



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
Facultad Regional Concepción del Uruguay
INGENIERÍA ELECTROMECAÁNICA

PROYECTO FINAL DE CARRERA (PFC)

Estudio de recubrimientos protectores generados por High
Power Impulse Magnetron Sputtering en un equipo
industrial

Proyecto N°: PFC 2008

Autor:

Tabares, Ignacio Javier

Tutores:

Dra. Brühl, Sonia Patricia

Dr. Domínguez Meister, Santiago

Dra. Brizuela Parra, Marta

Dirección de Proyectos:

Ing. Puente, Gustavo

Ing. Aníbal de Carli

AÑO 2022

Ing. Pereira 676 –C. del Uruguay (3260) – Entre Ríos – Argentina

Tel. / Fax: 03442 – 425541 / 423803 - Correo Electrónico: frcu@frcu.utn.edu.ar

A Sonia Brühl y Laura Vaca, a quienes les debo este camino.

Agradecimientos

A mi familia y amigos, quienes me apoyan desde el principio.

A la Universidad Tecnológica Nacional y a todo su personal.

A todo el Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS), en donde encontré no solo un camino profesional sino un grupo de personas que me acompañaron, guiaron y enseñaron y hoy tengo el gusto de llamar amigos.

A Tecnia Research & Innovation por la oportunidad de realizar la estancia que nutrió este trabajo de material científico. En especial a Marta, Santi, Iñigo y Anastasia, quienes me recibieron e hicieron sentir en casa, muy lejos de casa.

A todas las personas que estos años contribuyeron a mi formación

.

Resumen

Actualmente el 30% del consumo mundial de energía se desperdicia en forma de calor debido a la fricción. Además, la mitad de las piezas metálicas que se fabrican tienen como único objetivo reemplazar otras que se han deteriorado a consecuencia de su uso. Los recubrimientos de deposición física en fase vapor (PVD) son una alternativa viable para la solución de este tipo de problemas. Como en todo sistema donde dos materiales distintos entran en contacto estrecho, la adhesión del film hacia el sustrato es un tema clave donde continuamente se busca generar interfases más eficientes, lo que puede derivar en una mejora de las propiedades mecánicas. Los recubrimientos binarios y ternarios con base de cromo y aluminio han mostrado ser una opción viable y de buenos resultados cuando se necesita resistencia al desgaste y a la degradación por temperatura, solicitaciones frecuentes en procesos de mecanizado por arranque de virutas o inyección de metales.

En este trabajo se produjeron recubrimientos finos de nitruro de (CrN) con un equipo HPIMS de la firma Cemecon®. Se investigaron distintos parámetros de operación del equipo, en especial el ancho de pulso, y se midió su efecto en los recubrimientos. Una vez que se encontraron condiciones de operación óptimas, se escogieron una serie de variables para producir recubrimientos, caracterizarlos y ensayarlos en tribología y desgaste mediante el ensayo pin-on-disk. Finalmente se ensayaron recubrimientos de Cr-Al a alta temperatura para estudiar su resistencia a la oxidación y se analizaron los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

Los resultados de este trabajo permitieron la estandarización de un proceso de pre-recubrimiento para utilizarse como capa de anclaje para recubrimientos de nitruro de cromo y nitruro de cromo-aluminio. A su vez, se generaron capas con blancos aleados, una tecnología no empleada previamente, obteniendo películas finas de propiedades similares o superiores que las obtenidas con blancos previamente probados.

Palabras clave: HIPIMS, Cr/CrN, PVD, Recubrimientos, Tribología, Oxidación

Abstract

Currently 30% of the world's energy consumption is wasted as heat due to friction. In addition, half of the parts that are manufactured have the sole purpose of replacing others that have deteriorated because of their use. Physical Vapor Deposition (PVD) coatings are a viable alternative for solving this type of problem. As in any system where two different materials come into close contact, the adhesion of the film to the substrate is a key issue where more efficient interfaces are continuously sought, which can lead to an improvement in mechanical properties. Binary and ternary coatings based on chromium and aluminum have shown to be a viable option with good results when resistance to wear and degradation due to temperature is needed, frequent requests in machining processes by chip removal or metal injection.

In this work, thin coatings of nitride (CrN) were produced using a HIPIMS equipment from the firm Cemecon®. Different operating parameters of the equipment were investigated, especially the pulse width, and its effect on the coatings was measured. Once optimal operating conditions were found, a series of variables were chosen to produce coatings, characterize them and test them in tribology and wear through the pin-on-disk test. Finally, Cr-Al coatings were tested at high temperature to study their resistance to oxidation and the results obtained were analyzed by X-ray diffraction.

The results of this work allowed the standardization of a pre-coating process to be used as an anchor layer for chrome nitride and chrome-aluminum nitride coatings. Also, layers with alloyed targets were generated, a technology not previously used, obtaining thin films with similar or superior properties than those obtained with previously tested targets.

Keywords: HIPIMS, Cr/CrN, PVD, Coatings, Tribology, Oxidation

Índice

Agradecimientos	3
Resumen	4
Abstract.....	5
Índice	6
1 Introducción	8
1.1 Planteo del Problema	8
1.2 Objetivos.....	9
1.3 Metodología general de trabajo	10
1.4 Marco Institucional	10
2 Marco Teórico y Antecedentes	11
2.1 Proceso PVD por Magnetron Sputtering	12
2.2 Crecimiento de recubrimientos.....	14
2.3 Fuentes de alimentación	18
2.4 Técnicas de caracterización de recubrimientos.....	19
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	19
2.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDAX).....	21
2.4.3 Difracción de rayos X (XRD)	21
2.5 Propiedades tribológicas de los recubrimientos.....	22
2.6 Desgaste	24
2.7 Adhesión.....	26
2.8 Oxidación.....	27
2.9 Antecedentes y consideraciones industriales	28
3 Materiales y métodos	33
3.1 Material de las muestras.....	33
3.2 Equipo de deposición	34
3.3 Caracterización y ensayos de los recubrimientos.....	36
3.3.1 Ultramicrodureza	36
3.3.2 Microscopio Electrónico - SEM	36

3.3.3	Difracción de Rayos X.....	37
3.3.4	Perfilómetro mecánico	37
3.3.5	Medida del espesor de los recubrimientos.....	37
3.3.6	Ensayos de desgaste	38
3.3.7	Ensayos de oxidación	38
4	Resultados	39
4.1	Producción de recubrimientos CrN.....	39
4.1.1	Nomenclatura de las probetas.....	43
4.1.2	Resultados comparados.....	45
4.1.3	Resultados tribológicos	47
4.1.4	Resultados de oxidación	53
4.2	Recubrimientos CrAlN.....	56
4.2.1	Síntesis de recubrimientos.....	57
4.2.2	Recubrimientos sintetizados con blancos aleados	60
4.2.3	Tribología	66
4.2.4	Ensayo de oxidación	72
5	Conclusiones.....	77
5.1	Resumen de los resultados.....	77
5.2	Conclusión general y perspectivas futuras	78
6	Referencias	80

1 Introducción

1.1 Planteo del Problema

El desgaste puede entenderse como la eliminación de material de una superficie por estar en contacto, mecánica o químicamente, con otro cuerpo. Se calcula que el 30% del consumo mundial de energía se desperdicia en forma de calor debido a la fricción. Además, la mitad de las piezas que se fabrican tienen como único objetivo reemplazar otras que se han deteriorado a consecuencia de su uso [1]. Esto repercute en piezas que al desgastarse rompen otras, generan paradas de planta evitables y una reducción de la capacidad de producción de las industrias.

La forma más usual de mecanizar piezas es mediante arranque de virutas. En este método, la herramienta de corte, mediante un esfuerzo mecánico desprende material de la pieza mecanizada, dándole a esta la forma deseada; para esto se utiliza un material más duro que el que se va a desbastar. A medida que subimos la apuesta en cuánto a dureza y afinidad química del sistema herramienta-parte, menos vida útil tendrá nuestra pieza de corte. Mayores solicitaciones (presión, temperaturas de contacto, velocidades de corte, etc.) requieren nuevos y mejores materiales, y en este caso, la solución más eficiente para el problema se presenta en la forma de los sistemas sustrato-recubrimiento que nos permiten mejorar las propiedades del material base sin tener que cambiarlo por completo, generando una relación costo-beneficio y permitiendo crear sistemas materiales con propiedades combinadas.

Los recubrimientos de deposición física en fase vapor (PVD) son una alternativa viable para la solución de este tipo de problemas. Como en todo sistema donde dos materiales distintos entran en contacto estrecho, la adhesión del film hacia el sustrato es un tema clave donde continuamente se busca generar interfases más eficientes, lo que puede derivar en una mejora de las propiedades mecánicas (Broitman et al. 2010). Por interfase se entiende la zona donde se unen dos materiales distintos, formándose enlaces fisicoquímicos que mantienen adheridos el sustrato y el recubrimiento. Desde los años 60 se usan los procesos PVD por arcos en vacío que producen los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN), nitruros de Ti y Al (TiAlN), nitruro de cromo (CrN), entre otros, que se usan en herramientas de corte principalmente.

A mediados de los años 70 surge una variante mejorada magnéticamente del sputtering de diodos, denominado Magnetron Sputtering (MS) que traía consigo una serie de ventajas como:

- Altas tasas de deposición, facilidad para “*sputterear*” cualquier metal, aleación o compuesto.
- Excelente adhesión.
- Películas de alta dureza.
- Excelente cobertura de escalones y pequeños defectos.
- Habilidad para recubrir sustratos sensibles al calor.
- Fácil automatización.
- Excelente uniformidad en sustratos de mucha área.

Hoy en día, la investigación académica y tecnológica busca desarrollar nuevos recubrimientos, que resistan mejor el desgaste en situaciones más agresivas, alta temperatura, y ambientes corrosivos. Las técnicas de deposición de recubrimientos se encuentran en constante desarrollo y expansión, para lograr estos objetivos. En este marco se inserta este proyecto, desarrollado en una institución de I+D y de servicios de alta tecnología situada en el País Vasco, en España.

1.2 Objetivos

El objetivo central de este proyecto fue avanzar en la comprensión de las propiedades de los recubrimientos de CrN dopados con aluminio, tanto en su síntesis como a través de sus propiedades mecánicas. Para esto se llevaron a cabo experimentos de forma ordenada y siguiendo el método científico.

Los objetivos de este trabajo fueron:

- Sintetizar recubrimientos de CrAlN a partir de un equipo semi-industrial
- Determinar el efecto de distintos parámetros del equipo de HIPIMS en la estructura de los recubrimientos
- Analizar sus propiedades mecánicas y químicas a través de una serie de ensayos de laboratorio.

- Obtener una conclusión en base a los resultados obtenidos, que permita producir recubrimientos a escala industrial.

1.3 Metodología general de trabajo

Se produjeron recubrimientos finos de nitruro de (CrN) con un equipo HPIMS de la firma Cemecon®, recientemente adquirido por *Tecnalía Surface Engineering*. Se investigaron distintos parámetros de operación del equipo, en especial el ancho de pulso, y se midió su efecto en los recubrimientos. Una vez que se encontraron condiciones de operación óptimas, se escogieron una serie de variables para producir recubrimientos, caracterizarlos y ensayarlos tribológicamente. Finalmente se ensayaron recubrimientos de Cr-Al a alta temperatura para estudiar su resistencia a la oxidación.

1.4 Marco Institucional

Este trabajo se desarrolló en el marco de un convenio gestionado por el Grupo de ingeniería de Superficies entre la UTN-FRCU y la Fundación Tecnalía. Tecnalía es un Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, en San Sebastián, España, y se ha convertido en referente de Investigación y Desarrollos Tecnológicos en Europa. La estadía fue solventada por la Fundación Tecnalía y dentro de la organización, el trabajo se realizó en conjunto con la división Tecnalía Surface Engineering, a cargo de la Dra. Marta Brizuela Parra. Este grupo proveyó todo el equipamiento y el expertise necesario para la caracterización y los ensayos que componen el siguiente trabajo.

2 Marco Teórico y Antecedentes

La ingeniería de superficies es un área de la ciencia de materiales que estudia las propiedades superficiales de los mismos, siendo estas las responsables de su degradación por desgaste o corrosión.

Para aumentar la vida útil de componentes mecánicos se pueden usar diversas técnicas de Ingeniería de Superficies. Hay dos formas básicas de cambiar las propiedades de una superficie, una modificación térmica, mecánica, química de las propiedades superficiales o un recubrimiento o película que se deposite sobre ella. Entre las diversas técnicas para producir recubrimientos están las técnicas húmedas (electroquímicas, electroless, inmersión, pinturas) y las técnicas secas (Spray, CVD y PVD). Un grupo selecto de estas últimas que requiere un alto know how científico y tecnológico, pero como contraparte produce recubrimientos finos de alta calidad y alto grado de controlabilidad de procesos, son las técnicas asistidas por plasma, entre ellas, el PVD, siglas de Physical Vapour Deposition. Las dos técnicas que más han avanzado en el último tiempo se basan en el sputtering o granallado a nivel atómico para obtener el material del blanco que se va a depositar, y el PVD asistido por un arco catódico en vacío, que evapora de un blanco sólido el material a depositar.

Los recubrimientos finos son recubrimientos con espesores de hasta pocos micrones, pero pueden modificar el coeficiente de fricción y aumentar la resistencia al desgaste o rayado, además de proteger al sustrato contra la oxidación o la corrosión. Desde mediados del siglo XIX, el fenómeno de sputtering se ha usado para generar recubrimientos, aunque con bajas tasas de deposición. Recién la invención del “Magnetron” ocurrida 100 años después mejoró la velocidad con la que se generaban los recubrimientos y amplió su escala industrial.

Los recubrimientos duros depositados en fase vapor, más conocidos como PVD, logrados mediante la técnica de Magnetron Sputtering han probado ser una buena alternativa para los problemas de desgaste, siendo esta técnica buena para sintetizar capas de buena adherencia y cohesión, permitiendo la nanoestructuración de los recubrimientos, lo que brinda propiedades mejoradas que de otra manera serían incompatibles.

La nanoestructuración como concepto nace en los años 90, cuando se vio que era posible obtener materiales de muy alta dureza (>40 GPa) si se lograba bloquear el deslizamiento de las fronteras de grano. La formación de estructuras “nanocomposite” es una buena estrategia para lograr valores extraordinarios de dureza o concederle al material cierta ductilidad y tenacidad a la fractura. Estos son conceptualmente, estructuras similares a los nanocristales.

2.1 Proceso PVD por Magnetron Sputtering

El *Sputtering* es el proceso por el cual átomos o agregados atómicos de la superficie de un sólido son arrancados de la misma, como consecuencia de un trabajo mecánico realizado por un bombardeo de iones de alta energía cinética. Estos transfieren su momento lineal a la superficie generándose colisiones que desencadena un flujo de partículas (tanto iones como neutros) hasta un sustrato situado a cierta distancia dentro de una cámara de vacío en la que se introduce un gas. (Figura 2.1).

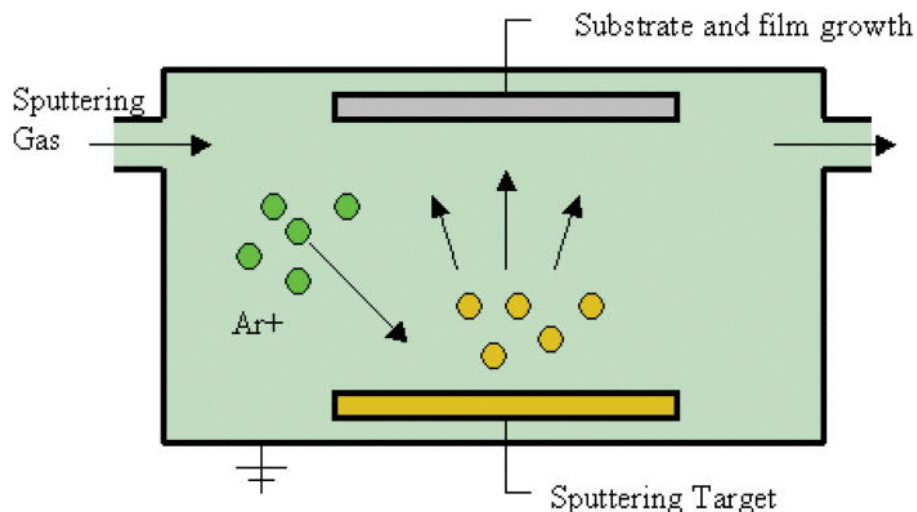


Figura 2.1. Esquemática general de un sistema de sputtering

Cuando la cámara está llena del gas que aportará las especies pesadas para el proceso, se aplica una diferencia de potencial negativa generando una descarga eléctrica que da lugar a un plasma formado por átomos del gas ionizado y electrones, que son acelerados hacia el blanco aprovechando esa diferencia de potencial con la finalidad de evaporar el

material. En este proceso se producen además electrones secundarios, que son emitidos desde el blanco hacia el plasma, generando nuevas colisiones con los átomos del gas de trabajo que pueden ser ionizados de esta manera y compensar la pérdida de carga en el proceso. Para reducir la diferencia de potencial necesaria para mantener el gas en estado de plasma (que en una configuración de tipo diodo depende del producto entre la distancia blanco-sustrato y la presión dentro de la cámara y suele ser muy elevado) se pueden inyectar electrones (mediante un filamento, por ejemplo) o aumentar su producción mediante la configuración magnetrón [Wasa 1969, Thornton 1978]. En este caso se utilizan imanes que confinan los electrones en las cercanías del blanco permitiendo reducir el voltaje necesario para mantener el plasma y aumentar las tasas de deposición.

En función de la configuración de los imanes se pueden tener dos tipos de configuraciones para los magnetrones (Figura 2.2):

- Balanceado: iones y electrones se encuentran confinados en las cercanías del blanco [Window y Savvides 1986]. El sustrato apenas recibe bombardeo por especies diferentes a las presentes en el blanco.
- No balanceado: en este caso los campos magnéticos no están compensados [Window y Savvides 1986] y el sustrato recibe un bombardeo adicional de especies cargadas lo que comunica energía extra a los átomos favoreciendo la difusión sobre el sustrato.

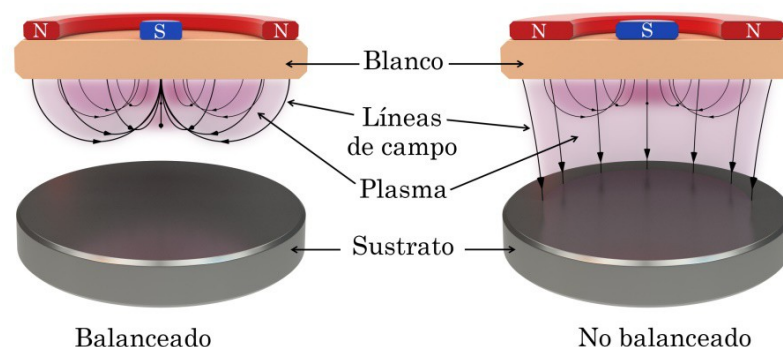


Figura 2.2 comparación entre los campos magnéticos entre los distintos tipos de magnetrón

2.2 Crecimiento de recubrimientos

Esquemáticamente se puede dividir el crecimiento del recubrimiento en las siguientes etapas [2], como se ilustra en la Figura 2.3:

- i. Llegada de los átomos a la superficie.
- ii. Adsorción/desorción.
- iii. Difusión superficial.
- iv. Nucleación.
- v. Crecimiento continuo del recubrimiento.

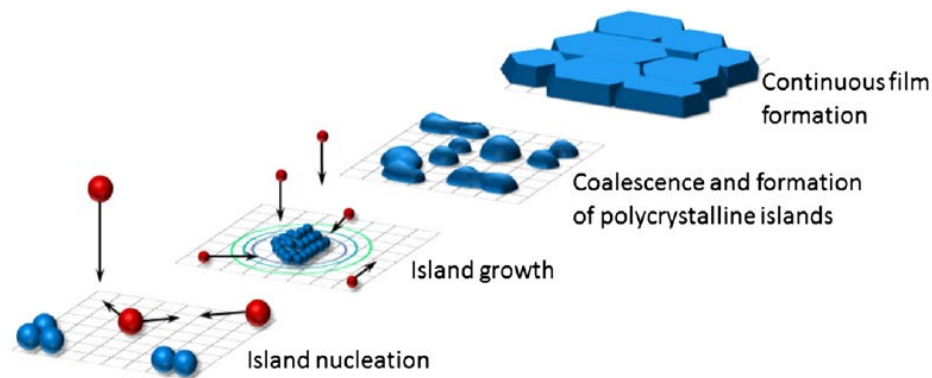


Figura 2.3 Proceso de crecimiento de recubrimientos

Una vez que el material a depositar se encuentra en la fase vapor, éste se dirige hacia el sustrato sobre el que inciden con una determinada energía. En función de su energía, el átomo puede difundir en mayor o menor medida sobre la superficie, e incluso, si es muy elevada, retornar a la fase vapor. Una forma de incrementar la difusión es comunicar energía a los átomos durante el crecimiento, para ello existen dos vías:

- Elevando la temperatura del sustrato. No obstante, si se excede cierto valor, se pueden generar estructuras menos densas y de menor dureza.
- Mediante bombardeo iónico transfiriendo momento lineal. De esta forma se consiguen recubrimientos más cristalinos y densos. De nuevo, si el bombardeo es excesivo se generan recubrimientos con elevadas tensiones compresivas, debidas a la alta densidad de vacantes cristalinas y dislocaciones en los mismos, que pueden

provocar el descascarillado de las capas. Por otro lado, se puede llegar a producir re-sputtering del recubrimiento disminuyendo la tasa de crecimiento.

Durante el proceso de difusión a lo largo del sustrato, existen posiciones que favorecen el anclaje de los átomos (defectos superficiales o escalones) generando un sitio de nucleación (formados por átomos individuales o pequeños agregados de átomos) sobre el que se favorece el crecimiento, el cual puede producirse por la llegada de nuevos átomos desde la fase de vapor, o bien a expensas de otros núcleos más pequeños adyacentes.

Se pueden distinguir diferentes tipos de mecanismos en función de la relación entre la energía de enlace entre los átomos (E_{enl}) y la energía de interacción con el sustrato (E_{ads}):

- Modelo de Volmer-Weber ($E_{ads} < E_{enl}$): cuando se inicia la difusión, los átomos pueden interactuar con otros que ya están adheridos al sustrato y formar pequeños núcleos. Estos núcleos comienzan a crecer y a formar islas que, a medida que aumentan de tamaño, cubren completamente el sustrato. Este tipo de crecimiento suele ocurrir cuando el material a depositar y el sustrato tienen poca afinidad química o tienen estructuras cristalinas diferentes.
- Modelo de Frank – Van der Merwe ($E_{ads} > E_{enl}$): bajo este modelo, los átomos que llegan a la superficie se fijan en su lugar de llegada al sustrato. Conforme continúan llegando átomos, se forma una monocapa que cubre completamente el sustrato y el proceso se repite (crecimiento epitaxial). Este tipo de nucleación se produce cuando la interacción entre el material a depositar y el sustrato es fuerte o tienen estructuras cristalinas similares.
- Modelo de Stranski-Krastanov: se presenta como un modelo intermedio entre los dos anteriores. En primer lugar, se forma una o varias monocapas y posteriormente, el crecimiento sigue por formación de islas (Figura 2.4).

En el caso de que el mecanismo de nucleación sea del tipo Volmer-Weber se han descrito varios modelos que relacionan las variables de deposición (entre ellas la temperatura) con la estructura y propiedades del recubrimiento. El primero de ellos fue el desarrollado por Movcham y Demchysim (1969) para evaporación de óxidos y metales puros, en el que sólo se tiene en cuenta la temperatura como variable de operación. En función de la

temperatura del proceso y la temperatura de fusión del material se distinguen tres zonas con diferentes estructuras (Figura 2.4):

- *Zona I* ($0 < \frac{T}{T_{fus}} < 0,1$)

Si la síntesis se realiza a bajas temperaturas, los átomos incidentes no tienen suficiente energía para difundirse ampliamente y se quedan cerca del área de contacto. Esto, junto con el efecto de sombreado, conduce a la formación de estructuras alargadas de tipo columnar. Por otro lado, cuando la presión del gas de trabajo es alta, este tipo de crecimiento se favorece debido a la termalización que sufren los átomos del material del blanco durante su trayectoria hacia el sustrato.

- *Zona T* ($0,1 < \frac{T}{T_{fus}} < 0,3$)

En esta segunda región de temperatura, llamada de transición, puede llegar a existir cierta difusión superficial. En las etapas iniciales del crecimiento, la estructura imita la distribución de núcleos superficiales formando granos pequeños. Conforme el recubrimiento va creciendo, los átomos pueden difundir entre granos formando columnas que van aumentando de tamaño.

- *Zona II* ($0,3 < \frac{T}{T_{fus}} < 0,5$)

En esta región se obtienen recubrimientos columnares cuya anchura crece con la temperatura ya que se favorece la migración de los átomos entre las fronteras de grano.

- *Zona III* ($0,5 < \frac{T}{T_{fus}} < 1$)

La estructura está dominada por los fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar a tipo equiaxial, acercándose a la que ocurre en un material masivo.

