

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE PELICULAS DELGADAS DE TIALVN DEPOSITADAS POR MEDIO DE ARCO CATODICO REACTIVO VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO

J.M. González^{1,*}, A. Ruden¹, P. J. Arango², F. Sequeda¹

¹ Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Universidad del Valle, Cali-Colombia.

² Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP), Universidad Nacional de Colombia, Manizales-Colombia.

E-mail (autor de contacto): juanmgonzlez@gmail.com

RESUMEN

Este estudio describe la síntesis, estructura y comportamiento tribológico de películas de Nitruro de Titanio Aluminio Vanadio (TiAlVN) depositadas por medio de Arco Pulsado Reactivo (PA-PEPVD), usando un blanco de TiAlV (40/40/20 Wt%), variando la temperatura del sustrato (Ts) desde Temperatura ambiente ~25°C hasta 300°C, manteniendo los demás parámetros constantes durante la deposición (presión, voltaje, distancia inter-electrónica y relación de gases). Las películas fueron depositadas sobre sustratos de AISI-H13, acero inoxidable 304 y Ambloy (aleación basada en Tungsteno), las cuales son utilizadas en aplicaciones de herramientas de corte. La estructura y la composición química del material fueron estudiados por medio de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico (ESCA) y EDS y se realizaron experimentos de Bola en Disco (BOD) y pruebas de adhesión con el fin de observar las propiedades tribológicas del compuesto. Los resultados mostraron que Ts no tiene un mayor efecto en los parámetros de red (obtenidos mediante el método de Rietveld), y las películas obtenidas poseen estructura FCC, con un alto nivel de texturización en el plano (111). Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) fue usada para calcular la densidad total de electrones del TiAlVN, variando el porcentaje de Al en la red, modificando la estructura cristalina. Se determinó que para la concentración de Al encontrada experimentalmente, la estructura correspondería a FCC-TiAlVN, con átomos de Al y V sustituyendo átomos de Ti en la red del TiN, confirmando los resultados obtenidos experimentalmente por ESCA y XRD.

Palabras Claves: TiAlVN, Temperatura del sustrato, Textura, BOD.

Tópico 4: Materiales cerámicos

INTRODUCCION

Los recubrimientos duros producidos por medio de Deposición Física en Fase de Vapor Asistidas por Plasma (PAPVD) han sido utilizados en una variedad de aplicaciones, debido a que sus excelentes propiedades superficiales, mecánicas y tribológicas, permiten resolver problemas relacionados con el comportamiento superficial frente a desgaste, fatiga y resistencia a la corrosión, además, poseen baja densidad y altos puntos de fusión [1, 2]. Algunos de los materiales estudiados a profundidad son el nitruro de titanio (TiN), nitruro de circonio (ZrN), nitruro de cromo (CrN) y sus correspondientes carburos y carbonitruros, en forma de monocapas o multicapas [1, 2, 3]. Conforme las necesidades han superado las capacidades de estos materiales, diferentes alternativas han sido propuestas, con el fin que superar dichas necesidades y aplicar un recubrimiento con las propiedades necesarias que permitan su uso en ambientes donde otros materiales fallan o donde se requieran características especiales, tales como imposibilidad de mantenimiento, trabajo en caliente por periodos prolongados y ambientes corrosivos [4]. Una de las soluciones inicialmente

