

Mejoramiento de la eficiencia de los moldes de inyección mediante la aplicación de recubrimientos de CrN/TiN.

Gilberto Bejarano G.^{1,2*}, Maryory Astrid G.^{1,2}, Jaime Alberto Osorio³, Julio C. Caicedo⁴, German H. Garzón⁵

1: Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, Calle 67 No. 53-108, Medellín-Colombia

2: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales Compuestos, Universidad de Antioquia

3: Grupo de Estado Sólido, Universidad de Antioquia Medellín-Colombia

4: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, Cali-Colombia.

5: Industrias ESTRA S.A., Medellín, Colombia

*E-mail: gbejarano@udea.edu.co

Publicado On-Line 15-Jun-2010 Disponible en: www.rlmm.org

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

Resumen

Los procesos de inyección en la industria del plástico requieren de moldes con acabado espejo para la fabricación de muchos productos con excelente calidad superficial. Un problema, es la adherencia superficial de las piezas inyectadas sobre el macho durante el desmoldeo, que afecta la calidad del producto. Esto conlleva a la fabricación de moldes con postizos, que incrementa sus costos hasta un 20%. Otra desventaja es el desgaste de muchas de las partes del molde. Una alternativa para reducir el desgaste del molde y la adherencia del producto a éste es la aplicación de los recubrimientos duros. Para mitigar este problema se depositaron recubrimientos de CrN/TiN con 10, 40, 80 y 100 bicapas y un espesor total de 4 micras. La técnica utilizada fue la pulverización catódica y como sustratos se seleccionó el acero AISI H13, ampliamente utilizado en la fabricación de moldes de inyección. Propiedades como dureza, adherencia, resistencia al desgaste y fases existentes fueron evaluadas por microindentación, pruebas de rayado, ensayos de microdesgaste y difracción de rayos X, respectivamente. Se observó un incremento de dichas propiedades con el aumento del número de bicapas, específicamente, de un 70% para las muestras recubiertas con 100 bicapas, comparadas con las muestras sin recubrir. Finalmente se están evaluando

dos moldes y cuatro platinas de deslizamiento recubiertos en Industrias Estra S.A. en la ciudad de Medellín, sin que presenten falla, aún después de 3 meses de operación.

Palabras claves: Moldes de inyección, recubrimientos duros, multicapas, pulverización catódica

Abstract

The injection molding process for polymer manufacturing requires mirror finish mould surfaces for the fabrication of a lot of products. A problem is the adherence of the injected products to the core, which negatively affects the product quality. This fact leads to expensive inserts mould fabrication, which can represent up to 20% of the productivity costs. Other disadvantage is the wear of many mould parts. An alternative to reduce mould wear and product adherence is the application of hard coatings. Thereby CrN/TiN hard coatings with 10, 40, 80 and 100 bilayers were deposited on AISI H13 steel samples, which are widely utilized for injection moulds fabrication. The deposition technique was the magnetron sputtering. For all cases the total thickness of the coating was approximately 4 μm . Properties like hardness, adherence, wear resistance and phase composition were evaluated by microindentation measurements, scratch test, micro wear test and Xray diffraction, respectively. An enhancement of the coated sample's properties was observed with the increase of the bilayer number, so that an improvement of around 70% was obtained for the samples coated with 100 bilayers compared to the uncoated ones. Finally, two coated injection moulds and four slide plates are been evaluated at Industrias ESTRA S.A. Company in Medellín City, without failure after 3 months of the tools operation.