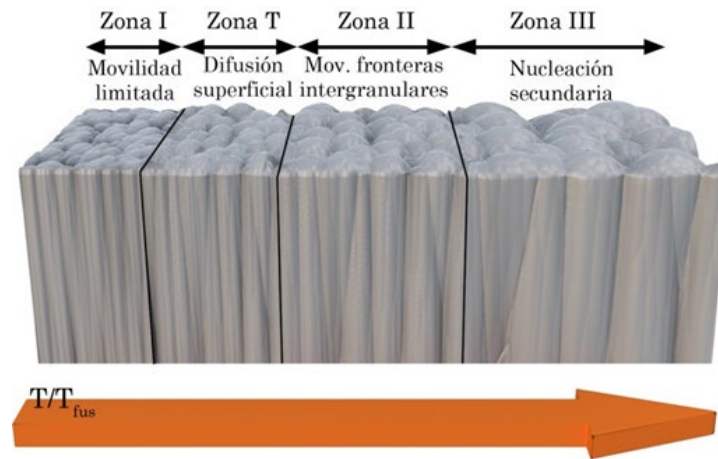


Figura 2.4 Modelo de Movcham y Demchysim

Los flujos ionizados generados por HiPIMS se pueden manipular fácilmente utilizando campos eléctricos y, por lo tanto, depositar películas uniformes sobre sustratos no planos. Los campos eléctricos también se pueden utilizar para ajustar la energía de los iones y tratar la interfaz película/sustrato, que a su vez puede mejorar la adhesión de la película y mejorar la calidad cristalográfica de películas crecidas epitaxialmente. La irradiación de iones por medio de HiPIMS también se puede aplicar durante crecimiento de la película. Cuando esto sucede, los procesos a escala atómica que gobiernan la formación de la película se ven afectados de una manera que produce densificación de la película, deposición de películas más suaves, y supresión de la microestructura columnar. Los resultados de estos cambios son películas con mejores propiedades funcionales, incluida una dureza mejorada y una mayor conductividad.

El crecimiento en condiciones de intenso bombardeo energético se asocia típicamente con generación de alta tensión compresiva. Las películas depositadas HiPIMS no son una excepción, incluso cuando no se aplica ningún sesgo del sustrato durante la deposición. Este estrés se genera predominantemente por la densificación de los límites de los granos inducida por el bombardeo. Esto es contrario a los métodos de deposición convencionales, en los que los iones de gas de trabajo prevalecen, por lo que se genera estrés en los granos debido a los defectos puntuales inducidos por el bombardeo de iones gaseosos. Por tanto, la tensión en las películas HiPIMS puede reducirse, en relación con las películas depositadas por DC MS, si las condiciones de crecimiento que conducen a un aumento del tamaño de grano y eliminación de las fronteras de grano prevalecen.

Otra posibilidad que ofrece HiPIMS es el control de la composición de fases, donde los iones metálicos energéticos promueven la nucleación y el crecimiento de fases termodinámicamente estables y/o fases metaestables en sistemas elementales y compuestos. Además de altas densidades de iones, HiPIMS genera un flujo de deposición pulsado caracterizado por una gran tasa de deposición instantánea durante los tiempos de activación del pulso. Esto proporciona una capacidad adicional para controlar la dinámica de nucleación y por tanto morfología y textura de la película. Finalmente, el carácter de dominio del tiempo de HiPIMS ofrece la posibilidad de generar flujos multicomponente con modulación de submonolayer, lo que abre una nueva dimensión para la síntesis de materiales de composición compleja.

2.3 Fuentes de alimentación

Existen diferentes tipos de fuentes de alimentación para su conexión a los magnetrones que se diferencian en la forma de aplicar el potencial en el tiempo y en la intensidad. En este trabajo nos concentraremos en las fuentes de alimentación capaces de entregar pulsos de corriente de muy alta intensidad, manteniendo la potencia promedio en los blancos en valores parecidos a los del Magnetron Sputtering DC (unos pocos $W\text{ cm}^2$) [3] para evitar el sobrecalentamiento y el daño de los magnetrons. Esto recibe el nombre de High Power Impulse Magnetron Sputtering. La estructura básica de una fuente HiPIMS se esquematiza en la Figura X, y consiste en un generador DC que se usa para cargar un banco de capacitores de una unidad de pulsado, que está conectada al magnetrón.

Las primeras fuentes HiPIMS fueron diseñadas para corrientes de descarga muy altas (mayores a 1 kA). En estas primeras fuentes, las formas de onda de la corriente y tensión eran dependientes de la impedancia del plasma, y el ancho de pulso no estaba bien definido. Al incorporar los interruptores IGBT y aumentar el tamaño de los capacitores y bancos de capacitores, se pudieron lograr formas de onda cuadradas con un ancho de pulso bien definido. Distintas combinaciones de fuentes HiPIMS han sido utilizadas, pero no entran en el alcance de este trabajo.

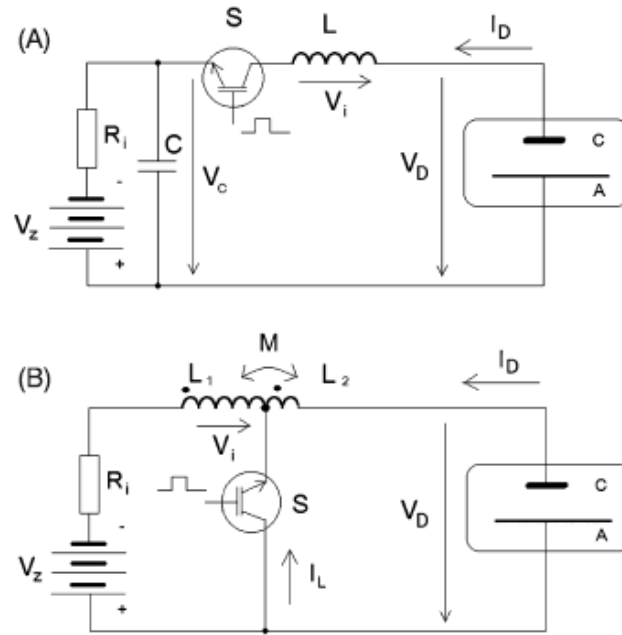


Figura 2.5 Dos conceptos básicos de descarga pulsada (A) capacitor (B) inductancia. [4]

La técnica de Magnetron Sputtering pudo recién escalar a nivel industrial y competir en eficiencia con los procesos de recubrimiento que usan arcos en vacío, cuando se empezaron a desarrollar las fuentes de HiPIMS.

2.4 Técnicas de caracterización de recubrimientos

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica que provee información topográfica y composicional del material analizado. Consiste en un haz de electrones (con energías que pueden variar desde 1 kV a 20 kV) que pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, ahí es enfocado y las bobinas de barrido lo desplazan de manera sistemática (sweeping) por la superficie de la muestra.

La interacción del haz y la muestra produce distintas emisiones de electrones que son capturadas por diferentes detectores que se modulan en una pantalla donde se forma la imagen.

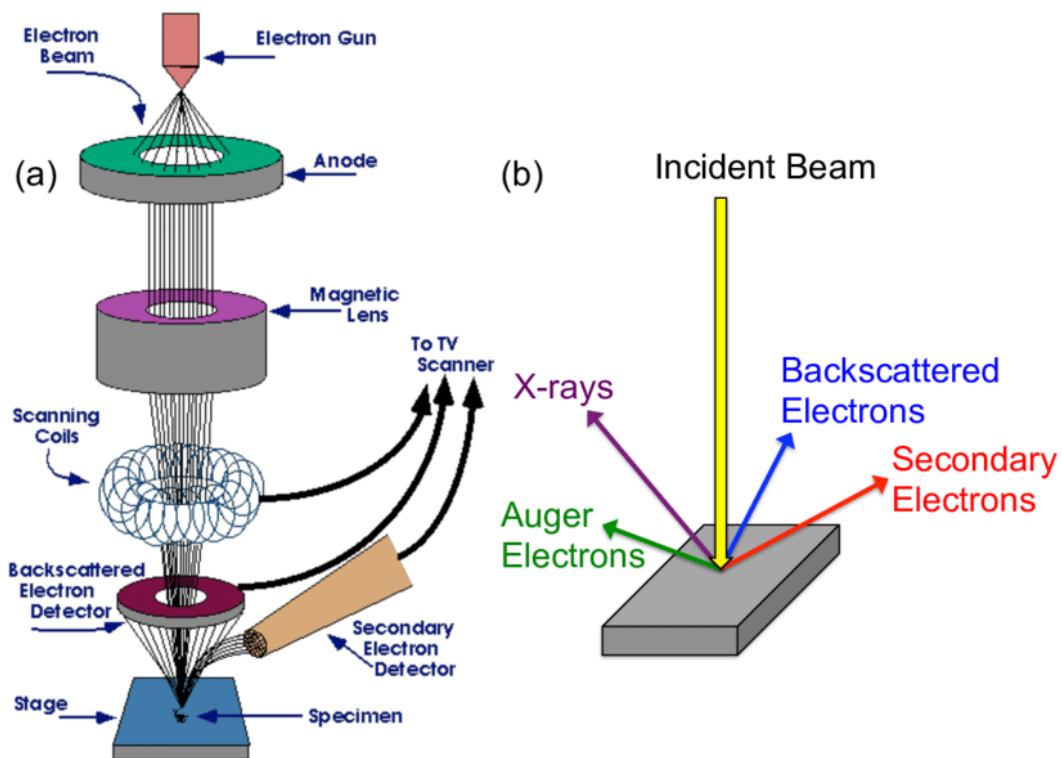


Figura 2.6 Esquema de un microscopio SEM

La expulsión de electrones de los átomos es causada por las interacciones del haz de electrones. Dependiendo de la energía de expulsión de los electrones pueden clasificarse en:

- **Electrones secundarios (SE):** tienen energías por debajo de los 50 eV, debido a esto, vuelven a ser reabsorbidos por átomos cercanos, pudiendo escapar solo los generados cerca de la superficie. Por lo tanto, proporcionan información topográfica de la muestra.
- **Electrones retrodispersados (BSE):** son la fracción del haz que es retrodispersada por los núcleos atómicos de la muestra. Por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz. La intensidad de estos electrones depende del número atómico promedio de la muestra, elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Esto es útil ya que las fases con mayor número atómico aparecen más brillantes en las micrografías, dando así información de la variación de composición de la muestra.

2.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDAX)

En un microscopio SEM las muestras son bombardeadas con un haz de electrones que es capaz de ionizar los átomos presentes. Los átomos ionizados tienden a volver a su estado natural emitiendo fotones de rayos X, cuya energía corresponde a la diferencia entre niveles electrónicos, la cual es característica del átomo que la emite. Analizar esta energía permite obtener la composición elemental semicuantitativa de la muestra.

2.4.3 Difracción de rayos X (XRD)

Para determinar la estructura cristalina y las fases presentes en los recubrimientos, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Esta misma consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, e ir registrando la señal difractada en función del ángulo de incidencia (Figura 2.7).

La aparición de máximos en la señal viene dada por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d * \sin(\theta)$$

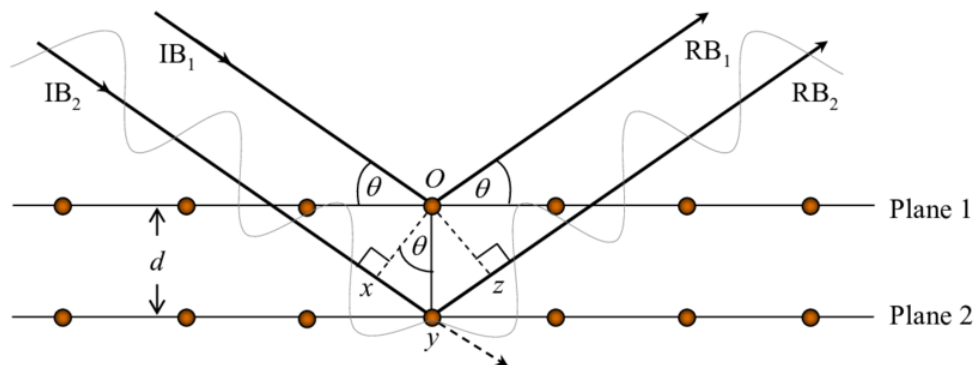


Figura 2.7 Difracción de Bragg correspondiente a una familia de planos

La profundidad de penetración de los rayos X está entre el micrón y los 10 micrones generalmente. Como el espesor de un recubrimiento suele ser de pocas micras la configuración usual Bragg Brentano ($\theta-2\theta$), proporcionará una señal con predominio del sustrato. Por lo tanto, se debe utilizar la configuración de ángulo rasante (figura 2.8) para que la distancia recorrida por el haz dentro de la capa sea mayor y la profundidad de penetración la menor posible, ya que así nos brinda información solo sobre la capa, sin

interferencia del sustrato. En este tipo de arreglo del equipo, se hace incidir el haz con ángulos muy pequeños respecto a la superficie del recubrimiento.

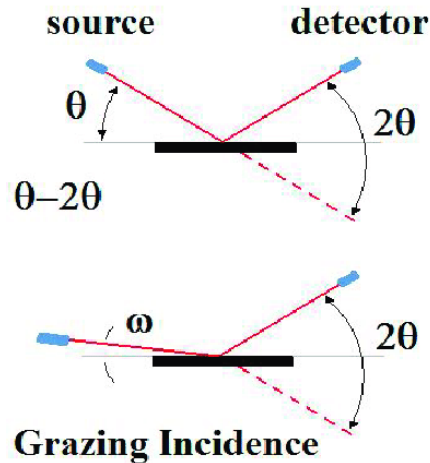


Figura 2.8 Difracción a ángulo rasante comparada con la configuración de Bragg Brentano

2.5 Propiedades tribológicas de los recubrimientos

La tribología puede definirse como el estudio de los cuerpos en contacto entre los que existe un movimiento relativo. Es un campo de estudio muy complejo, que presenta muchos fenómenos que suceden a escala microscópica y macroscópica y determinan el desgaste y las fuerzas de fricción producidas en ese movimiento.

Se define la fricción como la fuerza opositora al deslizamiento de un cuerpo con respecto a otro. La ecuación que gobierna la fricción, conocida como Ley de Amontons, es:

$$Fr = \mu * F_N$$

En esta ecuación, Fr es la fuerza resultante del rozamiento, cuya dirección es la misma que la del desplazamiento y su sentido es opuesto a este. F_N es la fuerza normal a la superficie en contacto y μ es el coeficiente de rozamiento, del que se pueden distinguir dos tipos. El estático y el dinámico. El coeficiente de rozamiento estático se refiere a aquél que domina el fenómeno mientras el cuerpo se encuentra inmóvil sobre la superficie, mientras que el dinámico se refiere a la fuerza de rozamiento una vez iniciado el movimiento.

El coeficiente de rozamiento no es una propiedad intrínseca del material, sino que su valor presenta una dependencia de las condiciones en las que se realiza la medida, por ejemplo:

- Temperatura: puede afectar las propiedades mecánicas o desencadenar procesos químicos que afecten a las componentes de fricción (adhesión, abrasión, deformación)
- Material antagonista: tener un material inerte y duro (como la alúmina), en contraposición a uno blando y químicamente muy reactivo cambia las propiedades de la fricción.
- Atmósfera presente: una atmósfera oxidante puede dar lugar a procesos oxidativos cuyos productos pueden tener carácter lubricante o abrasivo. La presencia de vapor de agua puede facilitar la formación de un tercer cuerpo o capa de transferencia sobre el material de la contraparte.

La primera aproximación teórica de la fricción fue desarrollada por Bowden y Tabor en los años 50. En sus trabajos expresaban que el origen de las fuerzas de rozamiento se encuentra en las interacciones adhesivas que ocurren entre las superficies en contacto.

Se puede expresar la fuerza de rozamiento como la suma de dos componentes:

$$Fr = \tau * A + \rho$$

En esta fórmula, la τ es la tensión de corte, A es el área real de contacto y ρ es la fuerza necesaria para desplazar una determinada cantidad de material por deformación plástica (en un régimen puramente elástico se anula).

La teoría de la adhesión no sirve para predecir valores reales de fricción, de todas maneras, resulta útil para entender las distintas maneras en las que se puede disminuir las fuerzas puestas en juego en un proceso de fricción:

- Disminuyendo el área real de contacto usando superficies duras
- Mejorando las propiedades mecánicas del material para mejorar su resistencia a la abrasión, reduciendo así el arrastre de material por deformación plástica.
- Disminuyendo la tensión de corte utilizando una capa blanda lubricante sobre un sustrato duro que soporte la carga.

La relación que determina la evolución de las fuerzas de fricción es la existente entre el área real de contacto y la carga aplicada sobre el cuerpo. Dicha relación se describe mediante la teoría del contacto de Hertz, que supone una esfera de radio R sobre un plano en condiciones puramente elásticas, como muestra la figura 2.9.

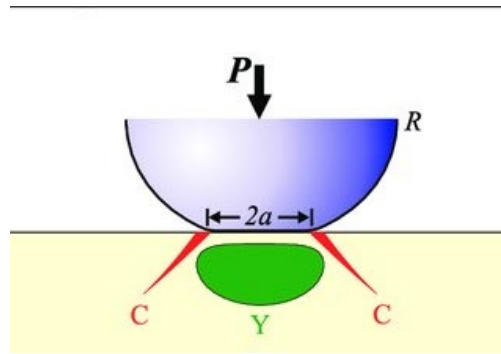


Figura 2.9. Geometría de contacto hertziano

La zona marcada en verde e indicada con Y es la zona de distribución de las tensiones debajo de la superficie, y las líneas rojas indican las tensiones de corte. Las deformaciones están exageradas y fuera de escala, es sólo para describir el fenómeno.

Despreciando el término de arado, el coeficiente de rozamiento se puede expresar como:

$$\mu * F_N = \tau * A \rightarrow \mu = \frac{\tau * A}{F_N} = \frac{\tau}{\langle P \rangle}$$

Donde $\langle P \rangle$ es la presión promedio de contacto. Según la teoría de Hertz para los contactos elásticos, el coeficiente de rozamiento es inversamente proporcional a la presión de contacto y directamente proporcional a la tensión de corte. Para cargas suficientemente altas, la literatura indica que para los esfuerzos de cizalladura existe una dependencia lineal con la presión de contacto aplicado:

$$\tau = \tau_0 + \alpha \langle P \rangle$$

Sustituyendo en la ecuación anterior τ y $\langle P \rangle$ calculada por la teoría de Hertz para un contacto de esfera contra plano, se obtiene:

$$\mu - \alpha = \frac{\tau_0}{\langle P \rangle} = K * \tau_0 * F_N^{-\frac{1}{3}}$$

Esta ecuación muestra la dependencia del coeficiente de fricción con la carga aplicada, teniendo en cuenta la deformación de los materiales.

2.6 Desgaste

El desgaste consiste en la pérdida de material de una superficie sólida debido a la acción de otra superficie.

El desgaste puede ser de distintos tipos, según el mecanismo involucrado:

- **Adhesivo:** Se produce cuando el contacto entre ambas superficies es lo suficientemente adhesivo (o existe una gran afinidad química) para que al iniciarse el desplazamiento relativo se produzcan micro-soldaduras que al romperse dan lugar a arrastre del material.
- **Abrasivo:** cuando una de las superficies es considerablemente más dura, o cuando las partículas que se desprenden y causan interferencia durante el contacto también lo son, se produce un arrastre del material
- **Corrosivo:** está dominado por reacciones químicas que ocurren en el contacto, iniciadas bajo la influencia del ambiente circundante, en combinación con los esfuerzos mecánicos y la temperatura. Se produce la formación de una capa de óxidos superficiales (que depende del material presente puede tener características lubricantes o abrasivas)
- **Por fatiga:** es el resultado de esfuerzos cíclicos muy repetitivos entre las rugosidades de dos superficies en contacto. Se crean tensiones en zonas muy localizadas de la superficie, que conducen a la creación de grietas. Estas grietas se propagan en el tiempo pudiendo generar fracturas en las piezas.

Para medir el coeficiente de rozamiento se utilizan tribómetros, estos equipos nos permiten seguir su variación en función del tiempo o los ciclos de operación. Analizando el volumen desgastado después del ensayo podemos obtener una medida del desgaste obtenido.

Uno de los tipos de tribómetro del tipo “pin-on-disk”, en esta configuración, el equipo cuenta con una base giratoria de velocidad controlada, a la que va adosada la muestra, sobre la que descansa excéntricamente un vástago que sostiene el pin (en este caso una bola) de material duro que funcionará como contraparte, a la que se le aplica un peso mediante una pesa. Así, la bola describirá una circunferencia, entrando un número conocido de veces en contacto con cada parte de la superficie. Mediante una celda de carga se puede conocer la fuerza tangencial ejercida, y con eso, el coeficiente de rozamiento.

2.7 Adhesión

Al depositar un recubrimiento, se forma un sistema sustrato-interfase-recubrimiento. La adhesión califica la capacidad de la interfase para mantener unido al sistema cuando está en servicio.

La adhesión está determinada por el estado de la superficie del sustrato, donde su limpieza, rugosidad, y actividad química serán responsables de la formación de una buena interfase. En segundo lugar, de las características del proceso de deposición, como la energía de las partículas incidentes, la temperatura de proceso, entre otras.

La medida de la adhesión en recubrimientos finos, entre 1 y 30 micrones, se lleva a cabo con el ensayo estandarizado ASTM C1624, denominada Scratch Test. También se utiliza el ensayo de indentación Rockwell C, regido por la norma alemana VDI 3198. Sin embargo, el ensayo más difundido en la comunidad científica es el de Scratch Test dada su capacidad de describir modos de adhesión y medirla cuantitativamente.

El Scratch Test o ensayo de rayado consiste en aplicar dos fuerzas a un indentador sobre la probeta, una de traslación y una fuerza normal, estas producen una huella longitudinal en la capa (figura 2.10) y lo que se analiza es la carga a la que empiezan a aparecer marcas en el recubrimiento. Esta se conoce como carga crítica.

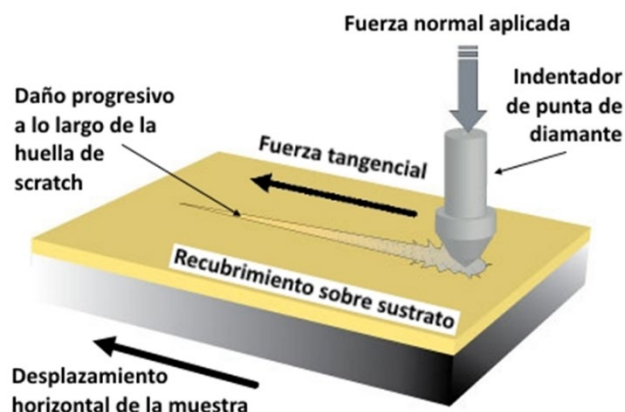


Figura 2.10 Representación del funcionamiento del Scratch Test

La norma ASTM C1624 define 2 niveles de carga crítica (Lc1 y Lc2), asociados al tipo de falla producida. Lc1 es asociada con la aparición de fracturas de tipo “chevron” en los

laterales de la huella, que indican una falla cohesiva en el recubrimiento. La carga crítica L_{c2} indica una falla adhesiva entre el recubrimiento y el sustrato. Esto se evidencia mediante la aparición de desprendimientos en los bordes de la huella, siguiendo la línea de las fisuras tensiles en forma de arco (figura 2.11).

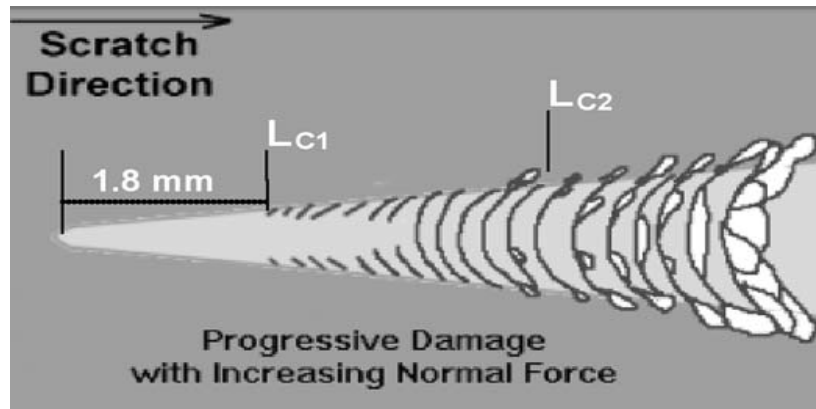


Figura 2.11 Representación de la aparición de las cargas críticas en una huella

2.8 Oxidación

La oxidación es una reacción por la cual las estructuras químicas presentes en un sistema (en este caso sustrato y recubrimiento) se degradan formando compuestos con presencia de oxígeno. Esta situación es muy común en operaciones de corte, mecanizado (figura 2.12) y conformado, donde la fricción entre las partes eleva la temperatura del material y produce la degradación química de las estructuras aumentando la tasa de desgaste. Desde hace tiempo ha sido una tendencia general en la industria buscar soluciones que permitan aumentar la durabilidad a alta temperatura, ya sea manteniendo la misma en un nivel controlado mediante un sistema de lubricación o mejorando la estabilidad química a alta temperatura mediante la introducción de nuevos materiales o ciertos aleantes. La introducción de aluminio en la estructura de nitruro de cromo forma una capa densa que mezcla óxido de aluminio y óxido de cromo y que evita la difusión de oxígeno hacia el interior del material otorgando una excelente resistencia a la oxidación.

Hoy en día se realizan esfuerzos para minimizar o evitar el uso de lubricantes (en su mayoría derivados del petróleo) por su impacto ambiental, esto somete las herramientas de corte a solicitaciones de alta temperatura. Esto requiere un diseño de la herramienta donde se tiene en cuenta el recubrimiento. Aumentar la resistencia a la degradación por

alta temperatura, reduce los costos de fabricación ya que aumenta la vida útil de la pieza y disminuye el uso de lubricante que además de su valor per se, trae aparejados costos de reciclaje y deposición final.



