

## **Efecto de la presión de $C_2H_2$ sobre las propiedades tribológicas y mecánicas de recubrimientos de CrC depositados por evaporación por arco catódico (EAC)**

### **Effect of the $C_2H_2$ pressure on the tribological and mechanical properties of CrC coatings deposited by cathodic arc evaporation (CAE)**

*Maryory Astrid Gómez Botero<sup>\*1</sup>, Arturo Lousa<sup>2</sup>, Joan Esteve Pujol<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, SIU Calle 62 N.º 52-59 Medellín, Colombia

<sup>2</sup>Departament de física aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona, Carrer Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain

(Recibido el 27 de agosto de 2009. Aceptado el 12 de abril de 2010)

#### **Resumen**

Se obtuvieron recubrimientos monocapa de CrC por evaporación por arco catódico (EAC). Se investigaron las propiedades tribológicas de los recubrimientos mediante pruebas de deslizamiento en seco usando un tribómetro de bola sobre disco. Las propiedades mecánicas se estudiaron por nanoindentación dinámica. Los valores de los coeficientes de fricción de los recubrimientos monocapa de CrC mostraron buena correlación con el contenido de carbono de estos recubrimientos, presentando el más bajo coeficiente de fricción el recubrimiento con el mayor contenido de carbono. Después de las pruebas de fricción, tanto los recubrimientos como las esferas de acero usadas como contracuerpos presentaron partículas de desgaste de color marrón que sugieren la presencia de productos de reacciones triboquímicas. Las mejores propiedades mecánicas fueron obtenidas para los recubrimientos CrC con el más bajo contenido de carbono.

----- *Palabras clave:* Carburo de cromo, propiedades tribológicas, propiedades mecánicas, evaporación por arco catódico

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 79, fax: + 57 + 4 + 219 66 79, correo electrónico: mgomez@udea.edu.co (M. A. Gómez)

## Abstract

CrC single layer coatings were obtained by cathodic arc evaporation (CAE). In this paper, we evaluated the tribological properties of the coatings by means of dry sliding tests using a ball-on-disk tribometer. The mechanical properties were studied by dynamical nanoindentation. Friction coefficient values of CrC single layer coatings have showed good correlation with the carbon content of these coatings, presenting the lowest friction coefficient the coating with highest carbon content. After the friction tests, the coatings and the steel balls used as counterparts exhibit debris of a brown colour that suggest the presence of products of tribochemistry reactions. The best mechanical properties were obtained for the CrC coatings with the lowest carbon content.

----- *Keywords:* Chromium carbide, tribological properties, mechanical properties, cathodic arc evaporation

## Introducción

En las dos décadas pasadas, un amplio rango de recubrimientos cerámicos principalmente nitruros, carburos y carbonitruros de metales de transición han sido desarrollados para aumentar la vida en servicio de componentes usados en diferentes aplicaciones como herramientas de corte y conformado, moldes de forjado, moldes de inyección o componentes de maquinaria pesada. Estos recubrimientos incrementan la dureza superficial, reducen el coeficiente de fricción y mejoran la resistencia al desgaste y a la corrosión [1-7]. Los recubrimientos de carburo de cromo son conocidos porque mejoran la resistencia al desgaste en ambientes corrosivos y son un posible sustituto de para otros recubrimientos convencionales, como el cromo duro electroquímico [8,9]. Los recubrimientos de carburo de cromo están creciendo rápidamente en productos comerciales como protección de moldes en procesos de inyección de plástico, además son aplicados en moldes para fundición de aluminio. Estas aplicaciones han motivado los esfuerzos que se vienen haciendo en los últimos años para obtener recubrimientos de carburo de cromo de alta calidad por depósito físico de vapor (PVD) usando diferentes métodos: pulverización catódica magnetrón con blancos de  $Cr_3C_2$  [9-11], pulverización catódica magnetrón r.f. con blancos

de cromo [12], evaporación por arco catódico [8] y depósito láser pulsado [13-15].