propuestas, consiste en incluir otros elementos diferentes dentro de la estructura cristalina ya sea de forma sustitucional o intersticial, obteniendo compuestos ternarios y nanocompuestos, con el fin de estabilizar el compuesto y promover comportamientos diferentes, tales como la autolubricación [5], de esta forma, se han incluido átomos de aluminio dentro de la red del TiN, con el fin de obtener nitruro de titanio aluminio TiAlN, el cual presenta mejores propiedades que el TiN, tanto en trabajo en frío como en caliente y mejores propiedades tribológicas [6]. La gran limitante de estos compuestos, se presenta debido a su alta reactividad a altas y bajas temperaturas de trabajo, incluso en sistemas con contrapares cerámicos; este fenómeno fomenta la formación de diferentes óxidos y compuestos laterales, que reducen la capacidad del material para soportar carga y aumentan el coeficiente de fricción [6]. Debido a esto, es necesario incluir diferentes fases que permitan una mayor estabilización del compuesto y permitan utilizarlo en ambientes corrosivos y de alta temperatura. Compuestos a base de TiAlN, con agregados de elementos tales como Zr y Si han sido estudiados observando resistencias a la oxidación de hasta 600°C, pero con bajas propiedades mecánicas y tribológicas debido a la fragilidad de los compuestos obtenidos [7]. La estructura típica del TiAlVN es FCC, con parámetros de red entre 4,13 y 4,14 Å [8], la variación en el parámetro de red, se debe a la concentración de Al y V, su temperatura de oxidación alcanza los 800°C, superando la resistencia a la oxidación del TiN ~500°C [9]. La dureza reportada esta en el orden de 40 GPa [10], mejorando las capacidades del TiN al soportar mayores cargas. Los tipos de enlace formados con el nitrógeno (metálicos con titanio y vanadio y covalentes con aluminio), hacen que la estructura cristalina sea estable [11], fomentando la formación de óxidos de Magneli (V_xO_{3x-1}), las cuales ofrecen una reducción en el coeficiente de fricción debido al fenómeno de autolubricación [12, 13]. El incremento de la temperatura del sustrato mejora la desorción de átomos y la difusión posterior difusión a posiciones de equilibrio y mejora la coalescencia de islas en los centros de nucleación, los recubrimientos poseerán mejores propiedades mecánicas, debido al aumento en los esfuerzos intrínsecos generados por la diferencia en coeficientes de expansión entre el sustrato y la película [6]. Originalmente, las aleaciones de TiAlVN fueron desarrolladas para la industria aeroespacial, de igual forma como material biocompatible [12, 14], debido a sus altas prestaciones mecánicas y al desarrollo de la industria de los recubrimientos duros, ha sido empleado en herramientas de corte [12]. Con el fin de entender las propiedades del compuesto, es necesario realizar una completa caracterización, que vaya acompañada de estudios atomísticos, con el fin de predecir el comportamiento electrónico y sus consecuencias en las propiedades del material [2]. En este trabajo se estudia la síntesis, la estructura, la composición química y superficial, la adhesión y las propiedades tribológicas del compuesto TiAlVN depositadas variando la temperatura del sustrato.

DETALLES EXPERIMENTALES

La deposición de los recubrimientos se realizó por medio de la técnica de Arco Pulsado Reactivo (PA-PVD), en un sistema no comercial [1, 15], sobre sustratos de H13, acero inoxidable 304 y ambiloy, tratados hasta obtener una superficie tipo espejo y limpiados en ultrasonido durante 15 minutos. Se utilizó un cátodo de TiAlV (40/40/20 Wt%). La temperatura del sustrato se incremento desde temperatura ambiente ~25°C hasta 300°C, en incrementos de 50°C, los parámetros de deposición se observan en la tabla 1.

El análisis estructural se realizó por medio de un Difractómetro Bruker D8, con geometría de haces paralelos y Fuente Cu($k\alpha$) ($\lambda=1.5406$ Å). La composición química fue analizada usando XPS/ISS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific y se tomaron mapeos químicos EDS con un equipo SEM XL-30 equipado con una sonda EDAX. Para realizar la simulación, se utilizaron los parámetros experimentales obtenidos por XRD (parámetro de red y estructura cristalina). Se realizaron cálculos de Energía Punto a Punto, utilizando el software Gaussian 98W [23], cargado con la base de datos

6-31G [2]. Se observo al efecto de la concentración de aluminio (29.62%, 11.11% y 52.17%) obteniendo la densidad total de electrones. Con el fin de observar el efecto de la temperatura de deposición en el comportamiento a la fricción, los recubrimientos fueron evaluados en un sistema Bola en Disco (BOD) Microphotonics, Nanovea, utilizando bolas de alúmina y un Microphotonics, Micro Scratch Tester con el fin de determinar la adhesión de las capas, incrementando la carga desde 0 hasta 7.5 N, tasa de carga dL/dt 5N/min, distancia de rayado de 3 mm y velocidad de 2 mm/min.

