

**ANÁLISIS ESPECTRAL DE UNA DESCARGA HÍBRIDA Y  
MODIFICACIÓN SUPERFICIAL EN ACEROS 1010-1020 Y  
1045.**



**FREDY FABIÁN PARADA BECERRA**

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA Y TECNOLOGÍA DEL PLASMA Y CORROSIÓN  
2013

**ANÁLISIS ESPECTRAL DE UNA DESCARGA HÍBRIDA Y  
MODIFICACIÓN SUPERFICIAL EN ACEROS 1010-1020 Y  
1045.**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN REALIZADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENER EL TÍTULO DE MAGÍSTER EN FÍSICA

**FREDY FABIÁN PARADA BECERRA**

DIRECTOR: VALERIY D. DUGAR-ZHABON. FÍSICO, PH.D.  
CODIRECTOR: RAFAEL CABANZO. FÍSICO, M.Sc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA Y TECNOLOGÍA DEL PLASMA Y CORROSIÓN  
2013

*A la memoria de mi Padre y la fortaleza de mi Madre.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Expreso mis agradecimientos a las personas que me acompañaron durante el desarrollo de este trabajo de investigación en física y tecnología del plasma:

Ph.D. Valeriy Dugar-Zhabon

Director del trabajo de investigación en maestría.

M.Sc. Rafael Cabanzo

Codirector del proyecto de investigación en maestría.

Ph.D. Petr Tsygankov

Asesor Científico Universidad Bauman Moscú, Rusia.

Ph.D. Arturo Plata Gómez

Director del proyecto: Recubrimiento y caracterización de piezas metálicas con deposición por medio de pulverización catódica, código 8176.

M.Sc. Ely Dannier Valbuena Niño

Asesor técnico en el tratamiento del plasma.

A todos mis compañeros de carrera y doctores que junto a una taza de café debatíamos nuestros pensamientos académicos, científicos y culturales, ellos son:

Ana María Herrera

Carlos Chacón

Carlos Javier Jaimes Ochoa

Daniel David Torres Amaris

David Alejandro Martínez

Diana Catalina Palacio Lozano

Eduardo Orozco

Elber rodriguez

Henry Gutierrez

Hernan Garnica

Rafael Torres Amaris

Sandra Corzo

Yeinzon Rodríguez García.

---

---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

<b>RESUMEN</b>	<b>12</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>13</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>14</b>
<b>1. FUNDAMENTO TEÓRICO / CONCEPTOS FUNDAMENTALES</b>	<b>17</b>
1.1. Contexto histórico . . . . .	18
1.2. Control de los procesos del plasma . . . . .	20
1.3. Espectroscopia óptica para el estudio del plasma . . . . .	23
1.4. Técnicas electroquímicas aplicadas al cálculo de la velocidad de corrosión	24
1.5. Definición de las variables y factores del proceso y de las propiedades del recubrimiento . . . . .	26
1.5.1. Variables y factores de control del proceso . . . . .	26
1.5.2. Propiedades del recubrimiento . . . . .	28
1.6. Análisis de la relación entre las variables del proceso y las propiedades de recubrimientos duros . . . . .	30
1.6.1. Terminación superficial y limpieza del sustrato . . . . .	32

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>2</b>
<b>2. EQUIPO EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
2.1. Dispositivo MOSMET (MOdificador de Superficies METálicas) . . . . .	33
2.2. Sistema de vacío . . . . .	35
2.3. Sistema de suministro de gas . . . . .	36
2.4. Sistema de abastecimiento eléctrico de la descarga . . . . .	36
2.5. Sistema de operación y control . . . . .	36
2.6. Evaporador de arco catódico . . . . .	37
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
3.1. Estudio de las peculiaridades de funcionamiento de un vaporizador de arco eléctrico en vacío . . . . .	40
3.2. Producción de recubrimientos duros por evaporación de arco en vacío modulados artificialmente . . . . .	43
3.3. Diagnóstico óptico de una descarga de alto voltaje y de arco eléctrico en vapor de titanio . . . . .	46
3.4. Sistema experimental para mediciones de espectros de una descarga de arco eléctrico . . . . .	50
3.5. Evaluación de la eficiencia de la implantación y distribución de iones de titanio implantados en aceros al carbono (1010, 1020 y 1045) . . . . .	52
<b>4. RESULTADOS OBTENIDOS</b>	<b>59</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>62</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>64</b>

---

---

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

1.1. Ciclo de fabricación de un recubrimiento funcional . . . . .	20
1.2. Modelo de zonas de Movchan y Demchischin . . . . .	22
2.1. Dispositivo JUPITER: 1. Cámara de descargas 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Sistema de control general. . . .	34
2.2. Cámara de descarga abierta y esquema de la unidad de control de vacío	35
2.3. a) Panel con los módulos de operación y b) Pulso rectangular registrado por el osciloscopio . . . . .	37
2.4. Esquema eléctrico del evaporador de arco . . . . .	38
2.5. Dispositivo MOSMET, conformado por A) Cámara de descarga, B) Sis- tema de vacío, C) fuente de alto voltaje, D) fuente de arco eléctrico, E) sistema de control del arco eléctrico y F) Sistema de control general . .	38
3.1. Esquema principal del evaporador de arco eléctrico, se observa un cátodo con forma de disco de diametro de 178 [mm] que presenta un sistema de refrigeración por agua que le permite estar a temperatura ambiente y se complementa agregando un solenoide para el sistema de control magnético. . . . .	40
3.2. Generación de la mancha sobre el disco de titanio (cátodo) . . . . .	41
3.3. Formación de gotas o macropartículas sobre el disco de titanio (cátodo)	42

3.4. Trayectoria de manchas catódicas a) sin campo magnético b) con campo magnético aplicado . . . . .	44
3.5. Cátodo compuesto: la parte interna del disco está compuesta de polvo metalúrgico de titanio y boro, la parte externa (anillo) está compuesta de sólo titanio al 99,9% de pureza . . . . .	45
3.6. Sección transversal SEM de la estructura multicapa . . . . .	45
3.7. Diseño experimental para el diagnóstico espectral óptico . . . . .	46
3.8. Espectro óptico de la descarga híbrida obtenido al interior de la cámara	47
3.9. Espectro óptico de la descarga híbrida obtenido al exterior de la cámara	47
3.10. Cálculo de la temperatura al interior de la cámara . . . . .	49
3.11. Cálculo de la temperatura al exterior de la cámara . . . . .	50
3.12. Diseño experimental para la toma de espectros . . . . .	51
3.13. Espectro de emisión Ti-B. . . . .	51
3.14. Tipos de acero con pulido de papel esmiril a grado 600 para el proceso de evaluación, a) acero 1010, b) acero 1020 y c) acero 1045. . . . .	52
3.15. Curvas de LPR para el sistema de acero AISI SAE 1010 sin implantación/salmuera con saturación de $CO_2$ . . . . .	54
3.16. Curvas de LPR para el sistema de acero AISI SAE 1010 con y sin implantación/salmuera con saturación de $CO_2$ . . . . .	54
3.17. Pendientes TAFEL encontradas para el sistema de acero AISI SAE 1010 sin implantación/salmuera con saturación de $CO_2$ . . . . .	55
3.18. Betas catódicas y anódicas calculadas para cada uno de los sistemas evaluados (1010, 1020 y 1045). . . . .	55
3.19. Tabla de valores para el cálculo de la velocidad de corrosión. . . . .	56

---

3.20. Desempeño de los diferentes aceros evaluados con y sin implantación de iones de titanio inmersos en una salmuera con saturación de $CO_2$ . . . .	57
3.21. Tabla de valores de velocidad de corrosión obtenidos para los sistemas evaluados . . . . .	57
3.22. Perfil de implantación de iones a 10 [KeV] . . . . .	58
3.23. Perfil de implantación de iones a 20 [KeV] . . . . .	58

---

---

# RESUMEN

---

---

**TÍTULO:** ANÁLISIS ESPECTRAL DE UNA DESCARGA HÍBRIDA Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL EN ACEROS 1010 - 1020 Y 1045.\*

**Autor:** Fredy Fabián Parada Becerra.†

**Palabras Claves:** Implantación iónica, plasma, recubrimientos, radiación, multicapas.

**DESCRIPCIÓN:** El reactor MOSMET (MODificador de Superficies METálicas) es el resultado del desarrollo de una nueva tecnología en el tratamiento de superficies sólidas, especialmente aceros, los cuales son sometidos a descargas combinadas de arco eléctrico y de alto voltaje a bajas presiones. Esta nueva tecnología está basada en el sistema de alto voltaje del equipo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) y un nuevo sistema de evaporización de metales mediante la generación de una descarga de arco eléctrico.

Se describe el sistema experimental para la producción artificial de estructuras nanolaminadas a través del evaporador de arco eléctrico mediante la circulación de manchas catódicas sobre la superficie del cátodo que son controladas magnéticamente. Se discuten las principales características del arco eléctrico en vacío como una fuente de vapor metálico de composición modulada en el tiempo y se presentan algunas características de los recubrimientos de múltiples capas obtenidos para el caso de estructuras de Ti/TiB.

Por primera vez se hace una observación del espectro óptico emitido por una descarga híbrida (arco eléctrico y alto voltaje a bajas presiones) en el reactor MOSMET en una atmósfera controlada de titanio, el estudio realizado muestra que para medidas realizadas al interior de la cámara de descargas se obtiene una temperatura del orden de  $T = 7127 + / - 200k$ . Por otra parte, el estudio realizado a través de la ventana de zafiro (medida al exterior de la cámara) muestra que la temperatura generada es del orden de  $T = 7574 + / - 200k$ .

---

\* Tesis

† Facultad de Ciencias, Maestría en Física. Director: Valeriy D. Dugar-Zhabon, Ph.D.

---

---

# ABSTRACT

---

---

**TITLE:**

SPECTRAL ANALYSIS AND HYBRID DISCHARGE SURFACE MODIFICATION IN STEELS 1010 - 1020 Y 1045.\*

**Autor:** Fredy Fabián Parada Becerra.†

**KEY WORDS:** Ionic implantation, plasma, coatings, radiation, multilayers.

**DESCRIPTION:**

The reactor MOSMET (modifier metal surfaces) is the result of the development of a new technology in the treatment of solid surfaces, especially steels, which are subjected to combined electric arc discharge of high voltage and low pressures. This new technology is based on the high voltage system team JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) and a new metal evaporation system by generating an electric arc discharge.

Describes the experimental system for the production of artificial structures through evaporator nanolaminade electric arc by movement of cathode spots on the cathode surface which are modulated magnetically. It discusses the main features of the electric arc vacuum as a source of metal vapor composition modulated in time and are some characteristics of multi-layered coatings obtained for the case of structures of Ti / TiB artificially modulated.

For the first time in an observation of the optical spectrum emitted by a hybrid discharge (high voltage arcing and low pressure) in the reactor in an atmosphere controlled MOSMET titanium, the study shows that, for measurements made inside the chamber download is obtained a temperature of the order of  $T = 7127 + / - 200 \text{ k}$ . Moreover, the study conducted by the sapphire window (measured outside the chamber) shows that the temperature generated is approximately  $T = 7574 + / - 200 \text{ k}$ .

---

\* Thesis.

†Facultad de Ciencias, Maestría en Física. Director: Valeriy D. Dugar-Zhabon, Ph.D.

---

---

# INTRODUCCIÓN

---

---

La fabricación de recubrimientos duros se obtiene mediante el procesamiento por plasma, es decir a un número de técnicas que emplean plasma (un tipo particular de gas ionizado) para la modificación superficial o volumétrica de materiales. En el caso de los procesos superficiales, los mismos incluyen tanto la deposición de un recubrimiento (o película delgada) sobre un substrato de material diferente (acero), como la modificación de las capas superficiales de un material, alternando su morfología, limpieza o composición química [1].

En ambos casos el objetivo de la modificación es adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado a los requerimientos de comportamiento funcional. Así, por ejemplo, puede mejorarse la resistencia al desgaste o a la corrosión de un material, dado su compatibilidad fisicoquímica con determinados medios, su apariencia estética entre otros [1].

Uno de los problemas mas importantes en la modificación de superficies metálicas es precisamente la generación de nuevos recubrimientos que brinden protección a materiales metálicos que contengan principalmente hierro (aceros industriales de diferentes tipos). En la literatura científica se encuentran diferentes métodos para realizar recubrimientos a través de la implantación de partículas cargadas (iones), uno de los más aceptados ha sido el método de haces iónicos y es empleado en la fabricación de semiconductores, sin embargo, desde el punto de vista metal/mecánico no es adecuado debido a que en este sistema la densidad de iones es muy baja, motivo por el cual se emplea un sistema para acelerar los iones del plasma y este proceso se logra mediante el sistema de descarga de alto voltaje a bajas presiones.

En el año 1997 Vladimir Khvesyuk y Petr Tsygankov reportan un nuevo método de implantación iónica de tipo tridimensional [2, 3], el cual condujo en su momento a la fabricación y diseño del reactor Jupiter (Joint Universal Plasma and Ion Technolo-

gies Experimental Reactor) que permitió el tratamiento superficial avanzado en piezas metálicas. Este proceso de implantación consistió en modificar las propiedades físicas y químicas del material sin alterar sus dimensiones ni geometría [3].

Para el año 2009 se culmina el proyecto MOSMET el cual es un proyecto para desarrollar una nueva tecnología de tratamiento en superficies sólidas, especialmente para aceros sometidos a descargas combinadas de arco eléctrico y de alto voltaje a bajas presiones. Esta nueva tecnología abre toda una nueva serie de métodos muy interesantes para el tratamiento de superficies sólidas pues al incorporar la descarga de arco eléctrico permite realizar implantación y recubrimientos con vapor de especies metálicas, en especial Titanio, el cual es un material abundante en la naturaleza que presenta características muy importantes como alta resistencia a la corrosión y elevada resistencia mecánica lo cual lo hace un elemento esencial para el desarrollo de la tecnología aeroespacial entre otras [4].

Este trabajo de maestría se divide en cuatro (4) partes a tratar:

Parte I: Marco de referencia/Estado del arte; se presenta un panorama general conceptual del procesamiento por plasma para la fabricación de recubrimientos mediante la descarga híbrida, sus fundamentos operativos, sus principales aplicaciones y tendencias a mediano plazo. Adicionalmente se comentan algunas técnicas en espectroscopía que conducirán al análisis espectral de la descarga híbrida, se exponen algunas técnicas electroquímicas que permitan evaluar la calidad del proceso en la modificación de superficies metálicas y finalmente se presenta un análisis de la relación entre las variables del proceso y las propiedades del recubrimiento (capítulo 1).

