

## PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS Y MECÁNICAS DE RECUBRIMIENTOS DE CrAlN DEPOSITADOS MEDIANTE EVAPORACIÓN POR ARCO CATÓDICO

### Tribological and mechanical properties of CrAlN coatings deposited by means of cathodic arc evaporation

#### RESUMEN

Los recubrimientos de CrAlN son un buen candidato como alternativa para los recubrimientos convencionales de CrN. En este trabajo, se depositaron recubrimientos de CrAlN sobre sustratos de acero mediante evaporación por arco catódico, a voltajes negativos del sustrato entre -50 y -400 V. Los coeficientes de fricción mostraron valores alrededor de 0.60 y las tasas de desgaste de los recubrimientos fueron muy bajas en la escala de  $10^{-16}$  m<sup>3</sup>/Nm, mientras los contrapares mostraron un importante desgaste. Los valores de dureza de los recubrimientos fueron extremadamente elevados 35 – 40 GPa.

**PALABRAS CLAVES:** Propiedades mecánicas, propiedades tribológicas, PVD, recubrimientos de CrAlN, recubrimientos duros.

#### ABSTRACT

*CrAlN coatings are a good candidate as an alternative to conventional CrN coatings. In this work, CrAlN coatings were deposited on steel substrates by means of cathodic arc evaporation, at negative substrate bias between -50 and -400 V. Friction coefficients showed values around 0.60 and coatings wear rates were very low in the scale of  $10^{-16}$  m<sup>3</sup>/Nm, while the counterparts showed an important wear. Hardness values of coatings were extremely high 35 - 40 GPa.*

**KEYWORDS:** CrAlN coatings, hard coatings, mechanical properties, PVD, tribological properties.

#### MARYORY GÓMEZ BOTERO

Ingeniera Metalúrgica, Ph.D.  
Profesora  
Grupo de Corrosión y Protección  
Grupo de Ciencia e Ingeniería de  
Materiales compuestos (CIMAC)  
Universidad de Antioquia  
mgomez@udea.edu.co

#### ARTURO LOUSA

Físico, Ph.D.  
Profesor  
Dept. Física Aplicada i Óptica  
Universitat de Barcelona  
[alousa@ub.edu](mailto:alousa@ub.edu)

#### JOAN ESTEVE

Físico, Químico, Ph.D.  
Profesor  
Dept. Física Aplicada i Óptica  
Universitat de Barcelona  
[joan.esteve@ub.edu](mailto:joan.esteve@ub.edu)

## 1. INTRODUCCIÓN

Estudios recientes de recubrimientos de CrAlN muestran que este material es un buen candidato como una alternativa a los recubrimientos convencionales de CrN especialmente para aplicaciones de resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Se obtuvieron recubrimientos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N en un amplio rango de composiciones debido a la alta solubilidad de CrN en AlN, su estructura cristalina cambia desde el tipo-NaCl al tipo-wurtzite con contenidos de AlN  $x > 0.6 - 0.7$  [1, 2]. En condiciones de depósito optimizadas los recubrimientos de CrAlN muestran valores de dureza hasta de 35 GPa, comparando estos recubrimientos con los de CrN presentan más bajos coeficientes de fricción y mayor estabilidad térmica sin cambios composicionales y estructurales después del recocido a 800 °C [3] y a 900 °C [4].

Se reportan recubrimientos de CrAlN que han sido depositados por diferentes técnicas PVD (Physical Vapor Deposition): Magnetron sputtering [1, 5-9], depósito por laser pulsado [4] y evaporación por arco catódico (CAE-Cathodic Arc Evaporation) [2, 10-11]. A pesar de que la evaporación por arco catódico presenta una alta tasa de evaporación, se encuentran pocos estudios sistemáticos de recubrimientos de CrAlN, depositados por CAE

variando el potencial del sustrato [10] y su efecto sobre la microestructura y las propiedades tribológicas y mecánicas de estos recubrimientos. Debido a las prometedoras propiedades de estos recubrimientos ternarios de CrAlN, cada día gana mayor interés su estudio.