Figura 2.12 Mecanizado de alta velocidad

2.9 Antecedentes y consideraciones industriales

La transferencia tecnológica en los procesos PVD, si bien ha tenido algunos aportes exclusivos de la industria, mayormente ha proveniendo de la investigación académica. En las publicaciones se suele hacer una sugerencia de posibles aplicaciones industriales, pero la industrialización es un paso necesario para hacer los descubrimientos científicos accesibles para el mercado.

Transferir a escala industrial los procesos de laboratorio no es tarea sencilla, requiere un grado importante de adaptación de la técnica, donde el desafío más importante consiste en que las condiciones de proceso de una planta industrial difieren demasiado de un laboratorio. Dicho esto, es de entender que la investigación utilizando equipos semi-industriales se presente como un aceptado punto medio para el desarrollo de nóveles tecnologías.

El interés académico por la tecnología HiPIMS se ha incrementado a lo largo de los años, como se puede ver en el gráfico, el número de publicaciones aumentó varias veces. Este interés se debe a la posibilidad de ionizar el vapor metálico y aumentar la compacidad de los recubrimientos y la eficiencia del proceso.

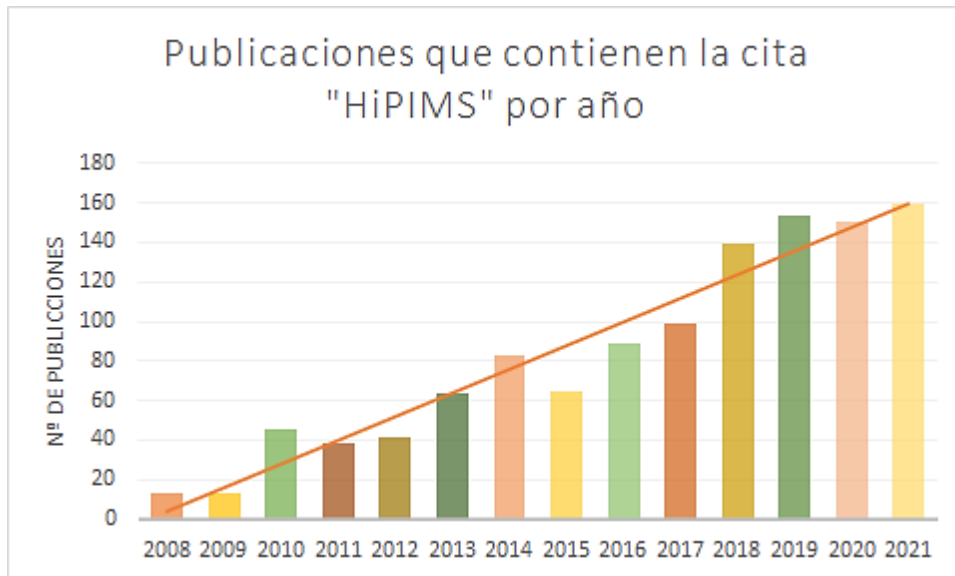


Figura 2.13 Publicaciones que contienen la cita HIPIMS en la editorial Elsevier

Los recubrimientos PVD por HiPIMS son recubrimientos de alta tecnología que revisten una importancia cada vez mayor en el mundo de la ingeniería. Más producción, menor costo; esas son las premisas de cualquier organismo productivo. En procesos de mecanizado o inyección, el desgaste y la degradación química son dos causales recurrentes de fallas y retrasos en la producción. La alternativa de implementar recubrimientos cerámicos para aumentar la vida útil de las matrices y herramientas viene cobrando fuerza y ganando participación de mercado en los últimos años. Empresas como Cemecon u Oerlikon Balzers ofrecen una cartilla diversa de soluciones para las distintas aplicaciones.

El uso de la técnica de HIPIMS presenta algunas ventajas sobre su principal competidor, el arco catódico; Actualmente, esta técnica está bien establecida en la industria para la producción de recubrimientos anti-desgaste. Es robusta, estable y provee un alto grado de ionización en la deposición, pero a su vez este proceso produce una cantidad significativa de macropartículas, lo que provoca una degradación de la calidad de la superficie del coating. Esto se puede mejorar utilizando la técnica de magnetron sputtering a costa de un grado de ionización bastante menor. El HIPIMS viene desarrollándose intensivamente en la última década, ya que esta tecnología podría combinar las ventajas del arco catódico con el magnetron sputtering convencional (figura 2.13) para producir recubrimientos resistentes al desgaste con una superficie lisa y una

estructura altamente homogénea gracias al alto grado de ionización. Esta técnica de deposición también nos permite manejar el stress residual de los recubrimientos para evitar tensiones elevadas que pueden afectar la adhesión (una ventaja frente al PVD por arco) y debido a su densa estructura, los recubrimientos presentan excelente tenacidad. Al ser una técnica del tipo *sputter* habilita el uso de un gran número de materiales, volviéndola extremadamente flexible a la hora de producir recubrimientos de diferentes composiciones.

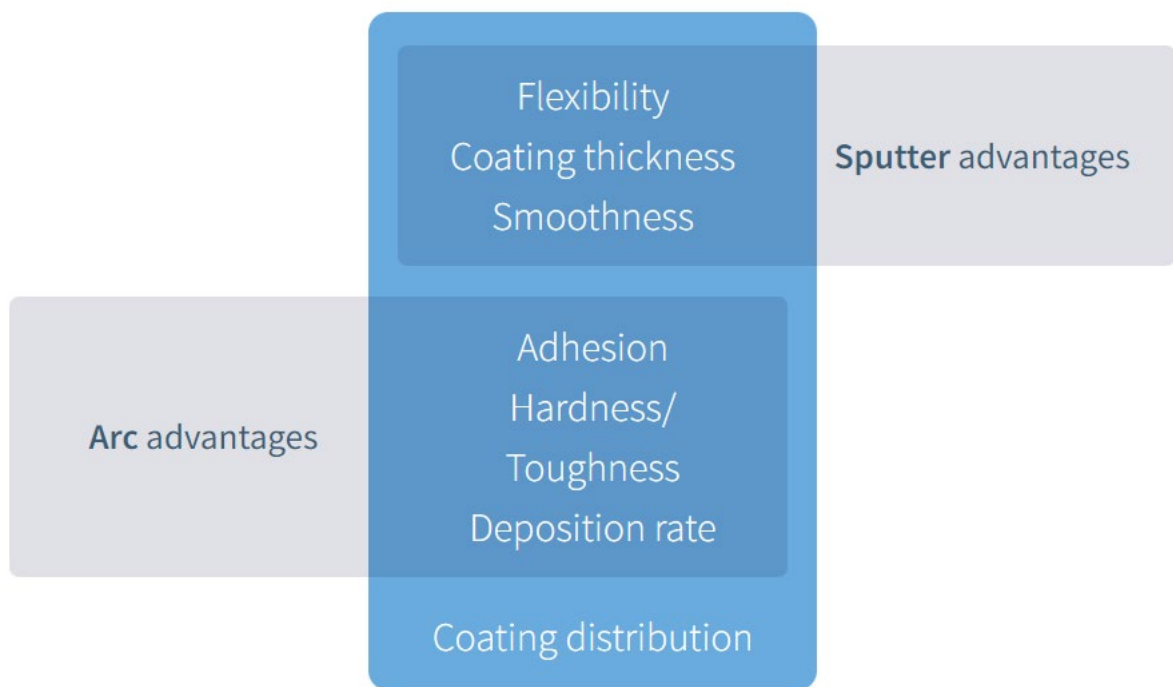


Figura 2.13 El HIPIMS combina las propiedades de las técnicas de sputtering (flexibilidad, espesor, baja rugosidad) con las del arco catódico (buena adhesión, dureza y tenacidad, alta tasa de deposición) y además presenta una mejor distribución del recubrimiento

Empresas líderes en el mercado como Cemecon con su tecnología HiPIMS y Balzers con su sistema S3p, han desarrollado sistemas para abastecer a la industria de esta tecnología y sus virtudes, de todas maneras, su relativamente corto tiempo de vida, la convierten en una tecnología aún no establecida y su aplicación industrial todavía va de la mano del desarrollo científico, esto se puede ver reflejado en el incremento de las publicaciones académicas que se ha dado en el transcurso de los últimos 5 años.

El nitruro de cromo aluminio (CrAlN), tiene mejores propiedades que el Nitruro de titanio (TiN), a pesar de no llegar a los niveles de dureza de este último, es inerte, estable,

conductor eléctrico sin oxidarse, resistente a la mayoría de los productos químicos y con apariencia de cromo metálico. Este recubrimiento fue desarrollado para solucionar problemas de desgaste en determinadas áreas donde el TiN no tenía buenos resultados.

El CrN tiene menores tensiones residuales compresivas que el nitruro de titanio, por lo que pueden obtenerse películas más gruesas. También presenta un mejor comportamiento al desgaste en todas sus formas y a altas temperaturas. Estos recubrimientos se aplican normalmente en piezas de automotores, ejes, partes de bombas, estampado, también es especialmente recomendado para el maquinado de aluminio y cobre, fundiciones de Al y Zn, matricería para PVC y de extrusión.

Las películas de nitruro de cromo y aluminio depositadas por PVD son recubrimientos protectores efectivos para aplicaciones de maquinado y otras aplicaciones de alta temperatura. La incorporación del aluminio al CrN resulta en una mayor dureza, estabilidad química y térmica permitiendo elevar la eficiencia en las operaciones de corte y conformado

A los 700°C la dureza y las propiedades a la corrosión del recubrimiento binario del nitruro de cromo decaen considerablemente, estas propiedades se pueden mejorar hasta los 800-900°C con la adición de pequeñas cantidades aluminio. La proporción de las cantidades de aluminio que se debe incorporar a la red necesita optimizarse para mejorar la resistencia a la oxidación. Esto también puede lograrse mediante la adición de Itrio y Zirconio.

El agregado de aluminio a recubrimientos de TiN y CrN produce un aumento de la resistencia a la erosión. Los recubrimientos dopados con aluminio no presentan fractura frágil ante condiciones de erosión severa. Solo presentan daños por fatiga y micro cortes [5].

Entre la comunidad científica, se sigue investigando estos recubrimientos en forma comparativa con los producidos por tecnologías más antiguas y analizando las influencias de las variaciones de parámetros dentro de la misma técnica.

La bibliografía publicada internacionalmente, muestra un continuo avance de esta técnica, en el estudio de recubrimientos binarios, ternarios y cuaternarios. La técnica de HiPiMS permite lograr recubrimientos nanoestructurados de muy buena adhesión.

Se ha demostrado que la técnica de HIPIMS produce recubrimientos de alta calidad, de adhesión superior y permite una alta variedad de composiciones y gradientes de composición además de ser muy versátil ya que permite manipular los flujos de átomos ionizados de manera precisa. Una técnica de estas características trae aparejado una mayor complejidad en el equipamiento y en su operación, que demanda un know how tecnológico y científico mayor [3], [6].

Si bien en los últimos 10 años se ha avanzado en el conocimiento y solidez de este proceso, y en algunas empresas se venden recubrimientos específicos para determinadas aplicaciones con esta técnica, todavía falta para poder considerarla una tecnología establecida o fácilmente transferible.

En los últimos años, los films de nitruros de cromo y cromo-aluminio han ganado popularidad como reemplazo de los recubrimientos de TiAlN, en su mayoría debido a su mejor dureza en caliente y resistencia a la degradación por temperatura. [7] Los nitruros de cromo han demostrado ser efectivos para aplicaciones de mecanizado de materiales difíciles o cuando se requiere ausencia de lubricación. [8]

3 Materiales y métodos

3.1 Material de las muestras

Las probetas fueron cortadas y mecanizadas de una barra de acero M2, un acero muy usado para la fabricación de herramientas de corte y moldes de inyección. La composición química y propiedades mecánicas de este acero se detallan en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Composición % en peso del acero utilizado

Elemento	Composición en porcentaje
Carbono (C)	0.78 - 0.88 %
Cromo, Cr	3.75 - 4.5 %
Hierro, Fe	78 - 82.4 %
Manganeso, Mn	0.15 - 0.40 %
Molibdeno, Mo	4.5 - 5.5 %
Níquel, Ni	≤ 0.30 %
Silicio, Si	0.20 - 0.45 %
Tungsteno, W	5.5 - 6.75 %
Vanadio, V	1.75 - 2.2 %

Las probetas fueron cortadas de una barra templadas y revenidas para adquirir las propiedades mecánicas que se muestran en la Tabla 3.2. Posteriormente las muestras pulidas a espejo y luego sometidas a un proceso de limpieza de tres etapas; siendo limpiadas con acetona, alcohol etílico y por último en un baño de ultrasonido sumergidas en alcohol etílico, de esta manera, se logra una superficie completamente limpia, ya que esto es primordial para garantizar una buena adhesión en el proceso posterior de deposición.

Tabla 3.2. Tabla de propiedades mecánicas del acero M2 tras el tratamiento térmico

Propiedades mecánicas	Métrica
Dureza, Rockwell C	61 - 64 HRC
Módulo de Elasticidad	207 GPa
Ensayo Charpy	31.2 - 38.0 J

3.2 Equipo de deposición

El pre-tratamiento y la deposición de los recubrimientos se realizó en un equipo semi-industrial de la firma Cemecon, modelo CC-800 HiPIMS. Las características del equipo se detallan en Tabla III.3. El equipo que tiene una capacidad de producción alta, pero a su vez cuenta con numerosos sistemas de seguridad y control de arco, lo que limitan un poco sus prestaciones en modo experimental cuando se lo quiere llevar a sus límites.

El equipo permite recubrir sustratos tanto metálicos como no metálicos, y permite hacer el pre tratamiento de limpieza o etching en la misma cámara.

Tabla 3.3 Datos del equipo HIPIMS CC800

Volumen utilizable	Φ400 mm x h400 mm
Tamaño de la mesa	Φ400 mm
Cátodos	6 (4 para HIPIMS/DC, 2 para DC))
Carga máxima	250 kg
Tasa de deposición	2 μm/h en modo HIPIMS puro
Consumo de potencia por batch	120 kW
Dimensiones externas	1,450 x 3,350 x 2,200 mm ³

En este proyecto se buscó generar, después de la limpieza de la superficie, una deposición de una capa intermedia o de adhesión, usando plasma metálico rico en iones de cromo,

acelerado hacia el sustrato mediante un potencial generado por una fuente HIPIMS conectada a la mesa (al sustrato).

Pruebas con el equipo Cemecon CC 800

Teniendo en cuenta los avances previos [9], [10] en materia de interfaces metálicas por medio de HiPIMS, se buscó producir un plasma rico en cromo aplicando mucha potencia en los cátodos para así generar iones metálicos del vapor de cromo, atraído hacia el sustrato por otra fuente HiPIMS buscando así acelerar los iones hacia la superficie. El impacto de los iones acelerados en la superficie produce un etching físico, pero a la vez, al ser metálicos, van acumulándose, dando lugar así a una intercapa de Cromo metálico, que servirá de anclaje para el recubrimiento. Según Broitman et al, al aumentar la potencia en el target de cromo, al pasar un cierto umbral, no solo el Argón se ioniza, el vapor de cromo también comenzará a ionizarse, dando lugar a un plasma metálico que puede ser atraído hacia el sustrato. El parámetro que se usó para identificar este fenómeno fue la forma de onda de la corriente medida en el cátodo, donde se puede apreciar que, al elevar el voltaje aplicado a más de 800 V, se aprecia un segundo pico en la curva, proveniente de la convolución entre las corrientes iónicas del argón y del cromo.

En este equipo no se habían realizado tratamientos de este tipo, por ende, antes de llevar este proceso a la práctica sobre muestras se hicieron pruebas piloto.

En estas pruebas, se generó un proceso en el software de control de Cemecon en el que luego de iniciado se modificaron parámetros manualmente, buscando la configuración que mayor potencia promedio permitiera, manteniendo la estabilidad de la reacción dentro de la cámara. Esto se iba registrando mediante un osciloscopio que tomaba las señales de tensión y corriente en un cátodo y de tensión de bias (sustrato). Cabe destacar que, al ser un equipo industrial, contaba con numerosos sistemas de seguridad, que dificultaron las condiciones experimentales, donde se intentaba llevar los equipos al borde de sus capacidades continuamente.

Se realizaron gráficas de corriente y tensión de cátodo en función del tiempo de ciclo y se analizó la forma de onda para identificar posibles corrientes compuestas.

3.3 Caracterización y ensayos de los recubrimientos

3.3.1 Ultramicrodureza

Hay varios tipos de escalas de dureza, y cada una usa un indentador de geometría especificada, en algunos casos en forma instrumentada, donde al medir la carga en forma instrumentada en el rango elástico, además de dureza se puede medir el módulo de Young del material. Las láminas delgadas son siempre un desafío, ya que se debe asegurar muy poca penetración para no incluir las propiedades del sustrato y obtener un resultado de dureza compuesta. En este trabajo se utilizó un ultramicrodurómetro H100 de la firma Fischer, para medir la dureza y módulo elástico de los recubrimientos.

Se utilizó una punta de tipo Berkovich y un rango de carga de 0,4 a 10 mN en 40 pasos con un tiempo de 0,5 segundos entre pasos de carga. Este equipo usa una medida de dureza conocida como HU (dureza universal) donde mide la profundidad del indentador, no la diagonal de la huella como en una medida Vickers tradicional.

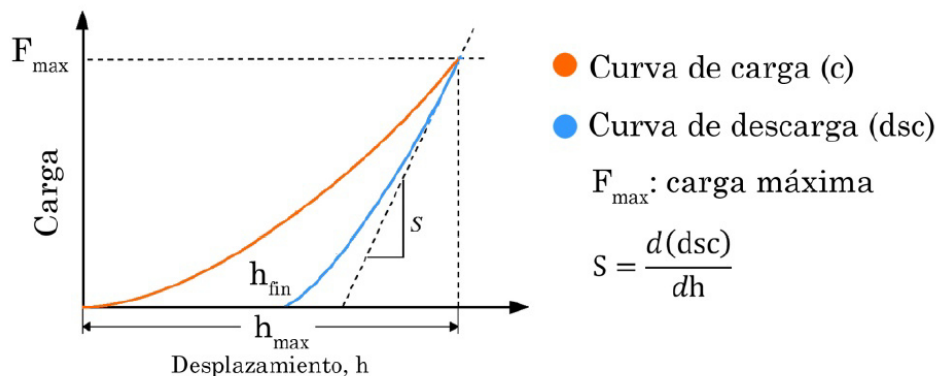


Figura 3.1 Curva típica de ensayo

3.3.2 Microscopio Electrónico - SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue empleado para conocer la topografía de las capas, analizar las huellas de desgaste y utilizando el complemento EDX, conocer la composición en porcentaje atómico de la película.

Se utilizaron las técnicas de electrones secundarios (SE) y electrones retro dispersados (BSE). Los electrones secundarios obtienen información acerca de la topografía de la superficie y los BSE, para distinguir diferencias de composición sobre la superficie del recubrimiento.

El equipo empleado fue un JEOL JSM-59110LV y el detector “OXFORD INCAx-act” de origen japonés.

3.3.3 Difracción de Rayos X

Se usó un equipo XRD-D8 ADVANCE de la firma Bruker en modo de incidencia rasante, a 5 grados, para obtener información de las fases cristalinas presentes en el recubrimiento.

3.3.4 Perfilómetro mecánico

Se utilizó un perfilómetro mecánico Dektak 150 de la firma Bruker para el análisis de rugosidad Ra y profundidad de las huellas de desgaste.

3.3.5 Medida del espesor de los recubrimientos

Se midió el espesor de los recubrimientos con la técnica del calotest. El calotest es un ensayo destructivo, en el que una esfera gira sobre el recubrimiento, dejando a la vista las distintas “capas”. Mediante el análisis con un microscopio óptico y un software de imagen, se pueden relacionar las medidas de esa huella con el espesor de nuestra película delgada, según se muestra en la Figura 3.1. El equipo utilizado fue un “THRIBOTecnic Calotest”.

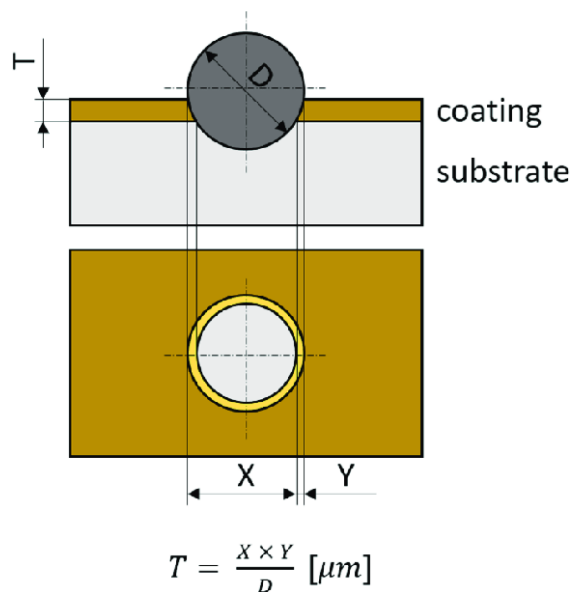


Figura 3.2 Esquema de la medición por Calotest, donde D es el diámetro de la bola, y X e Y valores lineales de la huella

3.3.6 Ensayos de desgaste

Para los ensayos de desgaste se usó un tribómetro de la marca Microtest modelo MT3. El tribómetro se usó en modo pin-on-disk con las siguientes especificaciones:

- 20000 ciclos
- v lineal: 10 cm/s
- Temperatura: RT (temperatura ambiente, aprox 20°C)
- Humedad 50%
- Carga: 5N
- Presión Hertziana: 1,45 GPa

Se trabajó con radios de 7, 6, y 5 milímetros, variando la velocidad angular y distancia recorrida para mantener constante los parámetros especificados. Como contraparte se usó una bola de alúmina (Al_2O_3) de 6mm de diámetro. Se registró el coeficiente de fricción en tiempo real durante todo el experimento.

Posteriormente al ensayo, se midió el ancho y la profundidad de la huella con el perfilómetro mecánico, y se analizó el interior de la huella con microscopía electrónica de barrido. A partir de los datos obtenidos por el perfilómetro se calculó el volumen desgastado y la tasa de desgaste (volumen perdido por unidad de tiempo y por unidad de carga).

Se analizaron las contrapartes y el material transferido a través de microscopía óptica con un microscopio óptico marca Olympus.

3.3.7 Ensayos de oxidación

Para estudiar la capacidad de los recubrimientos de resistir la degradación a altas temperaturas, las muestras se sometieron a un calentamiento dentro de una mufla en atmósfera de oxígeno durante 2 horas y se analizaron sus difractogramas previos y posteriores. Se hicieron ensayos a 850°C y 1000°C

4 Resultados

4.1 Producción de recubrimientos CrN

En este apartado se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los recubrimientos de Nitruro de Cromo (CrN).

Para sintetizar estos recubrimientos se tomó como base un coating desarrollado por Tecnalía para un estudio previo (@173) por tener propiedades aceptables. En primera instancia se sintetizó un recubrimiento utilizando el mismo proceso, pero sincronizando la frecuencia del voltaje de bias con la de la descarga en el cátodo. Esto se hizo buscando atraer más especies metálicas hacia el sustrato haciendo que los pulsos del bias no se hicieran presentes en los momentos “muertos” del ciclo (sin ionización del cátodo). Este cambio en el proceso representó una mayor eficiencia en el uso de energía, y se continuó operando el equipo de este modo.

La fase siguiente fue incorporar un etching [10] utilizando cromo metálico ionizado con una fuente de bias en modo HIPIMS. Este proceso representa no sólo una limpieza o sputtering sino el crecimiento de una intercapa. Se logró crecer una interlayer o intercapa de cromo metálico como se puede ver en la figura, después del ensayo Calotest.

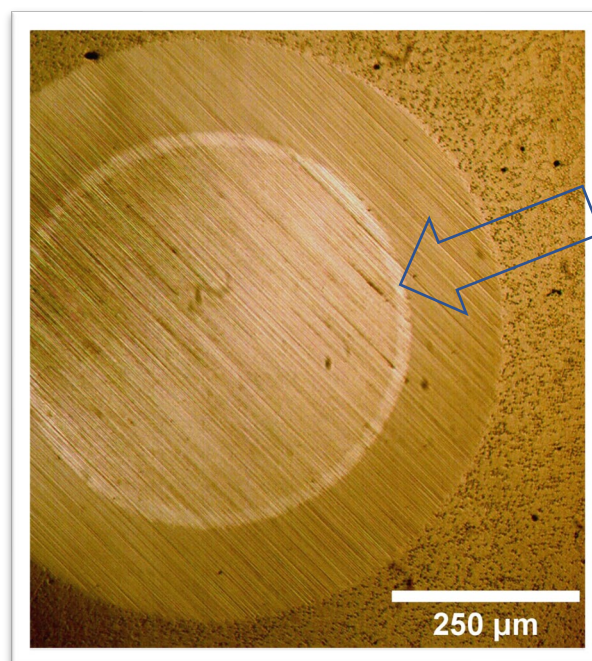


Figura 4.1 Micrografía de Calotest donde se puede apreciar la interlayer de cromo (indicada por la flecha)

Para lograr esta interfase con buena adhesión y espesor adecuado, se partió de las experiencias previas del grupo con capas creadas a partir de recubrimientos prediseñados por el fabricante. Partiendo de esa base y de una revisión bibliográfica de publicaciones como la de Broitman et al y Ehiasarian et al [6, 7], se definió la necesidad de implementar una fase previa al recubrimiento y posterior al sputtering, donde se generaría el plasma metálico con el más alto grado de ionización posible para provocar un etching “metálico” y el crecimiento de una intercapa de cromo.

