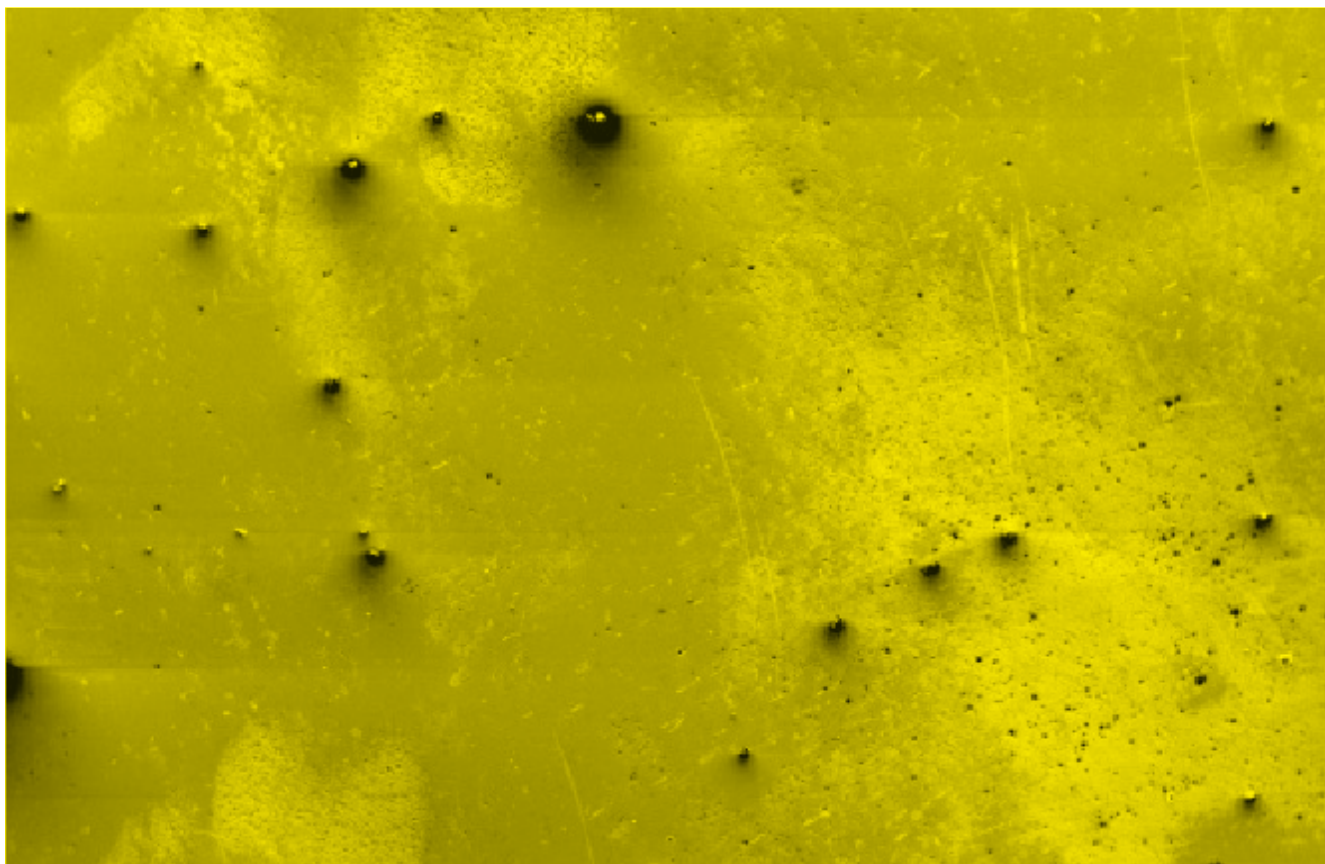


Análisis estructural, químico y tribológico de recubrimientos de CrN depositados sobre aceros de uso industrial con la técnica de pulverización catódica reactiva

C. CUÉLLAR¹, F. SEQUEDA^{2*}
A. RUDEN³, J. RESTREPO⁴



Micrografía superficial con relación de flujos

* (1) Ingeniero de Materiales. Universidad del Valle. (2) Ph.D en Ciencia de Materiales. Profesor Titular Escuela de Ingeniería de Materiales. Director, Recubrimientos duros y Aplicaciones Industriales. Universidad del Valle. (3) Estudiante de Doctorado en Ingeniería de Materiales. Profesor Asistente Escuela de Ingeniería de Materiales. Universidad del Valle. arudenm@gmail.com. (4) Estudiante de Maestría en Ingeniería – énfasis Materiales. Universidad del Valle

Resumen

Recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) fueron depositados por la técnica de Magnetron Sputtering Reactivo sobre sustratos de Si (100) y acero AISI H13 con temperatura de sustrato de 200 °C, sintetizadas a partir de un blanco de Cr (99.9% puro). La composición y propiedades estructurales de las películas fueron estudiadas como función del flujo de nitrógeno en el reactor a través de las técnicas de XRD, EDS, Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX), Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se investigaron las propiedades tribológicas del sistema recubrimiento-sustrato (CrN/AISI H13) por medio de la técnica de Pin on disk, utilizando como pares tribológicos bolas de 100Cr6 y Alúmina y midiendo la huella de desgaste en un profilómetro. Los análisis de XRD muestran la presencia de la fase cúbica del CrN únicamente en sus típicas orientaciones. Las micrografías de SEM señalan espesores en el rango de 1 a 2 micras y muestran películas de alta densidad. Los análisis de EDS presentan un aumento del contenido atómico del nitrógeno en las películas con el flujo y relaciones estequiométricas de N/Cr desde 0.52 a 0.89. A través de los ensayos de pin on disk puede observarse que el valor promedio de los coeficientes de fricción es de 0.8 y hay un aumento importante en la resistencia al desgaste para los aceros recubiertos.