En este trabajo se presenta un estudio de la influencia del potencial del sustrato sobre la microestructura y las propiedades tribológicas y mecánicas de recubrimientos de CrAlN depositados por evaporación por arco catódico.

## 2. PROCEDIMIENTO

### 2.1 Depósito de los recubrimientos

Se depositaron recubrimientos de CrAlN en un sistema de evaporación por arco catódico multicátodo utilizado para producción industrial y que tiene soporte para los sustratos con movimiento planetario, propiedad de la empresa Tratamientos Térmicos Carreras S.A. (TTC). Los recubrimientos se depositaron utilizando dos cátodos de aleación cromo-aluminio opuestos diametralmente bajo una atmósfera de nitrógeno. El vacío de la cámara antes del depósito fue alrededor de  $10^{-3}$  Pa. La presión del nitrógeno durante el depósito fue sostenida a 0.3 Pa y una corriente en los cátodos de 80 A durante 45 min. La

temperatura de depósito fue de 400-420 °C. Ya en la cámara de depósito, los sustratos fueron calentados a 480 °C y limpiados por bombardeo de iones de titanio con una polarización de los sustratos de -1000 V.

Se depositaron siete muestras de CrAlN, siguiendo el mismo proceso para todas ellas, excepto que la polarización de los sustratos  $V_s$  fue variada en el rango de -50 a -400 V. Previo al depósito de los recubrimientos de CrAlN se recubrieron los sustratos con una capa de Ti de poco espesor (100 a 250  $\mu\text{m}$ ) para obtener recubrimientos con buena adhesión. Para el depósito de los recubrimientos se utilizaron sustratos de acero al cromo templado con dureza superficial de 9 GPa, los cuales fueron pulidos con diamante de 3  $\mu\text{m}$  y limpiados con acetona y lavados en baño de ultrasonido con etanol, antes de ser llevados a la cámara de depósito.

## 2.2 Caracterización de los recubrimientos

La rugosidad de los recubrimientos fue medida mediante perfilometría (Dektak 3030), los espesores se determinaron por el método de calotest y la estructura se analizó por difracción de rayos X con configuración  $\theta/2\theta$  Bragg-Brentano (Philips-MRD). La tabla 1 presenta la relación de los recubrimientos con parámetros de depósito y características que presentaron. La dureza de los recubrimientos se midió mediante nanoindentación dinámica (NanoTest 550, Micro Materials Ltd.), usando un indentador de diamante Verkovich, se realizaron más de 50 indentaciones usando cargas entre 5 y 430 mN en cada muestra con el fin de obtener la curva dureza vs. profundidad de indentación, en otro lugar se indica con mayor detalle este procedimiento [12]. Esta curva fue ajustada al modelo propuesto por Korsunsky y Tuck [13, 14] con el fin de encontrar el valor real de la dureza del recubrimiento sin la influencia del sustrato. El método de análisis de Oliver y Pharr se utilizó para calcular los valores de dureza [15].

Muestra	Polarización del sustrato (V)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Tasa de crecimiento ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	Rugosidad $R_a$ (nm)
CrAlN1	-50	3.7	4.9	205
CrAlN2	-100	3.7	5.0	161
CrAlN3	-150	2.9	3.8	178
CrAlN4	-200	2.7	3.6	179
CrAlN5	-250	2.5	3.3	168
CrAlN6	-300	2.0	2.6	156
CrAlN7	-400	1.9	2.5	155

Tabla 1. Parámetros de depósito y características de los recubrimientos de CrAlN.

