

CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE PELÍCULAS DE Cr/CrN DEPOSITADAS SOBRE ACERO RUS-3 POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA D.C., ASISTIDA POR CAMPO MAGNÉTICO

Leoníd Ipaz^{1*}, Julio Caicedo¹, Nelly Alba de Sanchez², Gustavo Zambrano¹, Maria Elena Gómez¹

1: Dpto. de Física, Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle. Cali, Colombia

2: Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales -GCIM, Universidad Autónoma de Occidente. Cali, Colombia

* E-mail: leoipazc@calima.univalle.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 04-Ago-2009; Aceptado: 04-Ago-2009

Publicado On-Line el 15-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Se depositaron películas de Cr/CrN sobre sustratos de silicio [100] y acero RUS-3 mediante la técnica de pulverización catódica d.c. reactiva asistida por campo magnético, usando un blanco de Cr (99.95%). Con el fin de estudiar el efecto del contenido de nitrógeno de la mezcla de gases Ar/N₂ sobre las propiedades tribológicas del acero recubierto con el sistema Cr/CrN, se utilizaron varias concentraciones de nitrógeno (10, 20, y 40%) durante el proceso de depósito de las películas. El patrón de difracción de rayos X de las películas de Cr/CrN obtenidas, exhibe las reflexiones de los planos [111], [200] y [220] correspondientes a la fase cúbica del CrN, como también el [200] y [112] correspondientes a la fase hexagonal del β -Cr₂N. De otro lado, los análisis de FTIR mostraron la presencia de modos activos entre 350 cm⁻¹ y 600 cm⁻¹ con una banda ancha centrada en 520 cm⁻¹ asociada a los enlaces Cr-N del nitruro de cromo. La morfología de las películas fue evaluada por AFM. Las propiedades tribológicas fueron estudiadas por el ensayo de pin-on-disc encontrando una relación directa entre la disminución de los valores de coeficiente de fricción en un 25% como función de la disminución del contenido de N₂ en la mezcla de gases. Las huellas de desgaste se estudiaron mediante microscopía óptica y perfilometría, el área de contacto en las bolas fue estudiada por microscopía electrónica de barrido, SEM y la adherencia de las películas de Cr/CrN usando la técnica de rayado.

Palabras Claves: Nitruro de cromo, magnetron sputtering reactivo, propiedades tribológicas.

Abstract

Cr/CrN films were deposited onto silicon [100] and RUS-3 steel substrates by d.c reactive cathodic sputtering magnetic field assisted technique, using a chromium target (99.95 %). In order to study the effect of the nitrogen content in the gas Ar/N₂ mixture on the tribological properties of the steel coated with Cr/CrN bilayer system, various nitrogen concentrations (10, 20, and 40%) were used. XRD patterns of Cr/CrN films exhibited the [111] [200] and [220] reflection planes related to the Cr₂N cubic phase, as well as a reflection [200] related to the β -Cr₂N hexagonal phase. On the other hand, FTIR analysis showed the presence of active modes between 350 cm⁻¹ and 600 cm⁻¹ centered at 520 cm⁻¹, corresponding to the Cr-N chromium nitride bonds, the morphology of the films was evaluated by atomic force microscopy. The tribological properties of Cr/CrN films were studied by pin-on-disc test, finding a direct relation between the decrease of friction coefficient values by 25%, as function of the decrease in N₂ content in the gas mixture. The wear tracks were studied by optical microscopy and profilometry, the contact area in the balls was studied by scanning electron microscopy and the adherence of Cr/CrN films by scratch test.

Keywords: Chromium nitride, reactive magnetron sputtering, tribological properties.

1. INTRODUCCION

Los recubrimientos tales como nitruros y carburos basados en metales de transición han sido exitosamente utilizados en el mejoramiento de las propiedades superficiales en herramientas de corte.

