



**Caracterización Microestructural del Recubrimiento
CrTiAlSiN Depositado Sobre Metal Duro K20
Mediante Sistema de *Cosputtering*.**

Fredy Antonio Estupiñán Monguí

Universidad ECCI
Dirección de Posgrados - Maestría en Ingeniería
Bogotá – Colombia
2020

**Caracterización Microestructural del Recubrimiento
CrTiAlSiN Depositado Sobre Metal Duro K20
Mediante Sistema de *Cosputtering*.**

Fredy Antonio Estupiñán Monguí

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:
Magister en Ingeniería con Énfasis en Mecánica

Director:
Ph. D Luis Carlos Ardila Téllez

Línea de Investigación:
Materiales y Procesos Grupo GIDMyM

Universidad ECCI
Dirección de Posgrados - Maestría en Ingeniería
Bogotá – Colombia
2020

AGRADECIMIENTOS

Mi mayor agradecimiento al PhD. Luis Carlos Ardila Téllez, docente de posgrados e investigación de la Universidad ECCI quien luego de una invitación pública a trabajar en el proyecto me acepta para ser parte del grupo de trabajo. Durante todo el tiempo que se desarrolló el trabajo de grado su apoyo fue constante y vital aportando toda su capacidad y conocimiento científico, agradezco su dedicación y todo el empeño en la realización de esta tesis de grado sobre todo en los momentos donde se presentaron mayores dificultades.

Agradezco a la Universidad ECCI por facilitar todos los espacios de trabajo requeridos, entre ellos el laboratorio de materiales, laboratorio de control numérico, laboratorio de microscopia electrónica de barrido, laboratorios de química entre otros, también por haberme aceptado en la maestría en ingeniería, así como a todos los docentes que compartieron sus conocimientos y su apoyo en el desarrollo de cada una de las asignaturas. Asimismo, por lo financiación, a través de la convocatoria interna No. 4 de 2018, gracias a la cual fue posible adquirir materiales e insumos para adelantar satisfactoriamente este proyecto. A los compañeros que compartieron conmigo esta experiencia.

A la Universidad ECCI, Universidad Nacional de Colombia y a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) por hacer parte del convenio interinstitucional sobre el cual se sustentó la ejecución de esta tesis de Maestría.

A la Universidad Nacional sede Bogotá al Ph.D Jhon Jairo Olaya Flórez por ser parte del proyecto y permitir realizar todos los recubrimientos CrTiAlSiN en el laboratorio de materiales. Al MSc Fabio Fernando Vallejo Bastidas por su colaboración en el depósito de los recubrimientos y asesoría en la comprensión de la técnica.

Al Ph.D William Arnulfo Aperador Chaparro por su valiosa colaboración en la toma de los análisis de difracción de rayos X.

Finalmente, a la empresa Hemeind Ltda en cabeza de Javier Pinilla y Eugenio Monguí muchas gracias por todo el apoyo brindado durante la realización de la maestría y construcción del proyecto de grado, mi gratitud por compartir su amplio conocimiento y sabiduría en lo que fue requerido.

RESUMEN

En el presente trabajo de grado se estudió el efecto de la adición de silicio en el recubrimiento TiAlCrN a partir de la caracterización microestructural, propiedades mecánicas y desgaste de este depositado sobre sustrato de metal duro K20. Para la obtención de estas películas delgadas se empleó la técnica de deposición en fase vapor (PVD) con magnetrón desbalanceado (cosputtering), utilizando el equipo propiedad de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, que cuenta con dos magnetrones y dos fuentes, una de corriente alterna y otra con corriente continua.

Las técnicas de caracterización empleadas durante este trabajo incluyen la microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría dispersión de energía de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (XRD), así como también la técnica de nanoindentación para medidas de dureza y un equipo de desgaste según la norma ASTM B611.

Para estos últimos se adecuó mecánicamente y electrónicamente la máquina de ensayos de norma ASTM G65 existente en la Universidad ECCI, garantizando repetitividad en los ensayos en cada una de las dos normas. Asimismo, se modificó el equipo teniendo el análisis de películas delgadas, razón por la cual se modifica el peso de la masa por un valor de 1000 g con dimensiones de $\varnothing 127\text{mm}$ por una longitud de 10mm, obteniendo así una fuerza sobre la probeta de 37.2N.

En cuanto al depósito, la variación en los parámetros llevó a obtener las mayores durezas con 170 V en la fuente RF del blanco de cromo y 270 V para la fuente DC del blanco de TiAl donde se dispusieron las piezas de silicio y una temperatura de 270 °C.

A nivel microestructural se evidenció que la adición de silicio provocó aumento en el parámetro de red, disminución del tamaño de cristalito y aumento en dureza y módulo elásticos que son razonables debido a la incorporación de silicio en la red del TiAlCrN.

El efecto del silicio sobre las propiedades antes descritas está asociado a la ley de Hall Petch debida al afino de grano; no obstante, en los recubrimientos dicha ley es aplicable siempre que se considere una fase matriz suficientemente dura sumado a intercaras finas que no produzcan ablandamiento. Sin embargo, es necesario evidenciar esto mediante microscopía electrónica de transmisión. Existe otra teoría, que en función de los resultados de este trabajo de grado cobra más validez y es la

que relaciona el incremento en la dureza debido al refinamiento microestructural que produce el bloqueo de las bandas de deslizamiento por los límites de grano.

El comportamiento a desgaste es otra propiedad importante a la hora de analizar la integridad de los recubrimientos y sustratos. En primer lugar, con el equipo de desgaste modificado para la norma ASTM B611 se realizaron medidas y validaciones de este a partir de ensayos sobre el sustrato (metal duro K20) las cuales mostraron alta reproducibilidad con promedio de pérdida de masa de 0.7826 g y varianza de 0.0857. Esto indica que el proceso es robusto viéndose poco afectado por factores externos de ruido.

En segundo lugar, se realizaron medidas sobre el recubrimiento bajo las condiciones antes mencionadas. Los resultados de estas medidas muestran una relación directa entre la dureza, el módulo elástico y el desgaste. En este sentido, y como ya se discutió, el silicio genera reducción en el tamaño de cristalito aumentando la dureza y módulo elástico, provocando menores pérdidas de masa y volumen de material. Esto se demostró lo estableciendo las relaciones H/E y H^3/E^2 en donde su aumento está bien correlacionado con un mejor desempeño de estos materiales frente la resistencia al desgaste

Palabras Clave: Caracterización Microestructural, *Cosputtering*, Desgaste, propiedades mecánicas, Metal Duro K20, Recubrimiento CrTiAlSiN.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	10
2.	PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	13
2.1	DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	13
2.2	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	13
3.	OBJETIVOS	14
3.1	OBJETIVO GENERAL	14
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
4.1	SUSTRATO METAL DURO ISO K20	15
4.2	CONCEPTO Y ESPECIFICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS	18
4.3	PULVERIZACIÓN CATODICA “SPUTTERING”	19
4.3.1	MÉTODOS DE DEPOSICIÓN EMPLEANDO PULVERIZACIÓN CATÓDICA	20
4.3.1.1	DC Sputtering por Diodo (Planar)	20
4.3.1.2	DC Magnetron Sputtering	20
4.3.1.3	DC Magnetron Sputtering Unbalanced	21
4.3.1.4	DC Magnetron Sputtering Pulsed	21
4.3.1.5	Sputtering RF	21
4.3.1.6	Sputtering AC	22
4.3.2	SPUTTERING REACTIVO	22
4.3.3	VARIABLES DURANTE EL PROCESO DE SPUTTERING	23
4.3.3.1	Temperatura	23
4.3.3.2	Potencia	23
4.3.3.3	Presión	24
4.3.3.4	Voltaje de Polarización	24
4.3.4	CRECIMIENTO DE PELÍCULAS POR SPUTTERING	25
4.3.4.1	Condensación y Nucleación	25
4.3.4.2	Crecimiento de Núcleos	26
4.3.4.3	Formación de Interface	27
4.3.4.4	Crecimiento de Recubrimientos	27
4.4	RECUBRIMIENTOS BASADOS EN NITRUROS	28
4.4.1	NITRURO DE TITANIO (TiN)	28

4.4.2	NITRURO DE CROMO (CrN)	29
4.4.3	NITRURO DE ALUMINIO TITANIO (AlTiN).....	30
4.4.4	NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN)	31
4.4.5	NITRURO DE ALUMINIO CROMO (AlCrN)	32
4.4.6	NITRURO DE CROMO TITANIO ALUMINIO SILICIO (CrTiAlSiN).....	33
5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
5.1	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	35
5.2	ESPECTROMETRÍA DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).....	37
5.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	38
5.4	DUREZA – NANOINDENTACIÓN.....	39
5.5	ENSAYOS DE DESGASTE (ASTM B611)	41
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1	DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS	42
6.2	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).....	44
6.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	47
6.4	DUREZA	49
6.5	ENSAYOS DE DESGASTE (ASTM B611)	51
6.5.1	PUESTA A PUNTO MÁQUINA ENSAYOS ASTM B611	51
6.5.2	PREPARACIÓN DEL COMPONENTE ABRASIVO PARA ASTM B611	58
6.5.3	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS PARA ASTM B611	59
6.5.4	RESULTADOS ENSAYOS DESGASTE EN PROBETAS K20.	60
6.5.5	RESULTADOS ENSAYOS DESGASTE EN RECUBRIMIENTOS.....	62
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	69
8.	BIBLIOGRAFIA.....	71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del metal duro según el tamaño del grano [18]	17
Tabla 2. Propiedades del Nitruro de Titanio (TiN) [44]	29
Tabla 3. Propiedades del Nitruro de Cromo [44]	29
Tabla 4. Propiedades del Nitruro Aluminio Titanio [44]	31
Tabla 5. Propiedades del Nitruro de Titanio Silicio [44]	32
Tabla 6. Propiedades del Nitruro de Aluminio Cromo [44]	32
Tabla 7. Parámetros de proceso usados en el depósito de los recubrimientos	42
Tabla 8. Composición química de los recubrimientos obtenida por EDS	44
Tabla 9. Parámetros de red para los recubrimientos CrTiAlN con diferentes contenidos de silicio calculados a partir de los resultados de DRX	48
Tabla 10. Tamaño de cristalito para los recubrimientos CrTiAlN con diferentes contenidos de silicio calculados a partir de los resultados de DRX	49
Tabla 11. Dureza y módulo de Young para los recubrimientos CrTiAlN con diferentes contenidos de silicio	49
Tabla 11. Datos Técnicos del PHDE <i>EMPACK</i> [44]	54
Tabla 12. Valores Indicados para Recipiente ASTM B611	55
Tabla 13. Resultados Peso Probetas K20 Antes del Ensayo Desgaste	59
Tabla 14. Condiciones Ensayo Desgaste para Sustrato K20	60
Tabla 15. Resultados Peso Probetas K20 Después del Ensayo Desgaste	60
Tabla 16. Masa Perdida para Sustrato K20	61
Tabla 17. Volumen Perdido para Sustrato K20	61
Tabla 18. Resultados de las Pruebas de Desgaste ASTM B611 en Recubrimientos	62
Tabla 19. Área sin Recubrir Después del Test de Desgaste	65
Tabla 21. Propiedades mecánicas de los recubrimientos TiAlCrN con diferentes contenidos de silicio y relación entre módulo elástico y dureza	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relación entre la tenacidad y el aglutinante en el metal duro [15]	16
Figura 2. Materiales Norma ISO [17]	17
Figura 3. Pulverización Catódica Esquema Físico y Sistema Básico de Deposición [24].....	19
Figura 4. Etapas Iniciales Crecimiento de Películas Delgadas Mediante Técnicas PVD [24]	26
Figura 5. Modos de Crecimiento: a. Mono capas, b. Islas, c. Combinado [24]	26
Figura 6. Herramientas Recubiertas con TiN [43].....	28
Figura 7. Troquel Especial Recubierto con CrN [50]	30
Figura 8. Herramientas de Corte Recubiertas con AlTiN [52]	30
Figura 9. Herramientas de Corte Recubiertas con TiSiN [52].....	31
Figura 10. Punzones y Fresas Frontales Recubiertas con AlCrN [50] [52].....	33
Figura 11. Inserto de Fresado Recubierto con CrTiAlSiN [61].....	34
Figura 12. Esquema General Microscopio Electrónico de Barrido SEM [64]	35
Figura 13. Fenómenos Físicos en Microscopio Electrónico de Barrido SEM [64].....	36
Figura 14. XRD Ley de Bragg en Difracción de Rayos X [68]	38
Figura 16. Esquema General del Ensayo de Desgaste ASTM B611 [70]	41
Figura 17. Evolución de la composición del recubrimiento y la dureza con el voltaje en la fuente RF	43
Figura 18. Imágenes SEM de la superficie de los 4 recubrimientos de TiAlCrN depositados sobre WC Co sin silicio (a) con 1.4% Si (b), con 3.4% Si (c) y con 7.1 % de Si (d) con sus respectivos análisis EDS.	46
Figura 19. Patrón de difracción para CrTiAlSiN.....	47
Figura 20. Patrones de difracción para CrTiAlSiN con diferentes contenidos de silicio (a) y detalle del corrimiento de los picos en el plano (200) (b)	48
Figura 21. Estructura de un recubrimiento nanoestructurado compuesto por la fase.....	50
Figura 21. Esquema General ASTM B611	51
Figura 22. Plano General Rueda AISI SAE 1020 para ASTM B611	52
Figura 23. Proceso de Mecanizado Rueda para ASTM B611	52
Figura 24. Medidas Generales para Recipiente ASTM B611 [70]	53
Figura 25. Plano General Recipiente en PHDE para ASTM B611	54
Figura 26. Ensamble Recipiente Plástico para ASTM B611	55
Figura 27. Sistema Sujeción Probeta Metal Duro K20 16x16x3mm.....	56
Figura 28. Montaje Porta Probeta a Máquina de Ensayos ASTM B611	56
Figura 29. Esquema General Aplicación Fuerza 200N Según ASTM B611	57
Figura 30. Esquema Llenado Componente Abrasivo para ASTM B611	58
Figura 31. Imágenes SEM del recubrimiento AlTiCrN con diferentes contenidos de silicio 0, 1, 2, 3 (a, c, e g) y sus respectivas superficies (b, d, f, h) después de los ensayos de desgaste	64
Figura 32. Porta Probeta Actual (Izq) Porta Probeta Modificada (Der)	66
Figura 33. Relación entre la dureza, tamaño de cristalito y desgaste de los recubrimientos TiAlCrN con diferentes contenidos de silicio.	66

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de cosputtering con magnetrón desbalanceado, se caracterizan por ser una tecnología limpia y eficiente para la fabricación de recubrimientos avanzados y nuevos, con estequiometrias complejas y de elevada calidad. El uso de esta técnica ha despertado interés en estudiar el comportamiento a escala nanométrica de nanocompositos súper duros [1].

