

CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS DE TIN, TIC Y TIN/TIC DEPOSITADOS POR ARCO PULSADO REACTIVO

D. M. Devia⁽¹⁾, J. S. Restrepo⁽²⁾, A. Ruden⁽²⁾, J. M. González⁽²⁾, F. Sequeda⁽²⁾, P. J. Arango⁽¹⁾

¹Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Campus La Nubia, Manizales – Colombia

²Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Universidad del Valle, Ciudadela Meléndez, Cali – Colombia

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

RESUMEN

Películas delgadas de nitruro de titanio, carburo de titanio y la multicapa TiN/TiC fueron depositadas sobre acero inoxidable 304 utilizando la técnica de arco pulsado reactivo y caracterizadas desde el punto de vista estructural y tribológico. La caracterización estructural se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X, mostrando orientación preferencial en el plano (111) característico de la fase FCC NaCl del TiN y TiC. El comportamiento tribológico se investigó usando la técnica de bola en disco, utilizando una bola de alúmina, velocidad de 10cm/s, carga de 1N a una distancia de 100m. El coeficiente de fricción promedio muestra valores de 0.54 para el TiN y 0.53 para la bicapa TiN/TiC. El desgaste muestra transiciones de sistemas adhesivos a abrasivos para todos los recubrimientos. Para determinar los mecanismos de desgaste se realizó una curva dinámica de desgaste midiendo los cambios en el perfil por medio de profilometría y observando las pistas de desgaste por medio de microscopía óptica.

Palabras Clave: TiC/TiN, Desgaste, Fricción

Tópico 6: Innovación

1 INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros depositados por la técnica de deposición física de vapor de arco pulsado han sido usados para modificar las propiedades superficiales de sustratos de acero, mejorando así sus propiedades tribológicas. En el caso los recubrimientos de TiN, TiC y multicapa TiN/TiC fueron depositados en aceros inoxidables AISI 304SS mostrando una interacción capa-sustrato. El nitruro de titanio pertenece a los nitruros de tipo intersticial, debido a la gran diferencia en electronegatividad entre el Titanio y el Nitrógeno, lo cual le confiere alta electronegatividad, conductividad térmica y eléctrica [1]. El nitruro de titanio es usado comercialmente debido a sus altas propiedades mecánicas y tribológicas [2]. Además es usado como un material biocompatible y como un contacto en celdas solares [3]. El carburo de titanio pertenece a los carburos intersticiales y solo puede cristalizar en sistema de tipo NaCl (FCC); la dureza es una de las características más promisorias de este material, pero presenta una baja adhesión a los sustratos de aceros, debido a su alta densificación, produciendo una baja reactividad en la interfase, mostrando pobre interdifusión, produciendo una capa que puede ser fácilmente removida al aplicar un esfuerzo. Debido a estos factores los sistemas multicapas de recubrimientos pueden actuar inhibiendo el agrietamiento o la fractura, incrementando la resistencia a la corrosión y el desgaste. Varias investigaciones han mostrado que los recubrimientos cerámicos en forma de multicapas, muestran mejor resistencia a la fractura comparado con un sistema monocapa [4]. Normalmente, las multicapas han sido crecidos en base a los materiales TiC/TiN, ZrN/TiN y algunas veces se han usado WC/W y TiN/Ti [5-7]. Las multicapas también muestran una alta dureza y una excelente resistencia a la corrosión [4]. En este trabajo se estudia la estructura y el comportamiento de la fricción y el desgaste de recubrimientos de TiN,

TiC y TiN/TiC, con el fin de observar la sinergia entre los compuestos debido a la generación de una nueva interfase.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de TiN, TiC y TiN/TiC fueron depositados usando la técnica de deposición física de vapor con Arco pulsado en discos de acero AISI 304 de ½” de diámetro, con un blanco de titanio con 99.99% de pureza y una mezcla de gases de Argón con nitrógeno y argón con metano, dependiendo del material que se desea depositar, en la Tabla 1, se muestra las condiciones de deposición. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos usando la técnica de haz paralelo con una fuente de Cu (K α) con una longitud de onda de 1.5406nm. El efecto de las propiedades tribológicas fue evaluado usando un tribómetro CSEM tipo bola sobre Disco, con una esfera de alúmina (Al₂O₃) de 6mm de diámetro, una carga normal de 1N, una velocidad de 100cm/s, 100m de distancia de prueba y cada 5m se analizó la pista de desgaste usando un microscopio óptico y se mido el perfil de desgaste usando un Perfilómetro AMBIOS XP2.