Keywords: Injection moulds, hard coatings, multilayers, magnetron sputtering

Recibido: Nov-2008; Revisado: 07-Ago-2009; Aceptado: 11-Sept-2009

1. INTRODUCCIÓN

La industria manufacturera utiliza en sus procesos productivos herramientas y máquinas con elementos y piezas que se desgastan rápidamente bajo condiciones severas de operación. Los fenómenos del desgaste, la oxidación y la corrosión causan millonarias pérdidas, que pueden llegar a representar hasta el 25% de los costos de producción, afectando desfavorablemente el precio del producto final y con ello los niveles de productividad y competitividad de las empresas [1,2]. Una alternativa para mitigar los problemas del desgaste de tales piezas conservando su brillo es la deposición de recubrimientos duros sobre la superficie de estos. En este sentido la deposición física y química en fase vapor de monocapas de CrN, TiN, ZrN, TiAlN, entre otros, ha sido utilizada exitosamente [3,4,5,6]. Sin embargo, debido a las condiciones de operación cada vez más severas en los procesos de corte y conformado de los materiales, las exigencias tecnológicas son mucho mayores en lo que respecta a las propiedades que deben poseer las herramientas y elementos de máquinas. Es así como las investigaciones en el campo de los recubrimientos duros se han centrado en el desarrollo de multicapas nanométricas alternadas de materiales con carácter metálico y otros de perfil cerámico [7,8,9,10]. Con el fin de aportar al desarrollo de tales materiales, en este trabajo se depositaron monocapas de CrN y TiN y multicapas alternas de CrN/TiN con 10, 40, 80 y 100 bicapas y con un espesor total del recubrimiento de 4 micras. Como sustratos se utilizaron muestras de acero AISI H13 y probetas testigos de Silicio (100), este último debido a la facilidad para caracterizar la

estructura cristalina del recubrimiento. Propiedades como dureza, adherencia, desgaste, y microestructura cristalina fueron evaluadas en función del número de bicapas y comparadas con las de las monocapas y con las de las muestras sin recubrir, buscando su futura aplicación en moldes de inyección y elementos componentes de estos.

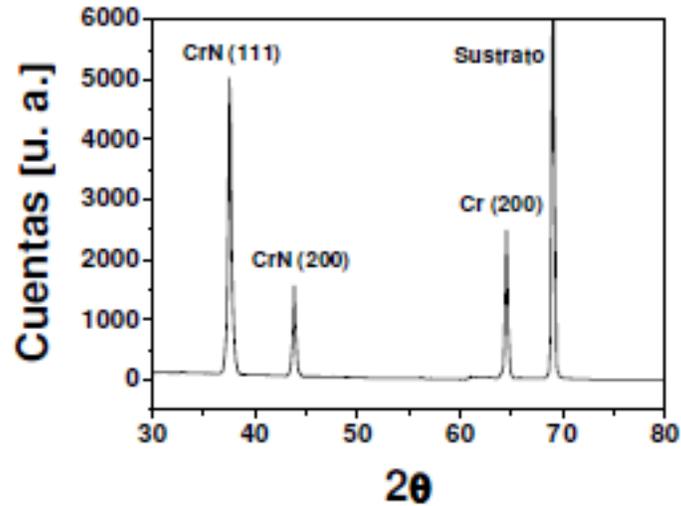
2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos se llevaron a cabo utilizando un equipo de pulverización catódica (Magnetron Sputtering) con blancos de Cr y de Ti (99.9% de pureza) en una atmósfera de argón/nitrógeno (93% Ar y 7% N₂), temperatura de 250°C y presión de $2,1 \times 10^{-2}$ mbar. Los sustratos con una rotación de 20 rpm fueron sometidos a un voltaje bias de -100V. Una capa adherente de cromo y de titanio de 300 nm fue depositada para las monocapas de CrN y TiN, respectivamente, mientras que para las multicapas de CrN/TiN se depositó cromo. Previo a la deposición de los recubrimientos, los sustratos fueron sometidos a una limpieza con alcohol isopropílico, acetona y secados en un horno de convección a 120°C. Una limpieza final al interior de la cámara se llevó a cabo tanto en los blancos como en los sustratos mediante bombardeo iónico con argón durante 15 minutos y a una presión 50 mbar. Seguidamente se depositó una capa adherente de 200 nm de Cr y de Ti para las monocapas de CrN y TiN, respectivamente, y de Cr para las multicapas de CrN/TiN. Para la deposición de las multicapas se utilizó un sistema de escudos (shutters) que se abrían y cerraban mecánicamente y de forma alternada entre los blancos de cromo y titanio.