Los recubrimientos nitrurados son muy importantes por sus propiedades tribológicas, las cuales aumentan significativamente la vida útil de moldes, matrices, herramientas de corte; estas propiedades mecánicas tales como alta resistencia al desgaste, alta dureza y lubricación, junto con la estabilidad química representada en la resistencia a la corrosión; propiedades térmicas como la conductividad, propiedades eléctricas, aplicadas a partes automotrices y aeroespaciales, muestran un mejor desempeño de cada uno de sus componentes [2]. La técnica PVD (Deposición física de vapor por sus siglas en inglés) emplea la condensación de la materia para ser atomizada en sustratos formando así películas delgadas o recubrimientos [3]. La evaporación corresponde a la excitación de moléculas o átomos con medios térmicos. La materia evaporada se deposita en el sustrato y se condensa en forma de película sólida. La excitación térmica se puede realizar con haz de electrones, calentamiento por resistencia, evaporación por arco o haz de iones [4].

Algunos ejemplos de materiales duros empleados como recubrimientos son el nitruro de titanio (TiN), el carburo de titanio (TiC), y el nitruro de circonio (ZrN) [5]. Todos ellos exhiben buena estabilidad química a temperaturas moderadas, buena resistencia al desgaste, un bajo coeficiente de fricción, buena adhesión a materiales metálicos, y excelente resistencia a la erosión. La adición de aluminio en el nitruro de titanio favorece la formación de TiAlN al tiempo que conserva las propiedades del TiN, aumenta la resistencia a la oxidación a temperaturas cercanas a los 900 °C [6]. A nivel industrial, las películas de TiAlN se usan ampliamente en herramientas de corte y deformación, con un uso mínimo de refrigerante o mecanizado en seco, debido a sus excelentes propiedades tribológicas.

A mediados de los años 80 cuando comenzó el uso de recubrimientos PVD, que permiten una mayor variabilidad en la composición, siendo el nitruro de titanio (TiN) el primero en comercializarse [7]. En los años 90, surgieron nuevos recubrimientos como el carbonitruro de titanio (TiCN) y el nitruro de titanio y aluminio (TiAlN) con mejores características, mayor dureza, resistencia al desgaste y estabilidad térmica [8]. Los recubrimientos PVD cuya base es TiAlN,

actualmente representan más del 50% del mercado de herramientas recubiertas. El desarrollo de este recubrimiento ha llevado a aumentar los porcentajes de aluminio, dando lugar a AlTiN con contenidos de aluminio superiores al 50%, pero donde hay un límite, que es de alrededor del 67%, donde excederlo no proporciona ningún beneficio [9]. En los últimos años, ha surgido el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados para su aplicación en herramientas de corte, con alta resistencia térmica y mayor dureza, destacando TiAlN-TiSiN, de Hitachi, y AlTiSiN [10].

Los recubrimientos duros se han desarrollado principalmente para aplicaciones de herramientas de corte donde son inherentes el desgaste, un elevado estrés residual y corrosión química. Revestimientos de propiedades atractivas, como una mayor resistencia al desgaste y estabilidad a altas temperaturas. Sin embargo, algunas cerámicas duras tradicionales, como nitruros, carburos, boruros y óxidos (TiAlN, TiC, TiB₂ y TiO₂), no tienen la capacidad de retener sus propiedades en condiciones de corte pesadas. Por lo tanto, recubrimientos, como TiAlN, AlCrN y TiCN, se han probado como materiales ideales para herramientas de corte [11].

La adición de Silicio en porcentajes del 7% atómico en cada uno de estos sistemas generan un aumento significativo de la dureza, esto hasta la fecha es asociado a un afino sustancial de la microestructura. La presencia de una fase matriz de nitruro de silicio (α -Si₃N₄) crea una limitación en la tendencia al crecimiento del grano debido a que en este punto no son solubles y estarían embebidos [12].

En este sentido, este trabajo busca la caracterización de estos nuevos recubrimientos basados en nitruros complejos con adiciones de silicio y en particular evidenciar el efecto en la microestructura y propiedades mecánicas del silicio como elemento en solución sólida. Para ellos se han desarrollado las siguientes actividades:

En primer lugar, se han buscado los parámetros idóneos para el depósito de los recubrimientos nanoestructurados mediante cosputtering modificando de forma sistemática la potencia de las fuentes, temperatura, flujo de nitrógeno y cantidad de silicio.

En segundo lugar, se han caracterizado microestructuralmente los recubrimientos depositados con diferentes contenidos de silicio mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Adicionalmente, se han medido la nanodureza y modulo elástico de los recubrimientos obtenidos, se han relacionado con los parámetros microestructurales más relevantes.

Finalmente se caracterizó la resistencia al desgaste tanto del recubrimiento como del sustrato con el fin de evaluar la puesta a punto de un nuevo equipo para medir esta propiedad bajo la norma ASTM B611, el cual fue optimizado y actualizado totalmente en la universidad ECCI. Es importante resaltar que, aunque esta norma no se aplica para recubrimientos, si es aplicable para materiales de elevada dureza; en consecuencia, variables como la carga y el tiempo fueron modificadas para medir el desgaste en recubrimientos.

2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Este proyecto busca abordar en términos muy generales, las problemáticas relacionadas con la investigación de nanocompositos multifase de CrTiAlSiN, con el objetivo de lograr materiales nuevos y avanzados, con estructuras densas mediante la técnica de cosputtering con magnetrón desbalanceado. En consecuencia, es relevante comprender el efecto que tiene el silicio en la modificación microestructural y, en consecuencia, en sus propiedades mecánicas.

Es importante destacar que el recubrimiento propuesto se ha preparado y caracterizado desde hace varios años y es usado para recubrir elementos en sectores industriales muy especializados. A pesar de esto la investigación no cesa y se sigue trabajando en obtener materiales de alta dureza, con buena resistencia al desgaste y a la corrosión. La solución a este desafío se obtendrá con los recubrimientos avanzados basados en nanocompositos de la forma CrTiAlSiN producidos con procesos cosputtering, tal como se propone en este trabajo de grado, los cuales pueden alcanzar mayor dureza, resistencia al desgaste, baja fricción y alta resistencia a la corrosión.

El recubrimiento propuesto no se produce en la actualidad en nuestro país y existe un rezago importante en la industrial en esta área del conocimiento en nuestra región, mientras que, en estados Unidos, Japón o Alemania se están haciendo altas inversiones en la implementación de institutos de desarrollo e investigación en el desarrollo de materiales con el uso de diferentes técnicas de sputtering. La adaptación de esta tecnología puede permitir la generación de nuevo conocimiento, mejorar el desarrollo científico en la región y lograr importantes avances tecnológicos.

2.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Es posible mediante el control de los parámetros de depósito en un sistema de cosputtering la fabricación de recubrimientos funcionales de CrTiAlSiN con una adecuada resistencia al desgaste cuando son depositados sobre metal duro ISO K20?

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar el efecto de los parámetros de depósito y el sustrato sobre la microestructura y propiedades mecánicas de recubrimientos quinarios nanoestructurados CrTiAlSiN depositados mediante la técnica de *cosputering* sobre metal duro K20.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar condiciones específicas de potencia, flujo de nitrógeno, temperatura y cantidad de silicio con el fin de obtener recubrimientos con estequiometría CrTiAlSiN depositados sobre metal duro K20.
- Analizar la morfología y composición química semicuantitativa de los recubrimientos obtenidos, mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva
- Identificar la microestructura de los recubrimientos y sus cambios en función del contenido de silicio por medio de difracción de rayos X.
- Establecer los mecanismos de desgaste presentes en los sustratos y recubrimientos bajo estudio y su correlación con las propiedades mecánicas y microestructura

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presenta una revisión de algunos documentos ampliamente relacionados con el objeto de estudio, compuesto por ciertas referencias bibliográficas, donde se aborda la importancia de cada una de ellas en el campo específico de la investigación del proyecto.

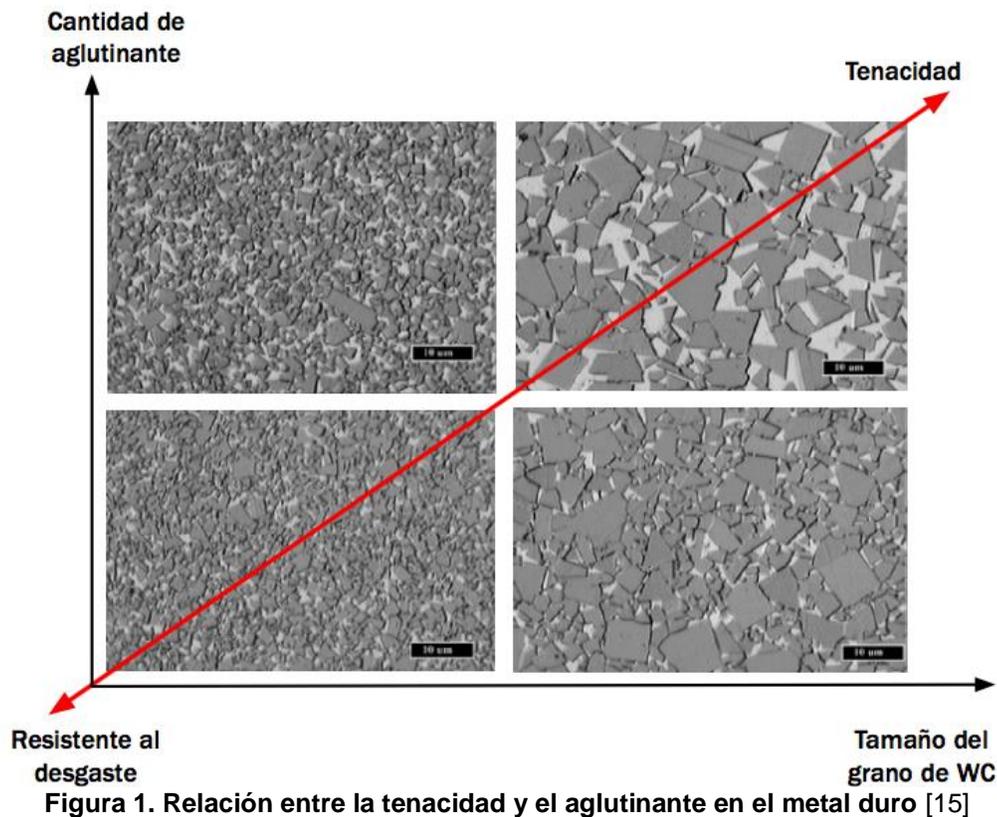
En la primera parte se dan a conocer los principales conceptos sobre el sustrato a emplear; posteriormente se presenta las tecnologías de recubrimiento por deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés); luego algunas y especificaciones en la fabricación de películas delgadas y los factores que se deben tener en cuenta durante el proceso de depósito, así como las variables que afectan durante el mismo. También en este capítulo se abordan las teorías asociadas a los fenómenos de crecimiento de las películas delgadas y finalmente se analizan algunas de las características y propiedades de recubrimientos depositados por PVD como TiN, CrN, TiSiN, AlCrN y TiAlCrSiN

4.1 SUSTRATO METAL DURO ISO K20

Durante el desarrollo del proyecto se utiliza un sustrato con función activa para la producción de recubrimientos con estequiometría Cr-Ti-Al-Si-N, para lo cual se emplea el metal duro ISO K20.

Es un material de tipo metalúrgico conformado principalmente por partículas duras de WC (carburo de tungsteno), un metal aglutinante Co (cobalto) y en algunos casos partículas duras de Nb, Ta, Ti (carburos de niobio, tantalio y titanio), debido a su elevada dureza se utiliza generalmente en herramientas para trabajar acero y en la fabricación de maquinaria. El carburo de tungsteno es una cerámica quebradiza y dura que luego de una combinación con cobalto en valores de entre 6 y 10% forman el metal duro [13].

La cantidad de fase aglutinante (cobalto) es un parámetro importante para establecer las características del WC. Como se puede observar en la Figura 1 el aumento de contenido en Co (aglutinante) y del tamaño del grano de WC tiende al aumento de la tenacidad en el núcleo, pero también reduce la dureza, implicando en valores de resistencia al desgaste más bajos, el material tendrá valores de resistencia a la deformación plástica menores, lo que repercute en la duración de la vida útil de las herramientas [14].



En términos generales los granos de WC más pequeños permiten microestructuras más finas en la fabricación de carburos. Un carburo de grado más fino puede almacenar un mayor contenido de aglutinante que uno de grano más grueso. El aumento del cobalto arroja resultados con valores de mayor tenacidad, mientras que la resistencia al desgaste y la dureza se disminuyen. Este efecto se puede contrarrestar utilizando granos más finos obteniendo como resultado valores de dureza mayores debido a que la estructura del grano presenta una gran superficie específica [16].

