



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS  
NANOESTRUCTURADOS DE ARQUITECTURA  
COMPLEJA  $\text{TiAlTaN}$ -( $\text{TiAlN}/\text{TaN}$ ) OBTENIDOS  
POR PULVERIZACIÓN CÁTODICA  
MAGNETRÓN CON POTENCIAL APLICACIÓN  
EN PROCESOS DE MANUFACTURA**

Autor(es)

Elbert Enrique Contreras Romero

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2020



DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS  
DE ARQUITECTURA COMPLEJA TiAlTaN-(TiAlN/TaN)  
OBTENIDOS POR PULVERIZACIÓN CÁTODICA MAGNETRÓN  
CON POTENCIAL APLICACIÓN EN PROCESOS DE  
MANUFACTURA

Elbert Enrique Contreras Romero

Tesis de investigación como requisito para optar al título de:  
Doctor en Ingeniería de Materiales

Ph.D. Maryory Astrid Gómez Botero

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales  
Medellín, Colombia  
2020

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales CIDEMAT

Sede de Investigación Universitaria – SIU

Universidad de Antioquia

Cr 53 # 61 – 30

Medellín, Colombia

Esta tesis doctoral ha sido desarrollada en el Centro de Investigación, Innovación y desarrollo de Materiales -CIDEMAT- de la Universidad de Antioquia, dentro del marco del proyecto “DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA DE (Ti,B)CN/CN<sub>x</sub> Y TiN/TiVCN PARA APLICACIONES EN LOS PROCESOS DE MANUFACTURA A ELEVADAS TEMPERATURAS” aprobado en la Convocatoria Programática Ingeniería y Tecnología 2014-2015, financiado por el Comité para el Desarrollo de la Investigación (CODI). Adicionalmente, con la financiación de Colciencias para formación de doctorados nacionales, mediante la convocatoria 647, 2014.

...Y así, la vida siempre encontrará maneras para hacerte comprender que:

*LA VICTORIA FAVORECE A LOS QUE SE PREPARAN.*

# AMAT VICTORIA CURAM

## **AGRADECIMIENTOS**

Dicen que un doctorado es pa' locos... yo digo que es para soñadores, para aquellos que no le tienen miedo a los retos y nuevas experiencias.

Aquel 14 de mayo de 2015 es un día inolvidable, Maryory me envía un mensaje con la información de las becas de Colciencias, por la tarde me propone hacer el doctorado y el resto es historia. En realidad, no tenía ni idea en lo que me estaba metiendo ni de lo que me esperaba. Pero no me mal entiendas, el doctorado ha sido una de las mejores decisiones de mi vida. Han sido 4 años llenos de conocimientos, aprendizajes, oportunidades, logros, experiencias, viajes, trabajo, lucha, pasión, y en su mayoría, todos los buenos adjetivos que se te puedan ocurrir.

Nada de esto hubiese sido posible primero, sin la confianza brindada por el Félix para hacer parte de CIDEMAT y comenzar mi camino en el mundo de la investigación, muchas gracias profe. Segundo a mi directora, para Maryory solo tengo palabras de admiración y agradecimiento por la confianza, por las enseñanzas, oportunidades y apoyo incondicional en todo este tiempo, ETERNAMENTE AGRADECIDO CON USTED PROFE.

Al grupo CIDEMAT, agradecerle por brindarme todas las herramientas necesarias para realizar las caracterizaciones, por los aportes durante los seminarios, son realmente

enriquecedores; Franklin, Calderón, Juan Gui, Pachito, Gilberto, compañeros estudiantes.

A todos muchas gracias.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) muchas gracias por acogerme durante mi estancia doctoral, al doctor Abel Hurtado por ser, además de mi asesor, un gran amigo. Nunca olvidaré esos intensos 6 meses vividos en Chihuahua.

A mis padres, que se han esforzado por darme todo lo que he necesitado y por ayudarme a estar donde hoy estoy les dedico todos mis triunfos, solo tienen sentido si están allí para compartirlos conmigo.

Yuris Maria, mi novia, mi mejor amiga, mi esposa, mi gran amor; gracias por tu amor, apoyo y comprensión en todo este tiempo.

Finalmente son tantas las personas que han aportado de una u otra manera su granito de arena para hacer de éste un camino lleno de experiencias inolvidables, a todos muchas gracias.

## PUBLICACIONES

- Artículos publicados derivados de la investigación doctoral:

1. E. Contreras, Y. Galindez, M.A Rodas, G. Bejarano, M.A Gómez; “CrVN/TiN Nanoscale Multilayer Coatings Deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering”. *Surface and Coatings Technology*. Vol 332, 214-222, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.086>
2. E. Contreras, G. Bejarano, M.A Gómez; “Synthesis and microstructural characterization of nanoscale multilayer TiAlN/TaN coatings deposited by DC magnetron sputtering”. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. Vol 101, 663-673, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2972-z>
3. E. Contreras, A. Hurtado, J. Méndez, O. Solís, M. A. Gómez; “Mechanical and tribological properties of nanostructured TiAlN/TaN coatings deposited by DC magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*. Vol 378, 124941, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124941>
4. E. Contreras, J. Osorio, R. Talamantes, A. Hurtado, M. A. Gómez; “Microstructure, mechanical and tribological performance of complex TiAlTaN-(TiAlN/TaN) coatings: Understanding the effect of volume fraction”. *Surface and Coatings Technology*. Vol 377, 124875, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.086>

- Artículos transversales publicados:

5. E. Contreras, G. Bejarano, M.A. Gómez, F. Bolivar, W. Tillmann; “The Influence of Carbon Content on the Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of CrAlCN Coatings Deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering”. *Bulletin of Materials Science*. Vol 41:97, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1610-6>
6. E. Contreras, Y. Galindez, M.A Gómez; “Microstructure, mechanical and tribological properties of TiBC coatings by DC magnetron sputtering onto AISI M2 steel using independent TiB<sub>2</sub> and graphite targets”. *Surface and Coatings Technology*. Vol 350, 298-306, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.079>
7. E. Contreras, F. Bolívar, M.A. Gómez. “Influence of nitrogen variation on the microstructural, mechanical and tribological properties of CN<sub>x</sub> coatings deposited by dc unbalanced magnetron sputtering”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 332, 414-421, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.095>

- Artículos en construcción:

8. E. Contreras, A. Hurtado, M.A. Gómez; “Influence of coating architecture on fracture toughness measured by nanoindentation of TiAlTaN-(TiAlN/TaN), TiAlTaN and TiAlN/TaN coatings deposited by dc magnetron sputtering”.
9. E. Contreras, A. Hurtado, M.A. Gómez; “Influence of tantalum content on mechanical, tribological and biological properties of TiAlTaN coatings for potential biomedical applications”.



## PONENCIA EN EVENTOS NACIONALES E INTERNACIONALES

1. *44th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), 2017, (San Diego-USA)*

Presentación oral: “CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering”.

Modalidad poster: “Influence of nitrogen variation on the microstructural, mechanical and tribological properties of CN<sub>x</sub> coatings deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering”

2. *IX Congreso Internacional de Materiales 2017 (Barranquilla-Colombia).*

Presentación oral: “Estudio comparativo de las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos TIBC depositados por pulverización catódica sobre sustratos de acero AISI H13 y M2.”

3. *45th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) 2018 (San Diego-USA)*

Presentación oral: “Nanostructured [TiAlN/TaN]<sub>n</sub> Multilayer Coatings Deposited by DC Unbalance Magnetron Sputtering”

Modalidad poster: “Microstructure, Mechanical and Tribological properties of TiBC coatings by DC Magnetron Sputtering onto AISI M2 steel using independent TiB<sub>2</sub> and Graphite targets”

4. *46th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) 2019 (San Diego-USA)*

Presentación oral: “Microstructure, mechanical and tribological performance of complex TiAlTaN-[TiAlN/TaN<sub>n</sub>] coatings: Understanding the effect of volume fraction”

Modalidad poster: “Mechanical and tribological properties of nanostructured TiAlN/TaN coatings deposited by DC magnetron sputtering”

## Tabla de contenido

1. Introducción.....	19
2. Marco teórico y estado del arte.....	25
2.1. Acero AISI M2.....	25
2.2. Pulverización catódica magnetrón. ....	26
2.2.1. Pulverización catódica magnetrón balanceado.....	27
2.2.2. Pulverización catódica magnetrón desbalanceado.....	28
2.3. Recubrimientos TiN.....	29
2.4. Recubrimientos TaN.....	30
2.5. Recubrimientos TiAlN.....	32
2.6. Recubrimientos TiAlTaN.....	33
2.7. Recubrimientos multicapa.....	34
3. Planteamiento del problema y objetivos.....	37
3.1. Planteamiento del problema.....	37
3.2. Objetivos.....	39
3.2.1. Objetivo general.....	39
3.2.2. Objetivos específicos.....	39
4. <b>Capítulo 1. SÍNTESIS Y EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL, MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA A ESCALA NANOMÉTRICA DE TiAlN/TaN: CORRELACIONANDO EL PERIODO DE LOS RECUBRIMIENTOS CON SUS PRESTACIONES.</b> .....	42
4.1. Introducción.....	42
4.2. Procedimiento experimental.....	42
4.2.1. Depósito de los recubrimientos.....	42
4.2.2. Caracterización de los recubrimientos.....	44
4.3. Resultados.....	47
4.4. Conclusiones.....	81
4.5. Referencias.....	83
5. <b>Capítulo 2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TANTALIO EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS TiAlTaN.</b> .....	89

5.1. Introducción.....	89
5.2. Procedimiento experimental.....	90
5.2.1. Depósito de los recubrimientos.....	90
5.2.2. Caracterización de los recubrimientos .....	92
5.3. Resultados .....	93
5.4. Conclusiones .....	113
5.5. Referencias .....	114
<b>6. Capítulo 3. EFECTO DE LA FRACCIÓN VOLUMÉTRICA SOBRE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS, DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE ARQUITECTURA COMPLEJA DE TiAlTaN/(TiAlN/TaN).....</b>	<b>118</b>
6.1. Introducción.....	118
6.2. Diseño experimental.....	119
6.2.1. Depósito de los recubrimientos.....	119
6.2.2. Caracterización de los recubrimientos .....	121
6.3. Resultados .....	123
6.4. Conclusiones .....	149
6.5. Referencias.....	150
7. Conclusiones finales .....	153
8. Trabajos futuros .....	155

## Lista de figuras

- Marco teórico y estado del arte.

Figura 1. Esquema de las configuraciones a) pulverización catódica magnetrón balanceado y b) pulverización catódica magnetrón desbalanceado.

Figura 2. Diagrama de fases binario Titanio-Nitrógeno.

Figura 3. Diagrama de fases binario Tantalio-Nitrógeno.

- Planteamiento del problema y objetivos.

Figura 1. Representación esquemática de los recubrimientos TiAlTaN-TiAlN/TaN propuestos.

- Capítulo 1.

Figura 1. Espesores y tasa de depósito de recubrimientos monocapa TiAlN y TaN y multicapa TiAlN/TaN.

Figura 2. Imágenes AFM 3D de los recubrimientos a) TiAlN y b) TaN.

Figura 3. Imágenes AFM 3D de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados a diferentes velocidades de rotación de los sustratos: a) 0.2 rpm, b) 0.5 rpm, c) 1.0 rpm y d) 3.0 rpm.

Figura 4. Rugosidad y tamaño de grano de recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapa depositados a diferentes velocidades.

Figura 5. Imágenes SEM de los recubrimientos monocapa: a) TaN y b) TiAlN.

Figura 6. Imágenes SEM de sección transversal de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con: a) 0.2 rpm, b) 0.5 rpm y d) 4.0 rpm.

Figura 7. Imágenes FE-SEM transversales de los recubrimientos: a) TaN, b) TiAlN y recubrimientos multicapa TiAlN/TaN con: c) 0.2 rpm y d) 0.5 rpm.

Figura 8. Análisis representativo por TEM de recubrimientos TiAlN/TaN depositados con 1.0 rpm: a) imagen modo STEM a bajos aumentos, b) cálculo del espesor de bicapa de los recubrimientos TiAlN/TaN, c) escaneo de línea por EDS en las capas TiAlN/TaN y d) imágenes HRTEM.

Figura 9. Espectros micro-Raman de recubrimientos monocapa: a) TiAlN and b) TaN.

Figura 10. Espectros micro-Raman de recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados a diferentes velocidades de rotación: a) 0.2, b) 0.5, c) 1.0 and d) 3.0 rpm.

Figura 11. Difractogramas DRX de recubrimientos monocapa: a) TaN y b) TiAlN.

Figura 12. Difractogramas DRX de recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con diferentes velocidades de rotación.

Figura 13. Análisis DRX de los picos: a) TaN (111) y b) TiAlN (111) de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN.

Figura 14. Curvas carga/descarga de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN con carga máxima aplicada de 2 mN.

Figura 15. Porcentajes de recuperación de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN en función del periodo de bicapa, calculados a partir de las curvas de carga/descarga.

Figura 16. Dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlN/TaN en función del periodo de bicapa medidos mediante nanoindentación.

Figura 17. Relaciones  $H^3/E^2$  y  $H^3/E^2$  de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN en función del periodo de bicapa.

Figura 18. Imágenes transversales FE-SEM de las huellas de nanoindentación de recubrimientos monocapa: a), b) y c) TiAlN y d), e) y f) TaN.

Figura 19. Imágenes transversales FE-SEM representativas de nanoindentaciones realizadas a los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con a), b) y c)  $\Lambda = 65$  nm y d), e) y f)  $\Lambda = 48$  nm.

Figura 20. Esfuerzos residuales de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados a diferentes periodos de bicapa, medidos utilizando el método de curvatura y la ecuación de Stoney.

Figura 21. Imágenes ópticas y FE-SEM (Lc3) de las huellas de rayado de los recubrimientos monocapa (TiAlN y TaN) y multicapa a diferentes periodos.

Figura 22. Registros de fricción de recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapa TiAlN/TaN depositados con diferentes periodos de bicapa.

Figura 23. Coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapas TiAlN/TaN depositados con diferentes periodos de bicapa.

Figura 24. Imágenes ópticas representativas de las pistas tribológicas de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con: a)  $\Lambda = 65$  nm, b)  $\Lambda = 48$  nm, c)  $\Lambda = 10$  nm y d)  $\Lambda = 5$  nm.

Figura 25. Imágenes FE-SEM representativas de las pistas tribológicas de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con: a)  $\lambda = 65$  nm, b)  $\lambda = 10$  nm and c)  $\lambda = 5$  nm.

- Capítulo 2

Figura 1. Imágenes FE-SEM de sección transversal de recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de Tantalio: a) 0.22 kW, b) 0.44 kW y c) 0.77 kW.

Figura 2. Espectros DRX de recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de Tantalio.

Figura 3. Análisis de los espectros DRX a) desplazamiento de la difracción a ángulos menores en el pico 111 de la fase cubica del TiN al aumentar la potencia de tantalio dopante y b) FWHM y tamaño del cristalito de los recubrimientos TiAlTaN en función del porcentaje dopante de tantalio.

Figura 4. Curvas carga-descarga de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia de tantalio aplicada con carga máxima aplicada de 2 mN.

Figura 5. Porcentajes de recuperación calculados a partir de las curvas carga-descarga de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio.

Figura 6. Valores de dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio.

Figura 7. Relaciones  $H^3/*E^2$  y  $H^3/*E^2$  de los recubrimientos TiAlTaN depositados en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio (\*hace referencia al módulo de Young reducido (o efectivo) de los recubrimientos).

Figura 8. Imágenes ópticas de las huellas de rayado de los recubrimientos TiAlTaN y valores de adherencia calculados a partir de la longitud del rayado antes de la falla.

Figura 9. Imagen ilustrativa de la huella obtenida por micro-indentación Vickers e ilustración de la longitud de la grieta; adicionalmente la ecuación  $K_{IC}$  utilizada para calcular la tenacidad a la fractura de los recubrimientos TiAlTaN.

Figura 10. Imágenes de las huellas de micro-indentación Vickers, donde se observan las grietas generadas por la indentación, en recubrimientos TiAlTaN con diferentes potencias de tantalio

Figura 11. Tenacidad a la fractura de los recubrimientos TiAlTaN, a) valores de tenacidad calculados a partir de las indentaciones Vickers y b) imagen de una de las grietas representativas de obtenidas en los vertices de las indentaciones Vickers.

Figura 12. Registros de fricción de recubrimientos TiAlTaN en función del número de ciclos para los recubrimientos depositados con diferentes potencias aplicada al blanco de tantalio.

Figura 13. Valores de fricción y tasa de desgaste en régimen estable de los recubrimientos TiAlTaN.

Figura 14. Imágenes ópticas con luz polarizada representativas de las pistas tribológicas de los recubrimientos TiAlTaN depositados con a) 0.22 kW (sin luz polarizada), b) 0.22 kW, c) 0.44 kW, d) 0.55 kW, e) 0.77 kW y f) imagen SEM representativa de la pista de los recubrimientos 0.55 kW.



- Capítulo 3.

Figura 1. Difractogramas DRX de recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con diferentes fracciones volumétricas.

Figura 2. Imágenes FE-SEM transversales de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con fracciones volumétricas: a) QM-84/16, b) QM-66/34, c) QM-48/52 y d) QM-23/77.

Figura 3. a) Imágenes TEM de sección transversal de los recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con fracción volumétrica QM-84/16, b) escaneo de línea por EDS de las capas de TiAlN/TaN, c) Imagen HRTEM en la interface multica-cuaternario, d) Distancia interplanar del recubrimiento TiAlTaN y e) Análisis por Transformada de Fourier del recubrimiento cuaternario TiAlN/TaN.

Figura 4. Dureza vs profundidad de penetración de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con diferentes fracciones volumétricas aplicando el modelo de Korsunsky.

Figura 5. Curvas carga/descarga de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con carga máxima aplicada de 10 mN.

Figura 6. Porcentajes de recuperación de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con diferentes fracciones volumétricas calculados a partir de las curvas de carga/descarga.

Figura 7. Dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con diferentes fracciones volumétricas medidos por nanoindentación.

Figura 8. Relación  $H^*/E$  de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) en función de la fracción volumétrica.

Figura 9. Esfuerzos residuales de recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con diferentes fracciones volumétricas medidas por el método de curvatura y la ecuación de Stoney.

Figura 10. Imágenes FE-SEM de las huellas de rayado y adherencia de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) en función de la fracción volumétrica.

Figura 11. Sección transversal hecha por FIB de la huella de rayado transversal a la dirección de rayado de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con fracción volumétrica QM-48/52

Figura 12. Sección transversal hecha por FIB de la huella de rayado en dirección longitudinal de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con fracción volumétrica QM-48/52.

Figura 13. Registros de fricción de recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con diferentes fracciones volumétricas.

Figura 14. Coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN).

# **Introducción**

## 1. Introducción.

Las diferentes tecnologías de manufactura convencional utilizadas en la industria involucran procesos de fresado, torneado, taladrado, doblado, extrusión, inyección, entre muchos otros. A su vez en cada uno de esos procesos se utilizan herramientas cuyo objetivo principal es la remoción de material en exceso, dar dimensiones finales, geometría final y/o acabado superficial final. En los procesos antes mencionados, los materiales y las herramientas utilizadas son sometidos a altos esfuerzos mecánicos y altas temperaturas principalmente, sin dejar de lado ambientes corrosivos lo cual en conjunto conlleva a la disminución en la vida útil de las herramientas, lo que a su vez representa aumentos significativos en los costos de producción bien sea por reemplazo de las piezas desgastadas, por los reprocesos o por los tiempos muertos de producción. La modificación superficial de las herramientas ha sido la principal estrategia para combatir el desgaste y corrosión de los componentes, los métodos térmicos y termoquímicos (llamados métodos tradicionales) han sido durante muchos años la principal solución al desgaste. Sin embargo, la búsqueda creciente y progresiva por obtener procesos cada vez más eficientes han impulsado la investigación y el desarrollo de nuevos métodos de protección superficial con los cuales puedan ser obtenidos materiales mucho más eficientes y adicionalmente con técnicas ambientalmente amigables.

El desarrollo de recubrimientos depositados por PVD ha ganado gran interés en el último medio siglo en la modificación superficial de herramientas para su protección contra el desgaste y la oxidación, principalmente. La pulverización catódica magnetron asistida por plasma PA-PVD una de las técnicas más estudiadas gracias a la versatilidad de esta técnica para la fabricación de un sinnúmero de recubrimientos para distintas aplicaciones bien sean tribológicas, biomédicas, decorativas, eléctricas, electrónicas, etc.

Los primeros casos de éxito de implementación de recubrimientos en diferentes aplicaciones industriales se remontan a la década de los 50, Recubrimientos como el TiC fueron de los primeros materiales estudiados y utilizados en la protección contra la corrosión. De igual manera el TiN ha sido de los casos de éxito más significativos, tanto así que en la actualidad continúa siendo un recubrimiento utilizado en múltiples aplicaciones, pasando desde aplicaciones mecánicas, biomédicas e incluso decorativas por su atractivo color dorado.

Considerando que los diferentes procesos industriales son la principal aplicación de estos recubrimientos protectores, es apenas natural que las crecientes exigencias de los nuevos procesos requieran a su vez recubrimientos con rendimientos cada vez superiores. Muchas han sido las estrategias para obtener mejoras en las propiedades de los recubrimientos, destacándose principalmente los recubrimientos multicapa y los recubrimientos ternarios y cuaternarios aleados con tres o más elementos.

Los recubrimientos multicapa han sido unos de los sistemas de mayor interés sobre todo aquellos donde sus monocapas se encuentran por debajo de los 100 nm. La modificación de la microestructura y la combinación de las propiedades de cada una de las monocapas

involucradas conllevan a recubrimientos con dureza, tenacidad y resistencia a la corrosión y al desgaste, superiores a sus monocapas constituyentes. Recubrimientos de nitruros de metales de transición han sido ampliamente estudiados, TiN y CrN son ejemplos de recubrimientos con muy buenas propiedades mecánicas y tribológicas, estudios recientes han dilucidado el efecto de la inclusión de elementos como C, Al, V, Mo, Zr, entre otros en la estructura y propiedades de estos recubrimientos, sin embargo, muchos mecanismos y su correlación con el comportamiento mecánico y tribológico de muchos recubrimientos cuaternarios.

Hasta la entrega de esta tesis de investigación, no se ha encontrado reporte que involucre el estudio de las propiedades microestructurales de recubrimientos multicapa TiAlN/TaN y su correlación con las propiedades mecánicas y tribológicas. Adicionalmente, el depósito de un recubrimiento TiAlTaN “in situ” sobre las multicapas resulta en otra novedad, considerando que el depósito de las diferentes estructuras se realizó con un equipo de pulverización catódica equipado únicamente con dos cátodos enfrentados entre sí y sin ningún tipo de “shutters”, solo se utilizó la velocidad de rotación como parámetro para controlar la arquitectura deseada.

En esta tesis, fueron desarrollados recubrimientos multicapa a escala nanométrica TiAlN/TaN mediante pulverización catódica magnetrón. Una vez depositados los recubrimientos se estudió su estructura, morfología, propiedades mecánicas y tribológicas. Adicionalmente, fueron depositados recubrimientos cuaternarios TiAlTaN por la misma técnica y acompañada de su respectiva caracterización. Una vez optimizados ambos sistemas (Multicapa y cuaternario), se procedió con el depósito de recubrimientos con

arquitectura compleja, depositando el sistema TiAlN/TaN como base y posteriormente de forma “in situ” proceder con el depósito del recubrimiento cuaternario TiAlTaN, variando la fracción volumétrica de ambos y estudiando sus propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas.

Luego de introducir esta tesis, se realiza una descripción detallada del estado del arte y los aspectos más relevantes de los recubrimientos TiN, TaN, TiAlN y TiAlTaN. De igual manera se realiza una descripción de las características especiales del acero AISI M2 y de la importancia de recubrirlo con sistemas que aumenten tanto su vida útil como sus prestaciones mecánicas y tribológicas. Una descripción de la técnica utilizada ha sido considerada fundamental para ubicar al lector sobre los aspectos fundamentales de la pulverización catódica magnetrón. Acto seguido es presentado el planteamiento del problema y los objetivos propuestos para dar solución a dicho problema. Se planteó una hipótesis de investigación y tanto el objetivo general como los objetivos específicos.

En el capítulo 1 se presenta el estudio realizado a los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN, estudiando la influencia del periodo en las propiedades de los recubrimientos. Se detalla todo el proceso de depósito de los recubrimientos, los diferentes procedimientos realizados para sus caracterizaciones junto con los resultados obtenidos de cada una de esas caracterizaciones microestructurales, mecánicas y tribológicas de los recubrimientos en mención.

En el capítulo 2, son presentados los resultados obtenidos de los recubrimientos TiAlTaN en los cuales se estudió el efecto del contenido del tantalio en las propiedades

microestructurales, mecánicas y tribológicas. Se presenta el procedimiento experimental concerniente al depósito de los recubrimientos y las caracterizaciones realizadas.

En el capítulo 3, son presentados los recubrimientos nanoestructurados de arquitectura compleja TiAlTaN-TiAlN/TaN, se presenta la metodología utilizada para el depósito de los recubrimientos y sus respectivas caracterizaciones. Adicionalmente, se presentan todos los resultados sobre propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas obtenidas. En estos recubrimientos se estudió el efecto de la fracción volumétrica entre el recubrimiento multicapa y el recubrimiento cuaternario.

Finalmente, el trabajo de investigación es concluido, se presentan las conclusiones generales sobre las diferentes caracterizaciones realizadas a cada uno de los recubrimientos obtenidos durante esta investigación, finalizando con recomendaciones y sugerencias para trabajos futuros.

# **Marco teórico y estado del arte**

*En este capítulo se realiza una descripción sobre el estado del arte y los fundamentos teóricos del AISI M2 utilizado como sustrato, de la pulverización catódica como técnica utilizada para el depósito y de los recubrimientos TaN, TiAlN y TiAlTaN involucrados en la presente investigación. Adicionalmente se profundiza en los conceptos fundamentales y las ventajas de los recubrimientos multicapa en comparación con los recubrimientos convencionales.*



## 2. Marco teórico y estado del arte.

### 2.1. Acero AISI M2.

El acero AISI M2 es considerado un acero rápido aleado al tungsteno y molibdeno, sus principales aplicaciones se centran en herramientas de corte donde se requiere mantenimiento del filo, combinado de buena tenacidad y resistencia al desgaste, especialmente en aplicaciones en caliente. Los ejemplos más clásicos son: buriles, cuchillas, punzones, matrices, fresas, etc.

Su composición (wt.%) es: 0.85 C, 0.3 Mn, 0.30 Si, 4.15 Cr, 5.0 Mo, 1.95 V, 6.40 W y balance de Fe. Sus elevadas temperaturas de revenido (superiores a 540 °C) permiten mantener la dureza y su temple en aplicaciones donde las temperaturas no supere los 500 °C en tiempos prolongados. Tiene un módulo de elasticidad de 225 GPa, una densidad de 8144 kg/m<sup>3</sup> y coeficiente de dilatación térmica de  $1.21 \times 10^{-5}$  mm/mm/°C a 540 °C<sup>1</sup>.

La excelente tenacidad, resistencia a la fractura, buena resistencia al temple, endurecimiento con cambios dimensionales mínimos, han convertido al acero AISI M2 en uno de los candidatos más importantes para la fabricación de herramientas de corte y maquinado utilizadas en la industria manufacturera. Adicionalmente, por sus características, el acero AISI M2 es un excelente candidato para nitruración por plasma para aumentar su dureza superficial y para la implementación de recubrimientos por PVD y/o CVD.

---

<sup>1</sup> <http://sisal.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20M2.pdf>

## 2.2. Pulverización catódica magnetrón.

No fue hasta mediados del siglo XIX (1852) cuando Sir William Robert Grove introdujo por primera vez el término de pulverización catódica (en inglés: Sputtering), este científico y juez galés observó que se depositaba una película sobre una superficie de plata cuando ésta actuaba como ánodo en un circuito en una cámara a una presión de 0.5 Torr, sin embargo, Grove no se enfocó en el estudio de dicha película ya que su interés principal era el efecto de los voltajes aplicados en la descarga. Posteriormente Faraday en el 1854 y Plücker en el 1858 observaron y reportaron el mismo fenómeno, este último logró crear una película de Platino sobre el interior del tubo de descarga creando un espejo metálico y es así como nace el estudio de la pulverización catódica [11,12].

El impacto de un ion o un átomo sobre una superficie origina una expulsión de átomos provenientes de la superficie impactada, producto de la colisión y la transferencia de momento entre los iones y átomos en movimiento y la superficie impactada; este proceso físico es conocido como pulverización catódica (Sputtering) Dentro del plasma formado los átomos de argón son impactados por electrones libres, generando iones de argón cargados positivamente y electrones secundarios, los cuales a su vez generan más iones de argón, dando inicio a una reacción en cadena. Los iones de argón formados, son acelerados continuamente hacia la superficie del blanco el cual se encuentra cargado negativamente producto del voltaje aplicado. Los iones de argón acelerados y con una gran energía cinética, bombardean continuamente la superficie del blanco, transfiriendo toda su energía hacia este último, como producto de esa transferencia, átomos del material del blanco son expulsados; este material viaja a través de la cámara en todas las direcciones,

condensándose sobre la superficie del sustrato formando una película delgada. Con los avances en la técnica a lo largo de los años se encontró que la implementación de un campo magnético que ayudase a modificar la trayectoria de los iones del plasma, convertía el proceso de pulverización en un proceso más eficiente, aumentando significativamente la corriente de la descarga y con ello las tasas de depósito. La implementación de este campo magnético fue bautizada como “Magnetron Sputtering”.

### *2.2.1. Pulverización catódica magnetron balanceado.*

Es sabido que las partículas cargadas eléctricamente, al atravesar un campo magnético, sufren un cambio en su trayectoria principalmente alrededor de las líneas de campo. La magnitud del campo magnético permite que sólo los electrones se vean afectados en mayor proporción, por tanto, el aumento en la longitud de la trayectoria de estos electrones permite aumentar la probabilidad de colisión con los átomos de Argón. Resultado de este choque es el aumento en la ionización y mayor corriente de descarga del plasma convirtiendo la pulverización catódica magnetron como una técnica industrialmente rentable, obteniendo espesores de varias micras en tiempos considerables (par de horas). En la figura 1a se muestra la configuración de pulverización catódica magnetron balanceado. En la configuración magnetron balanceado, la magnitud magnética de los imanes externos y central es exactamente igual (balanceados), esto permite que las líneas de campo magnético sean paralelas a la superficie del material de aporte (blanco o cátodo). El hecho que las líneas de campo magnético sean paralelas permite que los electrones secundarios describan trayectorias helicoidales alrededor de las mismas, lo que concentra y aumenta la densidad del plasma en la superficie del blanco.

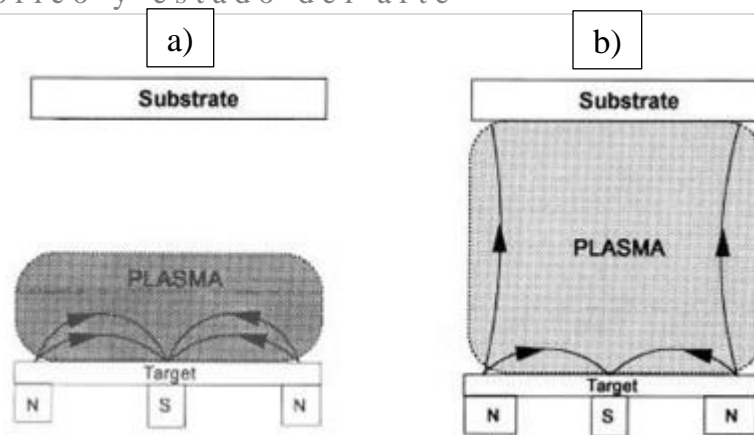


Figura 1. Esquema de las configuraciones a) pulverización catódica magnetrón balanceado y b) pulverización catódica magnetrón desbalanceado.

### 2.2.2. *Pulverización catódica magnetrón desbalanceado.*

El principio para la configuración desbalanceada es exactamente igual, se utilizan los campos magnéticos para modificar la trayectoria de los electrones secundarios principalmente, aumentar su trayectoria y a su vez las probabilidades de chocar con los átomos. Como se mencionó en la configuración balanceada al ser las líneas de campo paralelos a la superficie del blanco, el confinamiento del plasma se lleva a cabo en esta región. La energía asociada a los átomos arrancados en esta configuración (si bien es elevada, decenas de eV) en muchos casos no es suficiente para la formación de películas densas y altamente confinadas que aumenten principalmente las propiedades mecánicas. Sin embargo, no sólo la energía asociada es importante, también lo es la intensidad o densidad de los iones generados.

La implementación de un campo magnético desbalanceado (generalmente la magnitud magnética de los polos externos es mayor a los internos) permite la generación de líneas de campo magnético hacia el exterior como se observa en la figura 1b. Estas líneas permiten

que cierta parte de los electrones se vean forzados a seguir esa línea de campo magnético como ocurre con las líneas de campo paralelas en la configuración balanceada, al igual que los electrones el plasma también se extiende a lo largo de esa región, aunque no con la misma intensidad, lo suficiente como para aumentar el bombardeo adicional de los iones sobre los sustratos [14,15].

### 2.3. Recubrimientos TiN.

Sin duda alguna, los recubrimientos de nitruro de titanio han sido por muchos años uno de los recubrimientos más estudiados y utilizados en diferentes aplicaciones tribológicas, biomédicas, anticorrosivas, entre muchas otras, incluso en la actualidad continúa siendo un recubrimiento industrialmente utilizado en aplicaciones de exigencias básicas, principalmente por su facilidad de obtención (en cuando al depósito se refiere) y sus buenas propiedades mecánicas, especialmente a temperaturas por debajo de los 300 °C. Las primeras publicaciones para mejorar el desempeño de diversas herramientas de corte utilizando las técnicas PVD fueron recubrimientos de TiN alrededor de los años 80. Las principales ventajas de los recubrimientos TiN eran su elevada dureza, superior a los 15 GPa, excelente adherencia sobre sustratos metálicos utilizados para la fabricación de herramientas de corte, buena resistencia a la corrosión, y en otras aplicaciones por su atractivo color dorado.

En la figura 2 se muestra el diagrama de fases Titanio-Nitrógeno, se aprecia las diferentes fases que pueden formarse en función de la incorporación de nitrógeno. En los porcentajes más bajos de nitrógeno, se aprecia la incorporación intersticial de los átomos de nitrógeno

en la estructura cristalina del titanio. La formación de fases de interés, en lo que respecta a recubrimientos duros, se da en porcentajes entre el 37 % y el 50 %, donde se da la formación de estructuras tipo NaCl B1 de  $Ti_2N$  y  $TiN$ , existiendo en forma de solución sólida incorporando nitrógeno dentro de la estructura fcc del titanio.

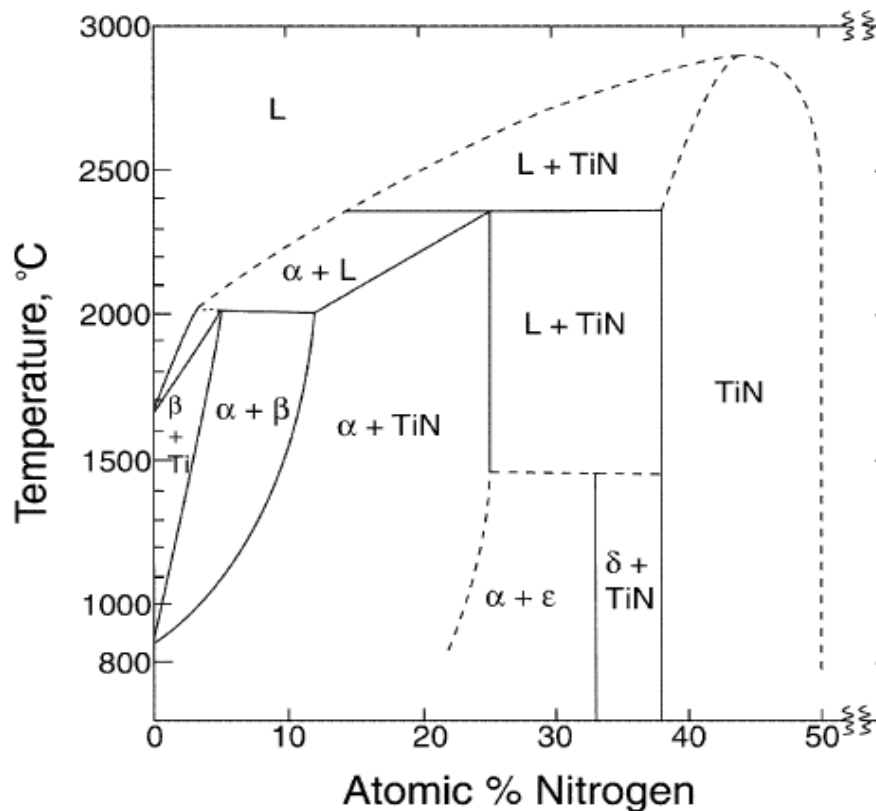


Figura 2. Diagrama de fases binario Titanio-Nitrógeno.

#### 2.4. Recubrimientos TaN.

Por su parte, los recubrimientos TaN vienen ganando un creciente interés como alternativa a los recubrimientos convencionales  $Me_xN$  ( $Me = Ti, Cr, Mo, etc$ ) en diferentes campos de aplicación, principalmente por su carácter multifuncional. Investigaciones recientes han mostrado que estos recubrimientos presentan excelentes propiedades mecánicas, con

durezas superiores a los 20 GPa, muy buenas propiedades tribológicas destacando su alta resistencia al desgaste, excelentes propiedades biológicas, con potenciales aplicaciones en recubrimientos biocompatibles, incluso se han realizado investigaciones sobre su aplicación en optoelectrónica [1-3]. Además de su estabilidad térmica y resistencia a la corrosión las cuales han resultado ser superiores que en los recubrimientos binarios convencionales [4].

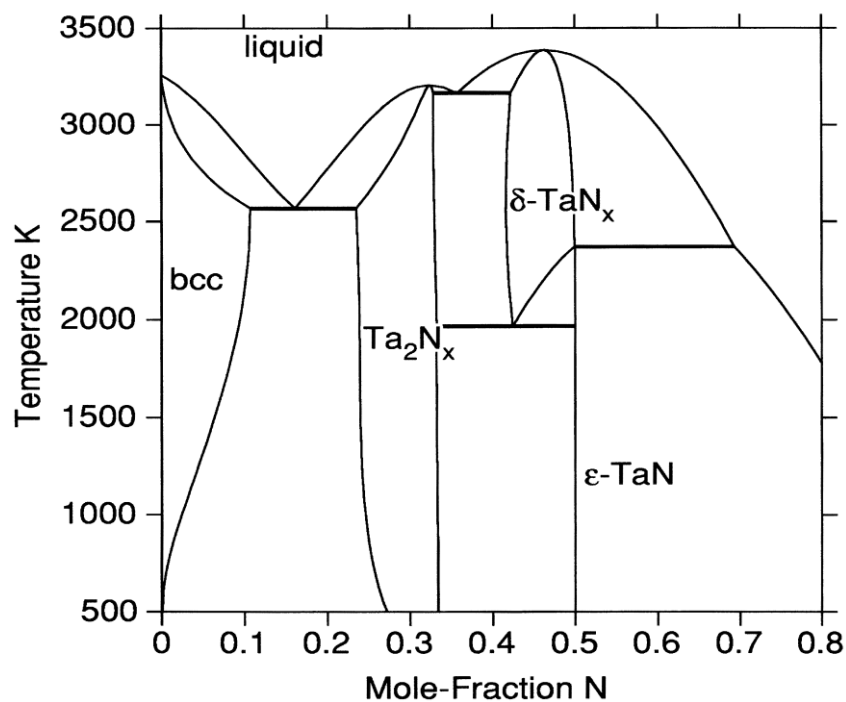


Figura 3. Diagrama de fases binario Tantalio-Nitrógeno.

En la figura 3 es presentado el diagrama de fases del TaN, se identifican fases de interés principalmente, la fase  $Ta_2N_x$ , el cual exhibe una estructura hexagonal compacta (hcp) la cual puede ser obtenida con fracciones de nitrógeno entre 0.25 y 0.35, la fase  $\delta-TaN_x$  formando una estructura fcc la cual es estable principalmente a temperaturas elevadas (superiores a los 2000 °C) formando una solución rica en nitrógeno en una fase cubica tipo-NaCl de tantalio.

Finalmente, la fase  $\delta$ -TaN<sub>x</sub>, pasa a su fase más estable  $\epsilon$ -TaN a temperaturas por debajo de 1950 °C, dicha fase conserva la estructura fcc pero con el Ta<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> en su forma estequiométrica [5].