Tabla 1. Parámetros de Deposición de los Recubrimientos

| Recubrimiento | TiN | TiC | TiN/TiC |
|--|--------------------|---------------------|------------------------------------|
| Sustrato | AISI 304 SS | AISI 304 SS | AISI 304 SS |
| Atmosfera | N ₂ +Ar | CH ₄ +Ar | N ₂ +Ar+CH ₄ |
| Presión base (x 10 ⁻⁸) bar | 4 | 4 | 4 |
| Presión de trabajo (mbar) | 3 | 3 | 3 |
| Temperatura del sustrato (°C) | 100 | 100 | 100 |
| Voltaje (V) | 300 | 300 | 300 |
| Número de arcos | 4 | 4 | 4 |

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Estructura cristalina de la bicapa TiC/TiN fue determinada usando difracción de rayos X, los patrones son mostrados en la Figura 1. Los picos de difracción de las direcciones cristalográficas (111), (200), (220), (311) y (222) son observados en ángulos de difracción 36.4 °, 42.3 °, 62.5 °, 74.3 ° y 78.6 ° respectivamente, correspondientes a la fase FCC con un grupo espacial fm-3m. Se determinó un solapamiento de las estructuras de TiN y TiC, por el ensanchamiento de los picos de difracción. Los recubrimientos de TiN y el TiC tienen aproximadamente un mismo patrón, debido a las pequeñas diferencias en el parámetro de red reportado por A. Devia y colaboradores usando la misma técnica de deposición y parámetros similares [6]. La existencia de carbonitruro de titanio (TiCN) es también observado, este es inherente a la alta energía de la técnica de Arco Pulsado, forzando la formación de enlaces Ti-C, Ti-N y C-N, además se observan algunos picos correspondientes al sustrato AISI 304SS.

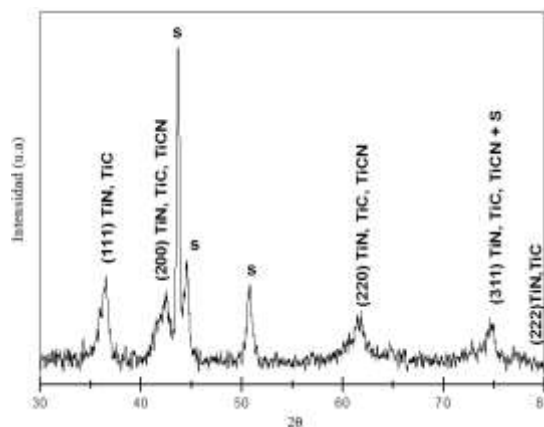


Figura 1. Patrón de Difracción de Rayos X de la bicapa TiN/TiC.

En la figura 2a el resultado de la prueba de desgaste es presentada, para el acero AISI 304SS y la profilometría antes y después de la prueba (figura 2b); el promedio del coeficiente de fricción fue de 0.93 el cual ha sido reportado por J. M González y colaboradores [8], el comportamiento inicial de la curva de fricción posiblemente se debe a la remoción de la capa de óxido de cromo que presentan los aceros inoxidable que los protegen contra la corrosión y el ambiente, de manera que una vez que es removida está, el coeficiente de fricción alcanza su estado estacionario.