Las pruebas de fricción y desgaste de deslizamiento en seco de los recubrimientos se estudiaron con un tribómetro de bola sobre disco "ball-on-disk" a una temperatura de  $25 \pm 2$  °C y humedad relativa de

$40 \pm 5$  %. Como contracuerpos se utilizaron bolas de WC-Co y alúmina de 6 mm de diámetro. Los parámetros que se utilizaron en estas pruebas realizadas en el sistema de bola sobre disco fueron: carga normal en el punto de contacto 6 N, velocidad lineal en el punto de contacto 0.02 m/s, duración de las pruebas 50000 ciclos, diámetro de las huellas de desgaste 4 mm. Durante las pruebas la fuerza de fricción fue registrada en tiempo real por el sistema de adquisición de datos computarizado.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis microestructural de los recubrimientos

El voltaje del sustrato tuvo un importante efecto sobre la tasa de depósito de los recubrimientos, a mayor voltaje negativo, menor fue la tasa de crecimiento (tabla 1). La tasa de crecimiento de los recubrimientos cambió de 5 a 2.5  $\mu\text{m}/\text{h}$  como el voltaje del sustrato se aumentó de -50 a -400 V. Un comportamiento similar fue observado en el depósito de recubrimientos de CrAlN obtenidos por evaporación por arco catódico usando cátodos de cromo y aluminio puros [16]. La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos para las diferentes muestras. Además de algunos picos débiles provenientes del sustrato (marcados con "S") y desde la capa intermedia de titanio (a  $2\theta = 35^\circ$  y  $40^\circ$ ), sólo los picos correspondientes a la estructura tipo NaCl están presentes, indicando que la estructura cristalina de los recubrimientos es predominantemente cúbica como la de CrN.

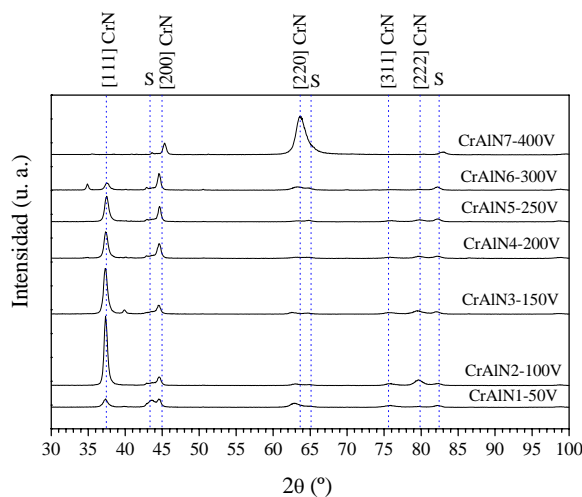


Figura 1. Difractogramas de los recubrimientos de CrAlN depositados aplicando diferentes polarizaciones negativas en los sustratos. Las líneas punteadas marcan la posición de los picos indicados.

Cuando el voltaje negativo es aumentado, se observa una clara evolución estructural. La muestra CrAlN1 depositada al más bajo voltaje negativo ( $V_s = -50$  V) muestra todos los picos correspondientes a la estructura

del tipo NaCl con intensidades de pico similares a las tabuladas en el difractograma del polvo estándar [17], lo cual sugiere una distribución de cristalitos orientados casi aleatoriamente. En el rango medio de voltajes negativos (-100 a -250 V) una estructura (111) altamente orientada es observada, en la cual la orientación (111) disminuye y el pico se desplaza hacia un valor de  $2\theta$  más alto cuando el voltaje negativo es aumentado, esto es una clara indicación de la reducción de tensiones en el recubrimiento. Este desplazamiento es acompañado por un progresivo ensanchamiento del pico, que puede ser interpretado como una reducción del tamaño de grano policristalino. En el rango de voltajes negativos altos ( $V_s > -300$  V), la orientación preferida cambia completamente a (220) orientada para el valor más alto de  $V_s = -400$  V.

### 3.2 Propiedades tribológicas

La evolución del coeficiente de fricción se detectó a lo largo de todas las pruebas. Después de un tiempo inicial de prueba "initial setting time" los coeficientes de fricción entran en un régimen estable, el cual se conserva a lo largo de toda la prueba y en este régimen se determinaron los valores medios para cada uno de los recubrimientos. La figura 2 muestra los valores medios de los coeficientes de fricción en estado estable en función de la polarización de depósito de los sustratos. Contra bola de alúmina se obtuvieron valores similares alrededor de 0.50, mostrando una ligera tendencia a disminuir con el aumento de la polarización del sustrato. Los coeficientes de fricción contra bola de WC-Co presentan valores entre 0.30 y 0.40, excepto los recubrimientos CrAlN5 y CrAlN6 depositados a -250 y -300 V, respectivamente, que muestran un aumento brusco hasta valores alrededor de 0.60.