Parte II: Equipo experimental; se presenta y describe en buena forma el reactor MOSMET y su sistema operativo especificando cada una de sus componentes (capítulo 2).

Parte III: Desarrollo experimental; se presenta el estudio de las peculiaridades de funcionamiento de un vaporizador de arco, la producción de recubrimientos duros por evaporación de arco modulado artificialmente, un diagnóstico del espectro óptico para la descarga híbrida, el sistema experimental para realizar este tipo de mediciones y finalmente la evaluación por técnicas electroquímicas para conocer la calidad del proceso (capítulo 3).

Parte IV: Análisis e interpretación de resultados y conclusiones; se presenta en for-

ma resumida los resultados más relevantes durante el desarrollo de este trabajo, y se realiza en forma corta debido a que cada una de las secciones del capítulo 3 presentan su respectivo análisis de resultados (capítulo 4).

# CAPÍTULO 1

---

---

## FUNDAMENTO TEÓRICO / CONCEPTOS FUNDAMENTALES

---

---

La modificación superficial y/o volumétrica en materiales, particularmente en metales, contribuye a mejorar sus propiedades para aplicaciones industriales ( biomédica, metalúrgica, alimenticia, etc), estos tipos de modificaciones se pueden realizar a través del procesamiento por plasma, es decir, en un sentido más amplio, mediante un número de técnicas que utilizan plasma. Entendiéndose como plasma a un gas cuasi neutro de partículas cargadas y neutras que presentan un comportamiento colectivo y en el cual la energía potencial de una partícula típica debida a la interacción con su vecino próximo es mucho menor que su energía cinética.

En los procesos industriales el objetivo de la modificación es adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado a los requerimientos de desempeño funcional. Estas se puede obtener a través de la deposición de un recubrimiento delgado sobre un substrato de material diferente, así como también, mediante la modificación de las capas superficiales de un material, alterando su morfología, limpieza o composición química. De esta forma se logra mejorar la resistencia al desgaste o a la corrosión de un material, dada su compatibilidad físico-química con determinados medios, su apariencia estética entre otros factores.

## 1.1 Contexto histórico

El uso de recubrimientos elaborados por el hombre se realiza desde hace mucho tiempo si se toma en consideración las pinturas rupestres que data de 30.000 a 100.000 años atrás [5]. Además de los pequeños avances que se lograban en la antigüedad, basados en enchapados, baños en metales líquidos y barnices [6], en plena época de la revolución industrial se dió inicio al desarrollo formal de los recubrimientos, el cual marcó la diferencia con el uso de la técnica de electrodeposición a partir de 1840 [6]. El método fue aplicado inicialmente para materiales como plata, oro, zinc y posteriormente a platino, cobre, níquel, estaño y plomo.

Otro factor importante tuvo lugar en el siglo XIX y fue la producción de las primeras películas delgadas metálicas obtenidas mediante evaporación en vacío, este logro fue atribuido a Nahrwold en 1887 y fue la base de las técnicas denominadas PVD [Physical Vapor Deposition] de deposición en fase vapor [6]. En este proceso el material contenido en un crisol es evaporado dentro de una cámara en condiciones de alto vacío; parte de estas especies evaporadas se depositan y condensan sobre la pieza de interés, creando un recubrimiento. Una de las aplicaciones de esta técnica ha sido en el área óptica con resultados muy notables como lo fue el recubrimiento para el espejo del telescopio empleado en el Observatorio de Mount de 2.5 [m] de diámetro en el año de 1935 [6].

Simultáneamente para finales del siglo XIX se desarrollaron ideas básicas que condujeron también a la formación de las primeras aplicaciones de la técnica de deposición química en fase vapor [7] denominada comúnmente como CVD [Chemical Vapor Deposition]. En este caso, el recubrimiento se forma como resultado de las reacciones químicas sobre la superficie de un sustrato caliente inmerso en una mezcla gaseosa, cuyas especies pueden reaccionar químicamente entre sí formando el compuesto del recubrimiento con base en la energía de activación aportada por el sustrato caliente. Por este hecho el proceso se denomina usualmente CVD térmico. Sin embargo este proceso presenta la desventaja de que la temperatura del sustrato es del orden o superior a los  $1000^{\circ}C$ , lo cual limita fuertemente los materiales que pueden ser tratados por este método.

Por otra parte, es en el siglo XX cuando comienzan las investigaciones que contribuyeron al desarrollo de reactores de fusión nuclear, basadas en el confinamiento magnético de plasma a altas temperaturas [8]. Estas actividades dieron como resultado un gran avance en el conocimiento de la física del plasma y consecuentemente en sus aplicaciones tecnológicas. De esta manera a partir de 1960 se da inicio a la utilización industrial de

plasmas en procesos de modificación superficial. El principal propulsor de estas aplicaciones fue inicialmente la producción de circuitos integrados y de diversos elementos de uso en microelectrónica [9]. Fue precisamente la utilización de plasma en los procesos de fabricación a partir de 1963 [7] la que permitió el rápido crecimiento de la industria electrónica en las últimas décadas. En 1966 Mattox introdujo el proceso de "plateado iónico" basado en el uso del plasma en un método clásico de evaporación [10], lo que dio lugar a una rápida incorporación del plasma a las técnicas PVD, y a las CVD térmico a partir de 1974 [7] con resultados altamente positivos en lo que respecta a la calidad y variedad de los recubrimientos producidos. Las nuevas técnicas pasaron a denominarse procesos PVD y CVD (asistidos por plasma) y en forma breve, PAPVD y PACVD. También a partir de la década de los 70's se aplicaron plasmas a los procesos de modificación superficial por nitruración, bajo el nombre de nitruración iónica o nitruración asistida por plasma [11].

Para el año 2000 en la Universidad Industrial de Santander se da inicio a la presentación de resultados experimentales de investigación en el Laboratorio de Física y Tecnología del Plasma bajo la dirección del doctor Valeriy Dugar-Zhabon. En el año 2002 Jaime Dulcé presenta su tesis de doctorado titulada: Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones en el dispositivo Jupiter, y en el mismo año Edmanuel Torres presenta su tesis de pregrado titulada: Estudio de la implantación de iones de nitrógeno en  $\alpha$  hierro en aproximación de colisiones elásticas. En el 2003 Carlos Omar Bautista presenta su tesis de pregrado titulada: Estudio de una descarga de alto voltaje a bajas presiones. En el 2004 Ely Dannier Valbuena Niño presenta su tesis de pregrado titulada: Comportamiento del acero SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. En el 2005 Edmanuel Torres presenta su trabajo de Maestría titulado: Simulación de la implantación de nitrógeno en hierro policristalino por el método de dinámica molecular. En el 2007 Ely Dannier Valbuena Niño presenta su tesis de maestría titulada: Caracterización del acero AISI 4140 implantado con iones de nitrógeno. En el 2007 Carlos Omar Bautista presenta su tesis de Maestría titulada: Caracterización espectroscópica de un plasma y finalmente en el 2008 Carlos Javier Jaimes presenta su tesis de pregrado titulada: Análisis de la generación de iones de hidrógeno en un plasma de resonancia ciclotrónica electrónica.

## 1.2 Control de los procesos del plasma

Un proceso de plasma es un proceso de fabricación de un material funcional. Desde este punto de vista, definida una aplicación específica, se establece un nexo entre las propiedades que debe tener idealmente los materiales a ser utilizados, la selección de los materiales que satisfacen dichas propiedades y el proceso de fabricación que permite en última instancia obtener el producto deseado. Este ciclo se cierra con la caracterización de las propiedades del material fabricado y finalmente con la prueba en servicio del producto obtenido. Este ciclo se ilustra en la figura 1.1.

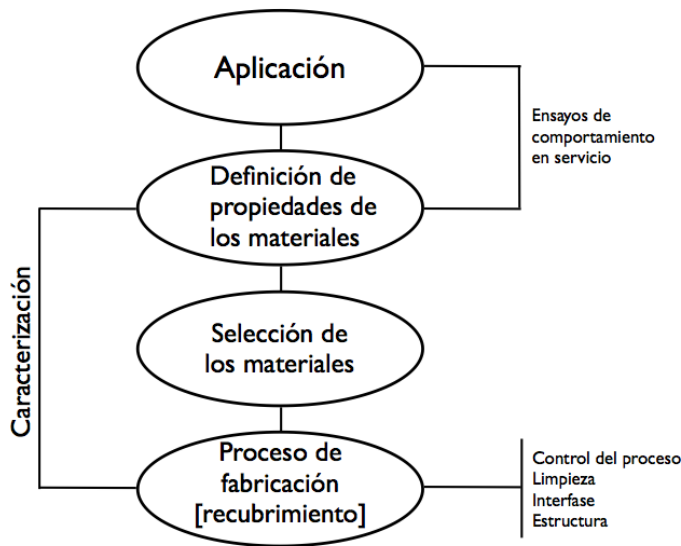


Figura 1.1: Ciclo de fabricación de un recubrimiento funcional

Considerando específicamente el proceso de fabricación, es posible controlar con base al mismo, atributos importantes del recubrimiento tales como la adherencia, dureza, espesor, tensiones internas, densidad, estructura y tamaño del grano, orientación cristalgráfica dominante entre otras [12]. El control del proceso permite por tanto optimizar las propiedades del recubrimiento. Esta posibilidad constituye una ventaja importante de las técnicas del plasma para procesamiento de materiales.

Los principales aspectos que pueden controlarse a través del proceso son:

- Limpieza superficial del substrato [13]

La superficie del sustrato puede limpiarse dentro de la cámara de vacío del reactor de plasma en forma previa a la deposición, con base en un proceso fisico-químico de Sputter-Etching bajo plasma, con el fin de eliminar contaminante gaseosos absorbidos y de capas de óxido [14]. Este proceso es altamente efectivo y mejora la adherencia del recubrimiento. En la limpieza química por etching, se utiliza hidrógeno, que se activa en el plasma y reacciona químicamente con átomos de oxígeno y carbono en la superficie del sustrato, formando  $H_2O$  y  $CH_4$ , respectivamente, que pasan a la fase gaseosa (baja presión) y se eliminan de la cámara de vacío. El Sputtering se realiza simultáneamente, agregando argón al hidrógeno y dando un potencial negativo al sustrato ( $1keV$ ), de modo que se produzca un bombardeo de la superficie con iones de argón. Este proceso es muy efectivo en la eliminación de capas de óxidos superficiales.

- Control de la interface [13]

Las características de la interface son de fundamental importancia pues puede alterar la adherencia del recubrimiento y puede regularse dentro de ciertos límites en los procesos de deposición por plasma. Distintas alternativas a tal efecto son:

- a) Producción de una superficie con rugosidad a nivel macroscópico en el sustrato con anterioridad al recubrimiento, como resultado de un proceso previo de bombardeo de iones positivos energéticos en el plasma de gas inerte, a fin de promover un cierto grado de anclaje mecánico interfacial y mejorar la adherencia.
- b) Depositar un delgado recubrimiento de otro material sobre el sustrato antes de aplicar el recubrimiento principal, este recubrimiento intermedio debe tener una mayor afinidad química con ambos materiales que la existente entre ellos; por ejemplo, la deposición de una delgada intercapa de Ti sobre el acero antes de aplicar TiN permite incrementar significativamente la adherencia como resultado de efectos químicos y mecánicos [15].
- c) Combinar un proceso de implantación iónica junto con uno de deposición a fin de crear una interfase tipo difusión que mejore la adherencia [10].

- Control de la estructura [13]

Dado que las propiedades de un material dependen de su estructura interna, entendiendo por tal en su contexto más amplio la resultante de la asociación de sus átomos constituyentes para formar un material sólido, es evidente que la posibilidad de formar el material por agregado de átomos individuales permite un control importante

de dichas propiedades en ciertas condiciones. En el caso de los procesos de plasma, existe un número de variables del proceso que pueden controlarse a voluntad durante el mismo y que tienen incidencia sobre la estructura. Entre ellas, la temperatura del substrato  $T_s$  constituye una variable fundamental de control por cuanto [12], junto con la temperatura de fusión del material depositado  $T_m$ , determina los procesos de difusión de las especies depositadas tanto en la superficie como en el sólido, como así también los procesos de desorción. Una forma de interpretar el efecto de la temperatura sobre la morfología de la película es con base en los llamados "modelos de zonas" [13, 16] en donde se determina la estructura de un recubrimiento en función de la relación  $\frac{T_s}{T_m}$ . La figura [1.2] muestra los resultados del modelo clásico desarrollado por Movchan y Demchischin.

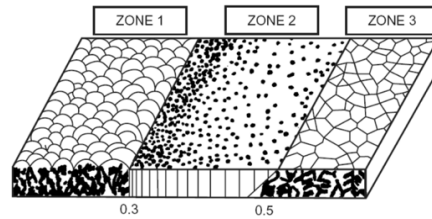


Figura 1.2: Modelo de zonas de Movchan y Demchischin

Para bajas temperaturas de deposición ( $\frac{T_s}{T_m} < 0,3$ ) se tiene la denominada zona 1, en la que los efectos de difusión no son importantes y se caracteriza por una estructura columnar con granos pequeños y alargados débilmente unidos entre sí, lo que establece una porosidad longitudinal en la estructura. En la zona 2, al aumentar la temperatura del substrato se aumentan los efectos de difusión y se produce una estructura más densa con mayor grado de unión entre sus columnas y con límites entre las mismas similares a bordes de grano. En la zona 3 se caracteriza por una estructura más precisa por efectos de cristalización y por granos equiaxiados.

La resistencia de la película a fallas cohesivas, su dureza y su comportamiento mecánico en general dependen de la estructura de la película [17]. Otra característica del recubrimiento que es controlable con base en el proceso de deposición son sus tensiones internas, que dependen fuertemente del bombardeo de iones positivos sobre la película cuando el substrato tiene un potencial negativo con respecto al plasma. En películas producidas por evaporación, las tensiones internas son en general de tracción; en el

caso de películas producidas por el bombardeo de iones, por el contrario, las tensiones internas son de compresión.

### 1.3 Espectroscopia óptica para el estudio del plasma

La espectroscopía en términos generales es una ciencia que aborda las distintas interacciones entre la radiación y la materia. En sus inicios las interacciones de interés eran enfocadas básicamente entre la radiación electromagnética y la materia, pero ahora se ha ampliado de manera que en espectroscopía también se incluyen las interacciones de la materia con otras formas de energía, por ejemplo las ondas acústicas y los haces de partículas cargadas como lo son los iones o electrones presentes en un plasma [18,19].