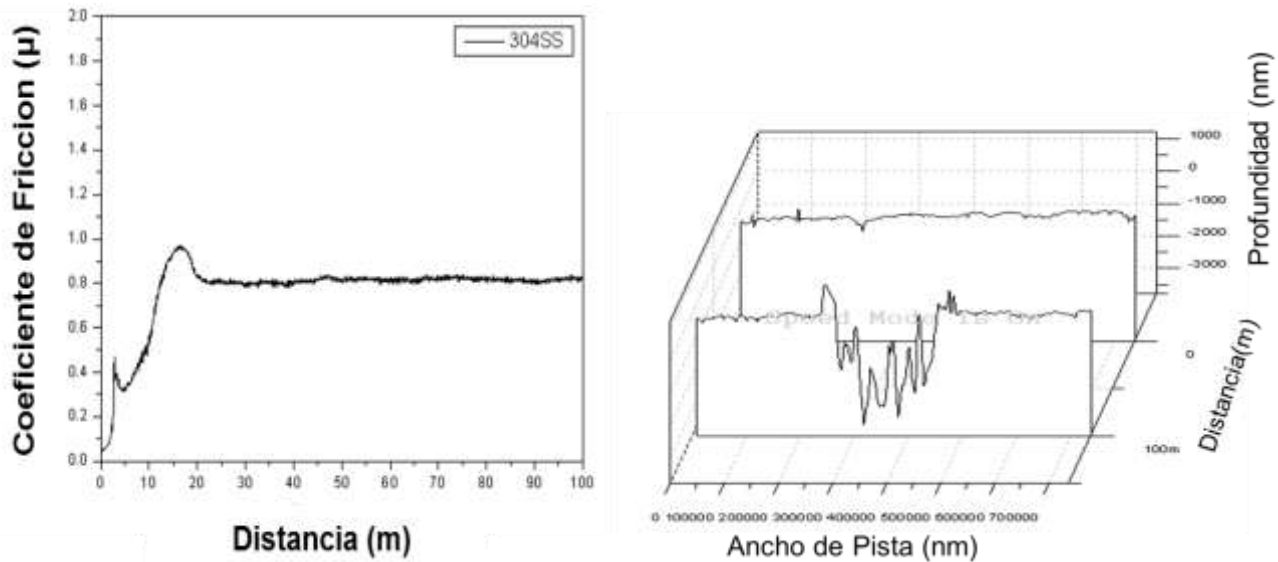


Figura 2. a) Curva del coeficiente de fricción y b) perfil de desgaste para el sustrato.

La figura 3, muestra el coeficiente de fricción para TiN, TiC y la bicapa TiN/TiC, la monocapa de carburo de titanio es el primer sistema recubierto que falla, debido a la baja adherencia y la alta densidad, ya que la difusión atómica entre el sustrato y el recubrimiento no es promovida. El valor promedio de coeficiente de fricción fue de 0.3 antes de la falla a los 5m de distancia. Por otro lado el coeficiente de fricción del Nitruro de titanio fue de 0.45 antes de la falla de la película ~25m de deslizamiento, mostrando un mejoramiento del coeficiente de fricción respecto al sustrato. La sinergia entre ambos materiales es observada, mostrando una alta adherencia entre el sustrato y el TiC. La bicapa falla alrededor de los 45m de deslizamiento, con un coeficiente de fricción promedio de 0.32.

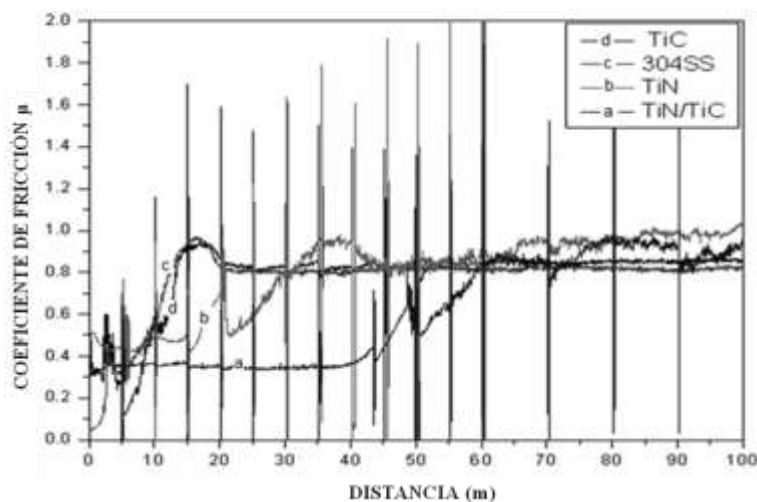


Figura 3. Curva del coeficiente de fricción para los sistemas recubiertos y el sustratos.