La norma ISO clasifica los materiales en grupos de acuerdo a propiedades específicas de su maquinabilidad [17]. Se conocen 6 tipos relacionados con las diferentes exigencias sobre la herramienta de corte y que se muestran en la Figura 2.

ISO P	Acero	ISO M	Acero inoxidable	ISO K	Fundición
					
ISO N	Aluminio	ISO S	Superalaciones termo-resistentes	ISO H	Material endurecido
					

Figura 2. Materiales Norma ISO [17]

De acuerdo al tamaño del grano se pueden clasificar los carburos de tungsteno según la Tabla 1.

Tipo	Tamaño Grano
Ultrafino	<0.5 μm
Extrafino	0.5 – 0.9 μm
Fino	1.0 – 1.3 μm
Medio	1.4 – 2.0 μm
Semigrueso	2.1 – 3.4 μm
Grueso	3.5 – 5.0 μm
Supergrueso	>5.0 μm

Tabla 1. Clasificación del metal duro según el tamaño del grano [18]

El sustrato de metal duro calidad ISO K20 empleado durante el desarrollo de este trabajo de grado presenta valores de densidad entre 14.85 y 15.05 gr/cm^3 , con dureza de 90.5 HRA, una resistencia a la tracción de 1860 N/mm^2 en formato de grano medio [19].

4.2 CONCEPTO Y ESPECIFICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS

Un recubrimiento es un tratamiento superficial que se realiza a diversos tipos de sustratos con la finalidad de tratar de mejorar cualidades o propiedades del material, entre las cuales se destacan propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, tribológicas, magnéticas y ópticas. Se obtiene un compuesto donde el sustrato seleccionado en función de la aplicación tiene funciones básicas tales como servir de soporte mecánico y en otros casos presenta un papel más activo, tal es el caso de materiales para herramientas de corte donde se busca mejorar sus propiedades superficiales, mientras que el recubrimiento presenta propiedades distintas y en muchos casos muy superiores a las del sustrato donde se encuentra depositado[20] [21].

Los recubrimientos o películas delgadas son capas de material donde su grosor podrá variar en rangos comprendidos entre 10^{-7} mm (una sola capa de átomos) y 10^{-3} mm, las cuales son creadas por un proceso de condensación específicamente como átomos o moléculas. La fabricación de estos recubrimientos corresponde a una tecnología tradicional aplicada a varios campos de la cotidianidad y que se ha venido desarrollando desde hace mucho tiempo en las industrias electrónica, aeronáutica, biomédica, automotriz, metalmecánica entre otras. Debido al proceso tecnológico actual sigue siendo motivo de investigación a pesar del tiempo transcurrido desde su implementación y desarrollo [22].

Dentro del compuesto sustrato/recubrimiento se encuentran diferentes partes que poseen propiedades específicas con la finalidad de ayudar a mejorar las aplicaciones para la cual es diseñado el elemento [23], entre estas se encuentran:

Sustrato: Corresponde al material al cual se le va a realizar el recubrimiento, este es seleccionado en función de la aplicación a cumplir, se presentan dos casos, el primero donde el material cumple una función activa y el segundo donde solo se cumple la labor de servir como un soporte para la película o recubrimiento como por ejemplo el material plástico empleado en sistemas de registro magnético para el almacenaje de información.

Interface: Es el área de enlace entre el recubrimiento y el sustrato. En esta zona se busca que haya cierta afinidad de tipo químico entre cada elemento, así como también la ausencia de tensiones, buscando la generación de una mayor adherencia del recubrimiento con el sustrato.

Material de Recubrimiento: Según la función para la cual es diseñado el compuesto debe reunir y cumplir con estequiometrias, morfologías y microestructuras adecuadas. En ciertas aplicaciones mecánicas la dureza del recubrimiento es fundamental para la aplicación a desarrollar.

Superficie Externa: se busca que ofrezca buena estabilidad al realizar contacto con el ambiente, presenta algunas propiedades específicas como la rugosidad y la resistencia a la corrosión que son factores que ayudan a determinar niveles de desgaste del material empleado [24].

4.3 PULVERIZACIÓN CATÓDICA “SPUTTERING”

Es un proceso o mecanismo físico en el cual se produce vaporización de átomos o pulverización de un material que puede ser denominado como blanco, target o cátodo. Los iones son partículas energéticas que durante el proceso chocan con los átomos del blanco con una energía suficiente para romper los enlaces atómicos, obteniendo la expulsión de estos hacia la superficie del sustrato que va a ser recubierto con el fin de obtener películas delgadas con características diferentes y en general superiores a las del sustrato tratado [25]. Este fenómeno físico es causado principalmente por el intercambio de momento entre los átomos del blanco y las partículas energéticas (iones), debido a múltiples colisiones se busca la eyección de átomos del blanco hacia el sustrato [26]. La técnica PVD tiene ciertas ventajas inherentes sobre las depositadas por CVD (Deposición Química de Vapor) que las hacen más compatibles con las actuales necesidades comerciales. No se presentan emisiones de impurezas causadas por el uso de productos químicos tóxicos o por precursores gaseosos, las temperaturas de deposición son más bajas, además de ofrecer procesos de deposición más simples [27]. En la Figura 3 se presenta el esquema físico y sistema básico de deposición para la pulverización catódica.

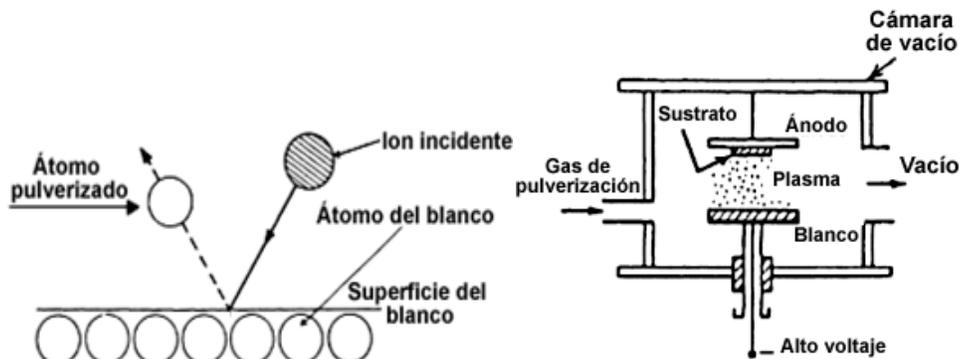


Figura 3. Pulverización Catódica Esquema Físico y Sistema Básico de Deposición [24]

El “sputter yield” o rendimiento de pulverización es el resultado que define la eficiencia o velocidad del proceso, corresponde a la cantidad de átomos

eyectados del blanco hacia el sustrato por cada ion incidente. Los parámetros que influyen en esta variable son las masas y energías de los iones incidentes y de los blancos, así como también de la energía del enlace del sustrato [28].

Las partículas energéticas que se emplean durante el proceso de “sputtering” se adquieren del plasma generado dentro del equipo de pulverización. Este plasma es una especie de gas ionizado donde la cantidad de partículas positivas y negativas tienden a ser aproximadamente iguales, está formado por iones, átomos neutros, electrones y fotones de luz. Un factor importante a tener en cuenta es la densidad de iones, se encuentran diferentes técnicas para alterar las propiedades del plasma con la finalidad de obtener unas condiciones más óptimas de pulverización, entre las principales se destacan la adaptación de campos magnéticos, aplicación de un potencial de polarización al cátodo y la utilización de corriente alterna de radiofrecuencia. Los átomos que pasan a estado de vaporación o pulverización no se encuentran en equilibrio termodinámico, por lo cual estos buscan condensarse a su estado sólido cuando chocan con las superficies de la cámara, logrando como resultado la deposición del elemento pulverizado en los sustratos presentes en el proceso [24].

4.3.1 MÉTODOS DE DEPOSICIÓN EMPLEANDO PULVERIZACIÓN CATÓDICA

Según el fenómeno empleado dentro el proceso de pulverización catódica, el tipo de fuente y la cámara, se pueden encontrar diferentes tipos de mecanismos para realizar recubrimientos empleando esta técnica. Según la literatura los siguientes son algunos de los más mencionados [21].

4.3.1.1 DC Sputtering por Diodo (Planar)

La generación de plasma se da por una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo, este plasma es empleado para pulverizar la superficie de un blanco posicionado en el cátodo. Es una técnica básica de pulverización catódica donde las partículas extraídas son trasladadas a un sustrato ubicado en el ánodo generando por consiguiente un recubrimiento. Empleando descargas de gases nobles en especial argón con blancos metálicos, se pueden crear recubrimientos de aleaciones o metales puros [29].

4.3.1.2 DC Magnetron Sputtering

Uno de los inconvenientes en la técnica de sputtering por diodo es que los electrones que se expulsan del cátodo se aceleran lejos de este y no se usan de manera eficiente para mantener la descarga. La técnica del magnetrón sputtering consiste en la aplicación adecuada de un campo magnético con el fin de optimizar el rendimiento del proceso de pulverización catódica. Los electrones pueden ser

desviados para permanecer cerca de la superficie objetivo, este alto flujo de electrones crea un plasma de alta densidad del que se extraen iones para pulverizar el blanco y ser transportados al sustrato [30].

4.3.1.3 DC Magnetron Sputtering Unbalanced

Una desventaja de la técnica del *magnetron sputtering* es la dificultad de que el plasma pueda reaccionar con la superficie del sustrato debido a que está confinado a permanecer cerca al cátodo, lo cual disminuye la efectividad del sputtering reactivo. Para tratar de solucionar este inconveniente la técnica *magnetron sputtering unbalanced* genera un campo magnético en el que algunos electrones del plasma pueden escapar hacia el sustrato desde la región del cátodo. La principal desventaja de esta técnica es que al generarse un flujo de electrones no uniforme se generan depósitos no uniformes [31].

4.3.1.4 DC Magnetron Sputtering Pulsed

En esta técnica se emplean pulsos de potencias en los blancos generalmente con una onda cuadrada que oscila entre los 50 y 250 kHz con forma tipo unipolar o bipolar. Esta descarga periódica de voltaje debe ser lo suficientemente alta para lograr pulverizar la superficie del blanco, pero se busca prevenir que se pulverice la superficie del sustrato y las paredes de la cámara. Se puede emplear para deposiciones reactivas en blancos no conductores. La magnitud relativa, la duración y la frecuencia óptima del pulso van relacionadas con el tipo de blanco a pulverizar, así, un material dieléctrico como el Al_2O_3 se emplea frecuencia de 50kHz mientras que un material de mayor conductividad como el TiN se recomienda manejar frecuencia de 250kHz porque se puede disipar con una rapidez más alta la carga formada debido a la conducción de la superficie [24].

4.3.1.5 Sputtering RF

Debido a la acumulación de carga positiva producida por el bombardeo en el blanco empleando técnicas de corriente continua se presenta la dificultad de pulverizar materiales no conductores. Este problema puede ser solucionado al emplear corriente alterna de alta frecuencia, al invertir la polaridad en cada semiciclo la carga positiva acumulada desaparece, mediante esta técnica es posible pulverizar materiales conductores, semiconductores y aislantes. Esta técnica usa frecuencias en rangos entre 0.5 y 30 MHz siendo 13.56 MHz el valor más usado a nivel científico y comercial. La principal desventaja que se presenta al pulverizar aislantes es la posible presencia de fractura en el blanco debido a que este tipo de materiales poseen generalmente baja conductividad térmica, son frágiles y manejan un coeficiente de expansión térmico alto, esta fractura se puede generar ya que la energía del bombardeo produce calor produciendo gradientes de temperatura en el blanco [21].

4.3.1.6 Sputtering AC

En la técnica de pulverización por corriente alterna se emplean frecuencias menores a 50kHz, se genera movilidad de iones muy similar a la técnica de corriente continua donde el potencial aplicado al blanco es revertido periódicamente. Tanto el sustrato como la cámara del pulverizador se usan como “counterelectrode” [29].

4.3.2 SPUTTERING REACTIVO

Las partículas emitidas por el blanco durante el proceso de pulverización son enviadas al sustrato como átomos y no como moléculas, estos átomos reaccionan químicamente con otros de gas que están presentes para formar películas. Cuando se tiene en la cámara de vacío gases reactivos se generan ciertas aleaciones según el gas presente, si se presenta oxígeno O_2 se forman óxidos, con nitrógeno N_2 se forman nitruros, con metano CH_4 se forman carburos o si se tiene combinación de gases se llegan a formar oxinitruros, oxicarburos y otras posibles composiciones [32]. Este proceso es conocido como sputtering reactivo donde los blancos son generalmente metálicos (wolframio, aluminio, titanio, vanadio, cromo entre otros) y junto a los átomos del gas reactivo forman las nuevas moléculas en la superficie del sustrato (óxidos, nitruros, carburo entre otros), La presión parcial del gas reactivo influye en la razón de erosión del blanco, en la rapidez de crecimiento del recubrimiento y en la composición de la película que se está formando [33].

Se conocen tres métodos para la técnica de sputtering reactivo:

Deposición reactiva con un metal: Se emplea un gas reactivo que tiende a reaccionar fácilmente con el metal empleado con el blanco.

Deposición directa: Se utiliza un blanco que contiene la aleación, nitruro u óxido como material utilizado para la deposición.

Co-Sputtering: es una técnica donde se manejan blancos con composiciones diferentes, depositándolos al mismo tiempo con la finalidad de obtener aleaciones o compuestos de estos elementos.

Cuando el gas del proceso no reacciona químicamente con el material a depositar, se denomina la técnica como pulverización no reactiva [33].