Existen tres métodos espectrométricos para identificar o determinar los elementos presentes en la materia y calcular sus concentraciones: (I) La espectroscopía óptica, (II) la espectrometría de masas y (III) la espectrometría de rayos X. Mediante la espectrometría óptica, los elementos presentes en una muestra se pueden determinar a través de un proceso de atomización, es decir, se transforman los componentes de la muestra en átomos neutros o iones elementales, y de esta forma se puede analizar la absorción ultravioleta/visible, la emisión o la fluorescencia de las especies activas en el gas generado.

Normalmente durante el proceso de la descarga de arco eléctrico (atomizador), no solamente se transforman los componentes de la muestra en átomos o iones, sino que adicionalmente, en medio de la descarga, se excita una parte de estas especies a niveles energéticos superiores. La rápida relajación de las especies excitadas se manifiesta mediante la generación de espectros de líneas ultravioleta y visible que son muy útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de las especies activas [18,20,21].

Los espectros obtenidos mediante una fuente de emisión de plasma o arco eléctrico generalmente son muy complejos y pueden llegar a estar constituidos hasta por miles de líneas. Sin embargo esta cantidad de líneas es muy significativa si se desea hacer un análisis cualitativo, pero por otra parte se incrementa la probabilidad de tener interferencia espectral para un análisis cuantitativo. Es por esto que la espectroscopía de emisión se realiza con equipos ópticos de mayor resolución [22].

En la práctica, los instrumentos para realizar la espectroscopia de emisión son de tres tipos: secuenciales, multicanal simultáneos y de transformada de fourier, tanto los espectrometros de emisión secuencial como multicanal son de dos tipos; uno emplea un monocromador de red clásico y el otro un monocromador de red escalera.

Por otra parte, los espectros obtenidos mediante una descarga de arco son ricos en líneas intensas en el caso de átomos y contienen un número menor de líneas en el caso de especies ionizadas. Sin embargo, debido a su gran inestabilidad, se requiere integrar las señales de emisión durante varios segundos y en algunos casos hasta minutos, esto se hace con el fin de obtener resultados analíticos reproducibles. Este hecho pone en desventaja a los espectrómetros secuenciales y exige el uso de instrumentos multicanal simultáneos (espectrógrafos o espectrómetros multicanal).

La tabla 2-1 indica las propiedades mas importantes de un instrumento ideal para espectroscopia de emision de plasma [23,24]:

<b>Tabla 2-1: Propiedades importantes de un instrumento para espectroscopía</b>
1) Elevada resolución [0,01nm]
2) Adquisición de la señal y recuperación rápida
3) Baja luz parásita
4) Exactitud y precisión en la identificación y selección de la longitud de onda
5) Lecturas de intensidad precisas
6) Elevada estabilidad con respecto a los cambios ambientales
7) Fácil corrección del fondo
8) Ejecución controlada por ordenador: lectura, almacenamiento,manipulación de datos, etc.

## 1.4 Técnicas electroquímicas aplicadas al cálculo de la velocidad de corrosión

El estudio electroquímico en fenómenos de corrosión ha permitido desarrollar un conjunto de técnicas indirectas que ayuda a determinar la velocidad de corrosión [ $V_{corr}$ ] que experimenta un metal en un medio agresivo cualquiera. Este conjunto de técnicas es muy ventajoso si es comparado con los métodos tradicionales empleados para deter-

minar la  $[V_{corr}]$  basados en la medición por pérdida de peso [25–27]. A continuación se presentan algunas ventajas de las técnicas electroquímicas para calcular la velocidad de corrosión:

- Algunas son no destructivas
- Proporcionan información sobre el fenómeno de la corrosión en el metal.
- Permiten obtener valores de la velocidad de corrosión en forma instantánea, lo cual hace que sean utilizadas para el seguimiento de la corrosión en tiempo real.

Sin embargo, estas técnicas no están exentas de desventajas en sus aplicaciones, algunas de ellas son las siguientes:

- Se requiere de conocimiento básico de la teoría electroquímica en fenómenos de corrosión para el análisis e interpretación de sus datos
- En algunas técnicas se hace indispensable el uso de equipos y software especializado .

Las técnicas electroquímicas se pueden clasificar de la forma siguiente:

- Técnicas de Corriente Directa (DC).
- Técnicas de Corriente Alterna (AC).
- Técnicas sin perturbación externa.

Con base a esta clasificación se presenta la tabla siguiente en la que se hace referencia a algunas técnicas electroquímicas.

Técnicas de corriente directa	Técnicas de corriente alterna	Técnicas sin perturbación
A) EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL B) POLARIZACIÓN LINEAL $R_p$	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA [EIS]	Ruido electroquímico

## 1.5 Definición de las variables y factores del proceso y de las propiedades del recubrimiento

Las propiedades de un recubrimiento o de una superficie modificada dependen en forma compleja de las variables que controlan el proceso y de las características de los propios materiales involucrados. Por ejemplo, en el caso de un recubrimiento, la adherencia del mismo al sustrato depende simultáneamente de las condiciones de limpieza previa del sustrato, de su rugosidad superficial, de las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la fractura, tensiones internas) y de la compatibilidad fisicoquímica de los materiales del sustrato y del recubrimiento, del potencial de referencia y de la temperatura del sustrato durante el proceso de formación de la película y de condiciones tales como el nivel de impurezas presentes en el plasma, de la velocidad de formación del recubrimiento, etc. Ejemplos similares pueden citarse para otras propiedades de un recubrimiento o de una superficie modificada.

El conocimiento de las leyes de dependencia funcional que rigen estas relaciones y de los mecanismos responsables de las mismas es importante desde el punto de vista de la optimización del proceso, a fin de obtener un producto final de propiedades óptimas de acuerdo a su aplicación específica. En la práctica la multiplicidad de variables existentes dificulta el análisis teórico del problema, razón por la cual, para un proceso dado, es usual determinar las relaciones de dependencia experimentalmente, modificando una variable por vez dentro de material procesado. Estos resultados son, a su vez, relevantes como base para un posterior análisis teórico y para la modelización de los mecanismos en juego.

Es oportuno comenzar por definir las principales variables y factores de control del proceso y las propiedades de interés del recubrimiento para analizar, finalmente, las relaciones entre los mismos.

### 1.5.1. Variables y factores de control del proceso

Durante la deposición de un recubrimiento específico, existe un número limitado de variables de control directo del proceso, que pueden ajustarse a voluntad por el operario en forma previa o bien durante su desarrollo. Las condiciones del proceso también dependen de otros factores que no son controlables durante su ejecución, vinculados

fundamentalmente al diseño del equipo de deposición y del sustrato, los que solamente pueden modificarse con base a un diseño de los mismos. Estas variables y factores se indican a continuación:

**Variables de control directo del proceso**

1. Flujo de ingreso de los gases de trabajo al reactor de plasma.
  
2. Concentración y energía cinética media (i.e. : temperatura) de los electrones del plasma; estos valores dependen de la presión total de la mezcla gaseosa y de las características de la descarga de eléctrica que produce el plasma.
  
3. Potencial eléctrico de referencia del sustrato con respecto al potencial local del plasma.
  
4. Temperatura del sustrato.

**Factores asociados al diseño del reactor de plasma**

1. Geometría del flujo de gases en el interior del reactor y, en particular, en la región de plasma y en la vecindad del material a ser procesado.
  
2. Simetría de la descarga eléctrica al sustrato, cuando éste tiene un potencial de referencia; la asignación de un potencial de referencia es usual en los procesos PACVD y PAPVD.
  
3. Concentración de impurezas en fase gaseosa; esta depende de la pureza de los gases o vapores de trabajo, de la estanquidad del sistema de vacío y de la importancia de la migración de vapores de aceite del sistema de vacío hacia la cámara de reacción.

### Factores asociados al sustrato a ser procesado

Finalmente, el grado de limpieza, la terminación superficial y la geometría del sustrato, junto con sus propiedades mecánicas y su compatibilidad fisicoquímica con el material de recubrimiento, son también factores a tener en cuenta por cuanto afectan sensiblemente las propiedades del recubrimiento.

### 1.5.2. Propiedades del recubrimiento

Las propiedades de un material determinan su comportamiento funcional. Así, por ejemplo, la dureza, el módulo de elasticidad, las tensiones críticas de deformación plástica y de ruptura, etc., son propiedades mecánicas del material que determinan su comportamiento mecánico bajo los efectos de fuerzas externas que actúan sobre el mismo. De igual manera pueden definirse otras propiedades que determinan el comportamiento tribológico (i.e.: el comportamiento de un material en contacto superficial con otro material en movimiento relativo), el comportamiento óptico, a la corrosión, a la fatiga, etc. En general, es importante distinguir claramente entre los conceptos "propiedades" y "comportamiento", la resistencia al desgaste, por ejemplo, no es una propiedad sino que está vinculada al comportamiento del material en contacto superficial con otro material en movimiento relativo y depende de propiedades superficiales de ambos cuerpos, tales como dureza, rugosidad, coeficiente de fricción y propiedades que tienen que ver con la deformación elasto-plástica de los cuerpos en contacto, entre otras.

La clasificación de las propiedades de un material sólido no es trivial, por el hecho de que no existe un criterio único para establecer un ordenamiento o una jerarquía de las mismas. Si se analizan en mayor detalle las razones de esta dificultad, se notan que existen dos puntos de vista diferentes y complementarios al respecto, de carácter científico e ingenieril, respectivamente [29].

Para la ciencia de materiales, se parte de una interpretación atomista de acuerdo a la cual las propiedades de un sólido están determinadas por su estructura interna, entendiendo por tal, en su contexto más amplio, la que resulta de la asociación de sus átomos constituyentes para formar un sólido cristalino o amorfo. La existencia de múltiples fases, imperfecciones cristalinas y efectos de borde de grano son factores que aportan

también a la caracterización de la estructura interna. Desde este punto de vista, en consecuencia, el diseño y control de la estructura interna de los materiales es la clave que permite la fabricación de un material con características específicas de un comportamiento mecánico, eléctrico, magnético, óptico, térmico, etc. En otras palabras, la relación propiedades-estructura es de interés dominante en este caso. Una clasificación de propiedades basada en consideraciones de ciencia de materiales priorizará fundamentalmente los aspectos estructurales, físicos y químicos asociados a las mismas, dentro de un espectro amplio de propiedades de interés.

Desde un punto de vista ingenieril, por el contrario, se parte de una visión macroscópica que considera al material como un sólido esencialmente isotrópo, homogéneo y continuo, con propiedades bien definidas. Son precisamente estas propiedades las que determinan la selección de un material para una aplicación específica. Por tanto, desde esta óptica, el interés está centrado en la relación propiedades-aplicación funcional, lo que tiende a circunscribir las propiedades de interés a aquellas estrictamente relevantes a la aplicación considerada.

En el caso de procesamiento superficial de materiales por recubrimientos, se genera una delgada capa superficial con una estructura diferente a la del sustrato, con el objeto de obtener en la misma propiedades que satisfagan determinados requisitos funcionales. Así, por ejemplo, se puede mejorar el comportamiento al desgaste o a la corrosión de la pieza tratada, mejorar sus compatibilidad con material biológico, modificar su comportamiento óptico, eléctrico, magnético, etc. Tampoco en este caso existen criterios establecidos para la clasificación de las propiedades del material superficial. Vista la diversidad de aplicaciones y de propiedades de los materiales procesados superficialmente, se considera oportuno adoptar en este caso el punto de vista ingenieril indicado precedentemente y limitar el análisis a las propiedades relevantes del material procesado para las aplicaciones de interés. Para el caso particular de recubrimientos duros las principales propiedades de interés a los efectos de este análisis son:

1. adherencia
2. dureza
3. espesor
4. uniformidad superficial

5. composición química
6. porosidad/densidad
7. concentración de impurezas
8. tensiones internas

## **1.6 Análisis de la relación entre las variables del proceso y las propiedades de recubrimientos duros**

A los efectos de este análisis, consideraremos que el proceso de recubrimiento consta de las siguientes etapas:

1. Condicionamiento de la superficie del sustrato con anterioridad a su introducción en la cámara de proceso (pulido, limpieza química).
2. Limpieza del sustrato dentro de la cámara de vacío por procesos de tipo físico y químico.
3. Inyección de los gases de trabajo en la cámara de vacío.
4. Formación del plasma, que produce reacciones en fase gaseosa (disociación, ionización, excitación de niveles vibro-rotacionales y electrónicos) como resultado de colisiones inelásticas entre los electrones libres y las especies pesadas (átomos, moléculas, iones) que conducen a la formación de especies activas.
5. Transporte de las especies activadas desde el plasma hacia la superficie del sustrato.
6. Deposición de las especies activadas sobre el sustrato seguidas de reacciones químicas superficiales que conducen a la formación del recubrimiento.

Todos los pasos de esta secuencia contribuyen a determinar las propiedades finales del recubrimiento. La dependencia de las principales propiedades del recubrimiento de las principales variables/factores del proceso se indican esquemáticamente en la tabla siguiente:

**1.6 Análisis de la relación entre las variables del proceso y las propiedades de recubrimientos duros**

Paso	VARIABLES/FACTORES	PROPIEDAD AFECTADA
<p>PULIDO Y LIMPIEZA QUÍMICA DEL SUSTRATO</p>	<p>Terminación superficial Limpieza superficial</p>	<p>Estructura Adherencia</p>
<p>LIMPIEZA DEL SUBSTRATO DENTRO DE LA CÁMARA DE VACÍO</p>	<p>Proceso de limpieza</p>	<p>Adherencia</p>
<p>INYECCIÓN DE LOS GASES O VAPORES DE TRABAJO</p>	<p>Flujo de gases.  Uniformidad de circulación de los gases alrededor del sustrato</p>	<p>Estequiometría, Velocidad Crecimiento de la película, Estructura (adherencia, dureza, densidad...)  Uniformidad del recubrimiento</p>
<p>FORMACIÓN DEL PLASMA Y CREACIÓN DE ESPECIES ACTIVADAS</p>	<p>Concentración y temperatura de electrones. Uniformidad del plasma  Temperatura del gas neutro</p>	<p>Velocidad de crecimiento película y estequiometría. Uniformidad recubrimiento.  Limita los materiales del sustrato.</p>

	<p>Concentración de impurezas.</p> <p>Presión de la mezcla de gases</p>	<p>Estructura.</p> <p>Velocidad de crecimiento de la película</p>
<p>TRANSPORTE DE ESPECIES ACTIVADAS DEL PLASMA A LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO</p>	<p>Potencial de referencia del sustrato</p> <p>Rotación del sustrato.</p> <p>Presión del gas</p>	<p>Velocidad de crecimiento de la película y estequiometría</p> <p>Uniformidad.</p> <p>Uniformidad.</p>
<p>REACCIONES QUÍMICAS SOBRE EL SUBSTRATO, NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DEL RECUBRIMIENTO</p>	<p>Temperatura del sustrato</p> <p>Potencial de referencia del sustrato</p> <p>Materiales sustrato/recubrimiento</p>	<p>Estructura (concentración,) de impurezas gaseosas, dureza, adherencia), velocidad de reacción química, estequiometría.</p> <p>Estructura (adherencia, tensiones internas, dureza)</p> <p>Interfase, adherencia</p>

### 1.6.1. Terminación superficial y limpieza del sustrato

#### Terminación superficial

La adherencia entre dos superficies depende de fuerzas de valencia y de fuerzas de anclaje mecánico [30]. En el caso de un recubrimiento, estas últimas están vinculadas a la rugosidad superficial del sustrato y son relevantes cuando las irregularidades superficiales son del orden o superiores a  $1\mu m$  [31].