Palabras clave: CrN, Magnetron Sputtering, Flujo de Nitrógeno

Abstract

Chromium nitride thin films have been deposited on H-13 tool steel substrates by DC-Reactive magnetron sputtering. The influence of process parameters (mainly the Ar/N₂ ratio) on film properties has been investigated. The characterization of the coatings was performed by X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy (RS), nano-indentation and pin-on disk experiments. This study allows us to analyze the influence of the change of N₂ flow rate in crystal phases, crystal orientation/ texture and crystallite size. XRD reveals that an increase of N₂ flow in the working atmosphere produces changes from a hexagonal Cr₂N to cubic CrN microstructure with strong (111) orientation. These polymorphic changes are also corroborated through RS spectra obtained. The strain in CrN_x crystals increases with nitrogen content (Cr/N ratio varied from 0.52 to 0.89), which means that high stresses are present. The hardness and Young's modulus of films with dominant CrN phase increases with the increase of nitrogen flow during deposition. Wear test showed an increase in wear resistance up to 44% for films with highest N₂ concentration, as compared with uncoated H-13 samples.

Key words: CrN, Magnetron Sputtering, flow N₂

1. Introducción

La síntesis de materiales en forma de película delgada, así como los recubrimientos duros, se ha convertido en uno de los temas de mayor empuje científico y tecnológico en la actualidad. A la par

de este desarrollo se ha observado un crecimiento sustancial en las técnicas de caracterización físico-químicas permitiendo obtener información más detallada, no sólo de los procesos que tienen lugar durante la formación de la capa delgada, sino también de su estructura y propiedades.¹ Es de destacar el desarrollo que también han tenido los distintos tipos de materiales, siendo el nitruro de cromo uno de los más destacados, gracias a que posee alta resistencia a la oxidación (por encima de los 800°C) y a la corrosión, acabado decorativo, alta dureza y resistencia al desgaste, lo que lo hace un recubrimiento muy efectivo para herramientas de corte, moldes de inyección y extrusión, herramientas para conformado de metales, entre otras (Figura 1).² Como se muestra en el diagrama de fase de la Figura 2, el Cr-N presenta una dependencia del contenido de nitrógeno en la estructura, lo que se encuentra directamente relacionado con el flujo de N₂ en la mezcla de gases de Sputtering y puede presentar dos fases: CrN (f.c.c) y Cr₂N (h.c.p), además de combinaciones de las mismas.³ Esta dependencia no solo es de carácter cristalográfico, sino también de sus propiedades finales de dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión. La presente investigación realiza inicialmente la deposición de las pe-

lículas variando el flujo de N₂, luego una caracterización estructural del nitruro de cromo y posteriormente una aplicación del mismo sobre un acero AISI H13, no solo con el fin de evaluar la dependencia de las propiedades del nitruro con la variación del flujo de nitrógeno, sino también con el objetivo de realizar una comparación entre el acero y el sistema recubrimiento/sustrato (H13/CrN).

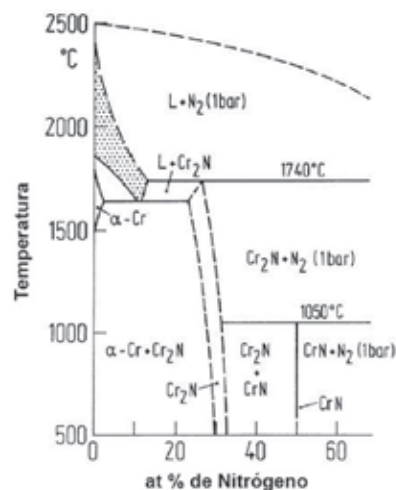


Figura 2. Diagrama de fases Cr-N

Detalles experimentales

Variables de crecimiento y análisis químico y superficial de los recubrimientos de Cr-N Los recubrimientos fueron depositados a través de la técnica de PVD Magnetrón Sputtering Reactivo, utilizando