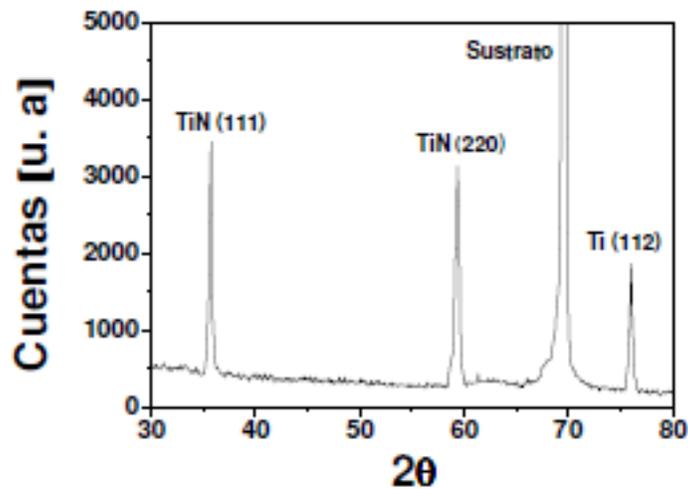
La dureza de los diferentes recubrimientos fue determinada por microindentación utilizando una carga de 150 mN y un indentador Knoop. La medición de la diagonal principal a través de un analizador de imagen con 1500 aumentos fue empleada para el cálculo de la microdureza. Mediante el método de rayado, y utilizando un equipo Scratch Microtest MTR2, se caracterizó la adherencia y se determinó el coeficiente de fricción de todos los recubrimientos. Para tales efectos se aplicó una tasa de carga de 4 N/s y una velocidad de rayado de 1 mm/min. La carga máxima fue de 90 N para una longitud total de la raya de 6 mm. La carga crítica, bajo la cual tiene lugar la primera falla del recubrimiento, es la base para determinar cualitativamente la adherencia del mismo. La evaluación del desgaste se llevó a cabo mediante el método del Calo Test (según norma DIN 1071). La probeta en cuestión se sujetó a un soporte plano y se sometió a contacto dinámico con una bola esférica de acero con un diámetro de 42,7 mm, humedecida con una solución de diamante altamente abrasiva de pasta de 0.5 micras y girando a 60 rpm durante un tiempo de 120 s. Durante el movimiento relativo de las dos superficies la muestra presenta una pérdida de masa por desgaste, dejando sobre la superficie una huella concéntrica en forma de cráter, cuyo volumen puede ser calculado conociendo el diámetro de la huella y su profundidad [11,12]. Finalmente la estructura cristalina de los recubrimientos fue determinada por difracción de rayos X mediante el uso de un difractómetro marca ANTON PAR en el modo de ángulo rasante, con un voltaje acelerador de 40 kV, corriente 30 mA y utilizando la radiación Cu K α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la [Figura 1a](#) y [Figura 1b](#) se observan los difractogramas XRD correspondientes a las monocapas de CrN y TiN, cuyos picos intensos demuestran, que los recubrimientos depositados son estequiométricos y presentan una alta cristalinidad.



a)



b)

Figura 1. Difractograma de rayos X para a) monocapa de CrN y b) monocapa de TiN

En tanto que el CrN y el TiN presentan una orientación preferencial en el plano (111), el TiN posee además un pico intenso en el plano (220). Lo anterior demuestra que estos recubrimientos crecieron preferencialmente en la dirección (111), donde se obtienen los mayores valores de dureza y módulo de elasticidad [13]. Estos picos en este difractograma se encuentran ligeramente corridos hacia ángulos de difracción mayores debido a las tensiones de compresión inducidas por el intenso bombardeo con iones de argón a raíz del voltaje Bias aplicado a los sustratos de -100V. Estos

resultados son muy acordes a los reportados por Paulitsch et al., [7] y Musameh y Jodeh [14]. De igual manera se aprecian los picos de difracción del Cr y del Ti en los ángulos $43,9^\circ$ y $76,1^\circ$ originados por las respectivas monocapas adherentes depositadas previamente con un espesor aproximado de 300 nm.

En la [Figura 2](#) se aprecia el registro de la microdureza de los recubrimientos CrN/TiN en función del número de bicapas, determinada por el método de Knoop aplicando una carga de 200 mN. Con el fin de tener un amplio rango de comparación se incluyeron las durezas para las monocapas de CrN, TiN y de la muestra de acero AISI H13 sin recubrir, para la cual se asignó un valor de cero bicapas.