# CAPÍTULO 2

---

---

## EQUIPO EXPERIMENTAL

---

---

### 2.1 Dispositivo MOSMET (MODificador de Superficies METálicas)

El dispositivo MOSMET es el resultado de un proyecto de investigación destinado para desarrollar una nueva tecnología de tratamiento de superficies sólidas, especialmente de aceros en descargas combinadas de arco en vacío y de alto voltaje encendidas en la rama izquierda de la curva de Paschen. Esta tecnología está basada en un sistema de alto voltaje (equipo JUPITER: Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Ractor) que posee el laboratorio de física y tecnología del plasma (UIS) designado a realizar procesos de implantación de iones de cualquier tipo de gas. Posteriormente se complementó el reactor Jupiter con un sistema de evaporización de metales conduciendo a una serie de métodos muy interesantes en el tratamiento de superficies sólidas a través del nuevo reactor MOSMET (MODificador de Superficies METálicas).

El equipo Jupiter presenta una tecnología fundamentada en las ideas de implantación iónica tridimensional reportadas en el año 1997 por Vladimir Khvesyuk y Petr Tsygankov [2,3]. El proceso de diseño y construcción del Jupiter se realizó teniendo en cuenta las siguientes exigencias:

- Las dimensiones de la cámara de descarga está fabricada en acero inoxidable AISI 304 y presenta un volumen de  $(0,7 \times 0,8 \times 0,7 \text{ m}^3)$  para el tratamiento de piezas semi-industriales.

- Los sistemas de vacío y de suministro de gas son los apropiados para trabajar en ambientes de descargas de alto voltaje (hasta  $60\text{keV}$ ) a bajas presiones encendidas en la rama izquierda de la curva de Paschen. Esto quiere decir que la presión puede ser mantenida en un rango de  $[0,1 - 10,0]$  pascales con una alta precisión y control que garantice la estabilidad de la descarga.

- El bloque de alimentación de pulsos del sistema de alto voltaje tiene un conjunto de voltajes hasta de  $60\text{keV}$ , que en el caso de un haz de iones monoenergético garantice la implantación con una energía predeterminada. El bloque mantiene estable el voltaje en el cátodo y genera los pulsos lo mas próximo a la forma rectangular, con los parámetros (corriente de descarga, period de pulso y frecuencia de repetición) que garantizan una corriente promedio en un nivel de  $10\text{-}20\text{ [mA]}$ . El periodo del pulso y la frecuencia de repetición son ajustables [32].

En la siguiente figura 2.1 se presenta el dispositivo Jupiter, el cual está constituido por cuatro bloques básicos: la cámara de vacío (1), sistema de alto vacío (2), generador de pulsos de alto voltaje (3) y sistema de control (4).

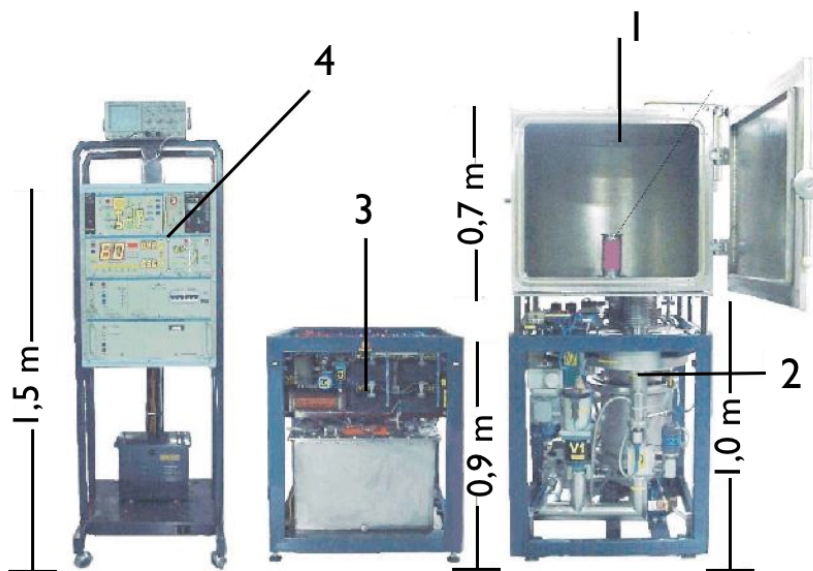


Figura 2.1: Dispositivo JUPITER: 1. Cámara de descargas 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Sistema de control general.

## 2.2 Sistema de vacío

La cámara de descarga para alto vacío presenta forma semicilíndrica, este diseño fue con el objetivo de tener mayor facilidad de acceso al interior de la cámara mediante una puerta frontal. Como se puede observar en la figura 2.2 a) todo el espacio de la cámara es accesible para el cambio del cátodo, la colocación de las muestras a tratar superficialmente y el ensamble de elementos de diagnóstico espectral óptico (fibra óptica entre otros).

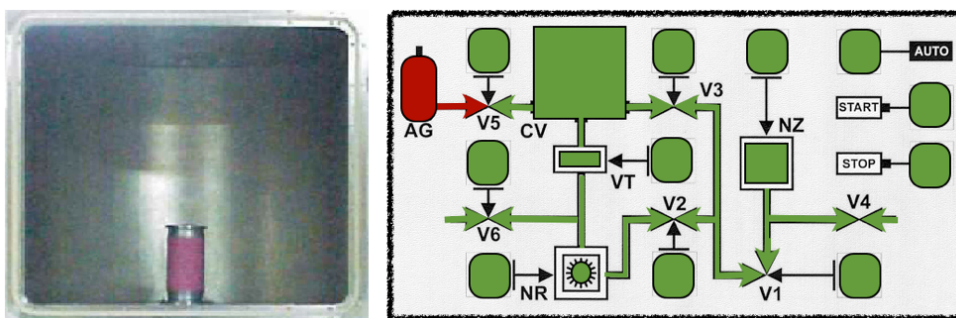


Figura 2.2: Cámara de descarga abierta y esquema de la unidad de control de vacío

La presión de fondo se puede obtener del orden de  $1 \times 10^{-4}$  (Pa) y se logra mediante una bomba turbomolecular tipo 01AB-1500-04, con velocidad de bombeo de 1200 litros/segundo. Durante los experimentos la presión del gas de trabajo se controla en el rango de 0,3 - 2,7 (Pa) esta medición se realiza con un manómetro de ionización y simultáneamente con un Baratron MKS tipo 622A.

Con la unidad de control de vacío se opera y verifica el estado de las bombas mecánica y turbomolecular, de igual forma se manejan las diferentes válvulas de intercomunicación entre las bombas y la cámara de descarga. En la figura 2.2 b) se presenta un esquema de la unidad de control de vacío en el cual NZ representa la bomba mecánica de vacío, NR la bomba turbomolecular, CV la cámara de descarga, con V1, V2, V3, y VT las válvulas de intercomunicación y finalmente con V4, V5 y V6 las válvulas de desfogues. AG corresponde a un filtro con silica gel para la entrada de aire seco desde el exterior hacia la cámara de descarga.

## 2.3 Sistema de suministro de gas

El sistema de suministro de gas permite una alimentación controlada del gas de trabajo en el interior de la cámara de descarga de tal forma que puede obtenerse un flujo gaseoso constante a través de la cámara durante el proceso de encendido y sostenimiento de la descarga pulsada de alto voltaje.

El gas de trabajo antes de ingresar a la cámara pasa a través de un purificador de gas para retirarle algunas posibles impurezas de ciertos elementos de oxígeno, monóxidos y dióxidos de carbono, óxidos de nitrógeno y algunos vapores de agua en un nivel menor a 0,1 ppm, posteriormente entra a una válvula piezoeléctrica (dosificador) que regulará el suministro de entrada del gas a la cámara.

## 2.4 Sistema de abastecimiento eléctrico de la descarga

Este sistema fue diseñado para generar pulsos de alto voltaje de forma rectangular que permita producir un flujo de iones aproximadamente monoenergéticos. Este pulso es transportado hacia el cátodo (electrodo) ubicado al interior de la cámara en la parte inferior, las paredes de la cámara funcionan como ánodo es decir se encuentran conectadas a tierra. El electrodo posee una rigidez dieléctrica (voltaje de ruptura) superior a los 100 keV y es refrigerado por agua, adicionalmente sobre este son ubicadas las muestra a tratar.

La amplitud de los pulsos obtenidos puede variar de forma discreta con valores desde los 5 keV hasta un máximo de 60 keV. Para el desarrollo de este proyecto se emplearon pulsos en el intervalo de [10-20] keV. La frecuencia de repetición de pulsos está en el rango de [1-60] Hz y la duración (ancho) de los pulsos puede oscilar en un intervalo de [80-2500]  $\mu s$ .

## 2.5 Sistema de operación y control

El sistema de operación y control consta de un panel con módulos de alimentación eléctrica, módulo del sistema de vacío y módulo de control para los parámetros de la

descarga y control del flujo de gas los cuales se pueden observar en la figura 2.3.

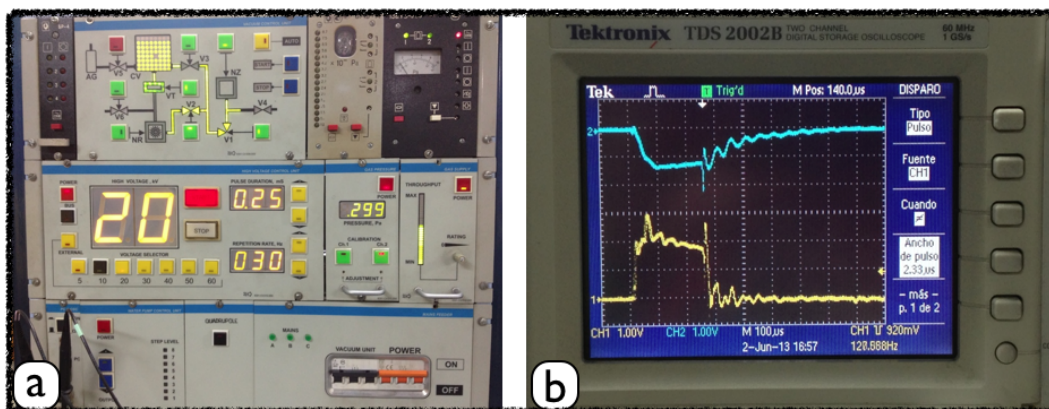


Figura 2.3: a) Panel con los módulos de operación y b) Pulso rectangular registrado por el osciloscopio

El módulo de alimentación eléctrica permite como su nombre lo indica suministrar o interrumpir la alimentación eléctrica de todo el equipo a través de un interruptor triple para las tres fases, la unidad de control de vacío se opera como se mencionó anteriormente en la sesión de sistema de vacío, el módulo de control para los parámetros de la descarga permite seleccionar el voltaje, la frecuencia y la duración de los pulsos de descarga, de igual manera presenta un interruptor para el proceso de encendido y apagado de la descarga [33].

En el año 2009 se culminan el desarrollo de una tecnología y de un nuevo equipo reactor híbrido conformado por el sistema de alto voltaje del reactor Jupiter descrito anteriormente y la adecuación de un sistema de evaporador de metales mediante la descarga de arco. La adecuación de este sistema será descrita a continuación.

## 2.6 Evaporador de arco catódico

El evaporador de arco catódico está ubicado en la parte superior central de la cámara de descarga (Jupiter), el cátodo se encuentra conectado a un generador de voltaje con características voltio-ampérica descendente que garantiza el funcionamiento estable del evaporador en el rango de corrientes de 100-300 [A] bajo un voltaje de operación de 20-30 [V], y se complementa el equipo con un sistema de solenoides que ayudaran a controlar la mancha catódica. El esquema principal de este evaporador de arco se puede observar en la figura 2.4

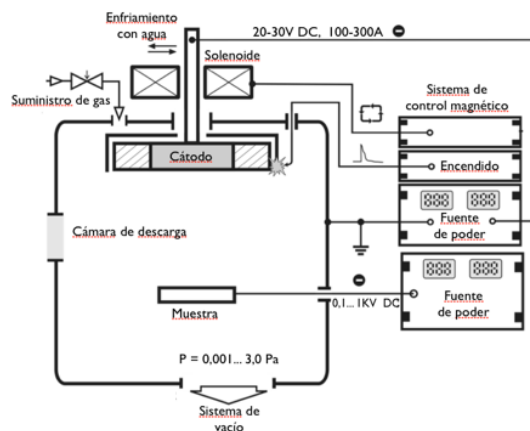


Figura 2.4: Esquema eléctrico del evaporador de arco

Finalmente se presenta el dispositivo MOSMET, equipo que permite operar las descargas de arco eléctrico y la descarga de alto voltaje a bajas presiones (descarga híbrida) en la figura 2.5. Esta nueva tecnología abre toda una serie de métodos muy interesantes para el tratamiento de superficies sólidas pues al incorporar la descarga de arco eléctrico permite realizar implantación y recubrimientos con vapores de especies metálicas, en especial Titanio, el cual es un material abundante en la naturaleza que presenta características muy importantes como alta resistencia a la corrosión y elevada resistencia mecánica lo cual lo hace un elemento esencial para el desarrollo de nuevas aplicaciones en recubrimientos [4].

