

DEPOSICION DE RECUBRIMIENTOS DE TiCrN POR MEDIO DE MAGNETRON SPUTERING PARA APLICACIONES EN ACEROS DE FABRICACION DE HERRAMIENTAS

David Rodríguez^{1*}, Álvaro Gómez², Juan González³, Carolina Ortega⁴, Federico Sequeda⁵

1: Estudiante de Ingeniería de Materiales, RDAI-Universidad del Valle. Cali, Colombia

2: Estudiante de Maestría en Ingeniería Mecánica, RDAI-Universidad del Valle. Cali, Colombia

3: Estudiante de Doctorado en Ingeniería de Materiales, RDAI-Universidad del Valle. Cali, Colombia

4: Ingeniera de Materiales, RDAI-Universidad del Valle. Cali, Colombia

5: Doctor en la Filosofía de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Director- RDAI-Universidad del Valle. Cali, Colombia

*Contacto: david.rodriguez@correounivalle.edu.co

Resumen

Se depositaron recubrimientos de TiCrN sobre sustratos de acero H13 utilizando la técnica de magnetron sputtering reactivo, con una capa semilla de cromo seguido del recubrimiento. Por medio de rayado dinámico se determinó la adhesión de los recubrimientos con una carga crítica de 20,29N, encontrando que las fallas por adhesión se dan principalmente debido a espalación por recuperación. Las propiedades tribológicas del material fueron determinadas utilizando pin sobre disco con una bola de WC. La formación de partículas y su posterior interacción con la superficie desgastada dominan los procesos de desgaste, pasando de abrasión a adhesión cuando dichas partículas se deforman plásticamente y se incrustan a la superficie. El proceso de formación de partículas se describió utilizando microscopía electrónica. Se caracterizó electroquímicamente las superficies por medio de la obtención de las pendientes Tafel, en una solución de NaCl (3,5% wt/wt). Se determinó que el TiCrN presentó un menor corriente de corrosión (i_{corr}) con valor de $6,031 \times 10^{-7}$ mA, comparada con la superficie sin recubrir ($1,093 \times 10^{-3}$ mA).

Palabras clave: *Sputtering, TiCrN, Corrosión, Tribología*

ABSTRACT

TiCrN coatings were deposited on steel substrates H13 technique using reactive magnetron sputtering, with a layer of chromium followed by seed coating. Through dynamic scratch adhesion determined coatings with a critical load of 20.29 N, finding that adhesion failures are mainly due to spallation by recovery. The tribological properties of the material were determined using pin on disc with a ball of WC. Particle formation and its subsequent interaction with the worn surface wear processes dominate, from abrasion to adhesion when the particles are plastically deformed and embedded in the surface. The particle formation process described using SEM. Surfaces electrochemically characterized by obtaining Tafel slopes, in a solution of NaCl (3.5% wt / wt). Was determined that the present TiCrN lower corrosion current (I_{corr}) value of $6,031 \times 10^{-7}$ mA, compared with the uncoated surface (1.093×10^{-3} mA).

Keywords: *Sputtering, TiCrN, Corrosion, Tribology*

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros en forma de película delgada han sido un gran aliado en la lucha para combatir el desgaste de los materiales en servicio. Cada vez el mercado mundial es más exigente y competitivo, las industrias no solo se ven obligadas a una constante actualización de sus procesos sino también a la aplicación de tecnologías más eficientes que aumenten la producción y evitar paradas no deseadas, todo esto a un bajo costo [1].

Colombia es un país que se encuentra en un proceso de globalización en donde está en la obligación de normatizar sus prácticas de manufactura y que sus productos cumplan con los estándares internacionales de calidad. Actualmente se presentan nuevos materiales en forma de película delgada como una buena solución para estos problemas en especial en la industria metalmeccánica que enfrenta problemas como pérdida del filo en las herramientas de corte, rechazo de lotes por no cumplir con los estándares de calidad internacionales.

Los recubrimientos de nitruros ternarios como el nitruro de titanio cromo (TiCrN) se han presentado como una solución a esta problemática. Anteriormente se ha incursionado en el uso de recubrimientos binarios como el nitruro de titanio (TiN) y el nitruro de cromo (CrN), debido a que poseen mejores propiedades que los materiales sin recubrir [1]. Algunos autores han reportado que el TiCrN posee grandes ventajas en término de dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión [2].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se obtuvieron recubrimientos de TiCrN por medio de la técnica magnetron sputtering reactivo en un equipo marca AJA ATC 1500, utilizando un cátodo aleado de Ti/Cr (50/50) de 99,99% de pureza, sobre sustratos de acero H13 previamente lijados y pulidos hasta obtener un acabado especular. En la Tabla. 1 se observan las condiciones de deposición.