Con este propósito se llevó a cabo una serie de pruebas con el equipo en vacío, es decir, sin muestras adentro. Aquí se cambiaron manualmente los parámetros de control en el software hasta encontrar la configuración que mayor potencia admitiera en los cátodos, sin que se perdiera la estabilidad del proceso. Para llevar la descarga a zona HiPIMS hubo que bajar la frecuencia del pulso, esto trae como consecuencia el aumento de la corriente de pico lo que podía desestabilizar la descarga y forzar el equipo a detener el proceso. Con estas pruebas se determinó la potencia máxima admisible de cátodo de 2300W.

La importancia de este proceso previo radica en el hecho de que, al trabajar con un equipo preparado para procesos industriales, y no un equipo de laboratorio, tiene diseñado de fábrica un sistema de protección, que no hizo tarea fácil la variación de parámetros de operación.

Una vez terminada la etapa de pruebas en vacío, se realizaron tres procesos con muestras, variando la tensión de bias para seleccionar la intercapa y el recubrimiento con mejores propiedades mecánicas. Este sistema sería el recubrimiento de referencia para la posterior incorporación de aluminio.

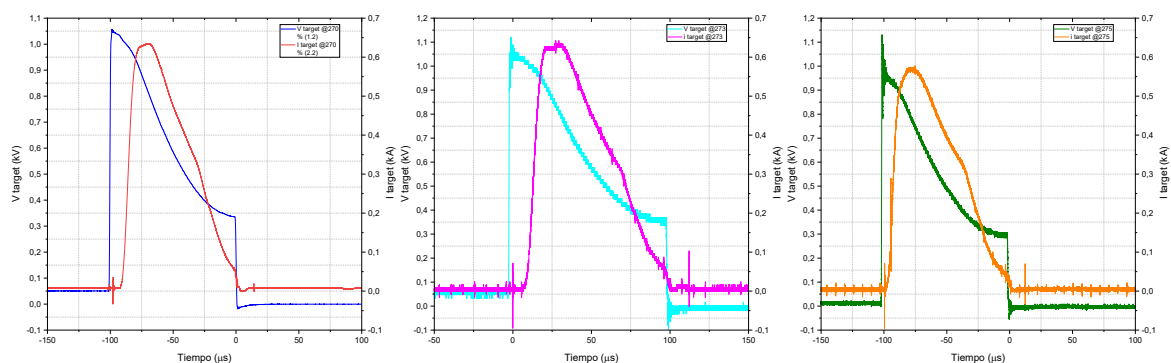


Figura 4.2 Gráficas de las ondas de corriente y tensión de las etapas de pre-coating evaluadas

En la figura 4.2, las curvas azules, celeste y verde representan tensión y las rojas, rosa y naranja, representan la corriente. Se encontró una buena repetibilidad.

Las pruebas se llevaron a cabo para confirmar las observaciones estudiadas en la literatura [9] y se decidió guardar las curvas para futuros análisis que permitieran obtener un mejor entendimiento de los parámetros límite de operación del equipo y las limitantes que sus características industriales presentan a la investigación científica

Mediante las pruebas se encontró que la corriente generada en la fase pre-coating, presentaba los indicadores de una segunda componente de ionización, que se atribuyó a la mayor presencia de iones de cromo metálico en el plasma.

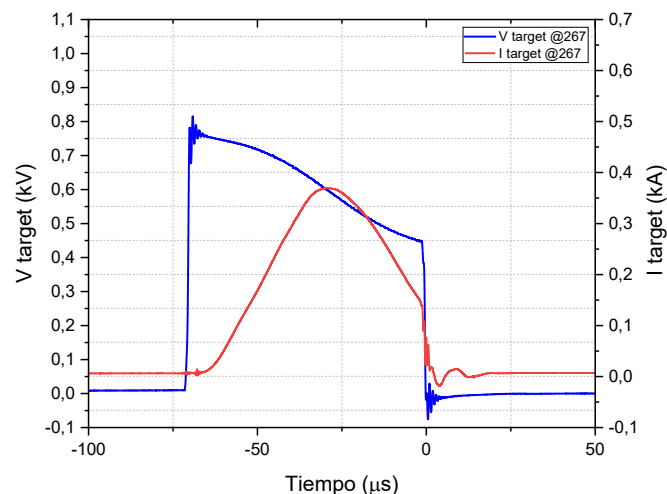


Figura 4.3 Curva tipo de corriente y tensión para el recubrimiento CrN

La figura 4.3 representa gráficamente las curvas de corriente y tensión pulsadas presentes en el target de cromo al momento de la deposición del recubrimiento.

Esta primera etapa del trabajo permitió familiarizarse con la operación del equipo y el control de los procesos involucrados mediante el software propietario del fabricante. Se pudo trabajar no sólo controlando el proceso, sino conociendo en profundidad su funcionamiento, ponerlo a punto y ocuparse del mantenimiento. En estos equipos, la limpieza de las partes intercambiables, denominadas protecciones, no es trivial, dado que en cada proceso se van depositando sobre ellas capas de los diversos compuestos que

forman las películas y esto puede generar fugas de corriente indeseadas que alteran el correcto funcionamiento del proceso.

Se recopilaron todos los datos de las variables que determinan el proceso. Un grupo de ellas permaneció constante, mientras que se fue evaluando la variación de algunos parámetros y su influencia en el crecimiento del recubrimiento. Un proceso de HIPIMS tiene una serie de etapas, que fueron registradas en las distintas hojas del libro de Excel mostrado en la figura 4.3.

Proceso	Receta	Tipo	Carga				Torres					Configuración de Targets				
			Si	M2	316	Otros	1	2	3	4	5	6	C1	C2	C3	C4
a122	49	CrAIN (HIPIMS)	3	2			Cyl	Cyl	Sq(M2-2)	Cyl	Cyl	Sq(S11,2,3, M2-1)	Cr	AlCr10	AlCr20	Ti
a127	50	CrN (HIPIMS)	3	0			Cyl	Cyl	Sq	Cyl	Cyl	Sq(S11,2,3)	Cr	Cr	Cr	Ti
a128	51	CrN (HIPIMS)	3	2			Cyl	Cyl	Sq(M2-2)	Cyl	Cyl	Sq(S11,2,3, M2-1)	Cr	Cr	Cr	Ti
a151	58	co-CrAIN (DC)	2	2			chapa						AlCr10		AlCr10	Ti
a152		co-CrAIN (DC)	2	2			chapa						AlCr20		AlCr20	Ti
a153		co-CrAIN (DC)	2	2			chapa						AlCr20		AlCr20	Ti
a180	5010	CrN (HIPIMS)	2	2	1		Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2)	Cyl	Cyl	Cr	Cr	Cr	Ti
a171	5011	CrN (HIPIMS)	2	2	1		Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2)	Cyl	Cyl	Cr	Cr	Cr	Ti
a172	5012	CrN (HIPIMS)	3	2	1		Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	Cr	Cr	Cr	Ti
a173	5013	CrN (HIPIMS)	3	2	7	0	Sq	Cyl	Cyl	Sq	Cyl	Cyl	Cr	Cr	Cr	Ti
a174	5014	CrN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	Cr	Cr	Cr	Ti
a176	5016	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a178	5017	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a179	5018	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a180	5019	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a181	5020	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a186	5021	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a187	5022	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a190	5024	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a191	5025	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a192	5026	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	Cr	AlCr20	Cr
a194	5027	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	AlCr10	AlCr20	AlCr10
a198	5028	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	AlCr10	AlCr20	AlCr10
a199	5029	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	AlCr10	Cr	AlCr20
a200	5030	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr20	AlCr10	Cr	AlCr20
a201	5031	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr10	AlCr10	Cr	AlCr20
a225	5032	CrAIN (HIPIMS)	3	2	1	0	Sq(S11,2, M2-1,304)	Cyl	Cyl	Sq(M2-2,513)	Cyl	Cyl	AlCr10	AlCr10	Cr	AlCr20

Figura 4.2 Libro de registro de procesos

El proceso comienza con una fase de calentamiento de la cámara, conocida como “heating”. Esta etapa tiene como variables de control la potencia de la resistencia trasera y delantera y el tiempo; tiene el fin de elevar la temperatura para propiciar la estabilidad de la reacción. Posteriormente se continúa con una fase de etching utilizando la tecnología *Booster* de Cemecon. Aquí se controla la tensión, la corriente en el booster y el tiempo. A continuación, se realiza un proceso de sputter cleaning con el fin de limpiar los targets para asegurar que la capa no se vea contaminada. Aquí se energizan los blancos con las persianas cerradas para remover la capa superficial que puede contener compuestos o restos de material proveniente de otro cátodo. Aquí se controla la potencia de cada target y el tiempo. Por último, en la fase coating, se controlan los parámetros de velocidad de

rotación de la mesa (ω), flujos de gases (argón, nitrógeno y kriptón), presión de trabajo, potencia en los targets, voltaje de Bias, potencia de las resistencias de calentamiento y tiempo de deposición.

En el transcurso de este trabajo se mantuvieron constantes las variables de todas las etapas salvo las potencias de los blancos en la fase de coating.

Para la generación de la intercapa de cromo, cambiaron las variables Presión, Potencia, Tiempo de pulso, Ancho de pulso y Voltaje de Bias. En la siguiente sección se presenta la nomenclatura de las probetas con las variables características de cada proceso.

4.1.1 Nomenclatura de las probetas

Se partió con probetas provenientes de un estudio anterior (@173) y se generaron procesos nuevos que llevaron la siguiente nomenclatura cuya denominación está en la tabla siguiente.

Tabla 4.1 Parámetros de síntesis de las muestras CrN

Proceso	Condiciones	P target (W)	f target (Hz)	Ancho de pulso target (μ s)	P (mPa)	V bias (V)	f bias (Hz)	Ancho de pulso target (μ s)	Tiempo (min)
@267	Pre-coating	-	-	-	-	-	-	-	-
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120
@270	Pre-coating	2300	100	100	400	600	100	200	30
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120
@273	Pre-coating	2300	100	100	400	800	100	200	30
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120
@275	Pre-coating	2000	100	100	400	600	100	200	15
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120

Se observa que el Coating es el mismo para todas las muestras, lo que cambia son los parámetros de la deposición de la interlayer. Se diseñaron tres pretratamientos para comparar entre si, en el @270 se utilizó una tensión de bias de 600V y 30 minutos de tiempo de deposición, en el @273 se mantuvo el mismo tiempo pero aumentó el bias a

800V; por último, en el proceso @275 se utilizaron 600V y se redujo el tiempo a 15 minutos. Se tomó un difractograma por RX en cada caso (figura 4.3).

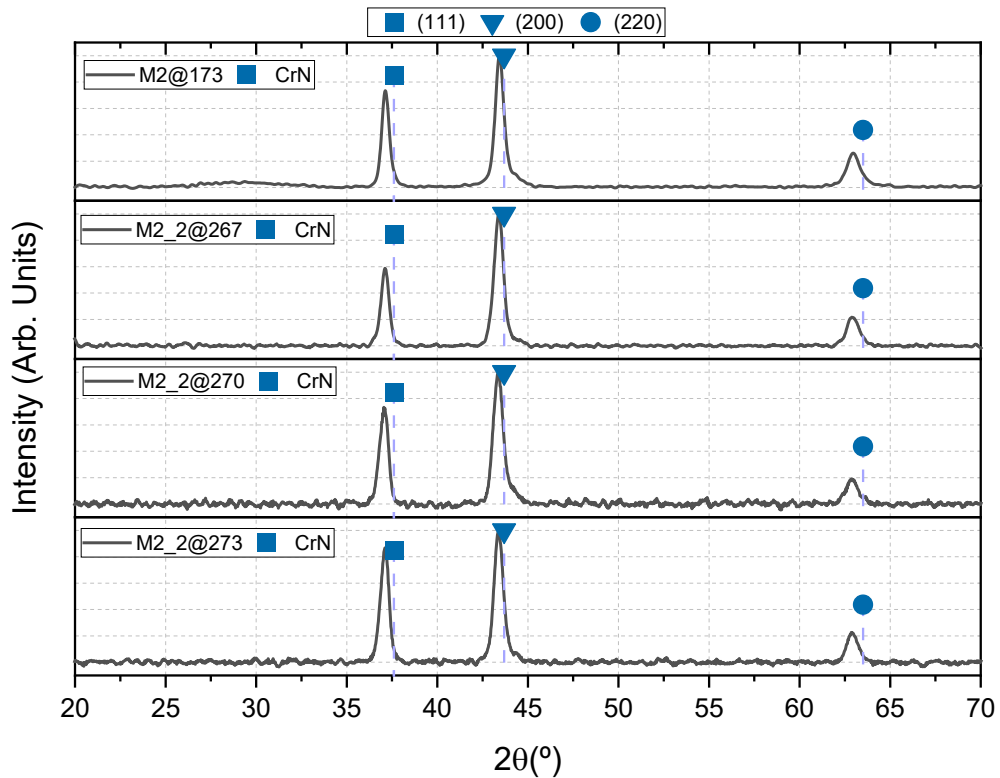


Figura 4.3 Difractograma de las capas as cast

En los ensayos de XRD se observó que al sincronizar el bias y añadir una intercapa no cambió la estructura cristalográfica de las muestras. La orientación preferencial se mantuvo en la dirección (200) y los picos característicos de la capa presentaron una intensidad similar. Se puede apreciar el desplazamiento de los picos de intensidad a ángulos inferiores con respecto a la línea de puntos, que representan los picos patrón para el compuesto CrN (obtenido de bases de datos existentes) lo que indica la presencia de tensiones compresivas, lo cual es beneficioso para las propiedades mecánicas del recubrimiento [11].

Para cada proceso se evaluaron además la adhesión, el espesor del recubrimiento, la rugosidad Ra y las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad.

4.1.2 Resultados comparados

En la figura siguiente se comparan las mediciones de carga crítica Lc1 y Lc2 obtenidas en el análisis de la huella del ensayo de adhesión Scratch test y la Rugosidad Ra obtenida mediante perfilómetro mecánico.

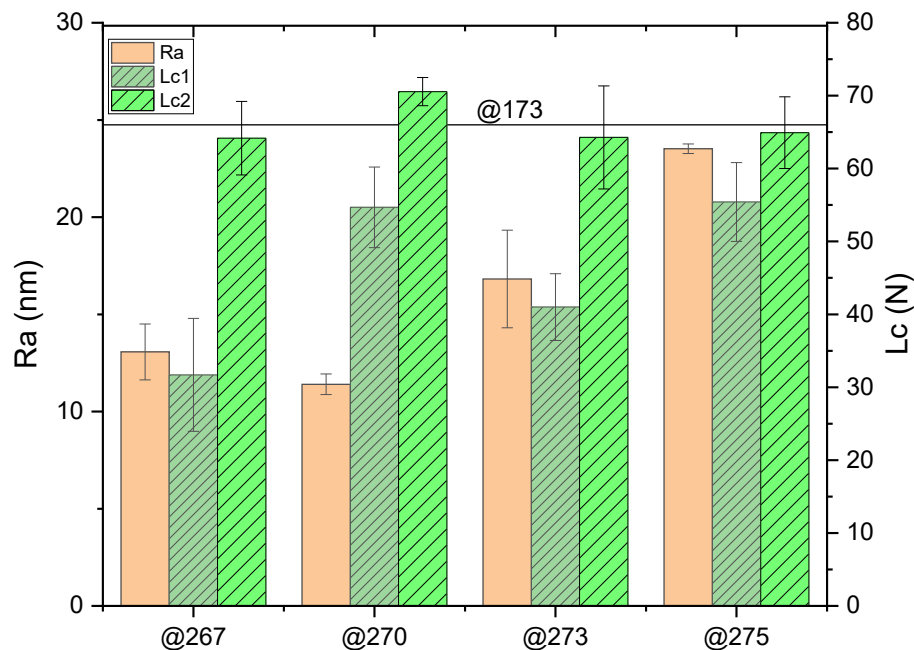


Figura 4.4 Rugosidad Ra y Cargas críticas Lc1 y Lc2

En la figura se puede apreciar que el proceso @270 fue el que tuvo mejores resultados, presentando una rugosidad Ra más baja, y cargas críticas mayores con menor dispersión, superando en la carga crítica Lc2 a la de la probeta @173 tomada como referencia (representada por la línea horizontal del gráfico). Una baja rugosidad se considera un buen resultado dado que influye en los ensayos de desgaste adhesivo y la rugosidad está determinada por la energía de los iones incidentes y la tasa de erosión. En otras palabras, la rugosidad queda determinada por los parámetros del proceso. Las muestras del proceso @270, son las que presentaron mejor adhesión.

Los espesores de los recubrimientos resultaron todos del mismo orden, por lo que podemos inferir que la presencia de la interlayer no modificó la tasa de crecimiento del nitruro de cromo, al no haber diferencia con la probeta @267 que no tuvo pre-coating (figura 4.5)

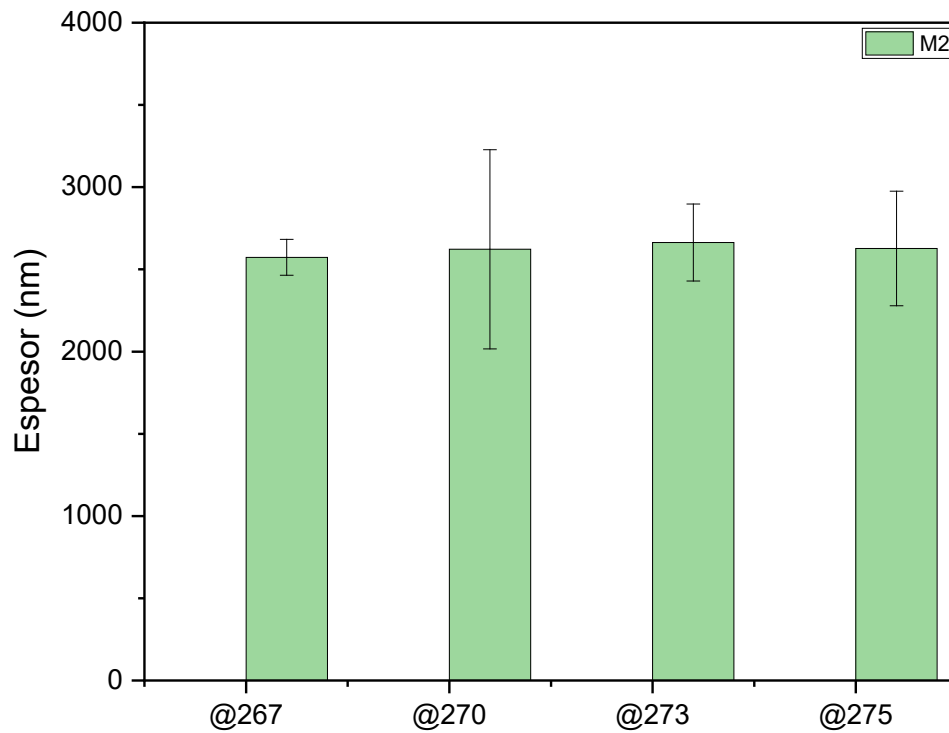


Figura 4.5 Espesores de las probetas CrN con precoating

En cuanto a las propiedades mecánicas, todas las probetas presentaron la dureza característica del CrN (21 GPa equivalente a 2100 HV) [12], aunque las muestras con precoating+CrN (@270, @273 y @275) mostraron una dureza y módulo de elasticidad ligeramente superior al del CrN pero similar entre ellas, como se puede ver en la figura 4.6.

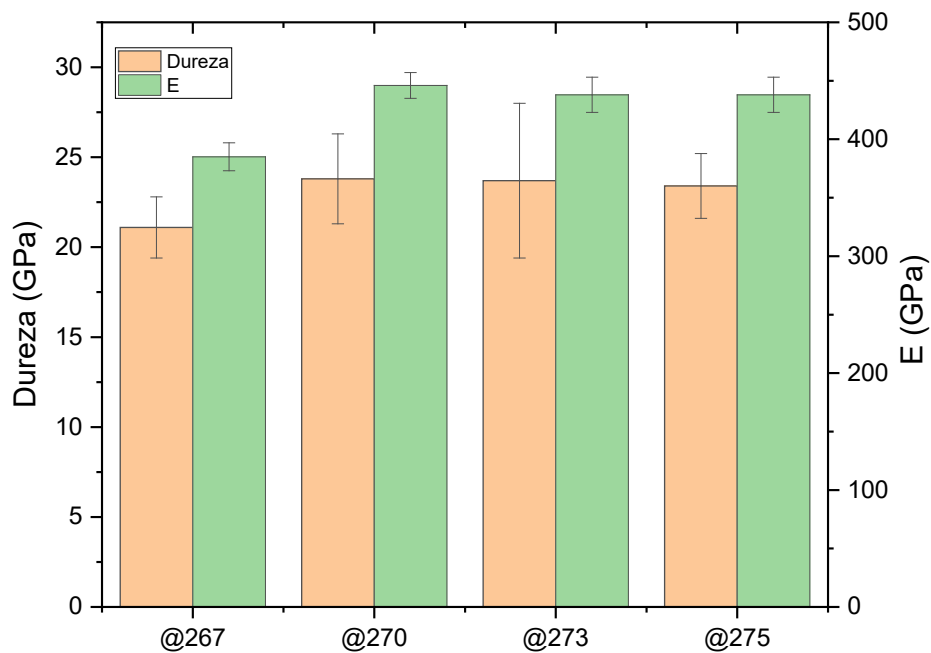


Figura 4.6 Propiedades mecánicas de las películas depositadas

4.1.3 Resultados tribológicos

En esta sección se comparan los resultados tribológicos de la probeta patrón @173 y la probeta @270, que fue seleccionada como el mejor CrN con pre-coating.

Se presentan las gráficas del coeficiente de fricción contra los ciclos del ensayo en las figuras 4.7 y 4.8. En ellas se puede apreciar una similitud entre las curvas de ambas probetas, por tanto, la presencia de la interlayer no alteró el comportamiento de la capa a la fricción.

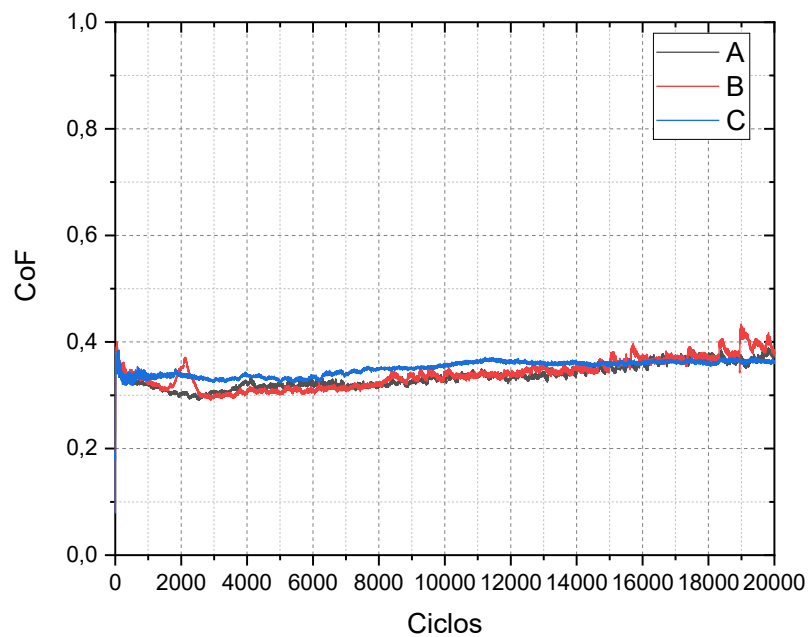


Figura 4.7 Coeficiente de fricción contra ciclos de ensayo @173

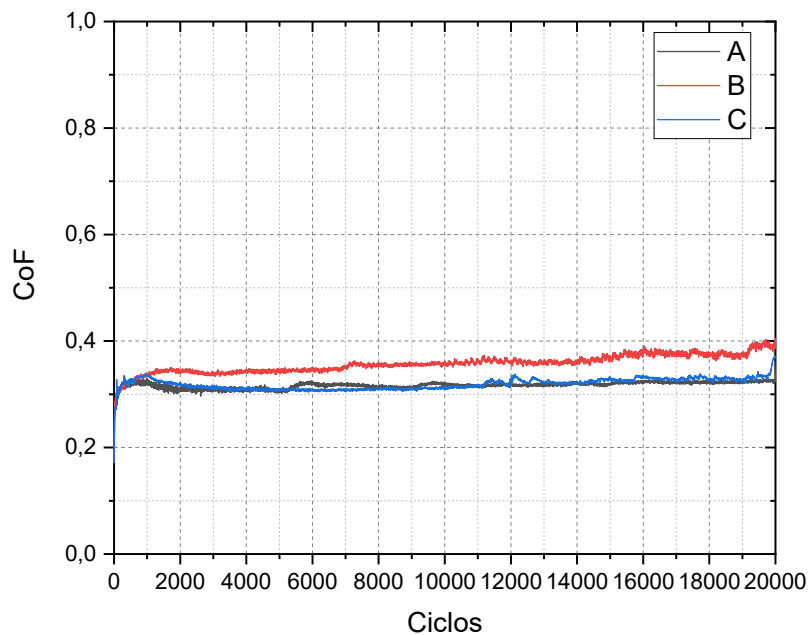


Figura 4.8 Coeficiente de fricción contra ciclos de ensayo @270

Como se puede observar, el CoF no varía en ambos recubrimientos (se encuentra adentro del error) y responde al usual del nitruro de cromo[10], donde el mecanismo predominante es la presencia de óxido de cromo que se forma durante el contacto y actúa como “lubricante sólido” [13]. Sí se pueden apreciar curvas más estables en la muestra @270, lo que podría indicar una capa más compacta.