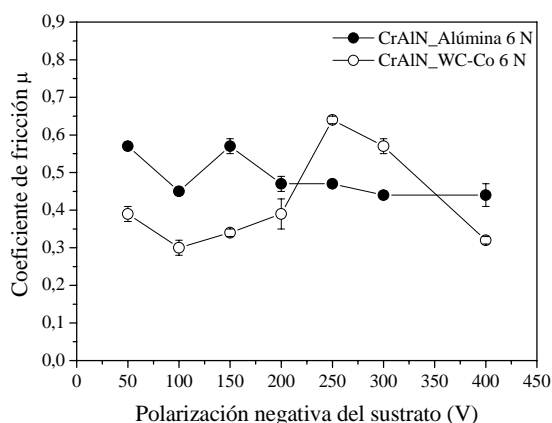


Figura 2. Valores medios de los coeficientes de fricción en estado estable de los recubrimientos de CrAlN contra bolas de alúmina y WC-Co, aplicando una carga de 6 N y velocidad 0.02 m/s.

Los recubrimientos de CrAlN que presentaron coeficientes de fricción menores contra bola de WC-Co que contra bola de alúmina debido, posiblemente, a que la diferencia de dureza entre la bola de WC-Co y los recubrimientos es mayor que la diferencia de dureza entre los recubrimientos y la bola de alúmina. Debido a la deformación o desgaste de la bola que es la superficie más blanda en el contacto tribológico disminuye la presión de contacto y con ella la fricción. Con los recubrimientos depositados a -250 y -300 V los cuales revelaron la dureza más elevada, el coeficiente de fricción aumenta bruscamente contra bola de WC-Co, debido posiblemente a la presencia de partículas de desgaste provenientes del recubrimiento que pueden anclarse en la bola, actuando como una capa transferida incrementando notablemente el coeficiente de fricción. En la literatura se han reportado valores similares de coeficientes de fricción para recubrimientos del tipo CrAlN a los encontrados en el presente trabajo [3, 11, 18, 19] y también valores más altos [20].

La figura 3 revela las observaciones realizadas al final de los registros del recubrimientos CrAlN1 ( $V_s = -50$  V) contra bola de alúmina. Como ocurrió usualmente, se observaron partículas de desgaste sobre las bolas y alrededor de las huellas de fricción, figs. 3a y 3c. Todo el material remanente que presentaba poca adhesión se desprendió, después de realizar el proceso de limpieza con etanol de estas superficies, en las figs. 3b y 3d, se aprecia claramente el desgaste sufrido por la bola y el tamaño real de la huella. En general, se observó mayor desgaste de las bolas de WC-Co que de alúmina para los diferentes recubrimientos.

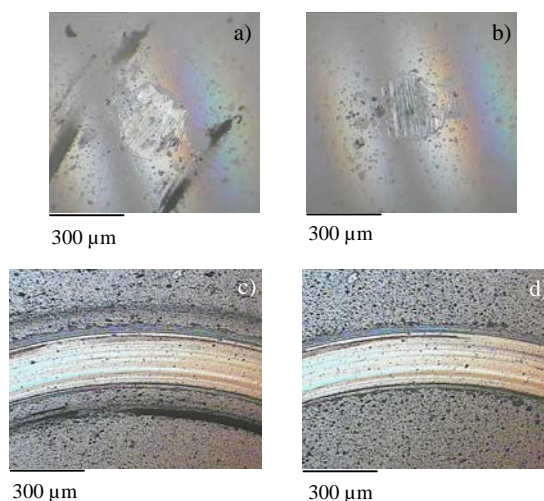


Figura 3. Estado final de la bola de alúmina y el recubrimiento CrAlN1 depositado con  $V_s = -50$  V, después de la prueba de fricción aplicando una carga de 6 N. a) Bola antes de la limpieza, b) bola después de la limpieza, c) Huella antes de la limpieza, d) huella después de la limpieza.

