

**MEJORAMIENTO DEL DESEMPEÑO MECÁNICO DE ACEROS INOXIDABLES  
MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DUROS NANOESTRUCTURADOS EN MULTICAPAS  
DE CrN/ZrN OBTENIDAS POR MAGNETRÓN SPUTTERING**

Z. Vivas<sup>1</sup>, H. \*E. Jaramillo<sup>2,4,6</sup>, \*\*N. A. de Sánchez<sup>2,3,6</sup>, C. Amaya<sup>5,7</sup>, J. C. Caicedo<sup>5,6,7</sup>, A. Hurtado  
Macias<sup>8</sup>, J. Muñoz Saldaña<sup>9</sup>

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.



## MEJORAMIENTO DEL DESEMPEÑO MECÁNICO DE ACEROS INOXIDABLES MEDIANTE RECUBRIMIENTOS Duros NANOESTRUCTURADOS EN MULTICAPAS DE CrN/ZrN OBTENIDAS POR MAGNETRÓN SPUTTERING

Z. Vivas<sup>1</sup>, H. \*E. Jaramillo<sup>2,4,6</sup>, \*\*N. A. de Sánchez<sup>2,3,6</sup>, C. Amaya<sup>5,7</sup>, J. C. Caicedo<sup>5,6,7</sup>, A. Hurtado Macias<sup>8</sup>, J. Muñoz Saldaña<sup>9</sup>

- 1: Joven Investigadora Colciencias - UAO,  
2: Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales GCIM,  
3: Departamento de Ciencias Básicas de Ingeniería,  
4: Dpto. de Energética y Mecánica, Universidad Autónoma de Occidente Cali, Colombia,  
5: Grupo Películas Delgadas, Departamento de Física Universidad del Valle,  
6: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, Cali, Colombia,  
7: Laboratorio de Recubrimientos Duros CDT ASTIN SENA.  
8: Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua - México  
9: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro- México.

\* E-mail: [hjsuarez@uao.edu.co](mailto:hjsuarez@uao.edu.co), \*\* E-mail: [nalba@uao.edu.co](mailto:nalba@uao.edu.co)

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

*Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento*

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

---

### Resumen

Recubrimientos duros multicapas de CrN/ZrN se depositaron de manera semi-industrial sobre sustratos de acero inoxidable AISI 420 mediante la técnica r.f. (13.56 MHz) magnetron sputtering multi-blanco. Para la depositación se utilizaron blancos de Cr de 99.9% y Zr 99.9% de pureza y una mezcla de gas Ar de 93% y N<sub>2</sub> 7% a 250°C y a densidad de potencia de 4 W/cm<sup>2</sup>. Se prepararon muestras variando el número de capas de CrN y ZrN aplicando un voltaje bias al sustrato de -70 V. Para mejorar la adherencia al sustrato, se depositó antes del crecimiento de las películas, una monocapa de Cr metálico de aproximadamente 300 nm de espesor. La estructura y composición química de las películas se caracterizó mediante difracción de rayos X y espectroscopía de dispersión de energía, respectivamente. Las propiedades mecánicas y tribológicas como la dureza, el módulo de Young y la adherencia, fueron determinadas mediante ensayos de nanoindentación y rayado. Se encontró un incremento en la dureza de 110% y en el módulo de Young de 21%, para las películas de 30 bicapas comparadas con las películas de 1 bicapa. El análisis de las huellas de rayado mediante análisis de imágenes de microscopía óptica para 1 y 30 bicapas permitieron estimar los mecanismos de falla de los recubrimientos; Estos resultados muestran que los recubrimientos multicapas de CrN y ZrN depositados por este método tienen potencial aplicación en herramienta de maquinado.