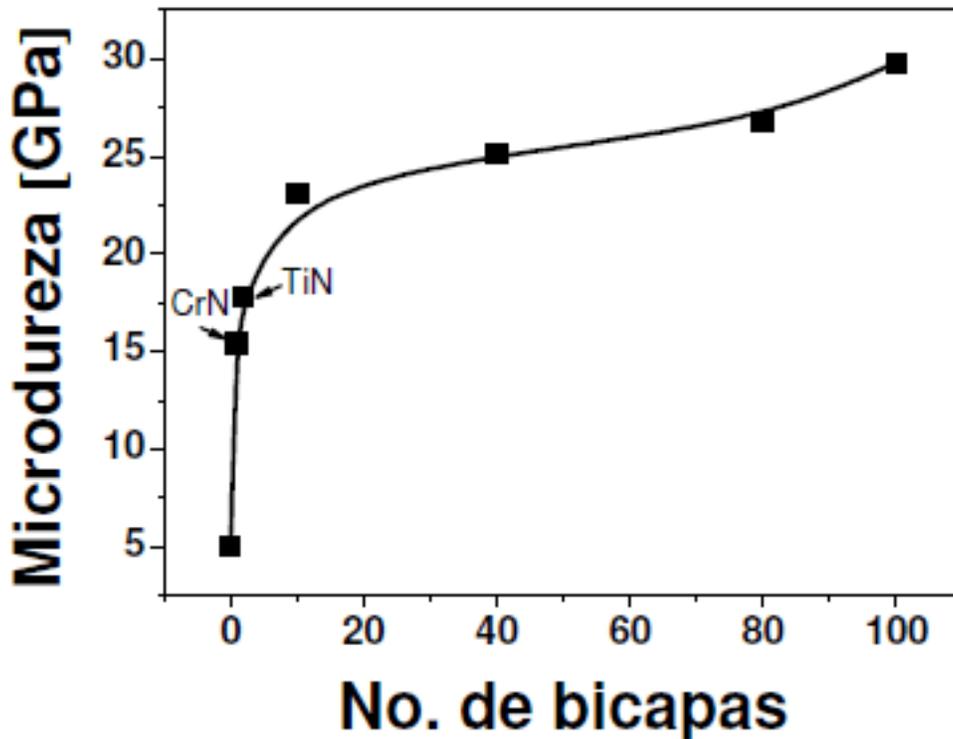


Figura 2. Microdureza de los recubrimientos de CrN/TiN en función del número de bicapas, como referencia se incluyen las durezas de las monocapas y de las muestra sin recubrir.

Claramente se aprecia un incremento de la dureza con el número de bicapas, pasando de 5 GPa para la muestra sin recubrir a 29 GPa para el sustrato de acero recubierto con 100 bicapas de CrN/TiN, tendiendo aparentemente a la saturación. La dureza de los recubrimientos depositados en este trabajo se encuentra por debajo de los valores determinados por otros investigadores a través de la nanoindentación, debido a la influencia de la dureza del sustrato por la carga aplicada relativamente elevada [15,16]. La elevada dureza resulta, entre otros factores, por las tensiones inducidas de compresión generadas por el bombardeo iónico del recubrimiento (voltaje bias), por el tamaño nanométrico de los granos, que conllevan a una mayor densidad de fronteras de grano por unidad de volumen y que conllevan a obstaculizar el desplazamiento de

las dislocaciones existentes en el recubrimiento. Este es en especial el caso, cuando se depositan películas delgadas o recubrimientos multicapas con periodos de bicapas menores a 10 nanómetros. En este caso, la deformación plástica del recubrimiento tiene lugar por deslizamiento a lo largo de los bordes de grano y no por el desplazamiento de las dislocaciones, proceso que requiere de mayor energía y por lo tanto genera un gran incremento de la dureza y del módulo de elasticidad del recubrimiento. Otro factor que contribuye a obstaculizar el movimiento de las dislocaciones es el sinnúmero de interfaces entre las monocapas, lo cual conlleva a un incremento adicional de la dureza [17, 18,19,20,21].

La evaluación de la adherencia de los recubrimientos se llevó a cabo mediante el ensayo de rayado y se realizó en un equipo Scratch Microtest MTR2. En la [Figura 3](#) se observa el comportamiento de la carga crítica en función del número de bicapas del sistema CrN/TiN, pasando de 40 N para 10 bicapas a 69,9 N para 100 bicapas.