En la figura 4 se presenta el perfil de desgaste y las micrografías de las huellas de bola en disco para el recubrimientos de nitruro de titanio a medida que la prueba es desarrollada, en los primeros 10 m en el perfil no observan mayores cambios, debido a que solo se pulen las rugosidades iniciales originando así una zona más brillante que puede observarse en las micrografías a 5 y 10 m. Entre los 20-25m de la prueba se observa remoción de material por el mecanismo de arado, producto de las partículas desprendidas por pulimiento de la rugosidad inicial, de manera que estas, actúan como un tercer cuerpo entre el par tribológico, originando daño del recubrimiento, debido a que estas partículas se incrustan en la pista de desgaste, produciendo deformación y fatiga localizada, lo que incrementa el agrietamiento superficial. La imagen a 50X muestra micro-agrietamiento por abrasión y delaminación del recubrimiento. El micro arado puede ser observado en la profilometría a una distancia de 20m y la posterior falla a los 25m. Después de esto el coeficiente de fricción incrementa hasta alcanzar el coeficiente de fricción del acero AISI 304SS (figura 3), las micrografías a 60m muestran el agrietamiento en los bordes de la pista donde el recubrimiento se delamina.

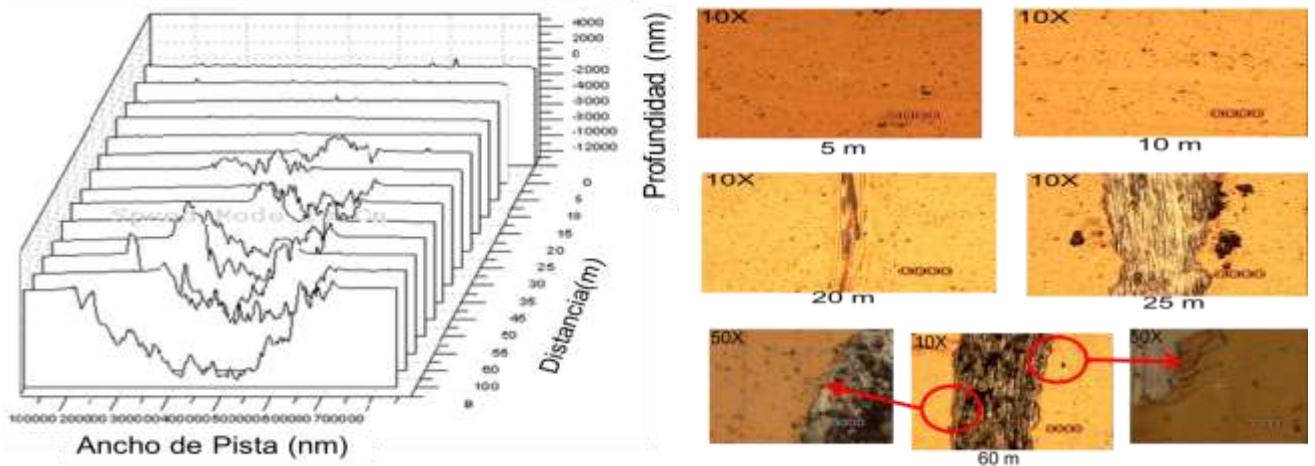


Figura 4. Perfil de desgaste y micrografías de la huella del nitruro de titanio durante la prueba de pin on disc.

La película delgada de TiC falla después de los 5m, inicialmente se observan procesos abrasivos-adhesivos, produciendo micro-partículas endurecidas por la deformación plástica. En esta pista de desgaste se observa la presencia de delaminación, dejando al sustrato sin protección incrementando el coeficiente de fricción (figura 5).