**Palabras Claves:** Bicapas, nanoindentación, rayado, adhesión y propiedades mecánicas, microscopía óptica.

### Abstract

Multilayered CrN/ZrN hard coatings were deposited by a semi-industrial PVD facility on sicon (100) and AISI 420 stainless steel substrates via r.f. (13.56 MHz) magnetron co-sputtering (multi-target). Targets of Cr (99.9%) and Zr (99.9%) were used under a gas mixture of Ar (93%) and N<sub>2</sub> (7%) at 250 °C and a power density of 4 W/cm<sup>2</sup>. Samples with different numbers of bilayers were deposited by applying a -70 V voltage bias to the substrate. A Cr monolayer with a thickness of 300 nm was deposited before the growth of multilayer films to improve the adherence of the coatings to the substrate. Structure and chemical composition of these coating samples were characterized by XRD and EDS, respectively. The mechanical and tribological properties such as hardness, Young's modulus and adhesion, were determined by nanoindentation and scratch tests. Results showed an increase in both the hardness (110%) and Young's modulus (21%) when there are 30 bilayers compared to when there is just 1 bilayer. This behavior clearly shows that by increasing the number of layers the mechanical performance is improved due to the alternating of CrN and ZrN layers; Optical image analysis of scratch marks made in samples with 1 bilayer and 30 bilayers allow for the evaluation of failure mechanisms in these coatings. These results show it would be feasible to use CrN and ZrN deposited by this method as cutting tools for effective machining applications.

**Keywords:** Bilayer, nanoindentation, nano-scratch, adhesion and mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el desarrollo de los recubrimientos duros ha representado un impacto en el mejoramiento de propiedades superficiales de herramientas y dispositivos para uso industrial. Diversos grupos de investigación del mundo se han dado a la tarea de incrementar el desempeño y la vida útil de numerosos componentes empleados en maquinarias y equipos industriales, donde las piezas de trabajo se encuentran continuamente en contacto [1]. Una opción que ha mostrado grandes mejoras en este sentido son los sistemas multicapa, cuya naturaleza se caracteriza por presentar un crecimiento sistemático del número de capas constituidas por diferentes materiales. Las multicapas se han venido utilizando en el área de los recubrimientos, solucionando problemas mecánicos de desgaste de materiales y problemas corrosivos. Este trabajo se suma a muchos esfuerzos que intentan entender los mecanismos que generan la evolución de las propiedades mecánicas y tribológicas de nitruros en sistemas binarios. Un ejemplo de este tipo de materiales se presenta en los trabajos de J. J. Zhang et al [2] en donde se reporta que las propiedades generales del recubrimiento están asociadas fundamentalmente con la relación Cr-N y Zr-N exhibiendo orientaciones preferenciales mediante una estructura basada en nanocapas [2]. El objetivo de este trabajo se fundamenta en el estudio del sistema  $[\text{CrN}/\text{ZrN}]_n$  analizando la influencia del incremento en el número de bicapas sobre la estructura, propiedades mecánicas y adherencia de estos recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio y acero AISI 420, mediante la técnica de deposición física en fase de vapor (PVD) [3,4].

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Recubrimientos duros multicapas de CrN/ZrN se prepararon utilizando la técnica evaporación física en fase de vapor mediante magnetron sputtering, en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle - Colombia, empleando una fuente r.f. (13.56 MHz) a una potencia de 350 W y un bias r.f. del sustrato de -70V. Se utilizaron blancos de Cr y Zr con diámetro de 10 cm y una pureza de 99.999%. Se trabajó a una presión base de  $6 \times 10^{-6}$  mbar y con presión de trabajo de  $7 \times 10^{-2}$  mbar, manteniendo el sustrato a temperatura constante de 250°C. Los gases de trabajo utilizados fueron Nitrógeno y Argón (99.999% puro). Para determinar la

estructura cristalina se empleó un difractómetro de Rayos X (DRX) *Siemens D-500*, en el modo de haz rasante. La determinación semicuantitativa de composición química se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 FEG, utilizando espectros de dispersión de energía (EDS). La caracterización mecánica se realizó mediante un nanoindentador Ubi1-Hysitron y finalmente la adherencia se analizó mediante la prueba de rayado (Scratch Test Microtest MTR2) y análisis de imágenes de microscopía óptica de las huellas de rayado.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