Aunque el recubrimiento de nitruro de titanio (TiN) actualmente es uno de los mas utilizados industrialmente, el nitruro de cromo (CrN) en los últimos años ha ganado cierta importancia debido a su elevada resistencia a la corrosión y al desgaste [1-5]. Se encuentran diferentes trabajos de investigación

relacionados con el CrN obtenido por pulverización catódica reactiva; estudiándose el efecto de los parámetros de deposición sobre las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas. En ese sentido, la relación de flujo de gases Ar/N₂ utilizada durante la deposición es uno de los factores que influye sobre el contenido de cromo en la solución sólida Cr(N) y sobre las fases CrN y β -Cr₂N generadas durante la deposición, siendo esta última la más interesante desde el punto de vista de las propiedades mecánicas^[6-9]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del contenido de nitrógeno de la mezcla de gases Ar/N₂ sobre las propiedades tribológicas y la adherencia del sistema Cr/CrN depositado sobre acero.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Bicapas de Cr/CrN fueron depositadas sobre sustratos de silicio [100] y acero RUS-3 simultáneamente mediante un sistema de pulverización catódica d.c asistida por campo magnético con una mezcla de Ar/N₂ como gas de trabajo. Se utilizó un blanco de Cromo con una pureza de 99.95% y un diámetro de una pulgada. Se utilizaron tres diferentes relaciones de Ar/ N₂ en la mezcla de gases (90/10, 80/20 y 60/40), con el fin de estudiar el efecto de la variación del N₂ sobre las propiedades tribológicas de las bicapas.

Usando una bomba turbomolecular, se alcanzó una presión base de 10⁻⁵ mbar. Durante el proceso de deposición la presión de trabajo fue de 4x10⁻³ mbar aplicando una potencia d.c de 50 W (9.94 W/cm²) sobre el blanco, calentando el sustrato a una temperatura de 400°C. Inicialmente se utilizó un flujo de 20 cm³/min de Ar para depositar la capa intermedia de Cr durante 5 minutos y posteriormente se aplicó el mismo flujo total para las diferentes relaciones de Ar/N₂ con el objeto de depositar la capa de CrN. El tiempo total de deposición de las películas de Cr/CrN fue de 30 minutos. La caracterización estructural de las películas fue realizada mediante difracción de rayos-X (XRD) usando un difractómetro D8 Advance de Bruker en el modo de haz rasante. Los análisis del tipo de enlaces presentes en las bicapas se realizaron por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro Shimadzu 8000 (600 – 3500 cm⁻¹), el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La caracterización tribológica se realizó utilizando un tribómetro Microtest, MT 4001 – 98, usando como patrón deslizante una bola de acero 100Cr6 de 6 mm de

diámetro, la carga aplicada fue de 0.6 N con longitud total de recorrido de 100 m y con una velocidad circunferencial de 200 rpm, en un radio promedio de huella de 5 mm. La morfología de las huellas de desgaste fue observada mediante microscopia óptica usando un microscopio óptico Olympus PME-3, el área de contacto en la bolas utilizadas se estudió por microscopia electrónica de barrido y los perfiles de las huellas generados en el ensayo se analizaron por perfilometría, la rugosidad de las películas se estudió mediante microscopia de fuerza atómica en un AFM MFP-3D de la firma Asylum Research. Finalmente la adherencia de las películas se estudió mediante la prueba de rayado (Scratch Test) usando un equipo de rayado Scratch Test Microtest MTR2 con carga variable de 0 a 90N, con una velocidad de aplicación de carga de 1 N/s, con el fin de analizar los tipos de fallas de adherencia en las huellas de rayado se utilizó un microscopio óptico Olympus PME-3.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

Para estudiar el efecto de la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases (Ar/N₂) sobre las películas de Cr/CrN, se fijaron valores para el N₂ de 10%, 20% y 40% dejando constantes todos los demás parámetros de depósito.

3.1 Análisis de FTIR

Para realizar los análisis de FTIR, las películas de Cr/CrN fueron depositadas sobre sustratos de Si [100]. Los espectros de FTIR fueron tomados en el modo de transmitancia. La Figura 1 presenta un espectro en el rango de 350 a 600 cm⁻¹ para una película depositada usando una relación Ar/N₂ de 90/10, observándose modos activos en el infrarrojo con sus respectivas deconvoluciones. Se percibe principalmente una banda ancha centrada en 515 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de tipo alargamiento simétrico (*stretching*) correspondiente a los enlaces sencillos de Cr-N, así como también la presencia de tres bandas alrededor de los 580 cm⁻¹, 400 cm⁻¹ y 385 cm⁻¹, asociadas a los enlaces Cr-O. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura^[10].