## 2.5. Recubrimientos TiAlN.

En las últimas décadas, los recubrimientos TiAlN se han convertido, en una alternativa indispensable en la protección de herramientas de corte y conformado utilizadas en los diferentes procesos industriales. La principal razón es su excelente comportamiento mecánico y tribológico especialmente a temperaturas elevadas. Como es bien sabido, la incorporación de aluminio dentro de la red cristalina de los recubrimientos binarios TiN, ha sido tal vez uno de los casos de éxito más importante en la búsqueda de recubrimientos que exhiban cada vez mayores prestaciones mecánicas y tribológicas. La principal ventaja de estos recubrimientos ha sido el excelente comportamiento mecánico, tribológico y resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas, atribuido principalmente a la formación de una solución sólida supersaturada creciendo en su estructura tipo NaCl B1Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ( $x < 0.7$ ). Sin embargo, a pesar de sus excelentes y superiores beneficios en comparación con otros recubrimientos, cuando el límite de aluminio es superado o suficiente energía térmica es aplicada, estos recubrimientos en su fase cubica meta-estable c-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N sufren un cambio drástico en su estructura producto de la decomposición espinodal, precipitando fases de w-AlN y c-TiN, resultando en una disminución en sus propiedades. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 900 °C se ha demostrado que la decomposición espinodal puede resultar en un aspecto positivo, ya que es posible que a diferencia de las fases precipitadas w-AlN, ocurra la precipitación de nanogranos de c-AlN y la fase meta-estable



c-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N enriquecida con átomos de titanio como consecuencia de la disminución de átomos de aluminio. Este fenómeno es conocido como endurecimiento por precipitación o por envejecimiento.

## 2.6. Recubrimientos TiAlTaN.

Es de conocimiento de la comunidad científica en general que los recubrimientos TiAlN han sido recubrimientos que durante los últimos 25 años han demostrado sus excelentes prestaciones mecánicas y tribológicas, tanto así que hoy por hoy continúa siendo un recubrimiento ampliamente utilizado en diferentes procesos industriales. Sin embargo, esos procesos mantienen en constante crecimiento y es apenas natural que, al igual que los procesos, la investigación y el desarrollo de nuevos recubrimientos también busque por recubrimientos cada vez con mejores prestaciones. La incorporación de un cuarto elemento a los distintos recubrimientos ternarios ha sido un procedimiento común para obtener recubrimientos superiores, en el caso particular del TiAlN, elementos como el boro, el vanadio, el molibdeno han sido ampliamente utilizados.

A pesar de sus excelentes y superiores beneficios en comparación con otros recubrimientos, los recubrimientos Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N sufren un cambio drástico en su microestructura, y por ende en sus propiedades, cuando la temperatura de descomposición espinodal es superada (700 °C) la solución sólida meta-estable en fase cúbica, experimenta un fenómeno conocido como descomposición espinodal, en la cual comienza la precipitación y coexistencia de fases cúbicas de c-TiN y c-AlN lo cual resulta en un aumento de la dureza de los recubrimientos, sin embargo, a temperaturas superiores (900 °C) la fase metaestable c-AlN transforma a su

fase más estable tipo wurzita (w-AlN), fase indeseable por sus ya conocidas inferiores propiedades mecánicas.

Con el objetivo de evitar la transformación microestructural a temperaturas cada vez mayores, diferentes autores han optado por la incorporación de elementos aleantes (Cr, V, Hf, Nb, etc) como estrategia para el aumento de la estabilidad térmica de los recubrimientos [5–8]. Particularmente el tantalio ha mostrado beneficios significativos en el mejoramiento de su estabilidad térmica y resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos, formando una solución sólida de  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  incluso en porcentajes de aluminio superiores, lo que indica que retarda la descomposición espinodal y estabiliza la fase cúbica de la solución metaestable [9,10].

### 2.7. Recubrimientos multicapa.

Los recubrimientos multicapa para aplicaciones mecánicas y tribológicas, se desarrollaron básicamente con el fin de combinar propiedades de dos sistemas monocapa, generalmente se busca combinar una capa que sea la responsable de la dureza del material, mientras que la otra capa se encarga de brindarle al sistema la tenacidad necesaria para el rendimiento en condiciones de operación reales. Sin embargo, las ventajas de estos sistemas van desde mejoras en la adhesión del recubrimiento pasando por el aumento de la estabilidad química, térmica y disminución en las tensiones residuales. Las propiedades mecánicas y tribológicas de este tipo de recubrimientos están directamente relacionadas con el espesor del periodo de las multicapas, generalmente los sistemas multicapa con periodos por debajo de 100 nm exhiben propiedades superiores a los recubrimientos monocapa.

Las propiedades y el rendimiento de estos recubrimientos multicapa, dependen, además de las monocapas involucradas, en gran medida del periodo (espesor de una bicapa) y de la optimización de éste en la etapa de producción. En estos sistemas lo que se busca precisamente es estudiar la influencia de la modulación del periodo (el cambio de los espesores de cada una de las capas constituyentes) en las propiedades microestructurales, mecánicas, químicas, térmicas y tribológicas de los recubrimientos. En el diseño de estos recubrimientos, además de las propiedades intrínsecas de los materiales que constituyen las monocapas, juegan un papel muy importante dos aspectos fundamentales: (i) el periodo de las bicapas constituyentes y (ii) la distribución de los espesores entre una monocapa y la otra, ambos aspectos juegan un papel importante en las propiedades mecánicas, tribológicas y en la propagación de esfuerzos. Existen diversas formas de controlar los espesores del periodo: como “shutters”, ubicar los sustratos por tiempos determinados en frente de los blancos, controlar la velocidad de rotación del porta-sustratos, siendo éstos los más implementados.

## **Planteamiento del problema y objetivos**

*En este capítulo son planteados los principales motivos que motivaron el diseño, la síntesis y la investigación de las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de arquitectura compleja propuestos. El concepto propuesto sobre la arquitectura de los recubrimientos es planteado, adicionalmente los objetivos propuestos que encaminaron el desarrollo de las actividades para cumplir con la investigación propuesta.*

### 3. Planteamiento del problema y objetivos.

#### 3.1. Planteamiento del problema

El desgaste prematuro de las herramientas utilizadas en los diferentes procesos de manufactura ha sido la principal motivación para el desarrollo de recubrimientos protectores. A su vez, las crecientes exigencias industriales han estimulado la investigación de nuevos recubrimientos cada vez con mayores prestaciones.

En las últimas décadas, los recubrimientos nanoestructurados han sido objeto de estudio por sus excepcionales prestaciones mecánicas y tribológicas, especialmente a elevadas temperaturas de operación. Particularmente los recubrimientos multicapa a escala nanométrica, han dilucidado virtuosas propiedades: aumentos de dureza, de adherencia y resistencia a la corrosión, despertando el interés de distintos sectores industriales. Por su parte la formación de recubrimientos ternarios y cuaternarios (constituidos de 3 y 4 elementos, respectivamente) han sido otra de las alternativas prometedoras, con recubrimientos con durezas elevadas, alta estabilidad térmica y química.

Se han logrado avances e importantes descubrimientos en lo que respecta a los recubrimientos multicapa a escala nanométrica, al igual que en recubrimientos cuaternarios. Muchos sistemas con prestaciones superiores han sido estudiados, pero son muchos también los que están a la espera de ser investigados y desarrollados. En el presente trabajo de investigación doctoral se propone la investigación y el desarrollo de recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN), constituidos por un sistema multicapa a escala nanométrica de TiAlN/TaN como recubrimiento base, seguido por el depósito de un recubrimiento

cuaternario de TiAlTaN “in situ” sobre las multicapas depositadas previamente. Como principal novedad, se plantea la obtención de un recubrimiento de arquitectura compleja (figura 1) utilizando únicamente un sistema de pulverización catódica compuesto únicamente de dos cátodos enfrentados entre sí y sin la implementación de sistemas “shutters” (generalmente utilizados en la formación de estructuras multicapa). Controlando únicamente la velocidad de rotación de los sustratos como variable para cambiar y depositar la arquitectura deseada (multicapa o cuaternario).

Se espera que el recubrimiento multicapa TiAlN/TaN sea responsable de una excelente adherencia de los recubrimientos, mientras que el cuaternario TiAlTaN mejore las prestaciones mecánicas, tribológicas y estabilidad térmica principalmente. En la figura 1 se muestra de manera esquemática el recubrimiento propuesto.



Figura 1. Representación esquemática de los recubrimientos TiAlTaN-TiAlN/TaN propuestos.

Hasta la fecha no se ha encontrado reportes sobre sistemas multicapa que combinen los recubrimientos TiAlN con los recubrimientos TaN. Adicionalmente, el depósito del cuaternario “in situ” aumenta la complejidad de los recubrimientos y no existen reportes

sobre la formación de estas nanoestructuras utilizando un sistema de pulverización catódica equipado únicamente con dos cátodos enfrentados entre sí y sin ningún tipo de shutters u otros gadgets utilizados en la formación de multicapas, siendo ésta la principal novedad presentada en esta investigación.

Como hipótesis de esta investigación doctoral se plantea que:

*“Las propiedades mecánicas y tribológicas del acero AISI M2 mejoran depositando un recubrimiento de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN) mediante pulverización catódica magnetrón “in-situ” variando la fracción volumétrica entre el recubrimiento cuaternario TiAlTaN y la multicapa TiAlN/TaN”*

### 3.2. Objetivos

#### 3.2.1. Objetivo general

❖ Desarrollar recubrimientos nanoestructurados de arquitectura compleja de TiAlTaN-(TiAlN/TaN) obtenidos por pulverización catódica magnetrón con potenciales aplicaciones en procesos de manufactura.

#### 3.2.2. Objetivos específicos

❖ Determinar la influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, mecánicas y tribológicas de recubrimientos monocapa de TiAlN, TaN y TiAlTaN.

- ❖ Obtener sistemas multicapa ternarios (TiAlN/TaN) teniendo en cuenta las condiciones óptimas encontradas para cada una de las monocapas estudiadas y de las condiciones necesarias para el depósito simultáneo de las multicapas.
- ❖ Evaluar el efecto del periodo en las propiedades morfológicas, mecánicas y tribológicas de los sistemas multicapa (TiAlN/TaN).
- ❖ Evaluar el efecto de la fracción volumétrica cuaternario-multicapa en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN).



# Capítulo 1

*En este capítulo se presentan los resultados sobre la síntesis, la microestructura y su correlación con las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos multicapa a escala nanométrica TiAlN/TaN. El estudio se enfoca en el efecto que tiene el periodo de los recubrimientos sobre cada una de las propiedades de los sistemas depositados.*

#### 4. **Capítulo 1. SÍNTESIS Y EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL, MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA A ESCALA NANOMÉTRICA DE TiAlN/TaN: CORRELACIONANDO EL PERIODO DE LOS RECUBRIMIENTOS CON SUS PRESTACIONES.**

##### 4.1. Introducción.

Han sido mencionada las bondades de cada uno de los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN, adicionalmente se mostró el mejoramiento en las propiedades de los recubrimientos multicapa, en comparación con los recubrimientos convencionales en monocapa. Combinando los aspectos mencionados es posible pensar que estos materiales (TiAlN y TaN) en forma de multicapas (TiAlN/TaN) podría conducir a la obtención de un recubrimiento con prestaciones mecánicas, tribológicas y térmicas superiores a los recubrimientos monocapa. Con múltiples aplicaciones potenciales, especialmente en la industria manufacturera donde se requieran altas exigencias mecánicas. Hasta la fecha no se han encontrado reportes en la literatura de recubrimientos multicapa a escala nanométrica TiAlN/TaN, por lo cual la presente investigación, adicionalmente, representa un aporte al estado del arte y sienta las bases para futuras investigaciones que conduzcan a la optimización de éste y sistemas similares de recubrimientos.

##### 4.2. Procedimiento experimental.

###### 4.2.1. *Depósito de los recubrimientos.*

Recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapa TiAlN/TaN fueron depositados mediante pulverización catódica magnetrón DC sobre sustratos de acero AISI M2 con

dimensiones de 1.6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor. Adicionalmente se utilizaron sustratos de Si dopados con Nb en dirección (100) y láminas de acero inoxidable de 25.4  $\mu\text{m}$  para caracterizaciones por SEM y TEM. Los sustratos M2 fueron endurecidos a  $62 \pm 2$  HRC mediante un tratamiento térmico de temple (1025 °C) y revenido (480 °C), posteriormente fueron pulidos con lijas de SiC de diferentes granulometrías hasta obtener brillo espejo con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente fueron sujetos a una limpieza por ultrasonido en una solución de  $\frac{3}{4}$  de Etanol y  $\frac{1}{4}$  Acetona durante 0.5 h.

Es importante anotar que tanto los recubrimientos TiAlN y TaN han sido ampliamente estudiados en nuestro grupo de investigación en los últimos años. Por tal motivo, fueron seleccionadas las condiciones y parámetros de depósito en las cuales se obtienen los recubrimientos TiAlN y TaN con las mejores propiedades mecánicas y tribológicas. Una vez seleccionadas las condiciones se procedió con el depósito de las multicapas variando únicamente la velocidad de rotación para obtener diferentes periodos de bicapa. Para el depósito de los recubrimientos monocapa TaN y TiAlN se utilizó una mezcla de Argón/Nitrógeno del 19% (7 sccm/30 sccm), a una temperatura de 250 °C, presión de trabajo de 0.45 Pa, voltaje bias de -70 V, potencias de 1700 W y 1450 W para los blancos de Ti-Al y Ta, respectivamente. Previo al depósito de los recubrimientos monocapa TaN y TiAlN se depositó una capa de anclaje de Ta con una potencia de 1450 W, flujo de argón de 30 sccm y velocidad de rotación de los sustratos de 12 rpm durante 10 minutos. Una vez depositada la capa de anclaje, se introdujo el flujo de 7 sccm de nitrógeno para la formación de los nitruros respectivos durante 3 h.

Para el depósito de los recubrimientos se utilizó un equipo de pulverización semi-industrial de sección rectangular de diseño y construcción propia con dimensiones de 550x600x800 mm<sup>3</sup>. Fueron utilizados dos blancos, uno de Ti-Al (50-50 wt.%) y un segundo blanco de Ta (99.9 wt.%) con dimensiones de 500x100x6 mm<sup>3</sup> posicionados frente a frente. Después del montaje de las muestras la cámara fue evacuada a una presión background menor a 10<sup>-3</sup> Pa, seguido por una limpieza iónica de los blancos, introduciendo un flujo de 40 sccm de Argón a una presión de 3 Pa, temperatura de 523 K y potencias de 500 W aplicadas a cada uno de los blancos (Ti-Al y Ta). De igual forma, una vez finalizada la limpieza de los blancos, se procedió con la limpieza de los sustratos utilizando un voltaje bias aplicado a éstos de -700V.

Cinco recubrimientos multicapa TiAlN/TaN fueron depositados por 2 horas para obtener un espesor aproximado de 1500 nm. Se utilizaron cinco velocidades de rotación diferentes (0.2, 0.5, 1.0, 3.0 y 4.0 rpm) para cinco recubrimientos con diferente número de bicapas (n = 23, 31, 60, 150 y 300) y correspondientemente con cinco periodos de bicapa ( $\Lambda = 65\text{nm}$ ,  $\Lambda = 48\text{ nm}$ ,  $\Lambda = 25\text{ nm}$ ,  $\Lambda = 10\text{ nm}$  y  $\Lambda = 5\text{ nm}$ ). Todos los demás parámetros utilizados fueron iguales a los usados para depositar las monocapa individuales.

#### 4.2.2. Caracterización de los recubrimientos.

El tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos se determinaron con un AFM MFP-3D Infinity (Asylum Research) en modo AC, las puntas utilizadas fueron de Silicio recubiertas con Aluminio (AC240TS-R3), con constante de resonancia nominal de 2.5 N/m y frecuencia de resonancia de 73.52 KHz. Un espectroscopio micro-Raman confocal marca

Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución con láser de Helio-Neón con longitud de onda de 633 nm y potencia de 17 mW se utilizó para evaluar la estructura química de los recubrimientos. La cristalinidad de los recubrimientos fue evaluada mediante difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro EMPYREAN en el modo  $\theta$ - $2\theta$  con ánodo de Co y longitud de onda  $\lambda = 1.7890100 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA, rango de escaneo de  $20^\circ$  to  $65^\circ$  y paso de  $0.02^\circ$ . La morfología transversal y arquitectura de los recubrimientos fue analizada mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM marca JEOL JSM-7401F. Los recubrimientos fueron estudiados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para evaluar su estructura, interfaces y la arquitectura a escala nanométrica utilizando un JEOL JEM-2200FS. La preparación de las muestras en sección transversal tanto para los análisis TEM como para la evaluación de las indentaciones hechas previamente con el nanoindentador fueron realizadas utilizando un haz de iones enfocados (FIB) de referencia JEOL JEM 9320FIB.

Las propiedades mecánicas como dureza, módulo de Young, porcentajes de recuperación, entre otros, de los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN y multicapa TiAlN/TaN fueron medidas por nanoindentación utilizando un nanoindentador Agilent G200 con punta de diamante tipo Berkovich con radio de curvatura de  $20 \pm 5 \text{ nm}$ . El nanoindentador fue calibrado utilizando un estándar de sílica fundida (13 GPa). Los parámetros de la función de área fueron:  $C_0 = 24.02$ ,  $C_1 = -179.21$ ,  $C_2 = 6703.01$ ,  $C_3 = -25333.40$  and  $C_5 = 18810.3$ . Las propiedades mecánicas fueron medidas utilizando el método de Oliver y Pharr [1], máxima carga de 2 mN, módulo de Poisson de 0.22 y tiempo de sostenimiento de 2 segundos. La adherencia de los recubrimientos fue evaluada mediante ensayos de rayado

con incremento lineal de la carga de 0-100 N. Los ensayos fueron realizados bajo la norma ASTM C1624, la longitud de la raya fue de 10 mm, utilizando una punta de diamante esfero-cónica con radio de curvatura de 200  $\mu\text{m}$ , todo utilizando un equipo de rayado Revetest CSM, el tiempo de rayado fue de 60 s. Las propiedades tribológicas de los recubrimientos fueron evaluadas utilizando un tribómetro de “CSM instruments” con un tribómetro tipo esfera sobre disco. Se utilizaron esferas de WC-Co 6wt.% ( $H_v = 1550$ ) como contracuerpo con diámetro de 6 mm. Velocidad relativa de 0.4 m/s, carga normal de 1 N, radio de huella de 2 mm y 1200 ciclos. Los ensayos fueron realizados a condiciones estándares de temperatura (25 °C) y humedad (50  $\pm$  5%). La tasa de desgaste fue calculada por pérdida de volumen, se utilizó un perfilometro Bruker DektakXT para calcular el área removida en las huellas. Adicionalmente el perfilómetro mencionado fue utilizado para medir el radio de curvatura de los sustratos de silicio, con dimensiones de 3x1 cm, antes y después de recubiertas con el objetivo de calcular los esfuerzos residuales de los recubrimientos, utilizando la ecuación de Stoney (eq. 1).

$$\sigma = \frac{E_s h_s^2}{6(1 - \nu_s)h} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \text{ eq. 1}$$

Donde  $\sigma$  son los esfuerzos residuales,  $E_s$ ,  $h_s$ ,  $\nu_s$  son el módulo de Young, el espesor y el módulo de poisson del sustrato (silicio), respectivamente;  $h$  es el espesor de los recubrimientos. Finalmente,  $R$  es el radio de curvatura de los recubrimientos y  $R_0$  el radio de curvatura inicial del sustrato sin recubrir.

## 4.3. Resultados.

La figura 1 muestra los espesores y la tasa de depósito de los recubrimientos monocapa y multicapa. Debido a que los espesores fueron medidos mediante perfilometría; los valores presentados en la figura 1 incluyen la capa de adhesión de tantalio depositada, con espesor aproximado de 200 nm. Es posible observar que el espesor de los recubrimientos TaN es hasta en un 33 % mayor que el espesor de los recubrimientos TiAlN.

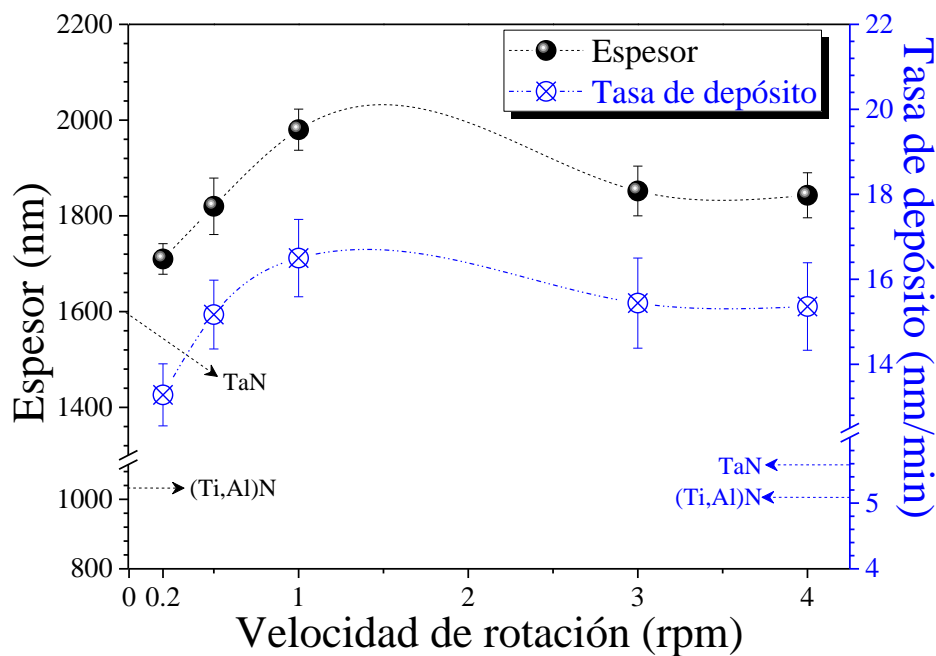


Figura 1. Espesores y tasa de depósito de recubrimientos monocapa TiAlN y TaN y Multicapa TiAlN/TaN.

Este fenómeno puede ser atribuido a la baja tasa de pulverización del blanco híbrido de Ti-Al, el cual está constituido fundamentalmente por compuestos intermetálicos  $TiAl_3$ , dichos compuestos intermetálicos poseen una alta energía de enlace entre los átomos Ti-Al. En cuanto a los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN, es de esperar que tanto la tasa de depósito como el espesor de los recubrimientos sea muy cercano a la suma de las monocapa

TiAlN y TaN constituyentes. En la figura 1, es posible observar que los espesores de los recubrimientos multicapa son cercanos a los  $\sim 1700$  nm y con tasa de depósito alrededor de 15 nm/min, congruente con la suma de ambas características de las respectivas monocapas TiAlN y TaN. Este comportamiento es producto de la pulverización simultánea de los dos blancos (Ti-Al y Ta), los cuales se encuentran posicionados frente a frente el uno del otro a lado y lado de la cámara de pulverización.

En la figura 2 se presentan las imágenes 3D obtenidas mediante AFM correspondientes a los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN. La figura 2a muestra la topografía de los recubrimientos TiAlN, se observa un recubrimiento denso, con valores de rugosidad y tamaño de grano claramente menores a los recubrimientos TaN (figura 2b). Los bajos espesores del TiAlN y su mayor densificación puede ser atribuido a la baja energía de formación del TiAlN en comparación con el TaN, por tanto, en la estructura del TaN será más difícil su densificación producto del bombardeo iónico generado por el voltaje bias aplicado (-70 V) a los sustratos durante el crecimiento de la película. Aunque la energía de formación depende, entre otros factores, de la composición química, densidad de vacancias y otros defectos de red, autores como Baben et. al [2] y Koutná et. al [3] han reportado promedios de energías de formación de - 1.35 eV/at. y de -2.25 eV/at. para el TiAlN y TaN, respectivamente. Ambos fenómenos conducen a la densificación y disminución de los espesores de los recubrimientos TiAlN, adicionalmente es importante mencionar que la baja tasa de pulverización del blanco Ti-Al y la baja tasa de depósito de los recubrimientos TiAlN, permiten que los adatoms (átomo adsorbido sobre la superficie del sustrato) puedan ser fácilmente reorganizados una vez alcanzan la superficie del sustrato y por ende



se obtiene una estructura más densa. Adicionalmente, es posible observar recubrimientos homogéneos con picos y valles característicos en recubrimientos depositados por PVD.

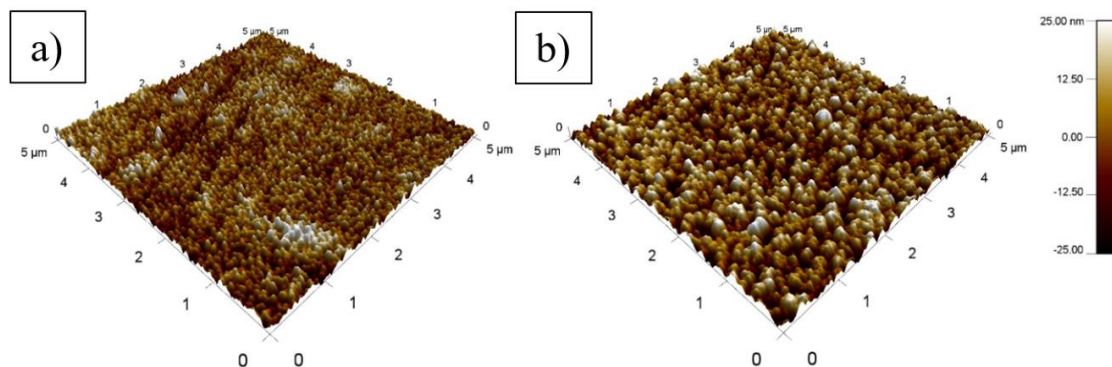


Figura 2. Imágenes AFM 3D de los recubrimientos a) TiAlN y b) TaN.

En la figura 3 se muestran imágenes 3D de los recubrimientos característicos de los recubrimientos multicapa depositados a diferentes velocidades y por ende con diferentes periodos. En cuanto a rugosidad y tamaño de grano, considerando las escalas de análisis, los recubrimientos multicapa pueden ser clasificados en dos grupos, recubrimientos depositados a “bajas velocidades” (0.2 y 0.5 rpm) y a “altas velocidades” (1.0, 3.0 y 4.0 rpm). En cuanto a la morfología, se observan similitudes en comparación a los recubrimientos monocapa, con picos y valles de orden nanométrico.

En la figura 4 se presentan los valores numéricos de rugosidad y tamaño de grano obtenidos. Los recubrimientos depositados con las velocidades más bajas (0.2 y 0.5 rpm) exhiben un ligero aumento en el tamaño de grano en comparación con las monocapa TiAlN y TaN. Sin embargo, es posible apreciar una tendencia a disminuir en la medida que se aumenta la velocidad de rotación, es decir, se disminuye el periodo de los recubrimientos. La interrupción en el crecimiento de los recubrimientos TiAlN (o TaN) con los recubrimientos

TaN (o TiAlN) promueve la formación de sitios de nucleación de los adatomos atrapados entre cada una de las capas, inhibiendo el crecimiento del grano a tamaños mayores. Por tanto, en la medida que se aumenta la velocidad de rotación de los sustratos (se incrementa el número de interfaces) se espera que el tamaño de grano disminuya progresivamente en los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN. Esta explicación es utilizada por Caicedo et. al para explicar el mismo comportamiento en el crecimiento de los recubrimientos TiCN/TiNbCN [4].

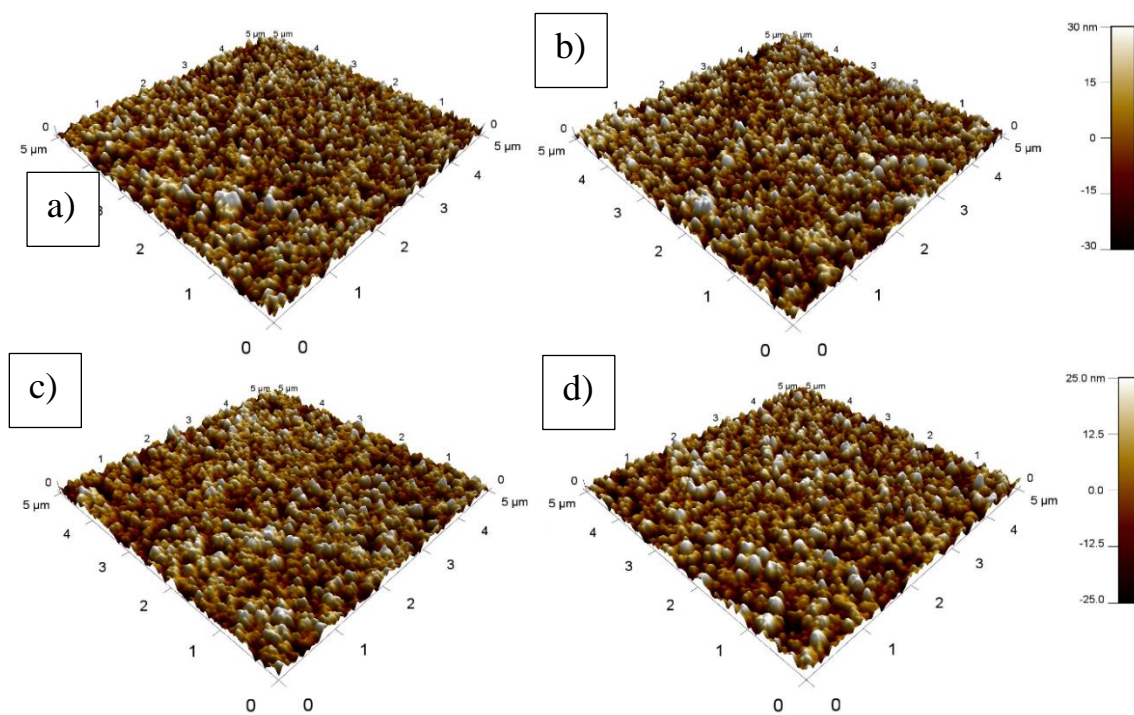


Figura 3. Imágenes AFM 3D de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados a diferentes velocidades de rotación de los sustratos: a) 0.2 rpm, b) 0.5 rpm, c) 1.0 rpm y d) 3.0 rpm.

Comportamiento similar es apreciado en los valores de rugosidad, donde el recubrimiento depositado a 0.5 rpm exhibe el mayor valor, pero disminuye progresivamente con el aumento en la velocidad de rotación de los sustratos. Este comportamiento puede ser

atribuido al incremento en el número de interfaces en los sistemas multicapa, que inhiben el crecimiento de grano y de paso conducen a menores rugosidades y a la texturización de los recubrimientos y a la progresiva disminución de los valores en estas propiedades. Resultados similares han sido reportados por otros autores en recubrimientos multicapa TiN/CrN [5,6].

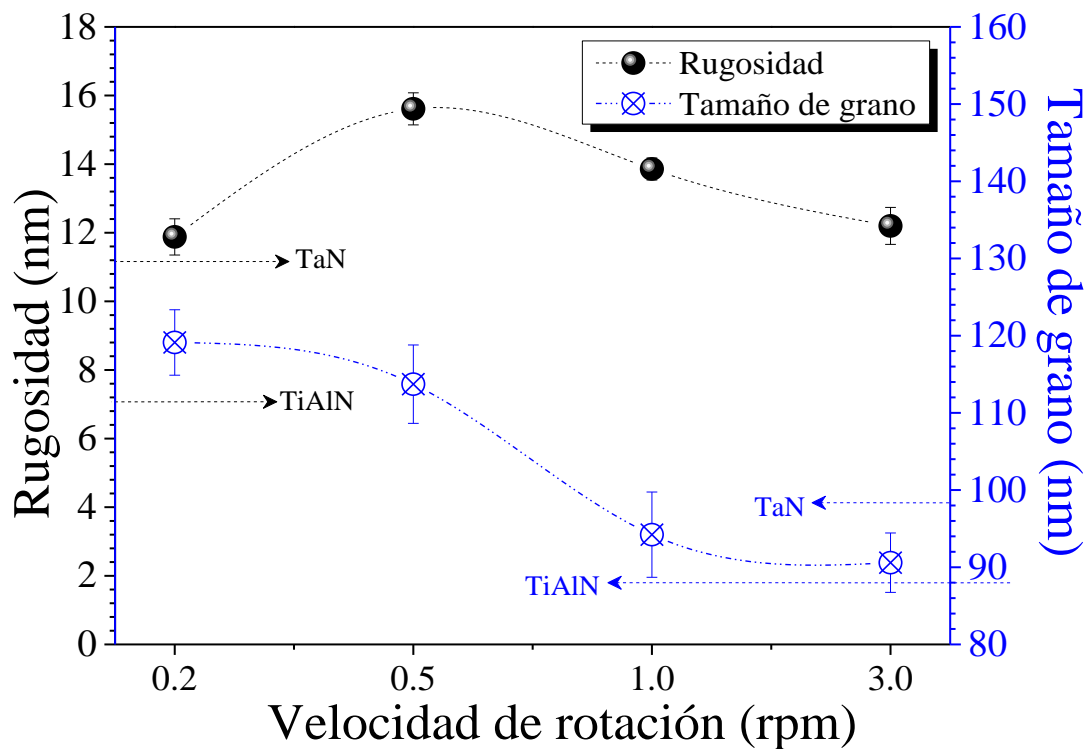


Figura 4. Rugosidad y tamaño de grano de recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapa depositados a diferentes velocidades.

En la figura 5 se muestran las imágenes SEM de los recubrimientos Monocapa TiAlN y TaN. En la figura 5a, correspondiente a los recubrimientos TaN, se aprecia una microestructura columnar bien definida, con espesor total de ~1600 nm, homogéneo a lo largo de todo el recubrimiento. Por su parte, los recubrimientos TiAlN (figura 5b) muestran una disminución en su espesor, en comparación con los recubrimientos TaN, se observa

una estructura tipo “featureless-like”, densa y muy compacta. En ambos recubrimientos se aprecia la capa de anclaje de tantalio utilizada, la cual se observa con mayor claridad en los recubrimientos TiAlN, ya que la diferencia en la densidad de los materiales, genera una diferencia de contrastes en el análisis por electrones retrodispersados.

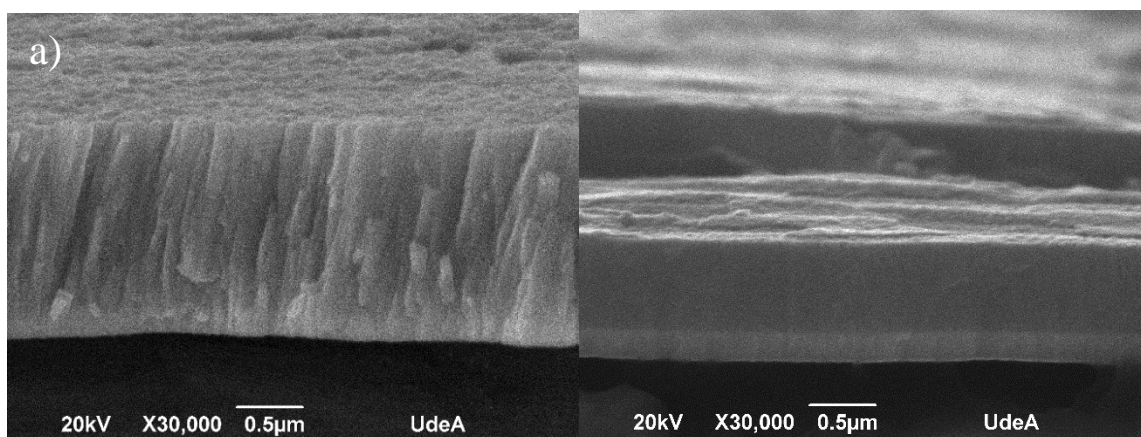


Figura 5. Imágenes SEM de los recubrimientos monocapa: a) TaN y b) TiAlN.

Imágenes representativas de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN se muestran en la figura 6. Al igual que en rugosidad y tamaño de grano, con las imágenes SEM los recubrimientos multicapa pueden ser clasificados en dos grupos. En la figura 6 a) y b), se presentan las multicapas depositadas a “bajas velocidades” (0.2 rpm y 0.5 rpm), se observa que estos recubrimientos adoptan la estructura columnar del TaN como principal componente en fracción volumétrica, en ambos recubrimientos se logra diferenciar la capa de anclaje del recubrimiento multicapa y en ambos es posible apreciar las interfaces propias de una estructura multicapa con periodos del orden nanométrico, como característica principal. Por su parte los recubrimientos multicapa depositados a “altas velocidades”, 1.0 rpm, 3.0 rpm y 4.0 rpm, también revelan una estructura columnar. Sin embargo, se aprecian columnas más finas en comparación con los recubrimientos a “bajas velocidades”.

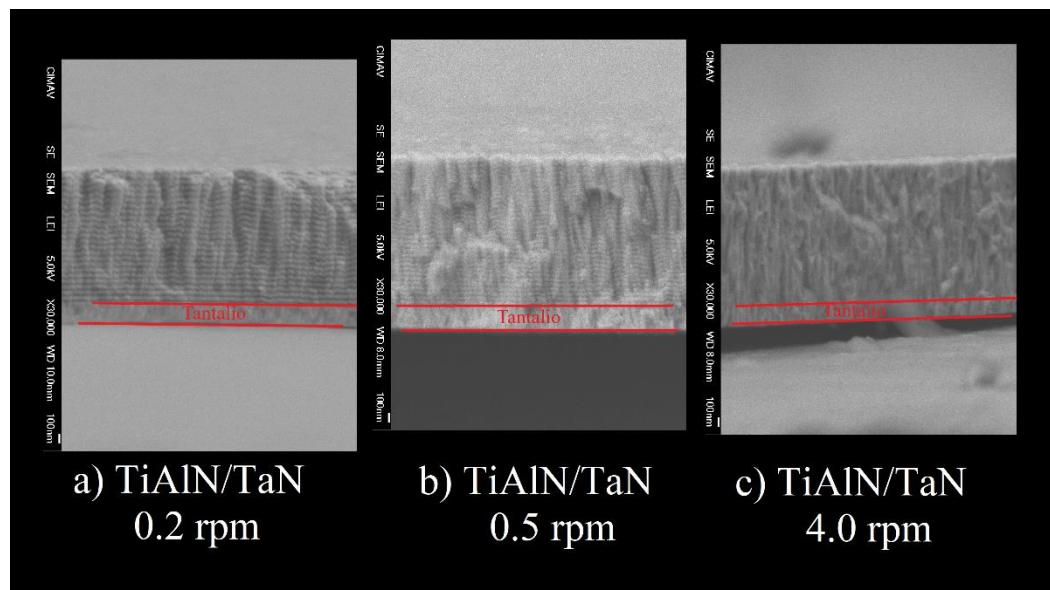


Figura 6. Imágenes SEM de sección transversal de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con: a) 0.2 rpm, b) 0.5 rpm y d) 4.0 rpm.

En la figura 6c se presenta la imagen de los recubrimientos depositados con 4.0 rpm como imagen representativa de los recubrimientos depositados a “altas velocidades”. A diferencia de los recubrimientos a “bajas velocidades” no es posible apreciar las interfaces que evidencien formación de un sistema multicapa. Considerando que, al aumentar la velocidad de rotación, disminuye el periodo de los recubrimientos, es posible que el espesor de la bicapa de estos recubrimientos esté por fuera de la resolución del SEM.

Cortes transversales de los recubrimientos TiAlN y TaN, además de las imágenes representativas de los recubrimientos TiAlN/TaN con periodo  $\lambda = 65\text{nm}$  (0.2 rpm) y  $\lambda = 48\text{ nm}$  (0.5 rpm) fueron realizados mediante Haz de Iones Enfocados (FIB), los resultados son presentados en la figura 7. Es posible observar recubrimientos compactos y homogéneos, sin delaminación entre el sustrato y los recubrimientos. Adicionalmente, es

posible observar las capas constituyentes de los respectivos recubrimientos analizados. Se observa el sustrato de acero AISI M2, seguido por la capa de adhesión de tantalio puro con espesor de ~200 nm. Seguido a esta capa se observa el respectivo recubrimiento (TiAlN, TaN, TiAlN/TaN), luego una delgada capa de oro con el objetivo de mejorar la conductividad de las muestras durante el corte por FIB y finalmente una capa de carbón que actúa como capa protectora, previniendo la erosión en el área de interés durante el corte por FIB.