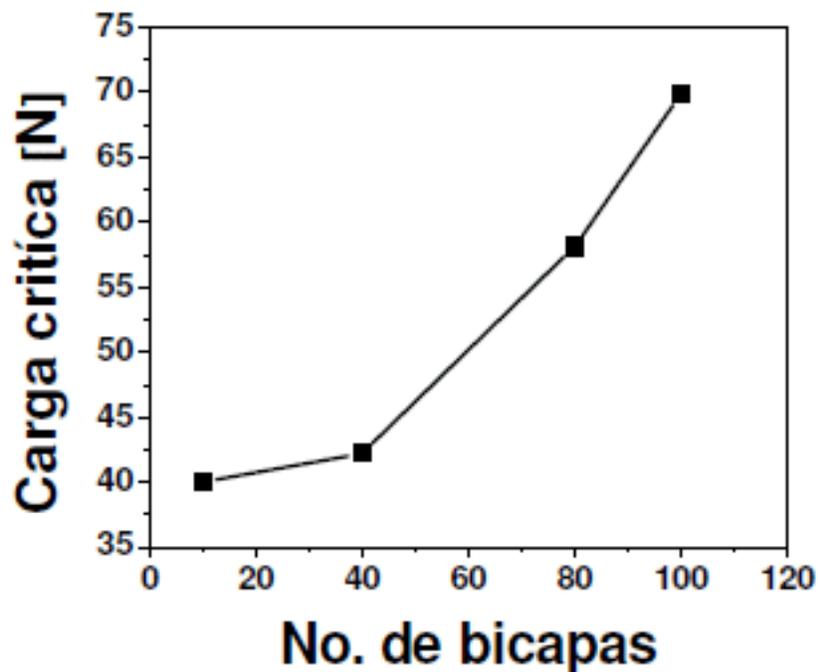


Figura 3. Comportamiento de la carga crítica en función del número de bicapas de CrN/TiN para evaluación de la adherencia.

Tal comportamiento puede ser explicado en el incremento de la energía de adhesión del sistema, dado a la mayor capacidad de absorber la energía bajo carga externa por el diseño mismo de las multicapas. En este sentido, la capa adherente de titanio y las multicapas del tenaz CrN pueden absorber, por deformaciones elásticas o elastoplásticas, un elevado nivel de la energía transferida al sistema por la carga aplicada. De igual manera y como ya se discutió anteriormente, las múltiples interfases y bordes de grano bloquean el crecimiento y avance de las microgrietas que se forman durante el rayado mejorando la adherencia del recubrimiento [8,15,16,22].

En la [Tabla 1](#) se pueden observar los diámetros y las profundidades de las huellas dejadas sobre la superficie desgastada de las muestras evaluadas mediante el método de Micro- Calotest. Se puede apreciar un incremento sustancial de la resistencia al desgaste con el aumento de las bicapas, lo cual está estrechamente relacionado con el incremento de la dureza en función del número de bicapas [12,14,17,23].

Tabla 1. Datos resultantes de la prueba de Microdesgaste por el método de Calotest

Muestra	Diámetro huella [μm]	Profundidad huella [μm]	Volumen desgastado x 10 ⁶ [μm ³]
Acero H13	415,657	1,0139	0,068847
CrN	365,064	0,7817	0,040936
TiN	142,952	0,1056	0,009601
CrN/TiN	120,890	0,0856	0,000491
10 bicapas			
CrN/TiN	104,634	0,0641	0,000276
40 bicapas			
CrN/TiN	102,599	0,0616	0,000255
80 bicapas			
CrN/TiN	101,537	0,0604	0,000244
100 bicapas			

Finalmente se recubrieron dos moldes de inyección y cuatro platinas de deslizamiento de la empresa Industrias ESTRA S.A de la ciudad de Medellín con 100 bicapas de CrN/TiN, las cuales se encuentran en proceso de evaluación y cuyos resultados se darán a conocer próximamente.

4. CONCLUSIONES

La evaluación de los recubrimientos multicapas de CrN/TiN permitieron incrementar sustancialmente la dureza y la resistencia al desgaste del acero AISI H13, el cual es utilizado en diferentes procesos de conformación de materiales, y muy particularmente en la fabricación de moldes para los procesos de inyección de productos plásticos. En esta medida se abre un espacio importante para la aplicación de dichos recubrimientos en este tipo de herramientas con miras a incrementar su vida útil, su eficiencia y a reducir los costos de mantenimiento y de los tiempos improductivos en estos procesos de manufactura. Teniendo en cuenta que el incremento de la dureza entre las