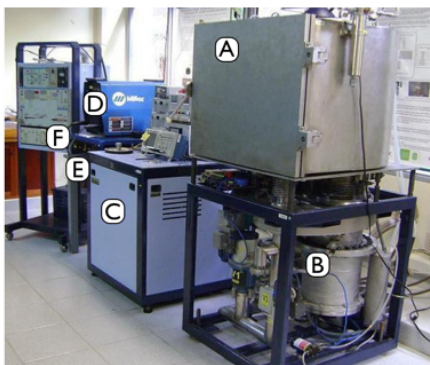


Figura 2.5: Dispositivo MOSMET, conformado por A) Cámara de descarga, B) Sistema de vacío, C) fuente de alto voltaje, D) fuente de arco eléctrico, E) sistema de control del arco eléctrico y F) Sistema de control general

## CAPÍTULO 3

---

---

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

---

Con el desarrollo de estas nuevas tecnologías se hace indispensable el conocimiento de un proceso óptimo en la fabricación de recubrimientos duros que permitan mejorar el criterio para diagnosticar recubrimientos tanto a nivel científico como aplicado, principalmente en el sector industrial.

Uno de los problemas interesantes es la modificación de superficies metálicas para mejorar la protección de la misma ante ambientes altamente corrosivos. Estas piezas contienen principalmente hierro y uno de los métodos aplicados para prevenir la corrosión es la implantación iónica mediante una descarga híbrida, la cual se puede realizar al interior del reactor Mosmet.

Este capítulo está dividido en tres secciones, en la primera se realiza un estudio de las peculiaridades (comportamiento característico) de funcionamiento de un vaporizador de arco eléctrico en vacío, la segunda sección está dedicada a la producción de recubrimientos duros por evaporación de arco eléctrico en vacío modulados artificialmente, la tercera sección se presenta un diagnóstico óptico de la descarga de alto voltaje y de arco eléctrico en vapor de titanio.

### 3.1 Estudio de las peculiaridades de funcionamiento de un vaporizador de arco eléctrico en vacío

La tecnología de evaporizadores de arco tiene mas de 50 año de historia y ahora es ampliamente utilizada en la industria. En la figura 3.1 se observa el diseño experimental para el estudio del arco catódico, en este caso se emplea un disco de titanio al 99,9% de pureza con un diametro de  $178[mm]$  y  $25 [mm]$  de grosor. El encendido de la descarga se produce mediante la generación de una chispa en donde se evapora el material del cátodo, el voltaje aplicado es de  $20$  a  $30 [v]$  con una corriente que puede variar de  $100$  a  $300 [A]$ . La temperatura que puede tener la zona donde se presenta la chispa es muy alta y el comportamiento de esta mancha es aleatorio (caótico).

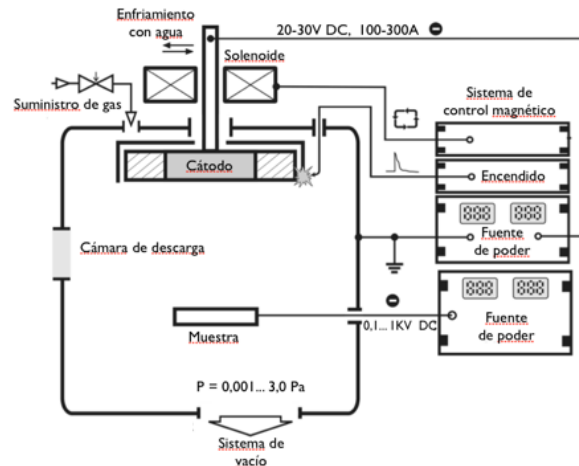


Figura 3.1: Esquema principal del evaporador de arco eléctrico, se observa un cátodo con forma de disco de diametro de  $178 [mm]$  que presenta un sistema de refrigeración por agua que le permite estar a temperatura ambiente y se complemente agregando un solenoide para el sistema de control magnético.

La formación de la descarga de arco se da inicio mediante la emisión explosiva de electrones [34,35] esta se genera mediante un encendedor agudo cerca del cátodo que está conectado a un generador de alta frecuencia tipo piezoeléctrico (este tipo de encendedor es ampliamente utilizado en los sistemas de estufas domésticas), en este proceso se da lugar a la generación de manchas en el cátodo que tienen la función de llevar a cabo la emisión de electrones y proporcionar la condición de autosostenimiento operacional del arco a través de la generación del plasma, es decir, la emisión de electrones produce plasma y el plasma a su turno provoca emisión de electrones. La presencia de un plasma denso garantiza la caída de voltaje en una capa extremadamente delgada y de ese modo

se localiza la disipación de energía.

En la literatura se reporta que la mancha tiene un centro fragmentado donde la densidad de corriente es del orden de  $10^8[\text{A}/\text{cm}^2]$  [36]. El área de la mancha es difícilmente definida debido a que lo observado como una mancha brillante es la emisión óptica del plasma que se encuentra sobre la zona de la mancha en la superficie catódica (disco de titanio) por lo cual la zona de emisión de átomos, iones y electrones es significativamente menor que el área brillante observada. Sin embargo se puede asumir la densidad de energía media de la mancha en la superficie del cátodo del orden de  $10^9[\text{W}/\text{cm}^2]$  que es la energía suficiente para transformar el material sólido a la fase de plasma [37].

Durante la emisión explosiva de electrones (micro explosión) cambia la topografía de la superficie del disco de titanio debido a que se calienta rápidamente en la zona donde aparece la mancha. Dada la conducción de calor el cambio de la conductividad local y del área de la mancha puede ser incrementado con el tiempo, lo cual implica una dependencia temporal. Un incremento en el área implica un decremento en la densidad de corriente y a su vez de la densidad de energía desprendida en la mancha.

La mancha presenta un comportamiento caótico que va desde una fase explosiva a una fase lenta de evaporación que es del orden de nanosegundos. La descarga cesa completamente hasta que un nuevo centro sea formado por una nueva micro explosión que aparece como un movimiento macroscópico de la mancha sobre el cátodo, es decir se presenta un comportamiento secuencial de inicio y extinción de la actividad de la mancha en diferentes puntos sobre la superficie del disco de titanio (ver figura 3.2).

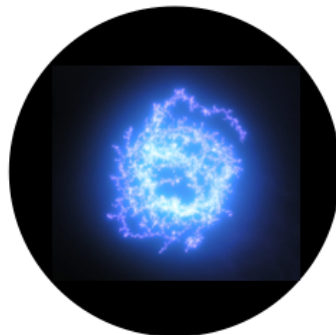


Figura 3.2: Generación de la mancha sobre el disco de titanio (cátodo)

Un problema más pronunciado en este tipo de tecnologías basadas en la descarga de arco eléctrico en vacío es la generación de microgotas que son emitidas desde el cátodo, las cuales afectan de forma significativa las propiedades de los recubrimientos depositados de manera reactiva [38]. Estas microgotas (también conocidas como macro partículas) surgen debido a un desprendimiento de la energía de descarga en uno o varios puntos del tamaño de milímetros sobre la superficie fuertemente calentada del disco de titanio, en este caso el titanio que se vaporiza no solo está compuesto de átomos sino también de pequeñas gotas de titanio líquido (ver figura 3.3).

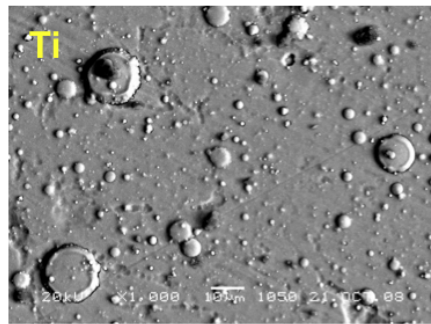


Figura 3.3: Formación de gotas o macropartículas sobre el disco de titanio (cátodo)

B. JUTTNER explica la formación de estas macropartículas a través de la acción de la presión del plasma en el material fundido en el cátodo [39, 41], es decir la producción de estas macropartículas se encuentra asociada al comportamiento caótico de la mancha. Para controlar el movimiento sobre la superficie del cátodo se genera un campo magnético de cierta configuración que oriente el movimiento de la mancha de forma espiral o en una zona predeterminada. Este método es conocido como arco dirigido (steered arc) [34] en el cual para la formación del campo magnético se aplican imanes permanentes o espiras con corriente directa.

En el caso del reactor Mosmet, el evaporador fue equipado con un sistema de campos magnéticos permanentes y alternos (solenoides) que obliga a la mancha a realizar un barrido en las direcciones radial y acimutal (trayectoria espiral) garantizando un desgaste uniforme del material del cátodo. El cambio del campo magnético puede ser controlado por un operador en concordancia con las especificaciones de funcionamiento del vaporizador con cierto tipo de material catódico [40].

## 3.2 Producción de recubrimientos duros por evaporación de arco en vacío modulados artificialmente

Los recubrimientos modernos avanzados para aplicaciones de área amplias presentan estructuras periódicas multicapas con un espesor de la bicapa de 15-50 [nm] hasta un espesor total de 10 [mm] [42]. Las multicapas pueden ser una estructura que consta de diferentes materiales, tales como revestimientos de TiCN / AlN o ser modulados artificialmente con capas de un mismo elemento químico, es decir, la concentración de uno o más elementos puede variar de acuerdo con la periodicidad, como por ejemplo la concentración de titanio en la estructura Ti / TiN.

Los recubrimientos multicapa se caracterizan por una buena combinación de alta dureza y resistencia a fenómenos de fatiga, tracción, golpes, grietas y alta resistencia al calor, esta es la razón por la cual estos recubrimientos son ampliamente utilizados en la industria. Como regla general, los materiales sinterizados en polvo compuesto son empleados para la producción de blancos por tecnologías de PVD. El blanco compuesto sinterizado con base de nitruro de carbono titanio, boruro de silicio y aluminio son asumidos como materiales prometedores para la producción de recubrimientos super duros y multifuncionales [43–45].

Una de las fuentes más productivas de vapor es el evaporador de arco en vacío integrado con un cátodo frío [46]. Sin embargo la descarga específica en micropuntos resulta en un aumento significativo de la tensión térmica en el cátodo [47] lo cual restringe el uso de este tipo de cátodos de polvo sinterizado. A continuación se presenta un estudio de la producción de estructuras artificiales moduladas con base de Ti-B y Ti-B-N por un sistema avanzado de evaporación de arco en vacío con control magnético del arco.

La formación de películas delgadas se realiza en dos procesos, el primero consiste en obtener el flujo de material de la capa en vacío o en ambientes de gases reactivos y el segundo proceso consiste en la formación de películas sobre el sustrato (crecimiento de la capa sobre el sustrato). Para permitir el control magnético sobre la descarga de arco, un sistema de solenoide con circuito magnético es acoplado al lado posterior del disco de titanio para predeterminar la localización y el movimiento de los puntos de arco sobre la superficie del cátodo [este montaje fue presentado en el capítulo anterior ver figura (2.4)]

Al acoplar el sistema de control magnético a la descarga de arco se puede manejar los procesos siguientes:

1. Controlar la formación y ubicación de las manchas para diferentes áreas del cátodo; en la figura (3.4) se presenta dos imágenes en las cuales se puede observar la formación de la mancha catódica en diferentes áreas.
2. Incrementar la velocidad de propagación de la mancha catódica en comparación con el sistema estándar, en este caso, la velocidad puede obtener valores de  $15000[cm/s]$  superando por un factor de tres veces el valor de las velocidades obtenidas con el sistema tradicional [48, 49].
3. Por otra parte el incremento de la velocidad de propagación permite disminuir la tensión térmica específica  $[W/m^2s]$  en el área del cátodo en donde se genera la mancha, esto conduce a reducir significativamente el porcentaje de emisión de macropartículas lográndose de esta manera disminuir el número de microgotas y sus dimensiones (radio de formación de las macropartículas).

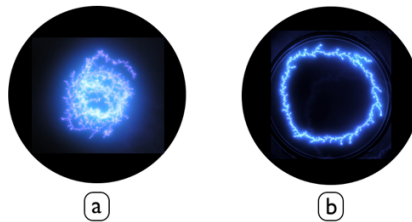


Figura 3.4: Trayectoria de manchas catódicas a) sin campo magnético b) con campo magnético aplicado

Al tener una presión térmica baja específica en el cátodo se puede usar el cátodo que produce polvo metalúrgico. Este proceso resultaría imposible de realizar si se trabaja con los sistemas estándares de arco de vacío debido a que en estos sistemas se presenta alta tensión térmica que conduce a la formación de grietas. Por lo tanto al emplear este sistema con el solenoide que aumenta la velocidad podemos reducir la tensión térmica específica y trabajar con cátodos que son fabricadas con polvo metalúrgico dando origen a la formación de nuevos recubrimientos con propiedades preestablecidas.

Estas propiedades mencionadas anteriormente pueden ser usadas en cátodos combinados, es decir, aquellos cátodos que están formados por dos partes, una parte interna

### 3.2 Producción de recubrimientos duros por evaporación de arco en vacío modulos artificialmente 45

(disco) producido mediante la tecnología de polvo metalúrgico que contiene titanio y boro (TiB) , la parte externa del cátodo (anillo) contiene sólo titanio al 99,9 % de pureza. En la figura (3.5) se presenta este tipo de cátodo.

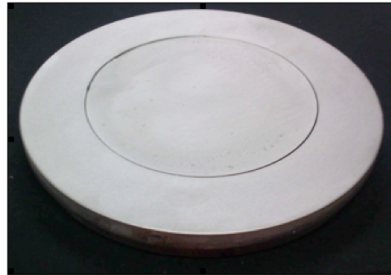


Figura 3.5: Cátodo compuesto: la parte interna del disco está compuesta de polvo metalúrgico de titanio y boro, la parte externa (anillo) está compuesta de sólo titanio al 99,9 % de pureza

De esta forma, al emplear estos tipos de cátodos con sistema de control magnético es posible producir recubrimientos modulos artificialmente, un resultado de este tipo de investigación sobre sistemas de recubrimientos modulos se presentan mediante Scanning Electron Microscopy (SEM) en la figura (3.6). En esta figura se puede observar un sistema de multicapas que se forman por bicapa con grosor de  $40[nm]$  aproximadamente, donde una capa está compuesta de titanio y la otra capa presenta boruro de titanio ( $Ti/TiB$ )

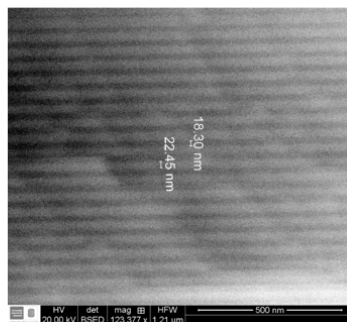


Figura 3.6: Sección transversal SEM de la estructura multicapa

Este sistema se obtiene en condiciones de vacío pero en caso de operar con gases reactivos (por ejemplo nitrógeno) es posible obtener sistemas de multicapas (capas de  $TiN/TiN - BN$ ) para recubrimientos superduros.