4.3.3 VARIABLES DURANTE EL PROCESO DE SPUTTERING

4.3.3.1 Temperatura

La temperatura es una variable fundamental a la hora de realizar la síntesis de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica, debido a que es uno de los parámetros responsables mediante distintos fenómenos de cambiar la estructura de los recubrimientos, entre ellos la creación de procesos de difusión que posibilitan la creación de interfaces sustrato-recubrimiento que cumplen con los parámetros exigidos, así como también los cambios de energía y velocidad de cada uno de los átomos que llegan hasta la superficie del sustrato (ad-átomos) [34].

Según el tipo de sustrato y el recubrimiento que se va a realizar, las temperaturas que generalmente se emplean en los procesos de deposición utilizando técnicas PVD por magnetrón *sputtering* están en el rango de 300°C y 600°C [35].

Con la finalidad de desaparecer los defectos estructurales de las películas delgadas depositadas y los esfuerzos residuales, se usan generalmente tratamientos térmicos, los cuales se emplean para permitir la difusión (transporte de masa). La temperatura se puede aplicar durante la deposición o la utilización de los tratamientos térmicos.

Se ha verificado que para las películas delgadas que las temperaturas de alivio de cada uno de los anteriores esfuerzos están por debajo de la temperatura de recocido del sustrato en volumen [36].

Para inducir cambios de fase o crecimiento de grano pueden ser utilizados los tratamientos térmicos, pero hay que tener un especial cuidado en los cambios que se pueden presentar al modificar o incrementar la temperatura, debido a que la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica entre los sustratos y los recubrimientos se pueden presentar algunos esfuerzos residuales, así como también las modificaciones de fase que puedan aparecer, esto debido a que al realizar cambios en la fase de la película delgadas y debido a cambios en su densidad se inducen esfuerzos, lo que puede dar como resultado negativo cierto agrietamiento o desprendimiento de la película [37].

4.3.3.2 Potencia

La potencia es un parámetro directamente proporcional al rendimiento de pulverización del blanco (*sputter yield*), al incrementar la potencia se incrementa relativamente el rendimiento de pulverización, lastimosamente se pueden presentar muchos otros efectos adversos al incrementar de forma arbitraria la potencia, debido a que en algún lugar del sistema se debe disipar toda la potencia aplicada al magnetrón [34]. Se estima que aproximadamente un 75% de toda la energía disipada produce el calentamiento del sistema de enfriamiento del

magnetón. Por lo que el 75% de la potencia total utilizada en la parte frontal del blanco debe ser transferida a través del mismo hacia el sistema de enfriamiento del magnetón. Debido a esto es importante tener en cuenta el coeficiente de expansión térmica del blanco, el punto de fusión, la conductividad térmica y su resistencia mecánica [38].

4.3.3.3 Presión

En el equipo de recubrimiento se presentan dos tipos de presiones que se deben tener en cuenta durante el proceso de pulverización catódica, las cuales son, presión inicial y presión de trabajo. Antes de iniciar el proceso de pulverización se deben evacuar los gases del equipo de recubrimiento, esto corresponde a la presión base por consecuencia se toma como dato inicial cuando se van adicionando más gases a la cámara [24].

Ahora la presión de trabajo corresponde a la presión final del proceso de pulverización una vez se han suministrado los respectivos gases a emplear. Cada una de las dos presiones se puede modificar según los gases empleados, sustratos, blancos y equipo de pulverización empleado durante el proceso [34].

Generalmente y según la literatura verificada, para garantizar una muy baja cantidad de partículas de aire en el equipo, la presión inicial más utilizada durante el proceso de pulverización catódica debe estar alrededor de 10-5 Torr, ahora para la presión de trabajo los valores deben estar en el rango de entre 1 y 10 mTorr. Se puede lograr un aumento del rendimiento de pulverización (sputter yield) al lograr disminuir la presión de trabajo, esto se debe gracias que los átomos pulverizados que dejan el blanco van a estar expuestos a menos colisiones térmicas, logrando con esto evitar la dispersión y logrando que continúen su trayectoria hacia el sustrato [21].

Debido a la caída de presión del gas, el voltaje aplicado al plasma en relación al blanco se incrementa empleando tanto potencias DC como RF, teniendo como consecuencia el aumento del rendimiento de pulverización dado que la energía en los iones que bombardean el blanco también está aumentando [25].

4.3.3.4 Voltaje de Polarización

También conocido como Bias, durante el proceso de pulverización catódica se emplean voltajes de polarización con el fin de modificar la energía y el flujo de las especies cargadas que se van a recubrir. Aplicando campos eléctricos negativos RF o DC en la superficie del sustrato se puede lograr este efecto [34].

Se utiliza generalmente una relación de voltajes de polarización de -50 y -300V para voltajes de los blancos con rangos entre los -1000 y -3000V [22]. Se ha

comprobado que la utilización de estos voltajes de polarización ha sido efectiva en la modificación de un extenso rango de las propiedades de las películas delgadas depositadas, tales como el aumento de la densidad, reducción de la resistividad eléctrica, el aumento de la adhesión de las películas delgadas, cambios en la durabilidad y el mejoramiento de los esfuerzos residuales [24].

4.3.4 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS POR SPUTTERING

Al producir películas delgadas por medio de la técnica de la pulverización catódica se experimentan principalmente 4 fases, las cuales son: la condensación y nucleación, el crecimiento de los núcleos, la formación de una interface y finalmente el crecimiento del recubrimiento [24].

4.3.4.1 Condensación y Nucleación

El traslado de un átomo hacia el sustrato depende básicamente de 3 factores: la temperatura del sustrato, las interacciones átomo-sustrato y finalmente la energía de los átomos. La movilidad en la superficie puede cambiar debido a las variaciones en la estructura química o cristalográfica del sustrato. El factor que afecta directamente la difusión en la superficie son los planos cristalográficos de la misma, debido a que tienen diferentes energías libres. La energía libre en los planos (100) es mayor que la energía libre en los planos (111), por lo que la movilidad de un ad-átomo es menor en superficies con planos (100) con respecto a los planos (111). Lo cual quiere decir que según el tipo de plano cristalográfico la condensación de ad-átomos será menos o más rápida [34].

Al fenómeno que ocurre cuando un material pasa a un estado sólido desde su estado gaseoso se conoce como condensación. Los átomos que se trasladan a la superficie del sustrato se pueden comportar de tres formas en los procesos por pulverización catódica: presentar la condensación en la superficie del sustrato, ser re- evaporados luego de un tiempo de permanencia en el sustrato o luego de llegar a la superficie del sustrato estos sean liberados inmediatamente. Los ad-átomos son átomos móviles que tienen un grado de movilidad sobre la superficie del sustrato antes de ser condensados y no reaccionan inmediatamente con la misma. La re- evaporación de los átomos es un comportamiento que está en función de la temperatura de la superficie del sustrato, el flujo de ad-átomos móviles y la energía de enlace entre la superficie del sustrato y los ad-átomos. De una manera muy general se muestra en la Figura 4 el crecimiento de películas delgadas en fase vapor [25].

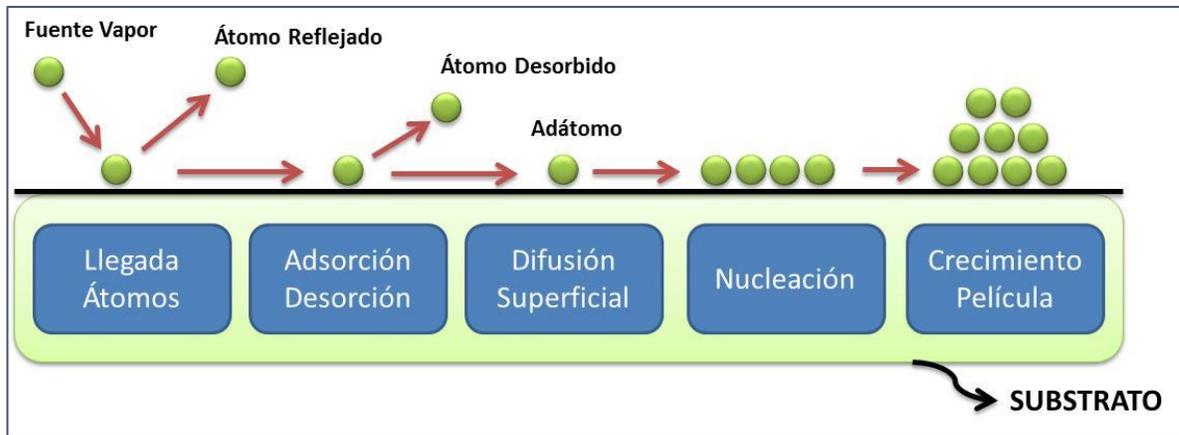


Figura 4. Etapas Iniciales Crecimiento de Películas Delgadas Mediante Técnicas PVD [24]

4.3.4.2 Crecimiento de Núcleos

Se conocen 3 etapas iniciales o mecanismos de crecimiento de las películas delgadas que dependen básicamente de las condiciones de depósito y naturaleza de la interacción entre el material de la superficie del sustrato y los átomos depositados los cuales se muestran en la Figura 5.

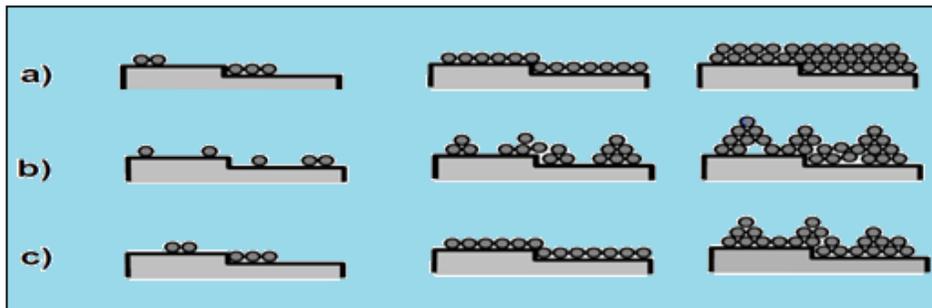


Figura 5. Modos de Crecimiento: a. Mono capas, b. Islas, c. Combinado [24]

- **Mecanismo por Mono Capas Frank Van der Merwe:** Se conoce cuando la energía de enlace entre los átomos pulverizados es menor o igual a la energía de enlace de los átomos pulverizados con el sustrato y las desigualdades en la red son pequeñas. Esto se conoce como un crecimiento por mono capas [39].
- **Mecanismo por Islas Volmer-Weber:** Este ocurre cuando se forman islas pequeñas debido a que los átomos pulverizados están fijamente más ligados a otros que a la propia superficie del sustrato se conoce también como el crecimiento tridimensional de núcleos [39].

- **Mecanismo S-K Combinado Stranski-Krastanov:** Se conoce cuando existe una combinación del crecimiento bidimensional o mono capas presentado por Frank Van der Merwe, seguido por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales de Wolmer-Weber. La nucleación S-K se presenta con frecuencia en depósitos metal-metal a bajas temperaturas donde es baja la movilidad de los átomos con la superficie del sustrato [39].

4.3.4.3 Formación de Interface

Se conoce con el nombre de interface a la región donde los átomos al ser depositados pueden reaccionar y difundirse con la superficie del sustrato, el material de la interface es aquel que la compone. Mediante los procesos de depósito y tratamientos térmicos posteriores es posible modificar la cantidad y el tipo de material de esta interface. Estas interfaces se pueden clasificar en abruptas, por difusión, compuestas y pseudo-difusión [34].

4.3.4.4 Crecimiento de Recubrimientos

Las películas delgadas crecen por la continua nucleación de átomos que son depositados sobre el material depositado previamente. Propiedades tales como el tamaño de grano, el área superficial, la densidad del recubrimiento y la morfología superficial son determinadas a la hora del crecimiento de las películas delgadas, como también por el tipo de nucleación [24]. Existe cierta variación en la morfología superficial de un recubrimiento, esta puede ser bastante lisa similar a un espejo o como en algunos materiales sinterizados se puede presentar muy rugosa. Generalmente debido a que algunos planos cristalinos o algunos núcleos crecen mucho más rápido que otros, la rugosidad superficial aumenta significativamente en la medida que la película delgada va creciendo [21].

El crecimiento de los recubrimientos depende de los parámetros del proceso, afectando directamente su estructura y propiedades, pero también estos parámetros dependerán del tipo de equipo a utilizar, ya que sus condiciones y/o características son diferentes para cada sistema en particular.

El crecimiento de las películas delgadas depende directamente de los parámetros del proceso de depósito, lo que conlleva a la afectación de las propiedades y su estructura, las características y condiciones del equipo a emplear también son un factor determinante a la hora del depósito debido a que estas son muy diferentes según el sistema en particular [34].

4.4 RECUBRIMIENTOS BASADOS EN NITRUROS

Se conoce como nitruros a aquellos compuestos binarios que contienen el anión de nitrógeno N^{3-} , el ion nitruro corresponde a un átomo de nitrógeno con exceso de 3 electrones. La afinidad electrónica del nitrógeno es de las más grandes de los elementos de la tabla periódica, siendo solo superada por la del oxígeno y la del flúor, logrando con esto un grupo extenso de compuestos con una gran diversidad de clasificaciones [40].

Dentro las clases de nitruros basados en su estructura se encuentran los salinos, entre los que se destacan el Li_3N (nitruro de litio), el Be_3N_2 (nitruro de berilio), los nitruros covalentes con estructuras tridimensionales como en BN (nitruro de boro) y el P_3N_5 (nitruro de fosforo) y los intersticiales como el TiN (nitruro de titanio) [41].

4.4.1 NITRURO DE TITANIO (TiN)

El nitruro de titanio (TiN) se clasifica como un material de naturaleza cerámica, color dorado (Figura 6), con una considerable alta dureza (Tabla 2), es una de las primeras películas delgadas que se obtuvieron por medio de la técnica PVD (Physical Vapor Deposition) [42], con la finalidad de mejorar las propiedades superficiales de sustratos tales como aceros, aleaciones de titanio, metales duros, aluminios y carburos. Se aplica generalmente en herramientas de corte, elementos de aplicación médica, partes para la industria de alimentos, componentes de moldes, entre otros [38].