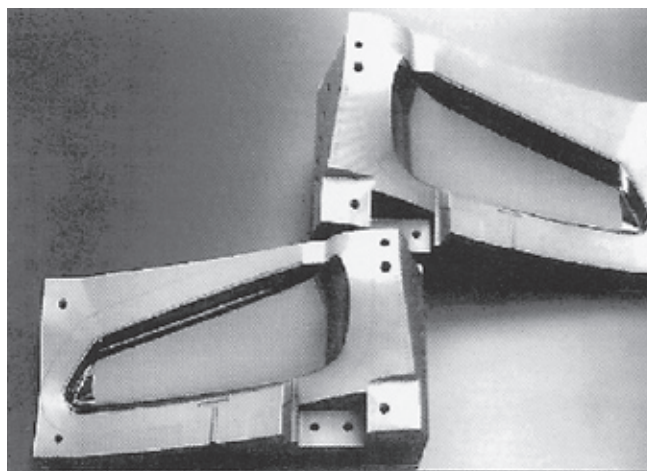
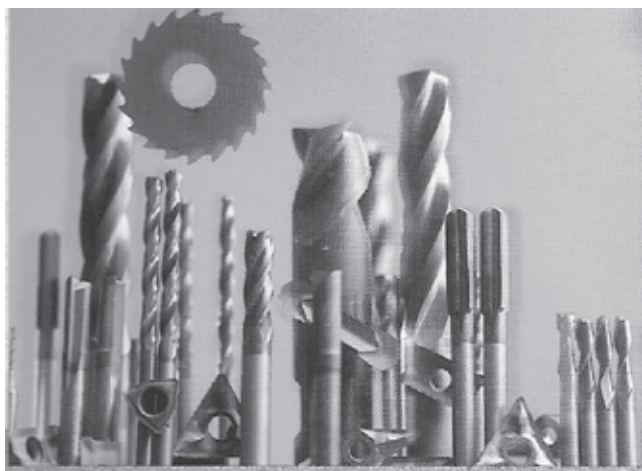


Figura 1. Recubrimientos de CrN depositados sobre herramientas de corte – maquinado y moldes de inyección

un equipo AJA internacional ATC 1500, sobre sustratos de Si (100) y acero AISI H13 rectificado y crecidas a partir de un blanco de Cr (99.9%). Los sustratos se sometieron a limpieza de tipo manual con alcohol isopropílico y acetona, posteriormente con ultrasonido y secados en un horno a 150°C. De esta misma manera, tanto a los sustratos como al blanco se les realizó un proceso de pre-Sputtering en una atmósfera de argón para su limpieza dentro del reactor. Durante el proceso de deposición se varió el flujo de nitrógeno manteniendo el flujo de argón constante, en la Tabla 1 se encuentran las condiciones de deposición de los recubrimientos. Se realizaron ensayos a las películas para su caracterización estructural usando las técnicas de XRD, con el fin de determinar fases presentes y orientaciones preferenciales, lo que se llevó a cabo en un difractor Rigaku Última III, con radiación Cu K α y longitud de onda $\lambda=0.1540$ nm y operado a 40 kV y 44 mA.

Las medidas de espesor y análisis cualitativo superficial fueron realizadas a través de la técnica SEM, en un equipo FEI Quanta 200 Environmental Scanning Electron Microscope, las micrografías se obtuvieron con un rango de voltaje de aceleración entre 10 y 15 kV para la superficie y 15 a 20 kV para espesores. De esta misma manera se utilizó análisis de EDS evaluando así la estequiometría de los recubrimientos. Finalmente se llevó a cabo un estudio de Espectroscopía Raman como técnica de apoyo para

ratificar la presencia del nitruro de Cromo y sus fases; el equipo utilizado fue un Nicolet Almega XR Dispersive Raman Spectrometer con resolución de 1 micra.

Estudio tribológico Para la caracterización tribológica se utilizó un equipo de Pin on disk CSEM Instruments y la medición de la huella de desgaste se llevó a cabo en un Perfilómetro Ambios Technology XP-2. Se utilizaron dos tipos de pares tribológicos, inicialmente una bola de 100Cr6 y posteriormente una de Alúmina de 6mm de diámetro cada una, sobre las probetas con recubrimientos de CrN (10:1) y CrN (10:5). Las condiciones para el ensayo, tanto para la bola de 100Cr6 como para la Alúmina son las siguientes: Carga 3N, Distancia 200m (6335 ciclos), Velocidad lineal 10 cm/s, Humedad 50%, Temperatura 18°C.

Resultados y discusión

Análisis estructural (XRD)

Los análisis de XRD demostraron la presencia de la fase cúbica del nitruro en sus orientaciones preferenciales típicas: (111), (220), (200) y (311) lo que se muestra en la Figura 3. Como puede observarse en dicha figura, la orientación preferencial más destacada es el pico (111), lo que indica el crecimiento de ésta, paralelo a la superficie y típico para CrN cúbico.^{4, 5, 6, 7, 8} De igual manera se observan unos picos ubicados en ángulos de difracción aproximados de 51° y 53.5° de 2 θ , para las películas depositadas con

Tabla 1. Variables de crecimiento de los recubrimientos de CrN

Muestra	Temperatura sustrato (°C)	Presión de trabajo (mTorr)	Potencia del blanco (W)	Voltaje Bias (V)	Flujo de Ar ₂ (sccm)	Flujo de N ₂ (sccm)
Muestra 1	200	5	100	-100	10	1
Muestra 2	200	5	100	-100	10	1.5
Muestra 3	200	5	100	-100	10	2
Muestra 4	200	5	100	-100	10	2.5

