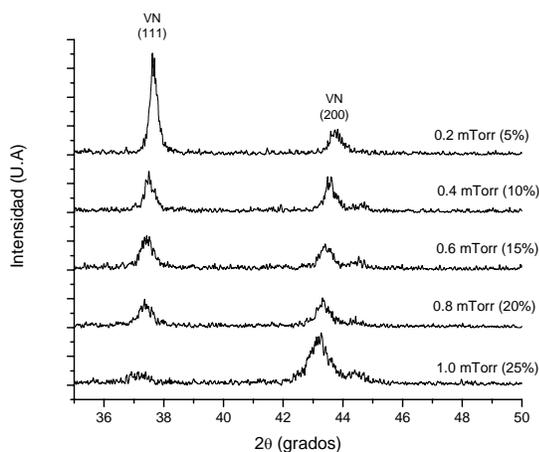


Figura 30. Difractogramas de rayos X con geometría de ángulo rasante, de las diferentes muestras depositadas al variar la presión parcial de N_2

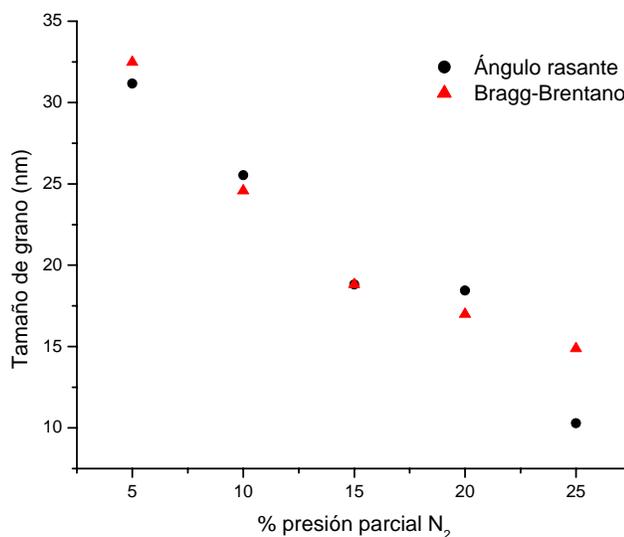


Figura 31. Tamaño de grano de las diferentes películas de nitruro de vanadio en función de la presión parcial de N_2

V.5. PROPIEDADES MECÁNICAS POR NANOINDENTACIÓN

El cálculo de la dureza y el módulo de Young se realizan a partir de los datos que proporcionan los gráficos Carga – Descarga mostrados en la figura 32 y las ecuaciones vistas en la parte experimental. En estos gráficos se puede observar la penetración máxima durante la indentación y la deformación remanente después de haber retirado la carga de

indentación. La figura 33 muestra las curvas Esfuerzo de indentación - Deformación, a/r , (a es el área de la huella dejada por el indentador y r es el área de contacto del indentador durante la carga máxima). En ambos casos solo se muestran las curvas para la carga de inicio (400 μN) y para las cargas más altas (8000 y 9000 μN).