En la Tabla siguiente se expresan los valores promedio del coeficiente en estado estacionario tomado a partir de los 1000 ciclos de ensayo.

Tabla 4. 2. Resultados del CoF para las muestras @173 (Ref) y nueva @270

Muestra	@173		@270	
Réplica	CoF Steady 1000 ciclos	$\delta\mu$	CoF Steady 1000 ciclos	$\delta\mu$
A	0,34	0,02	0,32	0,01
B	0,34	0,03	0,36	0,01
C	0,35	0,01	0,32	0,01

La mayor compacidad de la capa lograda al incrementar la energía de bombardeo mediante la sincronización del bias generó menos producción de *debris* durante el ensayo (reduciendo el efecto abrasivo que tienen las partículas que se desprenden del mismo recubrimiento) [14], [15]. Esto se puede apreciar en la significativa reducción en la velocidad de desgaste en las muestras @267 y @270 en comparación con la referencia de nitruro de cromo, como se aprecia en la figura 4.9 [16].

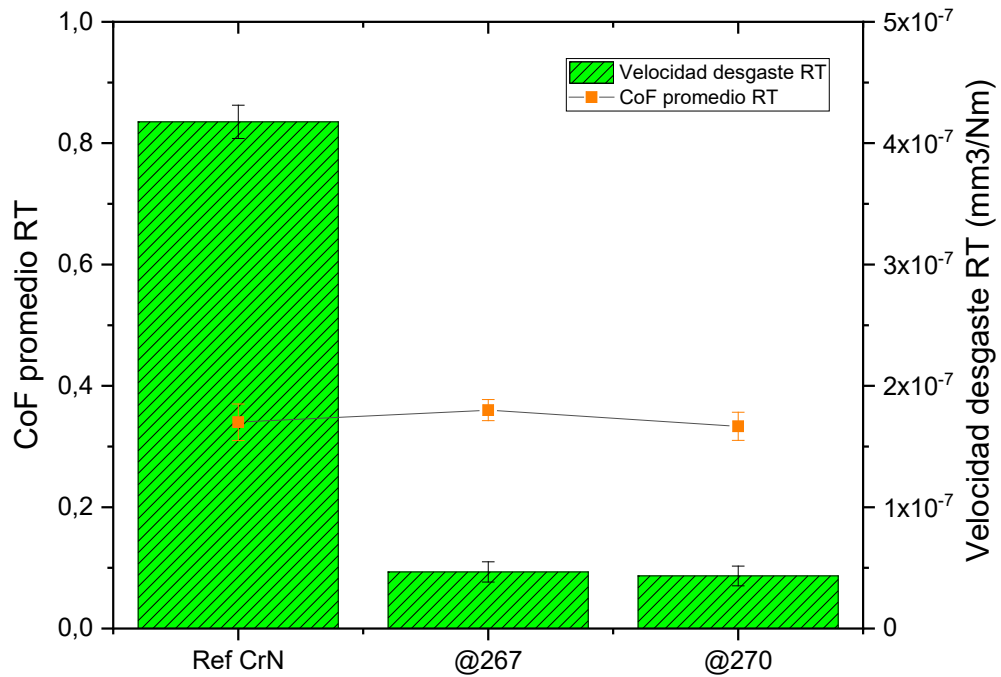


Figura 4.9 Tasa de desgaste y CoF promedio

En las siguientes micrografías de las huellas de desgaste podemos apreciar una menor presencia de *debris*. Topográficamente se aprecia una capa con menores defectos superficiales en la probeta @270.

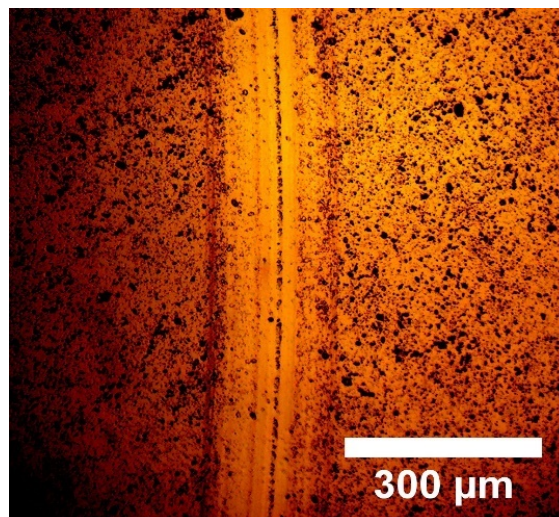


Figura 4.10 Micrografía de la huella de desgaste probeta @173

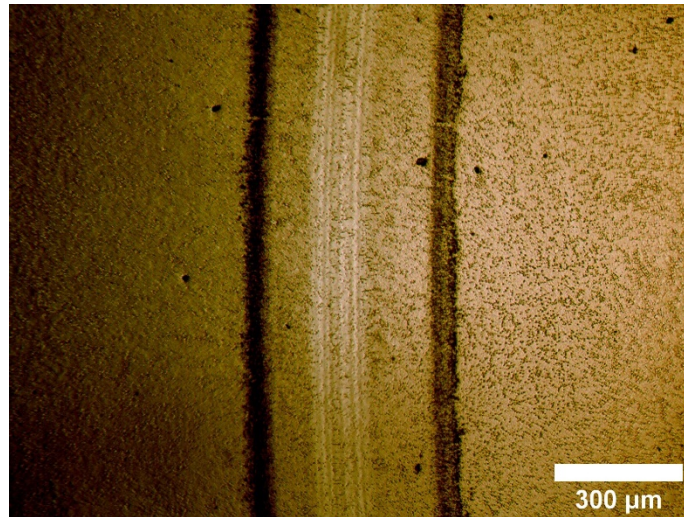


Figura 4.11 Micrografía de la huella de desgaste probeta @270

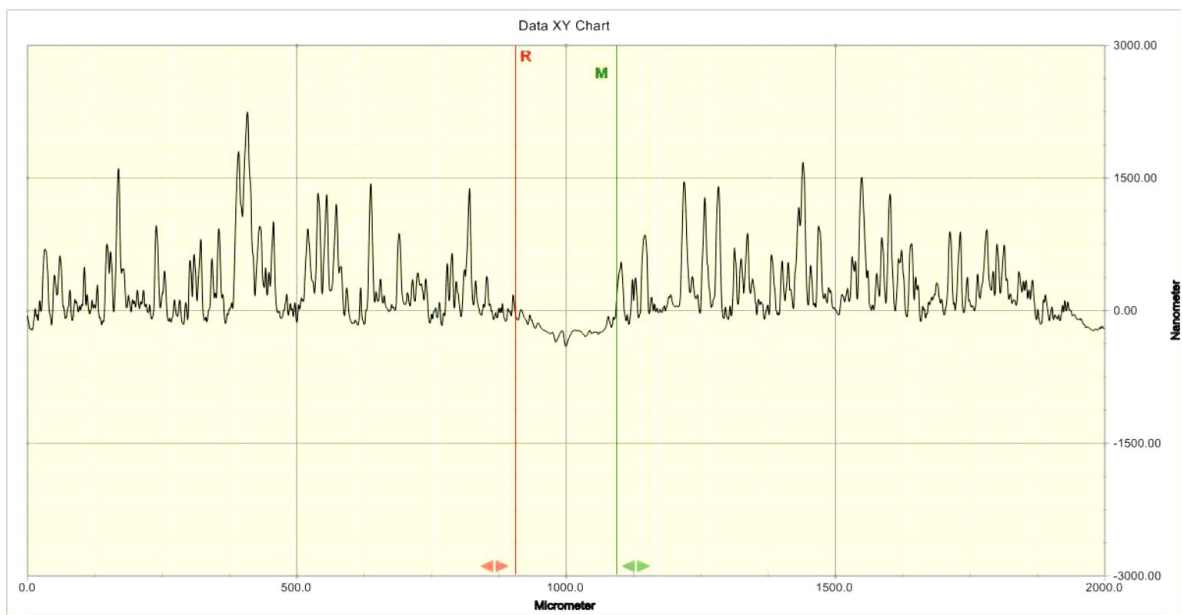


Figura 4.12 Perfilometría huella de desgaste @173

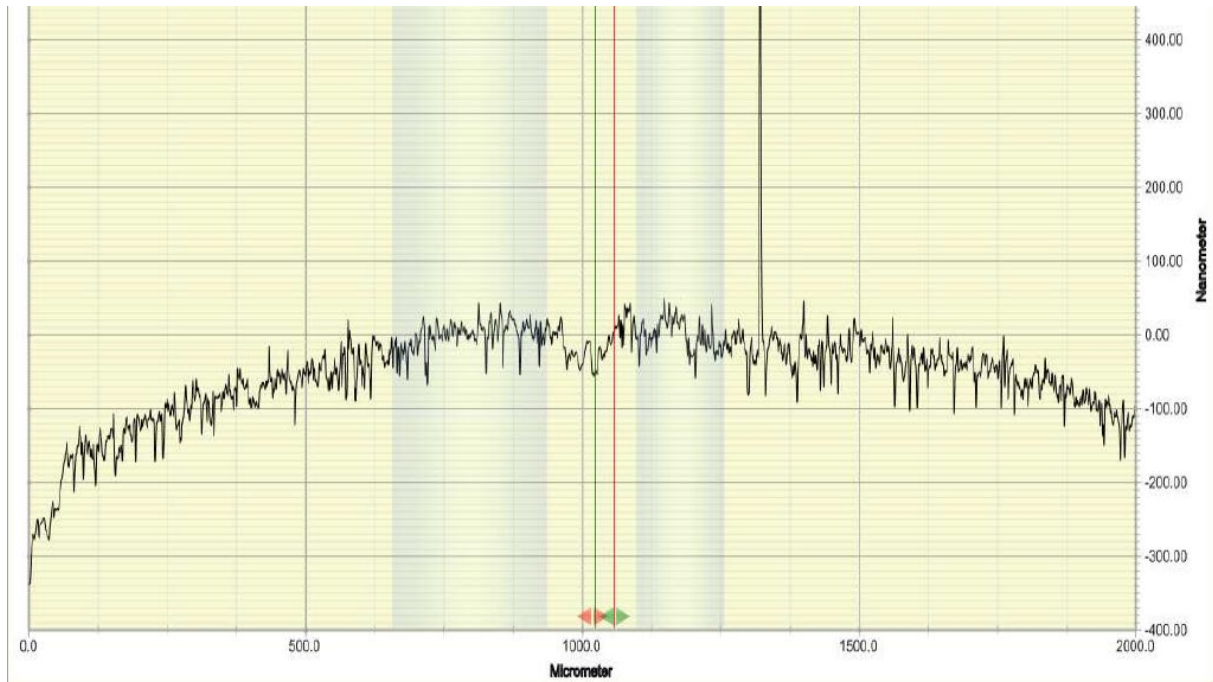


Figura 4.13 Huella de desgaste @270

Se observa al microscopio óptico en la figura 4.11 una capa más compacta, teniendo una menor área de desgaste en la medición por perfilometría mecánica. El espesor medido en la probeta patrón @173 fue de 3000nm, si comparamos con el de la probeta @270, este fue de 2500nm (figura 4.5). Estos valores son similares, y aportan a la teoría de que la mejora en la resistencia al desgaste fue dada por una mayor compactidad del recubrimiento. En la figura 4.9, podemos apreciar que la probeta @267 y @270 poseen una tasa de desgaste similar, aunque la @267 no tiene interlayer, por lo que podemos inferir que la interlayer no aportó a la mejora de la resistencia al desgaste, pero si lo hizo la sincronización del bias, favoreciendo la focalización de la energía a la compactidad de las películas. La velocidad de desgaste se redujo 9 veces.

El desgaste de las contrapartes fue similar, no presentando diferencia entre ambos ensayos.

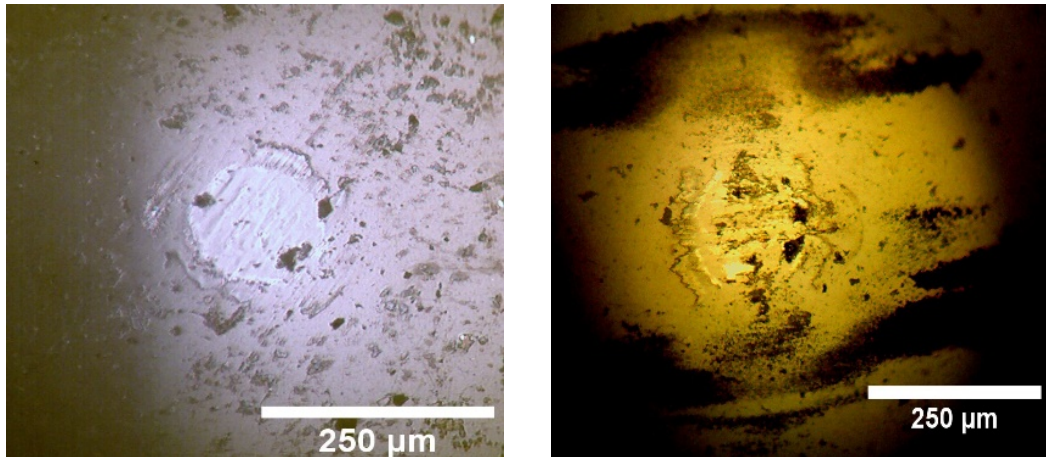


Figura 4.14 Huella de desgaste contraparte probeta @270 y Figura 4.15, contraparte @173

4.1.4 Resultados de oxidación

En este apartado se presentará el estudio de la de estructura cristalográfica y los cambios que ocurrieron después del proceso de oxidación utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX).

Se presentan los resultados comparados de los difractogramas as cast y tomados después de los ensayos de oxidación de la probeta @270 contra el patrón @173 a 850°C y 1000°C.

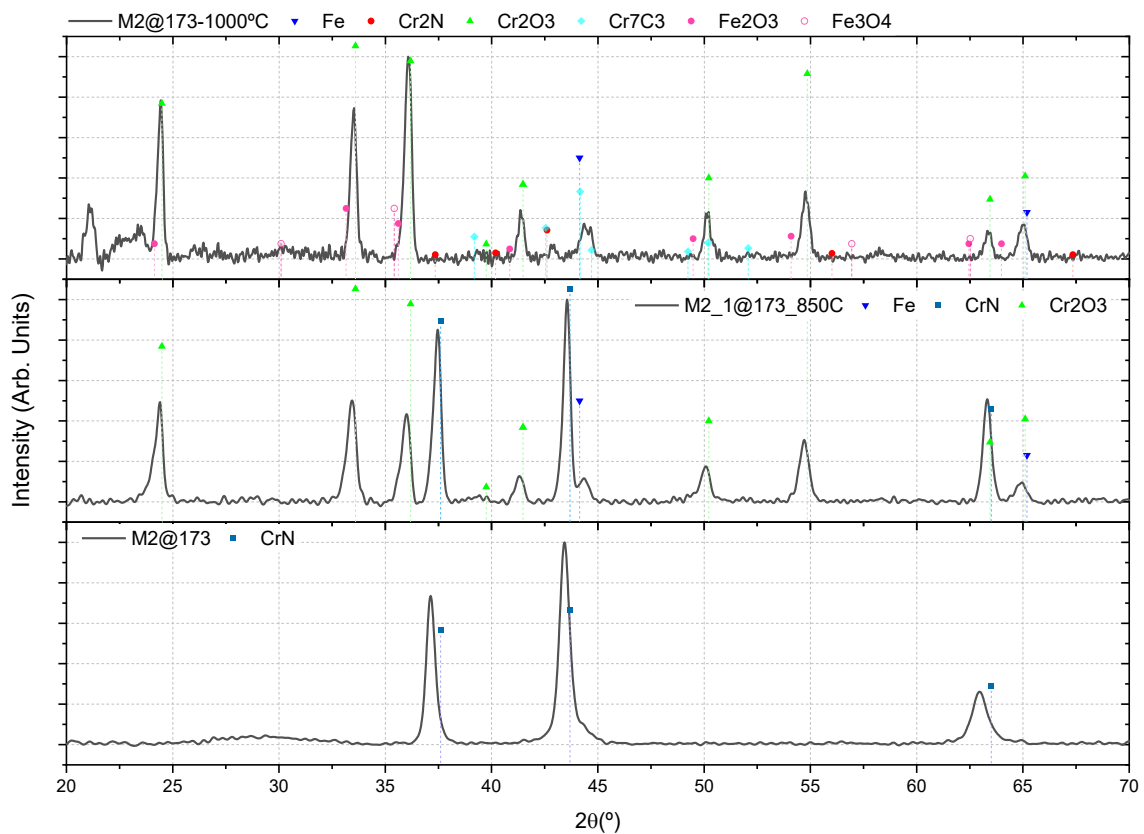


Figura 4.16 Gráfico de DRX que muestra la evolución de los ensayos de oxidación de la probeta @173

En los difractogramas as cast se observan los picos característicos del nitruro de cromo (CrN) de estructura fcc. En las muestras post-ensayo se aprecian picos de intensidad correspondientes a otros compuestos, en su mayoría óxidos de cromo y hierro en el caso de los ensayos a 1000°C, lo que indica una degradación de la capa de nitruro de cromo que dejó parcialmente expuesto al sustrato.

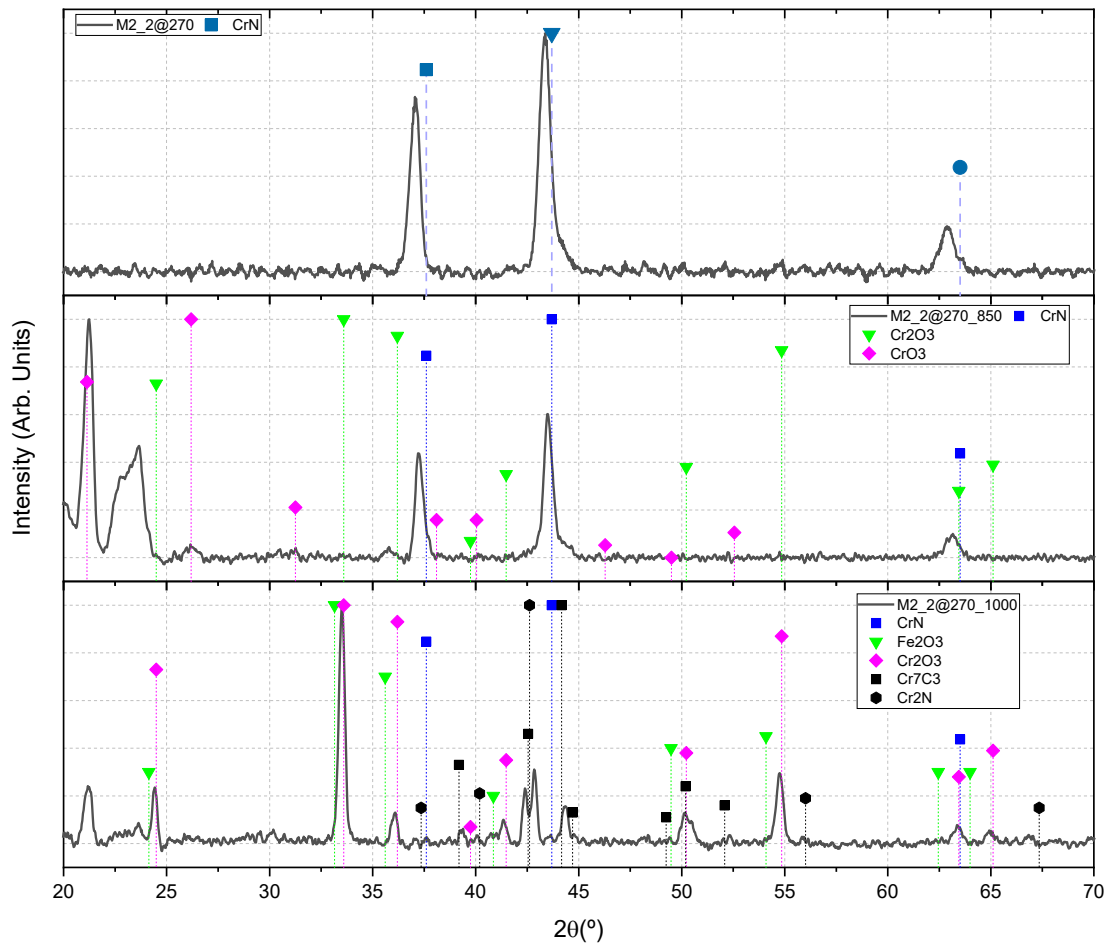


Figura 4.17 Difractogramas mostrando la evolución de los ensayos de oxidación de la probeta @270

En los gráficos 4.15 y 4.16 se aprecia que ambas muestras tuvieron un comportamiento similar en los ensayos de 1000°C, sin embargo, en las pruebas de 850°C ocurrió un cambio en la probeta @270. En el difractograma de la Figura 4.17 a continuación, se observa una reducción de los picos de Cr₂O₃ y la aparición del óxido de cromo VI (CrO₃). Este óxido es un precursor del Cr₂O₃, por lo tanto, se puede inferir que la presencia de la intercapa de Cr retrasó la cinética de oxidación en estas muestras [17].

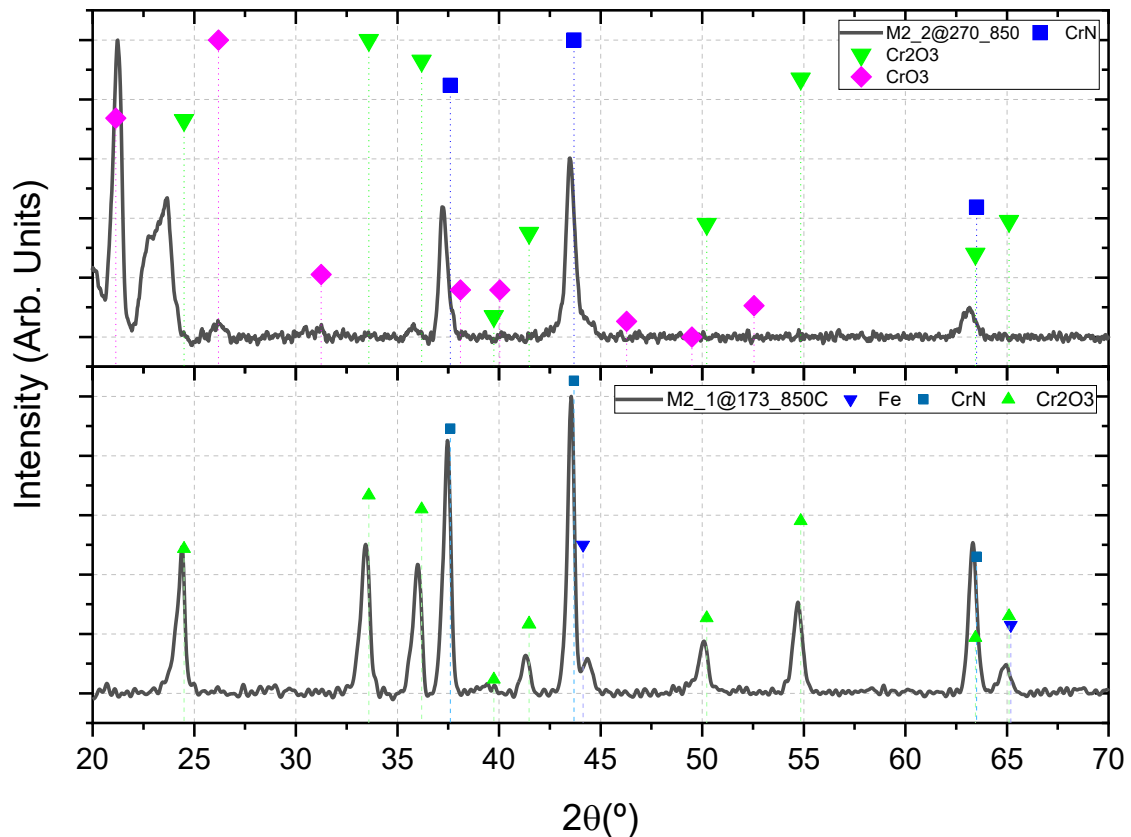


Figura 4.18 Comparación de ensayos a 850°C en probetas @270 y @173

4.2 Recubrimientos CrAlN

En esta parte de la investigación, se introducen blancos con aluminio para depositar nitruros de cromo aluminio. Se realizaron dos batch de ensayos, uno utilizando blancos mixtos (blanco monolítico de cromo con insertos de aluminio) y otro utilizando blancos aleados (blanco monolítico de compuesto CrAl previamente conformado), ambos de la firma Cemecon. Para las muestras sintetizadas con blancos mixtos se usaron procesos previamente generados (denominados @181 y @225). Es decir, los parámetros de proceso ya estaban fijados y la capa de CrAlN era estable, pero se añadió la interlayer del proceso @270. En cambio, con los blancos aleados no había experiencia previa, por lo que se generaron procesos desde cero. Las especificaciones de cada ensayo se encuentran la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros de síntesis muestras CrAlN

Proceso	Condiciones	Ptarget (W)	f target (Hz)	Ancho de pulso target (μ s)	P (mPa)	V bias (V)	f bias (Hz)	Ancho de pulso target (μ s)	Tiempo (min)
@288	Pre-coating	2300	100	100	400	600	100	200	30
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120
@289	Pre-coating	2300	100	100	400	600	100	200	30
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120
@291	Pre-coating	2300	100	100	400	600	100	200	30
	Coating	4500	500	70	600	150	500	100	120
@292	Pre-coating	2300	100	100	400	600	100	200	30
	Coating	Variable	500	70	600	150	500	100	120

Nota: la potencia indicada es la potencia de pico, en todos los casos se utiliza una rampa para llegar a este valor para lograr una capa de adhesión de CrN.