relaciones de flujos 10:1.5, 10:2 y 10:5. Estos corresponden a Óxido de Silicio (SiO_2), el cual se presenta generalmente por el contacto de los sustratos de Si con la atmósfera, lo que fue comprobado a través de la Base de Batos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas (ICSD).⁹ Un análisis más detallado de cada orientación en las películas, muestra un corrimiento de los picos de difracción hacia la izquierda de su valor estándar (Figura 4). Lo anterior es atribuido a la inserción de nitrógeno en la estructura del CrN, que provoca una desviación positiva de los espacios interplanares alargando el parámetro de red y como consecuencia de atmósferas de deposición ricas en N_2 , altos valores de V_{bias} y temperatura del sustrato (T_s). Las atmósferas ricas en N_2 favorecen la formación de la fase cúbica del nitruro y los altos V_{bias} y T_s aumentan el tiempo de vida en movimiento de los átomos en la superficie gracias a un mayor estado energético, dando como consecuen-

cia ubicación en posiciones más favorables (sitios de menor energía libre de Gibbs), incrementándose así la densidad y disminuyendo el espacio interatómico ocasionando esfuerzos de compresión.

Análisis químico superficial (EDS)

Los análisis de EDX fueron usados para determinar la composición química de las películas, esto se muestra en la Tabla 2. La Figura 5 presenta el aumento del porcentaje atómico del nitrógeno con el flujo de N_2 en la mezcla de gases de Sputtering y de la misma manera, una disminución del contenido atómico del cromo conforme aumenta el flujo de N_2 y el contenido de N en los recubrimientos.

La relación N/Cr aumenta casi de manera lineal con el incremento del flujo. Esta expresa el cambio de composición como CrN_x (Figura 6), los valores de x iguales a 1 indican una relación estequiométrica 1:1 en la fase cúbica. Como se observa en

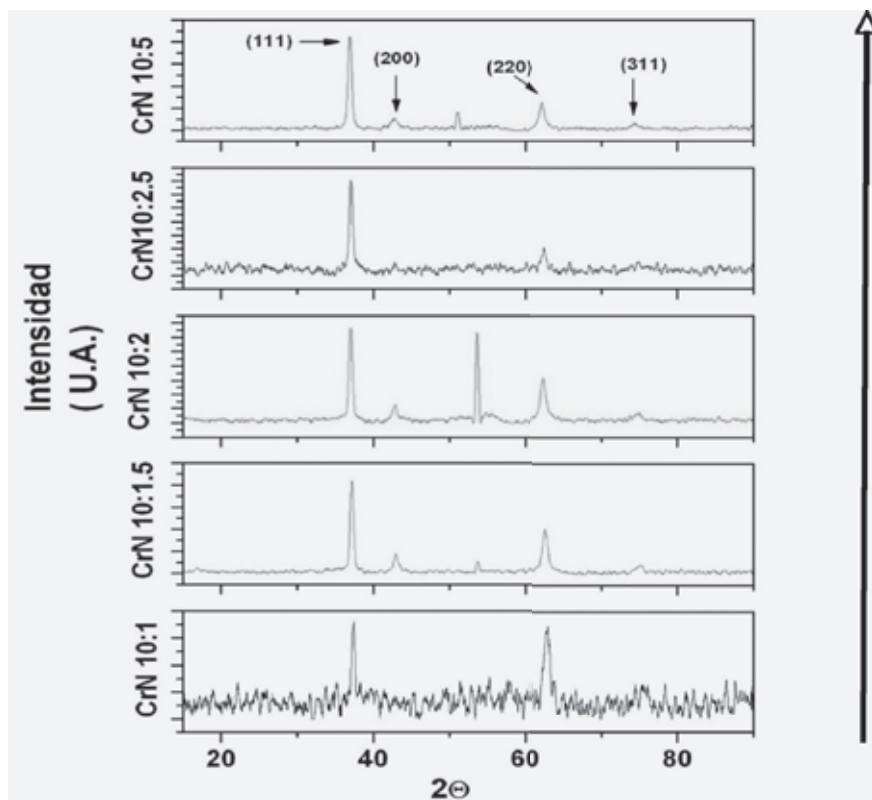


Figura 3. Difracción de rayos X de las películas depositadas en función del flujo de N_2