3.2 Análisis de Rayos-X

La estructura cristalográfica de las películas de Cr/CrN fue estudiada por difracción de rayos-X en el modo de haz rasante. La figura 2 muestra el

difractograma obtenido para una película depositada usando una relación de 60/40 en la mezcla de gases Ar/N₂. Aquí se pueden observar orientaciones preferenciales correspondientes a reflexiones de los picos de Bragg en los planos (200) para $2\theta=41.3^\circ$ y (112) para $2\theta=52.0^\circ$ asociados a la fase hexagonal β -Cr₂N^[8] y los planos (111) para $2\theta=35.2^\circ$ asociados a la fase cúbica del CrN^[8, 11]. Adicionalmente como es reportado con frecuencia para este material^[6, 9, 12], se observan algunos picos de menor intensidad para $2\theta=44.5^\circ$, $2\theta=61.2^\circ$ y $2\theta=65.8^\circ$ asociados a los planos (200) y (220) del CrN y los planos (200) del Cr, respectivamente. En los difractogramas no se observaron variaciones significativas influenciadas por la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N₂.

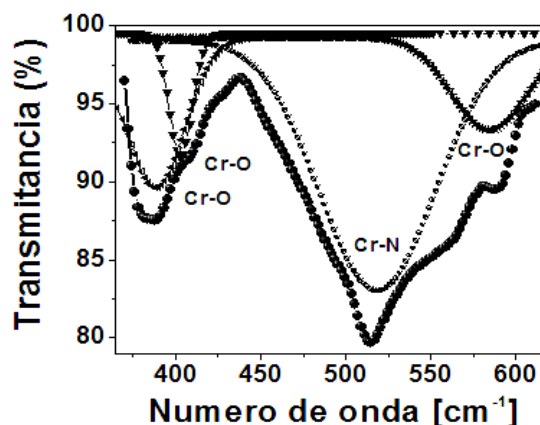


Figura 1. Espectro de FTIR para una película de Cr/CrN depositada sobre Si con una relación Ar/N₂ de 90/10.

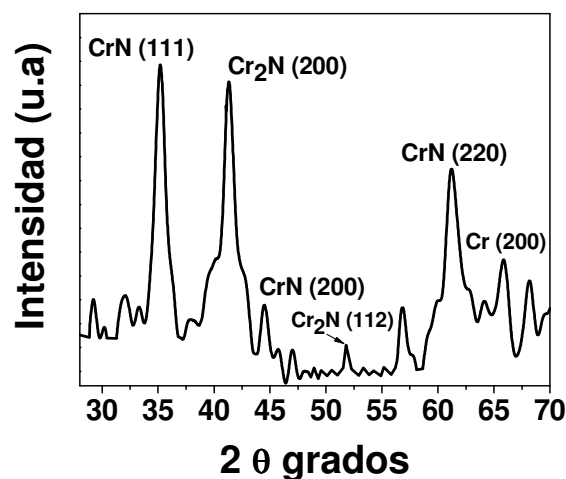


Figura 2. Espectro XRD obtenido para una película de Cr/CrN depositada con una relación de Ar/N₂ de 60/40.

3.3 Análisis Tribológico

El comportamiento tribológico de las películas de Cr/CrN se evaluó mediante el ensayo de pin-on-disc. En la figura 3 se muestra el coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para tres películas depositadas con diferentes relaciones de Ar/N₂ (60/40, 80/20, 90/10) en la mezcla de gases. Se puede observar en los tres casos el comportamiento típico en la etapa inicial del recorrido en la cual el coeficiente de fricción depende exclusivamente de las irregularidades superficiales del recubrimiento ya que esta es la etapa de asentamiento.