En la sección siguiente, se presentarán los difractogramas de las muestras @288 y @289 en comparación con sus ensayos patrón y de las probetas generadas con targets mixtos. Las probetas se sometieron a los mismos ensayos de resistencia a la oxidación descritos previamente y sus resultados se presentarán en esta sección. A su vez, se analizarán sus propiedades tribológicas comparadas con las de la probeta @270, que servirá de patrón para el CrN con precoating.

4.2.1 Síntesis de recubrimientos

La disposición de los blancos en la cámara a lo largo de los procesos (figura 4.18) fue cambiando para maximizar la cantidad de aluminio en las muestras, como se explica a continuación. Para el proceso @288 se utilizaron dos targets de cromo y 2 targets mixtos AlCr₂₀, esto resultó en un porcentaje de aluminio de 8,2 at.%. Para el proceso @289 se reemplazó un blanco de cromo y un AlCr₂₀ por dos blancos AlCr₁₀ para obtener un porcentaje atómico de aluminio de 25,46 at.%. Con estos procesos se buscó mejorar las propiedades de los recubrimientos sintetizados en los ensayos @181 y @225 mediante la adición de la interlayer de cromo desarrollada. El ensayo @181 destacó en ensayos

previos por su resistencia contra la oxidación y el @225 presentó el porcentaje en peso atómico de aluminio más elevado que pudo ser sintetizado con blancos mixtos.

- 2 Chromium targets.
- 2 targets AlCr20.
- 1 target Cr.
- 2 AlCr10 mixed targets.
- 1 AlCr20 mixed target.
- 2 targets de Cr
- 2 targets aleados CrAl 6040.

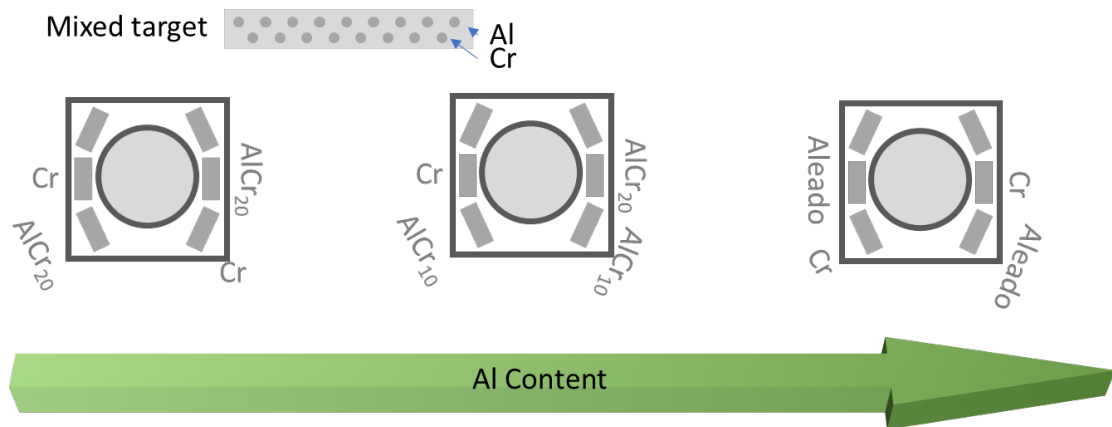


Figura 4.19 Diagrama de disposición de los targets en la deposición de muestras CrAlN

Analizando los difractogramas de la figura 4.19 se puede observar un cambio en orientación preferencial del recubrimiento, pasando de (111) a (200), con respecto a las macrotensiones, podemos apreciar que los picos siguen en ángulos menores que los picos patrón, por lo tanto, se siguen pudiendo inferir tensiones compresivas presentes en la capa.

Las propiedades mecánicas se presentarán en conjunto con las muestras sintetizadas con los blancos aleados. Los ensayos realizados en la muestra @289 (Fig. 4.19) no arrojaron diferencias significativas con la difracción de su capa patrón.

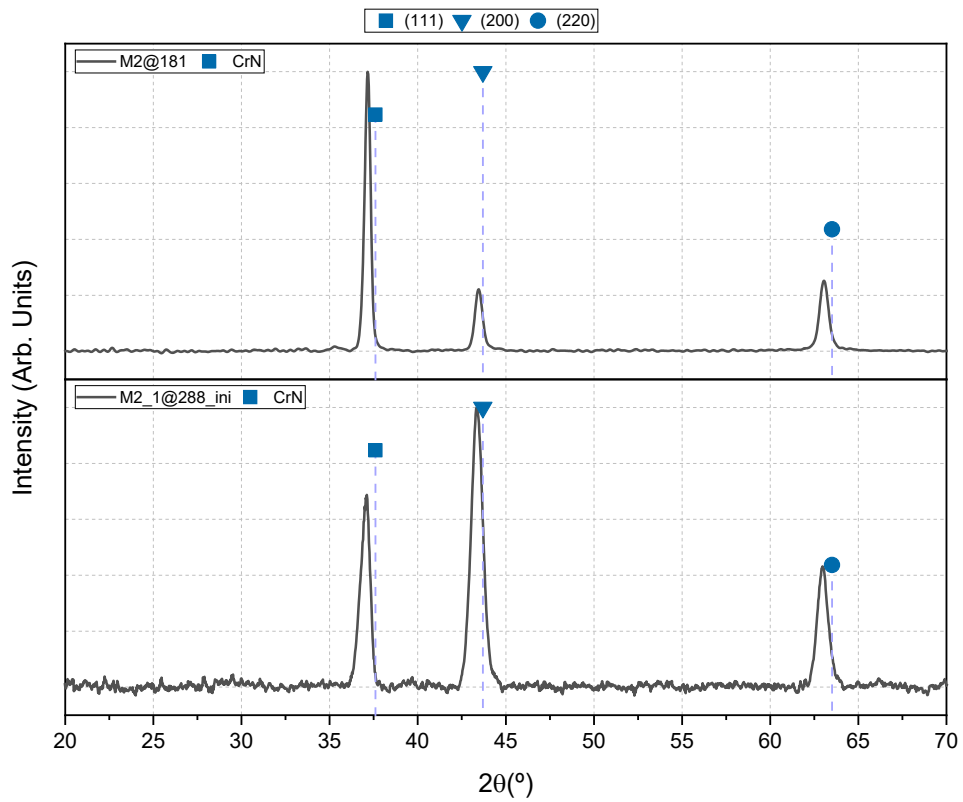


Figura 4.20 Comparación de difractogramas de capa 10% Al con y sin pre-coating

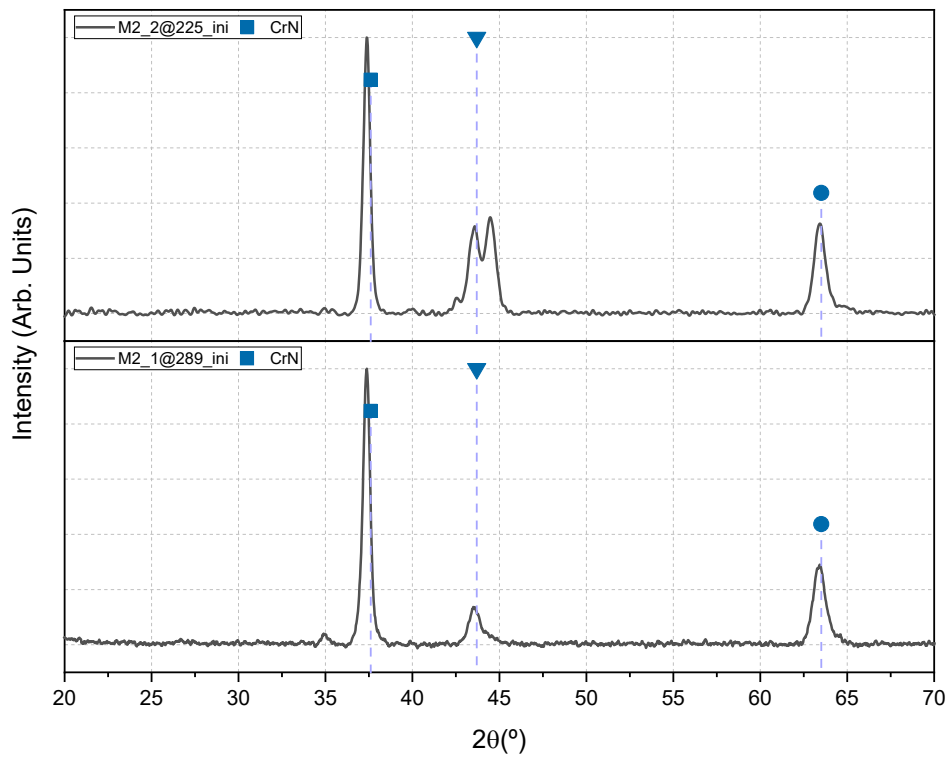


Figura 4.21 Comparación de difractogramas de capa 25% Al con y sin pre-coating

4.2.2 Recubrimientos sintetizados con blancos aleados

En los ensayos con blancos aleados, el porcentaje de aluminio se controló con la potencia aplicada a los targets. La estrategia utilizada para esta serie de ensayos, teniendo en consideración que no se contaba con experiencia en la síntesis de recubrimientos con este tipo de blanco, fue reemplazar dos blancos de Cr con dos CrAl6040 (denominación comercial del target, los números representan los porcentajes de la mezcla de cada elemento) y partir desde los parámetros de proceso de una receta de CrN standard (@270) se depositó la capa @291. Al medir la adhesión de esta capa se apreció una disminución en relación de los valores obtenidos para las capas de CrAlN previas, por lo tanto, se tomó la decisión de cambiar el esquema de potencia de la deposición. Para el proceso @292, se diseñó un esquema de entrega de potencia a los blancos que consistió en incrementar la potencia de los blancos de CrAl6040 de manera escalonada, incrementando la potencia en forma de rampa y mantenerlo en sucesivas mesetas hasta llegar al valor máximo. El esquema inverso se utilizó para los blancos de cromo. De esta manera, se buscó generar una multicapa de CrAlN con un gradiente positivo de cantidad de aluminio en cada capa, esto se hizo con la intención de producir un gradiente de dureza progresivo donde las capas con menor contenido de aluminio soportarían a las más duras, generando un alivio de tensiones en el recubrimiento. Por último, se sintetizó una capa con un proceso similar al @291 pero reduciendo el flujo de nitrógeno buscando así un menor “envenenamiento” del blanco para incrementar la cantidad de aluminio presente en el coating (@294).

En los difractogramas se puede observar que todas las capas sintetizadas con blancos aleados tuvieron la misma orientación preferencial, pero presentaron un corrimiento de los picos hacia ángulos más altos, lo que indica la posible presencia de macrotensiones nocivas para la estabilidad de la capa. En el caso de la muestra @292, no se aprecia un corrimiento de pico del ángulo patrón.

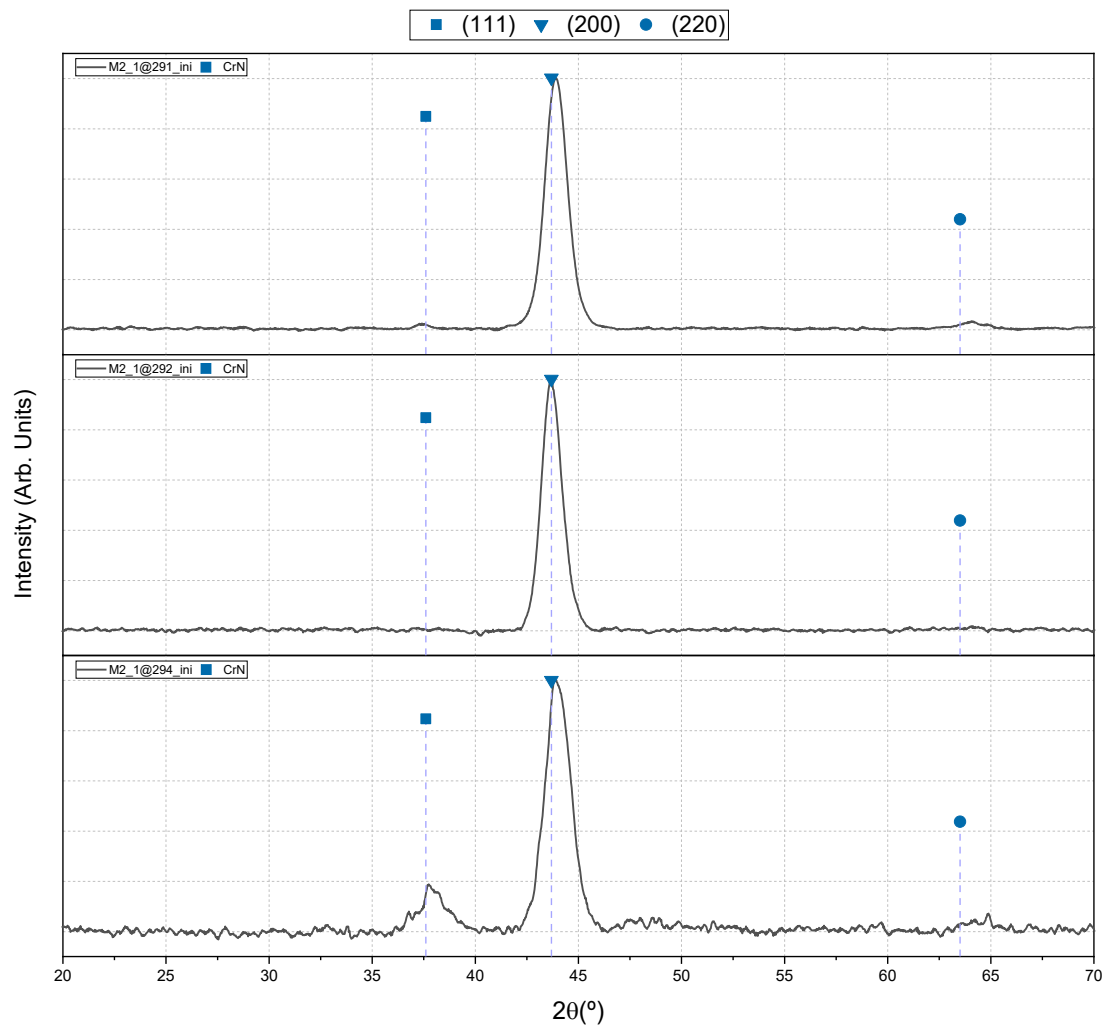


Figura 4.22 Difractogramas de capas sintetizadas con targets aleados

La figura 4.22 muestra los valores de rugosidad comparados de todas las muestras producidas. Al comparar la rugosidad Ra de las probetas con la del ensayo @181 (CrAlN de la serie anterior) se aprecia una reducción considerable de la misma, siendo el valor de Ra de esta probeta 80 nm. No se observa una diferencia elevada entre los valores de Ra de las probetas de nitruro de cromo y nitruro de cromo aluminio, lo que indicaría capas más uniformes que las depositadas en estudios previos.

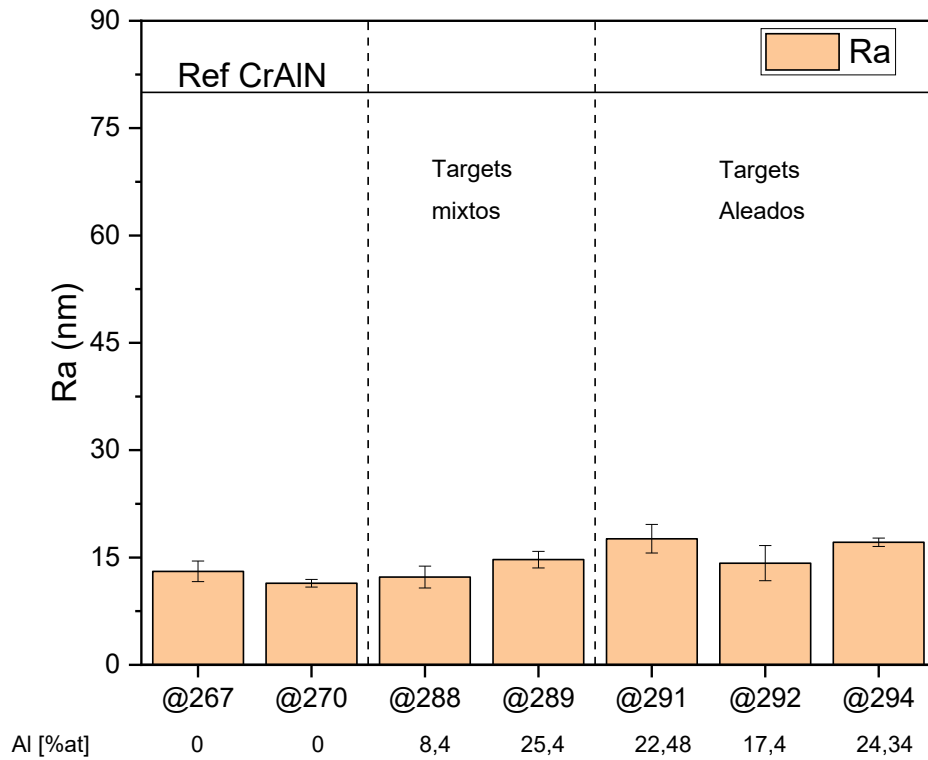


Figura 4.23 Rugosidad Ra de las muestras con respecto a la Referencia

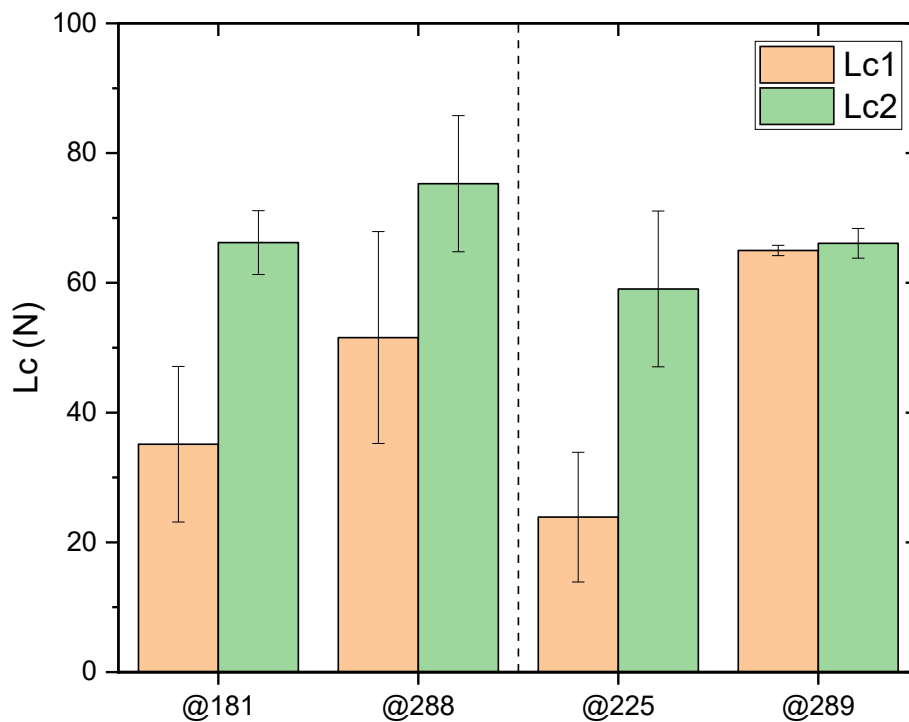


Figura 4.24 Comparación de cargas críticas de scratch test de muestras de CrAlN con y sin pre-coating

En cuanto a la adhesión, las probetas sintetizadas con targets mixtos mostraron un comportamiento aceptable. Las cargas críticas obtenidas significaron una mejora a condiciones previas, de hecho, en el caso de la probeta @281, se pudo superar el patrón del CrN. Comparadas con las capas sin pre-coating (como se observa en la figura 4.24) los valores de carga obtenidos fueron mayores, lo que indica que la presencia de la interlayer mejoró la adhesión que se obtuvo al sintetizar estas capas previamente. En cambio, el batch de muestras generadas con targets aleados no presentó buena adhesión, esto puede deberse a las tensiones presentes en la capa y a una falta de sintonía fina en los parámetros de deposición. Los espesores de las probetas (figura 4.25) fueron similares, siendo el mayor de la probeta @294, lo que se corresponde con el menor flujo de nitrógeno en la cámara que hubo durante este ensayo, ya que el nitrógeno genera un efecto de “envenenamiento” en el aluminio y dificulta su síntesis.

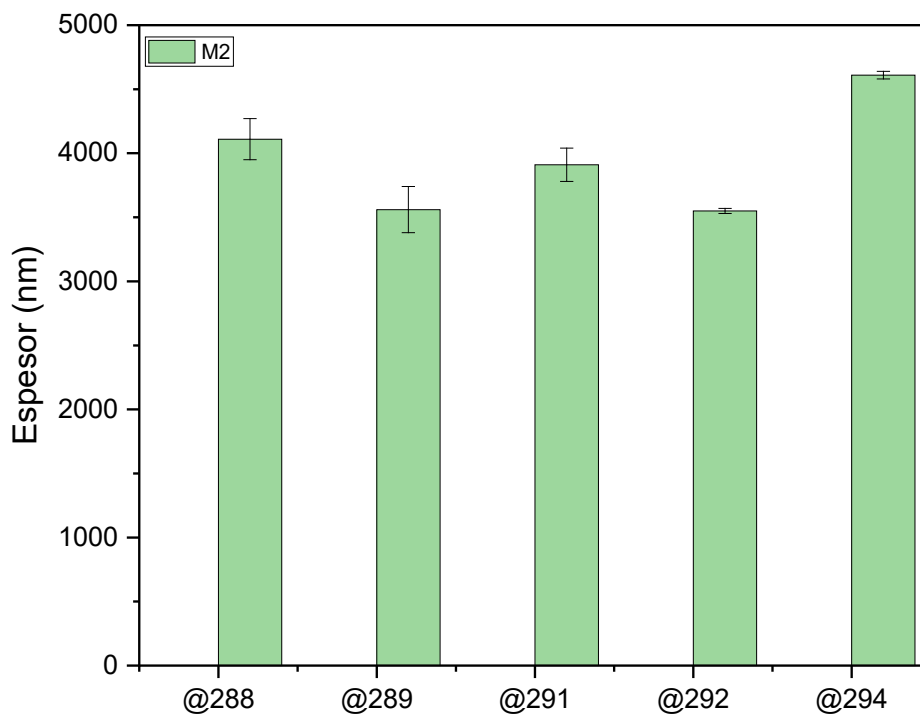


Figura 4.25 Espesores de los recubrimientos CrAlN sintetizados sobre acero M2

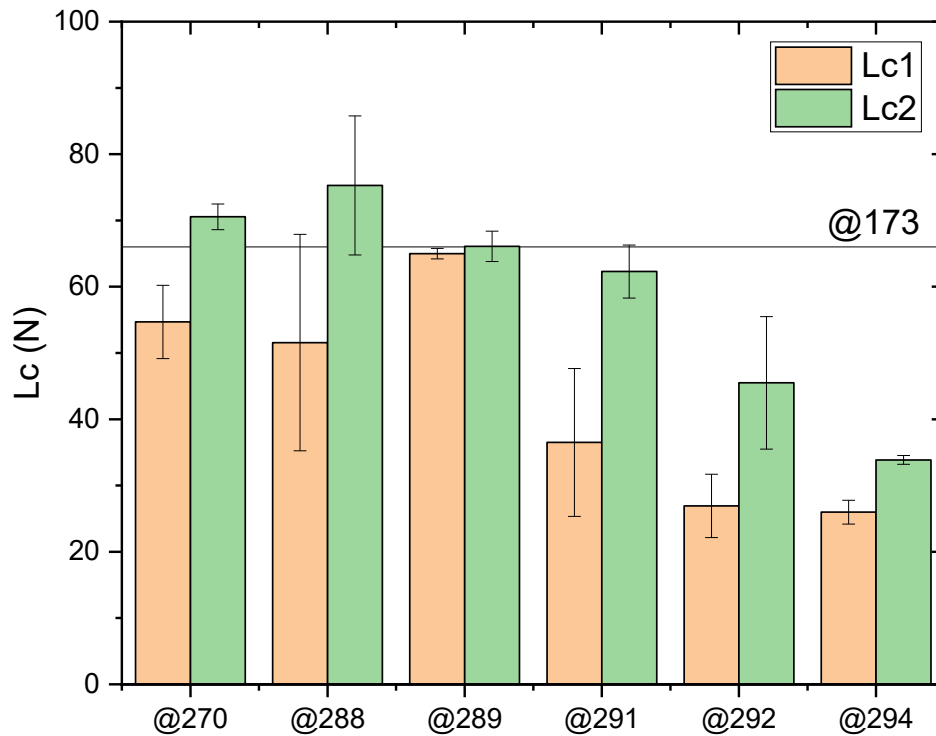


Figura 4.26 Cargas críticas de probetas con pre-coating comparados con CrN patrón

Las durezas obtenidas corresponden a valores de la literatura para nitruros de cromo aluminio[12], incrementando su valor a medida que la concentración de aluminio en la capa crece. Entre los recubrimientos binarios, estos valores representan una dureza más alta que otros recubrimientos, por ejemplo, los recubrimientos TiN.