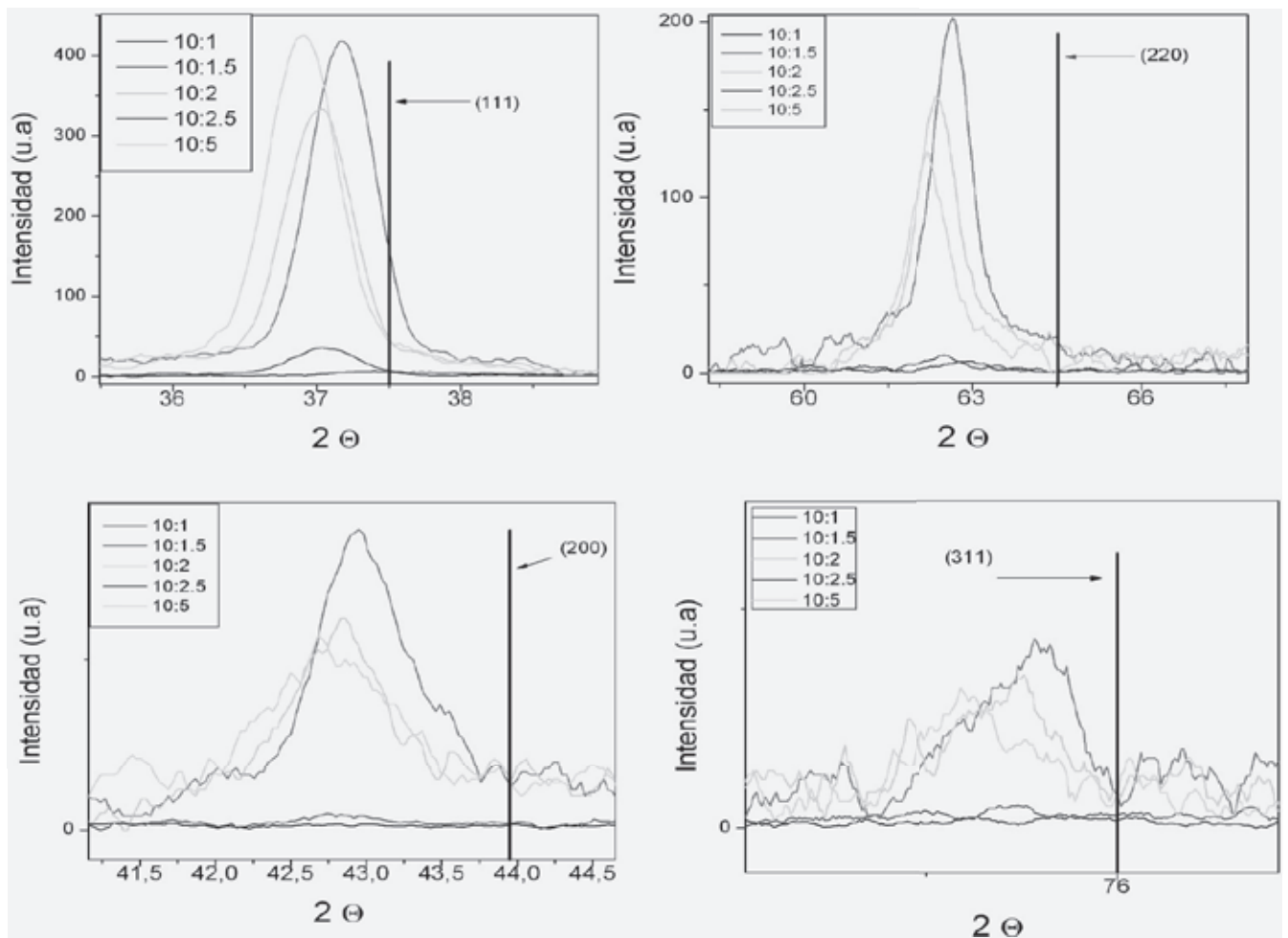


Figura 4. Difracción de Rayos X para todas las películas en orientaciones (111), (220), (200) y (311) en función del flujo de nitrógeno

la Figura 6 el valor más alto de la relación N/Cr es de 0.88 donde la estequiometría no es alcanzada debido a la presencia de oxígeno que puede apreciarse en los espectros tomados.

Parte de dicho oxígeno puede reemplazar el nitrógeno, lo que causa una oxidación superficial originada por vapor de agua u oxígeno residual en la cámara de Sputtering.

Análisis superficial (SEM)

Esta técnica se utilizó para obtener los valores de espesores de las películas usando las micrografías de corte transversal. Asimismo, se tomaron micrografías superficiales con distintos grados de resolución. El rango de espesor es determinado (1.10 a 2.8 μm) y permitió calcular la velocidad de deposición de las

Tabla 2. Análisis químico superficial (EDS) de las películas de CrN.

Flujo de N ₂ (sccm)	% at N	% at Cr	Relación % at N/Cr
1	26.28	51.49	0,51039
1.5	25.33	48.19	0,52563
2	25.41	45.24	0,56167
2.5	25.51	43.47	0,58684
5	29.85	33.37	0,89452

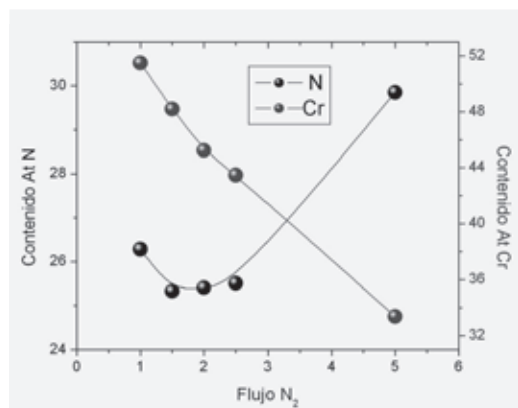


Figura 5. Contenido atómico de nitrógeno y cromo (EDS) en función del flujo de N₂