Tabla 1 Condiciones de deposición.

Presión Base (mTorr)	Presión de trabajo (mTorr)	Flujo de Ar (SCCM)	Flujo de N ₂ (SCCM)	Densidad de potencia (W/cm ²)	Voltaje Bias (v)
6 x10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻³	10	0.2	5	-100

La adherencia del recubrimiento se determinó por medio de rayado dinámico en un equipo NANOVEA MTR3/50 con un indentador Rockwell C, a una distancia de 3,5 mm, carga de 1- 35 N y velocidad de aplicación de carga 0,3 N/s. La carga crítica, se calculó a partir del corte con la línea de carga cuando se observó un cambio en la pendiente de la curva de coeficiente de arrastre Vs distancia y las fallas observadas se determinaron utilizando microscopía electrónica de barrido en un estereoscopio OLIMPUS y se compararon con la norma ASTM C 1624-05 [3]. Los recubrimientos se sometieron a pruebas de desgaste en un tribómetro Tribotester-CSEM, con

contrapar de WC, a una velocidad de 10 cm/s con carga con 5N y 100m de distancia de deslizamiento, complementario a este análisis se obtuvieron micrografías SEM en un equipo Jeol Neoscope-5500. La resistencia a la corrosión se evaluó por medio de pendientes Tafel con un potenciostato galvanostato PG-TENKCORR 4.0, electrolito de NaCl 3.5%, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia estándar de Ag/AgCl. Todo el proceso se realizó dentro de una jaula de Faraday para evitar cualquier interferencia electromagnética que pudiera afectar el ensayo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La figura 1a muestra la curva de rayado dinámico del recubrimiento, el primer cambio de pendiente en la curva de coeficiente de arrastre-distancia corresponde a una carga cohesiva de 17,35N, en donde se presenta el primer fallo sin haber delaminación del recubrimiento. Seguido a esta, se observa un segundo cambio de pendiente que corresponde a la carga adhesiva con un valor de 20,29N, donde se presenta la delaminación del recubrimiento y remoción por espalación. En la figura 1b se presenta la huella de rayado obtenida, inicialmente se observa alta deformación plástica, seguido por la aparición de grietas conformes donde el recubrimiento se separa parcialmente [3]. Finalmente se ven signos de rayado y espalación por recuperación en las zonas posteriores a la falla adhesiva, con remoción de material al borde de la pista.