Todos los carburos de cromo poseen buena estabilidad térmica y química, buena resistencia a la corrosión y alta dureza [2, 9], presentando tres estructuras cristalinas: una cúbica  $Cr_{23}C_6$  y dos ortorrómbicas  $Cr_7C_3$  y  $Cr_3C_2$ . Este último posee las mejores propiedades mecánicas [16, 17]. Sin embargo, el conocimiento sobre las propiedades tribológicas de estos recubrimientos depositados por procesos PVD es aún limitado [1, 5, 17, 18]. Los recubrimientos con exceso de carbono en su composición tienden a mejorar las propiedades tribológicas disminuyendo el coeficiente de fricción e incrementando la resistencia al desgaste, esto se espera que suceda con estos recubrimientos de CrC y es lo que ha motivado el desarrollo del presente trabajo.

En un trabajo previo [17], reportamos el depósito de recubrimientos de CrC obtenidos por evaporación por arco catódico en los cuales se obtuvo una estructura de carbono amorfo cuando se utilizó una presión de 6,3 Pa, la cual cambió a  $Cr_7C_3$  cuando la presión fue disminuida y reduciendo la presión de  $C_2H_2$  en la cámara de depósito a 0,4 Pa se obtuvo la fase  $Cr_3C_2$  pura. En esta investigación se examina el comportamiento tribológico y las propiedades mecánicas de recubrimientos monocapa de CrC obtenidos

por evaporación por arco catódico (EAC). Las propiedades tribológicas se estudiaron utilizando un tribómetro de esfera sobre disco “ball-on-disk” para determinar los coeficientes de fricción en deslizamiento en seco contra esferas de alúmina sinterizada y esferas de acero endurecido con diferentes cargas normales. Este estudio incluyó la medida de la dureza superficial y el módulo de Young, usando nanoindentación dinámica.

## Procedimiento experimental

### Recubrimientos monocapa de CrC

Una serie de recubrimientos monocapa de CrC se depositaron sobre sustratos de acero endure-

cido (composición: 1,55 %C, 11,8 %Cr, 0,8 %V, 0,8 %Mo, 0,4 %Mn y 0,3 %Si) por evaporación por arco catódico (EAC) con diferentes presiones de  $C_2H_2$ . Los recubrimientos fueron depositados aplicando una corriente de 60 A a dos blancos de Cr y un voltaje de -150 V en el sustrato. La presión de depósito se varió desde 6,1 hasta 0,4 Pa (tabla 1). En la muestra E, se depositó una capa de CrN con un espesor de 1,5  $\mu m$  antes de depositar el recubrimiento de CrC para estudiar el efecto de esta capa intermedia sobre la adhesión y estructura del recubrimiento. Se realizaron análisis mediante espectroscopía micro-Raman (Jobin Yvon T64.000 spectrometer with  $Ar^+$  laser,  $\lambda = 514,5$  nm) para identificar el carbono en exceso no combinado presente en los recubrimientos.

**Tabla 1** Parámetros de depósito y algunas propiedades de los diferentes recubrimientos monocapa de CrC depositados por EAC

Muestra	Presión (Pa)	Espesor ( $\mu m$ )	Tasa de crecimiento ( $\mu m/h$ )	Rugosidad $R_a$ (nm)	Estructura
A: sus/CrC	6,1 ( $C_2H_2$ )	6,8	9,1	270	C+a:CrC
B: sus/CrC	2,5 ( $C_2H_2$ )	2,0	2,0	56	$Cr_7C_3$
C: sus/CrC	1,4 ( $C_2H_2$ )	0,9	0,9	34	$Cr_7C_3+Cr_3C_2$
D: sus/CrC	0,4 ( $C_2H_2$ )	1,8	0,7	120	$Cr_3C_2$
<sup>a</sup> E: sus/CrN/CrC	0,4 ( $N_2$ ) 0,4 ( $C_2H_2$ )	1,5	1,5	47	$Cr_3C_2$

<sup>a</sup> Muestra con una capa intermedia de CrN.