Figura 6. Herramientas Recubiertas con TiN [43]

Propiedad	Valor
Densidad	5.22 g/cm ³
Espesor	2-6 micras
Dureza Vickers	1800 - 2100
Coefficiente de Fricción	0.55
Máxima Temperatura de Trabajo	550 - 600°C
Color	Dorado

Tabla 2. Propiedades del Nitruro de Titanio (TiN) [44]

El nitruro de titanio (TiN) presenta una gran reflexión en un espectro muy cercano al del oro elemental (Au) [45], posee excelentes propiedades de reflectividad infrarroja (IR), tiene coeficiente de fricción entre 0.4 y 0.9 sin lubricación contra el mismo, dependiendo este valor del acabado superficial y el material del sustrato, su punto de fusión es de 2930 °C, se oxida a una temperatura aproximada de 600°C en una atmósfera normal, su formación típica posee estructura cristalina del tipo del (NaCl) con una proporción estequiométrica determinada de 1:1, Los compuestos de TiN_x son termodinámicamente estables en un rango x de 0.6 a 1.2 [46].

4.4.2 NITRURO DE CROMO (CrN)

Este recubrimiento obtenido por el proceso PVD, posee alta dureza (Tabla 3), presenta una mayor resistencia a la temperatura que el TiN y es aplicado principalmente en piezas metálicas de precisión [47]. Las películas delgadas de CrN son ideales en aplicaciones industriales donde la protección contra la corrosión es necesaria y donde se requiere una gran resistencia al desgaste adhesivo [48].

Propiedad	Valor
Densidad	5.90 g/cm ³
Espesor	3-6 micras
Dureza Vickers	2000 - 2500
Coefficiente de Fricción	0.4
Máxima Temperatura de Trabajo	650 - 700°C
Color	Plateado

Tabla 3. Propiedades del Nitruro de Cromo [44]

Se emplea generalmente en troqueles para el conformado de metales (Figura 7), moldes de inyección de plástico y en herramientas de corte para el mecanizado de aleaciones de titanio, así como en aleaciones no férricas como el aluminio [2]. El recubrimiento forma un enlace metálico con el sustrato que no forma astillas o escamas ni se pelará. El CrN realmente se implanta sobre capa superficial del sustrato formando una excelente capa antiadherente [49].

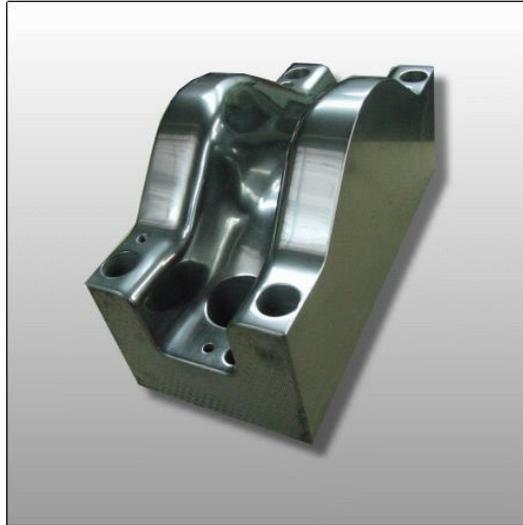


Figura 7. Troquel Especial Recubierto con CrN [50]

4.4.3 NITRURO DE ALUMINIO TITANIO (AlTiN)

También llamado nitrato titanio aluminio (TiAlN), dependiendo de la composición de cada elemento; Es una estructura compleja consistente en enlaces TiN y AlN en una matriz cristalina. Herramientas de corte (Figura 8) con este recubrimiento de color negro violeta son de alto rendimiento ideales para el mecanizado de materiales abrasivos y difíciles de mecanizar, como aceros para herramientas, aleaciones de aluminio, hierro fundido y aleaciones de níquel [51].



Figura 8. Herramientas de Corte Recubiertas con AlTiN [52]

Las películas delgadas de AlTiN presentan mayor resistencia a la temperatura que el TiN [53], una dureza ligeramente más alta especialmente en trabajos en caliente (Tabla 4). Los recubrimientos de nitruro de aluminio titanio, AlTiN, fueron desarrolladas a partir de las necesidades tribológicas y las características del nitruro de titanio TiN [54]. La presencia de altos porcentajes de aluminio hace al AlTiN más duro y más estable térmicamente, incluso a altas temperaturas, donde la formación de alúmina favorece la disipación de calor, permitiendo la reducción en el uso de refrigerantes sintéticos [55].

Propiedad	Valor
Espesor	1-5 micras
Dureza Vickers	2600 - 3000
Coefficiente de Fricción	0.55
Máxima Temperatura de Trabajo	750 - 800°C
Color	Negro Violeta

Tabla 4. Propiedades del Nitruro Aluminio Titanio [44]

4.4.4 NITRURO DE TITANIO SILICIO (TiSiN)

El nitruro de titanio silicio TiSiN aplicado en herramientas de corte, está diseñado con el fin de lograr operaciones de mecanizado a altas velocidades de materiales duros tales como aleaciones basadas en níquel y otros basados en titanio con condiciones de lubricación nulas o mínimas. Las herramientas de corte con recubrimiento de TiSiN (Figura 9) son extremadamente resistentes al desgaste. El recubrimiento está planteado para soportar temperaturas de trabajo de hasta 1100 ° C [56].



Figura 9. Herramientas de Corte Recubiertas con TiSiN [52]

Las capas de TiSiN se depositan en la herramienta de corte con la ayuda del proceso PVD de evaporación por arco o mediante sputtering reactivo por magnetrón. Los cristales de nitruro de titanio (TiN) son concentrados en una matriz amorfa de Si₃N₄, formando así un recubrimiento nanocompuesto de cerámica en su conjunto. El silicio asegura una excelente resistencia a la oxidación, mientras la presencia del titanio garantiza películas delgadas con dureza superiores a otros recubrimientos (Tabla 5) [57]

Propiedad	Valor
Espesor	2-4 micras
Dureza Vickers	3400 - 3500
Coefficiente de Fricción	0.45
Máxima Temperatura de Trabajo	1000 - 1100°C
Color	Cobre

Tabla 5. Propiedades del Nitruro de Titanio Silicio [44]

4.4.5 NITRURO DE ALUMINIO CROMO (AlCrN)

Los recubrimientos de nitruro aluminio cromo (AlCrN) permiten que se agreguen más cantidades de partículas de aluminio en su red sin lograr deformaciones estructurales, lo que ayuda a la formación de alúmina (Al₂O₃) cuya principal función es la disipación de calor, obteniendo como resultado un recubrimiento de excelente desempeño en condiciones de extremas temperaturas (Tabla 6), lo que representa mecanizados con mayores velocidades de corte inclusive con nula o poca lubricación. [58]

Propiedad	Valor
Espesor	2-4 micras
Dureza Vickers	2000 - 2500
Coefficiente de Fricción	0.35
Máxima Temperatura de Trabajo	1000 - 1100°C
Color	Negro

Tabla 6. Propiedades del Nitruro de Aluminio Cromo [44]

Entre sus principales aplicaciones se encuentran el fresado de alta velocidad, mecanizado de aleaciones de aceros especiales, recubrimientos fresas frontales y fresas madres para la fabricación de piñones, punzones para corte y punzonado de láminas (Figura 10), recubrimiento en moldes de inyección lo que aumenta su resistencia a la oxidación, todo esto como resultado de parámetros optimizados de proceso y una óptima microestructura de recubrimiento [11].



Figura 10. Punzones y Fresas Frontales Recubiertas con AlCrN [50] [52]

4.4.6 NITRURO DE CROMO TITANIO ALUMINIO SILICIO (CrTiAlSiN)

El comportamiento de desgaste y oxidación del recubrimiento nanocompuesto CrTiAlSiN aún no se han estudiado debidamente hasta el día de hoy. Se ha utilizado la técnica PVD de evaporación por arco catódico (CAE) para depositar recubrimientos de TiCrAlSiN manejando blancos de aleación AlSi y TiCr logrando en estos recubrimientos durezas superiores a 40 GPa [59]. Los recubrimientos con múltiples componentes basados en diferentes elementos metálicos y no metálicos, proporcionan el beneficio de componentes individuales que conducen a una mayor mejora de las propiedades del revestimiento. Los compuestos ternarios a base de cromo, como CrAlN y TiAlN / CrN multicapa tienen avanzada estabilidad térmica. **Además, se ha demostrado que la adición de Silicio al TiAlN mejora aún más la dureza, soporta temperaturas superiores y mejora resistencia a la oxidación y al desgaste en los sustratos.** Por lo tanto, TiAlSiN se emplea frecuentemente como revestimiento para aplicaciones de mecanizado principalmente en seco.[60]

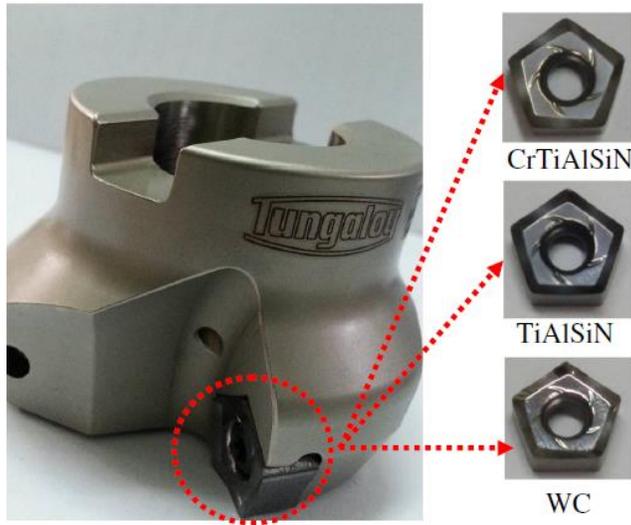


Figura 11. Inserto de Fresado Recubierto con CrTiAlSiN [61]

En los últimos años, las películas delgadas de TiN, CrN, TiAlN y TiCrN se han empleado como recubrimientos duros debido a su alta dureza, estabilidad química, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. En cuanto a la oxidación de estas películas, funcionan de manera importante en las aplicaciones de herramientas de corte, debido a que son frecuentes las exposiciones a atmósferas oxidativas en altas temperatura durante procesos mecanizado donde el uso de refrigerante sintético no es muy común. Recientemente, se han enfocado varios grupos de investigación en recubrimientos CrSiN y CrAlSiN por su alta dureza, resistencia a la oxidación y buen desempeño en altas temperaturas. [62]

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describirán las técnicas utilizadas durante este proyecto para la caracterización microestructural y mecánica de las películas obtenidas, mostrando el principio de funcionamiento en cada una de estos métodos.

Para la caracterización de los recubrimientos CrTiAlSiN y del sustrato metal duro K20 se emplean diversas técnicas de análisis a nivel químico, tribológico, superficial y microestructural. Durante este trabajo de profundización se utilizaron la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectrometría dispersión de energía de rayos X (EDS), la difracción de rayos X (XRD), la técnica de nanoindentación para dureza y los ensayos de desgaste basados en la norma ASTM B611.

5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En esta técnica barrido se incide un haz de electrones acelerados sobre la superficie del elemento a analizar con energías iniciales dadas en unidades de eV hasta los 30 keV [63]. El microscopio electrónico de barrido permite el análisis y la observación de toda clase de superficies, para este caso los sustratos de metal duro K20 y los recubrimientos de CrTiAlSiN depositados sobre estos. Mediante el uso de lentes magnéticas se focaliza el haz electrónico sobre la superficie de la muestra y se ejecuta un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas sobre la misma, el esquema general del sistema se muestra en la Figura 12.

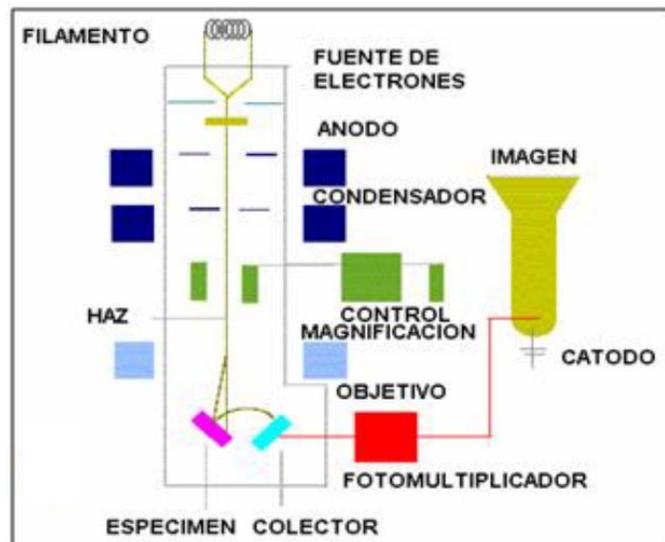


Figura 12. Esquema General Microscopio Electrónico de Barrido SEM [64]

Las imágenes resultantes se capturan a través de un sistema óptico electrónico siendo parte indispensable, la columna de electrones del microscopio electrónico de barrido, que a su vez está dividida principalmente por los siguientes componentes [65]:

- El sistema de lentes electromagnéticas cuyo objetivo es la focalización y reducción a un diámetro extremadamente pequeño del haz de electrones que el filamento produce.
- El cañón de electrones con un filamento que tiene la finalidad de servir como fuente de iluminación o agente emisor, principio comparado al de un sistema óptico.
- El sistema de barrido cuya función es la de recorrer el haz de electrones ya focalizado a través de la superficie de la muestra a analizar.
- El sistema de salida que es conectado a una o varias bombas que generan el vacío necesario con la finalidad de que el conjunto funcione adecuadamente.
- El sistema de detección que permite transformar en una señal eléctrica la captación del resultado entre la superficie de la muestra y la interacción del haz de electrones.