Respecto a los mecanismos de desgaste, el aspecto suave que presentan las huellas sugiere la adhesión como mecanismo, además de reacciones triboquímicas que se manifiestan a través de pequeños puntos o manchas de color que quedaron adheridas a las huellas después de la limpieza y se encuentran distribuidas a lo largo de las huellas de desgaste. En las huellas obtenidas contra bolas de alúmina se observó menos densidad a lo largo de las trazas de productos de reacciones triboquímicas comparado con la cantidad que se aprecia en las huellas obtenidas contra bolas de alúmina.

La figura 4 muestra la dependencia de las tasas de desgaste de los recubrimientos con la polarización negativa del sustrato. Estos valores son muy bajos en la escala de  $10^{-16}$  m<sup>3</sup>/Nm y muestran una leve tendencia a disminuir con el aumento de la polarización del sustrato. El recubrimiento CrAlN1 depositado con la más baja polarización del sustrato (-50 V) muestra las mayores tasas de desgaste contra las dos bolas, además este recubrimiento presentó la dureza más baja. En general, estos recubrimientos mostraron una ligera correlación entre las tasas de desgaste y los valores de dureza, revelando tasas de desgaste levemente inferiores cuando la dureza de los recubrimientos aumenta como es incrementada la polarización del sustrato, figs. 4 y 6. El hecho que en los pares tribológicos evaluados, los contracuerpos representen las superficies menos duras respecto a la dureza de los recubrimientos, explica que las tasas de desgaste de los recubrimientos no presenten una correlación muy directa con los coeficientes de fricción, mostrando un comportamiento bastante paralelo a la dureza de los recubrimientos.

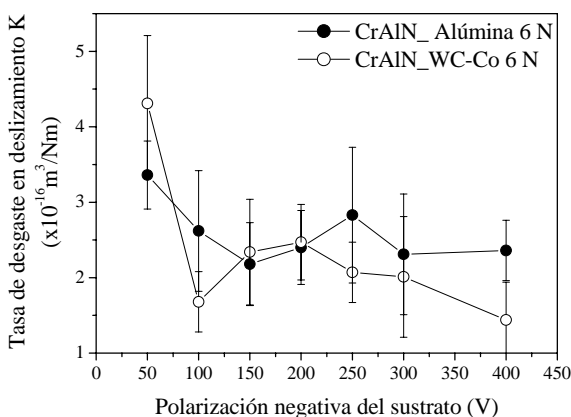


Figura 4. Tasas de desgaste de deslizamiento sin lubricación de recubrimientos de CrAlN, aplicando una carga de 6 N, contra bolas de alúmina y WC-Co a una velocidad de 0.02 m/s.

Debido a que en los contracuerpos se produjo un desgaste suficiente, de forma tal que fue posible su cuantificación en la figura 5 se presentan las tasas de desgaste de las bolas utilizadas en estas pruebas. Las bolas de WC-Co presentaron tasas de desgaste mucho mayores que las bolas de alúmina con todos los recubrimientos evaluados. En las pruebas realizadas contra bolas de WC-Co, las bolas mostraron tasas de desgaste 20 veces mayores que los recubrimientos (figs. 4 y 5), mientras que en las pruebas realizadas contra bolas de alúmina, los contracuerpos presentaron tasas de desgaste 5 veces mayores que los recubrimientos (figs. 4 y 5). Las tasas de desgaste de los contracuerpos (superficies menos duras en estas pruebas) tienden a seguir un comportamiento análogo al de los coeficientes de fricción medidos para los diferentes pares tribológicos. En las pruebas de los recubrimientos de CrAlN contra bola de alúmina los coeficientes de fricción disminuyen cuando se incrementa la polarización de depósito y una tendencia similar muestran las tasas de desgaste de estas bolas (figs. 2 y 5). En las pruebas contra bolas de WC-Co los coeficientes de fricción muestran una tendencia a aumentar cuando la polarización del sustrato es incrementada y las tasas de desgaste de estas bolas, de esta misma forma tienden a aumentar.