Tabla 1. Parámetros para la deposición de los recubrimientos de TiAlVN.

Voltaje (V)	Presión (mbar)	Distancia entre electrodos (mm)	Numero de arcos	Duración del arco (seg)	Tiempo entre arcos (seg)	Relación Ar/N
270	7	4	8	1	1	50/50

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción obtenidos para el compuesto muestran orientaciones definidas en las direcciones (111), (200), (220) y (311) en ángulos 2θ 37.65° , 44.64° , 64.99° y 76.26° respectivamente. Dichas orientaciones han sido encontradas en recubrimientos de TiAlVN, depositados por medio de Magnetron Sputtering [9, 10]. La estructura cristalina corresponde a un sistema cúbico centrado en las caras (FCC), con grupo espacial $fm-3m$. Los picos de difracción se encuentran a mayores ángulos 2θ comparados con el TiN [1]. Dicho incremento se produce por la sustitución de átomos de Ti por átomos de Al y V en la red del TiN-FCC, lo cual corresponde con resultados reportados anteriormente para orientaciones de los picos (111), (200) y (220) en películas delgadas de TiAlN, depositadas por PA-PAPVD [6], ubicados en menores ángulos de difracción comparados con TiAlVN. El aluminio y el vanadio poseen menor radio atómico y iónico que el titanio, lo que causa una reducción en el volumen de la red cuando estos elementos se incluyen en la estructura. La densidad cristalográfica aumenta con el incremento de la temperatura del sustrato, el recubrimiento obtenido a 300°C presenta la mejor cristalinidad debido a la alta coalescencia de islas y difusión superficial de las especies activadas hacia posiciones estables [16].

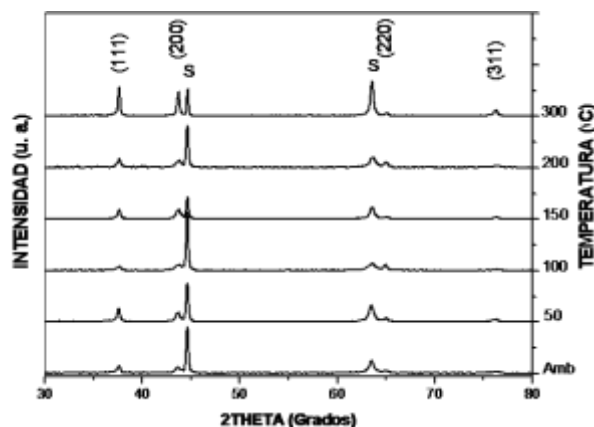


Figura 1. Patrones de difracción para las películas de (TiAlV)N, con respecto a la temperatura del sustrato.

Utilizando el método Rietveld [1] se obtuvo el parámetro de red para cada una de las temperaturas del sustrato (tabla 2), los valores se encuentran dentro de los valores reportados [9], la variación en el parámetro de red se debe a la concentración de elementos en la red cristalina del TiN, con parámetro de red reportado de $4,244 \text{ \AA}$ [1, 9].

: Tabla 2. Parámetro de red obtenido para los recubrimientos de (TiAlV)N.

Temperatura del sustrato (°C)	Parámetro de red (Å)
Ambiente	4.14 ± 0.036
50	4.14 ± 0.0013
100	4.14 ± 0.00096
150	4.13 ± 0.01
200	4.13 ± 0.00091
300	4.13 ± 0.00106

Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico (ESCA)

En la figura 2a se observa el espectro angosto para el Ti2p, con energías de enlace detectadas para Ti-N y Ti-O, causado por contaminación superficial debido a la manipulación [5]. La figura 2b muestra el espectro angosto para el Al2p, la deconvolución del pico permite obtener la energía correspondiente al enlace Al-N [10]. La aparición del compuesto V₂O₅ indica la oxidación del Vanadio (figura 2c) y se obtienen las energías de enlace V-N [14]. Se determinaron las características básicas del compuesto TiAlVN, con la aparición normal de óxidos generados en la superficie del material, estudiados con técnicas altamente sensitivas [13, 15]. No se observa la aparición de enlaces entre los metales estudiados, mostrando formación de una estructura homogénea del compuesto TiAlVN.