El valor inicial del coeficiente de fricción asociado a la etapa inicial del ensayo fue más alto para todas las películas. Después de algunos metros las asperezas más altas de ambos materiales en contacto fueron desgastadas, de esta forma se podría generar una transferencia de capas entre la bola y el recubrimiento. El área de contacto pierde rugosidad, se forma una huella disminuyendo la presión de contacto generando que el coeficiente de fricción tienda a decrecer de los niveles típicos a un régimen de estado estable en todos los recubrimientos. Este régimen está particularmente influenciado por la presencia de una capa de transferencia de partículas de desgaste, las cuales pueden generar mecanismos de desgaste abrasivos y adhesivos causando finalmente el deterioro total de la película^[13].

Se encontró una disminución del coeficiente de fricción de las películas a medida que se disminuye el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases de trabajo Ar/N₂ lográndose hasta un 25% para el caso de la película depositada con una relación 90/10 de Ar/N₂. En la literatura se reportan resultados donde se muestra que la disminución en la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N₂, esta directamente relacionada con el contenido N₂ en las películas y para valores entre 10% y 15% de concentración de nitrógeno en la mezcla de gases se reportan los valores mas altos de dureza^[8, 9] en CrN donde se presenta una combinación de las fases α -Cr(N) y β -Cr₂N identificadas en la figura 2. Por lo tanto se puede afirmar que la variación del coeficiente de fricción en función del contenido de nitrógeno esta relacionado con las propiedades mecánicas, tribológicas y morfológicas de las películas. En este sentido se puede decir que en nuestro caso para la relación 90/10 de Ar/N₂, se reportan las mejores características mecánicas para las bicapas de Cr/CrN.

En el caso de la película depositada con la relación Ar/N₂ (60/40) debido a su inferior dureza en comparación con los otros depósitos por efectos de la mayor incorporación de nitrógeno, la deformación plástica de la película es mayor y genera una elevada fricción con un proceso severo de desgaste acompañado de transferencia de material desde el disco hacia la esfera, constatado esto mediante microscopia electrónica de barrido, ver figura 4 (e) y (f), propiciando un proceso de afinidad fisicoquímica entre las superficies en contacto. En el caso de la película más dura depositada con una menor relación Ar/N₂ (90/10) existe una menor deformación plástica obteniéndose una disminución en la transferencia de material y en el coeficiente de fricción, como se observa en la figura 4 (a) y (d).

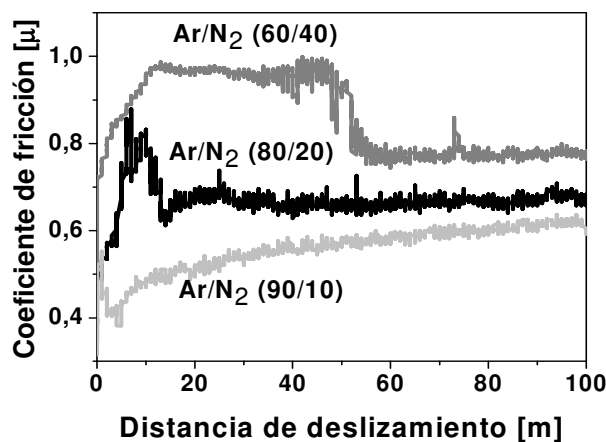


Figura 3. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para películas de Cr/CrN depositadas con diferentes concentraciones de N₂.

De otro lado, mediante microscopia de fuerza atómica, AFM, se estudio la rugosidad de las películas obteniéndose los valores mas bajos 14.2 nm para los depósitos fabricados con la relación Ar/N₂ (90/10) donde existe mayor cantidad de iones de argón, lo cual por efectos del bombardeo iónico densifican el recubrimiento y disminuyen su rugosidad, para los otros casos los valores de rugosidad fueron superiores 27,7 nm para (80/20) y 36.1 nm para (60/40). Ambos aspectos, tanto la rugosidad como el efecto del nitrógeno sobre la dureza, explican el comportamiento tribológico de las películas ^[14].

Este comportamiento concuerda con algunos resultados reportados para otros nitruros. Tal es el caso del CN_x en donde para menores relaciones

Ar/N₂ se obtienen bajos coeficientes de fricción y se alcanzan valores de saturación del contenido de nitrógeno en las películas ^[15].