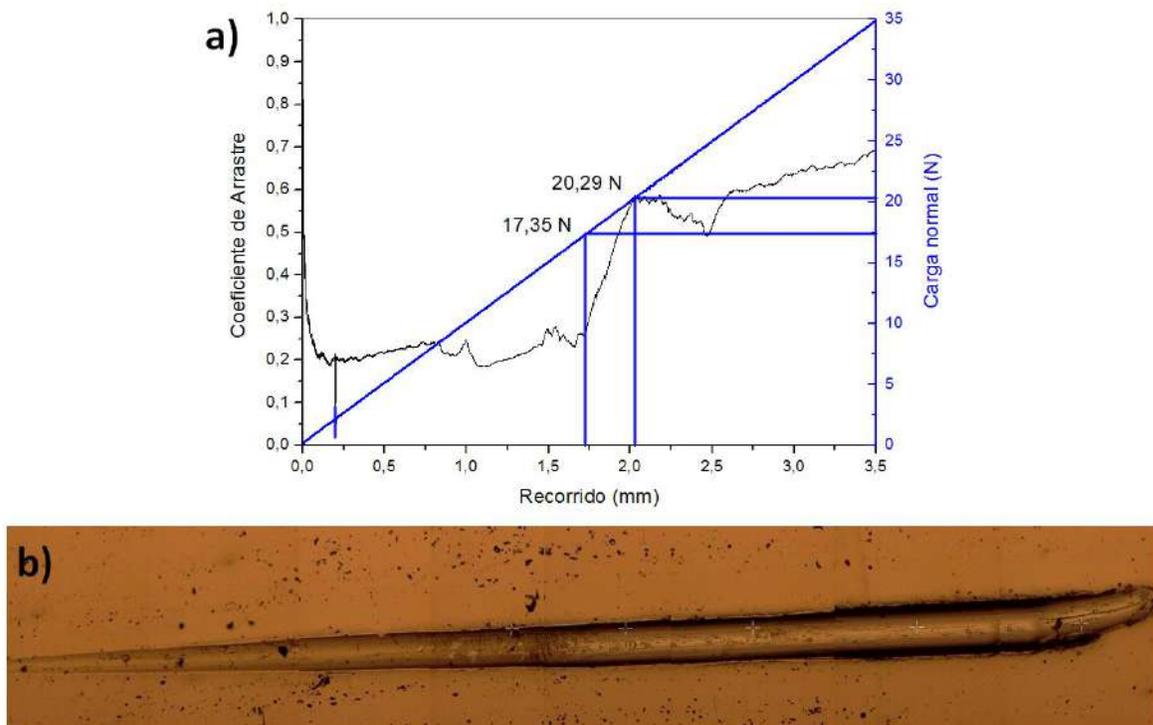


Figura 1. a) Curva coeficiente de arrastre-Carga normal Versus distancia y b) huella de rayado obtenida de la prueba de rayado dinámico.

La figura 2 muestra el coeficiente de fricción (COF) del recubrimiento y el sustrato utilizado. Se observan las fases típicas correspondientes a la evolución de la fricción en superficies recubiertas, una primera zona controlada por la eliminación de asperezas, posteriormente se empiezan a formar partículas de desgaste, las cuales pueden salir de la pista o quedarse dentro e incrustándose en el sustrato, lo que causa endurecimiento por deformación plástica que lleva a un incremento de la fricción.

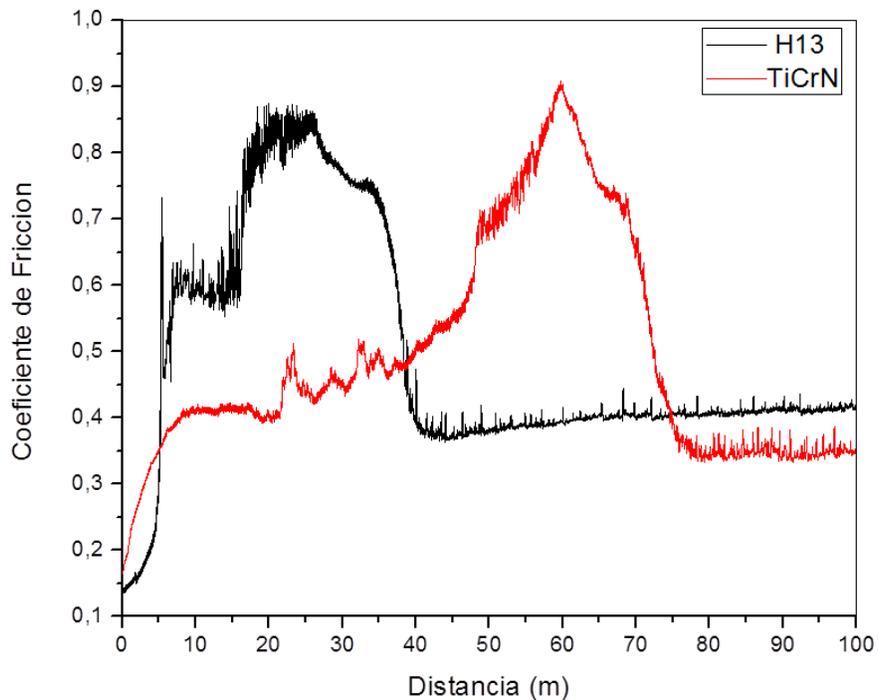


Figura 2. Coeficiente de fricción del sustrato utilizado y del recubrimiento de TiCrN.

El COF se vuelve constante durante pocos metros en donde el número de partículas de desgaste que se forman, es el mismo de las que salen y el desgaste del recubrimiento forma nuevas superficies rugosas con asperezas. Posteriormente se presenta una caída en el COF, cuando las partículas se van eliminando y no se forman partículas nuevas, lo que lleva a la generación de una superficie lisa que dificulta la incrustación de nuevas partículas [4].