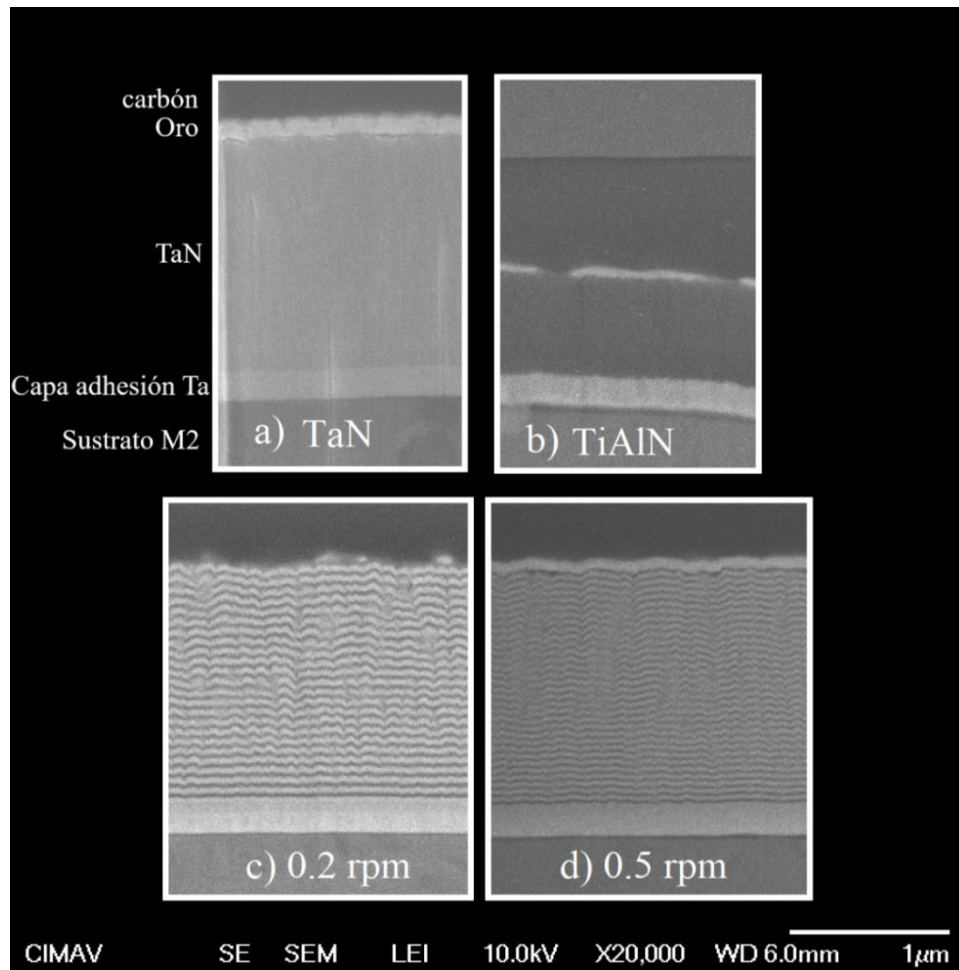


Figura 7. Imágenes FE-SEM transversales de los recubrimientos: a) TaN, b) TiAlN y recubrimientos multicapa TiAlN/TaN con: c) 0.2 rpm y d) 0.5 rpm.

Las imágenes de sección transversal muestran recubrimientos TaN (figura 7a) con espesor aproximado de 1600 nm, mientras que los recubrimientos TiAlN (figura 7b) con espesor aproximado de 1000 nm. Es importante recordar que el tiempo de depósito de ambos recubrimientos fue de 3 horas. En la figura 1c, se observa la arquitectura multicapa en los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con 0.2 rpm, el espesor de los recubrimientos es de ~1500 nm, número de bicapas  $n = 23$  y  $\Lambda = 65$  nm. Por su parte los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con 0.5 rpm (figura 7d) presentan igual espesor de ~1500 nm, número de bicapas  $n = 31$  y  $\Lambda = 48$  nm. Procedimiento análogo se realizó para los recubrimientos depositados con 1.0, 3.0 y 4.0 rpm, sin embargo, en estos no fue posible observar la arquitectura multicapa, razón por la que fue necesario utilizar el TEM para calcular el periodo de los recubrimientos y estudiar su estructura. El análisis representativo de la multicapa TiAlN/TaN depositada con 1.0 rpm se presenta en la figura 8.

En la figura 8, se muestra la estructura, morfología y arquitectura multicapa de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con 1.0 rpm. En la figura 8a es presentada la sección transversal, preparada por FIB, a bajos aumentos. El periodo calculado de los recubrimientos TiAlN/TaN fue de  $\Lambda = 25$  nm, como se muestra en la figura 8b junto con los perfiles utilizados para calcular el periodo. Adicionalmente, fue realizado un escaneo de línea por EDS, con el objetivo de evidenciar la modulación en la composición del tantalio (línea azul), titanio (línea verde) y aluminio (línea roja). Finalmente, en la figura 8d), es posible identificar claramente la capa de TiAlN y TaN, se observa además una pequeña zona de inter-difusión, lo que sugiere una interfaz no-cero entre las monocapas constituyentes TaN y TiAlN.



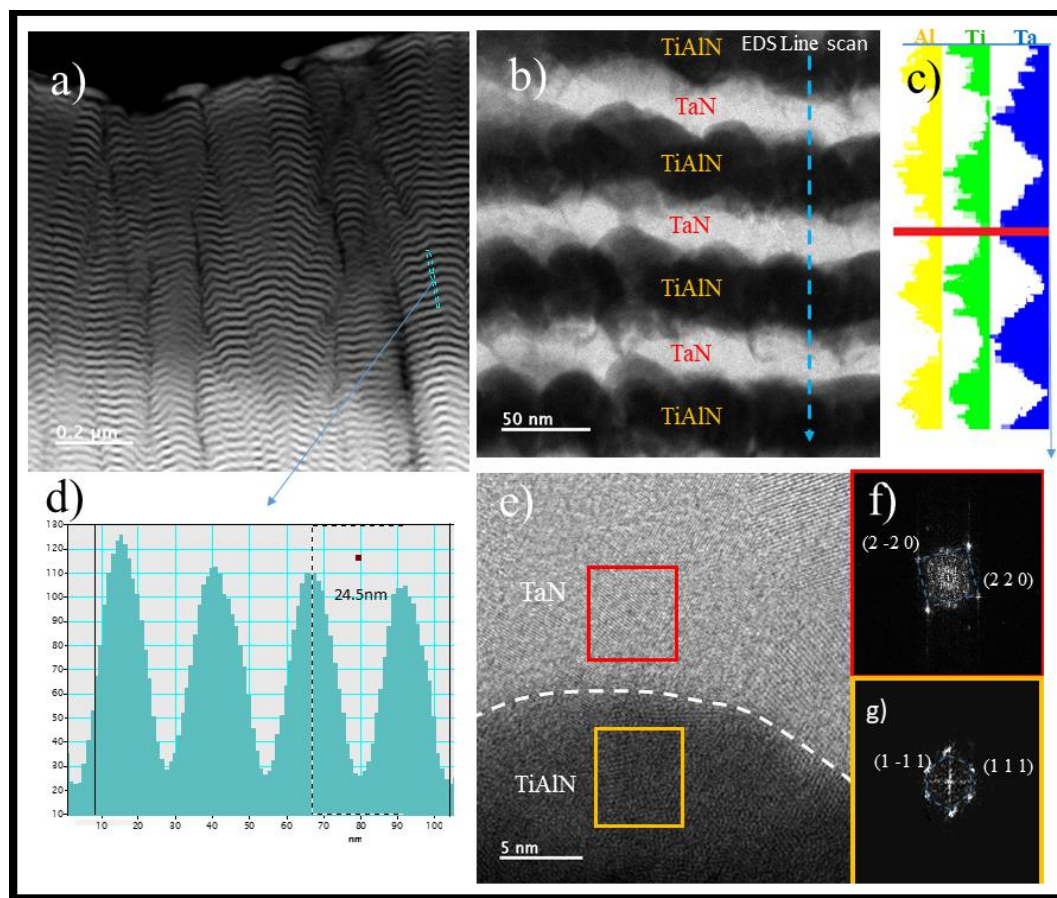


Figura 8. Análisis representativo por TEM de recubrimientos TiAlN/TaN depositados con 1.0 rpm: a) imagen modo STEM a bajos aumentos, b) cálculo del espesor de bicapa de los recubrimientos TiAlN/TaN, c) escaneo de línea por EDS en las capas TiAlN/TaN y d) imágenes HRTEM.

La figura 9 muestra los espectros micro-Raman obtenidos de los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN. En la figura 9a se aprecian las bandas características asociadas a los recubrimientos TiAlN, es posible identificar dos bandas centradas en  $235 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{FWHM} = 236.74 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $640 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{FWHM} = 299 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuidas principalmente a las transiciones acústicas LA ( $150\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ ) y los modos de vibración ópticos LO ( $400\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. Siendo los iones pesados de Ti los responsables de la



dispersión en la zona acústica, mientras que los iones ligeros de nitrógeno lo son en la zona óptica. Los recubrimientos TiAlN muestran un espectro similar a recubrimientos TiN reportados en trabajos previos [7], con la diferencia que la banda correspondiente a las vibraciones ópticas se desplaza a corrimientos mayores (de  $560\text{ cm}^{-1}$  a  $640\text{ cm}^{-1}$ ) y que su intensidad se ve reducida en comparación con las vibraciones acústicas. Barshilia et al. atribuye este comportamiento a la incorporación de átomos de aluminio dentro de la matriz del TiN, aumentando el número de defectos cristalinos que inhiben la dispersión Raman [8]. En la figura 9b se muestra el espectro correspondiente a los recubrimientos TaN.

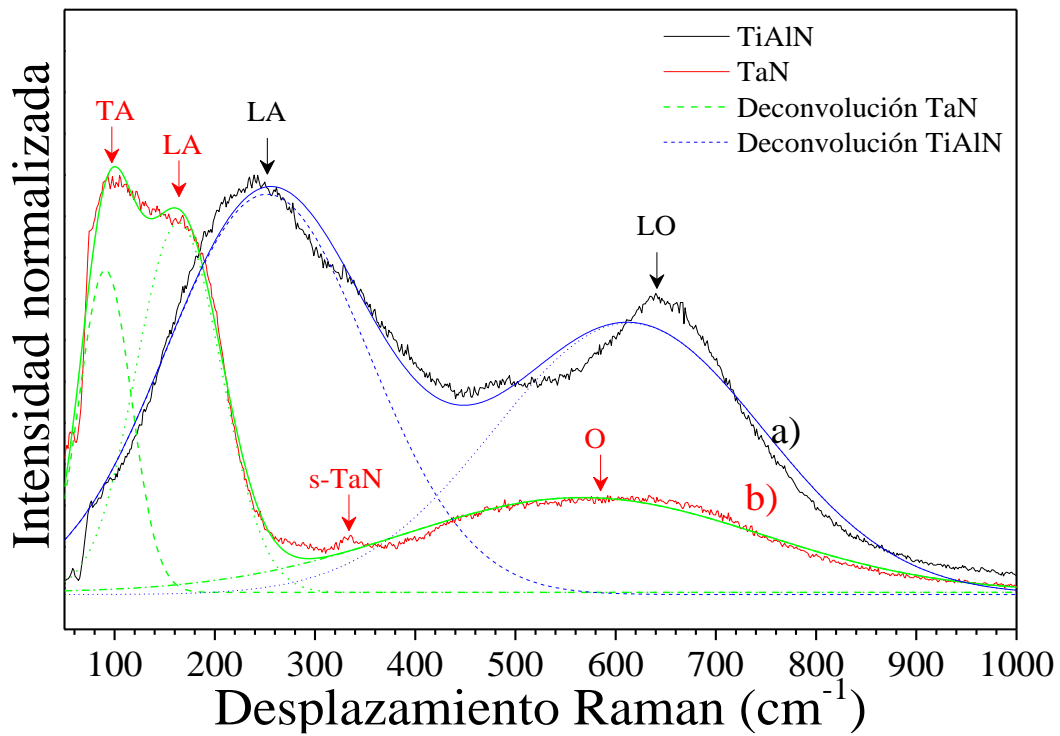


Figura 9. Espectros micro-Raman de recubrimientos monocapa: a) TiAlN and b) TaN.

Es posible identificar dos bandas principales, la primera asociada a las vibraciones acústicas de primer orden (*transversales centrada en  $91\text{ cm}^{-1}$  y longitudinales centrada en  $163\text{ cm}^{-1}$* ) con FWHM de TA =  $59,76\text{ cm}^{-1}$  y LA =  $99,16\text{ cm}^{-1}$ . Una segunda banda de menor

intensidad, más ancha y centrada a  $567\text{ cm}^{-1}$  (FWHM=  $352\text{ cm}^{-1}$ ) se observa en esta figura, la cual está asociada a las vibraciones ópticas (longitudinales y transversales de primer orden) (L,T)O. Adicionalmente, se identificó una tercera banda centrada en  $330\text{ cm}^{-1}$ , asociada por diferentes autores a la formación de TaN estequiométrico [9].

La figura 10 presenta los espectros micro-Raman de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados a diferentes velocidades de rotación.

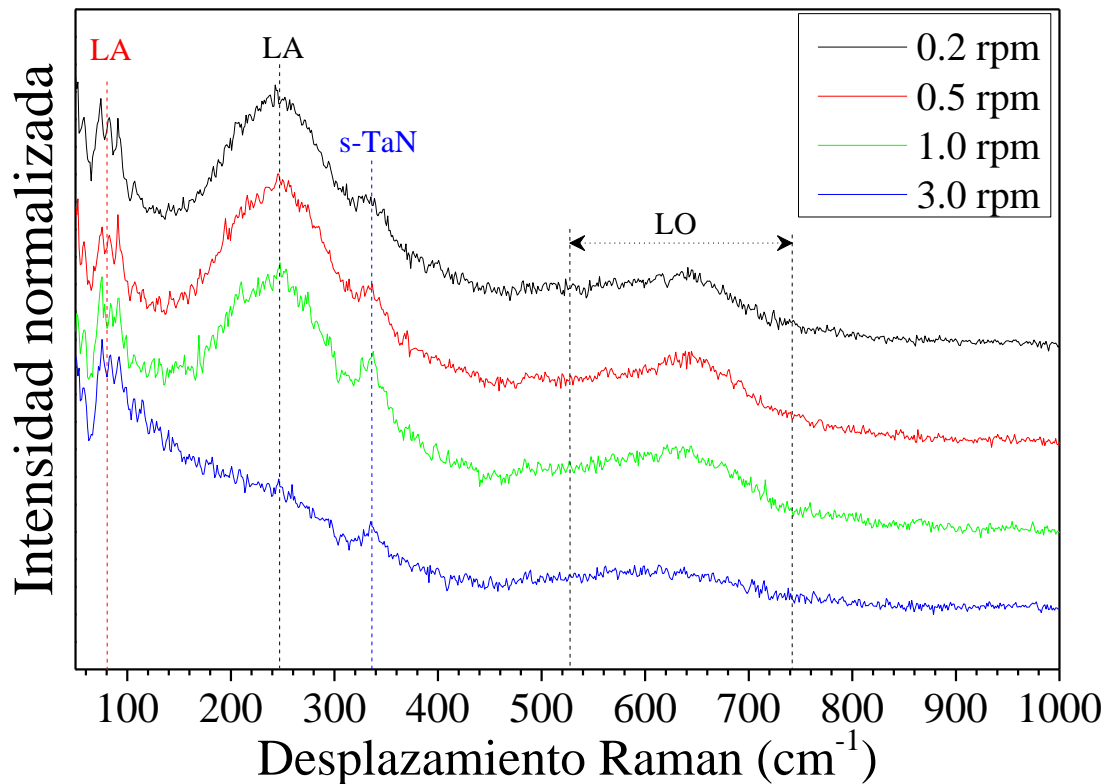


Figura 10. Espectros micro-Raman de recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados a diferentes velocidades de rotación: a) 0.2, b) 0.5, c) 1.0 and d) 3.0 rpm.

No se aprecian diferencias significativas en la forma de los espectros de los recubrimientos multicapa entre sí, pero si hay ligeras variaciones en comparación con las monocapa constituyentes TiAlN y TaN (figura 9). Se observa la banda TA para el TaN y LA para el

TiAlN centradas en  $80\text{ cm}^{-1}$  y  $240\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Se observa la banda asociada a las vibraciones ópticas entre  $460\text{ cm}^{-1}$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  y una débil señal adicional centrada en  $350\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la formación de TaN estequiométrico.

Los difractogramas DRX de los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN son presentados en la figura 11. Los recubrimientos TaN (ICSD 98-018-0957) exhiben una estructura cristalina con dirección preferencial (200) centrada en  $42.3^\circ$  (figura 11a). La figura 11b corresponde al difractograma del TiAlN (ICSD 98-018-1330), con dirección cristalográfica preferencial (111) centrado en  $38.3^\circ$ . Un pico común en ambos espectros es identificado en  $46.4^\circ$  asociado a la difracción del sustrato, la diferencia en las intensidades de este pico en cada uno de los espectros es atribuido principalmente a la diferencia en los espesores de los recubrimientos TiAlN y TaN, el espesor del TaN casi duplica la del TiAlN (figura 1).

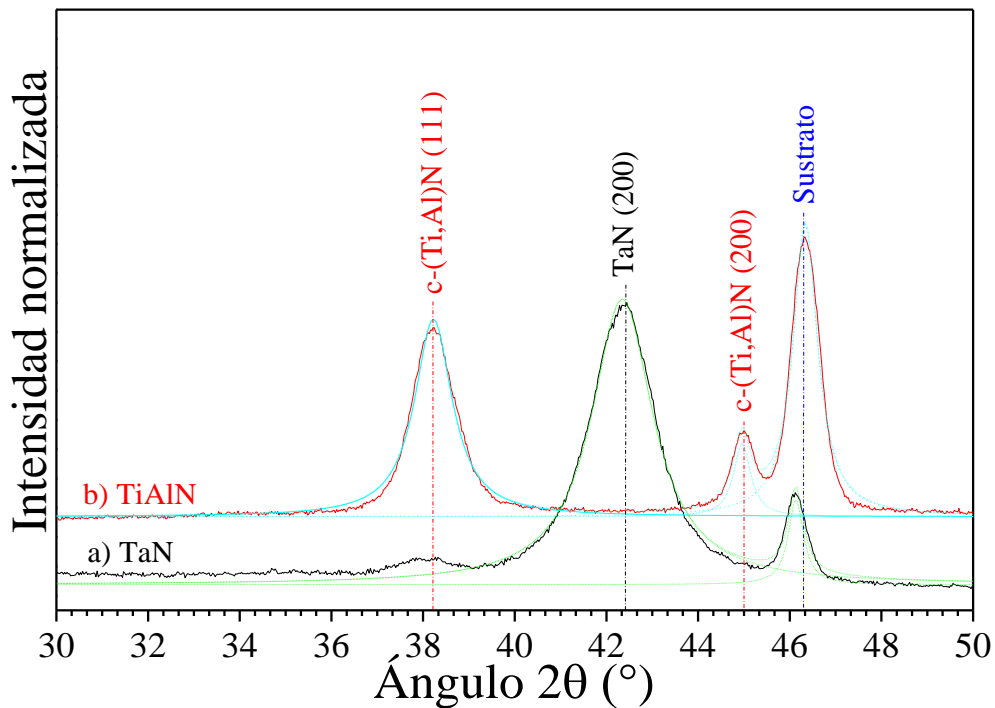


Figura 11. Difractogramas DRX de recubrimientos monocapa: a) TaN y b) TiAlN.

La figura 12 muestra los difractogramas XRD de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN. No se aprecian diferencias en los difractogramas a diferentes velocidades de rotación, sin embargo, si existen diferencias significativas en la dirección de crecimiento de los recubrimientos, en comparación con las monocapas constituyentes. Las multicapas TiAlN/TaN exhiben dos picos característicos, centrados en  $36.3^\circ$  y  $38.4^\circ$  correspondientes a las direcciones cristalográficas (111) del TaN y TiAlN, respectivamente. Las capas correspondientes al TiAlN conservan su dirección de crecimiento preferencial (111) respecto a la monocapa, sin embargo, el depósito alternado de TiAlN y TaN conlleva al cambio en la dirección de crecimiento de los recubrimientos TaN. Pasando de (200) en la monocapa a (111) en las multicapas, dirección cristalográfica en la cual se esperan las mejores prestaciones mecánicas y tribológicas, de acuerdo con M.A. Gómez et al. en el estudio realizado a multicapas de TiN/ZrN [10]. En el difractograma de los recubrimientos depositados a 3.0 rpm se identifica un pico centrado en  $35.1^\circ$ , considerando que al aumentar la velocidad de rotación de los sustratos se esperan valores menores de periodo de bicapa, que el espesor de la capa de TiAlN es cerca de la mitad del espesor del TaN y que ninguna de las monocapas constituyentes presentan picos asociados a planos cristalinos en este ángulo, es posible sugerir el crecimiento epitaxial del recubrimiento y que ese pico se encuentre asociado precisamente a difracciones satélites de la dirección cristalográfica (111). Siendo así, sería lógico esperar una difracción satélite positiva, sin embargo, Barshilia ha demostrado con recubrimientos TiN/NbN que este comportamiento no se presenta en todos los recubrimientos con crecimiento epitaxial y que la formación de ambos

satélites depende en gran medida del espaciamiento de red, el factor de dispersión de las películas y a la interdifusión entre capas de los recubrimientos [11,12].

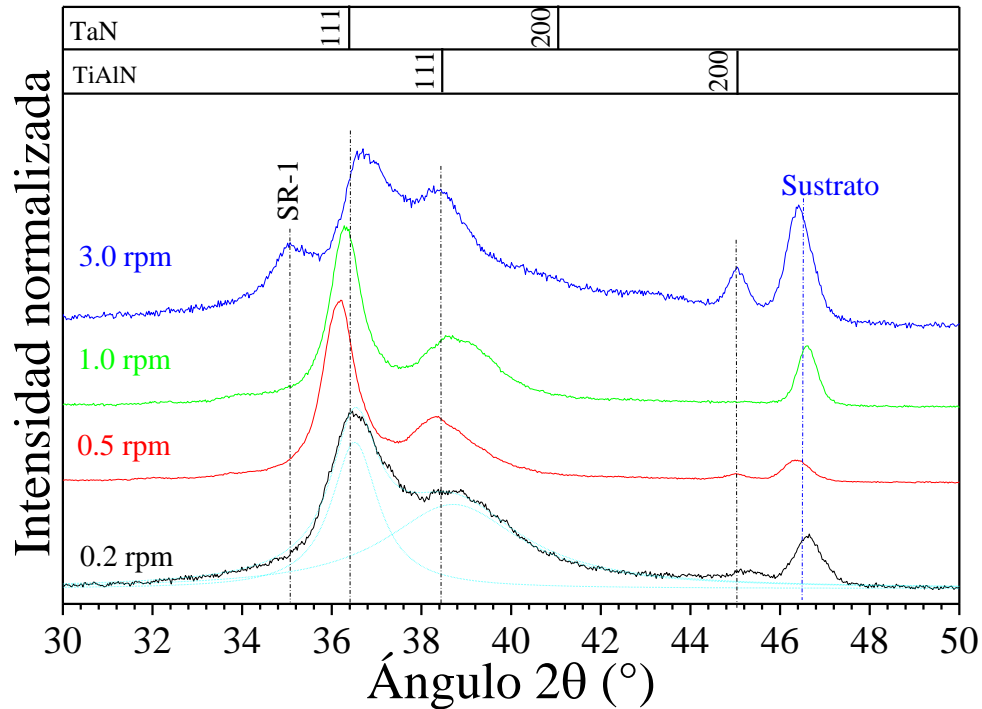


Figura 12. Difractogramas DRX de recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con diferentes velocidades de rotación.

Se realizaron deconvoluciones con ajuste lorenziano con el objetivo de obtener mayor información de los análisis DRX de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN. Los resultados de intensidad, tamaño del cristalito y FWHM se muestran en la figura 13. El análisis del TaN (111) centrado en  $36.3^\circ$  se presenta en la figura 13a, al aumentar la velocidad de rotación disminuye progresivamente el FWHM del pico cerca de un 50%, mientras que el tamaño del cristalito aumenta en la misma proporción considerando la relación inversa entre ambas propiedades. En cuanto a la intensidad de los picos en función de la velocidad de rotación, los recubrimientos de 0.5 rpm y 1.0 rpm exhiben los mayores

valores de intensidad, disminuyendo a valores de 0.5 (valores de intensidad normalizados) al aumentar la velocidad a 3.0 rpm.

En la figura 13b, se presenta el análisis realizado al pico (111) correspondiente al TiAlN centrado en  $38.4^\circ$  de los difractogramas de las multicapas TiAlN/TaN. Se observa que la intensidad y el tamaño de cristalito exhiben un comportamiento paralelo, los recubrimientos con 1.0 rpm y 3.0 rpm exhiben los valores más bajos de FWHM e intensidad, mientras que el tamaño del cristalito de los mismos es mayor a los valores de los recubrimientos depositados con 0.2 y 3.0 rpm.

Fue posible correlacionar el comportamiento de los picos TaN y TiAlN, se observó que en la medida que aumentaba la intensidad de los picos de TaN disminuye la intensidad del TiAlN (en la dirección 111). En cuanto al tamaño del cristalito de los recubrimientos, si bien presentan un comportamiento similar (con excepción del pico del TaN a 3.0 rpm), todos los tamaños de cristalito correspondientes a los picos del TaN son mayores en comparación al TiAlN.

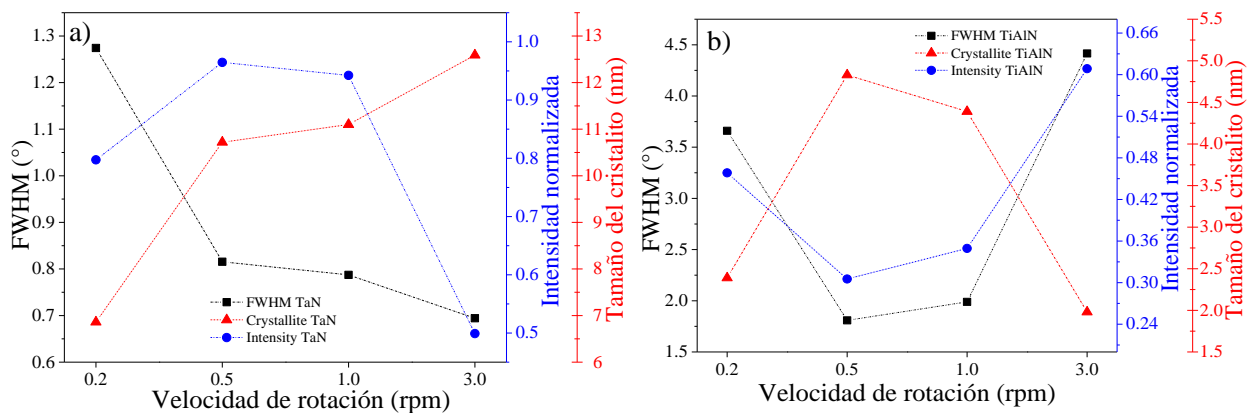


Figura 13. Análisis DRX de los picos: a) TaN (111) y b) TiAlN (111) de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN.

Las propiedades nanomecánicas de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN fueron estudiadas por nanoindentación. En la figura 14, son mostradas las curvas carga/descarga de los recubrimientos multicapa depositados con diferentes periodos de bicapa. Las curvas obtenidas son características de un comportamiento elastoplástico, con aumento progresivo en la carga hasta 2 mN y máxima profundidad de penetración de 73 nm para los recubrimientos con  $\lambda = 65$  nm.

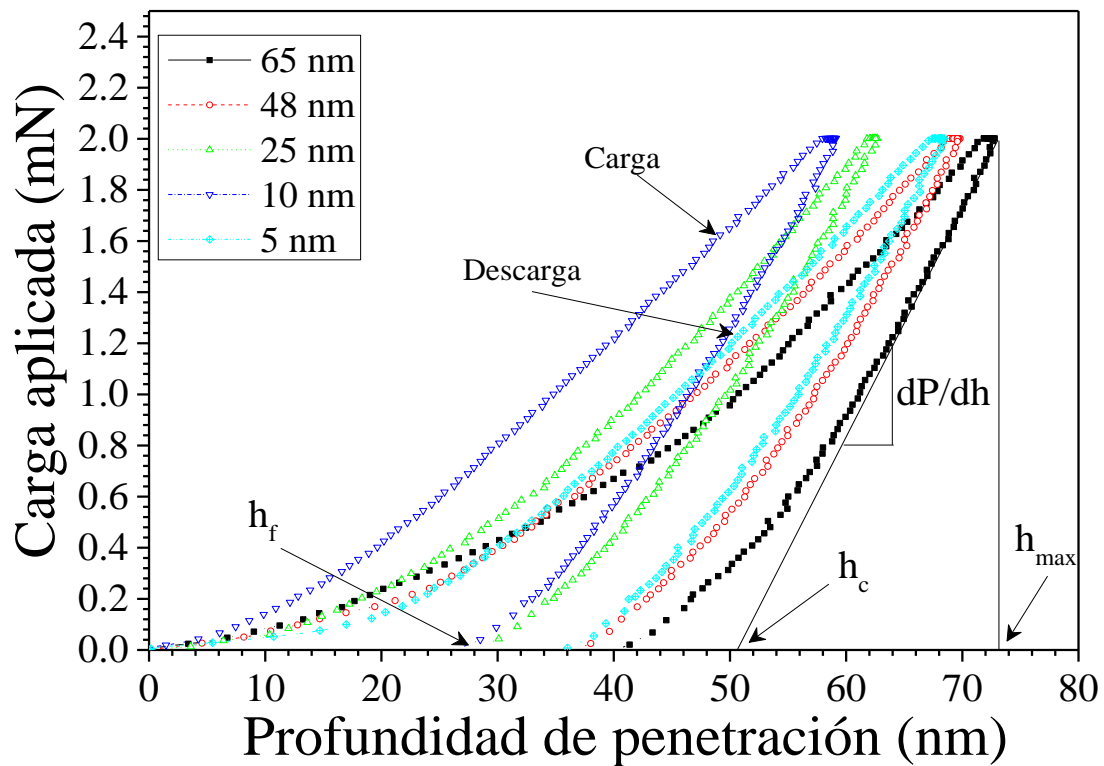


Figura 14. Curvas carga/descarga de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN con carga máxima aplicada de 2 mN.

Es posible observar una reducción progresiva en la profundidad de penetración hasta  $h = 59$  nm en la medida que el periodo de los recubrimientos es reducido a 10 nm. Finalmente, un ligero aumento en la profundidad de penetración es observada para los recubrimientos

depositados con  $\lambda = 5$  nm. Como se mencionó previamente, las curvas carga/descarga muestran un comportamiento elastoplástico de los recubrimientos. Lo que significa que una parte del total de la energía involucrada en los ensayos de nanoindentación es recuperada como energía elástica, y otra parte es disipada como energía plástica (asociada a la deformación plástica del material durante la indentación).

Calculando el área debajo de la curva de carga (energía total aplicada) y la curva de descarga (energía elástica) es posible determinar el porcentaje de recuperación elástica de los recubrimientos durante cada ensayo de indentación [13,14].

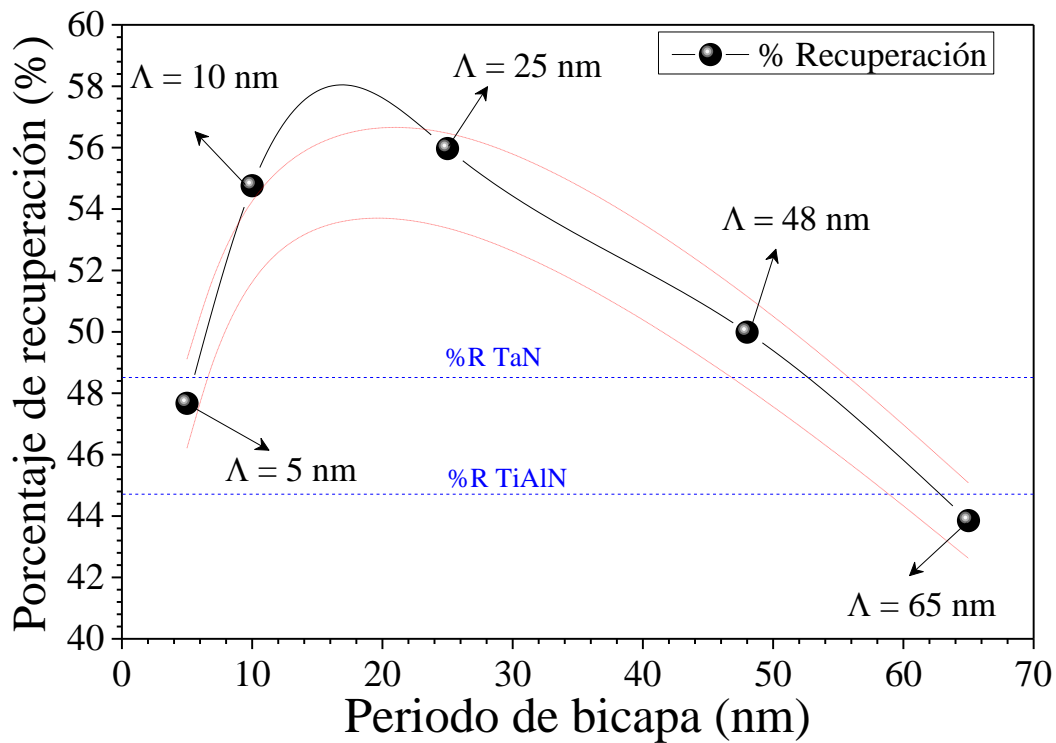


Figura 15. Porcentajes de recuperación de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN en función del periodo de bicapa, calculados a partir de las curvas de carga/descarga.

Los porcentajes de recuperación de los recubrimientos TiAlN/TaN son presentados en la figura 15. Es posible identificar un aumento progresivo en el porcentaje de recuperación de



los recubrimientos multicapa en la medida que el periodo de los recubrimientos es disminuido. Los recubrimientos TiAlN/TaN con  $\Lambda = 65$  nm exhiben un porcentaje de recuperación del 42%, mientras que los porcentajes de recuperación de los recubrimientos con  $\Lambda = 25$  nm y  $\Lambda = 10$  nm alcanzan valores cercanos al 56%. Adicionalmente, es importante anotar que los recubrimientos depositados con 10, 25 y 48 nm, exhiben porcentajes de recuperación superiores a las monocapa constituyentes TiAlN y TaN.

En la figura 16 se presentan los valores de dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlN/TaN calculados a partir de las curvas carga/descarga utilizando el método Oliver y Pharr.

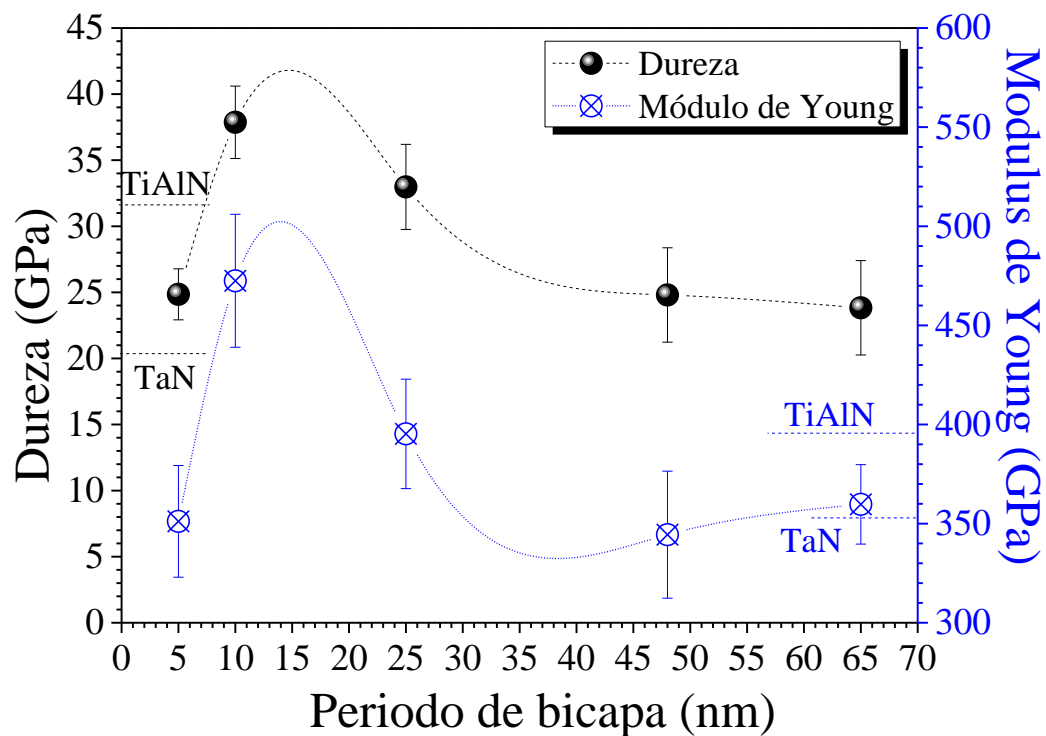


Figura 16. Dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlN/TaN en función del periodo de bicapa medidos mediante nanoindentación.

Un aumento progresivo en ambas propiedades de los recubrimientos es observado en la medida que el periodo de los recubrimientos disminuye, alcanzando valores de dureza  $H = 38$  GPa y módulo  $E = 472$  GPa para los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con  $\Lambda = 10$  nm. Sin embargo, en los recubrimientos multicapa con periodo  $\Lambda = 5$  nm una caída súbita en ambas propiedades de hasta el 35% es observada. Aunque las prestaciones mecánicas y tribológicas se ven mejoradas en la medida que el periodo es disminuido (aumento en el número de interfaces), Holleck ha reportado que el número de interfaces (conocido como volumen de interface) juega un papel fundamental en las propiedades de los recubrimientos multicapa.

Además, Holleck aclara que cada uno de los materiales es particular y que todos y cada uno de ellos exhibe un número de interfaces óptimo donde las prestaciones son significativamente mejoradas y que para los recubrimientos multicapa cerámicos generalmente este óptimo se encuentra entre 100 y 150 [15]. Los recubrimientos TiBCN/CN<sub>x</sub> [16], TiAlN/CrAlN [17] and Ti<sub>0.33</sub>Al<sub>0.67</sub>N/CrN [18] son algunos de los ejemplos que han estudiado la influencia del periodo de la bicapa sobre las propiedades mecánicas y tribológicas. Adicionalmente, un óptimo en el número de bicapas ha sido identificado. En el presente trabajo, los valores óptimos de dureza y módulo de Young se localizan entre 10 y 20 nm, por lo tanto, considerando el espesor de los recubrimientos de 1500 nm, el número de las interfaces se encuentra entre 75 y 150.

Los resultados de las relaciones  $H^3/E$  y  $H^3/E^2$  asociados con la resistencia a la fractura elástica y la resistencia a la deformación plástica respectivamente son presentados en la

figura 17. Diferentes investigaciones han establecido  $H^*/E = 0.1$  como el límite entre recubrimientos con elevada y baja resistencia elástica y plástica [19,20].

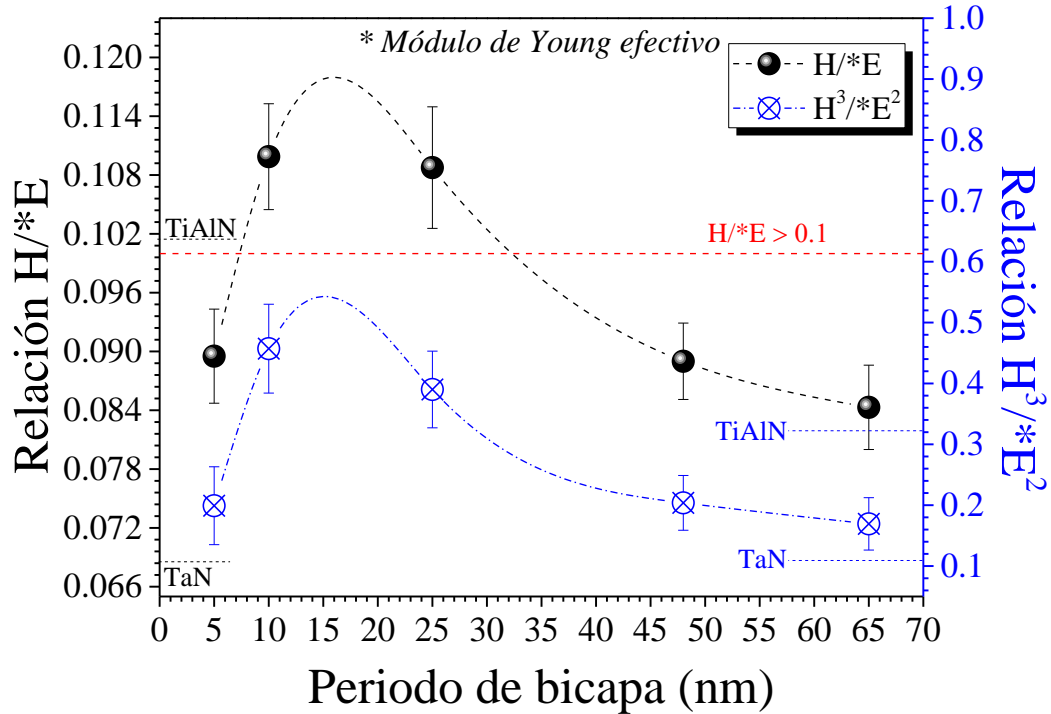


Figura 17. Relaciones  $H^*/E$  y  $H^3/*E^2$  de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN en función del periodo de bicapa.