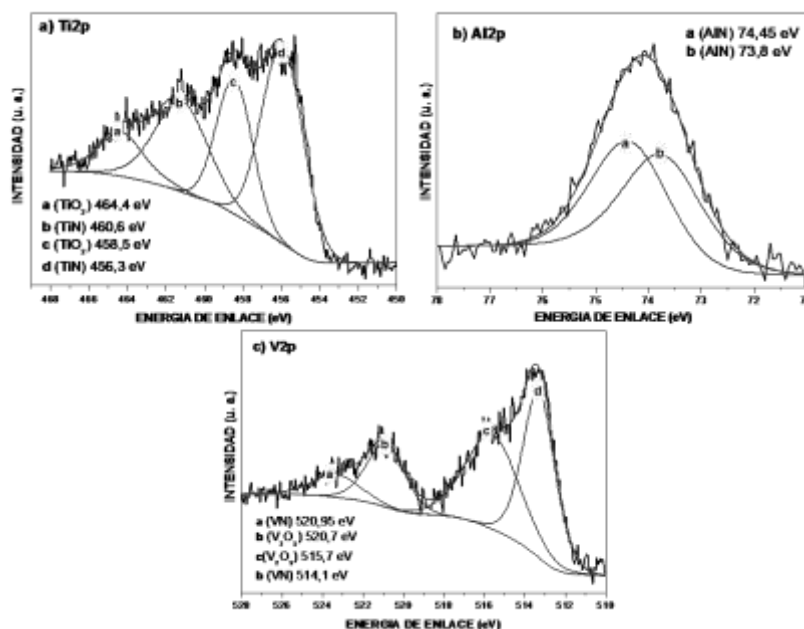


Figura 2. Espectros angostos a) Ti2p, b) Al2p y c) V2p.

Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La tabla 2 muestra el porcentaje en peso (wt%) promedio de los elementos pertenecientes a la película. La aparición de carbono (C), hierro (Fe) y cromo (Cr), proviene del sustrato y en algunos casos no son detectados, debido a que se encuentran por debajo del límite de detección de equipo. La presencia de oxígeno confirma la oxidación superficial sufrida por el material, una vez es extraído del reactor, pero esta se encuentra en niveles aceptables y normales para superficies pasivadas por capas de óxidos [9]. La figura 3 muestra el mapeo químico superficial para el

recubrimiento depositado a 300°C. Se observa una distribución uniforme de los elementos presentes, no se observa acumulación de material, lo que podría indicar una separación de fases. La homogeneidad del recubrimiento se verá representada en un mejor comportamiento en aplicaciones industriales.

Tabla 2. Porcentaje en peso de los elementos presentes en las películas de (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato obtenido por EDS. ND= no detectado.

Elemento	Porcentaje en peso (Wt%)					
	Temperatura (°C)					
	ambiente	50	100	150	200	300
Carbono C K	06.61	07.29	06.68	ND	ND	ND
Nitrógeno N K	31.18	36.04	28.31	29.07	28.50	32.04
Oxígeno O K	6.75	8.96	10.19	10.07	9.33	8.03
Aluminio Al K	20.89	18.62	18.82	24.9	23.82	24.53
Titanio Ti K	15.95	16.05	13.51	20.75	19.96	23.26
Vanadio V K	8.16	8.11	7.07	10.67	10.12	11.41
Hierro Fe K	10.46	4.94	15.42	4.25	7.94	0.72
Cromo Cr K	ND	ND	ND	0.29	0.35	ND