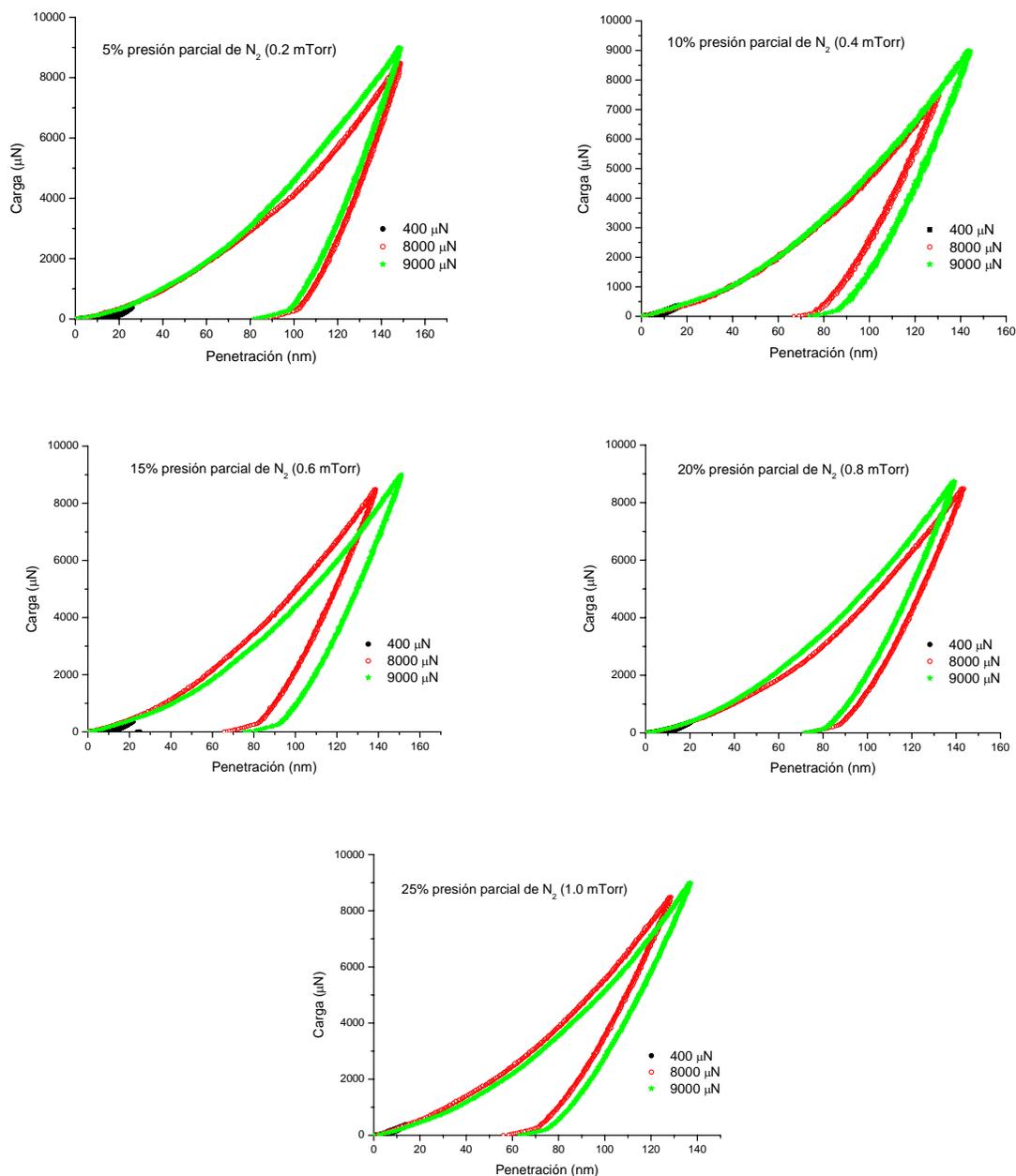


Figura 32. Curvas de Carga-descarga para los diferentes recubrimientos crecidos. Las curvas muestran el comportamiento para las cargas de indentación de inicio y las dos cargas más altas.

De las curvas Esfuerzo – Deformación se puede observar la zona elástica (región donde el recubrimiento recupera su estado inicial después de quitar la carga aplicada) de los recubrimientos que corresponde a los puntos que siguen un comportamiento ascendente. Enseguida, se encuentra la zona que corresponde al esfuerzo de cedencia (zona dentro del círculo discontinuo), es decir, la transición de la zona elástica a la zona plástica (región donde el recubrimiento empieza a quedar deformado después de aplicada la carga de indentación). De acuerdo a algunos autores, el valor del esfuerzo de cedencia corresponde al valor de dureza del material en cuestión (Oliver y Pharr, 1992). En este caso, la dureza de las películas crecidas en este trabajo es obtenida de estas gráficas Esfuerzo – Deformación dado por la zona plástica que es la región con un comportamiento horizontal. Los valores de dureza para los distintos recubrimientos están dados en la tabla IV. La dureza determinada para los recubrimientos crecidos en este trabajo se encuentran alrededor de los valores de dureza de 19 y 22 GPa reportada en la literatura por Chu *et al*, 1996 y Sanjinés *et al*, 1998, respectivamente, sin embargo, estas mediciones son de micro-indentación y no se pueden comparar directamente con los valores de dureza obtenidos mediante el análisis de propiedades mecánicas por nano-indentación como se realizó en esta trabajo. Ambos autores Chu *et al*, 1996 y Sanjinés *et al*, 1998, encontraron mayor dureza para la fase hexagonal β -V₂N pero en este caso dicha fase no fue encontrada en esta tesis. Otro trabajo que reporta datos de dureza por nano-indentación es el de Latella *et al*, 2006, sin embargo, reportan un valor de 5.6 ± 0.7 GPa que es un valor muy bajo en relación a los valores obtenidos en esta tesis, de hecho, en general, la dureza reportada para recubrimientos de nitruros y carburos de metales de transición es mayor de 15 GPa. Por otro lado, los valores de dureza deben presentar influencia debido al contenido de carburo de vanadio, VC, formado durante el crecimiento de las películas de nitruro de vanadio, siendo 29 GPa la dureza para el VC reportada por Hailiang Liu *et al*, 2008. La dureza en estos recubrimientos presenta un comportamiento ascendente al ir incrementando la presión parcial de nitrógeno.

De acuerdo al cálculo del tamaño de grano por el método de Scherrer, utilizando los difractogramas de XRD y el pico de difracción (111) del VN, se observa una tendencia hacia mayor dureza al disminuir el tamaño de grano, figura 34. Este comportamiento se

puede explicar en función del efecto Hall-Petch, Mayrhofer *et al*, 2001, que consiste en el apilamiento de dislocaciones debido a la interrupción del crecimiento de los planos cristalográficos mediante las fronteras de grano. Al disminuir el tamaño de grano el apilamiento de dislocaciones por fronteras de grano se ven bloqueadas ocasionando un mayor desorden en el acomodo de los granos. Esto tiene como consecuencia que el deslizamiento por fronteras de grano sea difícil ya que para poder producir un deslizamiento la dislocación tendría que redireccionar su trayectoria constantemente antes de poder producir un deslizamiento sobre la frontera de granos apilados. De esta manera, el deslizamiento por fronteras de grano se hace más difícil y como consecuencia se refleja en un aumento de la dureza del material. Este comportamiento de mayor dureza al disminuir el tamaño de grano también es observado por Chu *et al*, 1996 en películas de nitruro de vanadio.

Tabla IV. Valores de dureza y módulo de Young

Presión parcial de N ₂ (mTorr)	Dureza (GPa)	Módulo de Young E (GPa)
0.2	16.63±1.01	350
0.4	19.51±0.31	450
0.6	19.56±2.17	460
0.8	19.64±1.80	400
1.0	23.49±1.68	450