### Propiedades tribológicas y mecánicas

El coeficiente de fricción en deslizamiento en seco de los recubrimientos se estudió usando un tribómetro de esfera sobre disco. Como contracuerpos se emplearon esferas de alúmina sinterizada y esferas de acero endurecido, ambos tipos de esferas con diámetro de 6 mm. Las pruebas fueron conducidas en el laboratorio a temperatura de  $25 \pm 2$  °C y humedad relativa de  $40 \pm 5$  %, con las siguientes condiciones de prueba: cargas normales de 0,5, 1 y 2 N; diámetro de la huella de desgaste 4 mm, velocidad de deslizamiento de

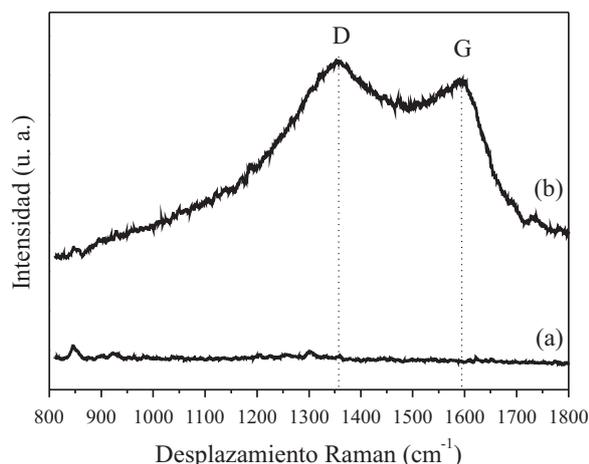
0,08 cm/s y una duración de 700 ciclos totales por muestra.

El aspecto de las huellas de desgaste sobre los recubrimientos y las esferas se analizó por microscopía óptica. Todas las pruebas de desgaste en deslizamiento en seco se finalizaron antes de que el sustrato quedara expuesto. Todos los espesores del recubrimiento se determinaron usando un perfilómetro (Dektak 3.030) y en los casos en que fue posible se corroboraron estos datos con microscopía electrónica de barrido (SEM, Leica 360, Cambridge Instruments) en las secciones transversales de los recubrimientos. El módulo

de elasticidad y la dureza de los recubrimientos se midieron por nanoindentación dinámica (Nano Test 550, Micro Materials Ltd.), utilizando un indentador de diamante piramidal Berkovich. El método de análisis Oliver and Pharr fue empleado para calcular los valores de dureza [15].

## Resultados y discusión

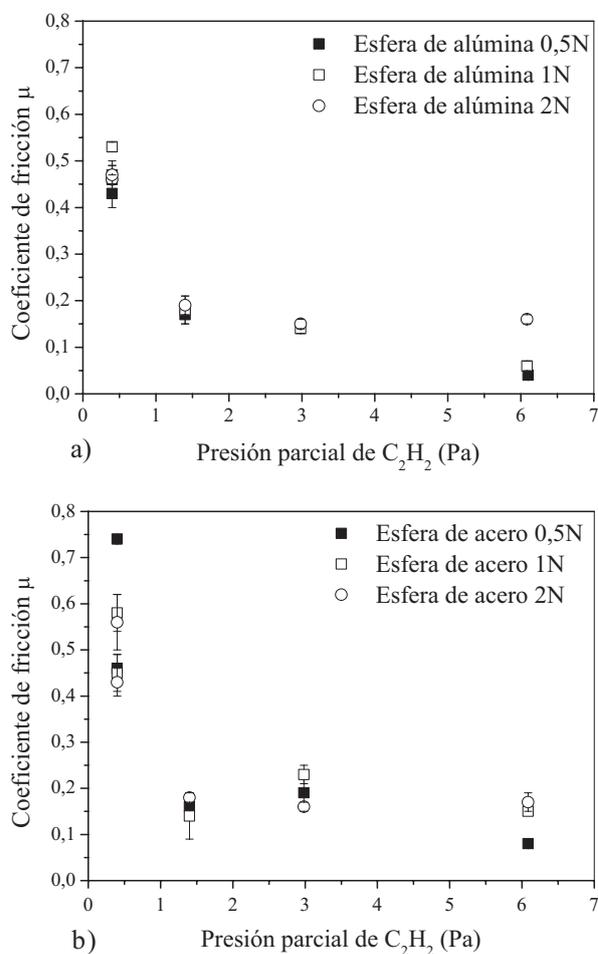
El análisis Raman es muy sensible a pequeñas cantidades de carbono no combinado, en cualquiera de sus diferentes formas. La figura 1 muestra los espectros Raman obtenidos con las muestras A y E. La muestra E depositada bajo una presión de 0,4 Pa de  $C_2H_2$  no presenta señales de carbono libre (figura 1a), mientras que la muestra A depositada a 6,1 Pa muestra una señal Raman muy intensa con las bandas D ( $1.355\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1.594\text{ cm}^{-1}$ ) definidas, la intensidad de la relación de las bandas I(D)/I(G) indica alto contenido de la fase grafito en estos recubrimientos [16].