Se generan diferentes procesos dando lugar a diversos tipos de emisión cuando hay interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra. Son medidas principalmente en un microscopio electrónico de barrido (SEM) las señales de los electrones retrodispersados (BSE) y las señales de los electrones secundarios (SE) como se muestra en la Figura 13.

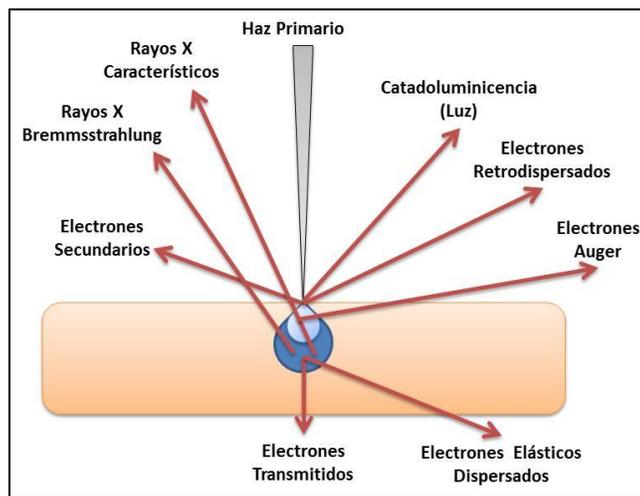


Figura 13. Fenómenos Físicos en Microscopio Electrónico de Barrido SEM [64]

Los electrones retrodispersados son aquellos electrones pertenecientes al haz incidente que gracias a los átomos de la muestra han sido dispersados elásticamente. Por el contrario, los electrones secundarios son aquellos de baja energía que luego de colisionar el haz incidente con la superficie de la muestra se emiten por los átomos constituyentes de la muestra más cercanos a la superficie. [63].

Las zonas de mayor número atómico se ven más brillantes, mientras que las zonas de menor número atómico se ven más oscuras debido a la probabilidad de que en función de su sección eficaz reboten en ellas los electrones. Las diferentes variaciones en la intensidad de la señal en cada posición de la muestra se hacen coincidir con variaciones de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda, que da como resultado una imagen topográfica de la muestra bastante ampliada en el monitor de visualización. Es posible la obtención información sobre fases con diferente composición química luego de analizar la señal de BSE, mientras que con la información recogida y procesada de los detectores de electrones secundarios se tiene como resultado una imagen con la información morfológica de la superficie de la muestra [64].

5.2 ESPECTROMETRÍA DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

El objetivo de esta técnica de caracterización es la identificación de los elementos químicos presentes en una muestra. El SEM o microscopio electrónico de barrido posee un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), con el cual puede realizar análisis químicos elementales de pequeñas áreas en la superficie de un sustrato, este mide la energía y la distribución de la intensidad de la señal de rayos X generados por un haz de electrones [66].

Los electrones interactúan con las capas atómicas internas de cada elemento químico presente en la muestra cuando el haz de electrones incide sobre la superficie del material, lo que provoca una excitación en los átomos que se mantiene por un tiempo determinado, esto se produce por la remoción de los electrones de la capa y la creación a su vez de ciertas vacancias [66].

Luego de este proceso, los átomos regresan a su estado fundamental lo que permite transiciones electrónicas hacia las capas internas del átomo en las vacancias creadas desde las capas externas. En las capas atómicas las energías de los electrones están definidas perfectamente con característicos valores de la especie de átomos [66].

Cada electrón tiene un conjunto único de números cuánticos que lo identifica, lo que da como resultado que los electrones atómicos sean divididos en capas (K, L, M...), que a su vez son divididas en subcapas (LI, LII, LIII...). Entonces dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números

cuánticos, por consiguiente, no tienen la misma energía de transición haciendo que esta diferencia lo convierta en un valor característico. La energía de cada fotón de rayos X emitido se define por un símbolo que identifica la transición de la cual proviene. Se debe tener muy en cuenta que una de las condiciones para poder realizar este análisis es que la muestra a analizar debe ser conductora y estar libre de agua. [67].

5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (*XRD X-Ray Diffraction*) emplea radiación electromagnética con longitud de onda cercana a 1\AA que luego de chocar contra una muestra a analizar interactúa con los electrones de los átomos de la superficie material los cuales constituyen puntos de dispersión o *scattering*. Debido a la sensibilidad, versatilidad y eficacia al momento de suministrar información acerca de la textura, fase y esfuerzos residuales, esta técnica es parte de las más utilizadas comúnmente para realizar caracterización en películas delgadas [68].

Se generan patrones de interferencia constructiva y destructiva cuando las ondas difractadas interfieren unas con otras produciendo las visibles intensidades en el patrón de difracción dado por la técnica. La ley de Bragg es la base general de todas las técnicas de difracción donde la intensidad difractada depende básicamente de la densidad atómica del plano cristalino y del tipo de material y donde es una función de la distancia interplanar el ángulo de difracción específico de interferencia constructiva, como se muestra en la siguiente ecuación [68].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ [68]}$$

Donde θ es el ángulo de difracción, d es la distancia interplanar y λ es la longitud de onda de la radiación. Se muestra en la Figura 14 la ley de Bragg para la difracción de rayos X (XRD)

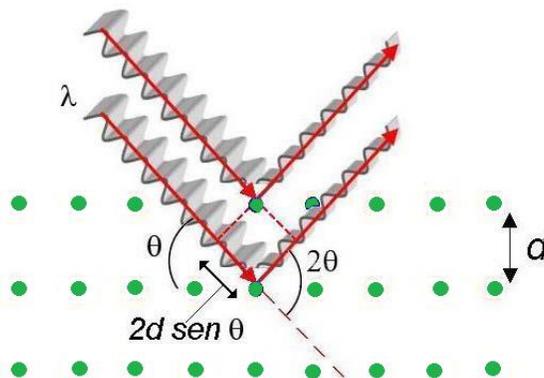


Figura 14. XRD Ley de Bragg en Difracción de Rayos X [68]

En un material específico los picos de difracción que se obtienen corresponden a un delta matemático teórico que está ubicado en los específicos ángulos de difracción. Estos picos en los patrones de rayos X presentan un ensanchamiento debido a múltiples variables entre las que se encuentran la presencia de esfuerzos, factores de temperatura, el tamaño de grano reducido y las limitaciones de instrumentación empleada. El tamaño de cristalito promedio está relacionado con el ensanchamiento del pico conocido como FWHM (*Full Width at Half Maximum*) y mostrado a través de la ecuación de Scherrer [69].

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} [69]$$

Para calcular el tamaño de cristalito aparente (B) se requiere de la longitud de onda de la radiación (λ), donde θ es el ángulo de Bragg y L corresponde al ensanchamiento del pico expresado en radianes. El valor de K depende de la distribución de tamaños de cristalito y de la forma del cristalito es conocida esta unidad como constante de Scherrer y corresponde a una constante adimensional con valor de $K = 0.94$ siendo esta la base más utilizada frecuentemente de forma esférica con simetría cúbica [69].

El tamaño de cristalito obtenido a través de la ecuación de Scherrer con algunas excepciones es generalmente igual al tamaño de grano y diferente al tamaño de partícula, esto debido a que las partículas individuales pueden tener múltiples cristalitos, o dominios con orientaciones diferentes. La longitud efectiva es el tamaño obtenido por la técnica de los rayos X, tomada en la dirección del vector de difracción a lo largo de la cual la difracción es coherente [69].

5.4 DUREZA – NANOINDENTACIÓN

La técnica de la nanoindentación corresponde a un caso concreto de indentación instrumentada que es basada en la medida de la deformación plástica que es producida sobre la superficie de la película delgada después de haber aplicado una carga sobre un indentador que es por lo general en punta de diamante, Con el uso de esta técnica de caracterización es posible tomar la medición de propiedades mecánicas de las películas delgadas como lo son la dureza (H) y el módulo de elasticidad (E), que son obtenidos a través de la curva carga-desplazamiento (P-h) [24].

La técnica analiza la curva resultante luego de monitorear la carga aplicada sobre el material y la posición del indentador, no se basa en el análisis de la huella resultante tras realizar el ensayo debido a que la forma de la huella no depende de la carga aplicada. Los valores de la fuerza aplicada están por el orden de los miliNewtons (mN) empleando un transductor electrostático o piezoeléctrico que es el encargado de la aplicación de la fuerza y un sensor cuya función es la de medir todos los desplazamientos del indentador [24].

Es importante no comprometer en la toma de medición las propiedades del sustrato, razón por la cual en los ensayos de nanoindentación se debe tener muy en cuenta la regla del 10% aplicado en películas delgadas que se refiere a la profundidad máxima que el indentador puede penetrar en el espesor del recubrimiento. La regla del 10% es una de las metodologías más aceptadas y utilizadas en la actual literatura científica para la medición de dureza en recubrimientos y películas delgadas y que consiste en la toma como valor intrínseco de la dureza de una película delgada aquella obtenida en una profundidad que no supera el 10% de su espesor. La toma de mediciones de dureza independientemente de las del sustrato se puede realizar en profundidades mayores de penetración que las del módulo elástico esto es posible ya que la zona elástica es mucho más grande que la zona de plasticidad. Obteniendo como resultado la carga máxima P y la descarga inicial de la pendiente donde $S = (dP/dh)_u$ valores tomados de las curvas desplazamiento y carga, en el punto de descarga basado en la profundidad de indentación [20].

5.5 ENSAYOS DE DESGASTE (ASTM B611)

El desarrollo de estos ensayos se basan en lo contenido en la norma ASTM B611 “*Standard Test Method for Determining the High Stress Abrasion Resistance of Hard Materials*” [70].

Este método está diseñado para realizar ensayos de desgaste en materiales cerámicos, *CERMET* y revestimientos de matriz metálica con durezas superiores a 55HRC. La principal característica de este método es la utilización de una rueda en acero sin goma de protección, donde el abrasivo es forzado contra la probeta con suficiente fuerza para causar la fractura de las partículas abrasivas como se muestra en la Figura 15.

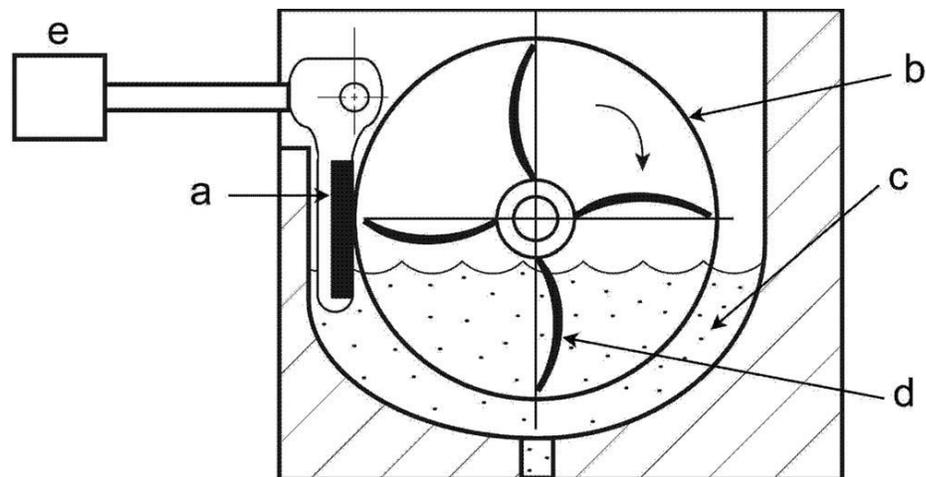


Figura 15. Esquema General del Ensayo de Desgaste ASTM B611 [70]

Según la anterior figura (a) corresponde a la probeta en metal duro K20, (b) es un disco en acero AISI SAE 1020 de $\text{Ø}169 \pm 0.1\text{mm}$ y un ancho de $12.7 \pm 0.1\text{mm}$, (c) es el componente abrasivo compuesto de óxido de aluminio (alúmina Al_2O_3) de grano 30 y agua destilada, con una relación de 1 gramo de H_2O por cada 4 gramos de Al_2O_3 . (d) son 4 paletas de agitación que van integradas al disco (b), estas paletas deben tener una distancia mínima a la tangencia del contacto con la probeta de 3mm, deben ser cruzadas y a un ángulo de 90° entre cada una de ellas. (e) corresponde a una masa contra peso cuya finalidad es ejercer una fuerza de 200N entre el sustrato y la tangencia del disco. Todo lo anterior contenido en un recipiente metálico o plástico que mantenga un principio de estanqueidad.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se recogen los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo de grado, a la vez que su discusión. En primer lugar, se mostrarán los detalles del depósito de los recubrimientos mediante la técnica de co-sputtering; haciendo énfasis en la modificación de las variables de proceso para así obtener las mejores características. En la segunda sección se muestra la morfología y composición química semicuantitativa de los recubrimientos crecidos mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Posteriormente en la sección 6.3 se resumen los resultados de difracción de rayos X, DRX, de los 4 recubrimientos relacionados con la identificación de los picos, cambio microestructural y tamaño de cristalito. Las medidas de nanodureza se muestran en la sección 6.4, en el cual se detalla la influencia de esta con el contenido de silicio en el recubrimiento. Finalmente, se mostrará el diseño, fabricación, puesta a punto y evaluación del equipo de desgaste de la Universidad ECCI acorde a la norma ASTM B611 para la estimación del desgaste de materiales de elevada dureza, como lo son el sustrato de WC-Co y el recubrimiento.