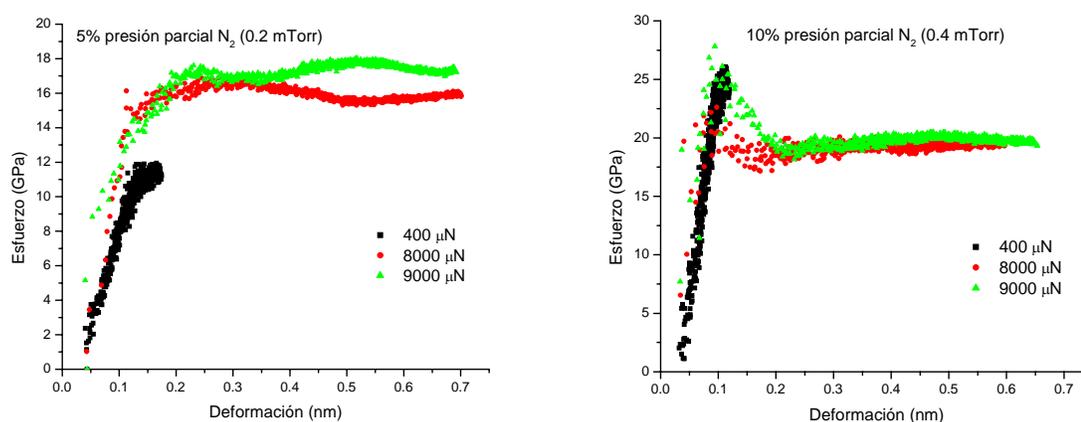


Figura 35 continúa

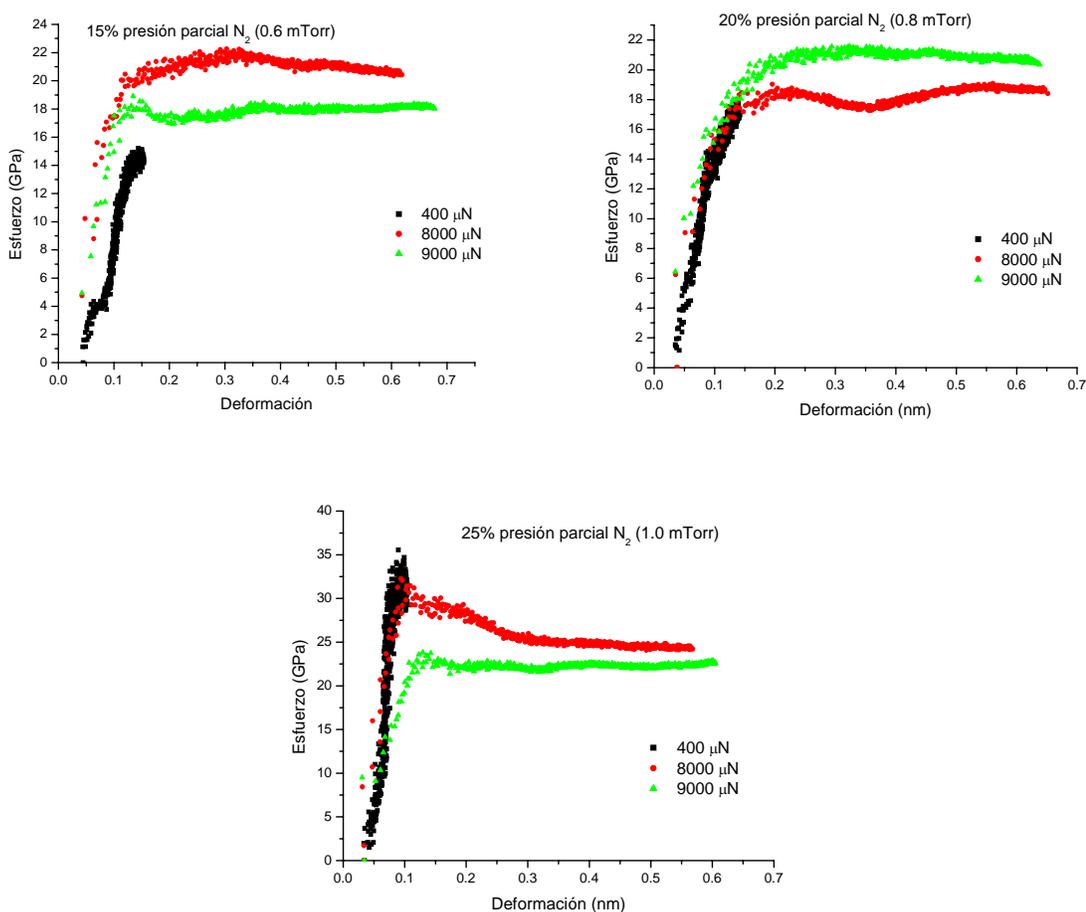


Figura 33. Curvas Dureza-deformación para los diferentes recubrimientos crecidos. Solo se muestran las curvas de carga de indentación de inicio y las dos cargas más altas.

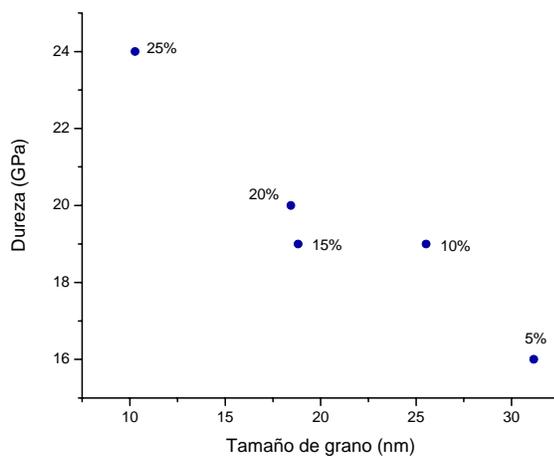


Figura 34. Dureza de los recubrimientos en función del tamaño de grano. Los porcentajes indican la presión parcial de N_2 con que fueron crecidos los depósitos.

Es importante destacar que el parámetro de dureza, al cual se hace referencia en este trabajo de tesis, se obtiene mediante el análisis de las propiedades mecánicas del material, que se definen en una curva Esfuerzo – Deformación. De la obtención y análisis de las mismas también se pueden obtener otras propiedades mecánicas importantes como lo es el esfuerzo de cedencia del material, el cual, en algunos de los casos alcanza un valor alrededor de 25 GPa, esto es un valor muy alto, y señala la capacidad de recuperación elástica que posee el material. Además, las curvas Esfuerzo – Deformación no solo nos dan información sobre la característica elástica del material, sino que también es posible calcular la variación del módulo de Young (E) con respecto a la distancia de penetración (figura 35), esto nos permite analizar la variación del módulo de Young desde que el indentador comienza a deformar el material. A partir de estas curvas se puede obtener el módulo de Young del material de manera más exacta, extrapolando la curva cuando la distancia de penetración o la deformación del material sea cero, esto quiere decir el corte con el eje de las ordenadas en la curva, que es, el momento de mayor recuperación elástica del material. La tabla IV muestra los valores de módulo de Young obtenidos, y como se puede observar los mismos tienen un valor muy alto, corroborando así la capacidad de recuperación elástica que poseen estos recubrimientos. Cabe señalar que los valores de E reflejados en la tabla IV contemplan la contribución del indentador diamante, sin esta contribución, el valor de E se incrementará, sin embargo no es necesario aplicar la relación de Poisson para desaparecer la contribución del indentador, ya que los valores son lo suficientemente altos para corroborar la alta resistencia que posee el material a la deformación plástica.