**Figura 1** Espectros Raman de las muestras A y E: (a) muestra E depositada a 0,4 Pa de  $C_2H_2$ , (b) muestra A depositada de 6,1 Pa de  $C_2H_2$

Los coeficientes de fricción  $\mu$ , calculados como los valores medios durante la longitud estable de los registros se muestran en la figura 2. Esta figura no muestra ninguna influencia de la carga usada sobre el valor del coeficiente de fricción. Los resultados de las pruebas desarrolladas

usando esferas de alúmina y acero endurecido como contracuerpos (figuras. 2a y 2b) presenta un comportamiento análogo con las tres cargas aplicadas. Se puede apreciar que los coeficientes de fricción más altos corresponden a las muestras depositadas a la menor presión de  $C_2H_2$  (0,4 Pa), en tanto que las muestras depositadas con la más alta presión de  $C_2H_2$  (6,1 Pa) exhibieron los valores más bajos de coeficientes de fricción. Las muestras depositadas bajo presiones intermedias mostraron valores de coeficientes de fricción intermedios.

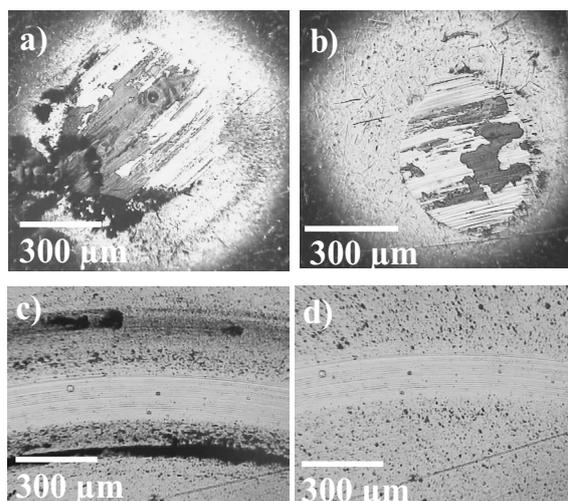


**Figura 2** Coeficientes de fricción en régimen estable de los recubrimientos de CrC depositados por evaporación por arco catódico (EAC) con velocidad de 0,08 cm/s y con tres cargas normales: 0,5, 1,0 y 2,0 N, contra a) esfera de alúmina y b) esfera de acero endurecido

Los valores de  $\mu$  presentaron un comportamiento paralelo a la estructura cristalina de los recubrimientos. Valores altos de  $\mu$  entre 0,40 y 0,75 corresponden a los recubrimientos con la fase  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y valores bajos de  $\mu$  corresponden a la fase amorfa CrC. Valores de coeficientes de fricción tan bajos como 0,05 se registraron contra la esfera de alúmina. El recubrimiento monocapa obtenido con la más alta presión de gas reactivo presentó el coeficiente de fricción más bajo, debido a que el recubrimiento tiene contenido de carbono en exceso, el cual contribuye a una lubricación sólida en el contacto tribológico. Mayores detalles sobre la estructura cristalina de estos recubrimientos han sido reportados en otros estudios [17].