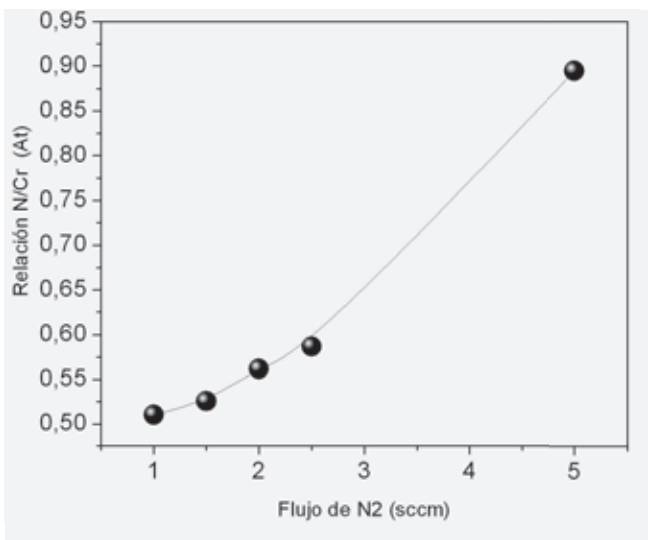


Figura 6. Relación atómica de nitrógeno a cromo en función del flujo de N₂

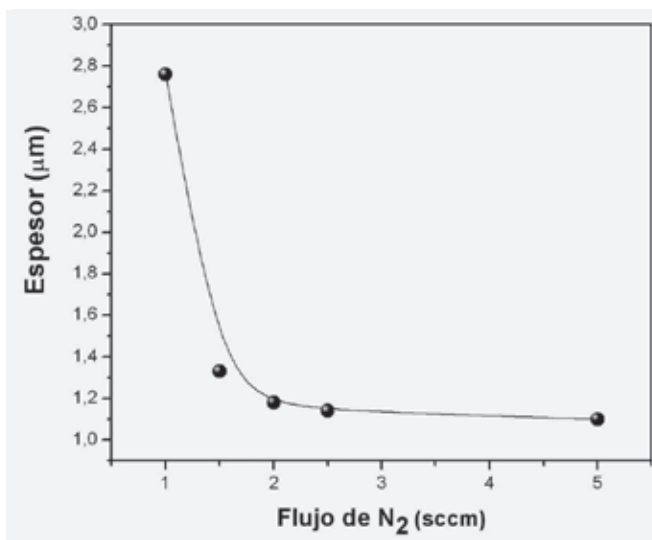


Figura 7. Espesor en función del flujo de N₂

Tabla 3. Datos de espesor y velocidad de deposición obtenidos por SEM

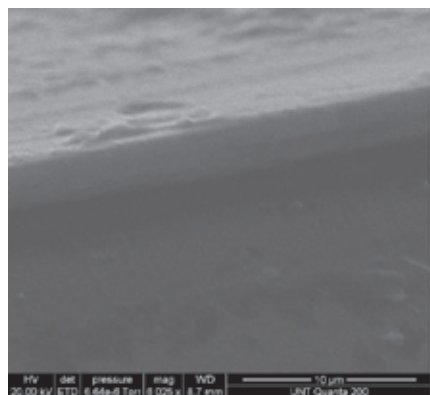
Muestra	Relación de flujos	espesor (Micras)	Velocidad de deposición (nm/min)
1	10:1	2.76	46.0
2	10:1.5	1.33	22.2
3	10:2	1.18	19.6
4	10:2.5	1.14	19.0
5	10:5	1.10	18.33

películas (Tabla 3). La Figura 7 presenta claramente la disminución del espesor al aumentar el flujo, lo que se atribuye al fenómeno de envenenamiento del blanco en el cual se forma un compuesto de nitruro en su superficie que tiene menor velocidad de deposición que el cro-

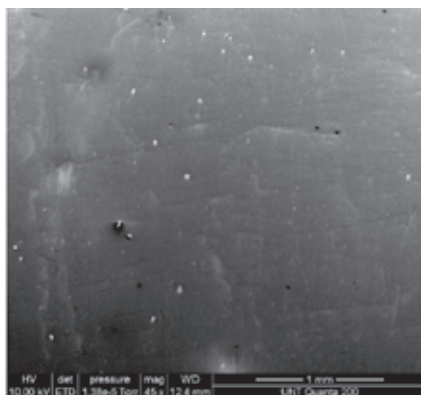
mo puro. En general, las películas muestran buena densidad (Figura 8a, 8b); esto es debido a la transición de temperatura que favorece un modelo de crecimiento donde una película de tipo porosa cambia a tipo columnar y finalmente a una densamente empaquetada.

De esta misma manera se observa en la Figura 8c la presencia de defectos de varios tamaños que no se distribuyen uniformemente, los cuales podrían corresponder a clusters de cromo y que se relacionan a niveles altos de potencia del magnetrón, tiempo promedio del flujo del ion y su energía, los favorecen la formación de dichos defectos superficiales por la incidencia de los mismos en la superficie.¹⁰

(a)



(b)



(c)

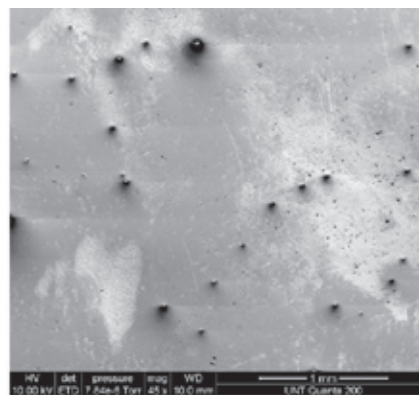


Figura 8. (a) y (b) Micrografías de sección transversal y superficial de la película con relación de flujos 10:1. (c) Micrografía superficial para la película con relación de flujos 10:5.

