

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS CON BICAPA Zr/ZrN

P. Pineda, D.F. Arias, A. Pulzara, A. Devia, Y. Arango, M. Arroyave
Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.
Laboratorio de Física del plasma LAFIP

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la producción de recubrimientos duros en bicapa de Zr/ZrN por técnica PAPVD. La caracterización fue realizada con las técnicas AFM, XRD, SEM y cámara salina. Los resultados obtenidos señalan que la morfología de la película se caracteriza por tener granos homogéneos uniformemente distribuidos en la superficie, se formaron interfases suaves y capas con escasas porosidades, la bicapa exhibe un comportamiento muy favorable frente a efectos corrosivos y se identifican en los espectros las dos fases propias de este crecimiento: ZrN cúbico como monocapa cerámica y Zr hexagonal como capa metálica.

INTRODUCCIÓN

Debido a las propiedades que les son inherentes, ciertos recubrimientos pueden mejorar considerablemente la resistencia al desgaste de los componentes mecánicos. Mayor dureza, bajos coeficientes de fricción y la inercia química, son algunas propiedades que pueden ser incorporadas a la superficie del material de base. Los recubrimientos cerámicos (nitruros, carburos y óxidos) son utilizados para el mejoramiento de las propiedades tribológicas. Dentro de estos, los nitruros de los metales de transición como el nitruro de titanio, son históricamente los más usados^[1,2]. En la industria, estos recubrimientos son utilizados básicamente para ampliar la vida útil de las herramientas de corte, éstos se empezaron a implementar desde la década de los 60 aportando un significativo aumento en la productividad^[2]. El TiN fue la primera película disponible y aunque su uso se mantiene, en las últimas dos décadas se ha incrementado el estudio de otros recubrimientos tanto en monocapa como en multicapa, en busca de mejores propiedades. Como se ha demostrado también, las superficies recubiertas con multicapas sufren un considerable menor desgaste que aquellas que son recubiertas con una sola capa (TiN o TiC)^[3]. Existen ya numerosos reportes de películas dispuestas en multicapas, tal es el caso de la disposición Ti/TiN^[4,5,6]. Revisiones previas a la preparación de bicapas de Zr/ZrN fueron realizadas sobre monocapas de ZrN, se ha demostrado que aunque posee una menor dureza (2800H_v) que el TiN (2900 H_v)^[7], este recubrimiento ofrece un bajo coeficiente de fricción (0.30)^[8] y además, por su capacidad para incorporar rápidamente el oxígeno, forma en su superficie una capa pasiva protectora a efectos corrosivos^[9].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para obtener recubrimientos con bicapas de zirconio y nitruro de zirconio, se utilizó un sistema de arco pulsado a través de la descarga de un banco de condensadores con el ajuste previo de los parámetros experimentales. Como sustrato se empleó una muestra de acero inoxidable 316 pulido mecánicamente y luego sometido a una limpieza con un solvente químico (normalmente hexano o alcohol). Éste se coloca en el ánodo a una distancia de 7

mm del blanco de zirconio. La cámara es evacuada hasta una presión de 5×10^{-5} mbar. Seguidamente, se introduce argón como gas no reactivo hasta 1.7 mbar y se realiza un sputtering usando una corriente de 50 mA durante un tiempo de 10 min para eliminar las impurezas superficiales del sustrato y aumentar un poco la temperatura del mismo. Para la primera capa se producen 10 descargas a un voltaje de 340 V. La última capa se produce utilizando nitrógeno como gas reactivo a una presión de 0.8 mbar aprox y conservando los demás parámetros experimentales.

Las bicapas obtenidas fueron evaluadas en cuanto a su morfología, estructura y resistencia a la corrosión empleando técnicas de AFM, XRD, SEM y cámara salina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A nivel macroscópico las superficies de las bicapas son brillantes y de color dorado. Su morfología fue evaluada cualitativamente por medio de AFM. La Fig. 1 muestra una imagen característica de la superficie, la distribución aleatoria de los granos ovalados de tamaño homogéneo (típicamente con área promedio de $0.3 \mu\text{m}^2$) predomina en la superficie. Un estudio sobre la morfología con el software SPIP, determinó que la rugosidad media de este recubrimiento es de 17.9nm. Una micrografía transversal fue obtenida mediante SEM con resolución de 1500X (ver Fig.2). En ella se observa un recubrimiento del sustrato con dos monocapas, se reconoce una interfase suave con baja difusión entre ellas. Se resalta su homogeneidad y la ausencia de porosidades significativas.

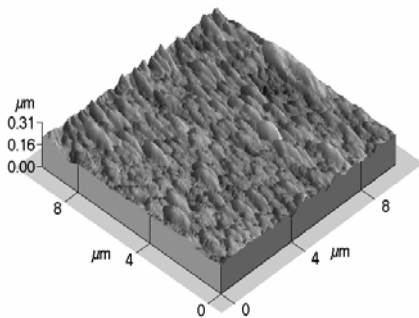


Fig.1. Imagen AFM de la superficie de Zr/ZrN

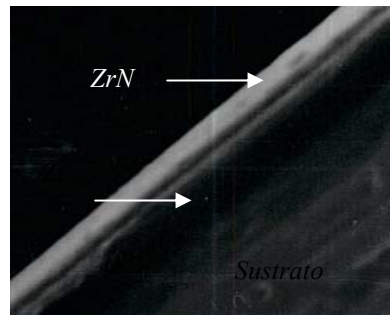


Fig.2. Imagen SEM del perfil de la bicapa Zr/ZrN

El espectro de difracción XRD (ver Fig. 3) muestra claramente la existencia de dos fases: tanto el zirconio (Zr) como elemento en su fase hexagonal, cuyo pico de mayor intensidad corresponde a $2\theta = 31.958^\circ$ en la dirección (100), como el compuesto nitruro de zirconio (ZrN) en fase cúbica con pico de mayor intensidad correspondiente a $2\theta = 34^\circ$ según dirección (111). Se presenta una traslapación entre algunos picos de las dos fases que constituyen la película debido a la proximidad en 2θ para los mismos. También se identifican en el espectro las líneas bastante intensas del sustrato debido a su proximidad al recubrimiento de poco espesor.