6.1 DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS

Como se comentó ampliamente en el apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** los recubrimientos fueron depositados mediante el proceso de pulverización por sputtering. Todos los recubrimientos fueron depositados por un equipo PVD de sputtering equipado con dos magnetrones y dos fuentes; una de corriente continua y otra con corriente alterna, propiedad de la Universidad Nacional sede Bogotá. Para llegar a la composición más óptima se realizaron una serie de ensayos preliminares sobre vidrio en donde se modificaron las variables de proceso como se muestra a continuación en la Tabla 7.

PARÁMETROS DE PROCESO	VALORES
Sputtering Gas	Argón + Nitrógeno
Velocidad de flujo de nitrógeno (sccm)	2, 3, 4
Fuente DC-TiAlSi	270 V
Fuente RF - Cr	70, 100, 170 V
Temperatura	260-270 °C
Sustrato	Carburo de wolframio
Vacío	$1,09 \times 10^{-5}$ mbar
Blancos	TiAlSi, Cr
Contenido de silicio	1, 2, 3 piezas

Tabla 7. Parámetros de proceso usados en el depósito de los recubrimientos

De estas variables las que mostraron los mejores resultados basados en medidas de dureza fueron:

- Velocidad de flujo de nitrógeno: 4 sccm
- Fuente RF (blanco de cromo): 170 V
- Temperatura: 260 °C

En la siguiente Figura 16 se muestra la relación entre el voltaje aplicado en la fuente RF, la concentración de los elementos del recubrimiento y la dureza.

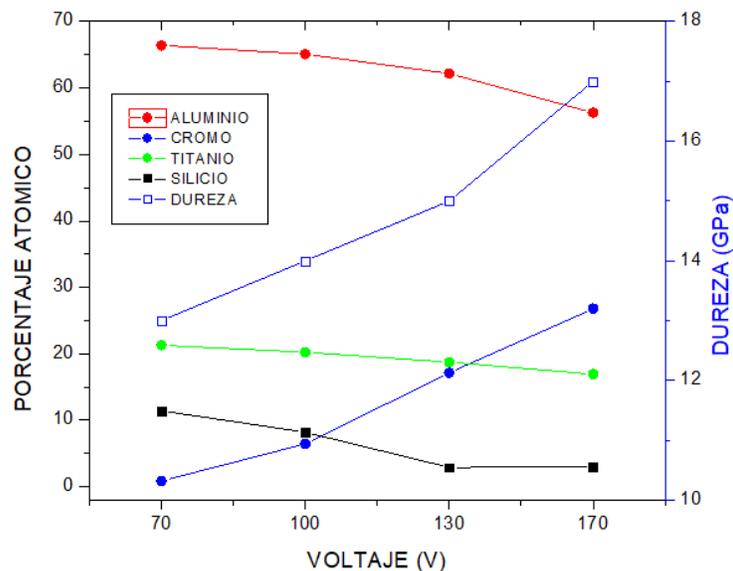


Figura 16. Evolución de la composición del recubrimiento y la dureza con el voltaje en la fuente RF

Esta figura muestra como el factor más importante y con relativa facilidad de medida, como lo es la dureza, va aumentando con el incremento en el voltaje de la fuente; asimismo se evidenció incremento en el contenido de cromo y descenso en los de silicio y aluminio. El titanio disminuye levemente. Este comportamiento sugiere que al aumentar la potencia del blanco de Cr también aumenta la cantidad de sus átomos que se pulverizan, se desprenden y llegan a depositarse sobre el sustrato, mientras que los átomos de Ti que llegan a depositarse se ven disminuidos debido a que la tasa de pulverización de este elemento es menor, aproximadamente la mitad de la tasa del Cr y Al.

Tomando como base estos valores y el resto consignados en la Tabla 7, se realizó el depósito de los recubrimientos sobre sustratos de metal duro K20. En la Tabla 8 se muestra la composición química de los recubrimientos obtenida por EDS en el microscopio electrónico de barrido. Por este motivo no se incluye el contenido de nitrógeno.

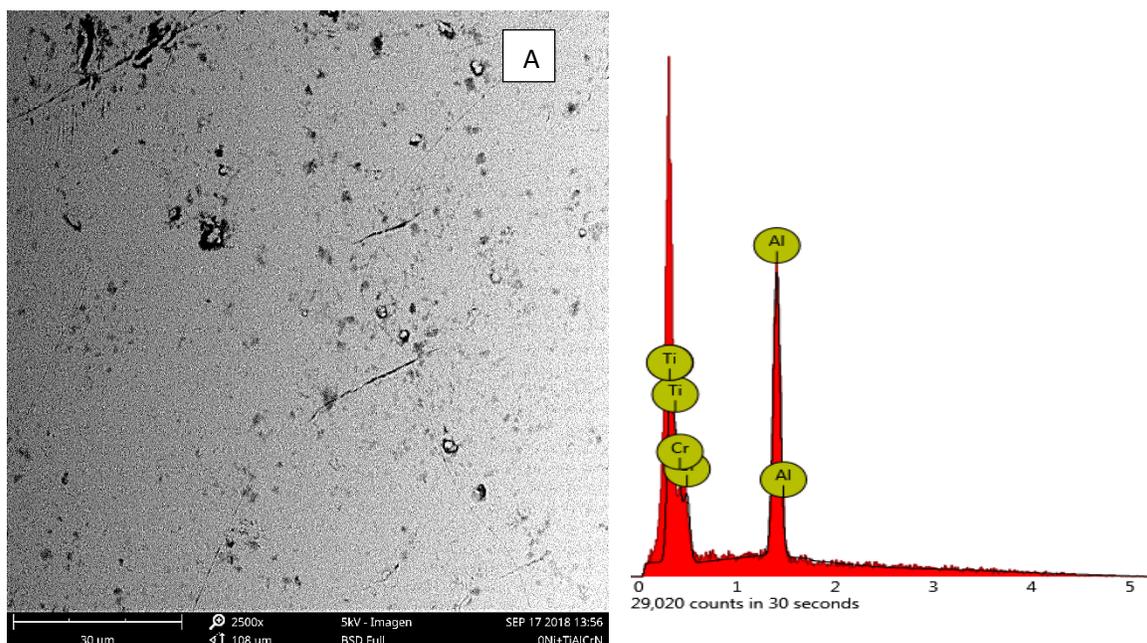
MUESTRA	COMPOSICIÓN QUÍMICA (%at)			
	Cr	Ti	Al	Si
0 Si	18	17	65	0
1 Si	15	19	65	1.4
2 Si	17	18	63	3.4
3 Si	16	17	60	7.1

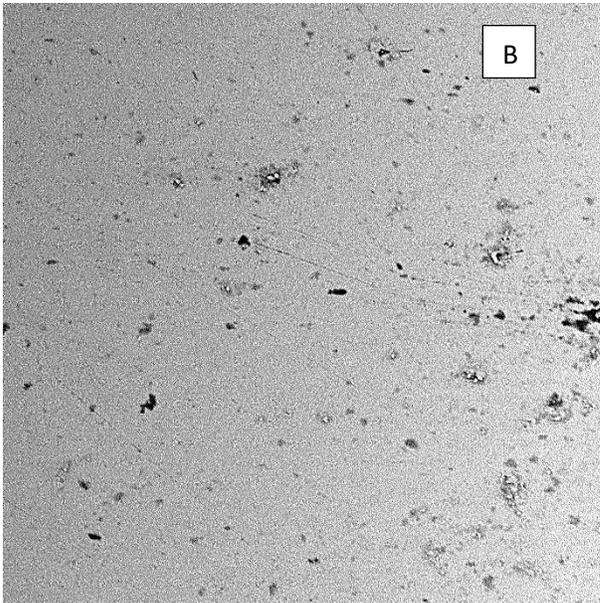
Tabla 8. Composición química de los recubrimientos obtenida por EDS

Estos resultados muestran valores de aluminio están en el orden de 60-65 % atómico que indica que en ningún momento se superó el límite de solubilidad del Al en la solución sólida TiAlN, que es aproximadamente 88% [71]. El cromo y el titanio permanecieron alrededor de 16% y 17%, respectivamente. Para el caso de silicio se observa que el aumento en la cantidad de piezas dispuestas sobre el blanco afectó también su composición atómica. El efecto de la incorporación de silicio se analizará con más detalle en los resultados de difracción de rayos X.

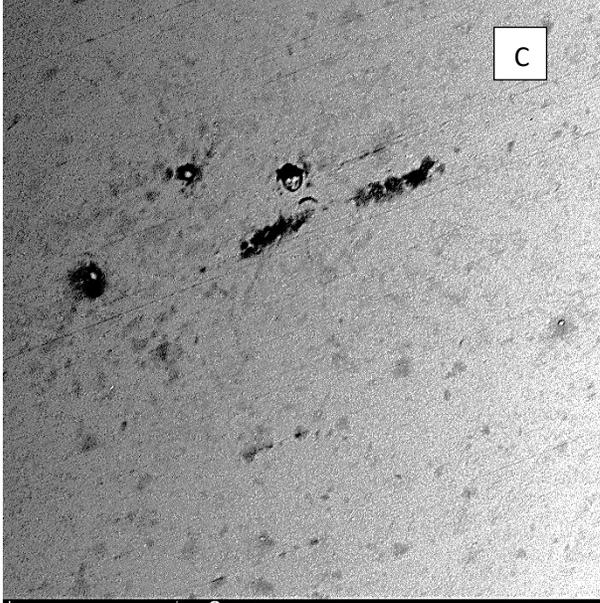
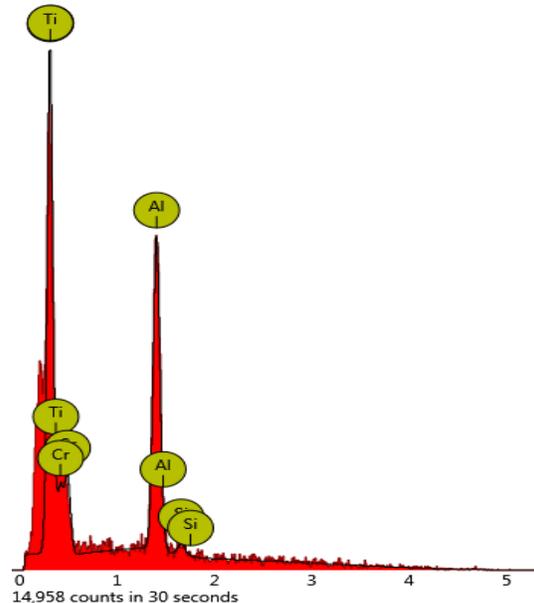
6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

En la Figura 17 se observa la superficie de los cuatro recubrimientos estudiados con sus diferentes contenidos de silicio. Asimismo, se muestran los análisis semicuantitativos EDS.

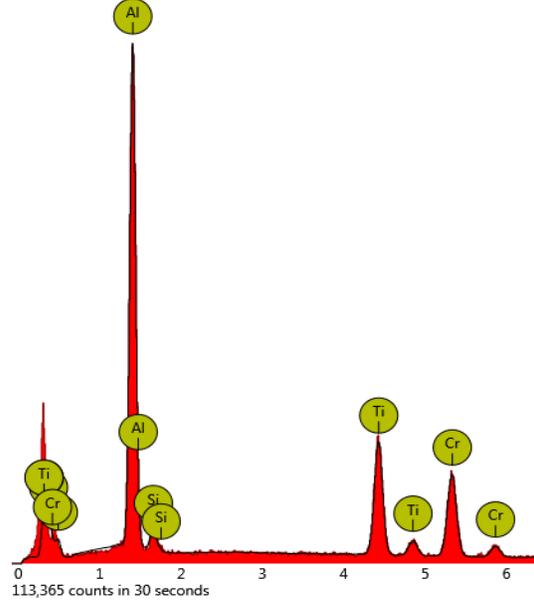




30 μm 2500x 5KV - Imagen SEP 17 2018 16:18
 108 μm BSD Full 1Ni+TiAlCrN



30 μm 2500x 5KV - Imagen SEP 17 2018 12:50
 108 μm BSD Full 2Ni+TiAlCrN



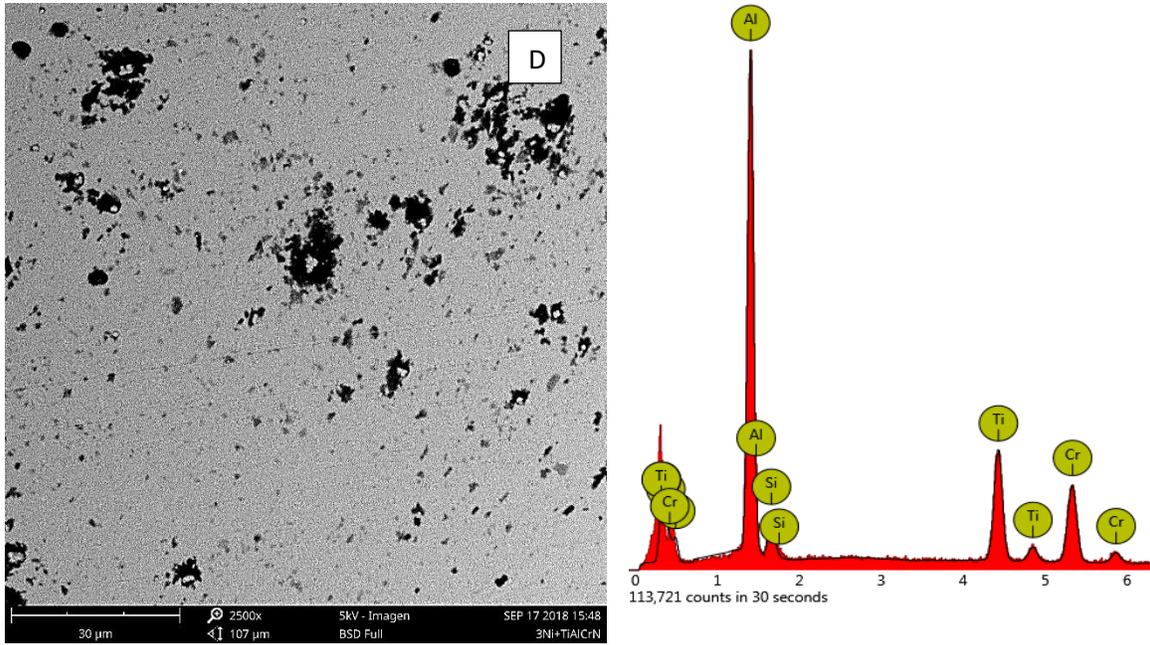


Figura 17, Imágenes SEM de la superficie de los 4 recubrimientos de TiAlCrN depositados sobre WC Co sin silicio (a) con 1.4% Si (b), con 3.4% Si (c) y con 7.1 % de Si (d) con sus respectivos análisis EDS.