### 3.3 Diagnóstico óptico de una descarga de alto voltaje y de arco eléctrico en vapor de titanio

A continuación se presenta el estudio del espectro óptico de una descarga híbrida de alto voltaje y arco eléctrico encendida sobre un cátodo de titanio. Este tipo de descarga es utilizada ampliamente en la fabricación de recubrimientos protectores duros. En la atmósfera de vapor de titanio se encuentran especies Ti1 y Ti2 mediante las cuales se determina la temperatura del plasma generado en la cámara de descarga del reactor MOSMET.

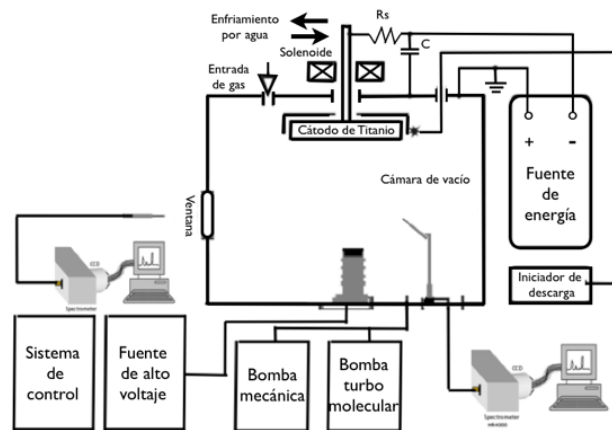


Figura 3.7: Diseño experimental para el diagnóstico espectral óptico

La observación del espectro de la descarga se realiza en dos posiciones, en la primera se ubica la fibra óptica al interior de la cámara del reactor y en la segunda desde la parte externa (lateral izquierdo) de la cámara donde se encuentra una ventana de zafiro. La radiación producida por esta descarga se transporta a un espectrómetro *DK 480* con  $f = 0,5[m]$  de distancia focal, rejilla de 1200 [planos/mm], cámara CCD Princeton Instruments de  $1024 \times 128$  [píxeles] bajo un tiempo de integración de 90 [s]; finalmente los espectros se almacenan en un PC para su análisis [ver figura 3.7].

Los espectros adquiridos en la descarga híbrida a bajas presiones en condiciones de atmosfera controlada se pueden apreciar en las figuras 3.8 y 3.9, en donde se puede apreciar un gran número de líneas de titanio lo cual nos permite verificar que durante la descarga se produjo un gas metálico como se reporta en la literatura para las técnicas de arco asistidas por plasma.

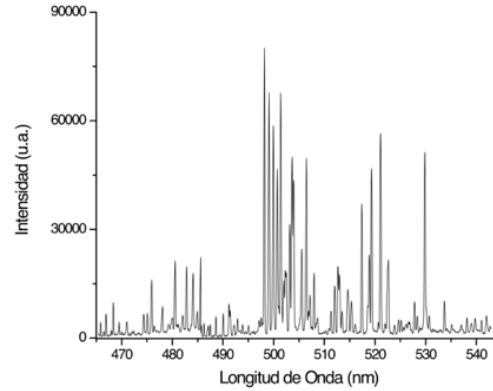


Figura 3.8: Espectro óptico de la descarga híbrida obtenido al interior de la cámara

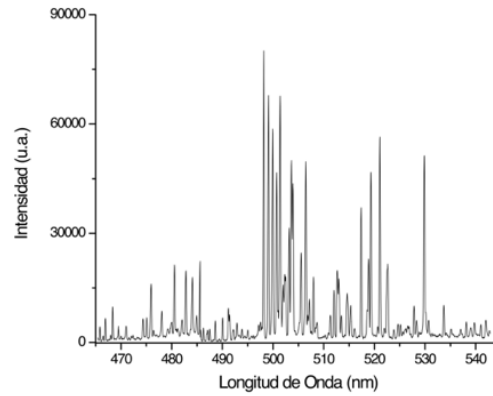


Figura 3.9: Espectro óptico de la descarga híbrida obtenido al exterior de la cámara

Los parámetros empleados en el cálculo de la temperatura del plasma obtenidos a partir de las líneas espectrales de  $Ti1$  en cada una de las configuraciones anteriores durante la descarga híbrida, son reportados en las tablas 1 y 2.

Dado que la intensidad integrada  $I_{\lambda}^{ki}$  de una línea espectral emitida en la longitud de onda  $\lambda$  y originada por la transición entre los estados electrónicos  $k$  e  $i$  se puede escribir de la forma:

$$I_{\lambda}^{ki} = F n_k A_{ki} = F C_s g_k \frac{e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{U_s(T)} A_{ki} \quad (3.1)$$

En donde se tiene que

$I_{\lambda}^{ki}$  es la intensidad integrada de una línea espectral, emitida en la longitud de onda y

originada por la transición entre los estados electrónicos  $k$  e  $i$ .

$C_s$  es la concentración de la especie atómica emisora.

$F$  es un parámetro experimental que tiene en cuenta la eficiencia del sistema óptico de recolección de radiación, la densidad del plasma y el factor de respuesta del sistema de detección.

$g_k$  es el peso estadístico del estado electrónico excitado que tiene energía  $E_k$

$K_B$  es la constante de Boltzman

$T$  es la temperatura

$U_s$  es la función de partición para la especie emisora  $s$ .

podemos linealizar la expresión anterior de la forma:

$$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{K_B T} E_k + Ln \frac{FC_s}{U_s(T)}, \quad (3.2)$$

$$Y = mX + q_s \quad (3.3)$$

$$Y = Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}; m = -\frac{1}{K_B T}; X = E_k; q_s = Ln \frac{FC_s}{U_s(T)} \quad (3.4)$$

obteniendose la ecuación de una recta cuya pendiente está relacionada con la temperatura del plasma

### 3.3 Diagnóstico óptico de una descarga de alto voltaje y de arco eléctrico en vapor de titanio 49

**Table 1** Spectroscopic parameters of neutral Ti (I) transition lines

Wavelength [nm]	$I_{\lambda}^{ki}$	$E_k$ [eV]	$g_k$	$A_{ki}$	$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}$
482,03396	3154,80143	4,0738	7	1,49E+07	-10,4061
484,06795	6974,5907	3,46	5	1,76E+07	-9,44282
485,58196	6092,05817	4,8081	15	5,20E+07	-11,76006
500,73246	13459,9614	3,2936	7	4,92E+07	-10,14984
512,05528	4182,22629	..	..	..	..
517,40183	9847,26358	2,3957	5	3,80E+06	-7,565

**Table 2** Spectroscopic parameters of neutral Ti (I) transition lines

Wavelength [nm]	$I_{\lambda}^{ki}$	$E_k$ [eV]	$g_k$	$A_{ki}$	$Ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki}g_k}$
482,03396	2350,30026	4,0738	7	1,49E+07	-10,70048
484,06795	7044,73286	3,46	5	1,76E+07	-9,43281
485,58196	6092,05817	4,8081	15	5,20E+07	-11,76006
500,73246	13373,8794	3,2936	7	4,92E+07	-10,15626
517,40183	7364,04823	2,3957	5	3,80E+06	-7,85558

En las figuras 3.10 y 3.11 se puede ver el comportamiento de las rectas obtenidas en función de los parámetros establecido en las tablas 1 y 2. Estas rectas permiten determinar a través de la pendiente, el valor de la temperatura del plasma asumiendo equilibrio termodinámico local, evaluandose el espectro tanto dentro de la cámara como por fuera.

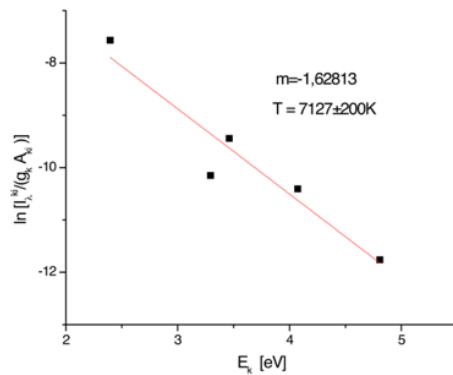


Figura 3.10: Cálculo de la temperatura al interior de la cámara

De esta manera se realiza la observación del espectro emitido en una descarga híbrida de arco eléctrico y de alto voltaje a bajas presiones en el reactor MOSMET en una atmosfera controlada de titanio, el estudio realizado muestra que para las medidas

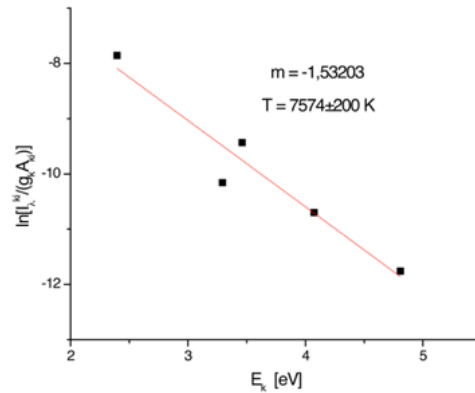


Figura 3.11: Cálculo de la temperatura al exterior de la cámara

realizadas al interior de la cámara la temperatura es del orden de  $T = 7127 + / - 200$  [k]. Por otra parte, el estudio realizado a través de la ventana de zafiro al exterior de la cámara muestra que la temperatura generada es del orden de  $T = 7574 + / - 200$  [k] [50].

### 3.4 Sistema experimental para mediciones de espectros de una descarga de arco eléctrico

Uno de los métodos más convenientes para el diagnóstico de flujos de materia en el vacío es el diagnóstico espectral óptico, que a diferencia con el método integral de espectrometría de masa, el diagnóstico óptico permite medir la distribución espacial de las componentes del objetivo (substrato) evaporado dentro del volumen de la cámara de vacío, lo cual es extremadamente importante en el desarrollo de tecnologías avanzadas para recubrimientos multicapas.

El diseño experimental para el diagnóstico óptico de evaporadores de arco se presenta en la figura 3.12. La radiación óptica se introduce en el sistema a través de la fibra óptica (1) que se encuentra instalada en un carril móvil (2) al interior de la cámara. La punta de la fibra óptica se encuentra equipada con un cabezal cilíndrico (3) de gran calibre que permite cortar en un ángulo sólido pequeño para realizar las mediciones ópticas locales. El uso del cabezal cilíndrico es muy importante debido a que disminuye la tasa de crecimiento de la película en la superficie de entrada de la fibra óptica. Una medición sin riesgo de averiar la fibra se puede realizar en la ventana de zafiro (4) que se encuentra ubicada en la pared lateral de la cámara de vacío.

El evaporador de arco de vacío (5) se ubica en el techo en la zona central, el evaporador tipo cátodo, tiene un disco con diametro exterior de 180[mm]. En las pruebas realizadas se empleó un cátodo compuesto de un solo elemento y un cátodo segmentado (de dos elementos), el cual presenta un anillo externo de composición de titanio (al 99,9% de pureza) y un disco interno de composición Titanio-Boro.

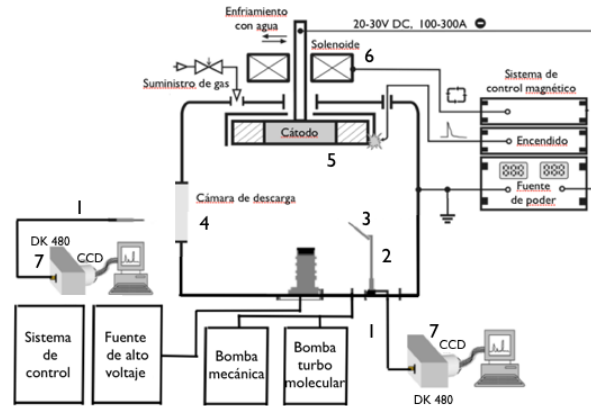


Figura 3.12: Diseño experimental para la toma de espectros

En el caso del cátodo de polvo metalúrgico (boro y titanio) se presenta el espectro de emisión en la figura (3.13) en la cual se debe tener en cuenta que la emisión óptica del boro tiene una baja intensidad y un pequeño número de líneas, se logró obtener el espectro con líneas de emisión de titanio (Ti1, Ti2) y de boro (B2, B3), no se encontraron líneas de boro atómico.

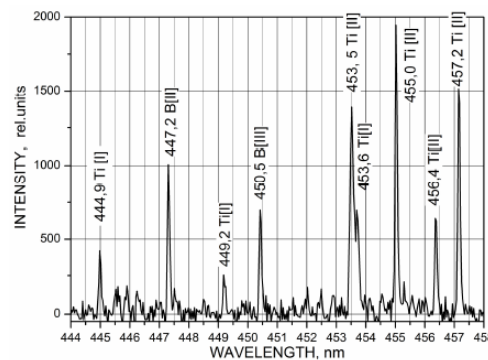


Figura 3.13: Espectro de emisión Ti-B.

La radiación producida por la descarga fue transportada al espectrómetro DK 480 (7) con distancia focal  $f = 0,5[m]$ , con rejilla de 1200 [planos/mm], cámara CCD de 1024x128 [pixeles] y fueron adquiridos bajo un tiempo de interacción de 90 [s].

### 3.5 Evaluación de la eficiencia de la implantación y distribución de iones de titanio implantados en aceros al carbono (1010, 1020 y 1045)

Se realizó la implantación de iones de titanio en muestras fabricadas de aceros al carbono AISI SAE 1010, 1020 y 1045 mediante la técnica de descarga pulsada de alto voltaje (10 y 20 [keV]), la descarga se enciende en vapores producidos por un equipo de arco en vacío con cátodo de titanio de alta pureza donde la vaporización se realiza bajo una corriente de arco de 154 [A] y un voltaje de 30 [V]. La duración del tratamiento es de 3 minutos posteriormente las muestras implantadas se someten a ensayos electroquímicos para evaluar la eficiencia del proceso y el modelamiento numérico del proceso de implantación iónica de titanio se realiza mediante el código TRIM.

La determinación de la eficiencia de la implantación de iones de titanio sobre la superficie de los aceros al carbono (figura 3.14) se realiza en función del desempeño presentado con respecto a un acero sin tratamiento de implantación (blanco), esto se logra mediante la evaluación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas de LPR (Resistencia a la Polarización Lineal) y pendientes TAFEL. Estos cálculos se obtuvieron con la colaboración de la CIC (Corporación para la investigación de la Corrosión).

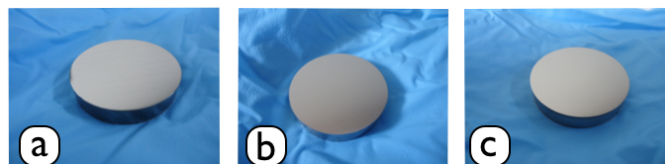


Figura 3.14: Tipos de acero con pulido de papel esmiril a grado 600 para el proceso de evaluación, a) acero 1010, b) acero 1020 y c) acero 1045.