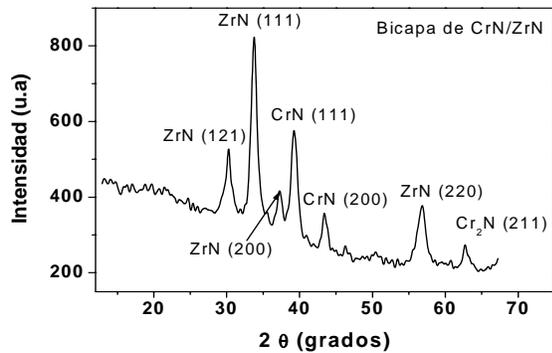
Para el estudio de la influencia del número de bicapas en las películas de CrN/ZrN, se varió el periodo en 1, 8, 15 y 30 bicapas manteniendo fijos los demás parámetros de crecimiento. El efecto de la variación de las propiedades mecánicas y resistencia al rayado en las películas delgadas crecidas como multicapas de  $[\text{CrN}/\text{ZrN}]_n$  sobre sustratos de silicio y sobre acero AISI 420 fue analizado por nanoindentación y ensayo de rayado.

### 3.1 Estructura cristalina

La figura 1 muestra el difractograma obtenido para una bicapa de CrN/ZrN sobre silicio. Este difractograma revela una marcada orientación preferencial en los picos ZrN(111) y CrN(111), que corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras FCC [2]. También se observa la presencia de picos muy claros en  $2\theta = 30.17^\circ$ ,  $37.25^\circ$ , y  $56.80^\circ$  correspondientes a las reflexiones del ZrN en (121), (200), (220) respectivamente y en  $2\theta = 43.50^\circ$  para la reflexión (200) del CrN. Una nueva textura aparece en  $2\theta = 62.70^\circ$  en la estructura de esta multicapa, lo que parece revelar una transformación de fase de la estructura cúbica tipo NaCl para el CrN a Cr<sub>2</sub>N hexagonal que junto con el ensanchamiento que ocurre en los picos (111) se puede asumir que es consecuencia de los grandes cambios de esfuerzos en el crecimiento del recubrimiento [3, 5].

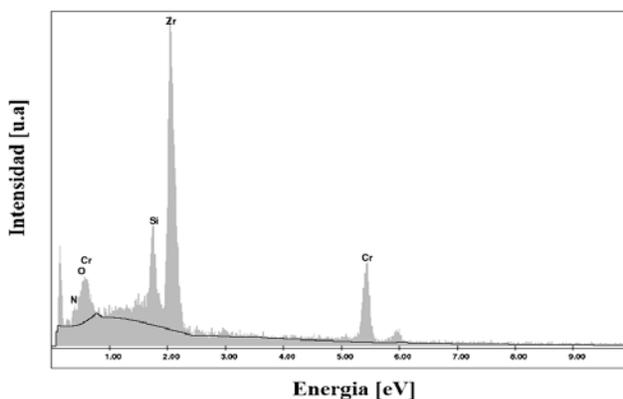
### 3.2 Composición química

Con base en los resultados obtenidos por DRX, se realizó una cuantificación de los elementos de los recubrimientos con una bicapa de CrN/ZrN depositada sobre silicio. Se observa que el recubrimiento presenta una alta estequiometría para los compuestos de CrN y ZrN. Con respecto a la relación atómica para zirconio/nitrógeno (Zr/N) se



**Figura 1.** Espectro de difracción de rayos X para una bicapa de CrN/ZrN.

obtuvo un valor de 0.97, para el cromo/nitrógeno (Cr/N) se obtuvo un valor de 0.87; y la relación entre zirconio/cromo (Zr/Cr) fue de 1.11, lo que confirma que hay mayor presencia de zirconio en las películas debido a que la tasa de erosión del zirconio (Zr) en argón es mayor que la del cromo (Cr) Además se detectó la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno provenientes probablemente de las impurezas contenidas en la superficie del blanco y en la atmósfera de la cámara, así como de la contaminación de la muestra durante el manejo de ésta antes del análisis de composición y el silicio proveniente del sustrato [6].