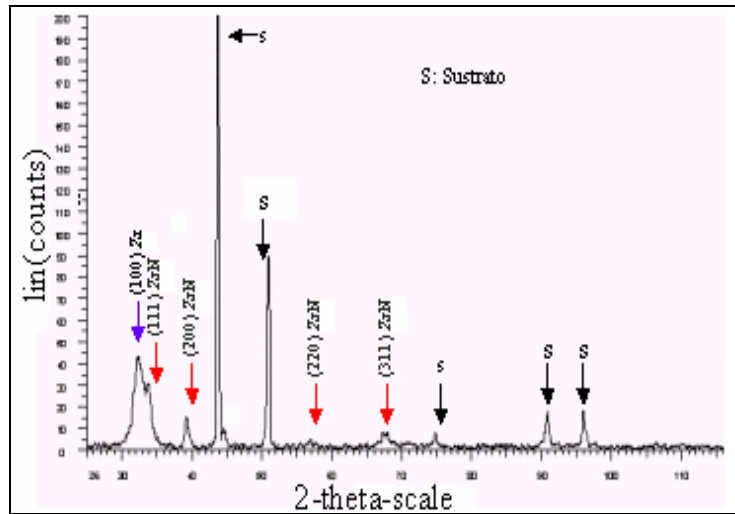


Fig. 3. Espectro XRD de la bicapa de Zr/ZrN

Se realizaron también pruebas de cámara salina a varias muestras sobre el mismo sustrato recubiertas con la bicapa y monocapas de ZrN/TiN, TiN/ZrN, TiN y ZrN respectivamente. Los recubrimientos estuvieron inmersos en solución salina basadas en yoduro de sodio con pH 6.5 a 7.2 a 35°C y al cabo de 500 horas, las películas en monocapa de TiN y en bicapa de ZrN/TiN dieron muestras de oxidación. Las observaciones señalaron entonces que la bicapa de Zr/ZrN presenta mayor resistencia a la corrosión confirmándose así la propiedad altamente anticorrosiva de este material. En la figura 4 se presentan imágenes tomadas a través de un microscopio óptico al área de 1 mm² de tres muestras analizadas. Como puede apreciarse, la película en estudio presenta una superficie prácticamente igual a la de otra semejante pero que no fue sometida a la prueba, no así, la superficie de la bicapa de ZrN / TiN presenta huellas de corrosión.



Fig. 4.a Muestra de Zr/ZrN no expuesta



Fig. 4.b Muestra de Zr/ZrN expuesta

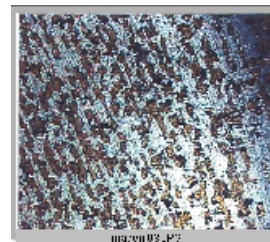


Fig. 4c Muestra de ZrN/TiN expuesta

CONCLUSIONES

Las bicapas de Zr/ZrN obtenidas con la técnica PAPVD por arco pulsado presentan estructura policristalina, en fase hexagonal para la capa metálica de zirconio y cúbica para el nitruro de zirconio, poseen superficies bastante homogéneas e interfaces suaves entre las monocapas. La reproducibilidad de las mismas hacen de este sistema un método adecuado de obtención para el estudio de sus propiedades tribológicas. Las pruebas de resistencia a la corrosión sugieren que este recubrimiento con bicapa Zr/ZrN ofrece nuevas posibilidades para el mejoramiento de superficies expuestas a ambientes que promuevan la oxidación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen de manera especial a la Universidad Nacional por el apoyo económico, a las instituciones JICA Y CNEA por ofrecer un soporte sólido para la capacitación en recubrimientos por plasma, al DIMA por dar impulso a la investigación a través de la gestión de diversos proyectos y a Mabe Colombia por su valiosa colaboración en cuanto a las pruebas de cámara salina.

REFERENCIAS

- [1]. J.D. Brown, M.R. Govers, Study of Titanium-Nitrogen films deposited in an Electron Beam Evaporation Unit, *J.Vacuum Science and technology A* 13(5) 2328-2335 1995.
- [2]. R. Edwards, *Cutting Tools*, the institute of materiales 36-49 1993.
- [3]. M.Ohring “ *The Materials Science of Films*”, Academic Press, N. York, (1992)
- [4]. M.Larsson, Ma Bromark , P.Hedenqvist, S.Hogmark, Deposits and mechanical properties of multilayered PVD Ti-TiN coatings, *Surface and Coatings Technology* 76/77 202-205 1995.
- [5]. K.J.Ma.Bloyce, T.Bell, Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayers coatings. *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 297-302.
- [6]. M.Flores, O.Blanco, S.Jul, C.Pina, J. Heiras, *Surface coating and technology* 108-109 (1998).
- [7]. Rodrigo, Adolfo. *Cuarto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CAC Ediciones técnicas CNEA. 2001.
- [8]. WWW.vaportech.com/news/trief/brf10.html
- [9]. Rointanf. Bunshah. *Metallurgical application. Handbook of Deposition*
- [10]. *Technologies for films coating science Technology and application. Second Edition* Pp. 747-748.
- [11]. *Edition* Pp. 747-748.