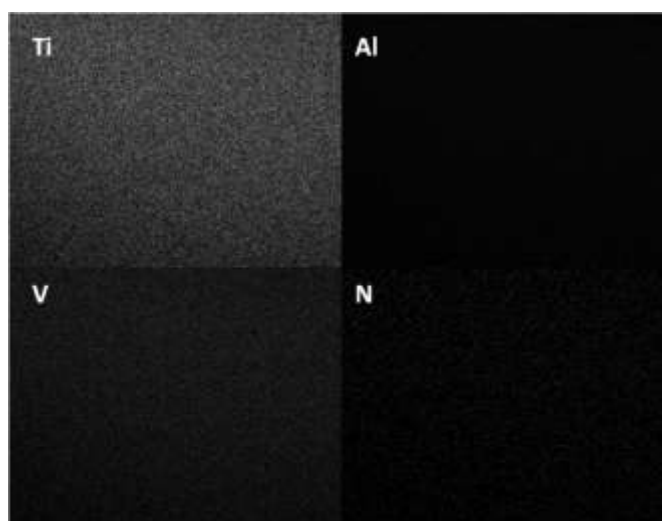


Figura 3. Mapeo químico de la película de (TiAlV)N depositada a 300°C, donde se observan los diferentes elementos presentes en la película, Titanio, aluminio, vanadio nitrógeno.

Simulación computacional

La figura 4a muestra la densidad total de electrones para un porcentaje de Aluminio de 11.11%, con energía total -10934.5668 Hartrees, la distribución de la superficie es homogénea y continua. La estructura muestra la mayor estabilidad del conjunto, mostrando baja reactividad y distribución de carga homogénea, no se observa creación o destrucción de enlaces. La densidad total para un porcentaje de 29.62% de Aluminio con una energía total de -7837.2002 Hartrees se observa en la figura 4b, a pesar de que la superficie es continua, aparecen distribuciones poco probables en los algunos sitios atómicos. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa la desaparición de interacciones entre los átomos de aluminio y vanadio con nitrógeno, este hecho se atribuye al incremento del porcentaje de aluminio, que para valores superiores a 25%, tiende a cristalizar en una estructura tipo hexagonal compacta (HCP), teniendo como estructura base el nitruro de aluminio HCP (AlN) [9], produciendo inestabilidad y pérdida de integridad en la estructura FCC. Los compuestos con menores porcentajes, tenderán a cristalizar teniendo como base la estructura

FCC del TiN. En concordancia con el análisis anterior, los enlaces entre átomos de titanio y nitrógeno permaneces invariantes, sugiriendo la formación de una combinación de AlN, TiN y VN, incluso cuando la estructura del AlN es HCP y la del VN cúbica [10, 14].

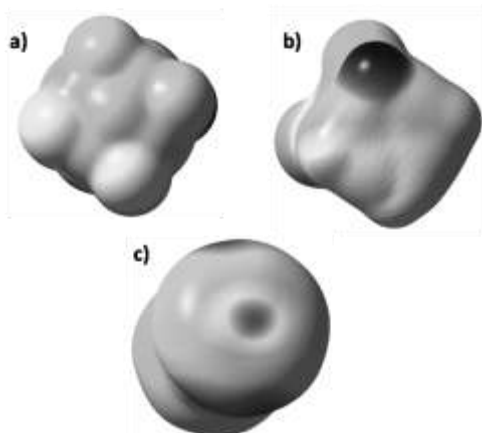


Figura 4. Densidad total de electrones: a) FCC-11.11% Al, b) FCC-29.62% Al y c) HCP-52.17% Al.

La figura 4c muestra la densidad total para un porcentaje de aluminio de 52.17%, con energía total -7655.3506 Hartrees, la estructura corresponde a una celda HCP, la cual es continua y coherente, fue posible determinar una transición en la hibridación del vanadio (de 2p a 4s), lo que indicaría que el comportamiento presente comportamiento metálico debido a la naturaleza del enlace Al-Al, predominante en esta configuración. Nuevamente, se determina que existe la probabilidad de encontrar combinaciones de AlN, TiN y VN; En este caso particular, el análisis de difracción de rayos X descarta la obtención de una combinación de fases.

Bola en Disco (BOD) y ensayo de adhesión

La figura 5a muestra el efecto de la temperatura de deposición en el coeficiente de fricción, para películas de TiAlVN depositadas a 300°C sobre sustratos de AISI-H13. Al aumentar la temperatura del sustrato, se reduce el coeficiente de fricción de 1.1 a 0.8. El mejor comportamiento tribológico de los recubrimientos obtenidos a mayor temperatura, se atribuye en parte al mejoramiento de la calidad superficial, por medio de la reducción de macrogotas, típicas del proceso de deposición por arco catódico reactivo [15] y al aumento en la densidad local, mejorando la dureza y el comportamiento plástico del material.