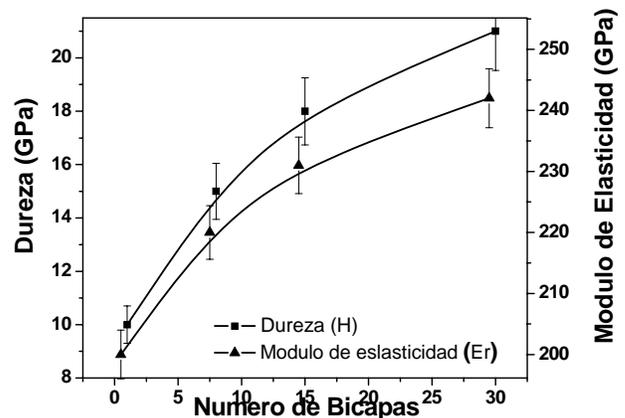
**Figura 2.** Espectro de EDS para una bicapa de CrN/ZrN.

### 3.3 Propiedades mecánicas

#### 3.3.1 Nanoindentación

En la figura 3 se observa la dureza (H) y el módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) obtenido para todas las multicapas de  $[\text{CrN/ZrN}]_n$  depositadas sobre acero AISI 420 y medidos mediante nanoindentación, de acuerdo a los parámetros de crecimiento ya establecidos. En ellas se puede apreciar un incremento, tanto de la dureza (H) como del módulo de elasticidad reducido con respecto al aumento del

número de bicapas. Se observa que la dureza se incrementó de  $10 \pm 1$  GPa hasta  $21 \pm 2$  GPa y el módulo de elasticidad reducido incrementó de  $200 \pm 1$  GPa hasta  $242 \pm 2$  GPa, presentando así un incremento del 110% y 21%, respectivamente.

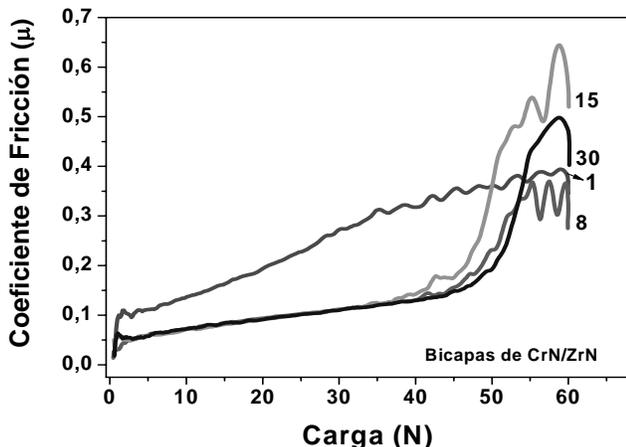


**Figura 3.** Dureza y modulo de elasticidad reducido de las multicapas de  $[\text{CrN/ZrN}]_n$  depositadas sobre acero AISI 420 en función del número de capas.

Éste comportamiento se puede asociar a la naturaleza del sistema tipo multicapas, donde las multicapas nanométricas de  $[\text{CrN/ZrN}]_{30}$  conducen a un menor tamaño de grano generando un bloqueo de las dislocaciones. Comportamientos similares han sido reportados previamente en la literatura en donde se presentan evidencias del incremento en las propiedades mecánicas [2, 7].