En la figura 17 es posible observar que las relaciones  $H^*/E$  de los recubrimientos TiAlN/TaN aumentan progresivamente en la medida que el periodo de los recubrimientos es disminuido. Los recubrimientos con  $= 25$  nm y  $= 10$  nm exhiben valores superiores a 0.1, sugiriendo alta resistencia a la fractura. Comportamiento paralelo muestra la relación  $H^3/*E^2$ , autores reportan que esta relación puede ser utilizada como parámetro para predecir el comportamiento tribológico de los recubrimientos. En los resultados tribológicos de estos recubrimientos (figura 23), la relación entre ambas propiedades será discutida en profundidad.

En la figura 18 son presentadas imágenes transversales de las indentaciones realizadas a los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN. La figura 18a se observan las indentaciones realizadas a las monocapas de TiAlN a 5000X, la lamela ha sido cortada y extraída mediante FIB. En la sección transversal se observan dos indentaciones con separación de 15  $\mu\text{m}$  con el objetivo de evitar influencia entre las indentaciones.

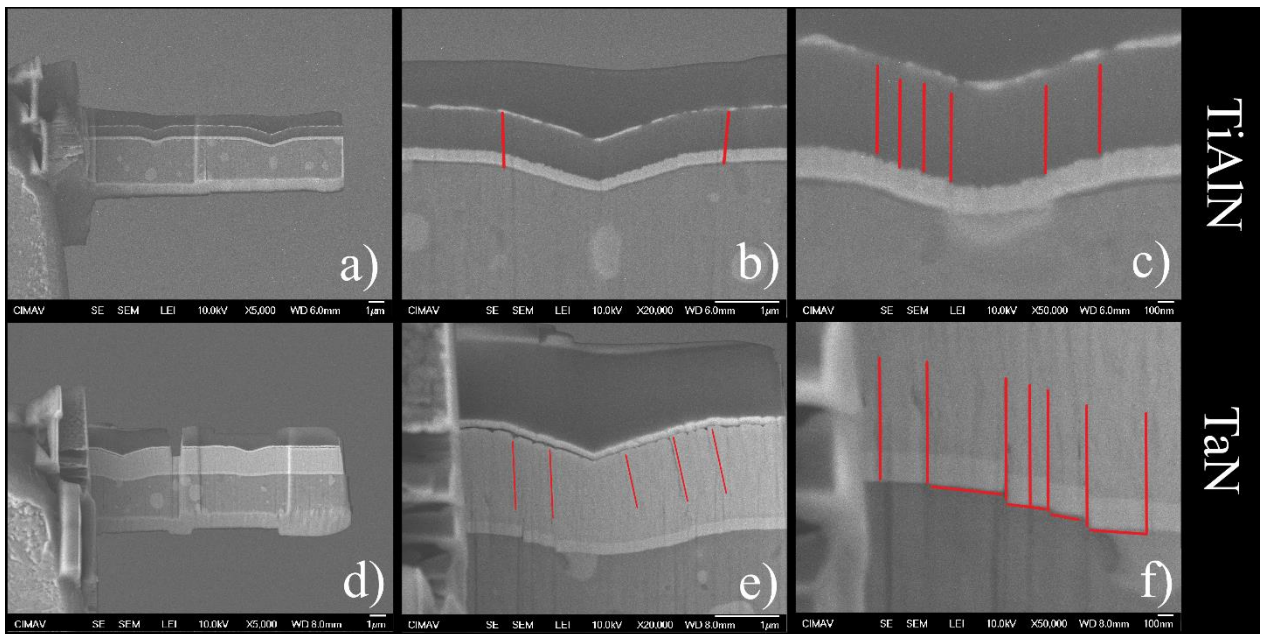


Figura 18. Imágenes transversales FE-SEM de las huellas de nanoindentación de recubrimientos monocapa: a), b) y c) TiAlN y d), e) y f) TaN.

En la figura 18b (20000 X) es presentada la sección transversal de una de las indentaciones. Se observa claramente la capa de adhesión, la capa de oro y la capa protectora de carbón. La deformación elastoplástica inducida tanto en los recubrimientos TiAlN como el sustrato M2 puede ser observada, con evidencia de cizallamiento inter-columnar a lo largo del recubrimiento y la capa de adhesión, disipándose una vez el sustrato dúctil es alcanzado. A 50000X, en la figura 18c, es posible evidenciar con mayor claridad el cizallamiento inter-

columnar, sin evidencias de grietas laterales, inclinadas o curvadas. Respecto a las nanoindentaciones hechas sobre los recubrimientos TaN, de manera análoga se observa en la figura 18d (a 5000X), dos indentaciones con separación de 15  $\mu\text{m}$ . A 20000X en la figura 18e, se magnifica una de las indentaciones y se aprecia la forma piramidal característica en la superficie del recubrimiento. Una vez más el mecanismo de deformación es el cizallamiento inter-columnar, con mayor intensidad en comparación con los recubrimientos TiAlN. Finalmente, en la figura 18f (50000X), es posible observar en mayor detalle que el único mecanismo de deformación presente es el cizallamiento inter-columnar, con evidencia de deslizamiento característico en la interface recubrimiento/sustrato, el cual es progresivo en la medida que se avanza hacia el centro de la indentación.

Imágenes representativas de las indentaciones realizadas a los recubrimientos multicapa son presentadas en la figura 19. A 5000X (figura 19a), se observa claramente las dos indentaciones hechas a los recubrimientos multicapa depositados con periodo  $\Lambda = 65 \text{ nm}$ . Se identifica claramente cada una de las monocapas constituyentes y la forma piramidal de la indentación en la superficie de los recubrimientos. En la figura 19b, a 20000X, sólo es posible observar como mecanismo principal de falla, dislocaciones inter-columnares, similar a los recubrimientos monocapa TaN. Sin embargo, una reducción en el número de dislocaciones presentes es observada. En la figura 19c (50000X), es posible observar que las dislocaciones inter-columnares fomentan el cizallamiento transversal de las multicapas TiAlN/TaN, aumentando el número de capas dislocadas en la medida que se aproxima al centro de la indentación, lo cual es congruente con la concentración de la fuerza aplicada durante la indentación.

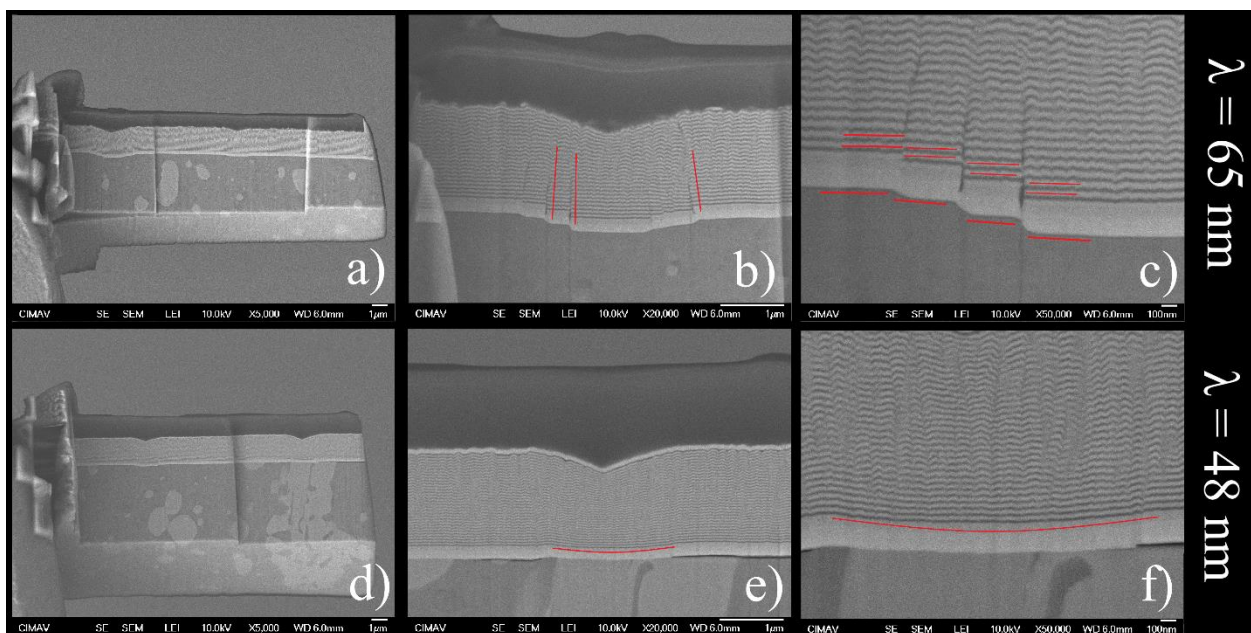


Figura 19. Imágenes transversales FE-SEM representativas de nanoindentaciones realizadas a los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con a), b) y c)  $\lambda = 65$  nm y d), e) y f)  $\lambda = 48$  nm.

En las figuras 19 d, e y f, son mostradas las nanoindentaciones de los recubrimientos con  $\lambda = 48$  nm. Similar a los recubrimientos con  $\lambda = 65$  nm, es posible observar la arquitectura multicapa, además de una diferencia significativa en el mecanismo de deformación. En la figura 19e (20000X) no es posible observar evidencias de ningún tipo de cizallamiento inter-columnar o lateral, tampoco se observan grietas inclinadas o curvadas. En la superficie de los recubrimientos (figura 19e) se observa claramente la forma piramidal de la punta de indentación Berkovich, mientras que en la interface recubrimiento/sustrato la forma cambia de piramidal a semicircular (figura 19f). Basado en las observaciones realizadas, es posible sugerir que la energía asociada al ensayo de nanoindentación es disipada progresivamente entre las interfaces en la medida que avanza transversalmente a lo largo del recubrimiento.

Si bien se evidencia una notable disminución en el número de dislocaciones intercolumnares en la medida que se aumentan el número de interfaces, estas no desaparecen por completo, principalmente porque el crecimiento columnar de los recubrimientos se conserva y el espacio entre cada una de estas columnas resulta ser un camino con baja resistencia para la propagación de los esfuerzos involucrados en los ensayos de indentación.

El método de la curvatura, junto con la ecuación de Stoney, ha sido ampliamente utilizado para medir los esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados por técnicas PVD, principalmente. En la figura 20 son presentados los esfuerzos residuales de los recubrimientos monocapa TiAlN y TaN al igual que los esfuerzos de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN. Ambos recubrimientos monocapa exhiben altos esfuerzos residuales, -8.69 Gpa y -7.01 Gpa para los recubrimientos TaN y TiAlN, respectivamente. El signo negativo es solo una convención adaptada para indicar que los esfuerzos son de tipo compresivo. En cuanto a los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN, es posible observar una disminución significativa en los esfuerzos residuales, alcanzando una disminución del 50% para los recubrimientos depositados con  $\lambda = 65$  nm (-3.98 Gpa), en comparación con las monocapas TiAlN y TaN. Adicionalmente, se aprecia una clara tendencia a la reducción de los esfuerzos en la medida que el periodo de la bicapa es disminuido. Cada una de las interfaces actúa como disipador de esfuerzos, relajando la estructura, por tanto, en la medida que el número de interfaces aumenta (disminución en el periodo de bicapa) la disminución de esfuerzos resulta ser evidente [21,22].

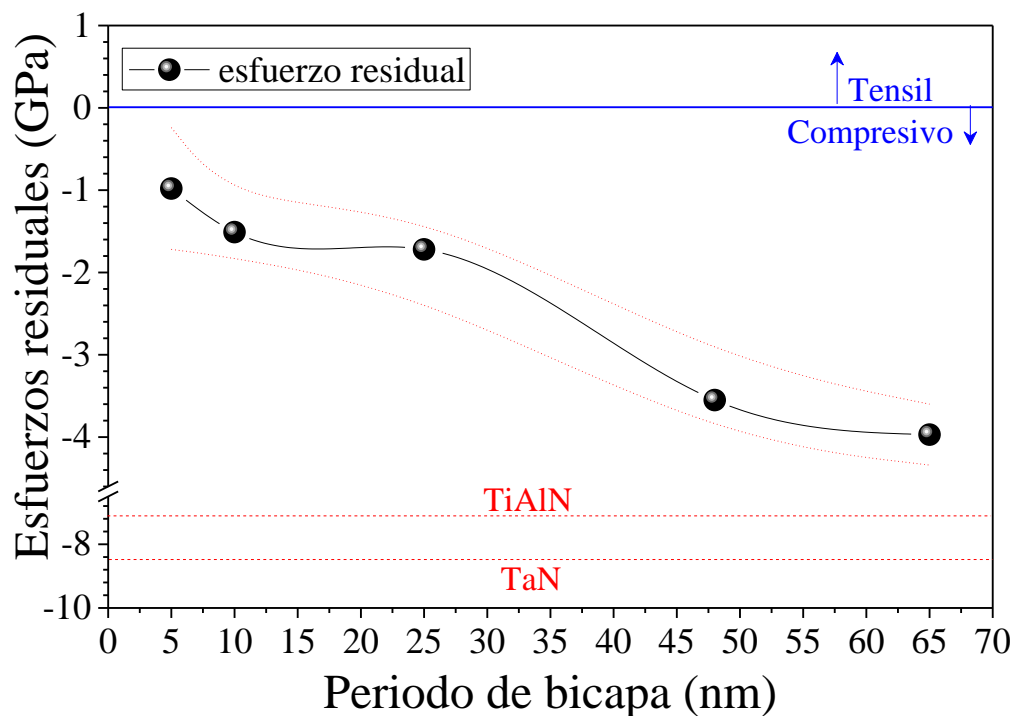


Figura 20. Esfuerzos residuales de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados a diferentes periodos de bicapa, medidos utilizando el método de curvatura y la ecuación de Stoney.

La figura 21 muestra las imágenes ópticas y FE-SEM de las rayas obtenidas mediante el ensayo de “scratch test” de los recubrimientos monocapa y multicapa. Como aspecto sobresaliente, se observa que todos los recubrimientos multicapa exhiben cargas críticas  $Lc_3$  superiores en comparación con los recubrimientos monocapa. Adicionalmente, se puede ver que la carga crítica de los recubrimientos TaN duplica la carga de los recubrimientos TiAlN, posiblemente atribuido a la mayor afinidad química entre el tantalio y la capa de adhesión de tantalio.

Los recubrimientos monocapa TaN y TiAlN exhibieron carga crítica de 8.9 N y 18.1 N, respectivamente. En cuanto a los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN, se presenta un



aumento progresivo en la adherencia en la medida que el periodo de los recubrimientos disminuye, con valores de  $l_{c3}$  de hasta 37.1 N para los recubrimientos depositados con periodo de  $\Lambda = 10$  nm, cayendo nuevamente a 31 N cuando se reduce aún más el periodo hasta los  $\Lambda = 5$  nm. Los aspectos más importantes a resaltar son: i) el aumento significativo en la adherencia de los recubrimientos multicapa hasta en un 90% en comparación con los recubrimientos monocapa y ii) la clara correlación entre la adherencia de los recubrimientos TiAlN/TaN y sus propiedades mecánicas (dureza, módulo de Young, porcentaje de recuperación, relaciones  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  y esfuerzos residuales,).

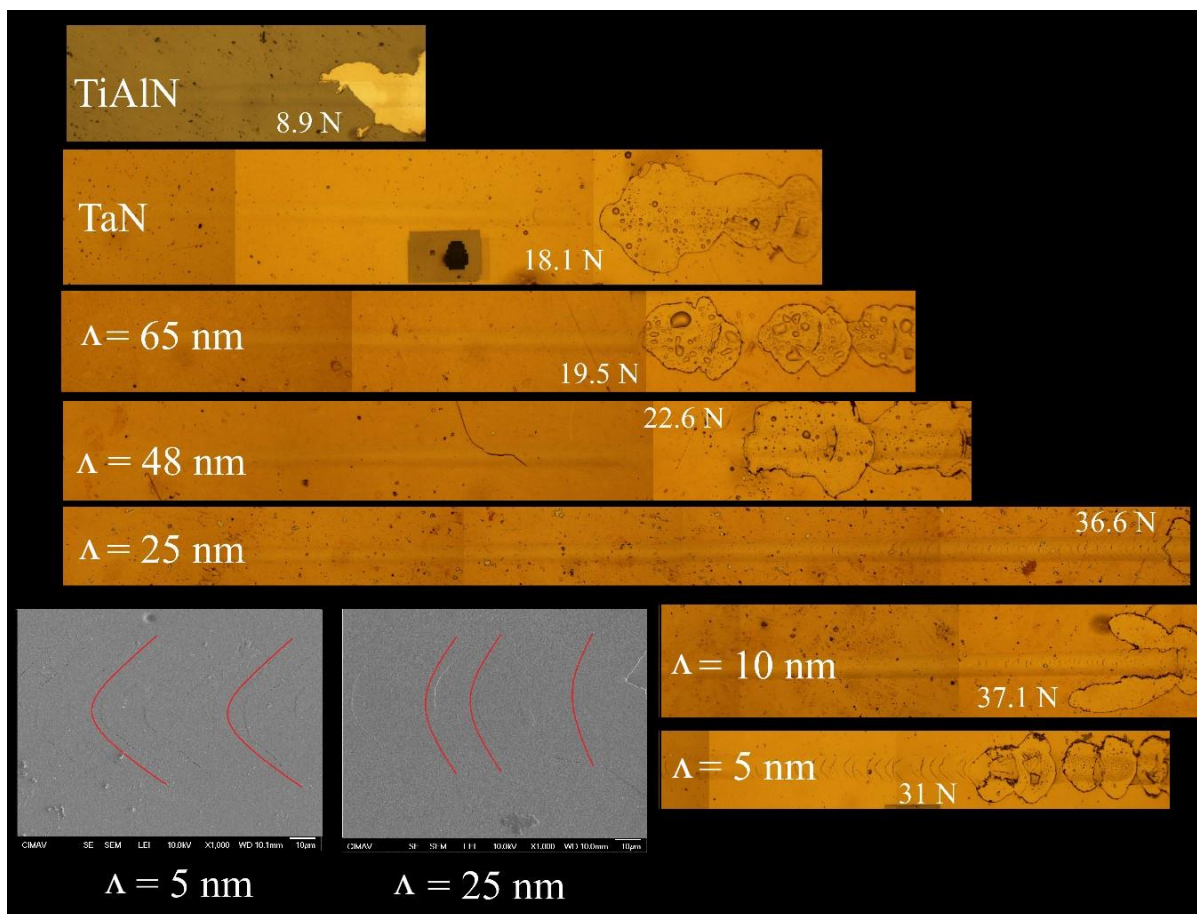


Figura 21. Imágenes ópticas y FE-SEM (Lc3) de las huellas de rayado de los recubrimientos monocapa (TiAlN y TaN) y multicapa a diferentes periodos.

En todas las rayas, se observa una falla súbita de los recubrimientos al llegar a la carga crítica  $L_{c3}$ . Adicionalmente, la propagación de espalación semicircular y de tipo compresivo es observada desde el centro de la línea de rayado hacia el exterior, desnudando el sustrato por completo incluso en áreas más externas de las fronteras del rayado. Basados en las evidencias ópticas y la norma ASTM C 1424-05, el principal mecanismo de falla puede ser por “wedging-spallation” de tipo compresivo. Este modo de falla es típico de fracturas frágiles, presentes generalmente en recubrimientos duros depositados sobre sustratos duros, como los utilizados en la presente investigación, como resultado de las fuerzas compresivas generadas delante de la punta en la medida que ésta avanza [23,24].

En la figura 22 son presentados los registros de fricción de los recubrimientos monocapa y multicapa. Con excepción de los recubrimientos TiAlN, inicialmente en los primeros 150 ciclos, todos los recubrimientos exhiben bajos coeficientes de fricción (0.2) similares a los recubrimientos TaN, una posible explicación es que la primera película con la que hace contacto el contra cuerpo es la capa de TaN, mientras que los recubrimientos TiAlN comienzan con valores más elevados (0.4); estos valores aumentan de manera súbita y rápida (después de los 150 ciclos) hasta 0.8 una vez que el régimen estable es alcanzado en 300 ciclos aproximadamente. Otros autores han reportado coeficientes de fricción para el TiAlN entre 0.6 y 0.8, dependiendo del contracuerpo utilizado y la velocidad de ensayo [25,26].

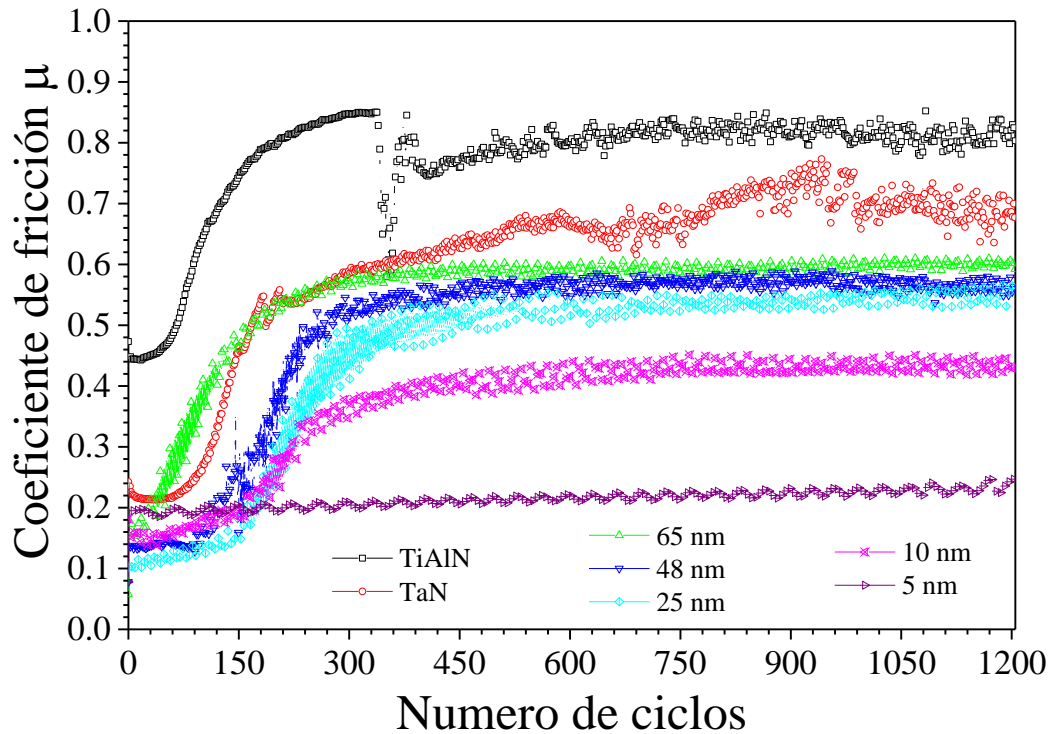


Figura 22. Registros de fricción de recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapa TiAlN/TaN depositados con diferentes periodos de bicapa.

La excepción son los recubrimientos depositados con  $\Lambda = 5$  nm, los cuales mantienen un bajo coeficiente de fricción (0.2) a lo largo del ensayo tribológico. Los recubrimientos monocapa muestran mayor dispersión en los registros de fricción en comparación con los recubrimientos multicapa, lo que sugiere que a lo largo de los ensayos, el contacto entre las superficies tribológicas con los recubrimientos multicapa fue mecánica y químicamente más estable.

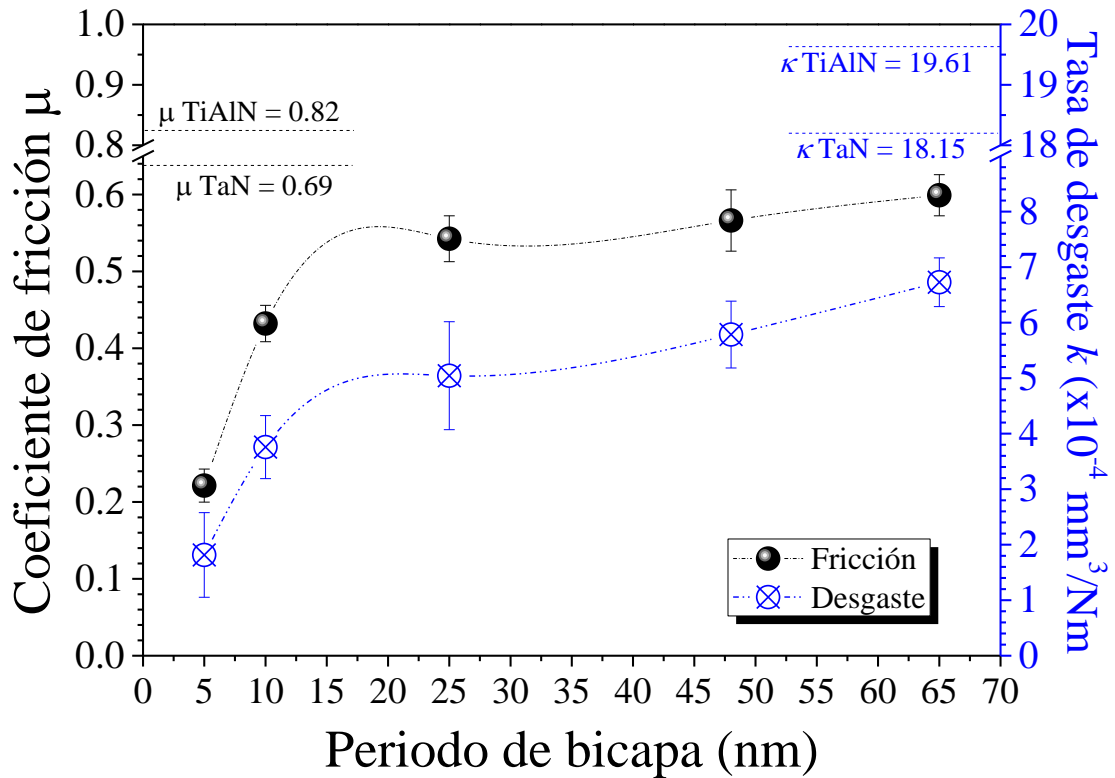


Figura 23. Coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos monocapa TiAlN, TaN y multicapas TiAlN/TaN depositados con diferentes periodos de bicapa.

Los valores promedio de los coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable son presentados en la figura 23. Todos los recubrimientos multicapa mostraron coeficientes de fricción más bajos que los recubrimientos monocapa, con tendencia a la disminución de los coeficientes en la medida que el periodo de bicapa decrece progresivamente, con valores de fricción de hasta 0.22 en los recubrimientos depositados con  $\lambda = 5$  nm. Las tasas de desgaste de los recubrimientos multicapa exhiben un comportamiento paralelo a los coeficientes de fricción, disminuyendo con el decrecimiento del periodo de bicapa, obteniendo valores de hasta  $1.8 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm con los recubrimientos con  $\lambda = 5$  nm,

correspondiendo a valores 10 veces menores en comparación con las monocapas constituyentes.

Todos los recubrimientos multicapa presentan tasas de desgaste de un orden de magnitud menores que los recubrimientos monocapa. Además, se observa que, aunque las mejores prestaciones mecánicas fueron obtenidas con los recubrimientos con  $\lambda = 10$  nm, el mejor comportamiento tribológico se obtuvo con los recubrimientos con  $\lambda = 5$  nm. En la década de los 80, Tsui et. al introduce la ecuación de Jhonson sugiriendo que la relación  $H^3/E^2$  puede ser un parámetro útil para la predicción del comportamiento de los recubrimientos en su resistencia a la deformación plástica [27]. Sin embargo, recientemente múltiples autores han reportado que difieren de la propuesta por Tsui, argumentando que la disminución del módulo de Young va en contravía con el aumento en la tenacidad. Adicionalmente, la dureza y el módulo de Young son propiedades directamente correlacionadas, y que la modificación de la una sin afectar la otra no resulta ser trivial. En los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN estudiados en esta investigación, no existe correlación directa o indirecta entre la relación  $H^3/E^2$  y el comportamiento mecánico y/o tribológico de los recubrimientos. Autores como Abad et. al han reportado el mismo en recubrimientos TiBC la falta de correlación entre la relación  $H^3/E^2$  y las propiedades tribológicas de los recubrimientos [20]. Considerando lo anterior es importante anotar que el concepto asociado con la relación  $H^3/E^2$  no es universal, que debe ser utilizado con precaución y debe ser estudiado con mayor detalle.

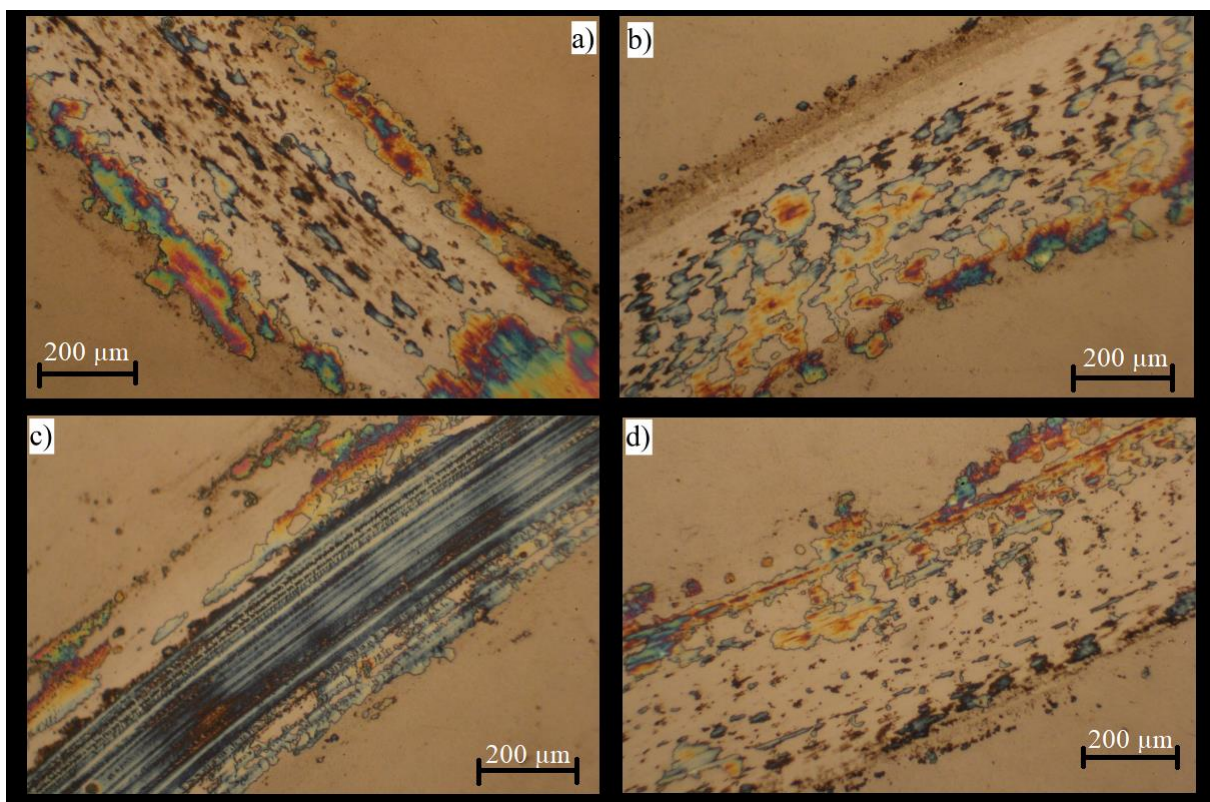


Figura 24. Imágenes ópticas representativas de las pistas tribológicas de los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con: a)  $\lambda = 65$  nm, b)  $\lambda = 48$  nm, c)  $\lambda = 10$  nm y d)  $\lambda = 5$  nm.

Las imágenes ópticas de los recubrimientos multicapa revelan la presencia de productos tribológicos adheridos sobre las pistas de desgaste de los recubrimientos (figura 24). En la figura 24a se observan las pistas de los recubrimientos TiAlN/TaN con periodo  $\lambda = 65$  nm, se aprecia claramente la presencia de partículas de desgaste en cada uno de los extremos de las pistas de desgaste, adicionalmente se observa la adherencia de las partículas formadas en el interior de las pistas de desgaste. La presencia de colores iridiscentes sugiere reacciones tribo-oxidativas entre los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN y el contracuerpo WC-Co. Comportamiento similar es observado en los recubrimientos

depositados con  $\lambda = 48$  nm (figura 24b), sin embargo, se aprecia una disminución en la adhesión de las partículas de desgaste en los extremos de la pista de desgaste, mientras que el tamaño y cantidad de partículas adheridas dentro de la pista tribológica aumenta. En la figura 24c, es posible identificar la formación de surcos en los recubrimientos TiAlN/TaN depositados con periodo  $\lambda = 10$  nm, sugiriendo desgaste abrasivo como principal mecanismo de desgaste. Para los recubrimientos con  $\lambda = 5$  nm (figura 25d), se observa un comportamiento similar a los recubrimientos con periodos mayores, sin embargo, se puede apreciar una ligera disminución en la cantidad de partículas adheridas y en el número de puntos con colores iridiscentes que sugieren reacciones tribo-oxidativas.

En las imágenes FE-SEM de las pistas de desgaste, mostradas en la figura 25, se observan las partículas de desgaste adheridas dentro de las huellas. En la figura 25a y 25b, se pueden identificar partículas tipo escamas (flake-like), este tipo de partículas son generadas durante el proceso de delaminación debido a la acumulación de esfuerzos de cizalladura plástica entre el par tribológico, mientras que en los recubrimientos con  $\lambda = 5$  nm (figura 25c), como se observó en las imágenes ópticas, la mayor concentración de partículas de desgaste adheridas se da a lado y lado de la pista tribológica. Los dos EDS en diferentes zonas y un mapeo fue realizado con el objetivo de estudiar la naturaleza de las partículas adheridas sobre las pistas tribológicas. En la figura 25d son mostrados los resultados EDS obtenidos, el área 1 correspondiente a la zona central de las partículas de desgaste formadas y el área 2 fuera de las mismas. En la figura 25e, es presentada la distribución de oxígeno obtenida en el mapeo por EDS, se observan claramente la diferencia entre las dos zonas, una con elevada concentración de oxígeno (área 1) asociada con las partículas de desgaste adheridas



y la segunda con baja concentración de oxígeno, correspondiente al área 2, libre de partículas de desgaste.

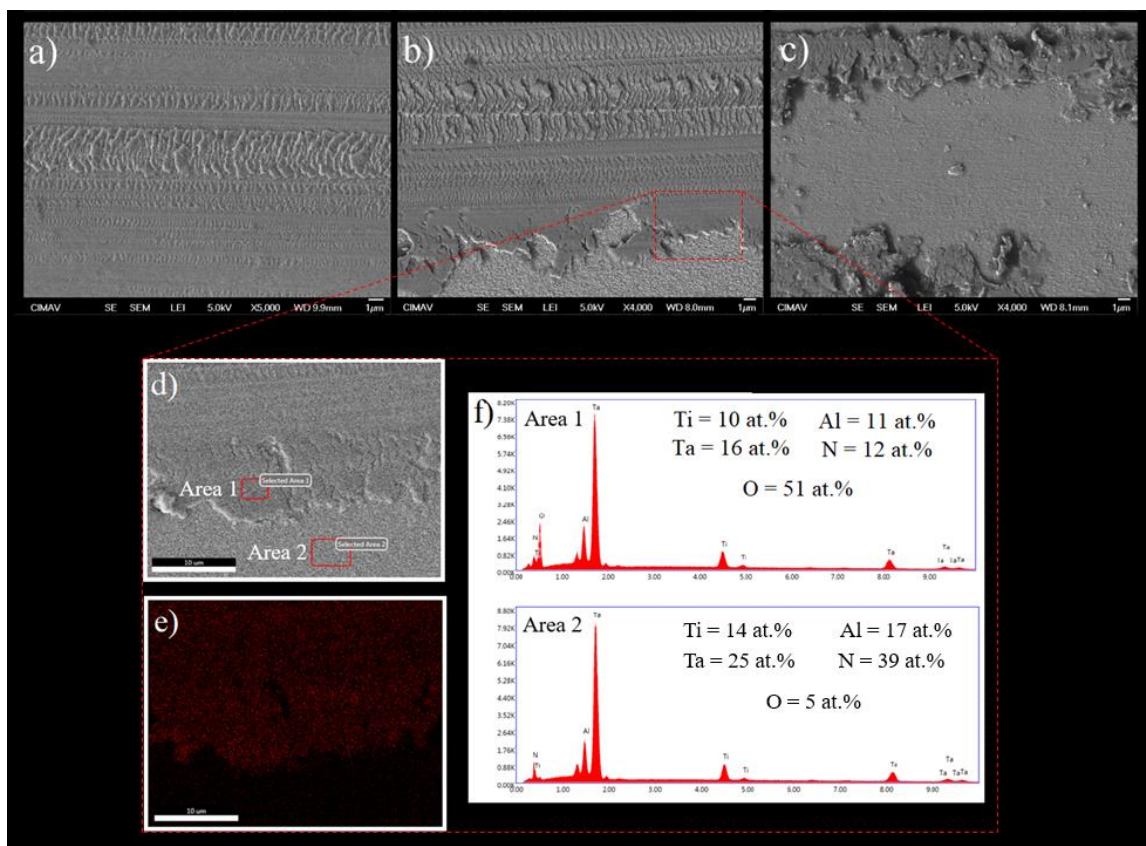


Figura 25. Imágenes FE-SEM representativas de las pistas tribológicas de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN depositados con: a)  $\lambda = 65$  nm, b)  $\lambda = 10$  nm and c)  $\lambda = 5$  nm.

Los espectros EDS correspondientes a cada una de las áreas estudiadas son presentados en la figura 25f, adicionalmente se muestran los porcentajes atómicos elementales. Congruentes con el mapeo realizado (figura 25e), en el área uno se observa un alto contenido de oxígeno con porcentajes superiores al 50 at.%, con lo cual es posible afirmar que las partículas de desgaste formadas durante los ensayos tribológicos son principalmente óxidos. Por otro lado, en el área 2, se observa una concentración de oxígeno muy baja



(5 at.%), con estos resultados es posible afirmar que la zona corresponde a los recubrimientos y que el sustrato no ha sido desnudado.

A partir de las imágenes FE-SEM y de la microscopía óptica, se puede decir que el aumento del período provocó un aumento paralelo de la formación de tribo-película en las pistas de desgaste, lo que se tradujo en mayores coeficientes de fricción, ya que el contacto con la superficie tribológica comenzó a estar regido por óxidos formados a partir del oxígeno y la humedad de la atmósfera. Otros autores han encontrado comportamiento similar en recubrimientos monocapa AlCrN, TiAlN, TiN, TiAlVN, TiAlTaN y AlN [28,29]. El comportamiento tribológico de estos recubrimientos de nitruro puede estar fuertemente influenciado por la presencia de humedad a temperatura ambiente, ya que la formación continua de óxidos en contacto con el deslizamiento puede provocar la remoción del material por mecanismos abrasivos, como ocurrió en el recubrimiento multicapa con  $\lambda = 10$  nm, mostrado en la figura 24c.

#### 4.4. Conclusiones

Fue posible modificar el periodo de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN utilizando únicamente la velocidad de rotación de los sustratos, disminuyendo progresivamente el período de bicapa a medida que aumenta la velocidad de rotación de los sustratos. Como era de esperar, en recubrimientos con períodos de bicapa mayores fue posible identificar la arquitectura multicapa con cortes transversales por FIB y observando su sección transversal por FE-SEM. Para recubrimientos por debajo de  $\lambda = 25$  nm, fue necesario realizar análisis por TEM para calcular el período de bicapa de los recubrimientos. Todos los recubrimientos

multicapa presentaban una estructura definida entre capas, sin embargo, a través de TEM fue posible observar que los recubrimientos presentan una interface “no cero”. Esto significa que hay una zona de inter-difusión de pocos nanómetros entre cada una de las capas.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los recubrimientos, tanto los porcentajes de recuperación como la dureza y el módulo de Young presentan un comportamiento paralelo. Todas las propiedades aumentan progresivamente a medida que disminuye el período de bicapa de los recubrimientos. Sin embargo, hay un punto óptimo entre 10 y 25 nm, una vez que se alcanza el punto óptimo, las propiedades disminuyen súbitamente. Se observó un comportamiento similar en las tensiones residuales, una disminución significativa en comparación con las monocapa de TiAlN y TaN, con una reducción cercana al 50%. El aumento del número de interfaces facilita la relajación de la estructura tanto de las tensiones intrínsecas como extrínsecas.