A partir de las propiedades mecánicas analizadas en este trabajo de tesis se puede confirmar que los recubrimientos sintetizados son duros y con propiedades mecánicas que podrían ser aptas para ser considerados como recubrimientos resistentes al desgaste o resistentes al daño mecánico por fricción.

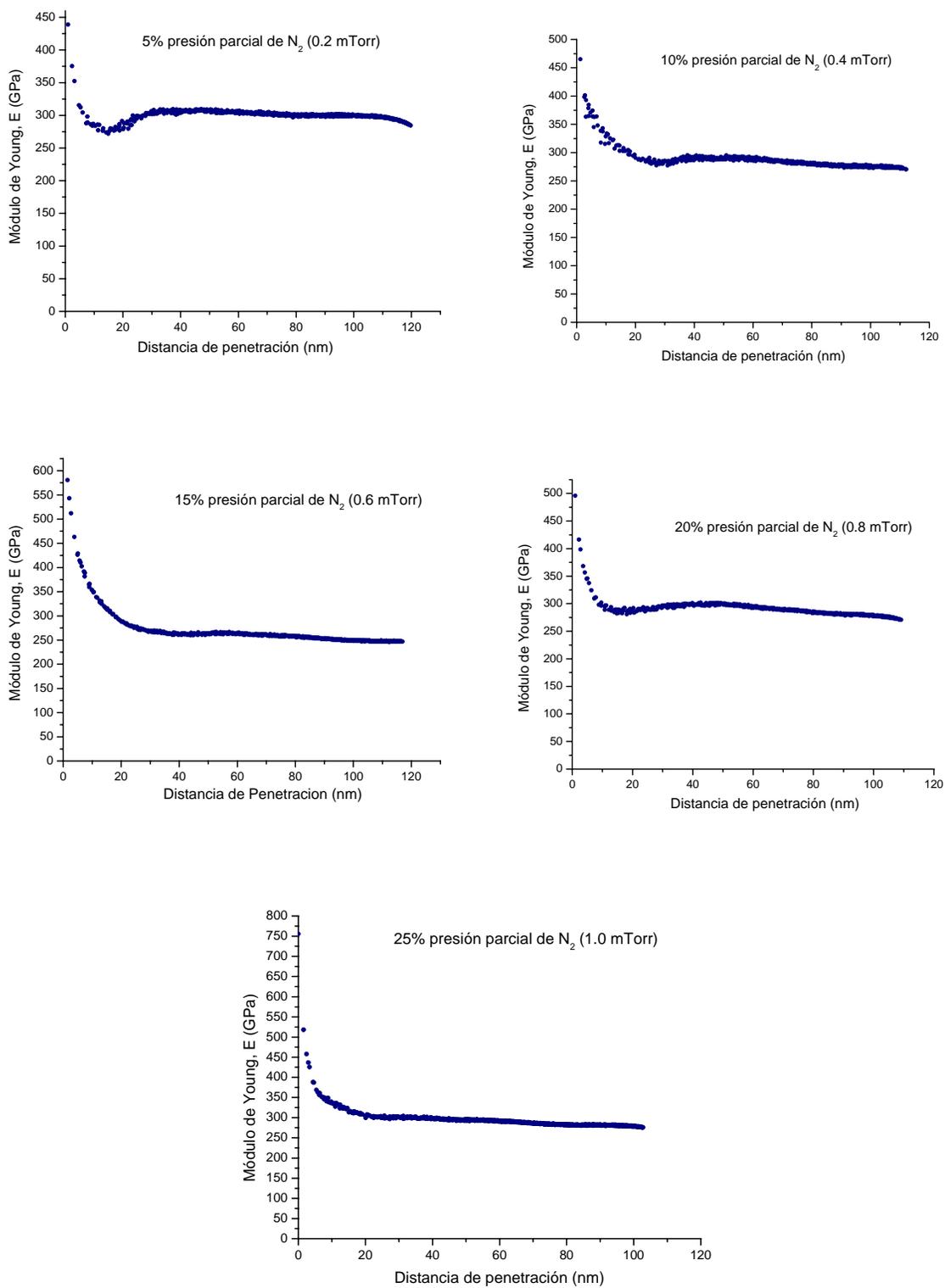


Figura 35. Variación del módulo de Young con respecto a la distancia de penetración

V.6. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO POR EIS

Como fue mencionado en el capítulo referido a la metodología experimental, el comportamiento electroquímico de las muestras recubiertas fue analizado mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica. A partir de los diagramas de Nyquist (figura 36) se obtuvieron los valores de la resistencia de transferencia de carga equivalente a la resistencia a la polarización (R_p), y a partir de estos se calcularon los valores de densidad de corriente para cada caso.