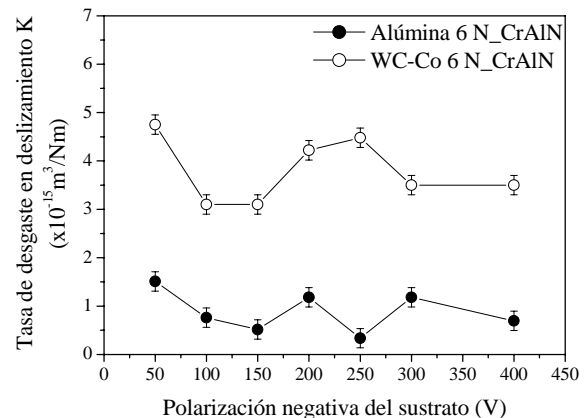


Figura 5. Tasas de desgaste de las bolas de alúmina y WC-Co en las pruebas de bola sobre disco de los recubrimientos de CrAlN aplicando una carga de 6 N.

### 3.3 Propiedades mecánicas

La figura 6 presenta los valores de dureza y módulo de elasticidad que corresponden a los recubrimientos de CrAlN. Se puede observar una evolución similar entre los valores de dureza y módulo de elasticidad con la variación del potencial del sustrato. Los valores de dureza y módulo de elasticidad indican que los recubrimientos de CrAlN tienen muy buenas propiedades mecánicas, presentando valores de módulo entre 313 y 394 GPa y valores de dureza entre 31 y 40 GPa, similar a

unos reportados [11] y más altos que valores reportados para recubrimientos de CrN [21-23].

#### 4. CONCLUSIONES

La polarización negativa del sustrato tiene un importante efecto sobre la tasa de crecimiento de los recubrimientos de CrAlN depositados por CAE. En la medida en que fue aumentado el voltaje negativo del sustrato desde -50 hasta -400 V, la tasa de crecimiento de los recubrimientos cambió desde 5 a 2.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Además, la orientación cambió desde (111) a (220).

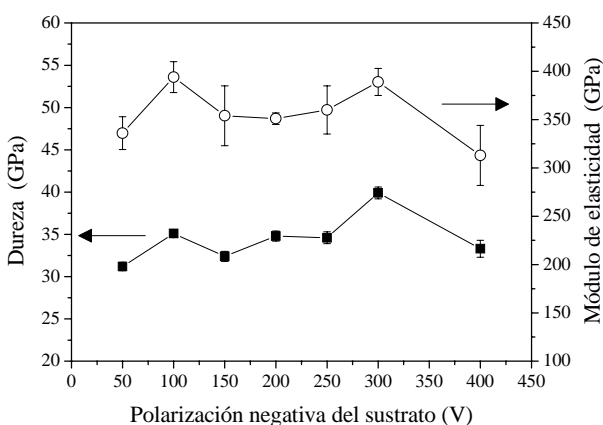


Figura 6. Variación de la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos de CrAlN en función del voltaje del sustrato empleado.

La tasa de desgaste que presentaron los recubrimientos es muy baja, en la escala de  $10^{-16}$   $\text{m}^3/\text{Nm}$  y muestran una leve tendencia a disminuir cuando se incrementa el voltaje negativo del sustrato. Los contracuerpos de WC-Co y alúmina sufrieron tasas de desgaste 20 y 5 veces mayores que los recubrimientos de CrAlN.

Los recubrimientos de CrAlN presentaron durezas extremadamente elevadas (30 - 40 GPa) en comparación con los recubrimientos duros usuales. La tendencia general, indica que su dureza aumenta cuando, en el depósito, se incrementa la polarización negativa del sustrato hasta -300 V.