La figura 3a muestra la imagen SEM de la pista de desgaste del recubrimiento, se observa que la película no se ha desgastado totalmente, mostrando debris en el borde de la pista y desgaste por arado, con un ancho de pista aparente promedio de 0,23 mm. En la figura 3b se observa la pista de desgaste del sustrato utilizado, donde se muestran partículas adheridas en la superficie. Alrededor de dichas partículas de gran tamaño se observa un incremento de partículas más pequeñas con geometría angular, las cuales presentan alta oxidación. El ancho aparente promedio de la pista fue de 0,41 mm, casi el doble de lo observado para el recubrimiento. A pesar de que

esta no es una condición necesaria para que se presente menor desgaste, si se observa que el recubrimiento protege parcialmente el sustrato incluso cuando el coeficiente de fricción del sistema es similar al observado para el sustrato sin tratar.

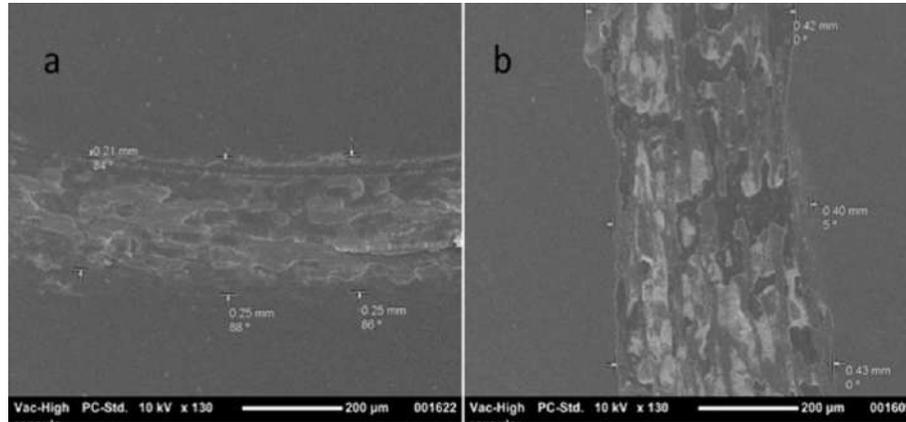


Figura 3. Micrografía SEM de la pista de desgaste a)TiCrN b)H13.

En la figura 4a se muestra el inicio del proceso de formación de partículas de desgaste en la superficie recubierta. Se observa un primer rompimiento del recubrimiento, con la formación de partículas grandes, que a medida que el pin pasa se desprenderán y se convertirán en partículas más pequeñas.

En la figura 4b se observa la formación de partículas de desgaste, iniciando por la delaminación parcial del recubrimiento, el cual presenta signos de fatiga junto con la nucleación de una partícula, que posteriormente será endurecida por deformación y se romperá hasta el punto que tenga la suficiente dureza para que se incruste en el sustrato y haga parte del proceso descrito anteriormente.

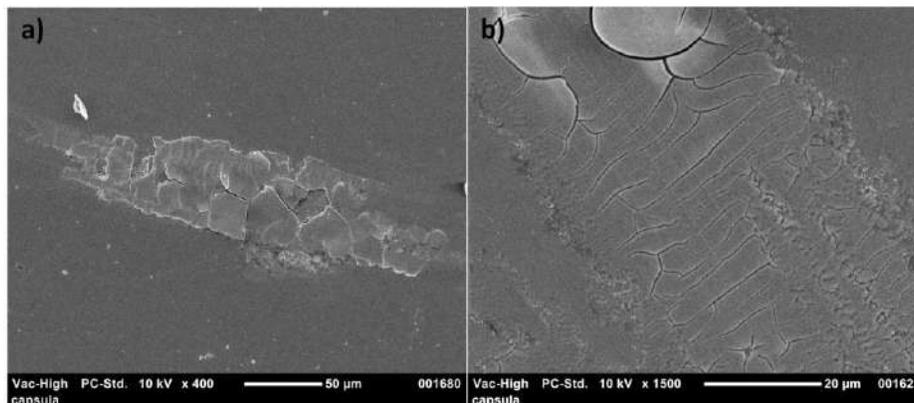


Figura 4. a) Inicio del proceso de formación de partículas y b) fatiga y formación de grietas en la superficie desgastada.