Los resultados obtenidos muestran la capacidad de protección que presentan estos recubrimientos al ser expuestos ante un medio corrosivo como lo es el cloruro de sodio (NaCl) disuelto en agua. El incremento de la R_p (en al menos $30,000 \text{ Ohms}\cdot\text{cm}^2$) y la consecuente disminución de la densidad de corriente (de al menos un orden de magnitud) del acero recubierto con respecto al acero sin recubrir es evidente (tabla V). Estos resultados señalan el fuerte nivel de protección que ofrecen los recubrimientos de nitruro de vanadio a la aleación seleccionada. Otros trabajos sobre nitruros de metales de transición también han encontrado buenos resultados para la protecciones de aleaciones como el acero, específicamente, el nitruro de zirconio (Wen-Jun Chou *et al*, 2003) tiene valores de densidad de corriente de alrededor de $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo cual, coincide con el intervalo de densidades de corriente determinadas para los recubrimientos de nitruro de vanadio crecidos en este trabajo.

La tendencia que siguen los valores de R_p como los de i_{corr} , puede observarse en la figura 37. La disminución en la densidad de corriente se asocia a la velocidad con que se lleva a cabo la reacción electroquímica de corrosión, en otras palabras, la disminución de la densidad de corriente señala baja actividad electroquímica, por lo tanto, la velocidad de corrosión disminuye. Al observar los diagramas de Nyquist y estimar los valores de R_p e i_{corr} directamente de estos diagramas se puede observar una mejora de los valores al disminuir el tamaño de grano. Esto podría en cierta manera estar asociado con un tamaño de poro menor en los recubrimientos al disminuir el tamaño de grano, de esta manera, la capacidad de filtración del medio corrosivo a través de los poros será más difícil disminuyendo así la densidad de corriente de corrosión, sin embargo, estos recubrimientos tienden a ser mucho menos porosos que los recubrimientos protectores convencionales, es

por esto que la interacción del medio con la aleación es poco significativa. Los valores de R_p para los recubrimientos muestran variaciones entre ellos pero, en general, estos se mantienen muy altos con respecto al valor R_p de la aleación sin recubrimiento (acero), así pues, en este caso, la mejora de la propiedad anticorrosiva del acero está fuertemente asociada a la aparición del VN y VC en la superficie del metal, ya que al parecer para cualquiera de las presiones parciales de nitrógeno utilizadas en el crecimiento del recubrimiento el grado de protección tiende a ser el mismo.

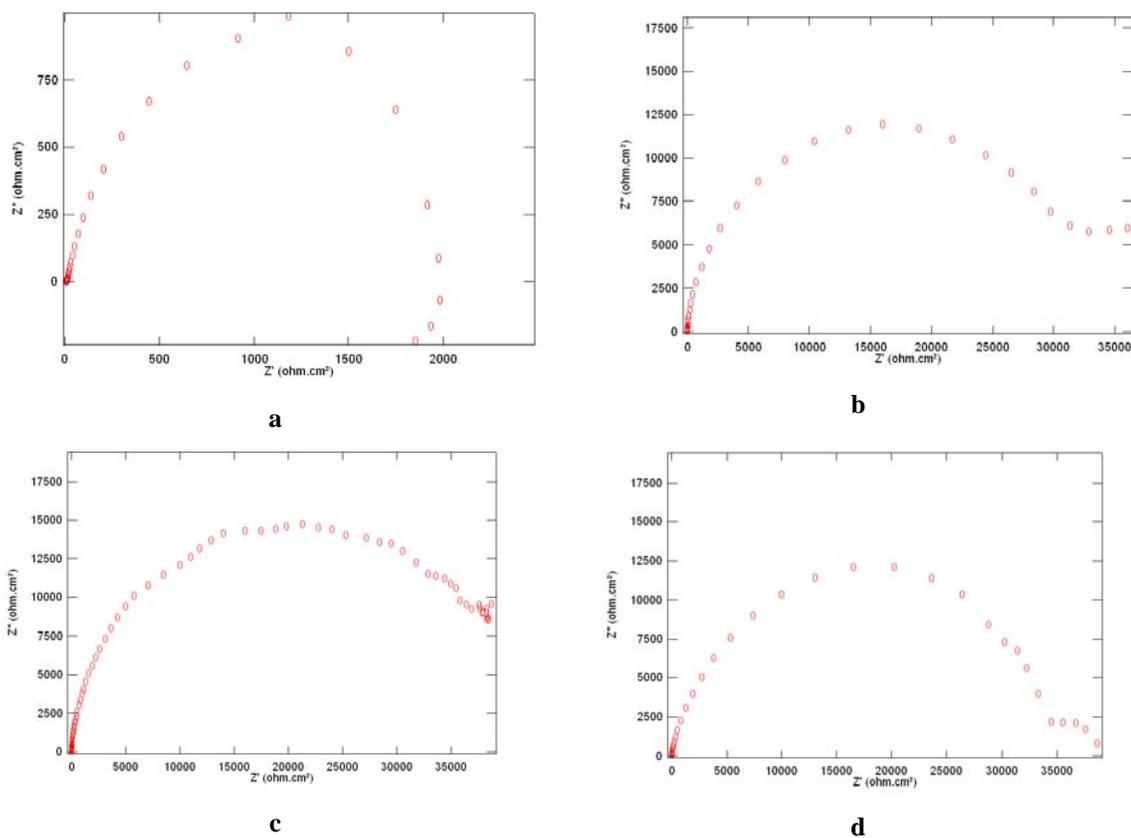


Figura 36 continúa

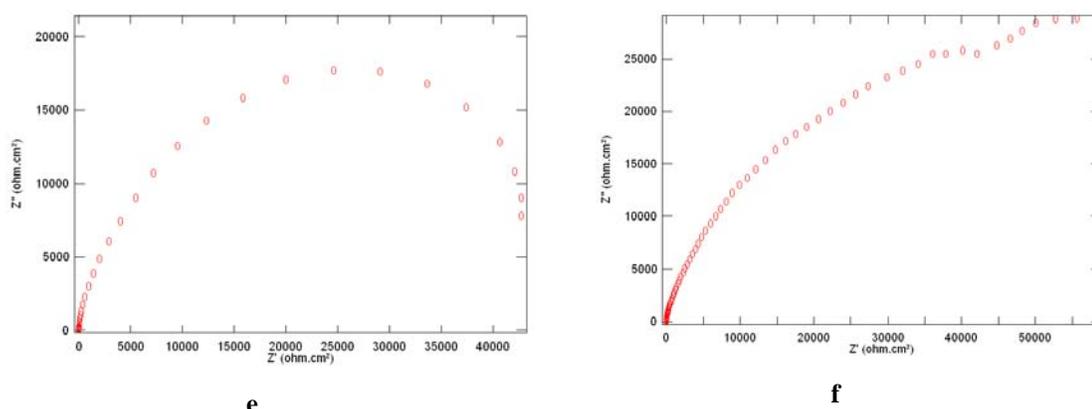


Figura 36. Gráficos de Nyquist, a) acero, b) 5% (0.2 mTorr), c) 10% (0.4 mTorr), d) 15% (0.6 mTorr), e) 20% (0.8 mTorr) y f) 25% (1.0 mTorr) en presión parcial de N_2