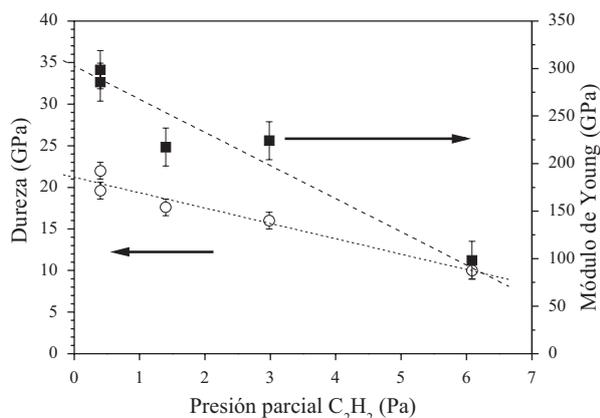
La figura 3 muestra el aspecto de la esfera de acero y del recubrimiento después de la prueba de fricción en deslizamiento en seco. En la figura 3a se pueden observar partículas de desgaste (color marrón) que sugieren la presencia de productos de reacciones triboquímicas. Después de la limpieza con etanol, permanecieron adheridas unas manchas sobre la superficie de la esfera (figura 3b). Estas manchas posiblemente corresponden a productos de reacción adheridos; también se puede apreciar el desgaste sobre la esfera de acero. Las esferas de alúmina no mostraron ningún desgaste. Las partículas de desgaste encontradas sobre el recubrimiento eran de color negro, posiblemente compuestas de CrC (figura 3c); estas partículas no presentaron adherencia a la superficie y por lo tanto fueron removidas durante la limpieza con etanol (figura 3d).

Durante la prueba, el material de desgaste que fue desprendido desde la huella de desgaste fue recolectado y analizado por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). El análisis EDS muestra que las partículas de desgaste están compuestas de cromo, carbono y oxígeno en las pruebas realizadas con esferas de alúmina, además hierro en las pruebas realizadas con esferas de acero. Los óxidos de hierro formados, posiblemente resultan de la reacción de la esfera de acero con el oxígeno del ambiente, la reacción es acelerada por las condiciones de presión y temperatura en el contacto tribológico.



**Figura 3** Imágenes de las superficies en contacto tribológico obtenidas después de la prueba con el recubrimiento depositado a 2,4 Pa y evaluado contra esfera de acero con una carga de 2 N; a) aspecto de la esfera antes de remover las partículas de desgaste, b) aspecto de la esfera después de remover las partículas de desgaste, c) huella de desgaste antes de remover las partículas de desgaste y d) huella de desgaste después de remover las partículas generadas

Las medidas de nanoindentación de estos recubrimientos se hicieron aplicando cargas entre 2 y 65 mN dependiendo del espesor del recubrimiento; estas cargas alcanzaron profundidades en el rango de 20-600 nm. Los valores de dureza y módulo de Young se presentan en la figura 4 como función de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Las muestras depositadas con la presión de 0,4 Pa mostraron valores de dureza en el rango de 20 a 22 GPa muy cercanos a 21,5 GPa reportados para el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en volumen. Cuando la presión de depósito parcial del  $\text{C}_2\text{H}_2$  se incrementó, la dureza disminuyó hasta 10 GPa valor medido en la muestra depositada a 6,1 Pa. Los valores del módulo de Young presentaron un comportamiento similar a los valores de dureza con la variación de la presión parcial; las muestras obtenidas a la más baja presión (0,4 Pa) mostraron los más altos valores de módulo de Young. Los valores del módulo de Young disminuyeron con el aumento de la presión de depósito (figura 4).



**Figura 4** Evolución de los valores de dureza y módulo de Young en función de la presión de  $C_2H_2$  durante el depósito de los recubrimientos

### Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos de CrC por evaporación por arco catódico de Cr bajo diferentes presiones de  $C_2H_2$ . Los recubrimientos depositados mostraron un amplio rango de composiciones alrededor de la correspondiente a  $Cr_3C_2$ , con y sin exceso de carbono, lo cual depende fundamentalmente de la presión parcial del  $C_2H_2$ . Los recubrimientos de carburo de cromo con exceso de carbono incluyeron la formación de carbono amorfo. La dureza y el coeficiente de fricción mostró una evolución paralela a la estructura cristalina, con valores altos de dureza (22 GPa) y coeficiente de fricción (0,5) para la estructura cristalina de la fase  $Cr_3C_2$  y bajos valores de estas magnitudes (10 GPa y 0,06) para el carbono amorfo. La naturaleza de las partículas de desgaste juega un rol importante en los coeficientes de fricción en deslizamiento en seco, mostrando una disminución cuando se generan partículas de desgaste ricas en carbono, debido a sus propiedades lubricantes.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona por las medidas micro-Raman. Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Ciencia y

Tecnología de España (PETRI950671-OP y MAT2003-07337).