La figura 4 muestra las imágenes de las huellas generadas por el ensayo de pin-on-disc y micrográficas SEM del área de contacto en las esferas usadas, en tres películas depositadas con diferentes relaciones de Ar/N₂ en la mezcla de gases. Se observó en todos los recubrimientos un daño drástico al final de la prueba evidenciando así mecanismos de desgaste adhesivo y abrasivo. Dichos mecanismos de desgaste fueron mas intensos en las películas depositadas con relaciones de Ar/N₂ de 80/20 correspondiente a la figura 4(b) y 60/40 correspondiente a la figura 4(c) en las cuales se vio seriamente afectado el substrato.

Finalmente, con los resultados de perfilometría se encontró profundidades para las huellas de alrededor de 2.5 μm en promedio.

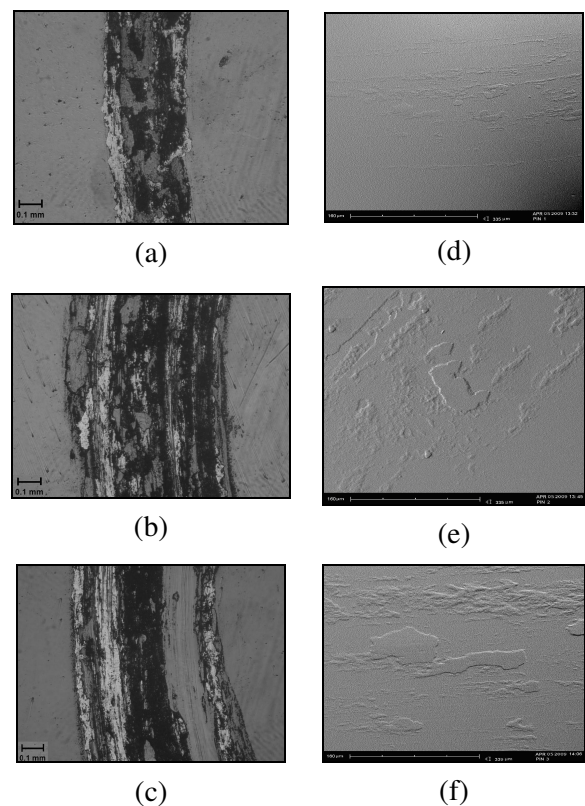


Figura 4. Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste para películas depositadas con diferentes concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases, (a) Ar/N₂ (90/10), (b) Ar/N₂ (80/20), (c) Ar/N₂ (60/40) y micrografías SEM del área de contacto en las esferas usadas.

3.4 Análisis de Adherencia

La adherencia de las películas fue estudiada mediante la técnica de rayado (scratch test). La figura 5 muestra las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para recubrimientos depositados con concentraciones de nitrógeno de 10, 20 y 40% en la mezcla de gases.

Se observó que a medida que aumentó el porcentaje de nitrógeno, la carga crítica disminuyó, pudiéndose también identificar las primeras variaciones del coeficiente de fricción. Esta variación corresponde a una deformación elástica de la película.

Para valores de carga baja, el coeficiente de fricción es bajo hasta el inicio de la deformación plástica asociada a la carga crítica correspondiente a la zona de fallo cohesivo (Lc1). Se observó un incremento significativo del coeficiente de fricción debido a la formación de fracturas que pueden estar asociadas a fallas cohesivas del material.

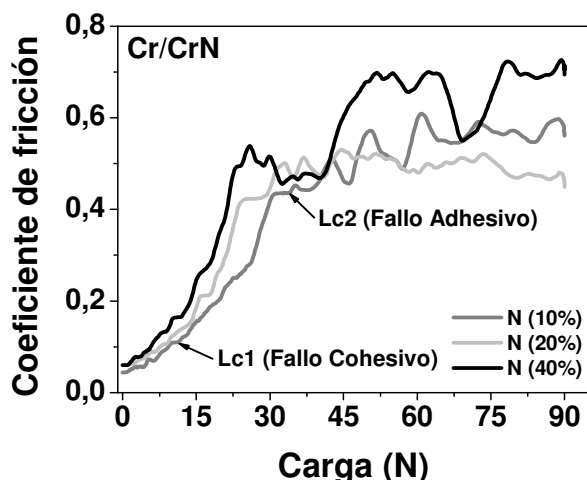


Figura 5. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para películas de Cr/CrN depositadas con diferentes relaciones Ar/N₂ en la mezcla de gases.