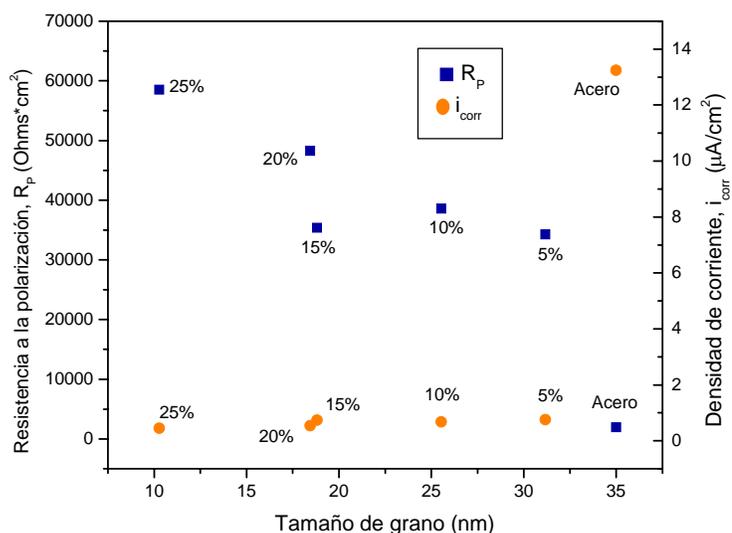


Figura 37. Resistencia a la polarización (\blacksquare) y densidad de corriente (\bullet) para el acero sin recubrimiento (el acero es una referencia y sus valores de R_p e i_{corr} no están asociados a un tamaño de grano) y películas de nitruro de vanadio en función del tamaño de grano. Los porcentajes indican la presión parcial de N_2 con que fue crecida cada muestra.

Como se menciona en la metodología experimental, una de las particularidades que define a la técnica de impedancia electroquímica, es trasladar o simular los datos de los diagramas de Nyquist en circuitos equivalentes, lo cual, define el fenómeno electroquímico en la interface metal/electrolito. Comúnmente, el circuito equivalente asociado a los recubrimientos es el mostrado en la figura 38.

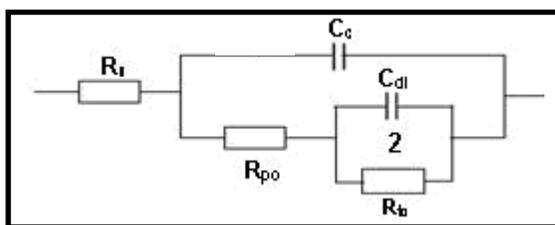


Figura 38. Circuito equivalente que se ajusta a recubrimientos cuya porosidad es significativa (comúnmente recubrimientos poliméricos y pinturas)

donde, R_1 es la resistencia de la disolución, C_c es la capacitancia del recubrimiento, R_{po} es la resistencia referida a los poros en el recubrimiento, C_{dl} es la capacitancia asociada a la interface metal (aleación)/electrolito y R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga o resistencia a la polarización. Sin embargo, este circuito equivalente está más dirigido hacia recubrimientos poliméricos y pinturas en donde la cantidad de poros presente tienen una gran contribución en el comportamiento electroquímico del sistema aleación – recubrimiento, así pues, y como anteriormente se menciona la contribución y la existencia de poros en los recubrimientos en estudio es muy baja y no aportan mayor contribución al comportamiento electroquímico del sistema aleación - recubrimiento estudiado en este trabajo de tesis, es por esto que no tendría sentido físico aplicar este tipo de circuito equivalente en este caso. Entonces, el sistema metal – recubrimiento aquí analizado se ajustará a un circuito equivalente simple que se utiliza comúnmente en la disolución de un metal o aleación sumergido en un medio agresivo, es decir, debido a la capacidad que tiene el recubrimiento de aislar el acero del medio agresivo, el sistema se simplifica estudiando solo la interface recubrimiento – medio agresivo en el caso de los aceros recubiertos en este trabajo. El circuito que representa el comportamiento electroquímico de estos recubrimientos se muestra en la figura 39.

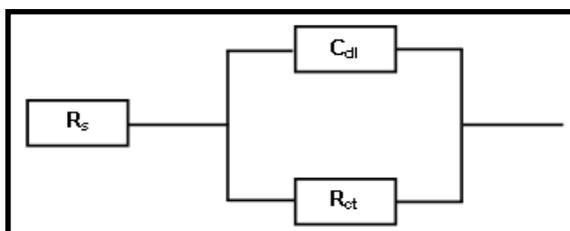


Figura 39. Circuito equivalente utilizado en sistemas de corrosión sin influencia del control por difusión, y porosidades considerables.

donde R_s es la resistencia de la disolución o electrolito, C_{dl} es la capacitancia asociada a la interface recubrimiento – electrolito y R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga o resistencia a la polarización. En el caso del acero sin recubrir los datos serán ajustados al mismo circuito siendo C_{dl} la capacitancia asociada a la interface acero - electrolito. La tabla V muestra los valores relacionados a los circuitos equivalentes después de ajustar los datos obtenidos mediante impedancia electroquímica para cada caso.