A través de la FIB, fue posible estudiar las secciones transversales de las huellas de nanoindentación. Se han podido identificar los principales mecanismos de deformación presentes en los recubrimientos estudiados. En el caso de los recubrimientos monocapa, se observó que el mecanismo principal era el cizallamiento inter-columnar, además, el cizallamiento en los recubrimientos de TaN evoluciona progresivamente hasta llegar al sustrato, lo que se evidencia en la formación de escalones en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato. Por otro lado, en los recubrimientos multicapa se observó una disminución significativa del cizallamiento inter-columnar a medida que disminuye el período de los recubrimientos.

La adherencia de los recubrimientos fue uno de los resultados más significativos obtenidos en la presente investigación. Se pudo observar un aumento de las cargas críticas de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN en comparación con los recubrimientos individuales TiAlN y TaN (cargas críticas individuales de 9 N y 18 N), alcanzando cargas críticas de 37 N para recubrimientos con un período de 10 nm. Es importante destacar que todos los recubrimientos multicapa presentan adherencia superior a las monocapa constituyentes. Finalmente, se pudo observar claramente la influencia de la arquitectura multicapa y del período bicapa en las propiedades mecánicas y tribológicas. Tanto los coeficientes de fricción como las tasas de desgaste mostraron una disminución significativa en sus valores.

#### 4.5. Referencias

- [1] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using an displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [2] Baben M, Raumann L, Music D, Schneider J (2012) Origin of the nitrogen over- and understoichiometry in Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N thin films. *J. Phys.: Condens. Matter.* 24:155401 (3pp). <http://doi.org/10.1088/0953-8984/24/15/155401>
- [3] Koutná N, Holvec D, Svoboda O, Klimashin F.F, Mayrhofer P.H (2016) Point defects stabilise cubic Mo-N and Ta-N. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49:375303 (8pp). <http://doi.org/10.1088/0022-3727/49/37/375303>
- [4] J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, M.E. Gómez, G. Zambrano, J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto, TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5898–5904. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.071>
- [5] Barshilia H.C, Selvakumar C, Rajam K.S, Gopinadhan K, Chaudhary S (2008)

Investigation of interface properties of sputter deposited TiN/CrN superlattices by low angle x-ray reflectivity. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41:205409. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/41/20/205409>

[6] Barshilia H.C, Rajam K.S (2003) Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive d.c. magnetron sputtering. *Bull. Mater. Sci.* 26: 233–237. <http://doi.org/10.1007/BF02707797>

[7] Contreras E, Galindez Y, Rodas M.A, Bejarano G, Gómez M.A (2017) CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* 332:214–222. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.086>

[8] Barshilia H.C, Rajam K.S (2004) Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings. *J. Mater. Res.* 19:3196–3205. <http://doi.org/10.1557/JMR.2004.0444>.

[9] Spyropoulos-Antonakakis N, Sarantopoulou E, Drazic G, Kollia Z, Christofilos D, Kourouklis G, Palles D, Cefalas A (2013) Charge transport mechanisms and memory effects in amorphous TaN<sub>x</sub> thin films. *Nanoscale Res. Lett.* 8:432. <http://doi.org/10.1186/1556-276X-8-432>.

[10] Gómez M.A, Bejarano G, Osorio J (2010) Improvement of mechanical and tribological properties in industrial tools by means of application of TiN/ZrN multilayer coatings. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 54: 91-100. <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/ingenieria/article/view/14169>.

[11] Barshilia H.C, Rajam K.S, Sridhara D.V (2006) Characterization of low temperature deposited nanolayered TiN/NbN multilayer coatings by cross-sectional transmission electron microscopy. *Surf. Coatings Technol.* 200:4586–4593. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.016>

[12] Chu X, Wong M.S, Sproul W.D, Rohde S.I, Barnett S.A (1992) Deposition and properties of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 10: 1604–1609. <http://doi.org/10.1116/1.578030>

- [13] K. Jha, N. Suksawang, D. Lahiri, A. Agarwal, Evaluating initial unloading stiffness from elastic work-of-indentation measured in a nanoindentation experiment, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 789–797. <http://doi.org/10.1557/jmr.2013.3>
- [14] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková, Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 154 (2002) 304–313. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01714-5](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01714-5)
- [15] H. Holleck, Designing Advanced Coatings for Wear Protection, *Surf. Eng.* 7 (1991) 137–144. <http://doi.org/10.1179/sur.1991.7.2.137>
- [16] J. Lin, J.J. Moore, M. Pinkas, D. Zhong, W.D. Sproul, TiBCN:CN<sub>x</sub> multilayer coatings deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 617–622. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.050>
- [17] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, K.P. Bhatti, S. Chaudhary, Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 27 (2009) 29. <http://doi.org/10.1116/1.3013858>
- [18] S.-S. Ahn, K.-S. Oh, T.-J. Chung, J.-K. Park, Hardness and Oxidation Resistance of Ti<sub>0.33</sub>Al<sub>0.67</sub>N/CrN Nano-multilayered Superlattice Coatings, *J. Korean Ceram. Soc.* 56 (2019) 49–55. <http://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.1.08>
- [19] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 50–65. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
- [20] M.D. Abad, J.C. Sánchez-López, M. Brizuela, A. García-Luis, D. V. Shtansky, Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 5546–5552. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.038>
- [21] J.C. Caicedo, A. Guerrero, W. Aperador, Determination of multilayer effect evidence on metal carbon-nitride system, *J. Alloys Compd.* 785 (2019) 178–190.

<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.151>

- [22] B.O. Postolnyi, V.M. Beresnev, G. Abadias, O. V. Bondar, L. Rebouta, J.P. Araujo, A.D. Pogrebnjak, Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness, *J. Alloys Compd.* 725 (2017) 1188–1198. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.010>
- [23] S.J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498. [http://doi.org/10.1016/S0301-679X\(97\)00012-1](http://doi.org/10.1016/S0301-679X(97)00012-1)
- [24] L. hui Zhu, C. Song, W. yang N, Y. xiong Liu, Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 26 (2016) 1638–1646. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64273-5](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64273-5)
- [25] W.Y.H. Liew, J.L.L. Jie, L.Y. Yan, J. Dayou, C.S. Sipaut, M.F. Bin Madlan, Frictional and wear behaviour of AlCrN, TiN, TiAlN single-layer coatings, and TiAlN/AlCrN, AlN/TiN nano-multilayer coatings in dry sliding, *Procedia Eng.* 68 (2013) 512–517. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.214>
- [26] A.J. Gant, M.G. Gee, L.P. Orkney, The wear and friction behaviour of engineering coatings in ambient air and dry nitrogen, *Wear.* 271 (2011) 2164–2175. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2011.02.032>
- [27] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R.L. White, S. Anders, A. Anders, I.G. Brown, Nanoindentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks, *MRS Proc.* 383 (1995) 447. <http://doi.org/10.1557/PROC-383-447>
- [28] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, The influence of bias voltage on structure and mechanical/tribological properties of arc evaporated Ti-Al-V-N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 1050–1054. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.045>
- [29] M. Pfeiler, G.A. Fontalvo, J. Wagner, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, Arc evaporation of Ti-Al-Ta-N coatings: The effect of bias voltage and Ta on high-temperature tribological properties, *Tribol. Lett.* 30 (2008) 91–97.

<http://doi.org/10.1007/s11249-008-9313-6>

# Capítulo 2

*En este capítulo son presentados los resultados de los recubrimientos cuaternario TiAlTaN, los cuales han sido depositados variando el contenido de tantalio y evaluando su influencia en las propiedades microestructurales de los recubrimientos. Posteriormente, fueron estudiadas las propiedades mecánicas y tribológicas y correlacionadas con los cambios microestructurales encontrados.*



## 5. **Capítulo 2.** INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TANTALIO EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS TiAlTaN.

### 5.1. Introducción.

La incorporación de nuevos elementos en los recubrimientos binarios y ternarios ha sido una estrategia común para la fabricación de recubrimientos con propiedades mecánicas, tribológicas, térmicas y de corrosión, superiores a los recubrimientos binarios convencionales [1,2]. Partiendo de las buenas prestaciones de los recubrimientos TiAlN, diversos investigadores lograron mostrar que la incorporación de tantalio en los recubrimientos TiAlN para la formación de un recubrimiento cuaternario TiAlTaN trae consigo mejoras significativas en los recubrimientos. Particularmente en la dureza de los recubrimientos, aumentando la estabilidad de la fase cubica meta-estable y evitando la descomposición espinodal y posterior formación de fases tipo wurzita [3]. Otro aspecto importante es la estabilidad térmica y resistencia a la corrosión, ya que, al disminuir los cambios de fase en el material (de c-AlN a w-AlN principalmente) y la formación de óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{TiO}_2$ , se reducen los cambios volumétricos en la estructura del material evitando así la formación de grietas y consecuente la difusión de oxígeno a través de la estructura del recubrimiento [4]. Si bien, los primeros principios microestructurales sobre los mecanismos de formación microestructural han sido propuestos por autores como Holec [5], el estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de los sistemas TiAlTaN no han sido estudiados en detalle, con esta investigación se propone la correlación entre la

microestructura de los recubrimientos TiAlTaN y sus propiedades mecánicas y tribológicas, en función del contenido de tantalio.

## 5.2. Procedimiento experimental.

### 5.2.1. Depósito de los recubrimientos.

Cuatro recubrimientos de TiAlTaN fueron depositados mediante pulverización catódica magnetrón DC. Sustratos AISI M2 fueron utilizados para el depósito de los mismos, las dimensiones fueron de 1.6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor. Adicionalmente, se depositó un recubrimiento de TiAlN bajo las mismas condiciones que los recubrimientos de TiAlTaN para efectos de comparación entre las propiedades mecánicas principalmente. Con el objetivo de aumentar la dureza de los sustratos, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico de austenización a una temperatura de 1025 °C, seguido de un enfriamiento rápido en aceite y finalmente revenida a 450 °C, con este procedimiento la dureza de los sustratos fue superior a los  $62 \pm 2$  HRC. Posteriormente los sustratos fueron pulidos con lijas de SiC con diferentes tamaños de grano (#300, #600, #1000, #1500). Posterior al pulido, los sustratos fueron pulidos hasta acabado espejo con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente, los sustratos fueron limpiados en ultrasonido en una solución de etanol:acetona 3:4 durante 0.5 horas, con el objetivo de eliminar cualquier impureza remanente del proceso de pulido.

Los recubrimientos fueron depositados utilizando un equipo de pulverización semi-industrial de sección rectangular de diseño y construcción propia con dimensiones de 550x600x800 mm<sup>3</sup>. Se utilizaron dos blancos, uno de Ti-Al (50-50 wt.%) y un segundo

blanco de Ta (99.9 wt.%) con dimensiones de 500x100x6 mm<sup>3</sup> posicionados frente a frente. Después del montaje de las muestras la cámara fue evacuada a una presión background menor a 10<sup>-3</sup> Pa, seguido por una limpieza iónica de los blancos, introduciendo un flujo de 40 sccm de Argón y a una presión de 3 Pa, temperatura de 523 K y potencias de 500 W aplicadas a cada uno de los blancos (Ti-Al y Ta). De igual forma, una vez finalizada la limpieza de los blancos, se procedió con la limpieza de los sustratos utilizando un voltaje bias aplicado a éstos de -700V y ciclos de trabajo pulsado 80 µs/10 µs.

Para el depósito de los recubrimientos de TiAlN sin dopar se utilizó una mezcla de argón/nitrógeno con 19 % de nitrógeno y el balance de argón, la temperatura de depósito fue de 250 °C, la presión de trabajo fue de 0.45 Pa, voltaje bias de -70 V y potencia aplicada al blanco de Ti-Al de 2200 W antes del proceso de depósito, fue depositada una capa de anclaje de tantalio con 80 nm de espesor aproximadamente, con el objetivo de aumentar la adherencia de los recubrimientos; se utilizó una potencia de 1450 W, con flujo de argón de 30 sccm y velocidad de rotación de los sustratos de 12 rpm durante 5 minutos. Una vez la capa de adhesión fue depositada, se introdujo en la cámara un flujo de 7 sccm de nitrógeno, durante 4 horas para la formación del respectivo nitruro con el espesor deseado.

En cuanto a los recubrimientos TiAlTaN, fueron depositados cuatro sistemas, las condiciones fueron iguales a los recubrimientos TiAlN y únicamente se encendió el blanco de tantalio para dopar los recubrimientos, variando la potencia aplicada al blanco de tantalio: 0.22 kW, 0.44 kW, 0.55 kW y 0.77 kW. El tiempo de depósito fue ajustado para obtener recubrimientos con espesores similares y cercanos a los 2000 nm.

### 5.2.2. Caracterización de los recubrimientos

Con el objetivo de evaluar la morfología transversal de los recubrimientos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM marca JEOL JSM-7401F, para esto los recubrimientos fueron fracturados transversalmente en nitrógeno líquido para revelar dicha microestructura. La cristalinidad de los recubrimientos fue evaluada mediante difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractor EMPYREAN en el modo Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  con ánodo de Co y longitud de onda  $\lambda = 1.7890100 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA, rango de escaneo de  $20^\circ$  to  $65^\circ$  y paso de  $0.017^\circ$ .

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiAlTaN fueron medidas por nanoindentación utilizando un nanoindentador Agilent G200 con punta de diamante tipo Berkovich con radio de curvatura de  $20 \pm 5 \text{ nm}$ . El nanoindentador fue calibrado utilizando un estándar de sílica fundida (13 GPa). Los parámetros de la función de área fueron:  $C_0 = 24.02$ ,  $C_1 = -179.21$ ,  $C_2 = 6703.01$ ,  $C_3 = -25333.40$  and  $C_5 = 18810.3$ . Las propiedades mecánicas fueron medidas utilizando el método de Oliver y Pharr [6], máxima carga de 2 mN, módulo de poisson de 0.23 y tiempo de sostenimiento de 2 segundos. Adicionalmente, la tenacidad a la fractura fue evaluada mediante micro-indentación Vickers, utilizando una carga aplicada de 1 N, posteriormente la longitud de las grietas fue determinada mediante FE-SEM.

La adherencia de los recubrimientos fue evaluada mediante ensayos de rayado con incremento lineal de la carga de 0-100 N. Los ensayos fueron realizados bajo la norma ASTM C1624, la longitud de la raya fue de 10 mm, utilizando una punta de diamante esfero-cónica con radio de curvatura en la punta de  $200 \text{ }\mu\text{m}$  con geometría similar a los

indentadores rockwell C, todo utilizando un equipo de rayado Revetest CSM, el tiempo de rayado fue de 60 s. Finalmente, las propiedades tribológicas de los recubrimientos fueron evaluadas utilizando un tribómetro de “CSM instruments” tipo esfera sobre disco. Se utilizaron esferas de WC-Co 6wt.% ( $H_v = 1550$ ) como contracuerpo con diámetro de 6 mm con velocidad relativa de 0.4 m/s, carga normal de 1 N, radio de huella de 2 mm y 1600 ciclos. Los ensayos fueron realizados a condiciones ambientales de laboratorio con una temperatura de  $25 \pm 2$  °C y humedad relativa de  $50 \pm 5\%$ . La tasa de desgaste fue calculada por pérdida de volumen, se utilizó un perfilometro Bruker DektakXT para calcular el área removida en las huellas. Previo a todos los ensayos tribológicos, tanto muestras como contracuerpos fueron limpiadas en una solución de etanol para eliminar cualquier tipo de contaminación o grasa sobre el par tribológico. Luego de los ensayos las pistas tribológicas fueron observadas bajo el microscopio óptico y SEM para dilucidar los mecanismos de desgaste.

### 5.3. Resultados

Con el objetivo de observar la microestructura de los recubrimientos TiAlTaN, muestras de acero recubiertas fueron fracturadas en nitrógeno líquido para revelar así su microestructura. En la figura 1 se observa la sección transversal de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio. Es posible observar recubrimientos homogéneos, de espesor aproximado a los 2000 nm, de los cuales  $\sim 100$  nm corresponden a la capa de anclaje de tantalio depositada para mejorar la adherencia de los recubrimientos, la cual también se logra apreciar en las imágenes. Los recubrimientos TiAlN (sin dopaje) exhiben una microestructura densa, compacta, sin evidencia clara de

crecimiento columnar, por su parte en los recubrimientos TiAlTaN se observa claramente el crecimiento columnar de las capas. Adicionalmente, se observa el refinamiento en el espesor de las columnas en la medida que se aumenta la potencia aplicada al blanco de tantalio.

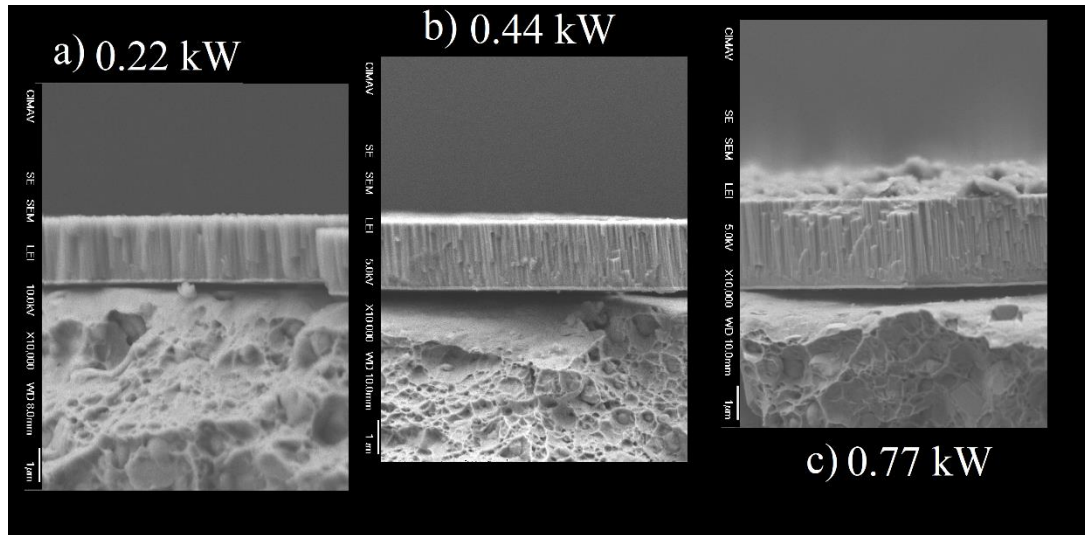


Figura 1. Imágenes FE-SEM de la sección transversal de recubrimientos TiAlTaN depositados con potencias de tantalio de: a) 0.22 kW, b) 0.44 kW y c) 0.77 kW.

En la figura 2 se muestran los espectros DRX de los recubrimientos de TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio, de abajo hacia arriba se muestran los espectros de menor a mayor potencia. En general, en todos los recubrimientos es posible identificar la fase cúbica tipo cloruro de sodio correspondiente al TiN (ICDD PDF-2 00-031-1403) en los planos (111) y (200) centrados en los ángulos  $37.9^\circ$  y  $42.7^\circ$ , respectivamente. Adicionalmente, picos de muy baja intensidad pueden ser asociados a la fase tipo wurzita del AlN, centrados en  $35.32^\circ$  y  $37.46^\circ$  correspondientes a los planos (200) y (101),

respectivamente. Finalmente, se observa en  $44.51^\circ$  un pico asociado a la fase de hierro proveniente del sustrato.

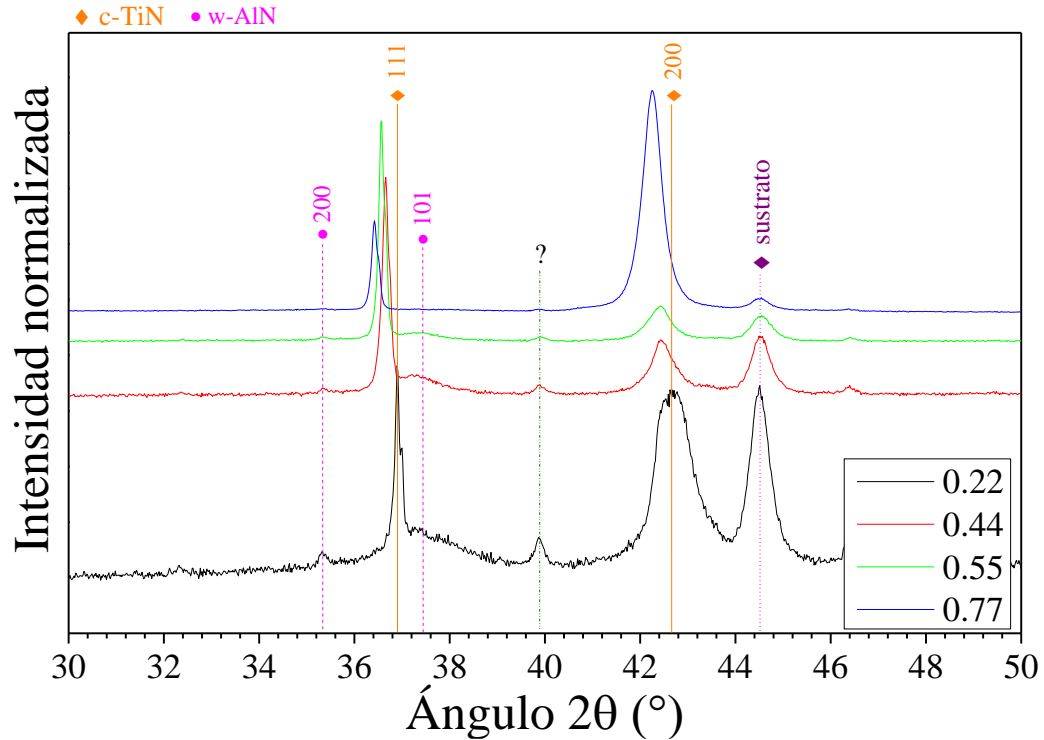


Figura 2. Espectros DRX de recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de Tantalio.

La presencia predominante de la fase cúbica del TiN sugiere la formación de una solución sólida meta-estable de  $Ti_{1-x}Al_xN$ , además que la conservación de la fase cúbica sugiere que en la medida que se da la incorporación de tantalio, éste (los átomos de tantalio) es incorporado dentro de la red cristalina fcc por mecanismo de sustitución átomo a átomo, sustituyendo los átomos de Ti y/o Al como lo sugiere Seidl et. al en investigaciones previas [7]. La disminución en la intensidad de la fase tipo wurzita de AlN en la medida que se aumentan los porcentajes de tantalio, sugiere que la incorporación de tantalio estabiliza la estructura cristalina fcc y reduce la precipitación y formación de fases adicionales, aspecto

positivo considerando que la formación de fases hexagonales ha demostrado actuar en detrimento de las propiedades mecánicas y tribológicas, además de ser la principal razón para la incorporación de un nuevo elemento, retardar la descomposición espinodal de la fase meta-estable alcanzando mayor solubilización de aluminio dentro de la red cristalina ( $x > 0.67$ ) y aumentar la temperatura de descomposición.

Finalmente, en los espectros se observa un ligero desplazamiento a ángulos más bajos tanto en el plano (111) como en el plano (200) de la fase fcc del TiN. El desplazamiento indica un incremento en el parámetro de red de la fase cúbica, el cual puede ser explicado con la sustitución atómica (entre los átomos de tantalio y/o aluminio-titano) y la diferencia significativa en los radios atómicos entre el tantalio, el titanio y el aluminio (220 pm, 147 pm, 143 pm, respectivamente). La sustitución de átomos de tantalio (con mayor radio atómico) por átomos de titanio y/o aluminio (de menor radio atómico) en la red cristalina, conlleva a la deformación de la red cristalina y el incremento en el parámetro de red de la fase cúbica, como se observa en los difractogramas de la figura 2.

En la figura 3, se muestra claramente el corrimiento de la difracción correspondiente al plano (111) (figura 3a), se observa que en la medida que aumenta la potencia de tantalio, el corrimiento pasa de  $36.90^\circ$  para los recubrimientos con menor potencia de tantalio aplicada (0.22 kW) hasta  $36.41^\circ$  para la mayor potencia de tantalio (0.77 kW). Adicionalmente, en la figura 3b, son presentados los valores de FWHM calculados a partir de los espectros DRX y el respectivo valor calculado del tamaño del cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (eq. 1), se observa como al aumentar la potencia de tantalio se presenta una clara y progresiva disminución en el tamaño del cristalito de los recubrimientos TiAlTaN. Los



resultados son congruentes con las imágenes SEM, de la figura 1, donde se observó el refinamiento de las columnas en la medida que se aumentaba la potencia de tantalio.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad eq. 1$$

Donde D es el tamaño del cristalito,  $\beta$  es el FWHM de la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada y  $\theta$  es el ángulo de la difracción analizado.

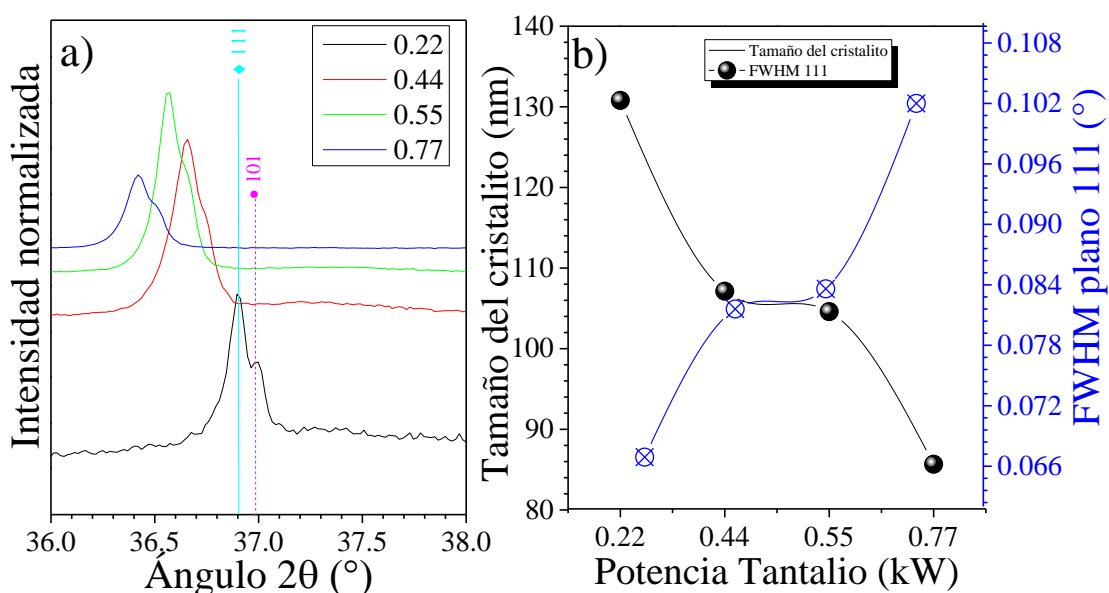


Figura 3. Análisis de los espectros DRX a) desplazamiento de la difracción a ángulos menores en el pico (111) de la fase cúbica del TiN al aumentar la potencia de tantalio y b) FWHM y tamaño del cristalito de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia de tantalio.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos TiAlTaN fueron evaluados por nanoindentación, las curvas carga-descarga de los recubrimientos son presentados en la figura 4. las curvas obtenidas exhiben un comportamiento elastoplástico característico, con

aumento progresivo de la carga hasta 2 mN, con profundidad máxima de 65 nm y disminuyendo progresivamente en la medida que se aumenta la potencia aplicada al blanco de tantalio hasta valores de 55 nm para los recubrimientos depositados con 0.55 kW, seguido por un ligero aumento cuando se aumenta a 0.77 kW la potencia aplicada al blanco de tantalio. Evaluaciones previas fueron realizadas con diferentes cargas para garantizar que la profundidad de penetración no superara el 10 % del espesor de los recubrimientos, evitando así la influencia del sustrato.

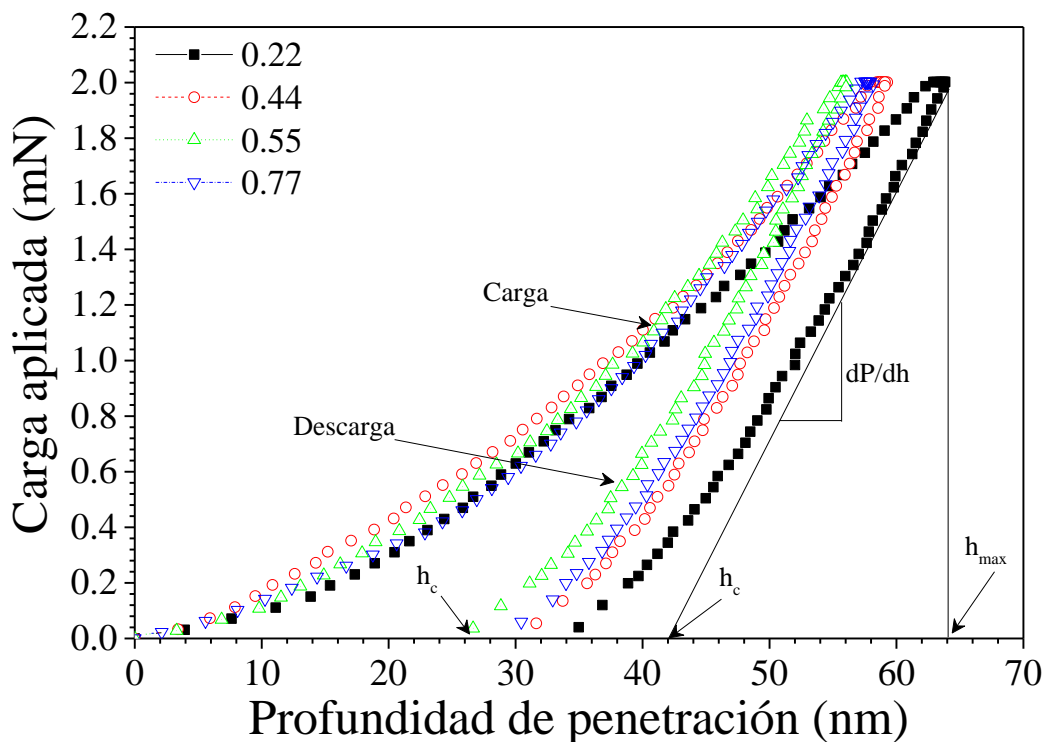


Figura 4. Curvas carga-descarga de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia de tantalio aplicada con carga máxima aplicada de 2 mN.

En el capítulo anterior, se mencionó que es posible calcular el porcentaje de recuperación elástica de los recubrimientos calculando el área bajo las curvas de carga y descarga. Los porcentajes de recuperación calculados para los recubrimientos TiAlTaN a partir de sus

curvas carga-descarga son presentados en la figura 5. Se observa una clara tendencia en el aumento de los valores de recuperación elástica de los recubrimientos TiAlTaN, los recubrimientos sin dopar (TiAlN) exhiben los valores más bajos de recuperación, cercanos al 47 %. Progresivamente en la medida que se aumenta la potencia del blanco de tantalio aumentan los valores de recuperación de hasta el 56 % para los recubrimientos depositados con 0.55 kW. Finalmente, una disminución súbita en el porcentaje de recuperación es claramente apreciada con el incremento de la potencia a 0.77 kW disminuyendo hasta un 50 %.

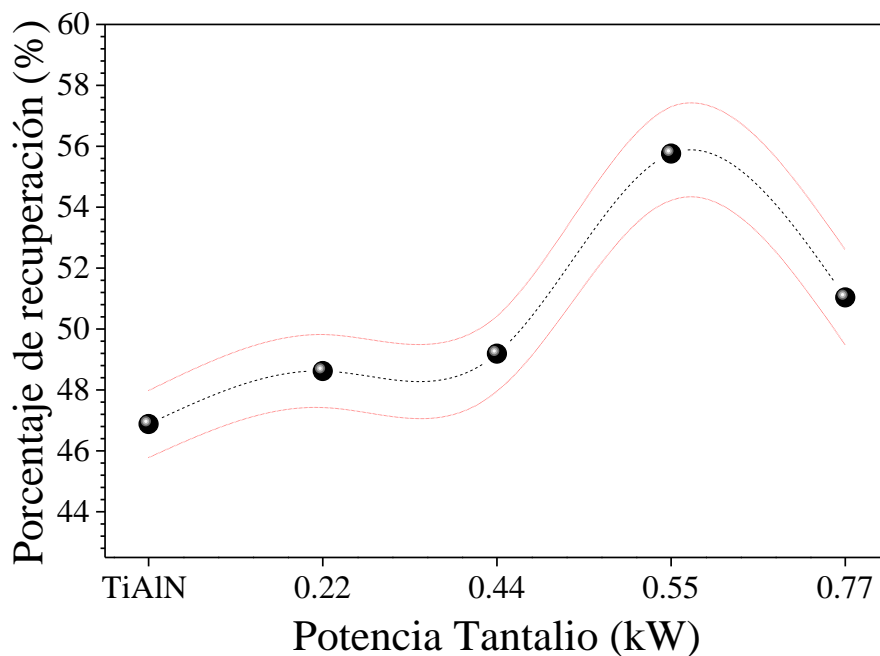


Figura 5. Porcentajes de recuperación calculados a partir de las curvas carga-descarga de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio.

Los valores de dureza y módulo de Young de los recubrimientos calculados por el método de Oliver y Pharr, a partir de las curvas carga-descarga, son presentados en la figura 6. Tanto la dureza como el módulo de Young exhiben una tendencia análoga, los

recubrimientos TiAlN exhiben durezas de 32 GPa en promedio, similares a los valores reportados en literatura por diversos autores [8,9]. Con bajas potencias (0.22 kW y 0.44 kW) la dureza se mantiene estadísticamente sin variaciones significativas, mostrando un aumento súbito en la dureza con valores de hasta 40 GPa para los recubrimientos depositados con 0.55 kW, seguido de una ligera disminución, con 0.77 kW con valores de hasta 36 GPa, pero superior al recubrimiento TiAlN (sin dopar). Similar tendencia se observó en el módulo de Young de los recubrimientos, valores cercanos a los 380 GPa para los recubrimientos TiAlN, 420 GPa para los recubrimientos depositados con 0.22 kW y 0.44 kW, seguido de un aumento súbito hasta los 500 GPa para los recubrimientos con 0.55 kW y finalizando con una ligera disminución hasta los 450 GPa para el recubrimiento depositado con 0.77 kW.

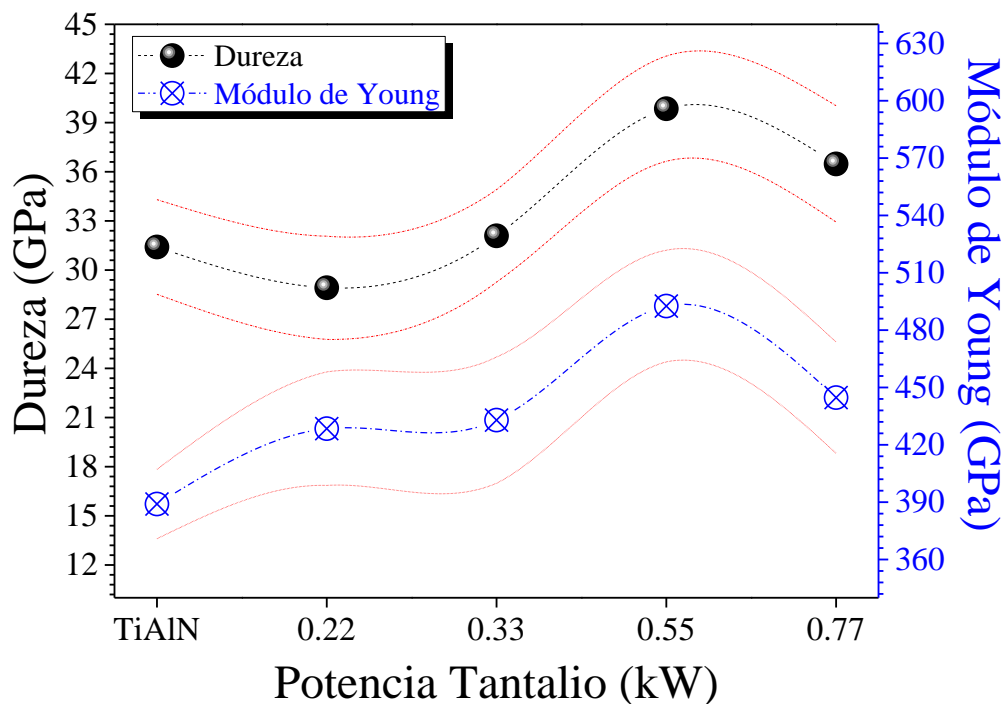


Figura 6. Valores de dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlTaN en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio.

En la figura 3 se mostró la disminución en el tamaño del cristalito, congruente con el refinamiento de los granos en los recubrimientos TiAlTaN en la medida que se aumenta el porcentaje de tantalio dopado. Los valores de dureza pueden ser correlacionados y explicados con la disminución del tamaño del cristalito, de acuerdo a Hall-Pech, la dureza de los recubrimientos es inversamente proporcional al tamaño del cristalito. Por esto, al disminuir el tamaño del cristalito se observa un aumento significativo en los valores de dureza de los recubrimientos TiAlTaN. Además, la estabilización de la solución sólida supersaturada y el retraso en la descomposición espinodal a fases hexagonales termodinámicamente más estables juegan un papel importante en el incremento de las propiedades mecánicas de los recubrimientos TiAlTaN. Adicionalmente, a pesar de que en los recubrimientos de 0.55 kW a 0.77 kW continúa disminuyendo el tamaño del cristalito, la dureza, contrario a lo esperado, mostró una ligera disminución. Este comportamiento puede ser explicado por el cambio en la dirección preferencial de crecimiento de (111) a (200) de los recubrimientos observados en la figura 2. Ha sido ampliamente reportado que para la dirección (111) exhibe el mejor comportamiento no sólo mecánico sino también tribológico, asociado al mayor factor de empaquetamiento atómico que presenta la fase fcc en la dirección (111).

Previamente se ha mencionado la importancia que viene ganando el estudio de la relación entre la dureza y el módulo de Young para intentar predecir el comportamiento tribológico de los materiales a partir de sus propiedades mecánicas. Las relaciones  $H^3/E$  y  $H^3/E^2$  de los recubrimientos TiAlTaN son presentadas en la figura 7. La relación  $H/E$ , relacionada con la resistencia a la fractura elástica, exhibe un comportamiento similar a los valores de

dureza y módulo de Young, en la medida que se aumenta la potencia de tantalio aplicada se observa un aumento en la relación. Los recubrimientos depositados con 0.55 kW y 0.77 kW exhiben valores  $H^*/E$  superiores a 0.1, límite que ha sido establecido por diferentes autores para indicar que un recubrimiento presenta una alta resistencia a la fractura elástica [10-12]. Por su parte la relación  $H^3/{}^*E^2$ , relacionada con la resistencia de los recubrimientos a la deformación plástica, exhibe un comportamiento análogo. Es posible identificar un aumento progresivo en los valores en la medida que se aumenta la potencia de tantalio. Recubrimientos depositados con 0.44 kW, 0.55 kW y 0.77 kW exhiben valores superiores a 0.3, sugiriendo que estos recubrimientos principalmente, exhiben una alta resistencia a la deformación plástica.

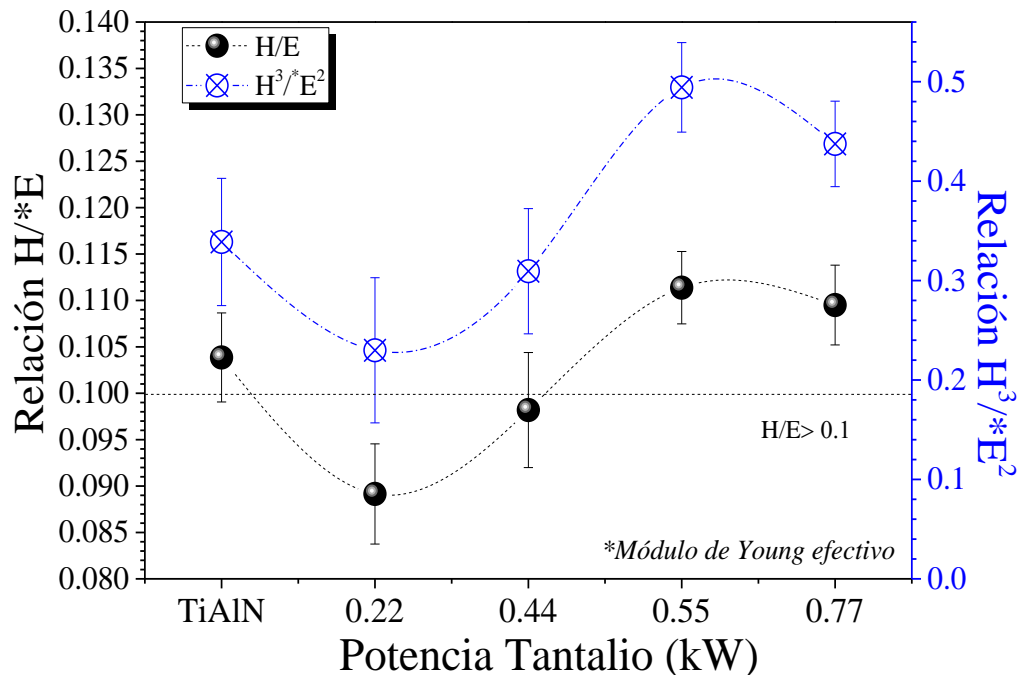


Figura 7. Relaciones  $H^*/E$  y  $H^3/{}^*E^2$  de los recubrimientos TiAlTaN depositados en función de la potencia aplicada al blanco de tantalio (\*hace referencia al módulo de Young reducido (o efectivo) de los recubrimientos).