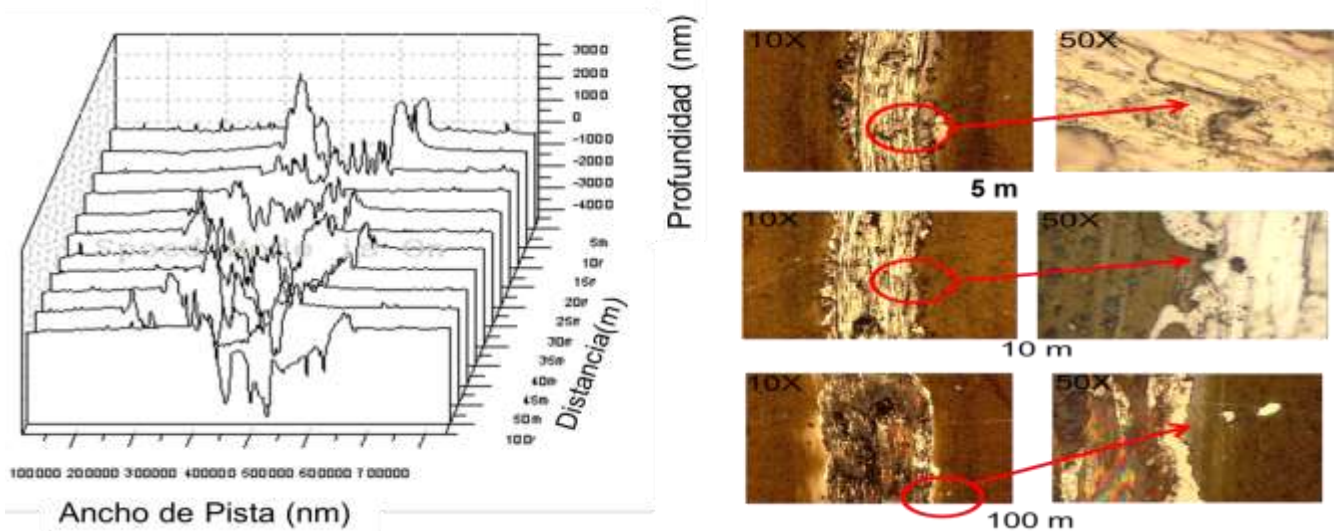


Figura 5. Perfil de desgaste y micrografías de la huella del carburo de titanio durante la prueba de pin on disc.

En la figura 6 se muestran las micrografías y la profilometría para la bicapa, en los primeros 20m de deslizamiento el proceso es dominado por el pulimiento de asperezas, donde algunas de estas debido al constante paso de la fuerza producen erosión y arado sobre la superficie del recubrimiento, como se muestra después de los 20m de deslizamiento, a pesar de esto el recubrimiento soporta la carga hasta los 55m, produciéndose posteriormente la falla.

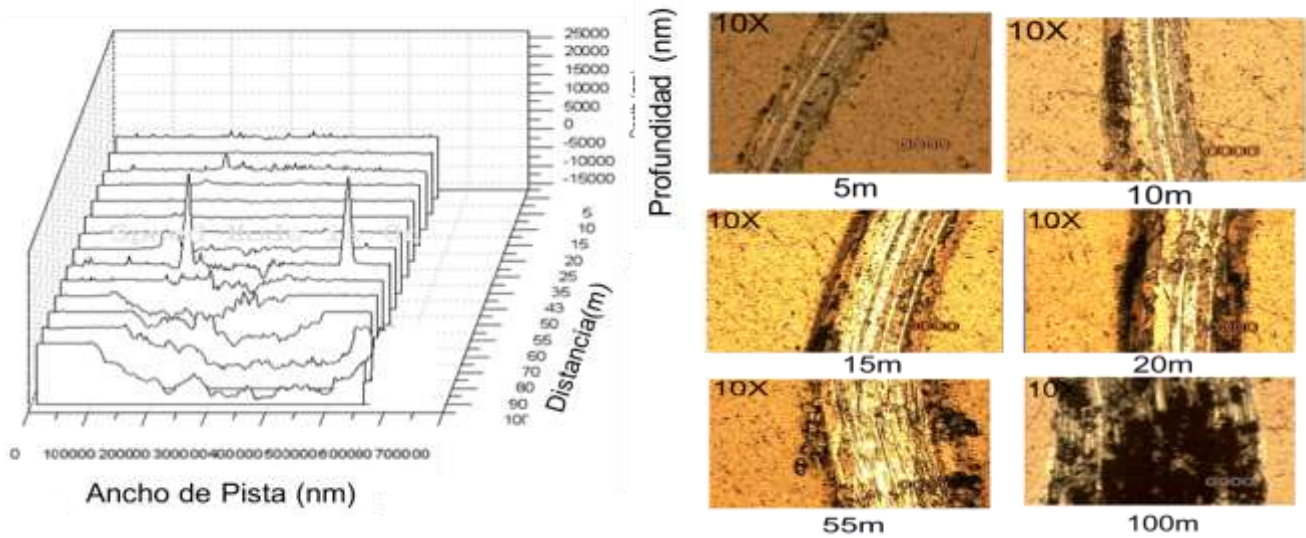


Figura 6. Perfil de desgaste y micrografías de la huella de la bicapa TiN/TiC durante la prueba de pin on disc