Tabla V. Datos de resistencia a la polarización (R_p), capacitancia (C_{dl}), resistencia del medio corrosivo (R_s) y densidad de corriente (i_{corr}) para los distintos recubrimientos crecidos.

Muestra	R_p (ohms·cm²)	C_{dl} (F)	R_s (ohms·cm²)	i_{corr} (μA/cm²)
Acero	1.971x10 ³	4.155 x10 ⁻⁴	11.03	13.24
0.2 mTorr	3.429x10 ⁴	3.584x10 ⁻⁶	7.311	0.7608
0.4 mTorr	3.857x10 ⁴	2.104x10 ⁻⁶	9.082	0.6764
0.6 mTorr	3.536x10 ⁴	5.733x10 ⁻⁶	5.764	0.7378
0.8 mTorr	4.828x10 ⁴	4.812x10 ⁻⁶	8.251	0.5403
1.0 mTorr	5.853x10 ⁴	6.819x10 ⁻⁶	8.592	0.4457

La importancia de ajustar los datos obtenidos en impedancia electroquímica a circuitos equivalentes arroja de una manera mucho más precisa el valor relacionado con la resistencia a polarización, y el comportamiento de la interface metal-electrolito expresada en los valores de capacitancia C_{dl} , sin embargo, cabe destacar que el objetivo de esta tesis desde el punto de vista electroquímico aplicado es estudiar la propiedad anticorrosiva, la cual, se encuentra reflejada en el parámetro R_p y por ende en el valor de densidad de corriente de corrosión, así pues el comportamiento del parámetro de capacitancia no es objeto de este estudio.

Como se ha mencionado en líneas anteriores los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica de impedancia electroquímica demuestran, sin duda alguna, el nivel de protección de estos recubrimientos. Los resultados de densidad de corriente de corrosión evidencian claramente la disminución de la actividad electroquímica y la capacidad de aislar el sustrato (acero) del medio corrosivo.

VI. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de XPS y AES se encontró que los recubrimientos crecidos presentan una composición química que comprende vanadio y nitrógeno, principalmente, y carbono en menor proporción. Los difractogramas de rayos X presentan los picos de difracción característicos de nitruro de vanadio con estructura cristalina cúbica y estequiometría nitrógeno – vanadio 1:1, lo que coincide con algunos trabajos reportados (Chu *et al*, 1996) con depósitos hechos bajo condiciones similares a las de este trabajo al variar la presión parcial de nitrógeno durante el crecimiento de las películas. Sin embargo, puede existir dentro de los patrones de difracción de rayos X obtenidos contribución por la presencia de un carburo de vanadio, ya que el porcentaje de carbono encontrado, por los perfiles de concentración, es del orden del 10% en composición atómica. Los picos de difracción que presenta el carburo de vanadio prácticamente se encuentran a los mismos ángulos que para el nitruro de vanadio. Por lo tanto, esto sugiere que alrededor de un 10% del vanadio debe estar formando carburo de vanadio y el resto debe encontrarse como nitruro de vanadio. Ambos casos con estructura cristalina cúbica. Cabe mencionar que en este trabajo solo se encontró la fase cúbica de nitruro de vanadio (δ -VN) a diferencia de otros trabajos (Chu *et al*, 1996 y Gueddaoui *et al*, 2006) donde también encuentra la fase de nitruro de vanadio hexagonal (β -V₂N) a menores presiones parciales de N₂ que las utilizadas en este trabajo.

Las propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young determinadas para estos recubrimientos de nitruro de vanadio muestran buenas expectativas para aplicaciones de trabajo donde el material recubierto este sometido a grandes esfuerzos mecánicos y de fricción. Estas propiedades mecánicas, determinadas para los recubrimientos de nitruro de vanadio de este trabajo, se encuentran alrededor de las propiedades mecánicas encontradas por otros autores (Chu *et al*, 1996 y Sanjinés *et al*, 1998), sin embargo, los datos reportados por estos autores son determinados por microindentación, por lo que, no puede haber una comparación directa con los datos obtenidos por nanoindentación como fue realizado en esta tesis. Además de las propiedades características del nitruro de vanadio, las películas

aquí sintetizadas deben poseer otras propiedades relacionadas a la presencia del carburo de vanadio encontrado en la composición química de las películas.

Los valores de densidad de corriente de corrosión en relación a la del acero representan una disminución de la velocidad de corrosión en la películas de nitruro de vanadio y, sin lugar a duda, el acero recubierto con nitruro de vanadio queda aislado de un posible ambiente corrosivo aumentando así, la vida media del acero recubierto. El orden de densidad de corriente determinado se encuentra en el intervalo de densidad de corriente reportado para el nitruro de zirconio por Wen-Jun Chou *et al*, 2003. De esta manera, se demuestra que el nitruro de vanadio posee propiedades anticorrosivas y por tanto, se acepta la hipótesis planteada en este trabajo de tesis.

TRABAJO FUTURO

Aún pueden analizarse varios aspectos relacionados con el crecimiento de películas de nitruro de vanadio por pulverización catódica, como lo son, la obtención de la fase hexagonal de nitruro de vanadio, a presiones parciales de nitrógeno por debajo de las utilizadas durante los depósitos en este trabajo. También resulta interesante, por el contrario, realizar depósitos a mayor presión parcial de nitrógeno ya que de acuerdo a los resultados de esta tesis las propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young así como las propiedades anticorrosivas fueron mejorando con los aumento de presión parcial de nitrógeno y no se llegó al punto donde este incremento en presión parcial de nitrógeno resultara negativo. Por otro lado, es importante determinar el espesor de las películas y analizar su influencia en las propiedades mecánicas como en las anticorrosivas. Además, debido a los resultados satisfactorios en las propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young queda pendiente el análisis de las propiedades tribológicas que posee este material ya que el nitruro de vanadio tiene grandes expectativas como lubricante sólido (Glaser *et al*, 2007).