En la figura 8 se muestran las imágenes de las rayas realizadas mediante scratch test para determinar la adherencia de los recubrimientos. Es posible observar un aumento progresivo en la adherencia de los recubrimientos en la medida que se aumenta la potencia aplicada al blanco de tantalio. Los recubrimientos sin dopar (TiAlN) mostraron los valores más bajos de adherencia, cercanos a los 9 N, progresivamente se observa un aumento en la adherencia al aumentar la potencia aplicada al blanco de tantalio, alcanzando valores de adherencia alrededor de los 35 N en los recubrimientos depositados con 0.55 kW y 0.77 kW. Es importante resaltar el aumento significativo en la adherencia logrado al dopar los recubrimientos TiAlN con tantalio, considerando que no se puede prescindir de una buena adherencia a la hora de implementar recubrimientos para diferentes aplicaciones industriales.

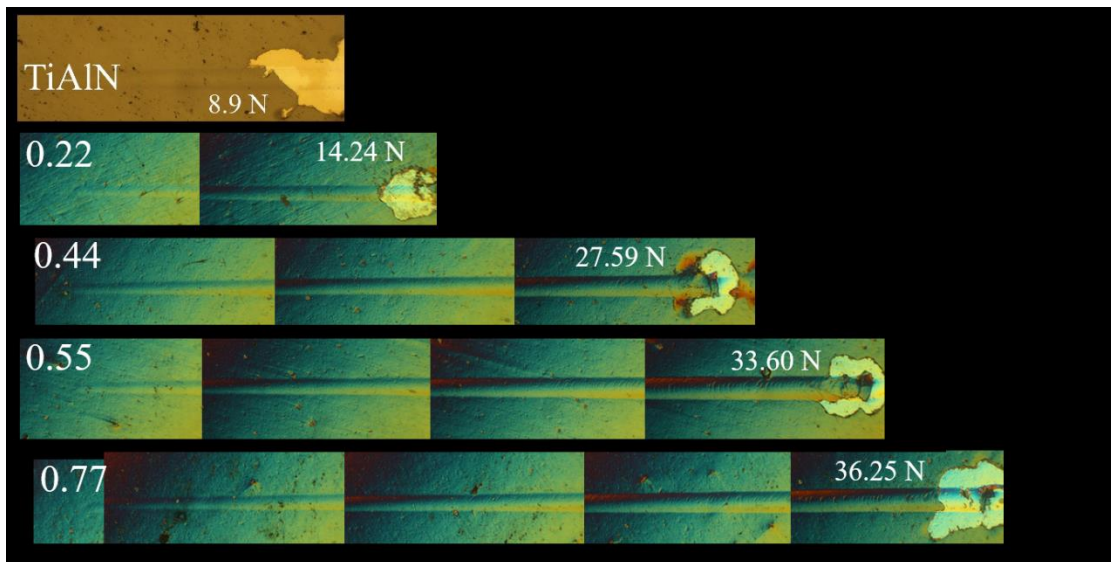


Figura 8. Imágenes ópticas de las huellas de rayado de los recubrimientos TiAlTaN y valores de adherencia calculados a partir de la longitud del rayado antes de la falla.

El aumento en la adherencia es asociado principalmente a la estabilización de la fase cúbica del TiN producto de la incorporación de tantalio en la red cristalina y la consecuente disminución de la precipitación de fases hexagonales de AlN, las cuales se han demostrado que actúan en detrimento de las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

La norma ASTM C 1424-05 clasifica los mecanismos de falla para recubrimientos que son sometidos a ensayo de rayado. Considerando la propagación de espalación semicircular y de tipo compresivo dentro del eje de centro en la huella de rayado es posible sugerir que el principal mecanismo de falla puede ser el de “wedging-spallation” de tipo compresivo. De acuerdo a la norma este tipo de fallas se presentan generalmente en recubrimientos con elevada dureza y depositados sobre sustratos duros, ambas condiciones congruentes, con los materiales utilizados en la presente investigación, donde se alcanzaron durezas superiores a los 30 GPa en todos los recubrimientos y con el AISI M2 como sustrato, el cual es un acero aleado con dureza en estado de entrega cercana a los 7 GPa, adicionalmente los sustratos fueron sometidos a un tratamiento térmico con el objetivo de aumentar aún más su dureza.

Con el objetivo de evaluar la influencia que tiene la incorporación de tantalio en la tenacidad a la fractura de los recubrimientos TiAlTaN, se utilizó el método de micro-indentación Vickers para evaluar esta propiedad. En la figura 9 se presenta un esquema ilustrativo de la huella de micro-indentación, así como de la longitud de la grieta, además es presentada la ecuación  $K_{IC}$  utilizada para calcular la tenacidad a la fractura de los recubrimientos TiAlTaN.



Es importante anotar que para determinar la longitud de las grietas (c), se realiza la medición de las 4 grietas, se toma el promedio de las mediciones y se procede con el cálculo de la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$ . Adicionalmente todos los ensayos fueron realizados por triplicado, es decir 3 indentaciones en cada material, con espaciado de 1 mm para evitar influencias entre las indentaciones.

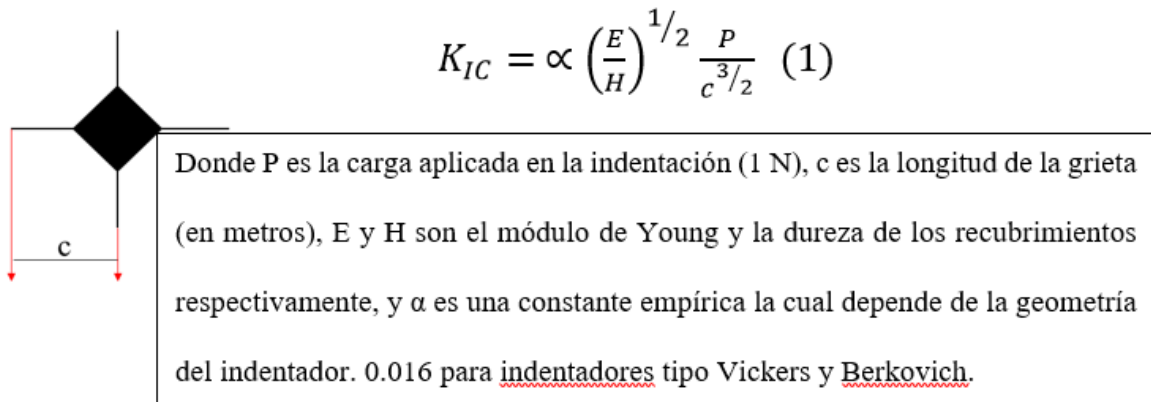


Figura 9. Imagen ilustrativa de la huella obtenida por micro-indentación Vickers e ilustración de la longitud de la grieta; adicionalmente la ecuación  $K_{IC}$  utilizada para calcular la tenacidad a la fractura de los recubrimientos TiAlTaN.

Las Imágenes FE-SEM obtenidas de las micro-indentaciones Vickers representativas de los recubrimientos TiAlTaN con diferente potencia aplicada al blanco de tantalio son presentadas en la figura 10. De las imágenes es posible identificar claramente la forma romboédrica del indentador y las grietas radiales generadas en cada uno de los cuatro vértices de la pirámide. Adicionalmente, es posible observar que la morfología superficial de los recubrimientos es altamente homogénea.

En la figura 11a, son mostrados los valores numéricos de la tenacidad a la fractura de los recubrimientos TiAlTaN, calculados con la ecuación  $K_{IC}$  y con la longitud de las grietas. Al igual que todas las propiedades mecánicas estudiadas previamente, los recubrimientos TiAlTaN exhiben un incremento progresivo de la tenacidad a la fractura en la medida que se aumenta la potencia del tantalio, partiendo de valores por debajo de  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para los recubrimientos sin dopar (TiAlN) y triplicando casi su tenacidad alcanzando valores de hasta  $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para los recubrimientos depositados con  $0.55 \text{ kW}$ .

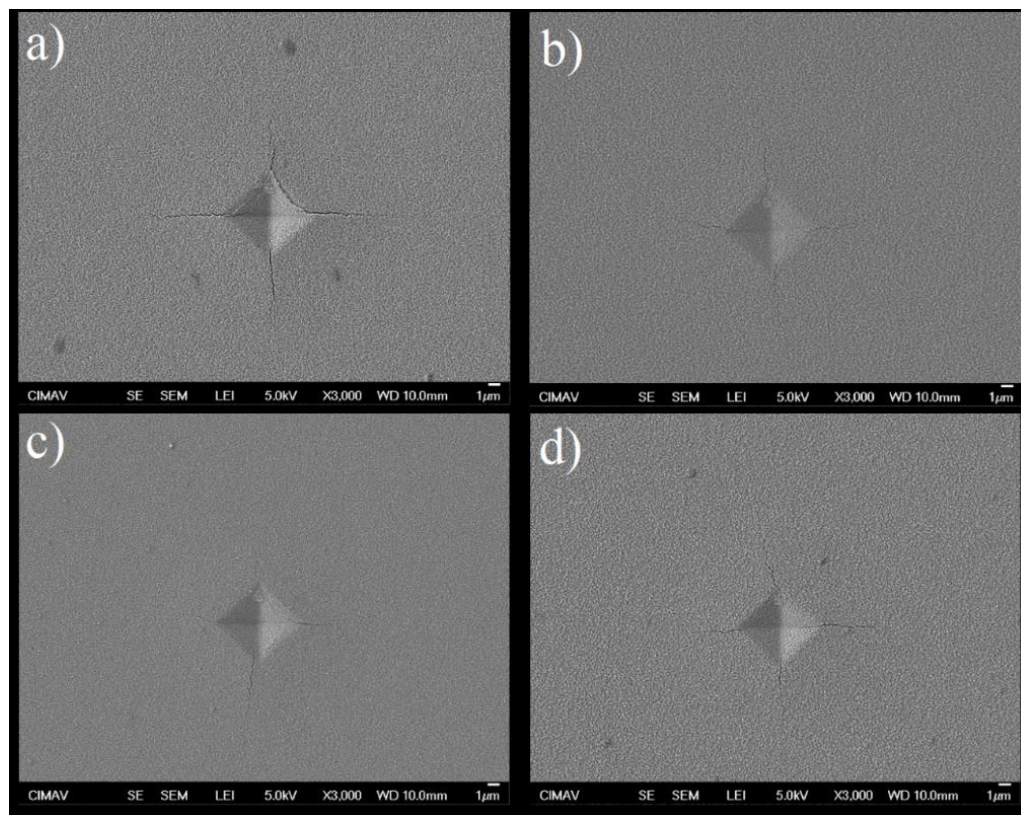


Figura 10. Imágenes de las huellas de micro-indentación Vickers en recubrimientos TiAlTaN con diferentes potencias de tantalio: a)  $0.22 \text{ kW}$ , b)  $0.44 \text{ kW}$ , c)  $0.55 \text{ kW}$  y d)  $0.77 \text{ kW}$ .

Finalmente se observa una ligera disminución en la tenacidad a la fractura de los recubrimientos al aumentar la potencia a 0.77 kW. En la figura 11b, es presentada una imagen a mayores aumentos de una de las grietas, observando detenidamente la imagen es posible sugerir que el avance de la grieta se da a través de los límites inter-columnares de los recubrimientos, desviándose al chochar entre columna y columna y disipando progresivamente la energía asociada a la grieta hasta detener la propagación de la misma. Dos de los principales aspectos a resaltar son: i) la influencia positiva que tiene la incorporación de tantalio en la tenacidad de los recubrimientos TiAlTaN y ii) la alta correlación que existe entre los resultados de tenacidad a la fractura y las relaciones  $H^3/E$  y  $H^3/E^2$ .

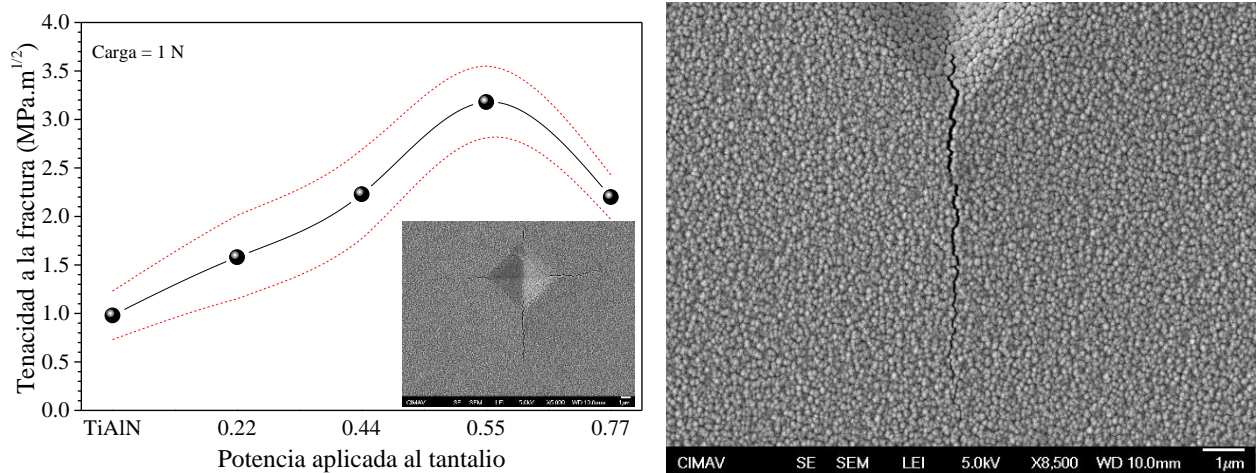


Figura 11. a) valores de tenacidad calculados a partir de las indentaciones Vickers y

b) imagen de una de las grietas obtenidas en los vértices de las indentaciones Vickers.

Musil ha reportado la ausencia de grietas en recubrimientos donde la relación  $H^3/E$  es superior a 0.1, con lo cual es de esperar que en los recubrimientos con TiAlTaN depositados con 0.55 kW y 0.77 kW (los cuales exhibieron valores  $H^3/E$  superiores a 0.1, figura 7) la no

formación de las grietas [13]. Sin embargo, la evolución de las grietas no está ligada únicamente a la relación antes mencionada, sino también a la microestructura de crecimiento misma del recubrimiento en evaluación. Wang, mostró en su investigación sobre recubrimientos CrBC y CrBCN que el mecanismo de crecimiento juega un papel fundamental en la formación y evolución de la grieta, se encontró que, aunque los recubrimientos CrBC exhiban valores de  $H^*/E$  superiores a 0.1 existe la formación y evolución de la grieta a través de los límites inter-columnares del recubrimiento, comportamiento análogo al encontrado en nuestros recubrimientos TiAlTaN y presentado en las figuras 10 y 11. Mientras que, al incorporar nitrógeno y formar los recubrimientos CrCBN, la estructura columnar desapareció progresivamente, dando paso a una estructura mucho más compacta tipo “glass-like” y justamente en dichos recubrimientos no se pudo evidenciar la presencia de grietas con la carga utilizada para su evaluación [14]. Con lo anterior se puede afirmar que la formación y propagación de la grieta está intrínsecamente relacionada con la microestructura de los recubrimientos (columnar, glass-like, featureless-like, etc) mientras que la dureza y el módulo de Young de los recubrimientos limitarán la longitud de la grieta a través del recubrimiento.

Los registros de fricción obtenidos en los ensayos de pin-on-disk son presentados en la figura 12. Fueron obtenidos registros con baja dispersión, con clara identificación de la etapa inicial y la etapa estable. En la etapa inicial se da el acople entre los cuerpos tribológicos, una vez se ha alcanzado un acople estable las superficies exhiben coeficientes de fricción sin variaciones significativas hasta los 1600 ciclos.

Todos los recubrimientos alcanzan el régimen estable por debajo de los 400 ciclos (25 % del ensayo), el recubrimiento TiAlN sin dopar exhibe los mayores coeficientes de fricción y se observa una ligera y progresiva disminución de la fricción en la medida que la potencia de tantalio aumenta. A pesar de que se observa una clara tendencia a disminuir los coeficientes de fricción, todos los recubrimientos obtenidos en esta investigación exhibieron registros de fricción por encima del sustrato sin recubrir.

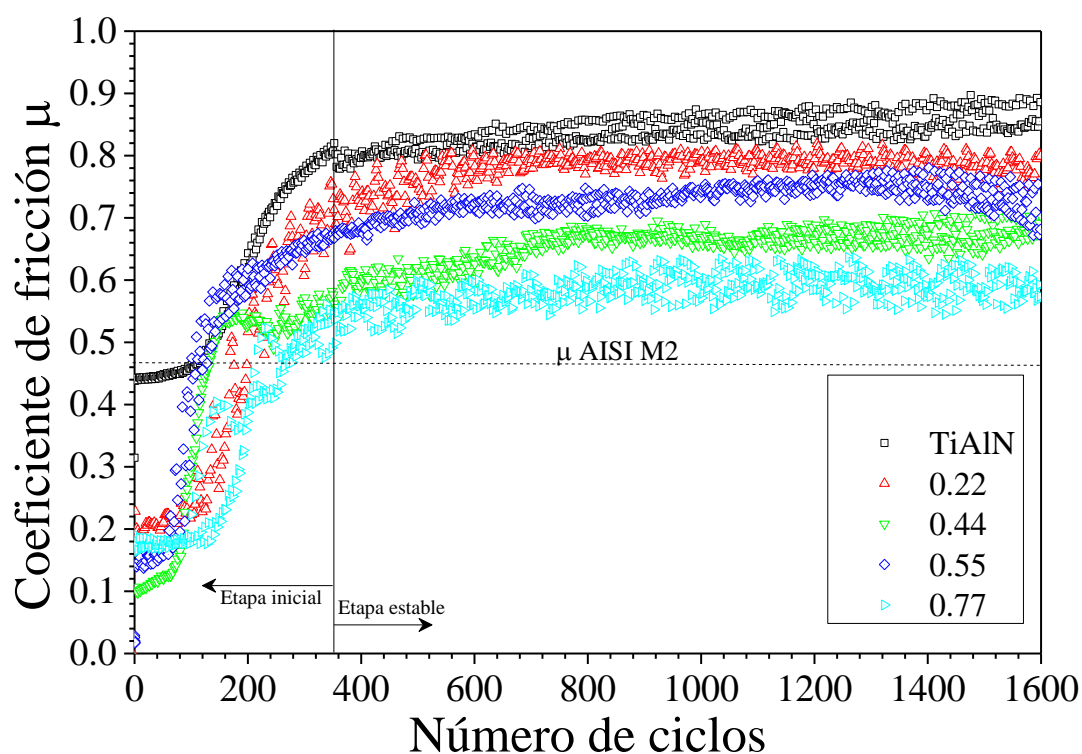


Figura 12. Registros de fricción de recubrimientos TiAlTaN en función del número de ciclos para los recubrimientos depositados con diferentes potencias aplicada al blanco de tantalio.

En la figura 13, son presentados los coeficientes de fricción en régimen estable y las tasas de desgaste calculadas por pérdida de volumen luego de culminar el ensayo. Como se mencionó anteriormente se observa una tendencia clara en la disminución de los

coeficientes de fricción con valores de 0.8 para los recubrimientos TiAlN y disminuyendo a valores de 0.6 para los recubrimientos TiAlTaN depositados con la mayor potencia aplicada al tantalio. En cuanto a la tasa de desgaste, si bien no se observa diferencia significativa entre los valores de desgaste de los recubrimientos TiAlTaN depositados con diferentes potencias aplicadas al tantalio, con valores promedio a los  $5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , si es posible observar una reducción significativa en comparación con los recubrimientos TiAlN sin dopar, con una disminución en la tasa de desgaste de hasta el 75 %

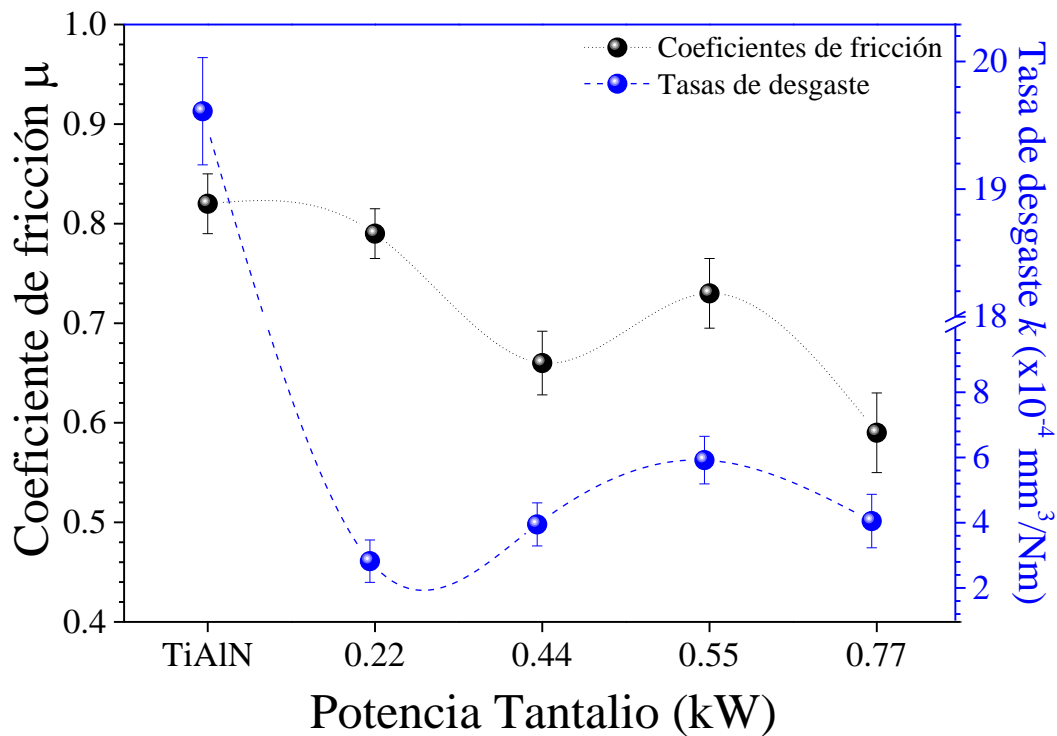


Figura 13. Valores de fricción y tasa de desgaste en régimen estable de los recubrimientos de TiAlTaN.

En trabajos previos han reportado ligeros aumentos en los coeficientes de fricción con el aumento en la dureza de los recubrimientos (contrario a lo encontrado en esta investigación). Sin embargo, la disminución encontrada en los coeficientes de fricción y las

tasas de desgaste puede ser explicada por el refinamiento del cristalito y consecuentemente con la disminución en la rugosidad de los recubrimientos, además que el aumento en la dureza, aumenta también la diferencia en dureza entre el par tribológico lo que sugiere que el desgaste prominente puede ocurrir en el contracuerpo más que en los recubrimientos. De ocurrir esto, el contracuerpo está constituido por dos fases, una fase blanda de Co que ayudaría a disminuir los coeficientes de fricción, pero también se debe considerar la fase dura de WC que influirá en el mecanismo de desgaste como se muestra en la figura 14.

Las imágenes ópticas de las pistas de desgaste (tomadas luego de la limpieza de las muestras) de los recubrimientos TiAlTaN son mostradas en la figura 14. Es importante anotar que las imágenes obtenidas fueron tomadas con luz polarizada, ya que, considerando la perpendicularidad entre el haz de luz y la muestra, no era posible dilucidar de manera acertada los surcos dentro de la pista de desgaste. La diferencia en detalles puede ser contrastada entre la figura 13a (tomada con luz sin polarizar) y la figura 13 b (tomada con luz polarizada), las cuales fueron tomadas en la misma zona. Para todos los recubrimientos TiAlTaN el mecanismo de desgaste es congruente con la explicación sugerida en el apartado anterior.

En todos los recubrimientos se observan surcos prominentes y continuos a lo largo de la pista lo que sugiere abrasión como mecanismo de desgaste principal, producto del desgaste del contracuerpo generando partículas blandas que disminuyen los coeficientes de fricción, pero con pequeñas partículas de WC que actúan como cuerpos abrasivos durante el ensayo. Para los recubrimientos depositados con bajas potencias (0.22 kW y 0.44 kW) es posible observar ligera formación y acumulación de debris en los extremos de la pista tribológica,



por su parte los recubrimientos con mayores potencias (0.55 kW y 0.77 kW) la formación de debris es baja o nula.

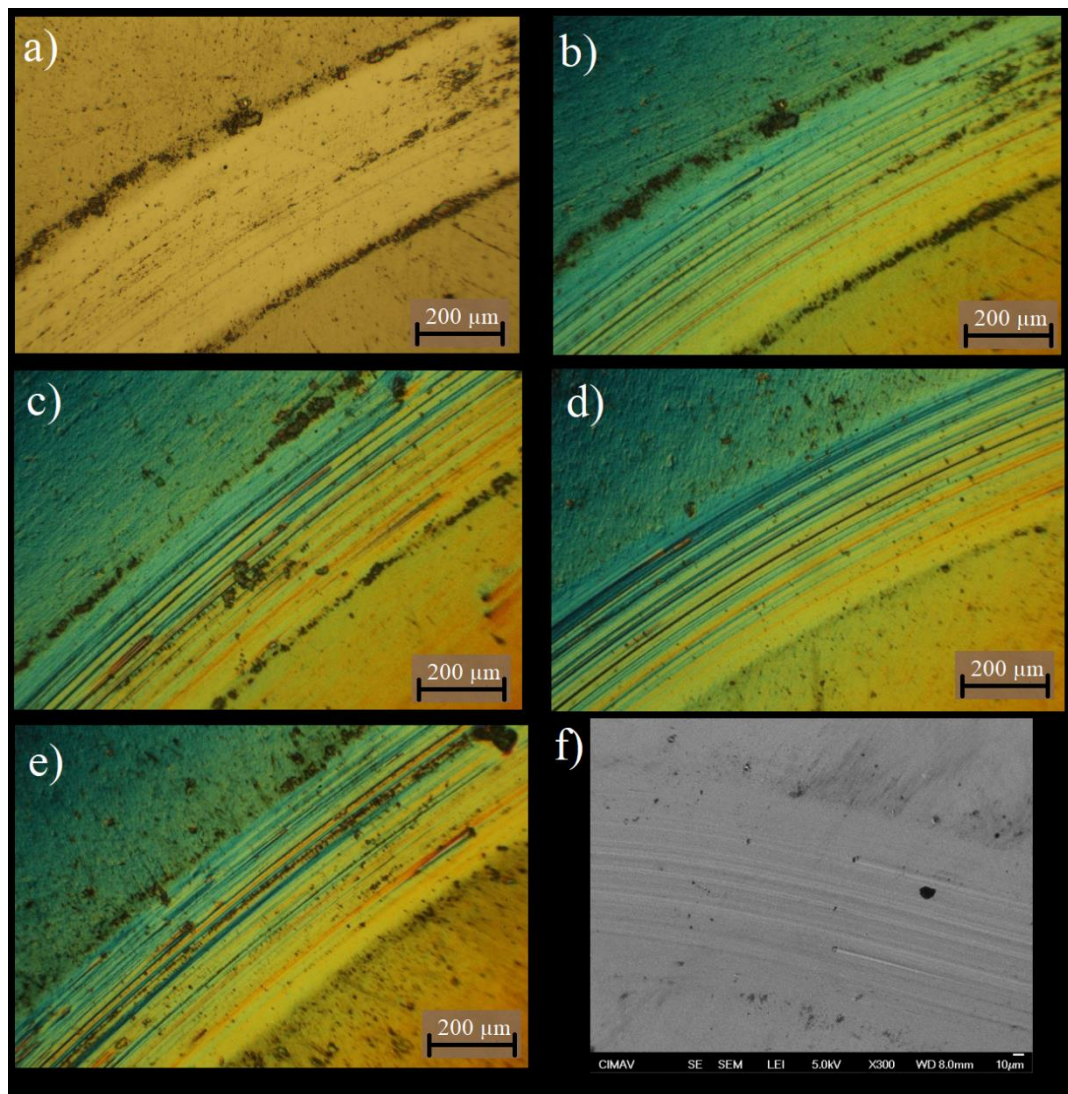


Figura 14. Imágenes ópticas con luz polarizada representativas de las pistas tribológicas de los recubrimientos TiAlTaN depositados con a) 0.22 kW (sin luz polarizada), b) 0.22 kW, c) 0.44 kW, d) 0.55 kW, e) 0.77 kW y f) imagen SEM representativa de la pista de los recubrimientos de 0.55 kW.



#### 5.4. Conclusiones

Fue posible la obtención de recubrimientos cuaternarios TiAlTaN, utilizando blancos independientes de Ti-Al y Ta, mediante el co-depósito de los materiales de aportes montados sobre magnetrones planares enfrentados entre sí. Aunque generalmente este tipo de materiales son depositados con cátodos con ángulo de separación no mayor a  $45^\circ$ . Fue posible obtener un co-depósito de Ti-Al y Ta en atmosfera reactiva para obtener recubrimientos cuaternarios TiAlTaN formando solución solida meta-estable. Finalmente, de acuerdo con los resultados DRX y las secciones transversales de los recubrimientos por FE-SEM, fue posible obtener una estructura cuaternaria, constituida de una solución sólida meta-estable fcc de TiN, en la cual los átomos de tantalio y/o aluminio se incorporan a la red cristalina mediante mecanismos de sustitución átomo a átomo.

La incorporación de nuevos elementos a la red cristalina fomenta el crecimiento en el parámetro de red, evidenciándose en el desplazamiento del ángulo de difracción del TiN en la dirección (111) y (200). De igual manera, la incorporación de estos átomos conlleva al refinamiento en el tamaño del cristalito de los recubrimientos, ambos aspectos tienen influencia significativa en las prestaciones mecánicas y tribológicas de los recubrimientos TiAlTaN.

La incorporación de tantalio en los recubrimientos TiAlN tiene una influencia positiva en las propiedades mecánicas de los recubrimientos, los porcentajes de recuperación de los recubrimientos aumentan progresivamente en la medida que se aumenta el contenido de tantalio. De manera análoga la dureza y el módulo de Young aumenta hasta alcanzar valores cercanos a los 39 GPa y 500 GPa, respectivamente. La tenacidad a la fractura de los

recubrimientos también mostró un aumento significativo, triplicando el valor del  $K_{IC}$  en comparación con los recubrimientos sin dopar (TiAlN). Finalmente, la adherencia de los recubrimientos mostró un incremento significativo en sus valores, alcanzando adherencias superiores a los 35 N, aumento significativo si se considera que los recubrimientos sin dopar sólo mostraron valores cercanos a los 10 N. Las principales razones de la optimización en las propiedades mecánicas, son las modificaciones microestructurales observadas en los DRX: i) la estabilización de la solución sólida de  $Ti_{1-x}Al_xN$  y reducción en la precipitación de fases hexagonales y ii) el refinamiento en el tamaño del cristalito de los recubrimientos.

En lo que a propiedades tribológicas se refiere, los recubrimientos dopados mostraron una ligera tendencia en la disminución de los valores de fricción, aunque en general todos los recubrimientos TiAlTaN mostraron coeficientes de fricción superiores al sustrato sin recubrir. Sin embargo, los altos coeficientes de fricción son compensados con la disminución en las tasas de desgaste, donde los recubrimientos TiAlTaN mostraron tasas de desgaste tres órdenes de magnitud menor al sustrato sin recubrir y un orden de magnitud al recubrimiento TiAlN (sin dopar). El mecanismo de desgaste apreciado fue principalmente abrasivo, atribuido al desgaste y la segregación de las dos fases en las cuales está constituido el contracuerpo (WC y Co), el cobalto responsable de la disminución de los coeficientes de fricción (por ser un material dúctil) y el WC cuya fase tiene una dureza elevada es la responsable del mecanismo abrasivo observado.

## 5.5. Referencias

- [1] S. PalDey, S. Deevi, Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review, Mater. Sci. Eng. A. 342 (2003) 58–79. <http://doi.org/10.1016/S0921->

[5093\(03\)00473-8](#)

- [2] S. PalDey, S.C. Deevi, Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings, Mater. Sci. Eng. A. 361 (2003) 1–8. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00473-8](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00473-8)
- [3] B. Grossmann, A. Jamnig, N. Schalk, C. Czettel, M. Pohler, C. Mitterer, Tailoring age hardening of  $Ti_{1-x}Al_xN$  by Ta alloying, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 35 (2017) 060604. <http://doi.org/10.1116/1.4995000>
- [4] B. Grossmann, M. Tkadletz, N. Schalk, C. Czettel, M. Pohler, C. Mitterer, High-temperature tribology and oxidation of  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  hard coatings, Surf. Coatings Technol. (2018). <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.062>
- [5] D. Holec, L. Zhou, R. Rachbauer, P.H. Mayrhofer, Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system, J. Appl. Phys. 113 (2013). <http://doi.org/10.1063/1.4795590>
- [6] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [7] W.M. Seidl, M. Bartosik, S. Kolozsvári, H. Bolvardi, P.H. Mayrhofer, Influence of Ta on the fracture toughness of arc evaporated Ti-Al-N, Vacuum. 150 (2018) 24–28. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.028>
- [8] J.C. Oliveira, A. Manaia, A. Cavaleiro, Hard amorphous Ti-Al-N coatings deposited by sputtering, Thin Solid Films. 516 (2008) 5032–5038. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.02.006>
- [9] J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, Surf. Coatings Technol. 125 (2000) 322–330. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00586-1](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1)
- [10] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková, Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, Surf. Coatings Technol. 154 (2002) 304–313. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01714-5](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01714-5)

- [11] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear*. 246 (2000) 1–11. [http://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](http://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
- [12] J. Musil, M. Jirout, Toughness of hard nanostructured ceramic thin films, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5148–5152. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.020>
- [13] J. Blažek, J. Musil, P. Stupka, R. Čerstvý, J. Houška, Properties of nanocrystalline Al-Cu-O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1762–1767. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.039>
- [14] Q. Wang, F. Zhou, Q. Ma, M. Callisti, T. Polcar, J. Yan, Fracture toughness and sliding properties of magnetron sputtered CrBC and CrBCN coatings, *Appl. Surf. Sci.* 443 (2018) 635–643. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.276>

# Capítulo 3

*Una vez estudiados los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN y cuaternario TiAlTaN, fueron seleccionados los mejores recubrimientos de cada sistema y se depositó un recubrimiento de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN). En este capítulo se presenta el estudio de la influencia de la fracción volumétrica Cuaternario/Multicapa en las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas.*

6. **Capítulo 3. EFECTO DE LA FRACCIÓN VOLUMÉTRICA SOBRE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES, MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS, DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE ARQUITECTURA COMPLEJA DE TiAlTaN/(TiAlN/TaN).**

### 6.1. Introducción

Estudios recientes han demostrado que al modificar la arquitectura de los recubrimientos es posible obtener mejoras significativas en cuanto a propiedades mecánicas y tribológicas se refiere. Inspektor et. al hizo una intensiva revisión de las prestaciones mecánicas y tribológicas de los recubrimientos con estructuras monolíticas y multicapas especialmente a escala nanométrica [1].

Particularmente los recubrimientos estudiados en la presente investigación, han demostrado mejoras significativas en las propiedades mecánicas y tribológicas al disminuir el periodo de la bicapa (para el caso de los recubrimientos multicapa TiAlN/TaN) y al aumentar el contenido de tantalio en recubrimientos TiAlN (para el caso de los recubrimientos cuaternarios TiAlTaN). Considerando los resultados obtenidos, es posible pensar que la combinación de recubrimientos multicapa y cuaternarios resultaría en recubrimientos con las mejores características de cada uno de los materiales. Basados en lo anterior, en este capítulo son presentados los resultados microestructurales, mecánicos y tribológicos de recubrimientos con arquitectura compleja; constituidos por una capa de anclaje de tantalio, seguido por una estructura multicapa a escala nanométrica de TiAlN/TaN y finalmente se deposita el recubrimiento cuaternario de TiAlTaN como capa superior. La principal novedad de los recubrimientos depositados en esta investigación es la formación de dicha

estructura compleja, utilizando un equipo constituido por dos magnetrones, dos blancos (Tantalio y de Ti-Al), sin ningún tipo de “shutters” y controlando únicamente la velocidad de rotación como factor determinante en el tipo de estructura a formar.

## 6.2. Diseño experimental.

### 6.2.1. Depósito de los recubrimientos.

Recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) fueron depositados utilizando un sistema de pulverización catódica magnetrón DC sobre sustratos de acero AISI M2 con dimensiones de 1.6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor. Adicionalmente se utilizaron sustratos de Si dopados con Nb (100) con dimensiones de 3 cm de largo x 1 cm de espesor para determinar los esfuerzos residuales de los recubrimientos. Los sustratos M2 fueron endurecidos a  $62 \pm 2$  HRC mediante un tratamiento térmico de temple (1025 °C) y revenido (480 °C), se desbastaron luego con lijas de SiC de diferentes granulometrías y se pulieron hasta brillo espejo con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente fueron sometidos a una limpieza por ultrasonido en una solución de  $\frac{3}{4}$  de Etanol y  $\frac{1}{4}$  Acetona durante 0.5 h.

Para el depósito de los recubrimientos se utilizó un equipo de pulverización semi-industrial de sección rectangular de diseño y construcción propia con dimensiones de 55x60x80  $\text{cm}^3$  y dos blancos, uno de Ti-Al (50-50 wt.%) y otro de Ta (99.9 wt.%) con dimensiones de 50x10x0.6  $\text{cm}^3$ . Después del montaje de las muestras, la cámara fue evacuada a una presión base menor a  $10^{-4}$  Pa, seguidamente se procedió con la limpieza iónica de los blancos, introduciendo un flujo de 40 sccm de Argón manteniendo una presión de 5 Pa, temperatura de 523 K y potencias de 500 W aplicadas a cada uno de los blancos (Ti-Al y Ta). De igual

manera, una vez finalizada la limpieza de los blancos, se procedió con la limpieza de los sustratos utilizando un voltaje bias aplicado de -700V, con pulsos on/off de 80/10  $\mu$ s durante 0.5 h.

El depósito de los recubrimientos inició con una capa de anclaje de tantalio puro, pulverizando el blanco de Ta (99.9 wt.%) con una potencia de 1500 W, flujo de Argón de 40 sccm, durante 10 minutos, para obtener una capa de aproximadamente 80 nm. Una vez depositada la capa de anclaje, se introdujo una mezcla de Argón/Nitrógeno de 19% (7 sccm/30 sccm), se encendió el blanco de Ti-Al 50-50 at.% con una potencia de 2200 W y se ajustó la velocidad de rotación de los sustratos en 4 rpm para la formación de la estructura multicapa, con base en los resultados del capítulo 1, la multicapa depositada con 4 rpm tendrá un periodo estimado de 5 nm, el cual fue constante a lo largo de todo el depósito de la multicapa.

Posterior al depósito de las multicapas nanométricas de TiAlN/TaN, se procedió con el depósito de la capa final del cuaternario TiAlTaN, para esto se disminuyó la potencia del blanco de Tantalio de 1500 W a 440 W y se aumentó la velocidad de rotación de los sustratos a 12 rpm para lograr el co-depósito de los elementos. Todo el proceso se realizó a una presión ajustada de 0.45 Pa, voltaje bias de -70 V y temperatura de 523 K. El tiempo de depósito para cada uno de los sistemas multicapa (TiAlN/TaN<sub>n</sub>) y cuaternario (TiAlTaN) ha sido modificado para obtener cuatro sistemas con diferentes fracciones volumétricas de cada una de las capas; los tiempos, espesores, la fracción volumétrica de los recubrimientos y la nomenclatura utilizada para identificar los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN<sub>n</sub>) son presentados en la tabla 1. La letra “Q” hace referencia al recubrimiento cuaternario



TiAlTaN, la letra M hace referencia al recubrimiento multicapa TiAlN/TaN y los números XX/YY hacen referencia a los porcentajes de cada una de las capas (XX: cuaternario y YY: sistema multicapa) en el espesor total de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN<sub>n</sub>), respectivamente.

Tabla 1. Tiempo de depósito, espesores y nomenclatura de los recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN).