### Referencias

1. Y. L. Su, T. H. Liu, C. T. Su, T. P. Cho. "Effect of chromium content on the dry machining performance of magnetron sputtered  $Cr_xC$  coatings". *Mater. Sci. Eng.* Vol. 364. 2004. pp. 188-197.
2. M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman, J. Vereecken. "Synthesis and characterisation of chromium carbides". *Appl. Surf. Sci.* Vol. 120. 1997. pp. 85-93.
3. J. Esteve, E. Martínez, A. Lousa, F. Montalá, L. L. Carreras. "Microtribological characterization of group V and VI metal-carbide wear-resistant coatings effective in the metal casting industry". *Surf. Coat. Technol.* Vols. 133-134. 2000. pp. 314-318.
4. O. Wänstrand, R. Fella, N. Axén. "A tribological study of PVD coatings with carbon-rich outer layers". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 94-95. 1997. pp. 469-475.
5. Y. L. Su, T. H. Liu, C. T. Su, J. P. Yur, W. H. Kao, S. H. Yao. "Tribological characteristics and cutting performance of  $Cr_{x\%}C$ -coated carbide tools". *J. Mater. Process. Technol.* Vol. 153-154. 2004. pp. 699-706.
6. A. O. Kunrath, K. Upadhyya, I. E. Reimanis, J. J. Moore. "Synthesis and application of composite TiC- $Cr_3C_2$  targets". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 94-95. 1997. pp. 237-241.
7. R. Gheriani, R. Halimi, R. Bensaha. "Effect of substrate surface ion bombardment etching on reaction between chromium thin films and steel substrates". *Surf. Coat. Technol.* Vols. 180-181. 2003. pp. 49-52.
8. D. Y. Wang, K. W. Weng, C. L. Chang, W. Y. Ho. "Synthesis of  $Cr_3C_2$  coatings for tribological applications". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 120-121. 1999. pp. 622-628.
9. A. Paul, J. Lim, K. Choi, C. Lee. "Effects of deposition parameters on the properties of chromium carbide coatings deposited onto steel by sputtering". *Mater. Sci. Eng.* Vol. 332. 2002. pp. 123-128.
10. O. Salas, K. Kearns, S. Carrera, J. J. Moore. "Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 172. 2003. pp. 117-127.
11. N. Maréchal, E. Quesnel, Y. Pauleau. "Deposition process and characterization of chromium-carbon coatings produced by direct sputtering of a magnetron

- chromium carbide target". *J. Mater. Res.* Vol. 9. 1994. pp. 1820-1828.
12. V. Agarwal, V. D. Vankar, K. L. Chopra. "Reactive-magnetron-sputtered chromium carbide films". *Thin Solid Films.* Vol. 169. 1989. pp. 281-288.
  13. Y. Suda, H. Kawasaki, R. Terajima, M. Emura. "Chromium Carbide Thin Films Synthesized by Pulsed Nd:YAG Laser Deposition". *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 38. 1999. pp. 3619-3621.
  14. K. Doi, Y. Suda, "Preparation of crystalline chromium carbide thin films synthesized by pulsed Nd:YAG laser deposition". *Mat. Res. Soc. Symp.* Vol. 617. 2000. pp. J7.8.1.
  15. D. Zhang, T. C. Lei, F. Li. "Laser cladding of stainless steel with Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> for improved wear performance". *Wear.* Vol. 251. 2001. pp. 1372-1376.
  16. J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Vizcaíno, C. Lorenzana, J. Delgado, J. Sánchez. "Role of heat treatments in the improvement of the sliding wear properties of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> -NiCr coatings". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 157. 2002. pp. 207-213.
  17. J. Esteve, J. Romero, M. Gómez, A. Lousa. "Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 188-189. 2004. pp. 506-510.
  18. F. Svahn, A. Kassman-Rudolphi, E. Wallén. "The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings". *Wear.* Vol. 254. 2003. pp. 1092-1098.