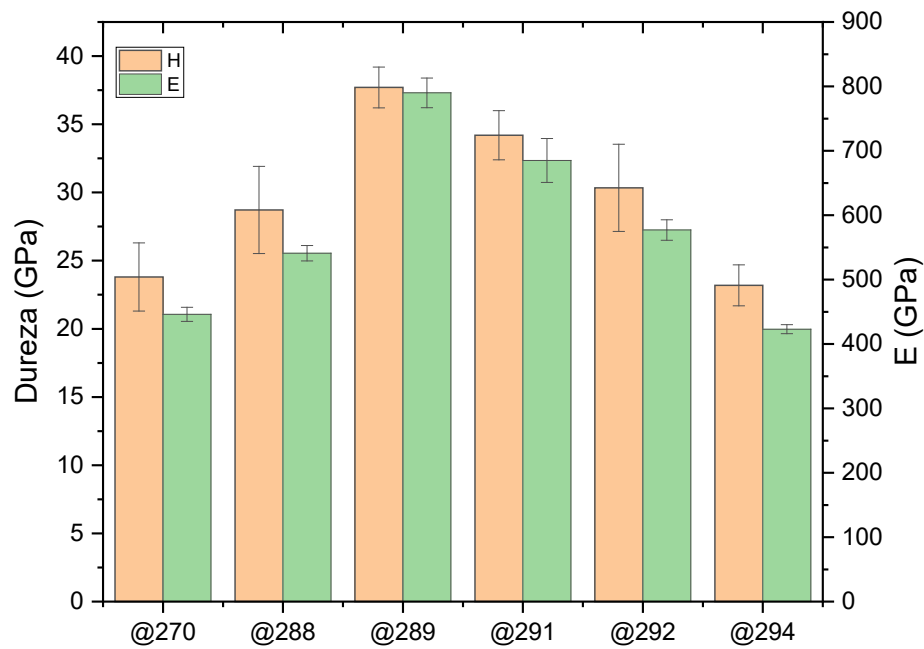


Figura 4.27 Dureza y módulo de elasticidad de probetas CrAlN comparadas a CrN+precoating

En la figura 4.26 se presenta los valores comparativos del índice de plasticidad H^3/E^2 , dado que este índice representa la resistencia a la deformación plástica y se ha demostrado que se correlaciona con la fractura en los ensayos pin on disk debido a la tensión de fluencia provocada por el contacto de la bola durante la deformación elastoplástica del film, un índice mayor representaría un sistema de mejor calidad pues tendría mejor resistencia al desgaste dado que la película puede deformarse sin quebrarse o delaminarse [18].

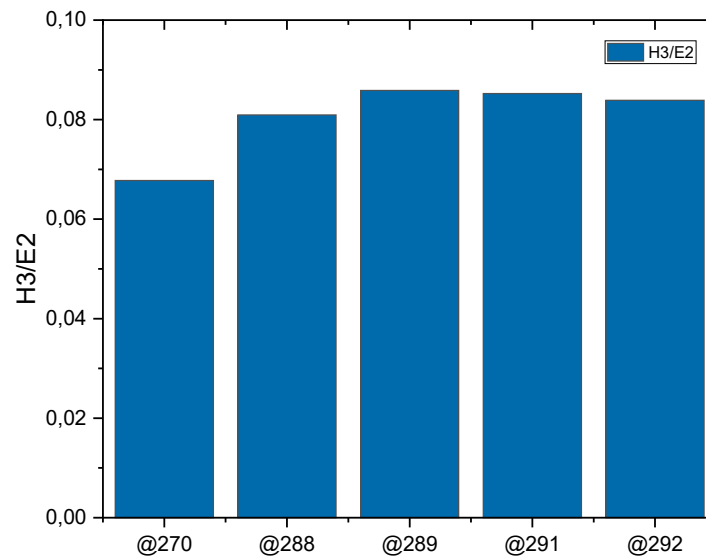


Figura 4.28 Índice H^3/E^2 de las muestras CrAlN comparado a ensayo CrN (@270)

En la figura se observa un aumento del índice para todas las probetas CrAlN, lo que explica la mejor resistencia al desgaste sobre todo de la probeta @292 como se verá más adelante al comparar los resultados de los ensayos tribológicos.

4.2.3 Tribología

Se realizaron sobre las muestras de cromo aluminio ensayos tribológicos a temperatura ambiente y se registró el coeficiente de fricción. Se observaron al microscopio y midieron las huellas de desgaste mediante perfilometría mecánica y se analizaron las contrapartes.

Las muestras de CrAlN sintetizadas a partir de blancos mixtos mejoraron la resistencia al desgaste con respecto a sus predecesoras sin pre-coating (Figura 4.29). En cuanto a las sintetizadas con blancos aleados, sólo la probeta multicapa @292 mostró una resistencia al desgaste superior (Figura 4.30).

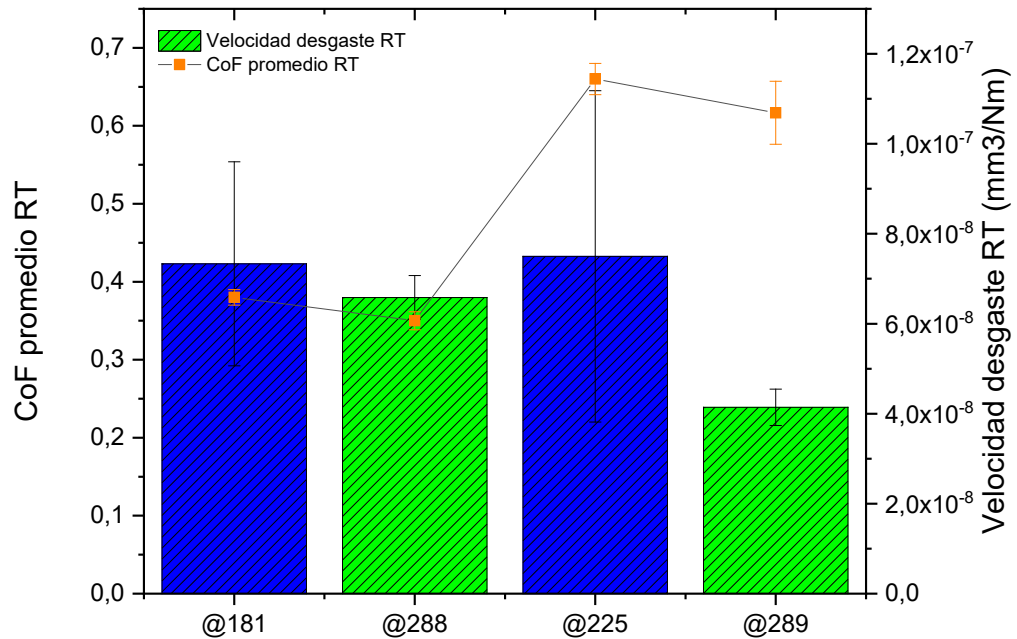


Figura 4.29 Tasa de desgaste y coeficiente de fricción de probetas CrAlN sintetizadas con targets mixtos comparadas con ensayos predecesores sin precoating

Al comparar las probetas sintetizadas con blancos mixtos con las probetas predecesoras de las recetas, se observa que el comportamiento mantiene y mejora ligeramente, por lo que se puede decir que la capa fue optimizada al introducir la interlayer. Los altos errores presentes en estos ensayos se deben a que los volúmenes desgastados fueron de un orden de magnitud muy pequeño, dado que estos recubrimientos resisten muy bien el desgaste a temperatura ambiente, por lo que las huellas no presentaban un régimen parejo y dificultó su medida

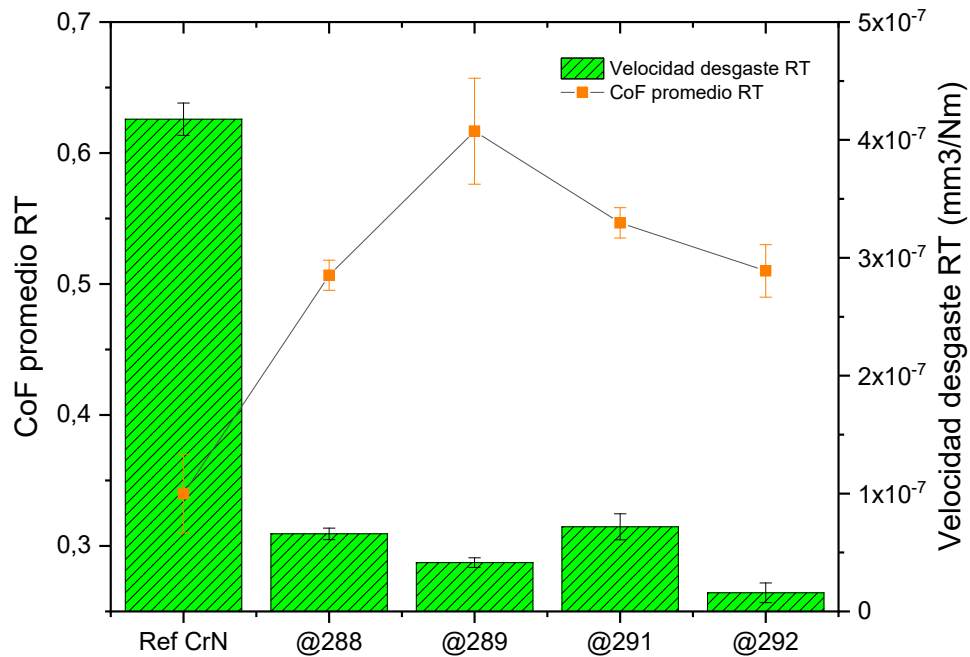


Figura 4.30 Coeficiente de fricción y tasa de desgaste de probetas de CrAlN comparada con patrón CrN

Comparadas con el patrón de CrN, las muestras de CrAlN tuvieron una resistencia superior, lo que es usual para este tipo de compuesto [19]. La resistencia al desgaste en las muestras de CrAlN suele aumentar cuando existe un mayor contenido de aluminio en la capa. En este caso, aunque la muestra @292 presenta un menor porcentaje atómico de aluminio su comportamiento en los ensayos de desgaste fue el mejor de todo el batch de muestras. Esta mejora podría radicar en una mejor distribución de las tensiones debido a su diseño de multicapa con un gradiente de concentración de aluminio creciente [20].

El coeficiente de fricción de las muestras responde al modelo clásico para este tipo de compuestos, aumentando debido al mayor contenido de aluminio en la capa y la formación de compuestos duros y frágiles como la alúmina que durante el ensayo se convierten en partículas abrasivas atrapadas en la tribolayer[21].

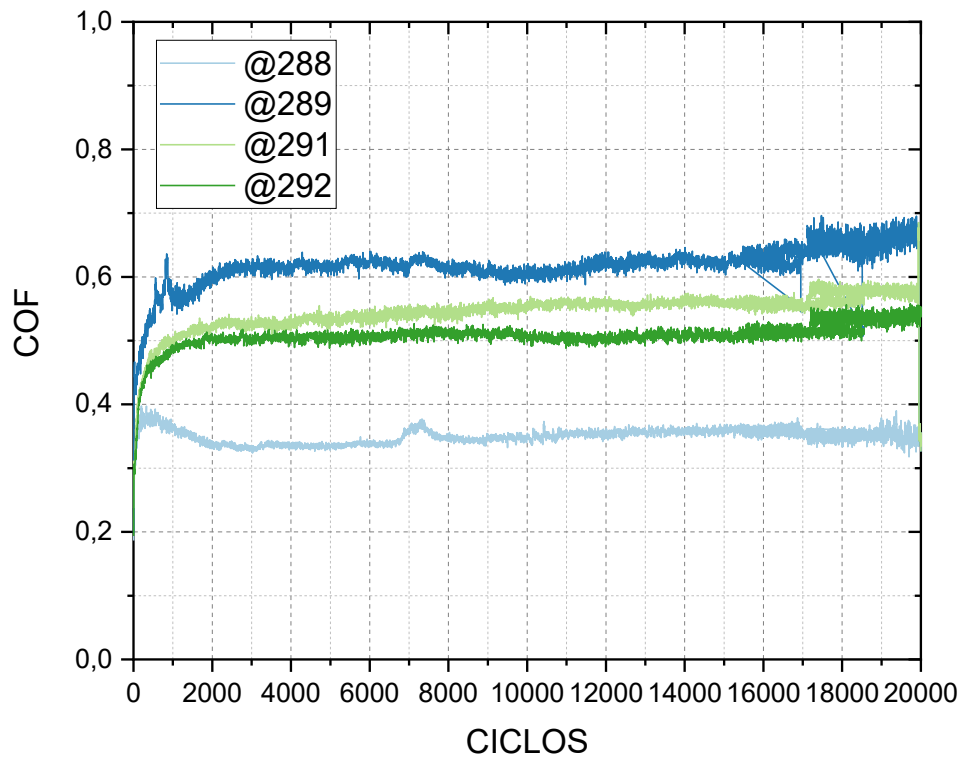


Figura 4.31 Coeficiente de fricción de probetas CrAlN

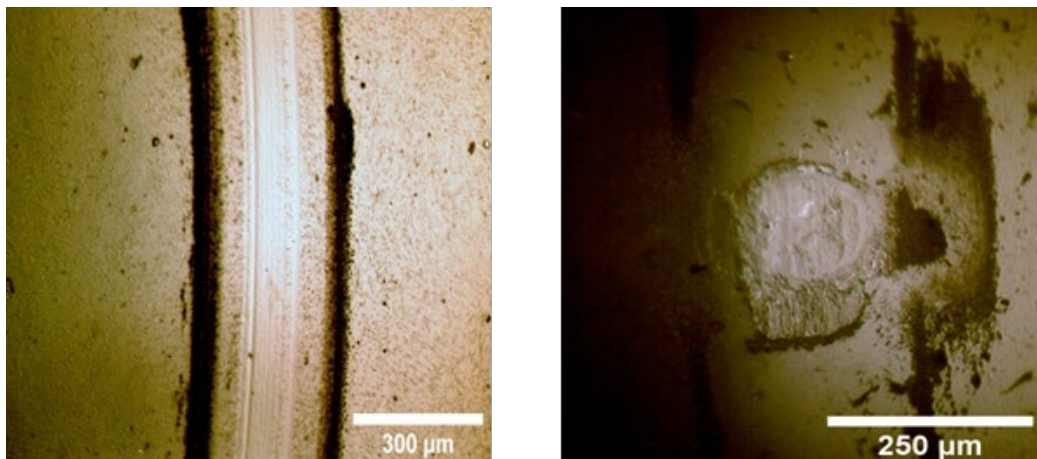


Figura 4.32 Huellas de desgaste en muestra y contraparte de probeta @288

En las figuras se pueden observar las huellas de desgaste en la muestra y la contraparte de cada probeta. En la probeta @288 se distinguen solo dos marcas de abrasión siendo la adhesión el mecanismo de desgaste dominante, además se observa acumulación de debris posiblemente oxidado en los bordes de la huella. El daño en la contraparte es moderado.

En la probeta @289, que posee el mayor contenido de aluminio, se observa un marcado surco de abrasión y el daño en la contraparte es algo mayor (Figura 4.30), esta muestra tuvo una pérdida de volumen menor con lo cual se estima que el desgaste mayor se dio en la contraparte.

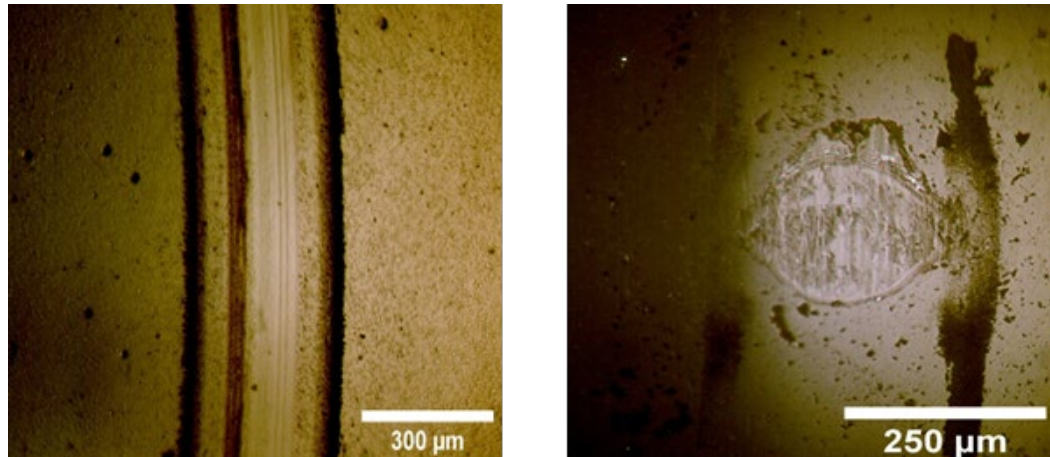


Figura 4.33 Huellas de desgaste en muestra y contraparte de probeta @289

Pasando a las probetas recubiertas utilizando targets aleados la huella se ve más angosta con debris acumulado mayormente en un lado y el daño en la contraparte es similar.

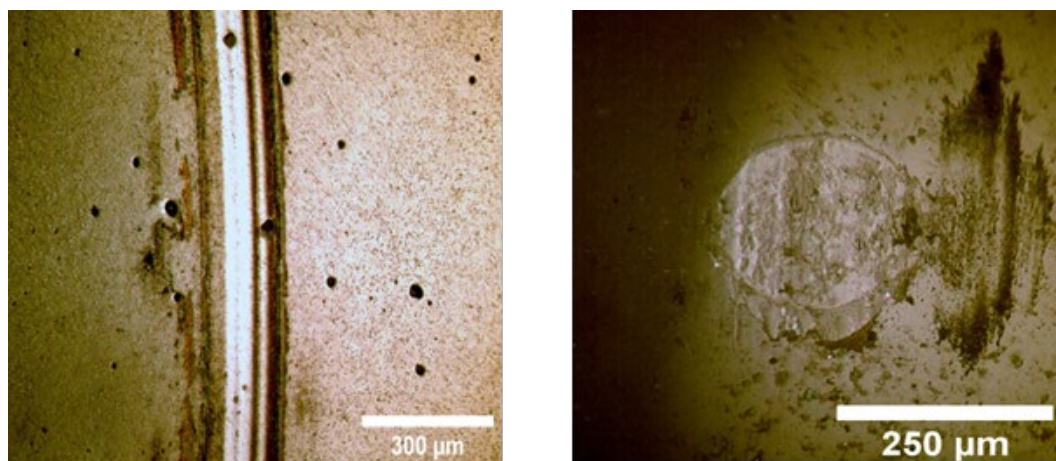


Figura 4.34 Huellas de desgaste en muestra y contraparte de probeta @291

Por último, en la probeta @292 se ven varios surcos de abrasión y el daño de la contraparte si bien es más regular es algo mayor. La huella no se aprecia profunda y coincide con el hecho de que esta probeta fue la que menos material perdió.

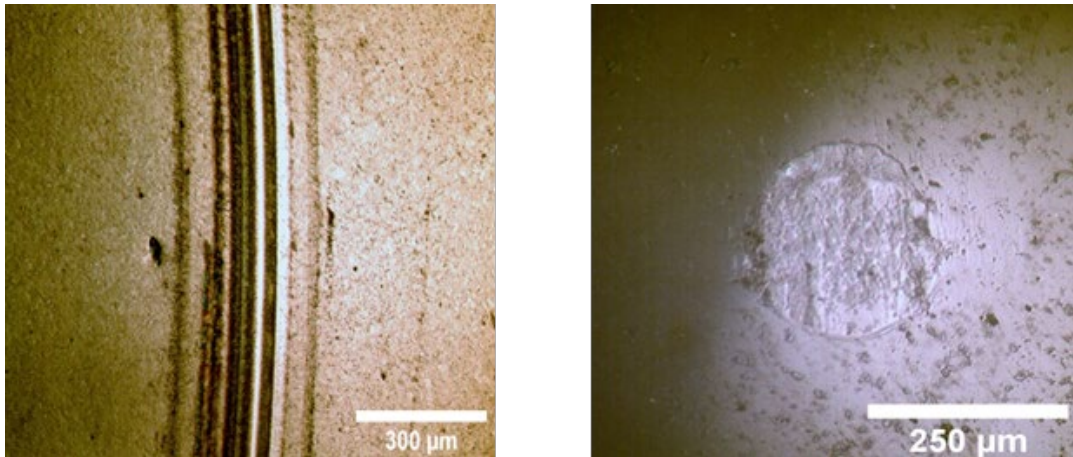


Figura 4.35 Huellas de desgaste en muestra y contraparte de probeta @292

En la figura 4.36 se grafica una comparación de la tasa de desgaste de todas las muestras producidas y analizadas para este trabajo. En primer lugar, todas las muestras tuvieron un mejor comportamiento que la probeta patrón y las probetas de CrN presentaron una resistencia similar a las de CrAlN, podemos inferir que esto se debe a una mayor compacidad de las capas debido a la sincronización del bias de deposición de las películas y además a la presencia de de una intercapa de Cr. En cuanto a las probetas sintetizadas con blancos mixtos, la incorporación de la intercapa de Cr, provocó una mejora en la adhesión y una leve mejora en la resistencia al desgaste. Se observa claramente que la probeta @292 fue la que mejor comportamiento ante el desgaste presentó. Esta probeta fue sintetizada utilizando una secuencia de encendido de blancos en las que luego de la intercapa de cromo y la capa de anclaje de CrN se procedió a aumentar la potencia de los blancos aleados y disminuir la de los blancos de cromo escalonadamente en forma de rampas y mesetas con el objetivo de generar una capa con un gradiente de composición que se suma al efecto de multicapa y nanoestructuración producido por el giro de la mesa y las torres donde están ubicadas las probetas. Esto confirma que las propiedades al desgaste y la capacidad de carga se incrementan a medida que se combinan 3 procesos de síntesis de películas avanzados como son la composición graduada que hace de buffer entre las propiedades del sustrato y el coating, la nanoestructuración que mejora las propiedades mecánicas en general y la multicapa que evita la propagación de fracturas [22], [23].

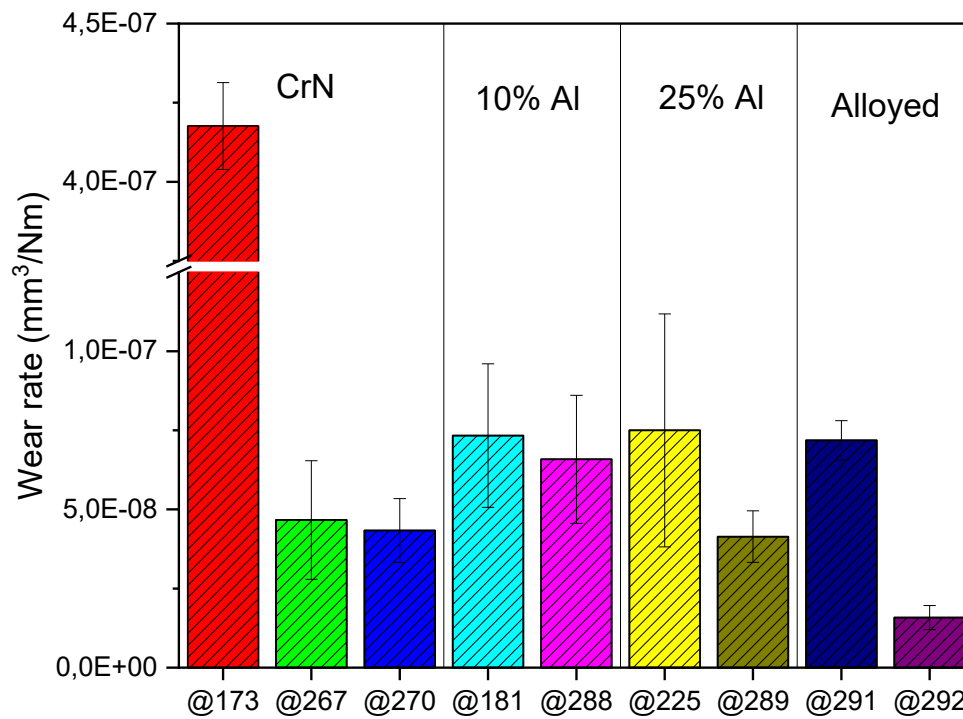


Figura 4.36 Comparación de la tasa de desgaste de todas las muestras versus patrón de CrN

4.2.4 Ensayo de oxidación

Las probetas fueron sometidas a las mismas condiciones de ensayo descritas anteriormente. A 850°C todas las probetas presentaron un comportamiento aceptable, de hecho, en los difractogramas se pueden apreciar picos de óxidos, pero los picos característicos de los nitruros de cromo no han bajado su intensidad.