<b>Recubrimientos</b>	<b>Depósito</b>	<b>Depósito</b>	<b>Depósito</b>	<b>Espesores</b>	<b>Espesores</b>
<b>TiAlTaN-</b>	<b>de Tantalio</b>	<b>de</b>	<b>de</b>	<b>TiAlTaN</b>	<b>TiAlN/TaN</b>
<b>(TiAlN/TaN)</b>	<b>(min)</b>	<b>TiAlTaN</b>	<b>TiAlN/TaN</b>	<b>(nm)</b>	<b>(nm)</b>
<b>(%/%)</b>		<b>(min)</b>	<b>(min)</b>		
<b>QM-84/16</b>	10	270	12	1612	308
<b>QM-66/34</b>		200	24	1267	653
<b>QM-48/52</b>		96	35	922	998
<b>QM-23/77</b>		48	50	442	1478

### 6.2.2. Caracterización de los recubrimientos

La estructura cristalina de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) fue analizada mediante DRX utilizando un difractómetro Panalytical X'pert Pro MRD con radiación  $K\alpha = 1.541 \text{ \AA}$  de Cu, operado a 45 kV y 40 mA. Se utilizó el modo Bragg-Bretano con barrido  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$  con un paso de  $0.017^\circ$ . Con el objetivo de observar la arquitectura nanométrica, se tomaron imágenes transversales utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) de referencia JEOL JSM-7401F. También se

realizó microscopia electrónica de transmisión (TEM) en un equipo JEOL JEM-2200FS para estudiar la microestructura y arquitectura de los recubrimientos a escala nanométrica. Las muestras observadas transversalmente en TEM fueron preparadas mediante pulido por haz de iones enfocados (FIB) de referencia JEOL JEM-9320 FIB, adicionalmente, análisis de composición química y mapeos composicionales también fueron realizados mediante TEM. Las propiedades mecánicas como dureza, módulo de Young, porcentajes de recuperación, entre otros, de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) fueron medidas utilizando un nanoindentador Agilent G200 equipado con un módulo XP, con punta de diamante tipo Berkovich y radio de curvatura de  $20 \pm 5$  nm. El equipo ha sido calibrado utilizando un estándar de sílica fundida con dureza de 13 GPa, las constantes de la función de calibración de área fueron  $C_0 = 24.02$ ,  $C_1 = -179.21$ ,  $C_2 = 6703.01$ ,  $C_3 = -25333.40$  y  $C_5 = 18810.3$ . Las propiedades mecánicas fueron medidas utilizando el método de Oliver y Pharr [2], carga máxima de 10 mN, coeficiente de poisson de  $\nu=0.22$  y tiempo de sostenimiento de 2 segundos.

La adherencia de los recubrimientos fue evaluada mediante ensayos de rayado con aumento progresivo de la carga durante el ensayo. Los ensayos de rayado fueron realizados bajo la norma ASTM C1624. El equipo utilizado fue en Revetest CSM de Anton Phar INC, la longitud de la huella fue de 10 mm y se utilizó una punta Rocwell C con diámetro de radio de 200  $\mu\text{m}$ . La carga normal aplicada se incrementó linealmente de 0 a 100 N durante 60 s. Cortes transversales por FIB también fueron realizados a las huellas obtenidas en los ensayos de rayado. Para las evaluaciones tribológicas de los recubrimientos se utilizó un tribómetro de esfera sobre disco de marca CSM Instruments, los contracuerpos utilizados

fueron de WC-Co 6 wt.% ( $H_v = 1550$ ) con diámetro de 6 mm, velocidad relativa de 0.4 m/s, con carga normal aplicada de 1N, radio de huella de 2 mm y 1500 ciclos. Los ensayos fueron realizados bajo condiciones de laboratorio, con humedad relativa de  $45 \pm 5 \%$  y una temperatura de  $25 \pm ^\circ\text{C}$ . La tasa de desgaste fue calculada por pérdida de volumen, utilizando un perfilómetro marca Bruker DektakXT con el cual se obtiene el área desgastada y con la ecuación 1, se calcula el volumen desgastado durante el ensayo. Antes y después de cada ensayo tribológico las muestras fueron sometidas a un baño de etanol en ultrasonido para eliminar cualquier tipo de impureza que pudiera influir en los resultados.

### 6.3. Resultados

En la tabla 1 se muestran los espesores obtenidos experimentalmente y medidos mediante SEM. El tiempo de depósito de la capa de anclaje de tantalio se mantuvo constante, para obtener un espesor cercano a los 80 nm en cada uno de los recubrimientos depositados. El tiempo de depósito del recubrimiento cuaternario TiAlTaN fue disminuido progresivamente mientras que el de la multicapa TiAlTaN se aumentaba con el objetivo de obtener diferentes fracciones volumétricas. El espesor total de los recubrimientos se mantiene constante, con un valor total cercano a los 2000 nm.

En la figura 1 son presentados los espectros DRX obtenidos de los recubrimientos de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN). Los recubrimientos exhiben una estructura policristalina con diferentes direcciones y fases de crecimiento identificadas. En todos los recubrimientos es posible observar un crecimiento preferencial en la dirección (111) centrado en  $36.82^\circ$  correspondiente a la estructura cristalina cloruro de sodio del TiN

(ICDD PDF-2 00-031-1403), de igual manera se observan picos correspondientes a las direcciones (200), (220) y (222) del TiN, centradas en los ángulos  $42.44^\circ$ ,  $61.91^\circ$  y  $78^\circ$ , respectivamente. Adicionalmente, es posible identificar picos de menor intensidad asociados al TaN en dirección (220) y (311), centradas en  $39.87^\circ$  y  $72.42^\circ$ , respectivamente, de acuerdo con la ficha ICDD PDF-2 01-089-5196. Centrados en  $34.95^\circ$  y  $37.71^\circ$ , se observan picos asociados a las direcciones de crecimiento (200) y (101) del h-AlN (ICDD PDF-2 01-070-2543), respectivamente. Finalmente se observan picos correspondientes al Fe (ICDD PDF-2 01-085-1410) centrados en  $44.55^\circ$  y  $64.6^\circ$ , asociados al sustrato de acero donde fueron depositados los recubrimientos.

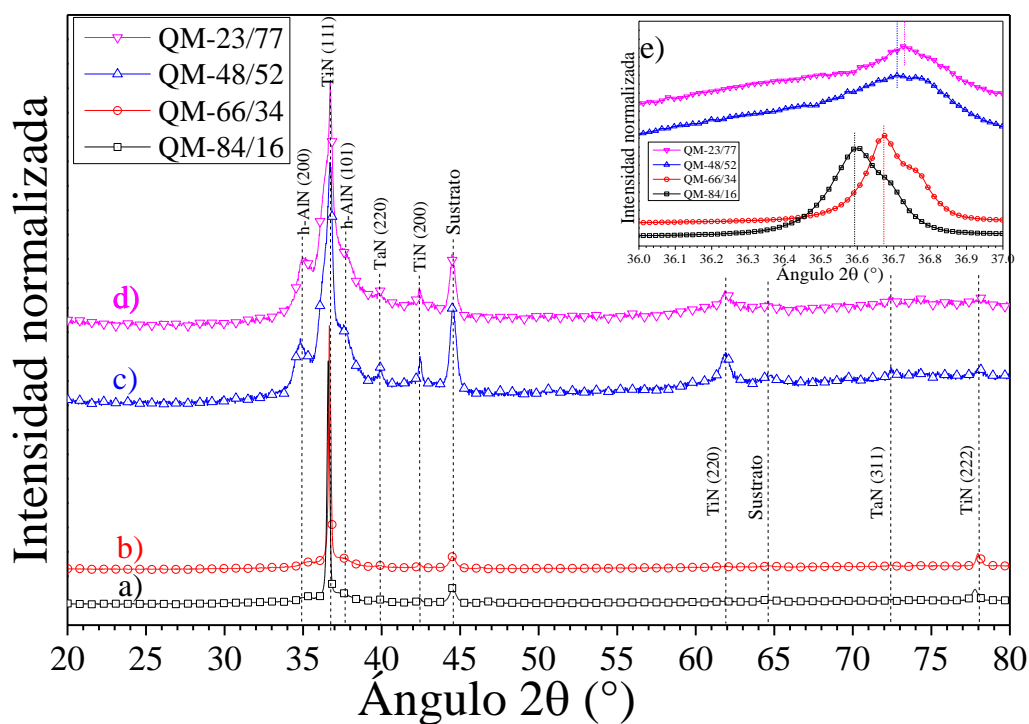


Figura 1. Difractogramas DRX de recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con diferentes fracciones volumétricas.

En los recubrimientos con el 84 % y 66 % de TiAlTaN, mostrados en la figura 1a y 1b (QM-84/16 y QM-66/34, respectivamente), sólo es posible identificar la fase cúbica asociada al TiN en dirección preferencial (111) sugiriendo la formación de una solución sólida con estructura cristalina tipo cloruro de sodio del TiN con incorporación de Al y Ta dentro de la respectiva red cristalina. En trabajos previos ha sido reportado este comportamiento [3,4]. Por su parte, en los recubrimientos con los menores porcentajes con el 48 % y 23 % de TiAlTaN mostrados en la figura 1c y 1d (QM-52/48 y QM-77/23), aunque la dirección preferencial de crecimiento sigue correspondiendo al TiN (111), es posible observar la difracción de baja intensidad asociadas al h-AlN (200) y (101), de igual manera un pico de baja intensidad asociado al crecimiento del TaN (220). Dichas fases son atribuidas a la posible precipitación de aluminio y posterior formación de nitruros en la capa de TiAlN y la capa de TaN, respectivamente, ambas provenientes de la multicapa inferior de TiAlN/TaN. La aparición de estos picos en los recubrimientos donde los porcentajes de la capa superior de TiAlTaN son menores (48 % y 23 %) y no en los otros de mayores porcentajes está atribuido a dos factores principalmente: i) a la fracción volumétrica de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) donde se espera mayor intensidad de la capa que presente mayor porcentaje en el recubrimiento y ii) a la densidad misma del recubrimiento cuaternario (top layer) restringiendo la profundidad de penetración de los rayos X.

Finalmente, embebida en la figura 1, se muestra un zoom de 36° a 37° del pico del TiN (111) correspondiente a la dirección preferencial de crecimiento de los recubrimientos complejos (figura 1e). Se observa un ligero desplazamiento del centro del pico a ángulos

menores, siendo ligera entre los recubrimientos QM-23/77 y QM-48/52 pasando de  $36.73^\circ$  a  $36.71^\circ$ , respectivamente. Mientras que para los recubrimientos QM-66/34 y QM-84/16 se puede observar un cambio significativo pasando de  $36.67^\circ$  a  $36.59^\circ$ , respectivamente. Este desplazamiento del ángulo de difracción es producto de la deformación de la red cristalina, asociado generalmente a dos fenómenos principales para este tipo de recubrimientos: i) deformación de la red cristalina por solución sólida en la incorporación de átomos dentro de la red y ii) la deformación de la red cristalina por esfuerzos residuales inherentes al proceso de depósito. Considerando que en los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados en la presente investigación no se realizó ningún cambio en la composición atómica del material y que sólo se modificó la fracción volumétrica de los recubrimientos constituyentes, es posible sugerir que el desplazamiento observado en la figura 1e hacia ángulos menores es producto del aumento en los esfuerzos residuales de tipo compresivo como lo sugieren Greczynski et. al en recubrimientos CrN depositados por HiPIMS y Conchon et. al en recubrimientos ZnO depositados por sputtering [5,6].

Imágenes de sección transversal de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados sobre acero AISI M2 son presentados en la figura 2, es importante anotar que para obtener las imágenes transversales los sustratos de acero fueron fracturados en nitrógeno líquido para así revelar la microestructura. De forma general, se pueden observar recubrimientos homogéneos con espesor aproximado a los 2000 nm y estructura columnar evidente. En todos los recubrimientos es posible apreciar las tres capas principales que los constituyen. Primeramente, la capa de anclaje de tantalio depositada con el objetivo de aumentar la

compatibilidad y adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato de acero con espesor aproximado a los 80 nm.

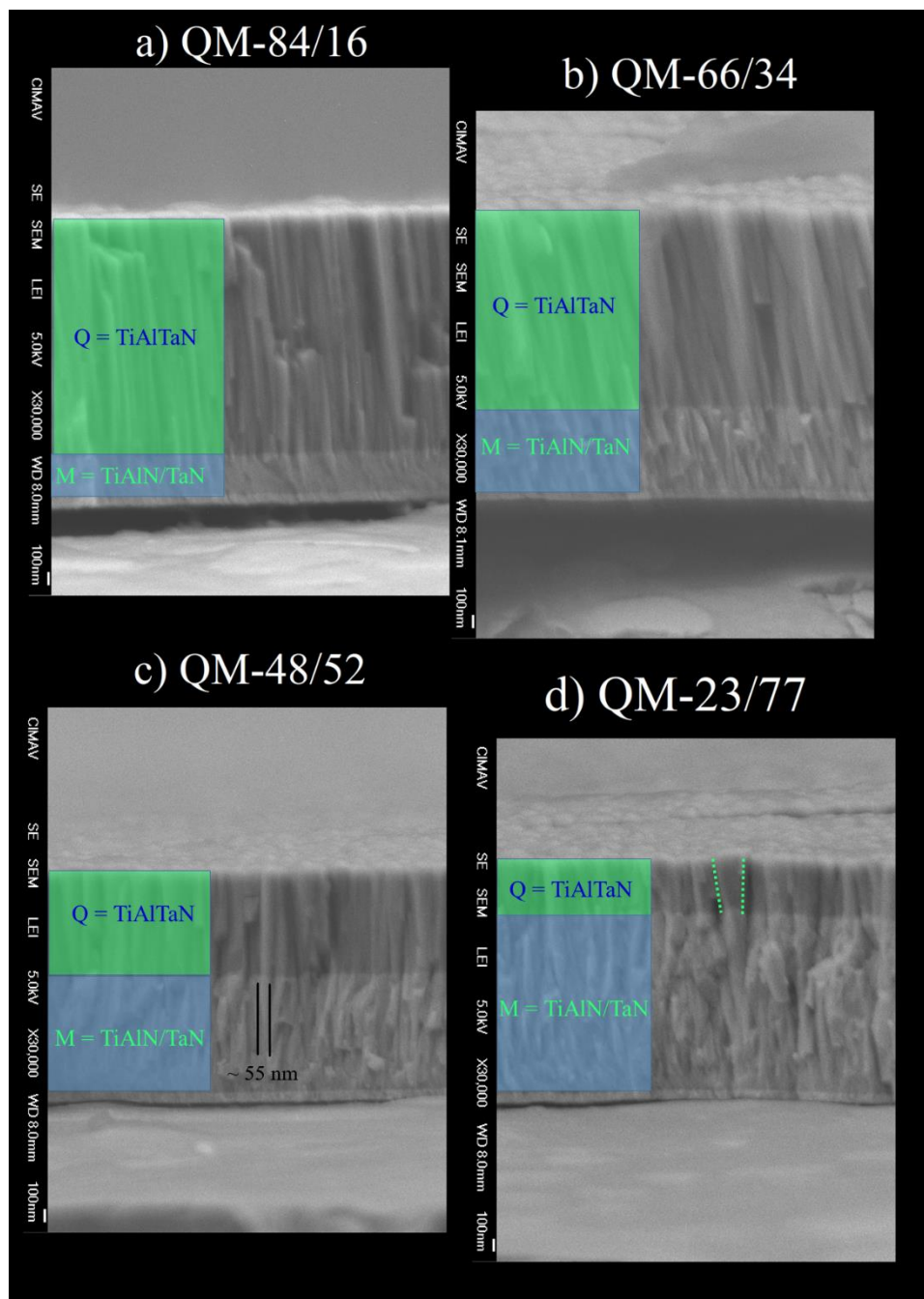


Figura 2. Imágenes FE-SEM transversales de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con fracciones volumétricas: a) QM-84/16, b) QM-66/34, c) QM-48/52 y d) QM-23/77.

En segundo lugar, se observa el recubrimiento multicapa TiAlN/TaN, depositado sobre la capa de anclaje y finalmente la capa del recubrimiento cuaternario TiAlTaN. Para obtener recubrimientos con diferentes fracciones volumétricas, se aumentaron y disminuyeron los tiempos de depósito de los recubrimientos cuaternario y multicapa, respectivamente. En todas las imágenes es posible observar muy buena compatibilidad entre cada una de las capas, sin ningún tipo de delaminación evidente. En todos los recubrimientos es posible dividir el mecanismo de crecimiento en dos etapas: i) para los recubrimientos multicapas, con estructura columnar de columnas cortas y delgadas son observadas, con espesor columnar cercano a los~ 50-60 nm (figura 1c). Por otro lado, ii) es observado que las capas de TiAlTaN depositadas sobre las multicapas previas, también continúan con su crecimiento columnar, sin embargo, se observa un evidente ensanchamiento de las columnas, alcanzando valores de hasta 150 nm (figura 2d). Considerando el “*modelo de zona de pulverización*” propuesto por Thornton [7] donde la microestructura está relacionada con la  $T/T_M$  (relación entre la temperatura de depósito y la temperatura de fusión del material depositado) y la presión de depósito, no es posible explicar las diferencias en los mecanismos de crecimiento de los recubrimientos ya que ambas variables fueron constantes a lo largo del proceso de depósito. Sin embargo, con la modificación hecha por Anders [8], donde relaciona energía potencial y la energía de ionización de las especies involucradas una vez alcanzada la superficie, es posible explicar por qué las diferencias en los mecanismos de crecimiento. Anders sugiere que incrementando la energía durante el bombardeo iónico es posible obtener estructuras mucho más densas y compactas, incluso



es posible alcanzar la formación de estructuras nanocristalinas cuando la energía de ionización es lo suficientemente elevada.

Para explicar este fenómeno es importante recordar que para el depósito de los recubrimientos TiAlN/TaN las potencias de los blancos de Ti-Al y Ta fue de 2200 W y 1500 W, respectivamente. Finalmente, al pasar de la multicapa al cuaternario, se disminuyó la potencia del blanco de Tantalio a 440 W, una reducción de la potencia cercana al 70 % que se traduce en menor energía de ionización de las especies pulverizadas, y de acuerdo con Anders, bajas energías de ionización están asociadas al ensanchamiento de columnas, estructuras porosas, con espacios vacíos, crecimiento cónico, etc. Este último efecto es claramente observado en todos los recubrimientos TiAlTaN depositados sobre las multicapas TiAlN/TaN, como se observa en la figura 2d.

En la figura 3 se presenta el estudio representativo realizado por TEM de los recubrimientos QM-84/16, la sección transversal fue preparada por FIB. En la figura 3a se observa la arquitectura de los recubrimientos, TiAlTaN-(TiAlN/TaN)/Ta/sustrato. El escaneo EDS de línea realizado a los recubrimientos multicapa es presentado en la figura 3b, en los espectros se observa claramente la modulación de los elementos Ta, Ti y Al. se observa que el incremento de la señal de Ta es congruente con la disminución en la señal de Ti y Al, evidenciando que existe una clara diferencia composicional en cada una de las capas. En la figura 3c, es presentada una imagen tomada en modo HR-TEM de la interfaz entre las últimas capas del recubrimiento TiAlN/TaN y el recubrimiento cuaternario TiAlTaN. En esta figura se observa claramente que existe una interface entre los recubrimientos TiAlN y TaN, adicionalmente, se observa que los recubrimientos presentan una interface “no-

cero”, sugiriendo que existe una zona de inter-difusión atómica entre las capas constituyentes.

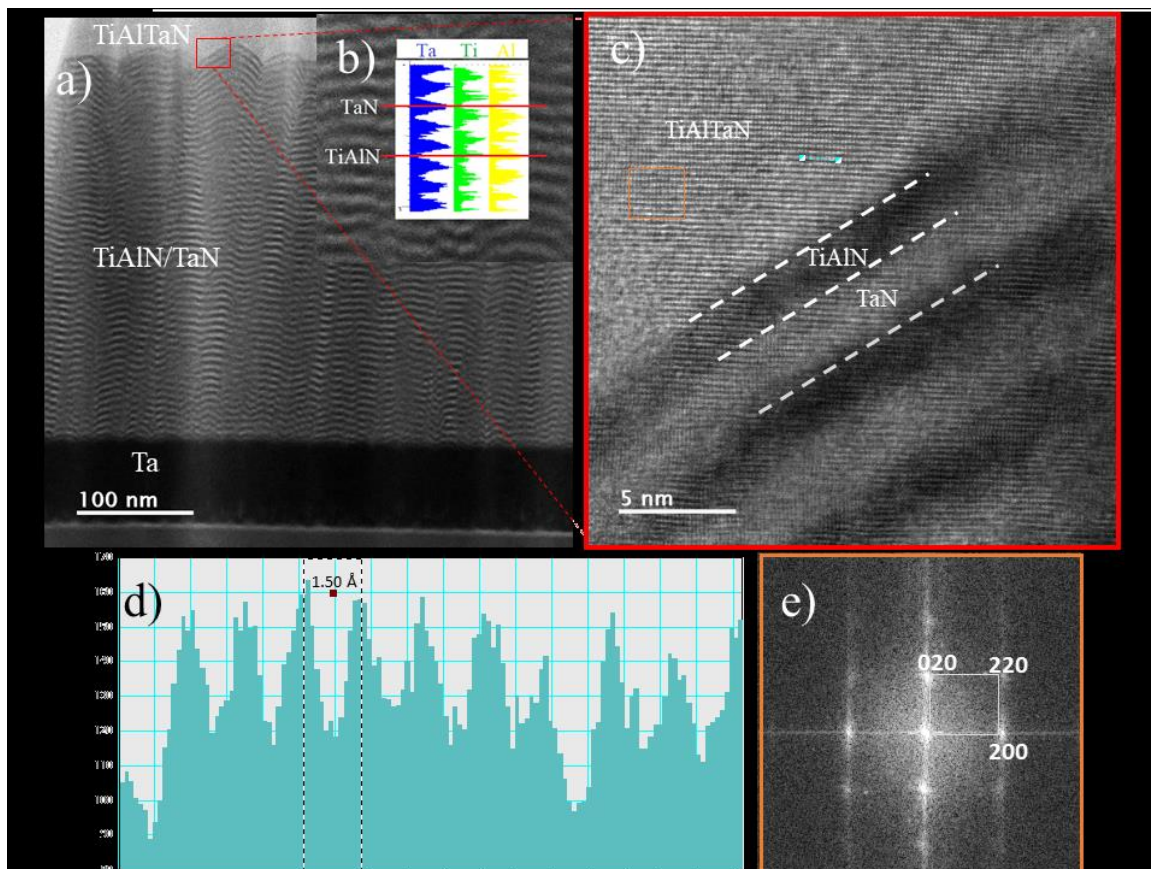


Figura 3. a) Imágenes TEM de sección transversal de los recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con fracción volumétrica QM-84/16, b) escaneo de línea por EDS de las multicapas de TiAlN/TaN, c) Imagen HRTEM en la interfase multicapa-cuaternario, d) Distancia interplanar del recubrimiento TiAlTaN y e) Análisis por Transformada de Fourier del recubrimiento cuaternario TiAlN/TaN.

El espesor de los recubrimientos TiAlN y TaN es de 3.2 nm y 2.5 nm, respectivamente. En lo que corresponde al recubrimiento TiAlTaN, se observa que solo modificando la velocidad de rotación de los sustratos es posible pasar de una estructura multicapa, como

la observada en la base, a una estructura monocapa. Para garantizar que en efecto la capa superior corresponde al recubrimiento monocapa TiAlTaN, se realizó un FTT a la zona seleccionada (cuadro naranja, figura 3c). En la figura 3d se presenta el histograma correspondiente al cálculo de la distancia interplanar del recubrimiento, y en la figura 3e se presenta el FTT correspondiente, con base en la difracción y en la distancia interplanar calculada, es posible sugerir que se trata en efecto de una estructura cubica fcc correspondiente a la fase metaestable de  $Ti_{1-x}Al_xN$  orientada en el plano [100] con dirección en (020), (220) y (200), congruente con los resultados obtenidos en el análisis DRX (figura 1).

Las propiedades nanomecánicas de los recubrimientos de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN) han sido medidos mediante nanoindentación. En la figura 4 se presenta la función de la dureza vs profundidad de penetración para cada uno de los recubrimientos, obtenidas con 5 ciclos de carga incremental hasta 250 mN (15 mN, 31 mN, 62 mN, 124 mN y 250 mN). Considerando la presencia de diferentes capas constituyentes en los recubrimientos complejos (TiAlTaN, TiAlN/TaN, Ta, Sustrato) se realizó este procedimiento para eliminar la influencia del sustrato y evaluar exclusivamente la influencia entre las películas de los recubrimientos cuaternario y multicapa. Diferentes autores sugieren que entre el 10% y 15% del recubrimiento se puede indentar sin influencia significativa del sustrato, sin embargo, estos valores han sido cuestionado por diversos autores en diferentes trabajos, por lo cual se ha decidido realizar la evaluación de la dureza en función de la profundidad utilizando el modelo de Korsunsky, llamado también función de trabajo de indentación, (ecuación 1) los resultados son presentados en la figura 4.

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad \text{ecuación 1}$$

Donde  $H_c$  es la dureza del compuesto recubrimiento/sustrato,  $H_s$  es la dureza del sustrato y  $H_f$  es la dureza del recubrimiento;  $k$  representa un parámetro de ajuste determinado experimentalmente de la variación de  $H_c$  con la profundidad de indentación relativa  $\beta$  ( $\beta = H_c/t$ ).

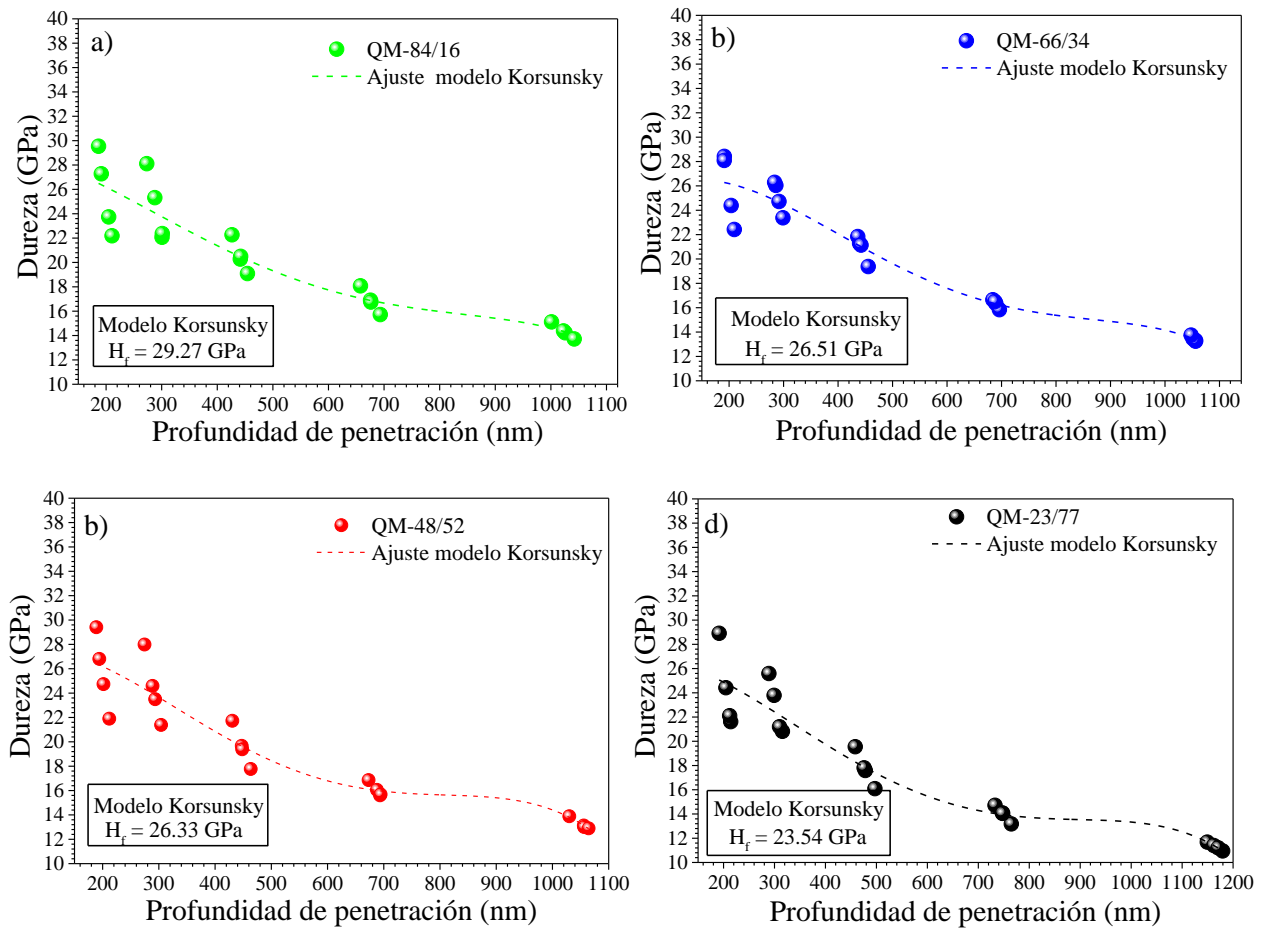


Figura 4. Dureza vs profundidad de penetración de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con diferentes fracciones volumétricas aplicando el modelo de Korsunsky.

Con las cargas utilizadas, se observa una penetración mínima de 200 nm y máxima de 1100 nm de profundidad, si bien esto corresponde al recubrimiento complejo (espesores promedios de 2000 nm), se observa una clara influencia del sustrato.

Todos los recubrimientos exhiben un comportamiento polinomial característico del modelo de Korsunsky, donde al aumentar la carga (y por ende la profundidad de penetración) disminuye los valores de dureza producto de la influencia del sustrato (9 GPa), cuyo valor de dureza es significativamente bajos en comparación con los recubrimientos (30 GPa). Partiendo de la profundidad mínima (200 nm) se observa una disminución en los valores de dureza, indicando que a esta profundidad se está observando una influencia (sin poder determinar cuánto) del sustrato en los valores de dureza de la película calculados. Los resultados de dureza obtenidos a partir de la ecuación 1, son congruentes con disminución progresiva en la fracción volumétrica del recubrimiento con mayor dureza (cuaternario TiAlTaN).

Estos resultados demuestran que no existen universalidades en cuando a la profundidad de penetración de los recubrimientos para su evaluación de sus propiedades mecánicas. Para muchos sistemas una penetración del 10 % es suficiente para eliminar la influencia del sustrato, mientras que para otros no lo es, basados en los resultados obtenidos es importante indicar que cada sistema es único y particular y que deben ser estudiados en detalle para encontrar su óptimo. En nuestros recubrimientos complejos TiAlTaN-TiAlN/TaN, se ha decido reducir la profundidad de penetración a un 7 %, disminuyendo la carga de indentación a 10 mN y utilizando el método de Oliver y Pharr para su determinación.

En la figura 5 son presentadas las curvas de carga-descarga de cada uno de los recubrimientos con diferentes fracciones volumétricas, se aprecian curvas características de un comportamiento elastoplástico, con un aumento progresivo de la carga hasta 10 mN y una profundidad máxima de 155 nm, para los recubrimientos con menor porcentaje del cuaternario. Esta profundidad máxima disminuye progresivamente en la medida que se aumenta la fracción volumétrica de TiAlTaN hasta llegar a valores de 144 nm.

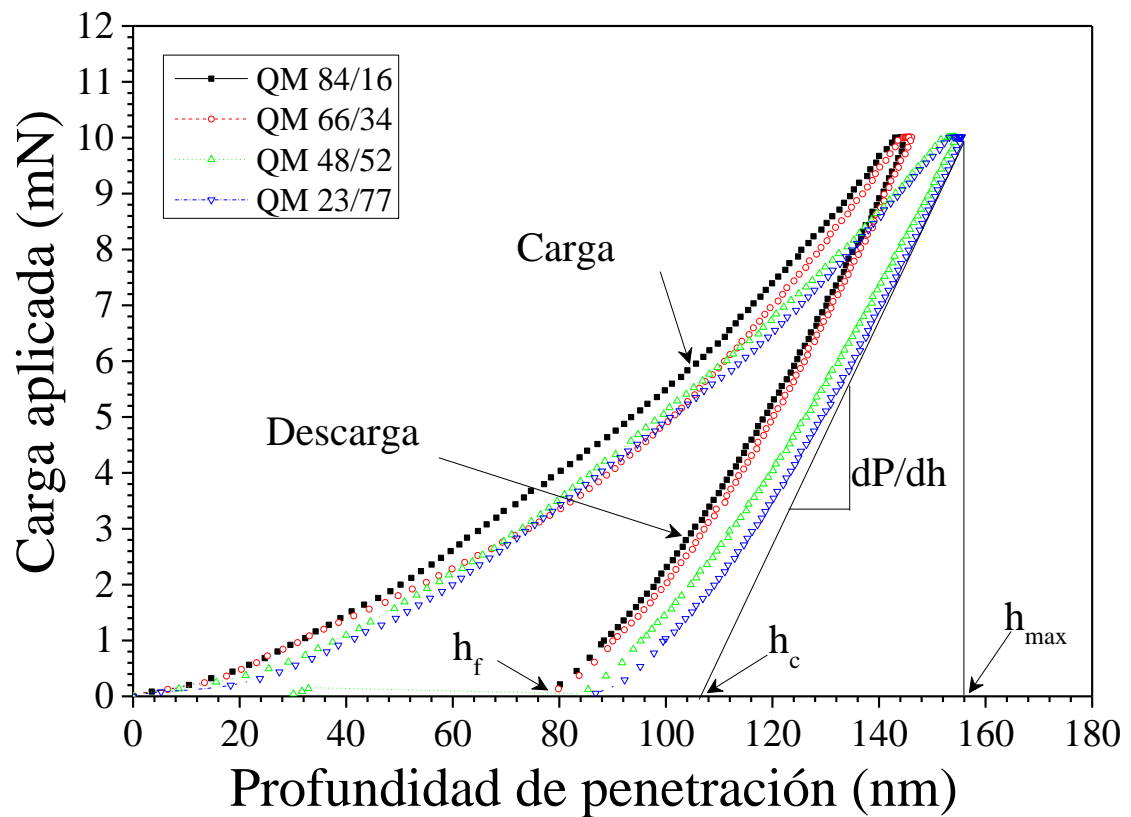


Figura 5. Curvas carga/descarga de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con carga máxima aplicada de 10 mN.

El área bajo la curva de carga representa la energía total aplicada durante el ensayo de nanoindentación, mientras que el área bajo la curva de descarga representa la energía elástica, finalmente el área encerrada entre ambas curvas representa la energía disipada

(asociada a la deformación plástica) por el material a lo largo del ensayo. Basados en los conceptos mencionados, el porcentaje de recuperación elástica ha sido calculado para cada uno de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN), los resultados se muestran en la figura 6. Se aprecia un ligero aumento en los porcentajes de recuperación de los recubrimientos al aumentar la fracción volumétrica de la multicapa TiAlN/TaN en el recubrimiento complejo. Reportes previos han evidenciado el mejoramiento en los porcentajes de recuperación de recubrimientos multicapa comparados con los monocapa, por consiguiente, resulta congruente que al aumentar la fracción volumétrica del recubrimiento multicapa en los recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) se hayan obtenido porcentajes de recuperación mayores.

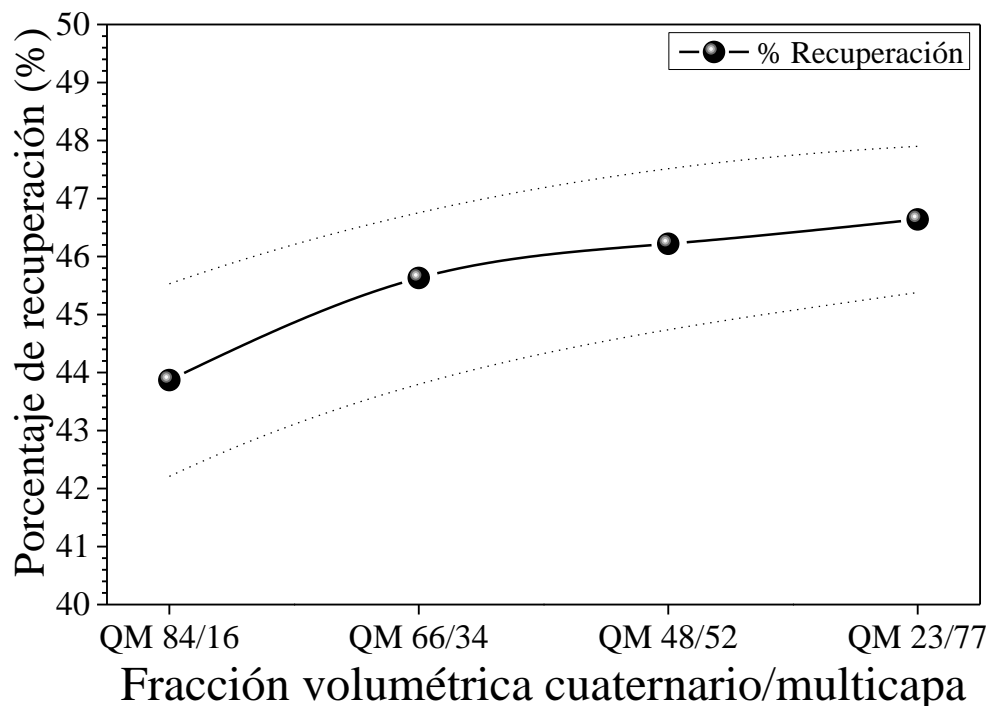


Figura 6. Porcentajes de recuperación de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con diferentes fracciones volumétricas calculados a partir de las curvas de carga/descarga.

En la figura 7, se muestran los valores de dureza y módulo de Young calculados a partir de las curvas de carga descarga utilizando el método Oliver y Pharr. Los recubrimientos QM-84/16, con mayor porcentaje de cuaternario exhiben los mayores valores tanto en dureza como en módulo de Young, con valores de 31 GPa y 418 GPa, respectivamente. Ambas propiedades mecánicas disminuyen progresivamente en la medida que la fracción volumétrica de TiAlN/TaN se hace mayor, hasta llegar a valores de 27 GPa y 386 GPa para la dureza y módulo de Young, respectivamente, en los recubrimientos QM-23/77. Adicionalmente, se observa que los recubrimientos se ajustan a la regla de mezclas de materiales compuestos, ambas propiedades se encuentran dentro del rango de dureza y módulo de Young de las capas constituyentes TiAlTaN y TiAlN/TaN.

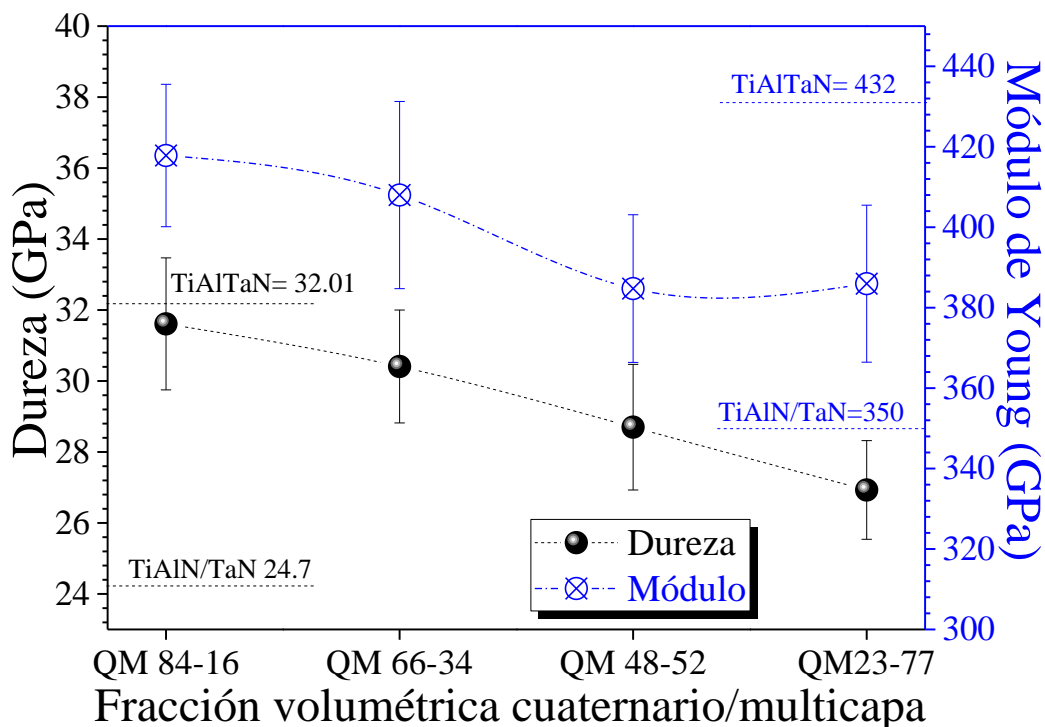


Figura 7. Dureza y módulo de Young de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con diferentes fracciones volumétricas medidos por nanoindentación.