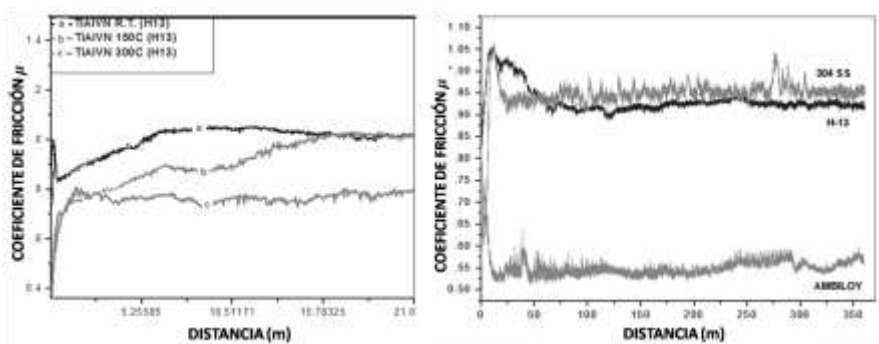


Figura 5. Coeficiente de fricción para los recubrimientos de TiAlVN, a) depositados a diferentes temperaturas, b) depositados a 300°C en diferentes sustratos.

Al ser los mejores resultados los obtenidos para recubrimientos depositados a 300°C, La prueba fue replicada para los diferentes sustratos usados (AISI-H13, AISI-304, ambiloy) (figura 5b). AISI H-13 y ambiloy muestran los mejores resultados en términos del coeficiente de fricción ~0.55, esto se debe a que el ambiloy se compone principalmente de tungsteno comprimido, un material duro, con excelentes prestaciones mecánicas y que supera en rendimiento a los aceros utilizados. En la figura 6 se observan los resultados obtenidos en el ensayo de rayado, el cual fue realizado a recubrimientos depositados a 300°C en acero 304. Las películas mostraron cargas críticas máximas de 5.41 N, indicando baja adhesión y la necesidad de utilizar una capa de adhesión de características similares a las del recubrimiento, con el fin de mejorar la difusión, el anclaje y por tanto la adhesión.

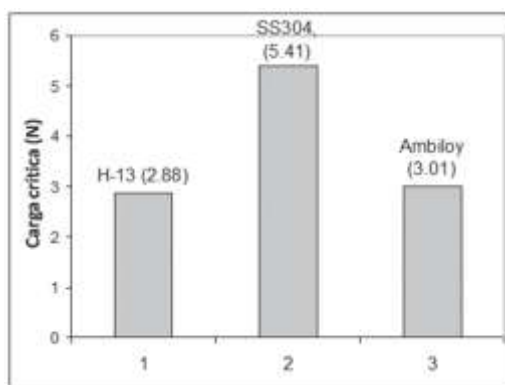


Figura 6. Cargas crítica para recubrimientos depositados a 300°C sobre diferentes sustratos

CONCLUSIONES

Los análisis realizados confirmaron la presencia del compuesto TiAlVN, obteniendo las energías de enlace características, así como los picos de difracción típicos del compuesto, además, de la disposición espacial en la superficie, obteniendo una distribución homogénea sin acumulación de material. Los recubrimientos depositados a mayor temperatura (300°C) poseen mayor densidad cristalográfica, confirmando que el aumento en la temperatura mejora la nucleación y la difusión de especies activadas. Los parámetros de red obtenidos varían entre 4,13 y 4,14 Å, dicha variación depende de la concentración de elementos que reemplazan átomos de Ti en el material. Dichos parámetros fueron utilizados para simular el comportamiento electrónico del material, encontrando que para porcentajes mayores a 25% de aluminio, el material tiende a cristalizar en una estructura HCP, de igual forma se determino que es posible una combinación de fases de los compuestos AlN, TiN y VN, para la estructura TiAlVN-HCP simulada, se observo una transición en la hibridación del vanadio, la cual indica un comportamiento semimetálico debido a la naturaleza metálica del enlace Al-Al que predomina sobre el sistema. Dichos comportamientos (Combinación de fases y presencia de enlaces metálicos) fueron descartados experimentalmente por medio de resultados obtenidos en los análisis de ESCA y XRD. Las propiedades tribológicas del material mejoran con el aumento en la temperatura de deposición, debido a la disminución de macrogotas, las cuales producen daños en la superficie del material por arado, micro-soldadura de partículas de desgaste y fatiga. Debido a la obtención de bajas cargas críticas durante la prueba de rayado, es necesario utilizar una capa semilla, que permita mejorar el anclaje del material y mejore la adhesión.