muestras recubiertas con 10 y 100 bicapas no es muy sustancial, se hará una evaluación de piezas en producción recubiertas con 10 bicapas con el fin de disminuir el costo de la fabricación de los recubrimientos.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el SENA, EL CENM, INDUSTRIAS ESTRA S.A. Y LA UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, a quienes agradecemos por su valioso aporte.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. www.acopi.org.co (mayo de 2006). [[Links](#)]
2. Rinker U., C. Steinfurt, European Production Engineering, vol. 20, No. 3-4, pg. 12-14, (1996). [[Links](#)]
3. V. Braic, M. Balaceanu, I. Tudor, A. Popescu, properties of titanium based hard coatings deposited by the cathodic arc method, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2002, Vol. 4, No. 1, p. 115 - 120. [[Links](#)]
4. L.A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, Mechanical properties of monolayer coatings deposited by PVD techniques, Archives of Materials Science and Engineering, 2007, volume 28, Issue 9, p. 549-556. [[Links](#)]
5. Harish C Barshilia and K. S. Rajam, Performance evaluation of reactive direct current unbalanced magnetron sputter deposited nanostructured TiN coated highspeed steel drill bits, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 6, December 2007, pp. 607-614. [[Links](#)]
6. G.S. Kim, S.Y. Lee, J. Hahn, Properties of TiAlN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coating Technology 2005, vol.193, p. 213- 218. [[Links](#)]
7. J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, W.-D. Münz, M. Schenkel, Structure and mechanical properties of CrN/TiN multilayer coatings prepared by a combined HIPIMS/UBMS deposition technique, Thin Solid Films 517 (2008) 1239- 1244. [[Links](#)]
8. M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu*, G. Pavelescu, A. Vladescu, Plasma deposition of alternated TiN/ZrN multilayer hard coatings, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2003, vol. 5, No. 5, p. 1399 - 1404. [[Links](#)]
9. D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN-ZrN coatings, Thin Solid Films 2006, 506- 507, p. 202 - 206. [[Links](#)]
10. Cselle, T., Morstein, M., Geisser, L., Holubar, P., Nanostructured coatings for high performance tools, Wetzeug Technik, 2003, vol 77, p. 1-8. [[Links](#)]
11. Vitali Podgursky, Andre Gregor, Eron Adoberg and Priit KuluProc. Wear of hard coatings evaluated by means of KaloMax, Estonian Acad. Sci. Eng., 2006, 12, 4, p. 419- 426. [[Links](#)]

12. S. Lakel, K. Almi, Y. Berriche, micro-scale abrasive wear testing of CrN_x coatings, Romanian Reports in Physics, Vol. 59, No. 1, P. 113–120, 2007. [[Links](#)]
13. P. Lazar and J. Redinger, Density functional theory applied to VN/TiN multilayers, PHYSICAL REVIEW B, 2007 No. 76, 174112. [[Links](#)]
14. S. M. Musameh, S.W. Jodeh, Tribological behavior of chromium nitride coating by unbalanced magnetron sputtering, J. of Active and Passive Electronic Devices, 2007, Vol. 2, pp. 93–103. [[Links](#)]
15. HARISH C BARSHILIA and K S RAJAM, Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive d.c., magnetron sputtering, Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 2, February 2003, pp. 233–237. [[Links](#)]
16. Yashar P., Barnett S.A, Rechner J., Sproul W.D., Structure and mechanical properties of polycrystalline CrN/TiN superlattices, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, Issue 5 (1998) 2913- 2918. [[Links](#)]
17. Harish C Barshilia, N Selvakumar, K S Rajam, K Gopinadhan, Investigation of interface properties of sputter deposited TiN/CrN superlattices by low angle x-ray reflectivity, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 205409-205420. [[Links](#)]
18. J.J. Zhang, M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li, Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings, Surface & Coatings Technology 2007, 201, p. 5186–5189. [[Links](#)]
19. A. Dück, N. Gamer, W. Gesetzke, M. Griepentrog, W. Osterle, M. Sahre, Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties, Surface and Coatings Technology 2001, 142- 144, p. 579-584. [[Links](#)]
20. P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer, Microstructure and mechanical_thermal properties of CrN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology 142-144, 2001,78-84. [[Links](#)]
21. S. Komiya, S. Ono, N. Umezū, Hardness and grain size relations for thick chromium films deposited by hollow cathode discharge, Thin Solid Films, Volume 45, Issue 3, 15 September 1977, Pages 473-479. [[Links](#)]
22. Manohar S. Konchady, Sergey Yarmolenko, Devdas M. Pai, Nanoscratch behaviour, structure and nanoindentation of multilayer TiN/CrN coatings, International Journal of Surface Science and Engineering, Vol. 2, No. 6 (2008) 439-456. [[Links](#)]
23. C. Mendibide, J. Fontaine, P. Steyer and C. Esnouf, Dry sliding wear model of nanometer scale multilayered TiN/CrN PVD hard coatings, Tribology Letters, Vol. 17, No. 4, November 2004. [[Links](#)]