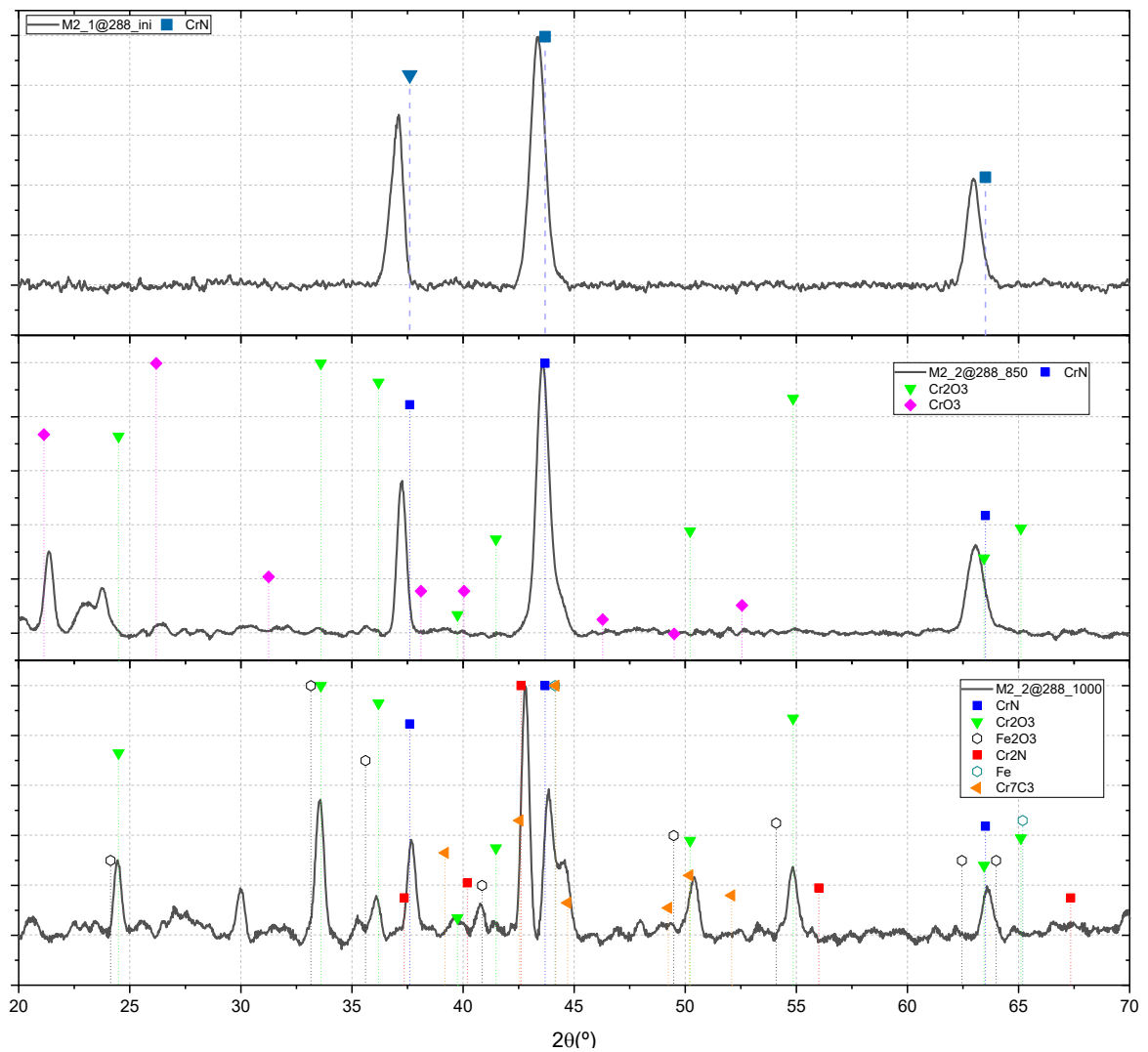


Figura 4.37 Difractogramas de ensayos de oxidación probeta @288

A 1000°C, se ve en la última fila, que los picos de CrN se hacen menos evidentes y se detectan nuevas fases de óxidos de cromo y hierro metálico. La presencia de hierro metálico en el difractograma da una pauta de la degradación sufrida por el recubrimiento que conlleva la exposición del sustrato.

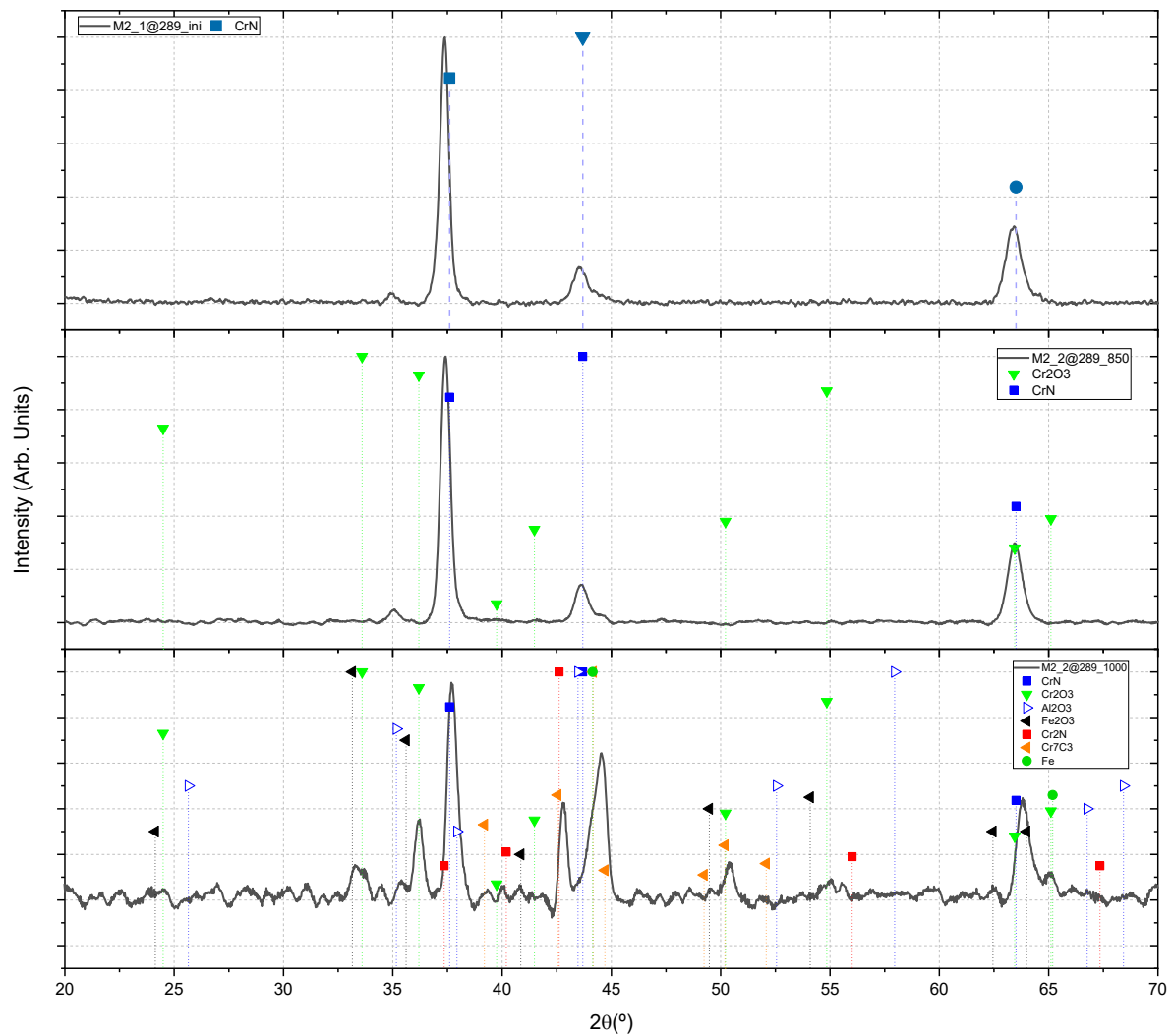


Figura 4.38 Difractogramas de ensayos de oxidación probeta @289

La probeta @289 (Figura 4.4) no presentó prácticamente modificaciones de estructura a los 850°C, en el difractograma de la capa posterior al ensayo de 1000°C se puede observar picos de óxidos de hierro, cromo y alúmina, aunque los picos de nitruros conservan buena intensidad.

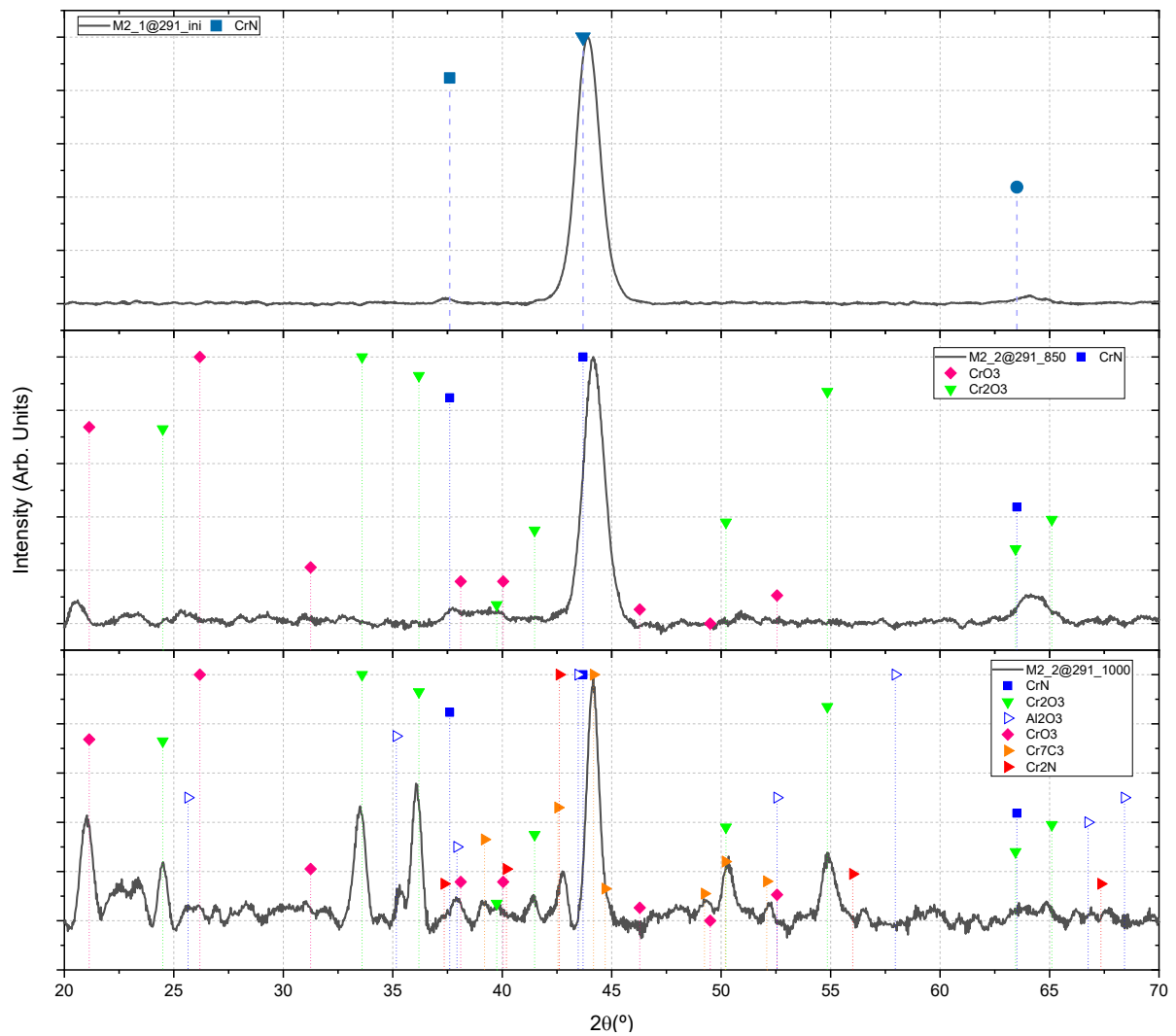


Figura 4.39 Difractogramas de ensayos de oxidación probeta @291

La probeta @292 (Figura 4.35) presentó una resistencia a la oxidación aceptable, aunque a 1000°C se pueden observar picos de óxidos de cromo, hierro y alúmina, aun así los picos de nitruro permanecen con buena intensidad.

De la información de los difractogramas se pudo concluir que la probeta @292 (Figura 4.36) fue la que mejor comportamiento presentó ante los ensayos de oxidación, dado no pudieron observarse picos de óxido significativos tanto a 850°C como a 1000°C. Esto representa una mejor performance del recubrimiento en general, dado a que en el proceso de desgaste hay un calentamiento puntual de la capa donde se alcanzan temperaturas muy altas en cortos tiempos llamadas “temperaturas flash” [24].

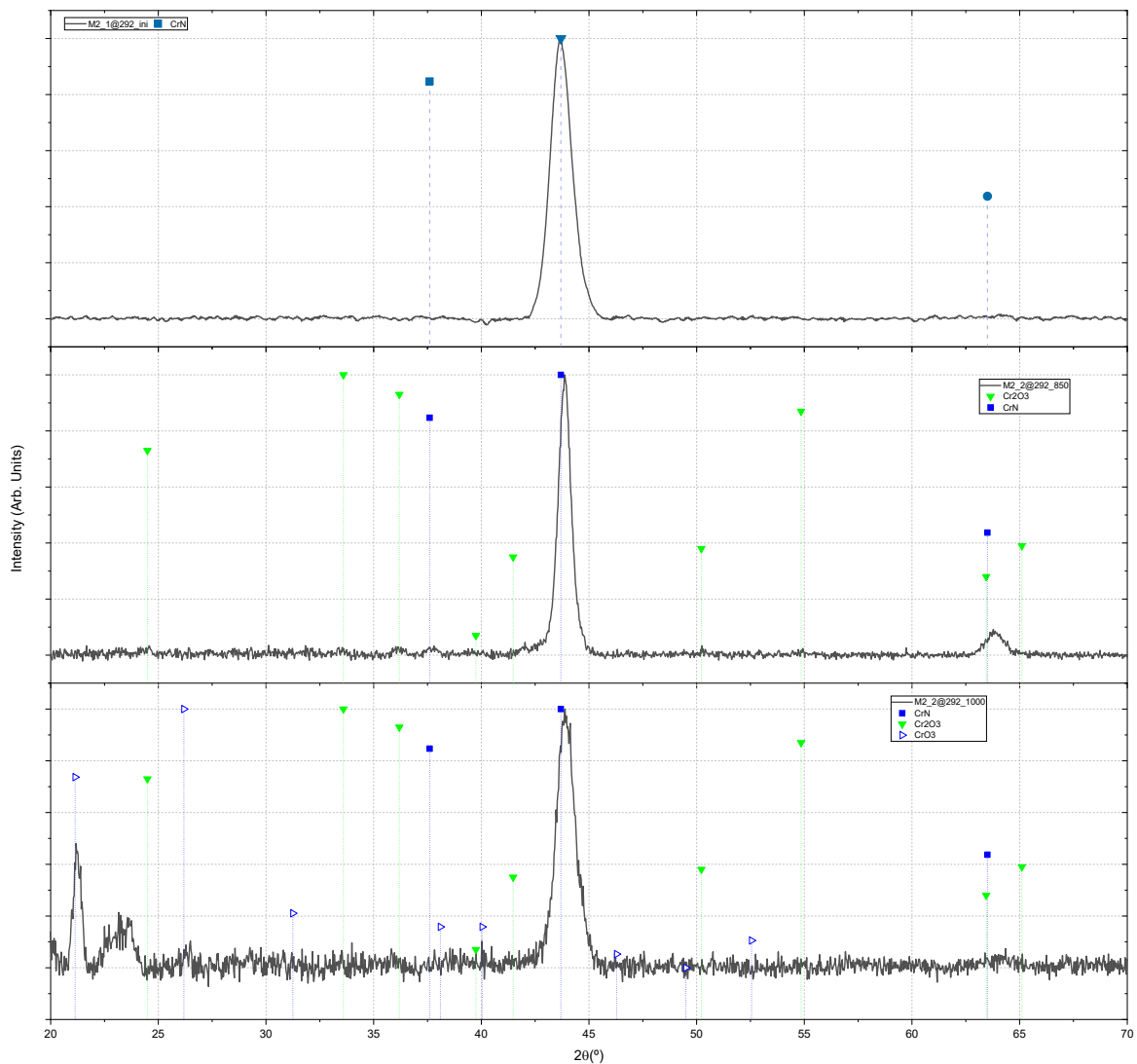


Figura 4.40 Difractogramas de ensayos de oxidación probeta @292

En las probetas sintetizadas de blancos mixtos se aprecia una mejor resistencia a la oxidación a medida que se incrementa el contenido de aluminio. El aluminio, actúa como un bloqueador de los canales de oxidación presentes en el recubrimiento, por lo que es esperable que un aumento en su cantidad se traduzca en una mejora en el comportamiento de la capa ante la degradación por temperatura [21], [25]. En el caso de los blancos aleados, no puede afirmarse lo mismo, debido a que se produjeron sólo dos recubrimientos con un diseño de estructura distinto.

5 Conclusiones

5.1 Resumen de los resultados

En este trabajo se comenzó poniendo a punto el equipo CC800 HiPIMS recientemente adquirido por TecNALIA, esto incluyó una etapa de conocimiento en profundidad que involucró el desarme, mantenimiento y operación en ciclos de prueba del equipo para lograr entender en detalle los límites, parámetros configurables y regímenes de operación del equipo.

Se generaron muestras de cromo metálico para analizar la relación entre los parámetros de la descarga y el pulso en relaciones con las propiedades físicas de la película metálica depositada con argón como gas de llenado para encender el plasma y realizar el sputtering. Esta fase culminó con el diseño del proceso de deposición de cromo como la capa de adhesión para los films de nitruros generados posteriormente.

Se continuó con la deposición de una serie de recubrimientos de nitruro de cromo mediante el agregado de nitrógeno como gas reactivo. Aquí se utilizó un protocolo de recubrimiento de CrN sobre distintos precoatings de cromo metálico. Se ensayaron las propiedades mecánicas como rugosidad, adhesión y dureza y se seleccionó el mejor sistema.

Sobre el pre-coating seleccionado en la etapa anterior se depositaron otros recubrimientos. Para esto se usaron dos procedimientos establecidos previamente de CrAlN obtenido mediante blancos mixtos y se desarrollaron nuevas capas de CrAlN con blancos aleados que fueron adquiridos específicamente para este trabajo. Para definir los parámetros de proceso del nuevo recubrimiento se partió de la misma configuración de CrN analizando variaciones del porcentaje parcial de nitrógeno y la potencia sobre los blancos. Se realizaron las pruebas mecánicas de dureza, adhesión, calotest para la medición de espesor, ensayos de desgaste pin on disk y ensayos de oxidación. Se estudió la estructura mediante difracción de rayos X antes y después del proceso de oxidación

Se observó una mejora en la resistencia en las muestras de CrN con precoating con respecto a un patrón de capas realizadas previamente por el grupo. La resistencia a la oxidación también presentó una leve mejoría en el ensayo a 850°C.

En el análisis DRX posterior al proceso de oxidación se observó la presencia de picos de CrO_3 lo que podría indicar una mejor estabilidad a esta temperatura al verse retardado el proceso. En el caso de ser aplicado este recubrimiento sobre una herramienta, implicaría un aumento en su vida útil.

Las muestras de CrAlN no presentaron buenos valores de adhesión para las capas depositadas con blancos aleados, pero en el caso de las sintetizadas a partir de blancos mixtos, se lograron valores comparables al CrN patrón, y mayores que capas de CrAlN sin precoating previas a este trabajo.

En los ensayos de oxidación las muestras de CrAlN mostraron un comportamiento esperable en los ensayos de 850°C y 1000°C presentando una resistencia aceptable donde se aprecia en los difractogramas posteriores al ensayo la presencia de óxidos de aluminio y de cromo, pero con picos de CrN de buena intensidad.

En el proceso tipo multicapa se obtuvo la mejor resistencia a la oxidación, dado que no se apreciaron picos significativos de óxidos. A su vez, presentó la menor tasa de desgaste de todas las muestras.

En los ensayos de desgaste se verificó que en todas las muestras que se diseñaron y sintetizaron en este trabajo la resistencia al desgaste se redujo 7,5 veces y en el caso del proceso multicapa 25 veces. La sincronización del bias permitió la generación de capas más compactas y con menos defectos, favoreciendo la resistencia al desgaste.

5.2 Conclusión general y perspectivas futuras

Este proyecto final de carrera realizado en TecNALIA, me permitió participar de un proceso de puesta a punto y definición de parámetros de operación de un equipo de primera línea mundial en un laboratorio de investigación y desarrollo para la industria con altos estándares de calidad y luego se logró el diseño de sistemas de recubrimientos de nitruro de cromo y cromo aluminio logrando el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y a la oxidación de recubrimientos de referencia provenientes de proyectos anteriores del grupo.

En cuanto a perspectivas futuras, de seguir con este trabajo, se continuaría con ensayos de composición química, y ensayos de desgaste en condiciones severas de temperatura con análisis Raman de las huellas.

En los mejores procesos se profundizaría la caracterización de la capa utilizando técnicas de caracterización como XTEM, ensayos GDOES y ensayos TEM para ver la orientación de los cristales de las capas

6 Referencias

- [1] “La importancia del análisis tribológico para ahorrar costes - ik4-tekniker”. <https://www.tekniker.es/es/la-importancia-del-analisis-tribologico-para-ahorrar-costes> (accessed Jun. 01, 2020).
- [2] J. M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Editorial CSIC - CSIC Press.
- [3] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, “High power pulsed magnetron sputtering: a review on scientific and engineering state of the art”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 11, pp. 1661–1684, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.
- [4] D. Lundin, T. Minea, and J. T. Gudmundsson, *High Power Impulse Magnetron Sputtering Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications*. 2018.
- [5] M. C. R. Guimarães *et al.*, “On the effect of aluminum on the microstructure and mechanical properties of crn coatings deposited by hipims”, *Mater. Res.*, vol. 21, no. 3, 2018, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0848.
- [6] A. Anders, “A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (hipims)”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 308–325, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.043.
- [7] L. Electric, L. Zottarel, S. Costacurta, and A. Patelli, “Thermal evolution study of hardness in craln coatings and their oxidation process”, no. January 2016, 2008.
- [8] O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjinés, and F. Lévy, “High-temperature oxidation resistance of cr1-xalxn thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 57–61, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00589-3.
- [9] E. Broitman, Z. Czigány, G. Greczynski, J. Böhlmark, R. Cremer, and L. Hultman, “Industrial-scale deposition of highly adherent cnx films on steel substrates”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3349–3357, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.038.

- [10] I. P. A.P Ehiasarian, W.-D Münz, L Hultman, U Helmersson, "High power pulsed magnetron sputtered crnx films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. Volumes 16, no. ISSN 0257-8972, p. Pages 267-272, 2003.
- [11] B. Nasiri-Tabrizi, "Thermal treatment effect on structural features of mechano-synthesized fluorapatite-titania nanocomposite: a comparative study", *J. Adv. Ceram.*, vol. 3, no. 1, pp. 31-42, 2014, doi: 10.1007/s40145-014-0090-4.
- [12] G. S. Kim and S. Y. Lee, "Microstructure and mechanical properties of alcrn films deposited by cfubms", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 7 SPEC. ISS., pp. 4361-4366, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.076.
- [13] T. Polcar, R. Martinez, T. Vítů, L. Kopecký, R. Rodriguez, and A. Cavaleiro, "High temperature tribology of crn and multilayered cr/crn coatings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 20-21, pp. 3254-3259, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.005.
- [14] F. Ferreira, J. C. Oliveira, and A. Cavaleiro, "CrN thin films deposited by hipims in doms mode", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 291, pp. 365-375, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.064.
- [15] Batková, J. Čapek, J. Rezek, R. Čerstvý, and P. Zeman, "Effect of positive pulse voltage in bipolar reactive hipims on crystal structure, microstructure and mechanical properties of crn films", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 393, no. April, p. 125773, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125773.
- [16] D. Zhang *et al.*, "Comparative study on protective properties of crn coatings on the abs substrate by dcms and hipims techniques", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 394, no. December 2019, p. 125890, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125890.
- [17] J. C. Sánchez-López, A. Caro, G. Alcalá, and T. C. Rojas, "Tailoring crnx stoichiometry and functionality by means of reactive hipims", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 401, no. July, p. 126235, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126235.
- [18] B. Warcholinski, A. Gilewicz, P. Myslinski, E. Dobruchowska, and D. Murzynski, "Structure and properties of alcrn coatings deposited using cathodic arc evaporation", *Coatings*, vol. 10, no. 8, pp. 12-15, 2020, doi: 10.3390/COATINGS10080793.

- [19] N. E. Beliardouh, K. Bouzid, C. Nouveau, B. Tlili, and M. J. Walock, "Tribological and electrochemical performances of cr/crn and cr/crn/craln multilayer coatings deposited by rf magnetron sputtering", *Tribol. Int.*, vol. 82, no. PB, pp. 443–452, 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2014.03.018.
- [20] L. Shan, Y. Wang, J. Li, X. Jiang, and J. Chen, "Improving tribological performance of crn coatings in seawater by structure design", *Tribol. Int.*, vol. 82, no. PA, pp. 78–88, 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2014.10.006.
- [21] J. C. Sánchez-López, A. Contreras, S. Domínguez-Meister, A. García-Luis, and M. Brizuela, "Tribological behaviour at high temperature of hard craln coatings doped with y or zr", *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 413–420, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.041.
- [22] F. Jasempoor, H. Elmkhah, O. Imantalab, and A. Fattah-alhosseini, "Improving the mechanical, tribological, and electrochemical behavior of aisi 304 stainless steel by applying crn single layer and cr/crn multilayer coatings", *Wear*, vol. 504–505, no. June, p. 204425, 2022, doi: 10.1016/j.wear.2022.204425.
- [23] D. V. Sidelev *et al.*, "Protective cr coatings with crn/cr multilayers for zirconium fuel claddings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 433, no. December 2021, p. 128131, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128131.
- [24] G. W. Stachowiak and A. W. Batchelor, "Engineering tribology", *Elsevier Butterworth-Heinemann*, vol. 91, pp. 399–404, 2005.
- [25] Z. Li *et al.*, "Microstructure, high-temperature corrosion and steam oxidation properties of cr/crn multilayer coatings prepared by magnetron sputtering", *Corros. Sci.*, vol. 191, no. February, p. 109755, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109755.