Se apreció también el alto coeficiente de fricción antes de llegar a la segunda carga crítica correspondiente a la zona de la falla adhesiva (Lc2) donde la gran mayoría de la película se ha desprendido del sustrato ^[16].

En la figura 6 se presenta el comportamiento del valor de la carga crítica en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases, el cual permite determinar de forma cualitativa la tendencia en la adherencia de las películas de [Cr/CrN].

Se observa mayor carga crítica en la zona de la falla

adhesiva para el recubrimiento depositado con una relación 90/10 de Ar/N₂, lo que indica que la película resiste mayores cargas antes de presentar falla por delaminación. Estos resultados se deben al efecto que ejerce el nitrógeno en la estructura cristalina y en la continuidad de la película, ya que al incrementar el porcentaje de nitrógeno se reduce la microdureza debido a la saturación de N₂ el cual produce oquedades y altos niveles de esfuerzos internos, afectando la capacidad de absorber y distribuir la energía correspondiente a la carga aplicada, evidenciando fallas catastróficas tempranas en las películas ^[17].

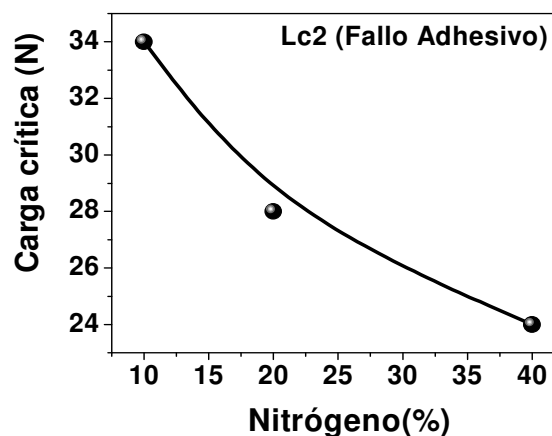


Figura 6. Carga crítica para el fallo adhesivo como función del contenido de nitrógeno para bicapas de Cr/CrN depositadas sobre acero RUS-3.

La valoración cualitativa de la huella de rayado en las películas se realizó mediante la observación de imágenes de microscopía óptica. En ese sentido se analizó la huella dejada por el indentador del scratch test como lo muestran las figuras 7(a), 7(b), y 7(c). El análisis de las huellas de rayado para las películas de 10, 20 y 40% de nitrógeno permite estimar de forma cualitativa el daño de la película en la zona de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) ^[16], determinando a partir de las imágenes, el sitio donde se presentó la falla para su respectiva carga crítica (ver figuras 5 y 6). De esta manera, la huella más grande y pronunciada corresponde al recubrimiento con 40% de N₂, a diferencia de la huella más pequeña generada sobre la película con 10% de N₂.