Para la evaluación de la eficiencia de la implantación de titanio se emplearon 250 [cm<sup>3</sup>] de salmuera sintética para cada uno de los ensayos lelectroquímicos (esto con el fin de mantener una relación del área de exposición del material por volumen de solución de 30[ml/cm<sup>3</sup>]).

Las condiciones con las cuales se desarrollaron los ensayos fueron las siguientes:

Barrido LPR	+/- 20 [mV] a 200 [ $\mu$ V/s]
Barrido curvas TAFEL	+/- 250 [mV] vs E corr a 200 [ $\mu$ V/s]
Electrodo de trabajo	Acero al carbono API 5LX42
Electrodo de referencia	AISI 316L
Electrodo auxiliar	Pt
Presión parcial de $CO_2$	1 bar (Presión salida del regulador)
Flujo de gas	9 SFCH
Temperatura	30°C
Electrolito	Salmuera sintética
Relación volumen / área	30 [ml/cm <sup>2</sup> ]

Para determinar la velocidad de corrosión se empleó un sistema de tres electrodos: un electrodo de referencia de acero inoxidable AISI 316L, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo tipo acero API 5LX42, el sistema de electrodos se ubicó en una celda electroquímica. Para trazar las curvas potenciodinámicas (Resistencia a la Polarización Lineal y curvas TAFEL) se usó la estación de trabajo electroquímica Impedance Instrument Unit IM6 de la Zhaner Elektrik.

Antes de iniciarse el proceso se purgó la celda plana con agua sintética, se adicionó 250 cm<sup>3</sup> de salmuera y se efectuó inyección de  $CO_2$  durante 20 minutos a una rata de 10 SCFH para eliminar  $O_2$  y saturar la solución. Posteriormente se instaló el electrodo de trabajo en el portaelectrodo con posterior verificación de la continuidad eléctrica entre el terminal y el electrodo. El electrodo de referencia se ubicó a 3 [mm] aproximadamente de la superficie del electrodo de trabajo. Antes de efectuar el ensayo de LPR se registró el potencial del circuito abierto,  $E_{corr}$  hasta estabilizarse con una variación no mayor a +/- 1[mV/min].

### 3.5 Evaluación de la eficiencia de la implantación y distribución de iones de titanio implantados en aceros al carbono (1010, 1020 y 1045) 54

Una vez verificadas las condiciones, se efectuó el barrido de potencial para curvas de resistencia de polarización lineal (LPR). Se registraron los valores de Potencial aplicado y corriente obtenida para graficar la curva de polarización como  $E$  vs  $I$  (ver figura 3.15); luego se determinó gráficamente la resistencia a la polarización,  $R_p$ , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ( $\Delta E = 0$ ) (según norma ASTM G5997) [51].

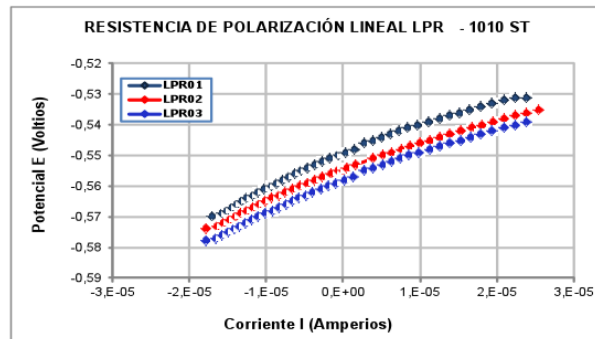


Figura 3.15: Curvas de LPR para el sistema de acero AISI SAE 1010 sin implantación/salmuera con saturación de  $CO_2$ .

En la figura (3.16) se puede observar el efecto de la implantación de iones de titanio en aceros al carbono, al determinar la curva de LPR como potencial ( $E$ ) aplicado vs ( $I$ ) generada, se observa que en la curva denominada 1010 ST (Sin Tratamiento de titanio), es mayor la corriente generada respecto al mismo acero con implantaciones de iones de titanio, la disminución del valor de la corriente ( $I$ ) generada es una medida de la disminución en la transferencia de masa ligada a la transferencia de carga eléctrica, lo cual indica que la resistencia a la polarización aumenta debido a la implantación de iones de titanio, lo que es equivalente a una disminución en la transferencia de carga en la interfase metal-electrolito.

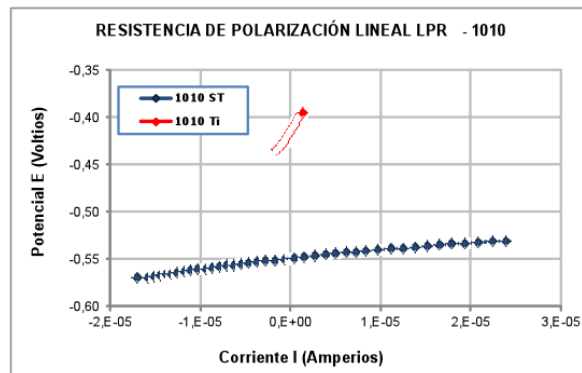


Figura 3.16: Curvas de LPR para el sistema de acero AISI SAE 1010 con y sin implantación/salmuera con saturación de  $CO_2$ .

### 3.5 Evaluación de la eficiencia de la implantación y distribución de iones de titanio implantados en aceros al carbono (1010, 1020 y 1045) 55

El acondicionamiento previo del sistema para la determinación de las Pendientes Tafel es el mismo que se empleó para el ensayo LPR. Se registraron los valores del potencial aplicado y la corriente obtenida para luego construir la curva de polarización como  $E$  vs  $\log(I)$ . Las pendientes Tafel anódica y catódica se determinaron gráficamente a partir de  $\pm 150$  [mV] del potencial de corrosión  $E_{corr}$  (de acuerdo con la norma ASTM G3-99 y ASTM G59-97) [51, 52].

Las pendientes Tafel son la porción de una línea recta de una curva de polarización; usualmente se encuentran a 50 [mV], a partir del potencial de corrosión, cuando esta se presenta en una gráfica semilogarítmica (Potencial Vs  $\log(I)$ ) en términos de milivoltios por década de corriente, tal como se muestra en la figura 3.17 para el sistema acero AISI SAE 1010 sin implantación inmerso en salmuera con inyección de  $CO_2$ .

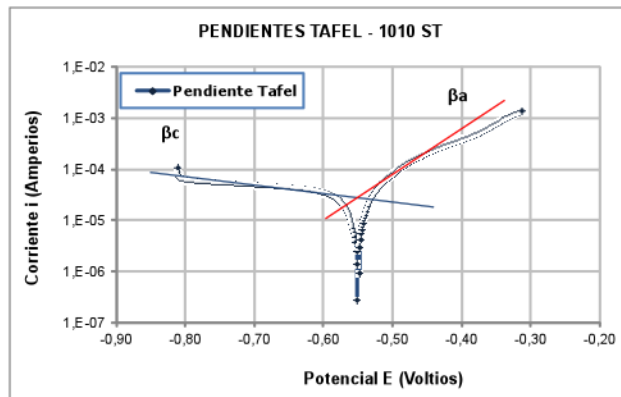


Figura 3.17: Pendientes TAFEL encontradas para el sistema de acero AISI SAE 1010 sin implantación/salmuera con saturación de  $CO_2$ .

**Tabla 2.** Valores de la constante  $\beta$  obtenidos para cada uno de los sistemas evaluados.

Sistema	Acero	Implantación	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta$ (mV/dec)
1010 ST	1010	Sin Implantación	122	604	44,07
1010 Ti	1010	Con implantación de Titanio	202	319	53,70
1020 ST	1020	Sin Implantación	112	558	40,50
1020 Ti	1020	Con implantación de Titanio	217	182	42,98
1045 ST	1045	Sin Implantación	92,6	573	34,61
1045 Ti	1045	Con implantación de Titanio	275	173	46,11

Figura 3.18: Betas catódicas y anódicas calculadas para cada uno de los sistemas evaluados (1010, 1020 y 1045).

Con cada uno de los valores de Resistencia de Polarización y Pendientes Tafel obtenidos a partir de los ensayos electroquímicos, se determinó la velocidad de corrosión para cada uno de los sistemas evaluados de la forma:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)(Rp)A} \quad (3.5)$$

Donde:

$i_{corr}$  es la corriente de corrosión.

$\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes catódica y anódica.

$Rp$  es la resistencia a la polarización.

$A$  es el área de la superficie del electrodo en contacto con el electrolito.

$$V_{corr}(mpa) = (0,13)(i_{corr})\frac{W_e}{d} \quad (3.6)$$

Donde:

$V_{corr}(mpa)$  es la velocidad de corrosión en milipulgadas por año.

$i_{corr}$  es la corriente de corrosión.

$W_e$  es el equivalente electroquímico (peso molecular/ número de electrones)

$d$  es la densidad del material de prueba.

Los resultados de la velocidad de corrosión generalizada obtenida a partir de los valores de Resistencia de Polarización y pendientes Tafel para cada sistema según las ecuaciones (3.5) y (3.6) se muestran las figuras (3.19) y (3.20)

SISTEMA	ACERO	Área (cm <sup>2</sup> )	We (g/gmol)	d (g/cm <sup>3</sup> )	$\beta$ (mV/dec)	Rp ( $\Omega$ )	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Vel <sub>Corr</sub> (mpy)
1010 ST	1010	1,00	27,923	7,86	44,07	938,26	47,02	22,22
1010 Ti	1010	1,00	27,923	7,86	53,70	13726,67	3,92	1,81
1020 ST	1020	1,00	27,923	7,86	40,50	888,08	46,65	21,06
1020 Ti	1020	1,00	27,923	7,86	42,98	7481,70	5,75	2,65
1045 ST	1045	1,00	27,923	7,86	34,61	1161,77	29,81	13,75
1045 Ti	1045	1,00	27,923	7,86	46,11	14344,33	3,21	1,48

Figura 3.19: Tabla de valores para el cálculo de la velocidad de corrosión.

Los aceros sin implantación y que fueron inmersos en salmuera sintética presentaron una velocidad de corrosión mayor a 13,75 mpa, en el caso de los mismos aceros con implantación de titanio se observa una disminución considerable en la velocidad de corrosión al ser expuestos en salmuera sintética con inyección de  $CO_2$ , lo cual indica que la implantación de titanio reduce la reacción del  $Fe$  a  $Fe^{+2}$ .

La eficiencia de la implantación de iones de titanio agente mitigador de corrosión fue calculada según la norma ASTM G170-06 [53] mediante la ecuación (3.7):

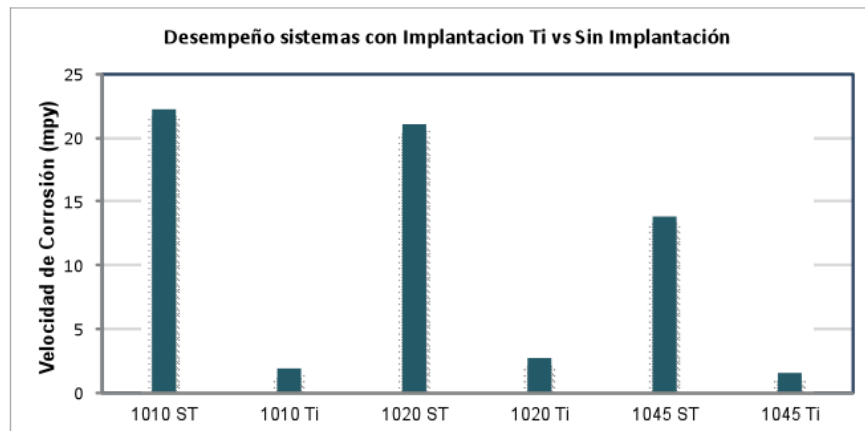


Figura 3.20: Desempeño de los diferentes aceros evaluados con y sin implantación de iones de titanio inmersos en una salmuera con saturación de  $CO_2$ .

$$\%EficienciaInhibidor = \frac{Rata.de.corrosion.no.inhibida - Rata.de.corrosion.Inhibida}{Rata.de.corrosion.no.inhibida} \quad (3.7)$$

Los datos respectivos se encuentran en la figura (3.21)

Sistema	Implantación	Vel <sub>Corr</sub> (mpy)	Eficiencia %
1010 ST	Sin Implantación	22,22	N.A
1010 Ti	Con implantación de Titanio	1,81	91,44
1020 ST	Sin Implantación	21,06	N.A.
1020 Ti	Con implantación de Titanio	2,65	87,53
1045 ST	Sin Implantación	13,75	N.A.
1045 Ti	Con implantación de Titanio	1,48	93,05

Figura 3.21: Tabla de valores de velocidad de corrosión obtenidos para los sistemas evaluados

En la figura (3.21) se observa una disminución mayor al 87,53 en la velocidad de corrosión en los aceros que fueron implantados con iones de titanio en comparación con los aceros no tratados.

El modelamiento numérico del proceso de implantación iónica de titanio se realiza con la colaboración del Dr Jaime Dulcé (Universidad Francisco de Paula Santander) haciendo uso del código TRIM (Transport of Ions in Matter). TRIM es un programa informático Monte-Carlo que emplea algoritmos estadísticos y calcula las interacciones de los iones energéticos con objetivos amorfos. La simulación de los iones implantados

### 3.5 Evaluación de la eficiencia de la implantación y distribución de iones de titanio implantados en aceros al carbono (1010, 1020 y 1045) 58

a energías de 10 y 20 [KeV] son presentadas en las figuras (3.22) y (3.23).

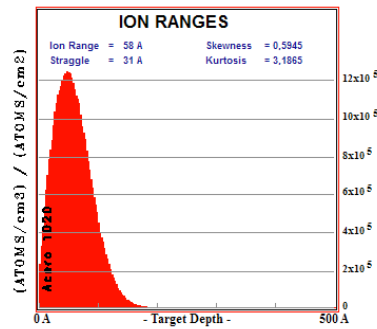


Figura 3.22: Perfil de implantación de iones a 10 [KeV]

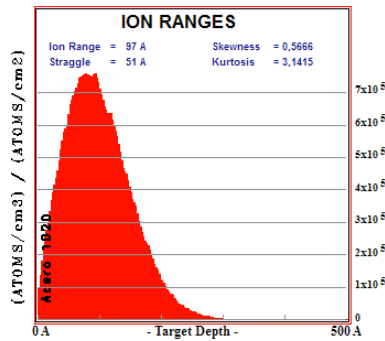


Figura 3.23: Perfil de implantación de iones a 20 [KeV]

A través de la simulación numérica se obtienen los perfiles de profundidad, la máxima concentración de titanio implantado se encuentra a 58 Angstrom para energías de 10 [KeV] y de 97 Angstrom para energías de 20 [KeV], con respecto a las profundidades máximas se obtienen de 200 y 300 angstrom respectivamente. Sin embargo se debe tener en consideración que en la práctica la profundidad es mayor debido a que en la simulación no se tiene en cuenta los efectos de difusión.