BIBLIOGRAFÍA

Carreras, L. y F. Montalà; Actualidad industrial de las técnicas de recubrimientos de capas duras finas, <http://www.grupttc.com/castellano/documentos/actualidad.pdf>, mayo de 2007.

D'Anna, E., A. Di Cristoforo, M. Fernández, G. Leggieri, A. Luches, G. Majni, P. mengucci y L. Nanai, 2002, "Excimer laser reactive deposition of vanadium nitride thin films", *Applied Surface Science* 186: 496-501.

Dai, Z.N., A. Miyashita, S. Yamamoto, K. Narumi y H. Naramoto, 1999, "Crystalline and nearly stoichiometric vanadium nitride thin film by PLD", *Thin Solid Films* 347: 117-120.

Davis, L.E., N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber, 1976, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Segunda edición, Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation. 1012 pp.

Davis, Joseph R., *Handbook Heat Treating*, vol. 4, primera edición 1991, reimpresión 1994, Ed. ASM International.

Espinoza Beltrán, F.J. y González Hernández, J., 2002, *Nuevos materiales superduros*. Consejo Editorial de Avance y Perspectiva, CINVESTAV, Unidad Querétaro. Vol. 21

Fenker, M., M. Balzer, R. V. Büchi, H.A. Jehn, H. Kappl y J.-J. Lee, 2003, "Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications", *Surface & Coatings technology* 163-164: 169-175.

Fragiel, A., M.H. Staia, J. Muñoz-Saldaña, E.S. Puchi-Cabrera, C. Cortés-Escobedo y L. Cota, 2008, Influence of the nitrogen partial pressure on the mechanical properties and tribological behavior of zirconium nitride deposited by reactive magnetron sputtering, *Surface and coating technology*, 202 (15): 3653-3660.

Galesic, I. y B.O. Kolbesen, 1999, "Formation of vanadium nitride by rapid thermal processing", *Thin Solid Films* 349, 14-18.

Galesic, I., U. Reusch, C. Angelkort, H. Lewalter, A. Berendes, E. Schweda y B. O. Kolbesen, 2001, "Nitridation of vanadium in molecular nitrogen: a comparison of rapid thermal processing (RTP) and conventional furnace annealing", *Vaccum* 61: 479-484.

Glaser, A., S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo y C. Mitterer, 2007, "Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings", *Surface Science* 601: 1153-1159.

Gueddaoui, H., G. Schmerber, M. Abes, M. Guemaz y J. C. Parlebas, 2006, "Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitride films", *Catalysis Today* 113: 270-274.

Hailiang Lui, Jingchuan Zhu, Yong Lui y Zhonghong Lai, 2008, "First-principles study on the mechanical properties of vanadium carbides VC and V_4C_3 ", *Materials letters* 62: 3084-3086.

Knotek, O., W. D. Munz y T. Leyendecker, 1987, *J. Vac. Sci. Technol. A4*: 2173.

Karimi, Patrick Mwangi, 2007, "Atomic mechanisms of stress formation of group IVB-VIB transition metal nitrides deposited by DC magnetron sputtering"

Laimer, J., 1990, "Developments in the deposition of hard coatings by plasma-based techniques", *Vaccum* 40: 27-32.

Latella, B.A., B.K. Gan, K.E. Davies, D.R. McKenzie y D.G. McCulloch, 2006, "Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics", 2006, *Surface & Coatings Technology* 200: 3605-3611.

Ma, C.-H., J.-H. Huang y Haydn Chen, 2002, "Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction", *thin solid films* 418: 73-78.

Mayrhofer, P.H., G. Tischler y C. Mitterer, 2001, "Microstruture and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology* 142-144: 78-84.

Meza, J.M., C.A. Chaves y J.M. Vélez, 2006, *Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas*, *Dyna*, Año 73, Nro. 149, pp. 81-93.

Mihailescu, N., E. Gyorgy, N. Chitica, V. S. Teodorescu, G. Mavin, A. Luches, A Perrone, M. Martino y J. Neamtu, 1996, *J. Mater. Sci.* 31: 2009.

Mihailescu, N., N. Chitica, L. C. Nistor, M. Popescu, V. S. Teodorescu, I. Ursu, A. Andrei, A. Barborica, A. Luches, M. L. De Giorgi, B. Dubreuil y J. Hermann, 1993, *J. Appl. Phys.* 74: 5781.

Munger, C.G., 1984, "Corrosion prevention by protective coatings". An official Nacional Association of Corrosion Engineers publication, primera edición, Houston, Texas. 512 pp.

NACE Standard TM0177-90 (item No 53040), 1990, "Laboratory Testing of Metals for Resistance for Sulfide Stress in H_2S Environments".

Oliver, W.C. y G. M. Pharr., 1992, "An improved technique for determining hardness an elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of materials Research*, Vol. 7, No. 6.

Pérez, N., 2004, "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publisher. Primera edición. Boston. 362 pp.

Shull, A.L., y E. Spaepen, 1996, *Journal of Applied Physics*, 80: 6243.

Stuart, R. V., 1983, "Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering an introduction", Academic Press, Inc. Primera edición. Orlando, Florida. 148 pp.

Sundgren, J.E. y H. T. G. Hentzell, 1986, "A review of the present state of art in hard coatings grow from the vapor phase", *Journal of vacuum science and technology A* 4 (5).

Toth, L.E., 1971, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, vol. 7, Academic Press, New York.

Tripathy, P.K., A. Arya y D. K. Bose, 1994, "Preparation of vanadium nitride and its subsequent metallization by thermal decomposition" *Journal of Alloys Compounds*, vol. 209 (1-2): 175-180.

Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu y Jia-Hong Huang, 2003, "Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate", *Surface & coatings technology* 167: 59-67.

Williams, W.W., in: M. Reiss, J. D. McCalden (Eds.), *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 6, Pergamon Press, New York, 1971.