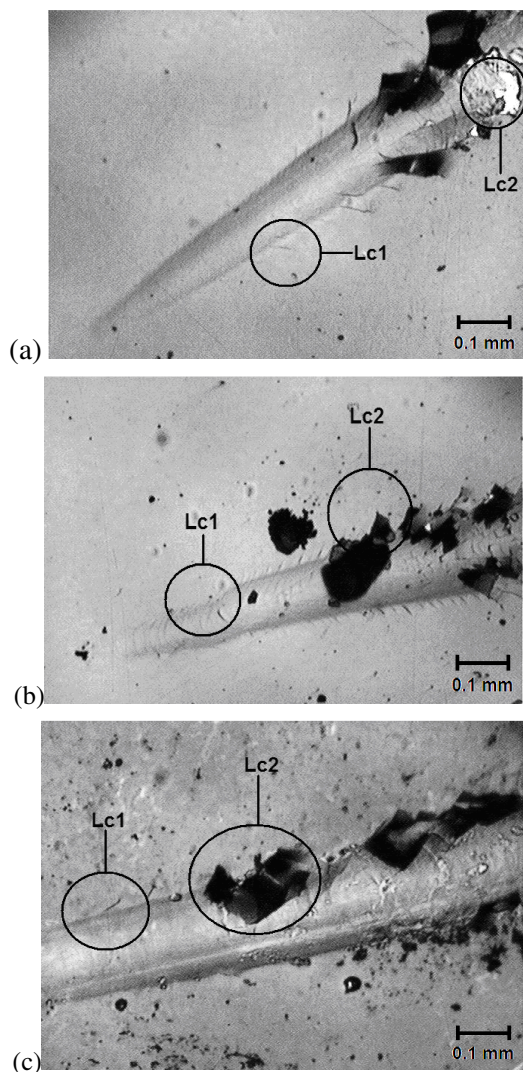


Figura 7. Imágenes de microscopía óptica donde se muestra el daño cohesivo (Lc1) y el daño adhesivo (Lc2) para bicapas de [Cr/CrN] depositados para diferentes concentraciones de nitrógeno sobre acero RUS-3, (a) Ar/N₂ (90/10), (b) Ar/N₂ (80/20), (c) Ar/N₂ (60/40).

4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas de Cr/CrN sobre sustratos de silicio y acero RUS-3 lográndose determinar mediante FTIR los enlaces característicos en este tipo material y por XRD la fase hexagonal β -Cr₂N y la fase cúbica del CrN.

Se estableció que el coeficiente de fricción tiende a disminuir en películas poco rugosas y depositadas con bajos contenidos de nitrógeno en la mezcla de gases, esta disminución alcanzó hasta un 25% para la muestra depositada con una relación Ar/N₂ (90/10).

Además también se identificó mediante las curvas

de coeficiente de fricción versus carga aplicada, que para las películas de Cr/CrN depositadas con la menor concentración de nitrógeno en la mezcla de gases, la carga crítica fue mayor en las zonas de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2), como un indicativo de la adherencia de la película al sustrato. Esta conclusión se confirmó mediante el análisis de las huellas de rayado por microscopía óptica.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Yuji Chiba, Toshio Omura, Hiroshi Ichimura. *J. Mater. Res.* 1993, **8** 1109-1115.
- [2] Tang Bin, Zhu Xiaodong, Hu Naisai, He Jiawen. *Surf. Coat. Technol.* 2000, **131** 391-394.
- [3] J.A. Sue, T.P. Chang. *Surf. Coat. Technol.* 1995, **61**, 76-77
- [4] H.C. Barshilia, K.S. Rajam. *Bull. Mater. Sci.* 2003, **26**, 233-237.
- [5] H.C. Barshilia, Anjana Jain, K.S. Rajam. *Vacuum.* 2004, **72**, 241-248.
- [6] P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer. *Surf. and Coat Technol.* 2001, **142**-144, 78-84
- [7] A. Barata, L. Cunha, C. Moure. *Thin Solid Films.* 2001, **398**-399, 501-506
- [8] G. Wei, A. Rar and J.A. Barnard. *Thin Solid Films.* 2001, **398**-399, 460-464
- [9] Zenghu Han, Jiawan Tian, Qianxi Lai, Xiaojiang Yu and Geyang Li. *Surf. Coat. Technol.* 2003, **162**, 189-193
- [10] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui. *Thin Solid Films.* 2002, **407**, 118-121.
- [11] J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, A. Lousa. *Surf. Coat. Technol.* 2004, **180**, 335-340.
- [12] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, E. Sánchez. *Thin Solid Films.* 2005, **474**, 119-126
- [13] G.W. Stachowiak, *Engineering Tribology*, second edition, Vol. 2, USA, Butterworth-

Heinemann editors, 2001, Cap. 12.

- [14] K. Meine, T. Schneider, D. Spaltmann, E. Santner. *Wear*, 2002, **253**, 733–738
- [15] L. Ipaz, L. Yate, T. Polcar, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, G. Zambrano and P. Prieto. *Phys. Stat. Sol. (c)*. (2007), **4**, (11), 4267-4274
- [16] Giles Aldrich-Smitha, Nigel Jennett, Jonathan Housden. *Surf. Coat. Technol.* 2005, **197**, 336-344
- [17] T. Hurkmans, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.D. Münz. *Surf. Coat. Technol.* 1996, **86-87**, 192-199