# CAPÍTULO 4

---

---

## RESULTADOS OBTENIDOS

---

---

Este capítulo contiene sólo los resultados más importantes que ya fueron tratados y explicados en el capítulo precedente (Desarrollo experimental).

1. Es importante que las manchas del arco eléctrico en donde se evapora el metal tenga una trayectoria regular que cubra toda la superficie del cátodo por dos razones: 1) el electrodo se gasta de uniformemente (en evaporadores de arco comunes las manchas se mueven caóticamente en una zona limitada que conduce a la aparición de cráteres e inestabilidades del arco) y 2) cuando la mancha permanezca en una zona relativamente pequeña esta zona será recalentada y generará las microgotas del metal líquido que es perjudicial para la formación de recubrimientos.
2. Al acoplar el sistema de control magnético a la descarga de arco se puede manejar los procesos siguientes:
  - \*) Controlar la formación y ubicación de las manchas para diferentes áreas del cátodo; en la figura (3.4) se presenta dos imágenes en las cuales se puede observar la formación de la mancha catódica en diferentes áreas.
  - \*) Incrementar la velocidad de propagación de la mancha catódica en comparación con el sistema estándar, en este caso, la velocidad puede obtener valores de  $15000[cm/s]$  superando por un factor de tres veces el valor de las velocidades obtenidas con el sistema tradicional [7,8P].

- \*) Por otra parte el incremento de la velocidad de propagación permite disminuir la tensión térmica específica [ $W/m^2s$ ] en el área del cátodo en donde se genera la mancha, esto conduce a reducir significativamente el porcentaje de emisión de macropartículas lográndose de esta manera disminuir el número de microgotas y sus dimensiones (radio de formación de las macropartículas).
3. El diagnóstico del espectro óptico para el cátodo de titanio se realizó en la ventana de 480 a 540 [nm] en donde se hallaron líneas de Ti1 y Ti2 mediante la cuales se determinó la temperatura del plasma generado durante la descarga híbrida. El espectro adquirido para el cátodo compuesto (Titanio-Boro) se realizó en la ventana de 444 a 458 [nm] en donde encontraron líneas de Ti1, Ti2, B2 y B3 pero no se hallaron líneas de boro atómico.
  4. Las mediciones realizadas en la configuración del sistema óptico-espectral permite estimar parámetros del vapor generado y del plasma producido durante la descarga de arco. Estos datos se pueden emplear para el diseño de recubrimientos nanolaminados industriales y para el desarrollo de algoritmos en el sistema de control de arco eléctrico.
  5. A través de la simulación numérica se obtuvieron los perfiles de profundidad, la máxima concentración de titanio implantado se encuentra a 58 Angstrom para energías de 10 [keV] y de 97 Angstroms para energías de 20 [keV], con respecto a las profundidades máximas se obtienen de 200 y 300 angstroms respectivamente. Sin embargo se debe tener en consideración que en la práctica la profundidad de implantación es mayor debido a que en la simulación no se tiene en cuenta los efectos de difusión.

### **Enlaces con otros grupos**

Las investigaciones actuales en ciencias de los materiales asumen que un conocimiento adecuado del comportamiento de las descargas en ciertos tipos de cátodos es muy ventajoso al momento de adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado a los requerimientos de comportamiento funcional. Por esta razón se han venido implementando técnicas alternativas y diseños de nuevos equipos de tecnología avanzada para el tratamiento de materiales a través de los iones de especies gaseosas o metálicas.

Para realizar un estudio detallado de la modificación de superficies metálicas (formación

de capas y multicapas) en donde se pueda evaluar la calidad del proceso se requiere de la consolidación de diferentes grupos de investigación en el campo experimental como lo ha sido con los grupos: FITEK (física y tecnología del plasma), LEAM (Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular), GOST (Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales), CIC (Corporación para la Investigación en Corrosión), GITEC (Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica UFP-Cúcuta) y Laboratorio de tecnologías plásmicas de Bauman Moscow State Technical University (Moscow-Rusia).

---

---

# CONCLUSIONES

---

---

1. Se estudió el funcionamiento de una descarga de arco con un sistema de modulación magnética para controlar el movimiento de las manchas brillantes del arco sobre la superficie del disco de titanio. Se observó que las manchas participan en forma simultánea en movimiento radial y acimutal dando como resultado un desgaste uniforme en el cátodo. Es claro que el sistema de modulación magnética contribuye a la disminución significativa en el fenómeno de formación de macropartículas o micro gotas.
2. Se puede producir recubrimientos modulados artificialmente mediante la descarga de arco eléctrico con el sistema de control magnético. Adicionalmente es posible evaporar cátodos de composición combinada (polvo metalúrgico) para la formación de multicapas con velocidad de crecimiento de 3 [nm/s] aproximadamente.
3. Por primera vez se hace una observación del espectro óptico emitido por una descarga híbrida (arco eléctrico y alto voltaje a bajas presiones) en el reactor MOSMET en una atmosfera controlada de titanio, el estudio realizado muestra que para medidas realizadas al interior de la cámara de descargas se obtiene una temperatura del orden de  $T = 7127 + / - 200k$ . Por otra parte, el estudio realizado a través de la ventana de zafiro (medida al exterior de la cámara) muestra que la temperatura generada es del orden de  $T = 7574 + / - 200k$ .
4. El sistema diseñado para la medición de los espectros en una descarga híbrida debe tener en cuenta que se pueden formar películas delgadas sobre la punta de la fibra óptica si se trabaja al interior de la cámara, conduciendo a una perdida gradual en los valores de las intensidades registradas.
5. De acuerdo con los resultados obtenidos en la evaluación de la eficiencia realizada a los aceros (1010, 1020 y 1045) con iones de titanio mediante técnicas electroquímicas se observó una disminución en la velocidad de corrosión mayor al 87,53 %, lo cual indica que el proceso de implantación de titanio en aceros al

carbono, genera una disminución en la tendencia general que tiene el hierro a buscar su forma más estable.

---

---

## REFERENCIAS

---

---

- [1] Adolfo Rodrigo, *Procesamiento de materiales por plasma*, Buenos Aires - Argentina, 2007.
- [2] Khvesyuk V. I., Tsygankov P. A., The Use a High-Voltage Discharge at Ion Pressure for 3D Ion Implantation. In: *Surface & Coatings Technology*. No 96 (1997); p. 68-74
- [3] Dougar V., J Castro, J. Dulc e, P. A. Tsygankov, Device JUPITER for ion implantation. En: *Revista Colombiana de Física*. Vol. 31, No. 2 (Jun 1999); p. 181-184. ISSN 0120-2650
- [4] Pere Molera Sola, *Tratamiento térmico de los metales*, Barcelona - España, 1991.
- [5] J. Maringer, H-G Bandi ., *Art in the Ice Age*, Holbein Pub., Basel 1953
- [6] R. M. Burns, W. W. Bradley., *Protective Coatings for Metals*, Reihold Publishing Corp., N. York, 1967
- [7] H. O. Pierson., *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992
- [8] E. Teller *Fusion Vol 1 Magnetic Confinament* Academic Press, N. York, 1981
- [9] P. B. Ghate *Deposition Techniques and Microelectronics Applications, Cap 13 Deposition Technologies for Films and Coatings* Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1982
- [10] D. M. Mattox *Ion Plating Technology, Cap. 6 Deposition Technologies for Films and Coatings* Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1982
- [11] D. A. Dashfield *Nitriding: some problems and their solutions* Proc. of the Heat Treatment 73 conference, The Metals Society, London , 1975

- [12] Lara Ortiz Laura: *Efecto de la temperatura en la deposición y caracterización de películas delgadas de TiN sobre acero H13 obtenidas por evaporación catódica de plasma* Trabajo de grado en física, Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, Escuela de física, Bucaramanga 2010
- [13] D. M. Mattox *Adhesion and Surface Preparation, Cap. 3 Deposition Technologies for Films and Coatings* Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1982
- [14] V. Niño Ely Dannier: *Comportamiento del acero SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados* Trabajo de Grado Físico, Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, Escuela de física, Bucaramanga 2004.
- [15] S. Bull, P. R. Chalker *The rol of titanium interlayers in the adhesion of titanium nitride layers* Proc. Conf. On Surface Modification Technologies V, Birmingham, The Institute of Materials , 1992.
- [16] M. Ohring *The Materials Science of Thin Films* Academic Press, N. York, 1992
- [17] Mena Galvis Ronald y Villamizar Sierra Sergio: *Diseño y desarrollo experimental del comportamiento de piezas metálicas de mecanización con y sin recubrimiento de TiN mediante un proceso pvd, sometidas a desgaste.* Trabajo de grado en ingeniería mecánica, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías , Escuela de ing mecánica, Bucaramanga 2012
- [18] R. D. Sack, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., P. J. Elving, E. j. Meehan, I. M. Kolthoff, Eds. New York: Wiley, 1981
- [19] T. Torok, J. Mika and E. Genus, *Emission Spectrochemical Analysis*. New York; Crane Russak, 1978
- [20] P. W. J. M. Boumans *Analytical Emission Spectroscopy*, Ed New York, 1972
- [21] D. Ingle Jr and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.
- [22] W. Salvin, *Analytical Chemistry.*, 1986, 58, 589A
- [23] A. Strasheim and A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma in Atomic Spectrometry*. New York: VCH Publishers, 1992.
- [24] J. W. Olesik, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Ed. New York: Wiley, 1987.

- [25] Bardal E. Corrosion and protection. Springer-Verlag Ltd, London.2004
- [26] Flórez J.M, Durán M. R, Genescá Ll. J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto Mexicano del Petroleo, www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF
- [27] Revie R.W, Uhlig H.H. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering , John Wiley and Sons Inc, New Jersey. 2008
- [28] R. L. Boxman, P. J. Martin and D. M. Sanders Eds., *Handbook of vacuum Arc Science and Technology* New Jersey: Noyes Publications, 1995
- [29] J. A. Pask *Objectives and Goals*, Cap 1 en *An Atomistic Approach to the Nature and Properties of Materials*, J. A. Pask (Editor), John Wiley and Sons, N. York (1967).
- [30] American Society for Testing Materials, D907-70, Philadelphia, USA (1970).
- [31] A. F. Jankowski *Adhesion of PVD Ti coatings to Be Substrates*, Thin Solid Films 154 (1987) 183-198.
- [32] Ely D. V. Niño, Hector J. Dulcé, Valeriy Dugar Zhabon, Pert Tsygankov y **Fredy F. Parada** *Estudios de haces electrónicos en la descarga de alto voltaje a bajas presiones* Colombia, Revista Científica Puente, ISSN: 1909-9051 v.5 fasc.2 p.21 - 26 ,2011
- [33] Hector jaimé Dulce Moreno. *Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo JUPITER* Tesis doctoral Universidad Industrial de Santander, 2002.
- [34] Shi Z. Q., Xiao J., Jia S. L., Liu Z. G., Wang L. J. *Journal of Vacuum Society of Japan* Vol. 50, No. 5 (2007)
- [35] North B. *Six issues for the hard coatings community*. Surf Coat Technol 1998; 106: 129-34.
- [36] Hantzsche E., *Mysteries of the arc cathode spot: A retrospective glance*. IEEE Trans. On Plasma Sci., 31 (2003) 799.
- [37] Anders A. A. *Brief Modern History of Cathodic Arc Coating* in 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters, chapter 16, ed. by Donald M. Mattox and Vivienne Harwood Mattox, Society of Vacuum Coaters, (2007).

- [38] E. F. Mendoza., C. J. Perucho and A. Plata Gómez, Proceed. the 6-th Ibero-American Conference on Optics, Campinas Sao Paulo, Brazil, 21-26 october, 2007
- [39] B. Juttner, IEEE Trans. Plasma Sci. PS-15, 474 (1987).
- [40] P. A. Tsygankov, A. Plata, Ely D. V. Niño, C. Ochoa, **Fredy Parada**, C. Chacón and V. Dugar-Zhabon, Estudio de características voltio-ampéricas y peculiaridades de funcionamiento de un vaporizador de arco en vacío. En: Revista Colombiana de Física. Vol. 43, No. 2 (2011)
- [41] B. Juttner, *Cathode Spots of Electric Arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001).
- [42] P. H. mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. *Microstructural Design of Coatings*. Progress in Material Science, 51, 2006, 1032-1114.
- [43] Park I. W. Kim K. H., Kunrath A. O., Zhong D., Moore J. J., Voevodin A. A., Levashov E. A. *Microstructure and Mechanical Properties of Superhard Ti-B-C-N Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering*, Journal of Vac. Sci. Technol. B, Vol. 23, No. 2, March/april, 2005, p. 588-593.
- [44] Shtansky D. V., Sheveiko A. N., Petrzhhik M. I., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Levashov E. A., Leyland A., Yerokhin A. L., Matthews A. *Hard Tribiological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N Coatings* Surface and Coatings Tecnology, Vol. 200, 2005.
- [45] Levashov E. A., Pogozhev Yu. S., Rogachev A. S., Kochetov N. A., Shtanskiy D. V. *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Composite Targets Based on Titanium Carbonitride, Silicide and Aluminide for Ion-Plasma Deposition of Multifuntional Coatings*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, Vol. 53, No.1 , 2005.
- [46] Cathodic Arcs, A. Anders, Springer, N. Y. 2008
- [47] Gas Discharge Physics, Yuri P. Raizer, Springer, N. Y. 1991.
- [48] S. K. Sethuraman and M. R. Barrault. *Study of the Motion of vacuum Arcs in High Magnetic Field* Journal of Nuclear Materials. Vol 93-94, 1980.
- [49] P. D. Swift, D. R. McKenzie, I. S. Falconer. *Cathode Spot Phenomena in Titanium Vacuum Arcs* J. Appl. Phys., Vol. 66, No. 2, 1989.

- 
- [50] **F. Parada-Becerra**, R. Cabanzo, V. Dugar-Zhabon, P. Tsygankov, E. Mejía-Ospino, E. D. V. Niño. *Plasma temperature Measurement in a Hybrid Discharge by Using Optical Diagnostics* Journal of Physics: Conference Series. vol 370 (2012).
- [51] ASTM G59-97 *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* .
- [52] ASTM G3-99 *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing* .
- [53] ASTM G3-99 *Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors*.