REFERENCIAS

- [1] D.M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, F. Sequeda, P.J. Arango. "The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique". Society of Vacuum Coaters, Vol 52 (2009), p. 32-37.
- [2] A. Ruden, J. S. Restrepo, M. Muñoz, J. M. González, A. Neira, F. Sequeda. "Efecto del Flujo de Nitrógeno en la Estructura, Orientación Preferencial y Análisis DFT de ZrN Depositado por Pulverización Magnetron Reactiva". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1 (3) (2009), p. 1009-1013.
- [3] A. Vyas, Y.G. Shen, Z.F. Zhou, K.Y. Li. "Nano-structured CrN/CNx multilayer films deposited by magnetron sputtering". Composites Science and Technology, Vol 68-14(2008), P. 2922-2929.
- [4] A. Joseph Nathanael, D. Mangalaraj, N. Ponpandian. "Controlled growth and investigations on the morphology and mechanical properties of hydroxyapatite/titania nanocomposite thin films". Composites Science and Technology, Vol 70-11 (2010), P. 1645-1651.
- [5] T.W. Scharf, A. Rajendran, R. Banerjee, F. Sequeda. "Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS₂) nanocomposite thin films". Thin Solid Films, vol 517 (2009), p. 5666-5675.
- [6] M.F. Cano, J.S. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, and F. Sequeda. "The Effect of Substrate Temperatures on Tribological Behavior of Ti-Al-N Coating Deposited by Magnetron Sputtering". Society of Vacuum Coaters, Vol 52 (2009), p. 37-43.
- [7] P.J. Martina, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman. "Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition". Surface & Coatings Technology, Vol 200 (2005), p. 2228-2235.
- [8] M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy P. Polcik, C. Mitterer. "Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools". Surf. & Coat. Tech. vol 200 (2005), p. 1867-1871.
- [9] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer. "Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti-Al-V-N coatings". Surface and Coatings Technology, Vol 200 5-6 (2005), P. 1731-1737.
- [10] H. Poláková, J. Musil, J. Vlek, J. Allaart, C. Mitterer. "Structure-hardness relations in sputtered Ti-Al-V-N films". Thin Solid Films, Vol 444 1-2 (2003), P. 189-198.
- [11] G. Sattonnay, O. Dimitrov. "Long-range order relaxation and phase transformation in γ -TiAl alloys". Acta Materialia, Vol 47-7 (1999), P. 2077-2087.
- [12] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer. "A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications". Surface and Coatings Technology, Vol 188-189 (2004), P. 358-363-
- [13] E. Lugscheider, K. Bobzin, St. Bärwulf, Th. Hornig. "Oxidation characteristics and surface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tools". Surface and Coatings Technology, Vol 133-134 (2000), P. 540-547.
- [14] G. T. Burstein, C. Liu, R. M. Souto. "The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution". Biomaterials, Vol 26-3 (2005), P. 245-256.
- [15] E. Restrepo, L.A. García, J.J. Castro, A. Devia. "Craters formation in a graphite cathode produced by pulsed arc at low pressure". Applied Surface Science, Vol 252-5 (2005), P. 1276-1282.
- [16] I. G. Brown, A. Anders, M. R. Dickinson, R. A. MacGill, O. R. Monteiro. "Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams". Surface and Coatings Technology, Vol 112 1-3 (1999), P. 271-277.
- [17] D. Briggs, M.P. Seah, 1993 John Willey & Sons Inc, Vol.1, second edition.