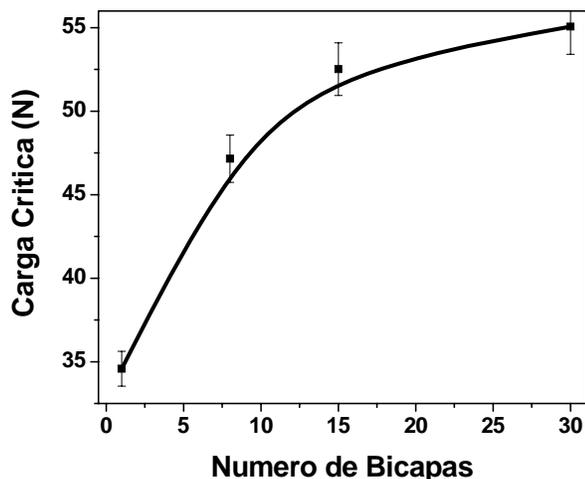
#### 3.3.2 Adhesión

En el análisis de adhesión se presentan las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para los recubrimientos con 1, 8, 15 y 30 bicapas como lo muestra la figura 4. En esa gráfica se observa que a medida que aumenta el número de bicapas aumenta también la carga crítica. Los recubrimientos de 8, 15 y 30 bicapas presentaron comportamiento similar del coeficiente de fricción antes de llegar a la carga crítica  $L_{c2}$  correspondiente a la zona de la falla adhesiva. Además se puede identificar las primeras variaciones drásticas del coeficiente de fricción. Esta variación corresponde a una deformación elástica de la capa; para este valor de carga, el coeficiente de fricción es bajo y cuando comienza la deformación plástica para la carga crítica  $L_{c1}$  correspondiente a la zona de fallo cohesivo. Por lo tanto se observa un incremento significativo del coeficiente de fricción debido a la formación de fracturas que pueden estar asociadas a fallas del material [8].



**Figura 4.** Gráfica de curvas de coeficiente de fricción vs carga aplicada a las bicapas de  $[CrN/ZrN]_n$  sobre acero AISI 420.

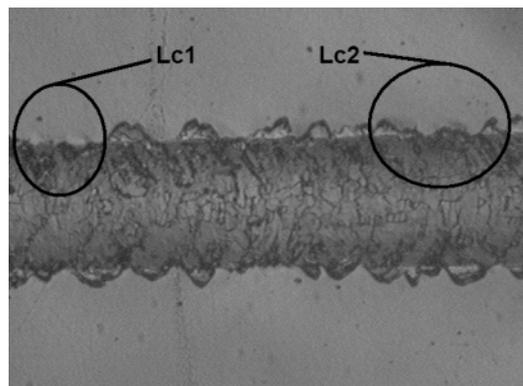
En la figura 5 se presenta el comportamiento del valor de la carga crítica en función del número de bicapas, el cual permite determinar de forma cualitativa la tendencia en la adherencia de las bicapas de  $[CrN/ZrN]_n$ . Se observa además un aumento de la carga crítica en la zona de la falla adhesiva como función del número de bicapas, lo que indica que el recubrimiento resiste mayores cargas antes, que se presente la falla por delaminación. Estos resultados se deben a la naturaleza de este tipo de sistemas, ya que al incrementar el número de bicapas se incrementa la microdureza. Además al tener capas intermedias alternadas de CrN y ZrN en mayor número, la energía debida a la carga aplicada se absorbe y se distribuye a través de las bicapas y sus interfaces [7,9].



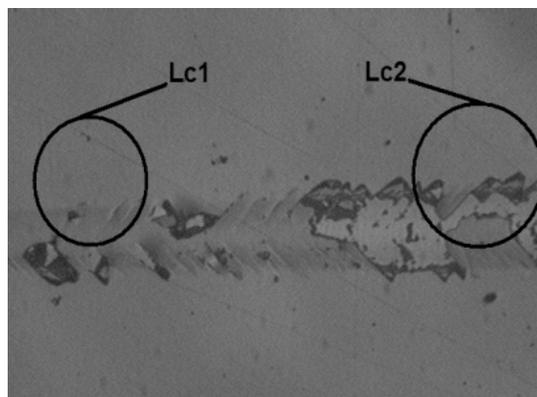
**Figura 5.** Grafica de carga crítica vs número de bicapas, para los recubrimientos tipo bicapa de CrN/ZrN sobre acero AISI 420.