Análisis Raman

Los rangos de vibración –frecuencias acústicas–, se encuentran típicamente entre 200 y 400 cm^{-1} , que se deben principalmente a átomos metálicos. Por otro lado, existe un rango típicamente entre 400 y 650 cm^{-1} , el cual corresponde a la vibración de átomos no metálicos más ligeros.

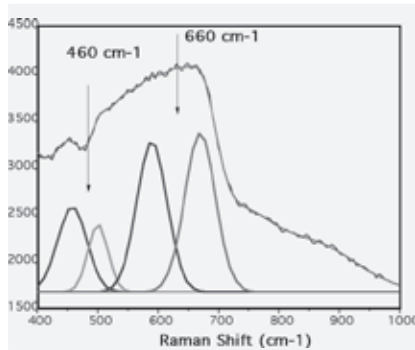


Figura 9. a. Espectro Raman para las películas depositadas de CrN. b. espectro comparativo⁵

En la Figura 9 se muestran los espectros Raman para cada película depositada.⁵ Para la película con relación de flujo 10:1, se observa un rango pequeño de dispersión Raman. Este puede atribuirse a la pérdida de átomos de nitrógeno en muestras no estequiométricas que causan la reducción de vibraciones en la película,⁵ esta muestra es la de menor flujo de nitrógeno con valores más lejanos del estequiométrico, lo que se relaciona directamente con los análisis de EDS realizados, donde se aprecia claramente el no alcance de la estequiometría en las películas. Los espectros muestran bandas que corresponden a los valores reportados en la literatura, lo que confirma la presencia de la fase cúbica del nitruro, ya que esta se encuentra dentro de los rangos establecidos tanto para las vibraciones acústicas de elementos metálicos como no metálicos.

Tribología del recubrimiento (desgaste y fricción)

Los resultados obtenidos contra la bola de 100Cr6 demuestran un

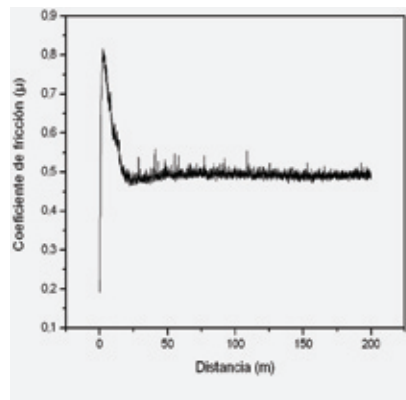


Figura 10a. Curvas de coeficiente de fricción vs. Distancia y perfil de desgaste para las muestras CrN 10:1 utilizando como par tribológico bola de 100 Cr6.

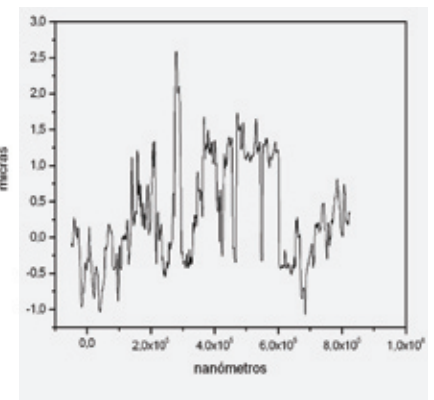


Figura 10b. Curvas de Coeficiente de Fricción vs. Distancia y Perfil de desgaste para las muestras CrN 10:5, utilizando como par tribológico bola de 100 Cr6.

desgaste de la misma, evidenciado en la ganancia de material (Figura 10a, 10b) por parte del recubrimiento, lo que indica que este es más duro y desgasta la bola del par tribológico. En general los resultados se muestran en las Tablas 3a y 3b. Para los ensayos realizados contra la bola de alúmina se observa una tendencia a reducir la tasa de desgaste a medida que aumenta el flujo de N_2 y por consiguiente el nitrógeno en la estructura, es así como las películas depositadas con mayor flujo presentan mayor resistencia al desgaste (Figura 11).

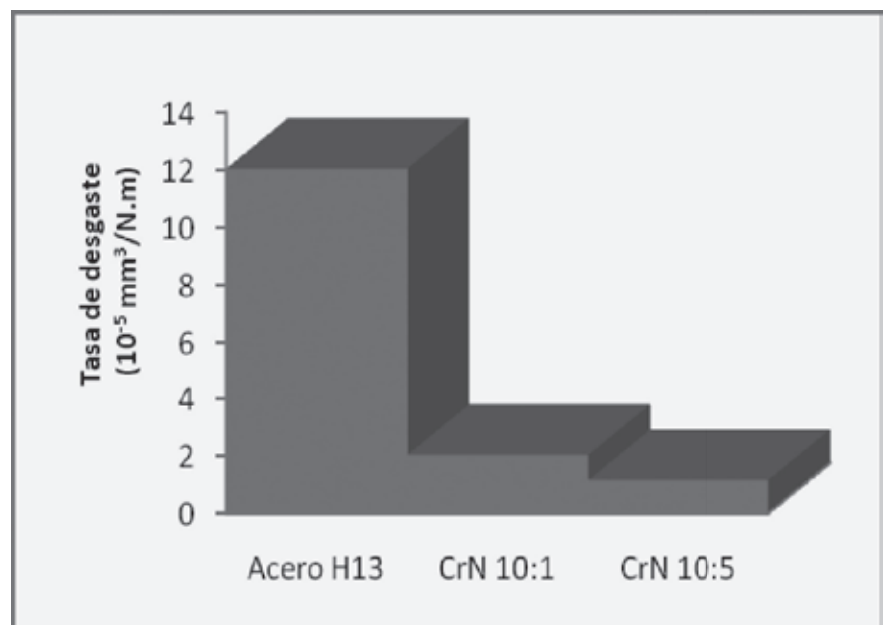


Figura 11. Gráfica comparativa para acero H13 y recubrimientos de CrN

Tabla 3a. Resultados de desgaste utilizando bola de 100 Cr6.