Finalmente, y considerando que la carga de indentación fue constante para todos los ensayos, es válido anotar que la disminución del porcentaje (espesor) del recubrimiento cuaternario (top layer) conlleva a una mayor influencia de la capa base TiAlN/TaN, la cual actúa como sustrato para la capa superior de TiAlTaN. Considerando este fenómeno, la disminución de la dureza y el módulo de Young, resultan congruentes con los resultados obtenidos y presentados en la figura 7.

La relación  $H^*/E$ , llamada también “índice de esfuerzo elástico”, ha sido utilizada como parámetro para determinar justamente la resistencia elástica a la fractura de los recubrimientos. Múltiples investigaciones han determinado la relación  $H^*/E = 0.1$  como el límite entre recubrimientos de alta resistencia elástica y baja resistencia elástica a la fractura [9-12]. En la figura 8 se muestran los resultados de la relación  $H^*/E$  de los recubrimientos de arquitectura compleja.

Exceptuando los recubrimientos con menor porcentaje de recubrimiento cuaternario (QM-23/77), todos los recubrimientos exhiben valores cercanos al régimen de alta recuperación elástica, mostrando una ligera tendencia al aumento en la relación  $H^*/E$  en la medida que se aumenta la fracción volumétrica del TiAlTaN, finalmente los recubrimientos QM-84/16 presentaron valores de  $H^*/E$  por encima de 0.1, indicando recubrimientos con alta resistencia elástica a la fractura.

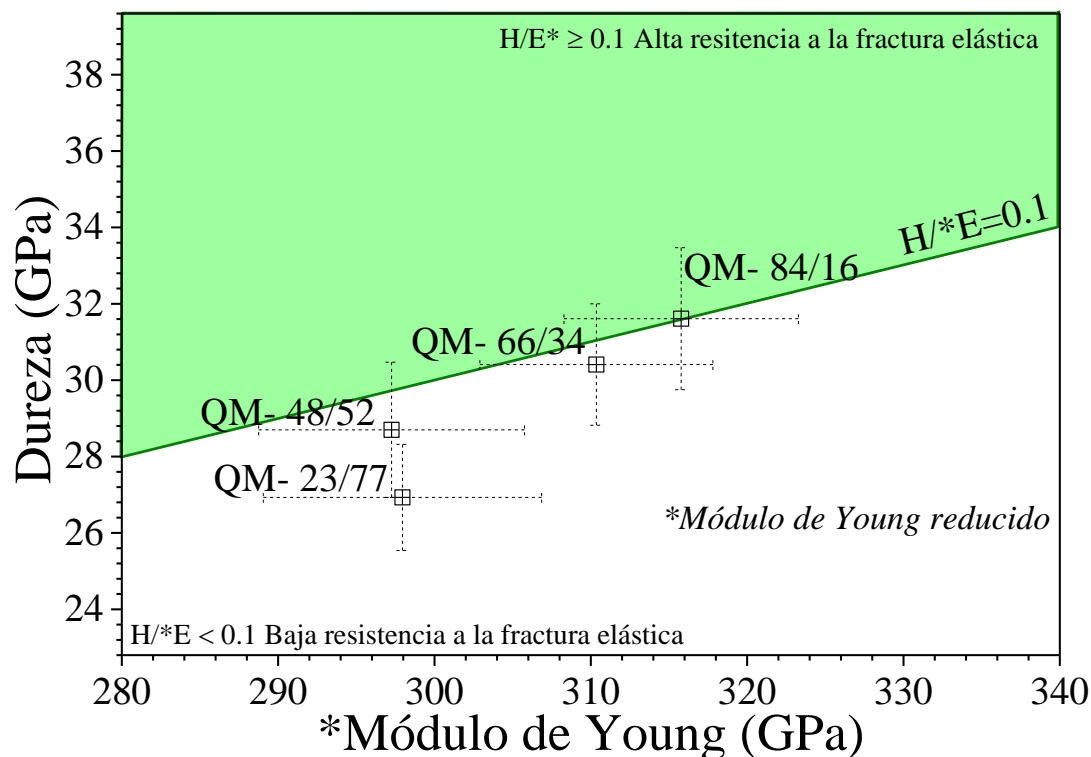


Figura 8. Relación  $H^*/E$  de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) en función de la fracción volumétrica.

El método de la curvatura junto con la ecuación de Stoney ha sido ampliamente utilizado en la última década para la medición de los esfuerzos residuales de recubrimientos depositados por sputtering, debido a que es un método simple, práctico y con excelentes resultados a la hora de comparar recubrimientos en los cuales se desean estudiar efectos como el voltaje bias [13], potencia de los targets, composición atómica [14], presión, temperatura [15], etc.

En la figura 9 se muestran los esfuerzos residuales de los recubrimientos con arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN), comparando la influencia que tiene la fracción

volumétrica de los recubrimientos constituyentes (cuaternario y multicapa) en los esfuerzos residuales.

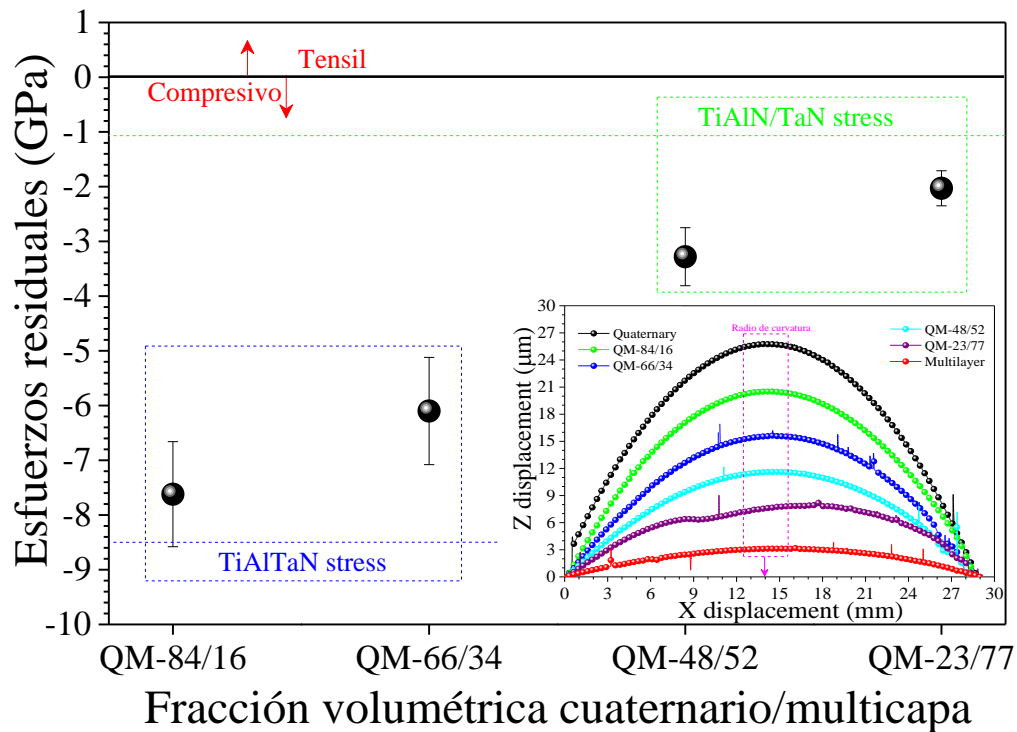


Figura 9. Esfuerzos residuales de recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con diferentes fracciones volumétricas medidas por el método de curvatura y la ecuación de Stoney.

En la figura 9a (embebida en la figura 9) se puede observar la curvatura de los sustratos de silicio por efecto de los esfuerzos residuales de los recubrimientos atribuidos principalmente a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y los recubrimientos depositados [16]. Dependiendo del tipo de esfuerzo los sustratos pueden adoptar una forma cóncava (esfuerzos de compresión) o convexa (esfuerzos de tensión), para los recubrimientos depositados se observa claramente que todos exhiben una curvatura cóncava propia de esfuerzos de compresión. Adicionalmente se muestra la curvatura del

recubrimiento cuaternario (TiAlTaN) y la multicapa (TiAlN/TaN) depositados por separados, se observa que los recubrimientos cuaternarios exhiben el mayor radio de curvatura mientras que los recubrimientos multicapa, por el contrario, muestran el menor radio de curvatura. En cuanto a los recubrimientos de arquitectura compleja es posible asegurar que éstos cumplen con la regla de mezclas de materiales compuestos, los recubrimientos con mayor fracción volumétrica de TiAlTaN exhiben radios de curvatura cercanos a la monocapa del cuaternario, mientras que los recubrimientos con mayor fracción volumétrica de TiAlN/TaN exhibieron radios de curvatura cercanos a la multicapa. En la figura 9 se muestran los respectivos valores de los esfuerzos residuales calculados utilizando la ecuación de Stoney. Como se mencionó anteriormente, la monocapa de TiAlTaN exhibió el mayor radio de curvatura y consecuentemente los mayores esfuerzos residuales, alcanzando valores de hasta -8 GPa mientras que el recubrimiento multicapa presentó valores de esfuerzos residuales cercanos a -1 GPa (el signo negativo por convención ha sido adaptado para indicar que los esfuerzos son de compresión). En cuanto a los recubrimientos de arquitectura compleja, se observa una clara tendencia a la disminución de los esfuerzos residuales en la medida que aumentó la fracción volumétrica del recubrimiento multicapa TiAlN/TaN.

La adherencia de los recubrimientos fue medida mediante ensayos de rayado (figura 10). La longitud de rayado fue de 10 mm y la carga aplicada fue de 100 N con velocidad de carga de 10 N/mm.

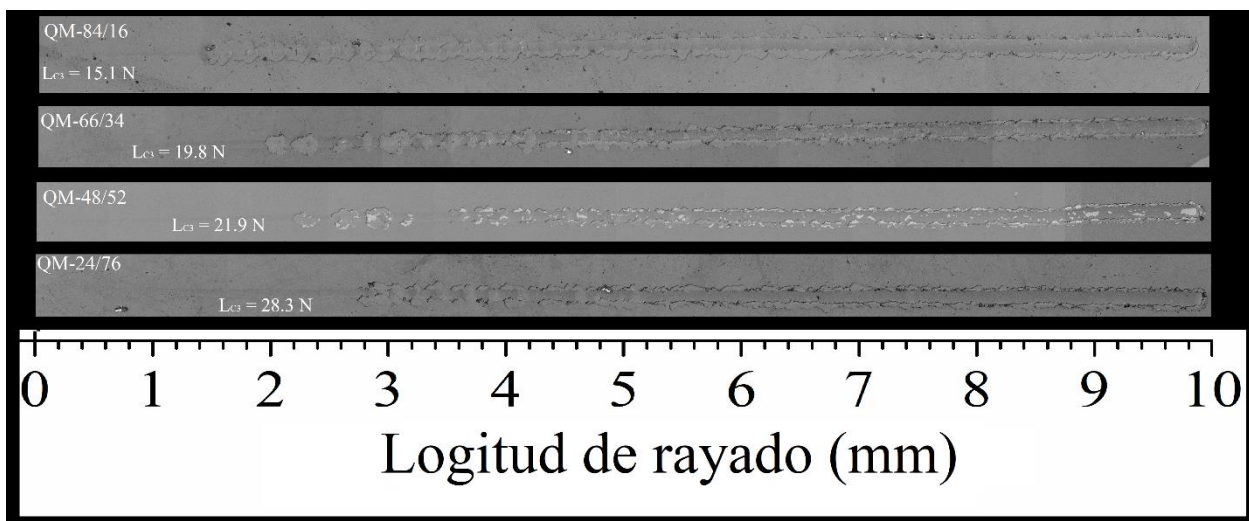


Figura 10. Imágenes FE-SEM de las huellas de rayado y adherencia de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) en función de la fracción volumétrica.

Considerando las condiciones, se realizó la reconstrucción total de la huella y se determinó la adherencia de los recubrimientos en su carga crítica de falla ( $L_{c3}$ ). En la figura 10 se observan las huellas de cada uno de los recubrimientos depositados con diferentes fracciones volumétricas, los recubrimientos con mayor porcentaje de cuaternario exhiben los menores valores de adherencia con carga crítica de 15 N para los recubrimientos QM-84/16, aumentando progresivamente en la medida que se aumenta el porcentaje de recubrimiento multicapa TiAlN/TaN. Considerando que la multicapa es el recubrimiento encargado del anclaje mecánico, resulta congruente que, al aumentar el porcentaje de TiAlN/TaN en la fracción volumétrica, la adherencia del recubrimiento aumenta.

Con el objetivo de evaluar la evolución de las grietas generadas en el ensayo de rayado, se realizaron cortes transversales de la huella de rayado de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) utilizando un Haz de Iones Enfocados (FIB); en la figura 11 se muestran las imágenes representativas del recubrimiento QM-48/52.

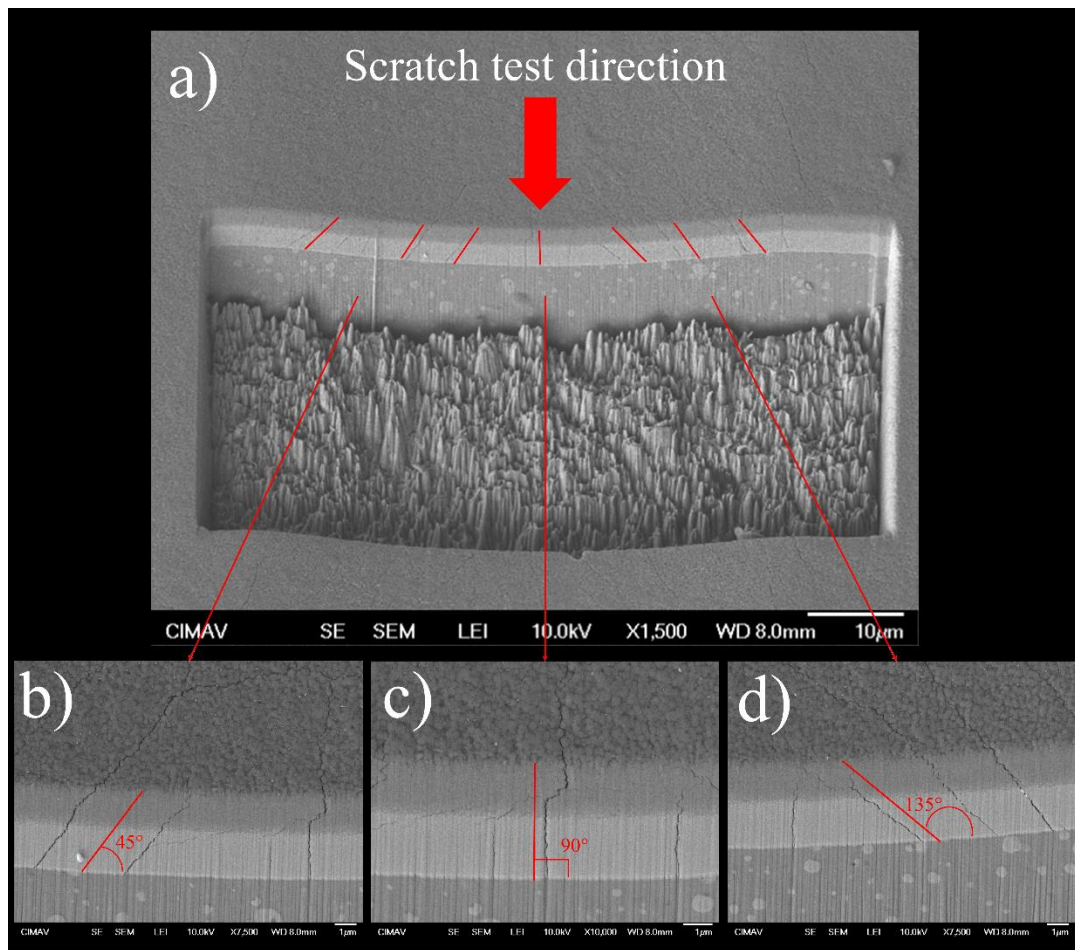


Figura 11. Sección transversal hecha por FIB de la huella de rayado transversal a la dirección de rayado de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con fracción volumétrica QM-48/52.

En la figura 11a se aprecia la curvatura producto de la aplicación de la fuerza del indentador rockwell C, con radio de curvatura de 200  $\mu\text{m}$ , utilizado para el ensayo de rayado. Es posible apreciar la arquitectura de los recubrimientos, se aprecia el sustrato con pequeños precipitados característicos de este tipo de aceros aleados, seguido de una capa de aproximadamente 50% del espesor total correspondiente a la multicapa y finalmente se observa el recubrimiento cuaternario en la parte superior. Adicionalmente se observa la propagación de las diferentes grietas que se originan durante el esfuerzo aplicado a los

recubrimientos durante el ensayo de rayado. Claramente se aprecia la distribución radial de las grietas, lo que sugiere que de igual manera los esfuerzos están siendo distribuidos durante el ensayo a través de la estructura de los recubrimientos. En la figura 11b, se presenta una magnificación de la zona izquierda observada transversalmente de donde se realizó la prueba de rayado, la dirección de propagación presenta un ángulo de inclinación aproximado de  $45^\circ$  con respecto a la vertical de la interfase recubrimiento-sustrato, apuntando hacia el radio del indentador Rockwell C. Por su parte en la figura 11c, correspondiente al centro del maquinado por FIB es posible evidenciar la propagación de la grieta con una desviación atribuida al encuentro de la grieta con la interfase recubrimiento-cuaternario-multicapa, sin embargo, la propagación de la grieta se da de manera perpendicular a la superficie siguiendo de igual manera la dirección radial del indentador Rockwell C. Finalmente en la figura 11d se presenta la sección derecha del maquinado por FIB transversal de la huella de rayado, se observan grietas con ángulo de inclinación de  $135^\circ$  con respecto a la horizontal de la interfase recubrimiento-sustrato, manteniendo la dirección de propagación de la grieta en dirección radial observada en la sección izquierda (figura 11b). De manera análoga se realizaron cortes transversales por FIB esta vez en dirección longitudinal a la dirección de rayado. Los resultados son presentados en la figura 12.

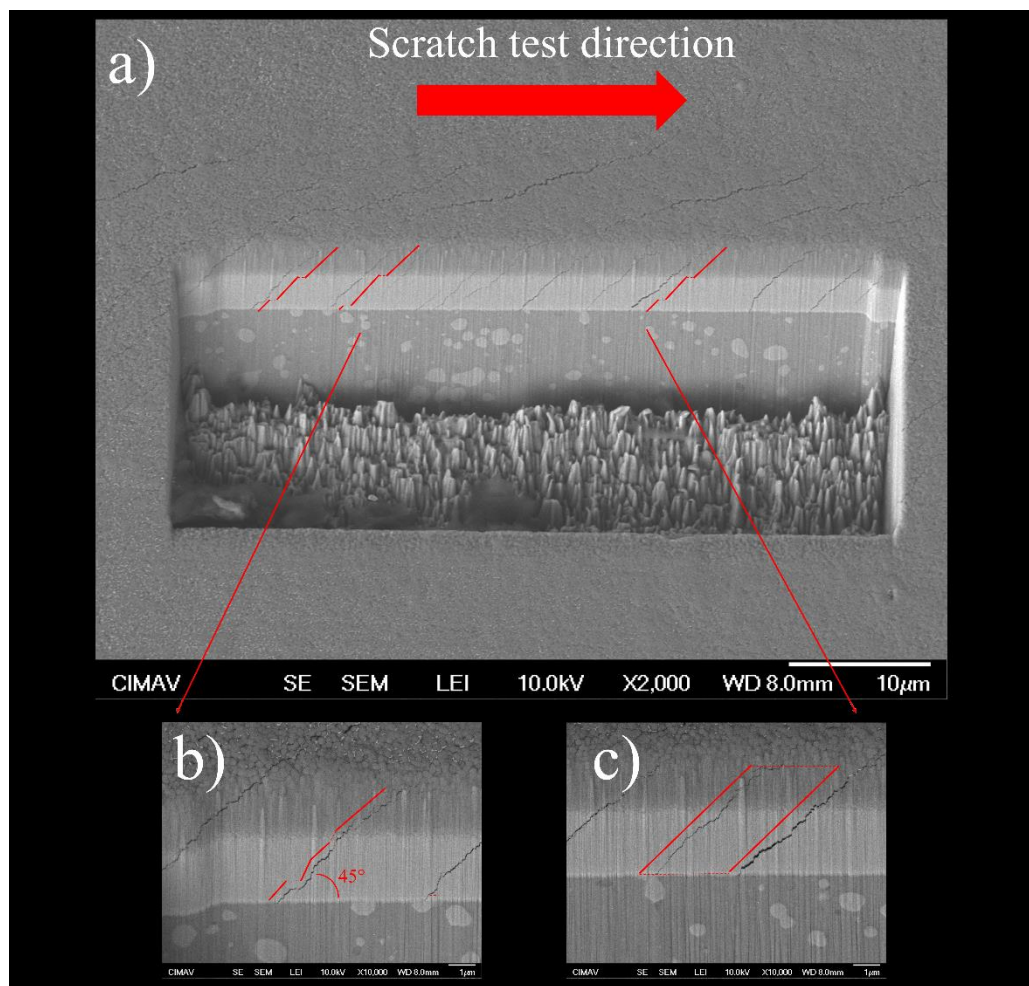


Figura 12. Sección transversal hecha por FIB de la huella de rayado en dirección longitudinal de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) con fracción volumétrica QM-48/52.

Inicialmente se aprecia en la figura 12a la deformación generada por la punta Rockwell C, tanto el sustrato como el sistema de recubrimientos adquiere el radio de curvatura de la punta. En la figura 12b se observan las grietas a mayores aumentos, se observa claramente la dirección oblicua de la grieta inclinada a  $45^\circ$  con respecto a la dirección de rayado, adicionalmente se observan desviaciones paralelas de corta longitud en las interfaces capa de anclaje-multicapa y multicapa-cuaternario, observando mayor presencia de éstas en la



multicapa de TiAlN/TaN y atribuido principalmente al número de interfases presentes producto del periodo nanométrico ( $\sim 7$  nm), las diferencias en propiedades mecánicas de cada una de las capas y la interfase misma actúan como disipadores de esfuerzos y consecuentemente cambiando la dirección de propagación de la grieta. En la figura 12c, de igual manera se observa la formación de grietas oblicuas, se aprecia que las grietas conservan su ángulo de propagación y no se aprecian cambios de volumen, con lo cual se comprueba que el recubrimiento se encuentra sometido a un esfuerzo cortante, tangencial al indentador, en dirección del ensayo de rayado, deformando el material el cual se fractura una vez el material es sometido a esfuerzos superiores a su resistencia a cizalla.

En la figura 13 son presentados los registros de fricción de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) en función del número de ciclos obtenidos mediante un tribómetro esfera sobre disco. Se aprecian registros con poca dispersión, adicionalmente es posible identificar de manera evidente las dos etapas características de los ensayos tribológicos, una zona inicial con el aumento continuo del coeficiente de fricción producto del acople entre los cuerpos tribológicos y una zona estable alcanzada una vez se supera la etapa inicial donde el coeficiente de fricción se estabiliza hasta terminar el ensayo.

Todos los recubrimientos alcanzan el régimen estable en tiempos relativamente cortos, todos por debajo de los 300 ciclos (20 % de la duración del ensayo). Los recubrimientos con altos porcentajes del recubrimiento cuaternario en su fracción volumétrica (QM-84/16 y QM-66/34), muestran coeficientes de fricción considerablemente elevados, en comparación con el sustrato, alcanzando valores de hasta 0.8. Mientras que los

recubrimientos con bajos porcentajes presentan un coeficiente de fricción cercano a 0.6, más cercano al sustrato sin recubrir.

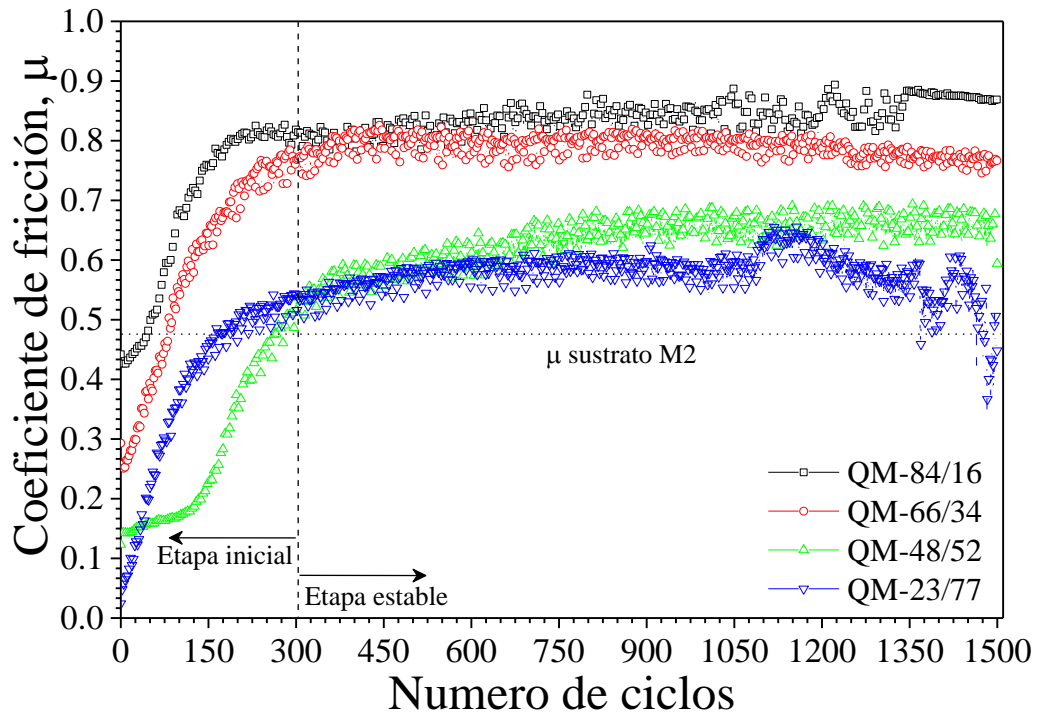


Figura 13. Registros de fricción de recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) depositados con diferentes fracciones volumétricas.

La figura 14 muestra los valores de coeficientes de fricción y tasas de desgaste calculados en régimen estable para los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN). Como se mencionó previamente, todos los recubrimientos exhiben un coeficiente de fricción superior al sustrato sin recubrir, sin embargo, los altos coeficientes de fricción son compensados con tasas de desgaste significativamente bajas, en comparación con el sustrato desnudo. Respecto a los coeficientes de fricción, es posible observar una ligera tendencia al aumento en los coeficientes de fricción en la medida que se aumenta el porcentaje de la capa de cuaternario TiAlTaN en la fracción volumétrica de los recubrimientos TiAlTaN-

(TiAlN/TaN), con coeficientes de fricción de 0.59 para los recubrimientos con el menor porcentaje TiAlTaN en la fracción volumétrica (QM-24/76) alcanzando valores de hasta 0.84 para los recubrimientos con el mayor porcentaje de cuaternario (QM-84/16).

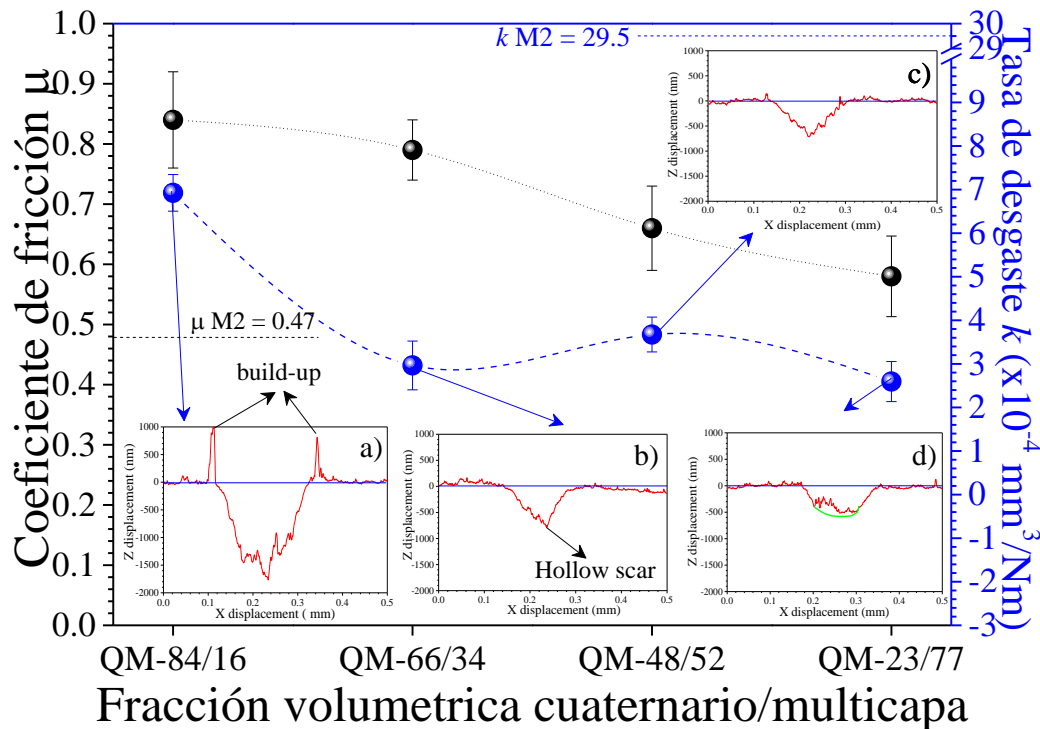


Figura 14. Coeficientes de fricción y tasas de desgaste en régimen estable de recubrimientos complejos TiAlTaN-(TiAlN/TaN).

Por su parte, las tasas de desgaste de los recubrimientos TiAlTaN-(TiAlN/TaN) muestran un comportamiento paralelo a los coeficientes de fricción. Es posible apreciar una ligera tendencia en el aumento de las tasas de desgaste en la medida que se aumenta el porcentaje de TiAlTaN en la fracción volumétrica de los recubrimientos. Los recubrimientos QM-23/77, QM-48/52 y QM-66/34 exhibieron una tasa de desgaste estadísticamente igual con valores promedio de  $3.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , sin embargo, al aumentar el porcentaje del recubrimiento cuaternario al 84 % (QM-84/16), se presenta un aumento súbito en la tasa de

desgaste de los recubrimientos alcanzando valores de hasta  $7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . A pesar del aumento en los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de los recubrimientos al aumentar el porcentaje de TiAlTaN, todos los recubrimientos exhiben tasas de desgaste de hasta tres veces menor que el sustrato sin recubrir ( $2.95 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ), aspecto importante a tener en cuenta para potenciales aplicaciones industriales.

Embebidos en la figura 14 se muestran los perfiles transversales de las huellas de desgaste obtenidas mediante perfilometría. Para los recubrimientos con menor porcentaje de TiAlTaN en la fracción volumétrica (QM-24/76 presentado en la figura 14d) se observa un perfil de desgaste por debajo de 500 nm de profundidad, alcanzando las primeras capas de la multicapa, y ancho de huella aproximado a las  $\sim 160 \mu\text{m}$ . En el fondo del perfil de desgaste se aprecia una posible adhesión de las partículas de desgaste desprendidas durante el ensayo tribológico y sin presencia de “build-up” en los extremos de la huella tribológica. Los recubrimientos QM-48/52 presentan un perfil de huella tribológica similar (figura 14c), con profundidad aproximada de 600 nm y ancho de  $\sim 180 \mu\text{m}$ . El perfil de desgaste exhibe una forma en “V”, atribuida a la formación de partículas de desgaste principalmente en el centro de la huella considerando la geometría del par tribológico, así mismo se aprecia la formación de ligeros “build-ups” en los extremos de la huella con altura de 50 nm aproximadamente, producto de la remoción y transporte de las partículas de desgaste formadas hacia los extremos. Para los recubrimientos QM-66/34 (figura 5b) se observa un perfil de desgaste en forma de “V”, con profundidad cercana a los 800 nm, ancho aproximado de  $130 \mu\text{m}$  y sin evidente formación de “build-up” en los extremos de la huella. Finalmente, los recubrimientos QM-84/16, muestran un perfil de huella congruente con su

tasa de desgaste, con profundidad de huella superior a los 1500 nm, ancho de huella aproximado a los  $\sim 220$   $\mu\text{m}$ , se aprecia además la formación de “build-ups” a lado y lado de la huella con alturas cercanas a los 1000 nm, producto de la remoción de material en el centro de la huella y posterior transporte del material desprendido a los extremos.

#### 6.4. Conclusiones

Fue posible depositar recubrimientos de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN) “in situ” en un equipo de pulverización catódica equipado únicamente con dos magnetrones y dos targets, utilizando únicamente el control de la velocidad de rotación de los sustratos como variable para determinar, variar y obtener el tipo de arquitectura deseado entre multicapa (TiAlN/TaN) y monocapa (TiAlTaN).

Los espectros DRX mostraron que los recubrimientos de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN) presentaron una estructura fcc tipo cloruro de sodio con dirección preferencial en el plano (111) del TiN, sugiriendo la formación de una solución sólida en el cuaternario TiAlTaN, con átomos de titanio y tantalio ocupando lugares intersticiales dentro de la red cristalina. Adicionalmente se observó que la fracción volumétrica juega un papel importante en la intensidad de las señales emitidas por el recubrimiento de arquitectura compleja. Siendo el recubrimiento cuaternario la “top layer”, en los recubrimientos con mayor fracción volumétrica, se observó únicamente la señal asociada al crecimiento del TiN con dirección (111) preferencialmente; sin embargo, al disminuir la fracción volumétrica se observó una notable disminución en la intensidad del pico del TiN (111) además de la aparición de señales atribuidas a la capa base de TiAlN/TaN.

La formación de dos películas, TiAlTaN y TiAlN/TaN, fue evidenciada claramente mediante FE-SEM, los recubrimientos multicapa exhibieron una estructura columnar fina y de espesor aproximado de 75 nm, mientras que los recubrimientos cuaternarios TiAlTaN mostraron un aumento progresivo en el espesor de las columnas atribuido a la disminución en la energía de ionización por consecuencia de la disminución de la potencia aplicada al blanco de tantalio.

Tanto las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos complejos TiAlTaN(TiAlN/TaN) se rigieron por la regla de mezclas de los materiales compuestos. La dureza y el módulo de Young mostraron un comportamiento paralelo, disminuyendo progresivamente en la medida que la fracción volumétrica del TiAlTaN era disminuida. Considerando que la carga de indentación fue constante, se atribuye este comportamiento al aumento en la influencia de la multicapa TiAlN/TaN, la cual actúa como sustrato para el recubrimiento cuaternario TiAlTaN.

#### 6.5. Referencias.

- [1] A. Inspektor, P. a. Salvador, Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, Surf. Coatings Technol. 257 (2014) 138–153. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.068>
- [2] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [3] C.M. Koller, R. Hollerweger, C. Sabitzer, R. Rachbauer, S. Kolozsvári, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, Thermal stability and oxidation resistance of arc evaporated TiAlN,

TaAlN, TiAlTaN, and TiAlN/TaAlN coatings, Surf. Coatings Technol. 259 (2014) 599–607. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.024>

[4] X. Sui, G. Li, C. Jiang, H. Yu, K. Wang, Q. Wang, Effect of Ta content on microstructure, hardness and oxidation resistance of TiAlTaN coatings, Int. J. Refract. Met.

[5] G. Greczynski, J. Jensen, L. Hultman, CrN Films Prepared by DC Magnetron Sputtering and High-Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Comparative Study, IEEE Trans. Plasma Sci. 38 (2010) 3046–3056. <http://doi.org/10.1109/TPS.2010.2071885>

[6] F. Conchon, P.O. Renault, E. Le Bourhis, C. Krauss, P. Goudeau, E. Barthel, S.Y. Grachev, E. Sondergard, V. Rondeau, R. Gy, R. Lazzari, J. Jupille, N. Brun, X-ray diffraction study of thermal stress relaxation in ZnO films deposited by magnetron sputtering, Thin Solid Films. 519 (2010) 1563–1567. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.013>

[7] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, 11 (1974) 666–760. <http://doi.org/10.1116/1.1312732>

[8] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, Thin Solid Films. 518 (2010) 4087–4090. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>

[9] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, Surf. Coat. Technol. 207 (2012) 50–65. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>

[10] M.D. Abad, J.C. Sánchez-López, M. Brizuela, A. García-Luis, D. V. Shtansky, Influence of carbon chemical bonding on the tribological behavior of sputtered nanocomposite TiBC/a-C coatings, Thin Solid Films. 518 (2010) 5546–5552. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.038>

[11] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková, Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, Surf. Coatings Technol. 154 (2002) 304–313. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01714-5](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01714-5)

- [12] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings, *Acta Mater.* 58 (2010) 1554–1564. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.063>
- [13] Y. Lv, L. Ji, X. Liu, H. Li, H. Zhou, J. Chen, Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3864–3870. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.048>
- [14] M. Zhou, M. Nose, K. Nogi, Influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of r.f.-sputtered Cr-B-N thin films, *Surf. Coatings Technol.* 183 (2004) 45–50. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.064>
- [15] M.Y. Liu, J.Y. Yan, S. Zhang, L. Dong, M. Cao, X.Y. Deng, D.J. Li, The effect of deposition temperature and work pressure on Ti-B-C nanocomposite coating prepared by multitarget magnetron cosputtering, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 39 (2011) 3115–3119. <http://doi.org/10.1109/TPS.2011.2162081>



## 7. Conclusiones finales.

Fue posible desarrollar recubrimientos nanoestructurados con arquitectura compleja de TiAlTaN-(TiAlN/TaN) “in situ” utilizando un sistema de pulverización catódica equipado únicamente con dos cátodos enfrentados entre sí y sin ningún tipo de “shutters” generalmente utilizados para este tipo de arquitecturas. Adicionalmente, se demostró que es posible controlar el tipo de arquitectura mediante el control de la velocidad de rotación de los sustratos a través de un variador de frecuencia incorporado al motor de rotación. Fue posible modificar el periodo de los recubrimientos TiAlN/TaN mediante el control de bajas revoluciones, alcanzando periodo de depósito incluso por debajo de los 100 nanómetros. Luego al aumentar las velocidades de rotación, se observó un cambio en la arquitectura formada, pasando de recubrimientos multicapa TiAlN/TaN a recubrimientos cuaternarios monocapa TiAlTaN.

El aspecto más importante en los recubrimientos multicapa fue el mejoramiento en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos. Se observó un aumento significativo en la dureza de los materiales, alcanzando valores cercanos a los 40 GPa y valores de adherencia superiores a los 35 N.

En los recubrimientos cuaternario TiAlTaN, fundamentalmente se logró depositar recubrimientos de fase cubica metaestable de  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ , fue posible identificar la estabilización de la fase cubica con la incorporación de tantalio, disminuyendo la presencia de fases tipo wurzita w-AlN precipitadas. De igual manera se logró identificar la influencia del contenido de tantalio en las propiedades mecánicas de los recubrimientos, rescatando el

aumento en la dureza con valores cercanos a 40 GPa y un aumento realmente significativo en los valores de adherencia, alcanzando valores de hasta 36 N.

Finalmente, con los recubrimientos de arquitectura compleja TiAlTaN-(TiAlN/TaN) se confirmó la formación de ambas arquitecturas depositadas in situ, adicionalmente que los recubrimientos complejos, cumplen principalmente con la regla de mezclas en lo que a propiedades mecánicas y tribológicas se refiere. Se obtuvieron recubrimientos con durezas promedio de 30 GPa y valores de adherencia cercanas a los 30 N.

Cada uno de los estudios y resultados obtenidos son de gran ayuda para diseñar un abanico de posibilidades para diferentes aplicaciones industriales. Es posible diseñar y escoger para depositar entre cualquiera de las arquitecturas propuestas.

## 8. Trabajos futuros

El objetivo de este trabajo se ha fundamentado en la investigación y desarrollo de recubrimientos con arquitectura compleja, con base en los resultados obtenidos se proponen los resultados futuros:

- ❖ Los recubrimientos multicapa exhibieron excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, sin embargo, con base en los resultados se sugiere la posibilidad de estudiar la incorporación de una capa intermedia amorfa que limite la propagación de las deformaciones inter-columnares.
- ❖ Los recubrimientos cuaternarios resultaron ser candidatos muy prometedores para aplicaciones de manufactura. Considerando las propiedades, se propone la implementación en matrices y moldes de inyección de plásticos (inicialmente) y evaluar su comportamiento en condiciones reales de aplicación.
- ❖ Con el objetivo de aplicaciones a temperaturas superiores, se propone el estudio de las propiedades térmicas y resistencia a la corrosión, pensando en su potencial aplicación en moldes de extrusión de metales con baja temperatura de fusión como aluminio, bronce, entre otros.