### 3.3.3 Evaluación de los mecanismos de falla de los recubrimientos

La valoración cualitativa para la huella de rayado en las bicapas se realizó mediante imágenes de microscopía óptica. Ejemplos típicos de huellas dejadas por el indentador durante el ensayo de rayado se muestran en las figuras 6a y 6b. La comparación de las huellas de rayado para los recubrimientos de 1 y 30 bicapas permite estimar de forma cualitativa el daño del recubrimiento en la zona de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) [9]. A partir de estas imágenes se determinó el sitio donde se presentó la carga crítica. Entonces, la huella más grande y pronunciada corresponde al recubrimiento de una bicapa, a diferencia de la huella más pequeña generada sobre el recubrimiento de 30 bicapas.



**Figura 6a.** Microscopía óptica donde se muestra el daño cohesivo (Lc1) y el daño adhesivo (Lc2) para recubrimientos de  $[CrN/ZrN]_1$  depositada sobre acero AISI 420.



**Figura 6b.** Microscopía óptica donde se muestra el daño cohesivo (Lc1) y el daño adhesivo (Lc2) para recubrimientos de  $[CrN/ZrN]_{30}$  depositada sobre acero AISI 420.

#### 4. CONCLUSIONES

Recubrimientos duros de  $[\text{CrN}/\text{ZrN}]_{30}$  fueron depositados de manera exitosa sobre sustratos de silicio (100) y acero inoxidable AISI 420, para estudiar así la influencia del número de bicapas sobre el comportamiento mecánico, evaluando las películas por nanoindentación y resistencia al rayado.

A partir de los análisis de difracción de rayos X y EDS, se determinó que los recubrimientos presentaron alta cristalinidad y una aceptable estequiometría. Esta propiedad microestructural tiene una clara influencia en el incremento de la dureza y de la resistencia a la fractura que exhibieron los recubrimientos con mayor número de bicapas (15 y 30).

Las características físicas que presenta el recubrimiento de  $[\text{CrN}/\text{ZrN}]_{30}$ , abren la posibilidad de uso de este tipo de recubrimientos en sustratos de aceros inoxidables del tipo AISI 420 para aplicaciones en procedimientos de maquinado de metales.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo está enmarcado dentro de la propuesta de Jóvenes Investigadores e Innovadores 2006, avalado por Colciencias y la Universidad Autónoma de Occidente mediante el proyecto “*Estudio de fenómenos tribológicos en aceros AISI 420 con recubrimientos de multicapas de CrN/ZrN*” y apoyado por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato con Colciencias RC-043-2005.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Veprek S. *J. Vac. Sci. Technol.* 1999, **17** A. 5-10
- [2] J.J. Zhang, et al. *Surface and Coatings Technology.* 2007, **201**, 5186-5189
- [3] Ramos HJ, Valmoria NB. *Vacuum.* 2004, **73**, 549-554
- [4] W.-J. Chou, et al. *Thin Solid Films.* 2002, **405**, 162-169
- [5] Caicedo JC, Prieto P, Caicedo JM, Bejarano G, Adam G, Balogh S, Gottschalk. *Revista Colombiana de Física.* 2005, **37**, No. 2, 388-393
- [6] G. Li, et al. *Materials Chemistry and Physics.* 2007 **105**, 234-239
- [7] J. C. Caicedo, G. Bejarano, M. E. Gomez, P. Prieto, C. Cortéz, J. Muñoz. *phys. stat. sol. (c).* 2007, **4**, No. 11, 4127-4133
- [8] Ming Xu, et al. *Thin Solid Films.* 2007, **458**, 203-210
- [9] De Sánchez NA, Jaramillo HE, Vivas Z, Aperador W, Amaya C, Caicedo JC. *Advanced Materials Research.* 2008, **38**, 63-75.