Muestra	Coefficiente de fricción promedio μ	Desviación estándar	Área promedio desgastada (μm^2)
CrN (10:1)	0.53	0.053	90.5
CrN (10:5)	0.5	0.051	297.9

Tabla 3b. Resultados de desgaste utilizando bola de Alúmina

Muestra	Coefficiente de fricción promedio μ	Desviación estándar	Área promedio desgastada (μm^2)	Tasa promedio de desgaste (mm^3 / Nm)
H13	0.75	0.047	761.92	1.202×10^{-4}
CrN relación con flujos 10:1 sobre H13	0.80	0.057	389.75	2.05×10^{-5}
CrN relación de flujos 10:5 sobre H13	0.81	0.047	337.85	1.177×10^{-5}

Conclusiones

Se obtuvo solamente la fase cúbica del CrN, utilizando rangos de flujos de nitrógeno en el proceso de Magnetron Sputtering Reactivo, en el que usualmente se observa una combinación de las fases hexagonal y cúbica. Esto indica que se trabajó en ambientes ricos en nitrógeno, la fase cúbica se presenta en altos contenidos de nitrógeno debido a la baja reactividad del Cr con este. Lo anterior está respaldado a través de los análisis de XRD. La espectroscopía Raman apoya los análisis de XRD que muestra la presencia del Nitruro de Cromo, por la ubicación de las bandas dentro del rango de vibración de las frecuencias acústicas ($200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) y que se deben a la presencia de átomos metálicos, y otras bandas entre $400\text{ y }650\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la vibración de átomos no metálicos más livianos. La resistencia al desgaste, obtenida por la técnica de Pin on Disk, del acero AISI H13 recubierto con CrN mejoró considerablemente comparada con el acero sin recubrir. Igualmente las películas con relaciones de flujos 10:1 y 10:5 contra la bola de 100Cr6 muestran muy buena resistencia al desgaste, lo que puede verse en los perfiles medidos que muestran una ganancia de material

el cual puede tratarse de óxido de hierro. En general puede decirse que se observa una dependencia de las propiedades del CrN con el nitrógeno en la estructura el cual es producto del flujo de éste en la mezcla de gases. En consecuencia, al aumentar el flujo aumenta la resistencia al desgaste, disminuye el espesor y la velocidad de deposición de las películas; aumenta su contenido en la estructura y se presentan mayor cantidad de esfuerzos residuales de compresión. 

Bibliografía

1. J. M. Albella (Editor). *Láminas Delgadas y Recubrimientos*. Preparación, Propiedades y Aplicaciones, CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 2003, p. 27-29, 34, 149, 165, 321-325, 385-400, 501-505.
2. W. D. Sproul, M. E. Graham, M. Wong, P. J. Rudnik, K. O. Legg. *High Reactive Magnetron Sputtering of CrN, Cr₂N and Cr-N*, *Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd, 1995, p. X1.4:1-5.
3. O. Knotek, A. Schrey, *Hard and Protective Materials, Handbook of thin film process Technology*, X1.0:7-X1.0:10, IOP Publishing Ltd, 1995.
4. P. Hones, R. Sanjines, F. Lévy. Characterization of Sputter-Deposited Chromium Nitride Thin Films for

- Hard Coatings, Surface and Coatings Technology, 94-95 (1997) 398-402.
5. A. Barata, L. Cunha, C. Moura. *Characterisation of Chromium Nitride Films Produced by PVD Techniques*, Thin Solid Films 398-399 (2001) 501-506.
 6. Z. Han, J. Tian, Q. Lai, X. Yu, G. Li. *Effect of N_2 Partial Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered CrN_x Films*, Surface and Coatings Technology, 162 (2003) 189-193.
 7. S. K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M. A. Djouadi. *Deposition of CrN Coatings by PVD Methods for Mechanical Application*, Surface and Coatings Technology 200(2005) 141-145.
 8. L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala, C. Labidi, N. Rouag, M. A. Djouadi. *Growth Mechanism for Chromium Nitride Films Deposited by Magnetron and Triode Sputtering Methods*, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 241-244.
 9. *Inorganic Cristal Structure Data Base (ICSD)*, <http://www.icsdweb.fiz-karlsruhe.de>
 10. J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo, C.-M. Chen. *The Mechanical Properties Evaluation of the CrN Coatings Deposited by the Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering*, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3330-3335.
 11. H. C. Barshiliaa, K. S. Rajam. *Raman Spectroscopy Studies on the Thermal Stability of TiN, CrN, TiAlN Coatings and Nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN Multilayer Coatings*, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 11, Nov 2004.