La figura 5 muestra las pendientes Tafel del sustrato (acero H13) y del recubrimiento de TiCrN. La corriente de corrosión del sustrato es alta, con un valor de $1,093 \times 10^{-3}$ mA, lo cual es predecible debido a la composición química del acero y a su gran posibilidad de formar óxidos en la superficie, compuestos principalmente por óxidos de hierro [5]. El recubrimiento de TiCrN muestra una corriente de corrosión menor con un valor de $6,031 \times 10^{-7}$ mA, lo que indica que la superficie se ha protegido, con una reducción en la corriente de 4 órdenes de magnitud. En la región anódica se observa un incremento en el ruido durante la prueba, esto se le atribuye al incremento de la porosidad del recubrimiento, causada por el rompimiento inicial de la capa durante la prueba de corrosión.

Después de la pendiente anódica empieza la zona de pasivación del recubrimiento, donde la corriente de corrosión se mantiene constante lo que indica que el recubrimiento está formando óxidos protectores que impiden que la corrosión avance rápidamente.

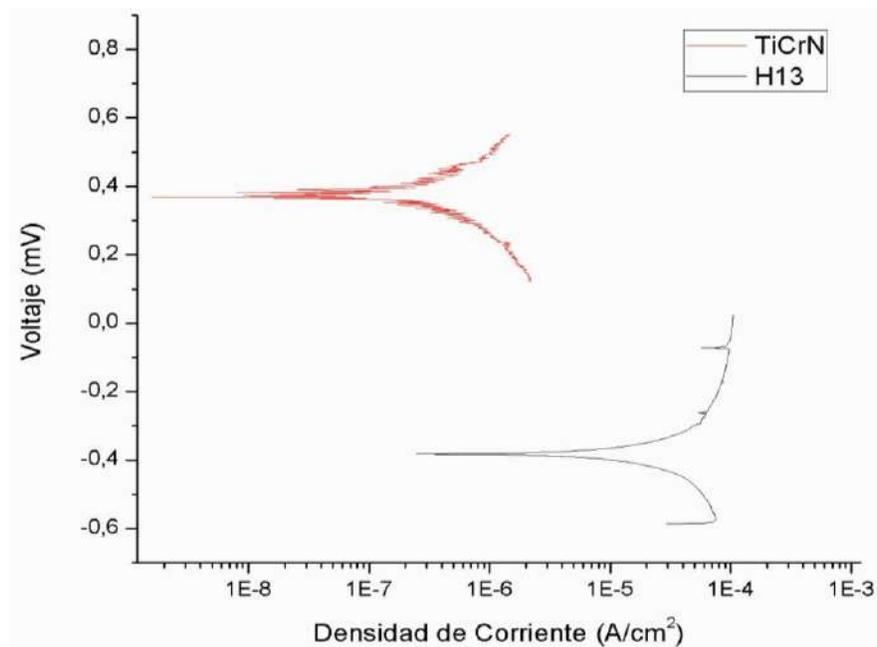


Figura 5. Pendientes Tafel de TiCrN y Acero H13.

4. CONCLUSIONES

El TiCrN es un buen candidato a usar en herramientas de corte, con una excelente adhesión, soportando 20,29N antes de que parezca la primera falla adhesiva.

El recubrimiento mejoró las propiedades tribológicas del sustrato de acero H13, el COF del recubrimiento fue menor que del sustrato lo que llevo a una menor pista de desgaste en el caso de material recubierto (0,23 mm), sin embargo se espera que las partículas de desgaste (pequeñas y

duras) del recubrimiento sigan jugando un papel importante favoreciendo el desempeño del material en sus condiciones de operación.

La resistencia a la corrosión del recubrimiento mejoro en 4 órdenes de magnitud en relación al sustrato, las pendientes Tafel del recubrimiento alcanzaron a mostrar zonas de pasivacion del material lo que impide que el proceso de corrosión se acelere.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CNEA Comisión nacional de energía atómica, JICA Agencia de cooperación internacional del Japón, Procesamiento de materiales por plasma, Cuarto curso latinoamericano, Buenos Aires, 2004.
2. C.H. Hsu, C.K. Lin, K.H. Huang, K.L. Ou, Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coatings, 2012.
3. American Society for Testing and Materials ASTM C1624-08, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing Norma., 2008.
4. Allan Matthews. Kenneth Holmberg, Coating tribology properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering, 2009.
5. .H. Hsu, C.K. Lin, K.H. Huanga, K.L.O, Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coatings, C, Surface and coating technology, 2012
6. O.Ceh, L. Garcia Gonzalez, Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico, Superficies y vacío 14, 15-20, julio de 2002
7. Diego Fernando Arias Mateus, Modelamiento de los esfuerzos residuales en películas delgadas de multicapas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellin, 2011.