#### BIBLIOGRAFÍA

[1] Y. Makino, K. Nogi, "Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by rf-assisted magnetron sputtering method," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 98, pp. 1008-1012, 1998. E. H. Miller, "A note on reflector arrays," *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, to be published.

[2] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, T. Suzuki, "Anisotropic lattice expansion and shrinkage of

hexagonal TiAlN and CrAlN films," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 160-170, pp. 367-370, 2003.

[3] M. Brizuela, A. García-Luis, I. Braceras, J. I. Oñate, J. C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, "Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, pp. 192-197, 2005.

[4] M. Hirai, Y. Ueno, T. Suzuki, W. H. Jiang, C. Grigoriu, K. Yatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, pp.1056, 2001.

[5] E. Lugscheider, K. Bobzin, St. Barwulf, Th. Hornig, "Oxidation characteristics and surface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tools," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 133/134, pp. 540-547, 2000.

[6] O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, "High-Temperature oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 163/164, pp. 57-61, 2003.

[7] R. Wuhrer, W. Y. Yeung, "A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings," *Scr. Mater.*, Vol. 50, pp. 1461-1466, 2004.

[8] J. C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, Vol. 23, pp. 681, 2005.

[9] S. R. Pulugurtha, D. G. Bhat, "A study of AC reactive magnetron sputtering technique for the deposition of compositionally graded coating in the Cr-Al-N system," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, pp. 4411-4418, 2006.

[10] J. Vetter, E. Lugscheider, S.S. Guerreiro, "(Cr:Al)N coatings deposited by the cathodic vacuum arc evaporation," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 98, pp. 1233-1239, 1998.

[11] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, "Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 177/178, pp. 627-630, 2004.

[12] J. Romero, M. A. Gómez, J. Esteve, F. Montalá, L. Carreras, M. Grifol, A. Lousa, "CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias," *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 113-117, 2006.

[13] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, "On the hardness of coated systems," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 99, pp. 171-183, 1998.

[14] J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D. G. Bhat, S. J. Bull, "Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 139, pp. 63-74, 2001.

[15] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation

- experiments," *J. Mater. Res.*, Vol. 7, pp. 1564-1582, 1992.
- [16] J. Vetter, E. Lugscheider, S.S. Guerreiro, "(Cr:Al)N coatings deposited by the cathodic vacuum arc evaporation," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 98, pp. 1233-1239, 1998.
- [17] Powder diffraction file, version 2, JCPDS-ICDD (Pennsylvania, 2000) 19073-3273.
- [18] E. Lugscheider, K. Bobzin, K. Lackner, "Investigations of mechanical and tribological properties of CrAlN+C thin coatings deposited on cutting tools," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 174/175, pp. 681-686, 2003.
- [19] B. C. Schramm, H. Scheerer, H. Hoche, E. Broszeit, E. Abele, C. Berger, "Tribological properties and dry machining characteristics of PVD-coated carbide inserts," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 188/189, pp. 623-629, 2004.
- [20] H. Scheerer, H. Hoche, E. Broszeit, B. Schramm, E. Abele, C. Berger, "Effects of the chromium to aluminium content on the tribology in dry machining using (Cr,Al)N coated tools," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, pp. 203-207, 2005.
- [21] S. Ortmann, A. Savan, Y. Gerbig, H. Haefke, "In-process structuring of CrN coatings, and its influence of friction in dry and lubricated sliding," *Wear*, Vol. 254, pp. 1099-1105, 2003.
- [22] A. Lousa, J. Romero, E. Martinez, J. Esteve, F. Montalá, L. Carreras, "Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 146/147, pp. 268-273, 2001.
- [23] M. Merics, M. Bonasso, S. Naamane, J.-M. Bordes, C. Coddet, "Mechanical and tribological properties of Cr-N and Cr-Si-N coatings reactively sputter deposited," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, pp. 403-407, 2005.