En la figura 8 se observa la tasa desgaste para todos los recubrimientos y el acero a través de la distancia de prueba, usando el Perfilómetro y la ecuación (1), donde V es el volumen desgasta medido vía profilometría, L es la distancia de prueba y w es la carga aplicada. Como es de esperarse, la bicapa es la más estable, debido a alta compatibilidad de la estructura cristalina FCC, permitiendo alta adherencia, mejorando el desempeño tribológico evitando la rápida degradación del substrato. Los recubrimientos de TiN y TiC presentan una mayor velocidad de desgaste que la bicapa, confirmando el resultado obtenido por profilometría, mostrando desgaste abrasivo-adhesivo. Para el TiN se observa un decrecimiento en el desgaste hasta la falla.

$$k = \frac{V}{Lw} \quad \text{Ecuacion (1)}$$

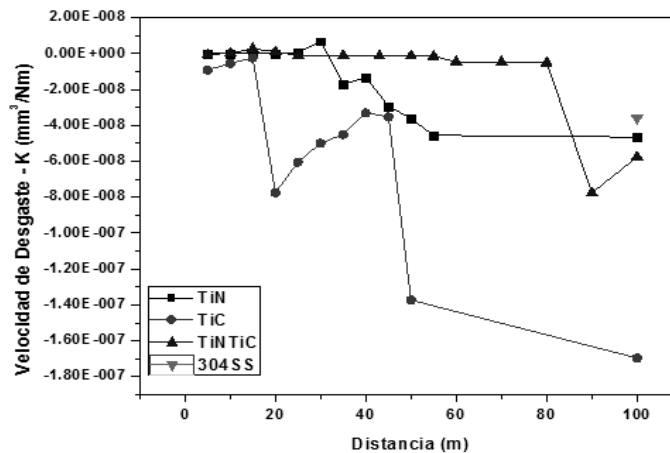


Figura 7. Velocidad de desgaste medida durante el desarrollo de la prueba de pin on disc.

4. CONCLUSIONES

- La técnica de deposición física de vapor por arco pulso es una técnica que permite obtener bicapas de TiC/TiN con buenas propiedades mecánicas y tribológicas.
- Durante la fabricación de las multicapas, la formación de TiCN en la interfase mejora la adhesión entre el TiC en el TiN mejorando el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste.
- El coeficiente de fricción durante el estado estacionario y el desgaste son menores y estable para la multicapa comparado con las monocapas.
- El desgaste moderado debido a la deformación plástica (microgrietas, debris, fatiga superficial) es el mecanismo de desgaste predominante

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el soporte económico brindado por COLCIENCIAS (Fundación Nacional Colombiana de Ciencias), bajo el proyecto número 1106-452-211158. Agradecemos Doctor Alfonso Devia Cubillos (en memoria) Universidad Nacional de Colombia sede Manizales – Laboratorio de Física del Plasma LAFIP.

6. REFERENCIAS

- [1] H.O. Person, HandBook of Refractory Carbides and Nitrides Properties, Noyes Publications, 1996.
- [2] A. Azushima, Y. Tanno, H. Iwata, K. Aoki. “Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition,” *Wear* 265 (2008) 1017–1022.
- [3] J.M. Albella, “Láminas Delgadas y Recubrimientos,” Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid – España. 2003.
- [4] S.-M. Yang, Y.-Y. Chang, D.-Y. Lin, D.-Y. Wang, W. Wu, “Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process,” *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2176–2181.
- [5] R. Ospina, H.A. Castillo, V. Benavides, E. Restrepo, Y.C. Arango, D.F. Arias, A. Devia, “Influence of the annealing temperature on a crystal phase of W/WC bilayers grown by pulsed arc discharge,” *Vacuum* 81 (2006) 373–377.
- [6] A. Devia, V. Benavides, E. Restrepo, D.F. Arias, R. Ospina. “Influence substrate temperature on structural properties of TiN/TiC bilayers produced by pulsed arc techniques,” *Vacuum* 81 (2006) 378– 384.
- [7] D.F. Arias, Y.C. Arango, A. Devia. “Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique,” *Applied Surface Science* 252 (2005) 1175–1181.
- [8] J.M. González, A. Neira, A. Ruden, F. Sequeda, A. Devia, “Influence of Substrate Temperature on Structure and Tribological Properties of TiAlNV,” 51st Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, pp. 666 - 672, 2008.