Comparando las imágenes anteriores se puede observar que estas superficies presentan diferentes irregularidades debido principalmente a la presencia de “droplets” que son proyectados sobre la superficie del sustrato durante el depósito, este fenómeno es típico del proceso de depósito elegido.

Las imágenes también muestran una ligera tendencia a aumento de estas irregularidades en la superficie lo cual indica que la presencia de “droplets” se ve favorecida con el aumento en la cantidad de silicio.

La presencia de “droplets” es indiscutible, los hay de diferentes tamaños, pero raramente llegan a las 2 micras. También se observa, como se mencionó anteriormente, una superficie menos lisa; así como agujeros, posiblemente producidos al desprenderse algunos de los mencionados “droplets”. Sin embargo, para hacer un análisis más exhaustivo de la superficie sería necesario el uso de microscopía electrónica de emisión de campo acompañada de técnicas como AFM o microscopía confocal.

6.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Con el fin de identificar la microestructura de los recubrimientos depositados, se realizó difracción de rayos X. Los patrones se muestran en las Figura 18 y Figura 19.

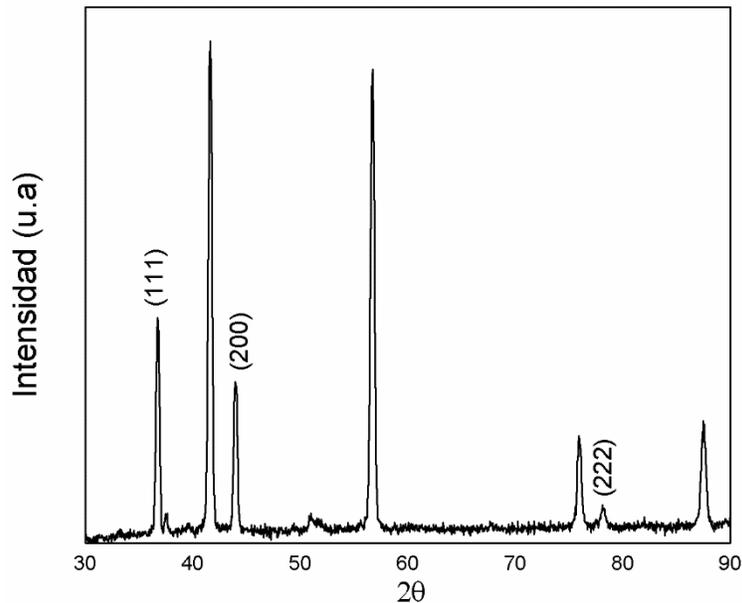


Figura 18. Patrón de difracción para CrTiAlSiN

Se observan picos muy definidos lo cual está relacionado con estructuras cristalinas en las cuales no se ha llegado al límite de solubilidad en estado sólido de los recubrimientos. Sin embargo, como se discutirá más adelante cuando se usan 3 piezas de silicio ya se intuye cierta formación de fases amorfas.

En todos los casos, las estructuras son cúbicas tipo B1 NaCl con orientaciones en los planos (111), (200), y (222) que corresponden a las estructuras de CrN-c y $Ti_{0,45}Al_{0,55}N$ -c, identificadas con el software *x'pert Highscore*, de las cartas cristalográficas PDF04-015-0334 y PDF04-015-2554. Adicionalmente se muestran los picos correspondientes a las difracciones del sustrato, WC-Co.

En la Figura 19 se muestran los difractogramas de los 4 recubrimientos óptimos analizados en este estudio con los diferentes contenidos de silicio. En todos los casos hay una orientación preferente en el plano (111) pero sin ser muy marcada.

Asimismo, se detalla el desplazamiento de los picos con la incorporación de silicio en el sistema.

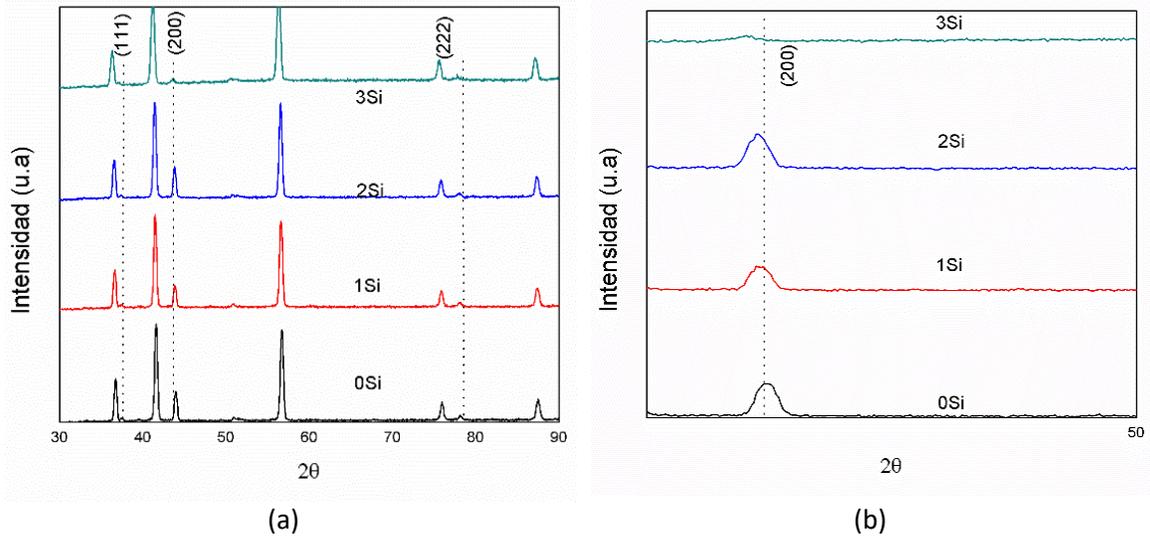


Figura 19. Patrones de difracción para CrTiAlSiN con diferentes contenidos de silicio (a) y detalle del corrimiento de los picos en el plano (200) (b)

Tomando como referencia las líneas azules marcadas en la Figura 19 (b), se confirma que la adición de silicio hace que los picos de difracción del CrTiAlN se desplacen a ángulos menores. Esto se ve con más detalle para el plano (200) que difracta en el ángulo 2θ aproximadamente a 43.94° sin contenido de silicio, cuando se adiciona 1 pieza de silicio, que corresponde al 1.67% atómico, se desplaza hasta 43.86° , para 2 piezas y 3.40% de silicio el desplazamiento es hasta 43.79° y con el mayor contenido de silicio (7.12%) el pico se desplaza hasta 43.64° .

Este desplazamiento indica un aumento en el parámetro de red, probablemente causado por la solución sólida del TiAlSiN, causado por la incorporación de átomos grandes de Ti en la estructura del AlSiN [72]. Lo anterior se puede evidenciar calculando los parámetros de red de los 4 recubrimientos como se muestra en la Tabla 9.

MUESTRA	PARÁMETROS DE RED (nm)
0 Si	0.4245
1 Si	0.4262
2 Si	0.4268
3 Si	0.4269

Tabla 9. Parámetros de red para los recubrimientos CrTiAlN con diferentes contenidos de silicio calculados a partir de los resultados de DRX

Estos resultados, calculados a partir de los resultados obtenidos de difracción de rayos X, demuestran el aumento en el parámetro de red al ir aumentando el contenido de silicio.

Otro aspecto que merece la pena destacar en estas gráficas es que los picos de los recubrimientos se van ensanchando en función del aumento de silicio, hasta el punto donde con 3 piezas de silicio el pico casi no es identificable. Lo anterior sugiere que se está muy próximo al límite de solubilidad del silicio y este se podría estar precipitando como una fase amorfa, como lo sugieren algunos autores [73]. También este ensanchamiento podría ser compatible con el afino de grano [74]; a continuación en la Tabla 10 se muestran las medidas efectuadas sobre el tamaño de cristalito en estos materiales obtenidos mediante la ecuación de sherrer [75].

MUESTRA	TAMAÑO DE CRISTALITO (nm)
0 Si	59.1250
1 Si	57.3746
2 Si	49.0653
3Si	44.6400

Tabla 10. Tamaño de cristalito para los recubrimientos CrTiAlN con diferentes contenidos de silicio calculados a partir de los resultados de DRX

El mayor tamaño de cristalito se presentó en el CrTiAlN sin contenido de silicio; cuando se añadió una pieza de silicio en la fuente DC, el tamaño se redujo aproximadamente en un 3% hasta los 57.3446; cuando se añadieron 2 piezas de silicio, la reducción fue del 17% comparado con el recubrimiento sin silicio. Finalmente, con la mayor cantidad de silicio, que corresponde a un 7,12% atómico, la reducción llegó al 24.50%. El tamaño de cristalito, asociado al aumento en el contenido de silicio en el recubrimiento, también se ve reflejado en el cambio en las medidas dureza como se mostrará a continuación en la sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

6.4 DUREZA

En la Tabla 11 se muestran los resultados de dureza y módulo elástico de los recubrimientos depositados.

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo elástico (GPa)
0 Si	15.13	284.46
1 Si	16.11	306.01
2 Si	18.57	312.34
3 Si	24.05	337.87

Tabla 11. Dureza y módulo de Young para los recubrimientos CrTiAlN con diferentes contenidos de silicio

Estos resultados muestran que hay un incremento en los valores de dureza cuando se adiciona el silicio. En primer lugar, en ausencia de silicio la dureza y el módulo de Young tiene valores de 15.13 GPa y 284.46 GPa, respectivamente, estos valores serán tomados como referencia para fines comparativos. Con un porcentaje de silicio de 1.67% atómico (1 pieza de silicio) se aprecia un incremento en la dureza del 7%; mientras que con 3.40% atómico el incremento, en comparación con la referencia, fue del 9.7%. Finalmente, con un porcentaje atómico del 7.12% la dureza alcanza 337.87 GPa que en términos porcentuales comparando con el recubrimiento sin silicio fue del 18,77%.

Lo anterior evidencia que la aleación de Si con los recubrimientos tipo CrTiAlN produce un incremento de dureza, lo que concuerda con lo reportado con diversos autores [76] [77].

Es importante aclarar que, aunque estos valores de dureza y módulo no son tan elevados como se esperaría si hay un claro efecto en su aumento con la adición de silicio, lo cual también está relacionado con el cambio en el tamaño de cristalito.

Como se ha mencionado, existe una relación muy estrecha entre el tamaño de cristalito y su dureza, para el caso de los recubrimientos esto se fundamenta en la teoría de Koehler [78] con algunas modificaciones. Dicha teoría se basa en el hecho de que granos de tamaño entre 10-20 nm podrían aumentar la dureza siguiendo la ley de Hall Petch siempre que se considere que la fase matriz es suficientemente dura y que las intercaras son finas y no producen ablandamiento en el sistema, ver Figura 20, [79].

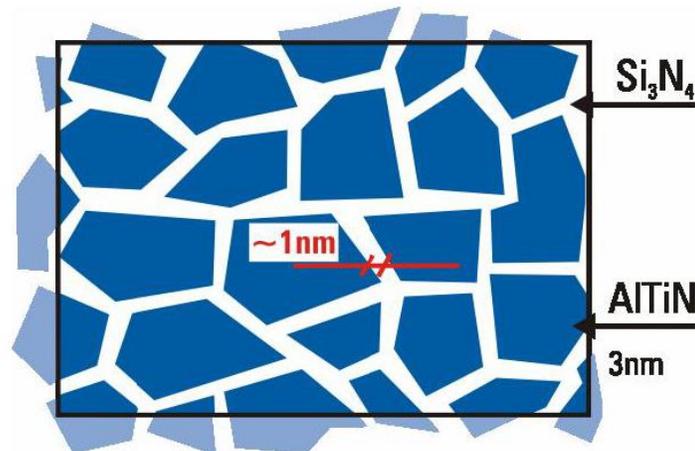


Figura 20. Estructura de un recubrimiento nanoestructurado compuesto por la fase nanocristalina nc-AlTiN y la amorfa a-Si₃N₄.

Estos resultados sugieren que este tipo de microestructura podría no estar presente en los recubrimientos bajo estudio; además su identificación es compleja debido a la necesidad de usar microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Debido a que no se dispone de más evidencia experimental, el incremento en la dureza debido al refinamiento microestructural está asociado al bloqueo de las bandas de deslizamiento por los límites de grano [80].

En consecuencia, para obtener recubrimientos con elevadas durezas y, por consiguiente, mejor comportamiento en situaciones de desgaste sería necesario hacer una mayor optimización en el proceso de depósito evaluando diferentes valores de las variables descritas en el apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

6.5 ENSAYOS DE DESGASTE (ASTM B611)

Para cumplir con estas pruebas se llevó a cabo un diseño mecánico y electrónico, como se muestra en la Figura 21, con el fin de adaptar la máquina de ensayos de desgaste de norma ASTM G65 “*Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus*” existente en la Universidad ECCI dentro del laboratorio de materiales.

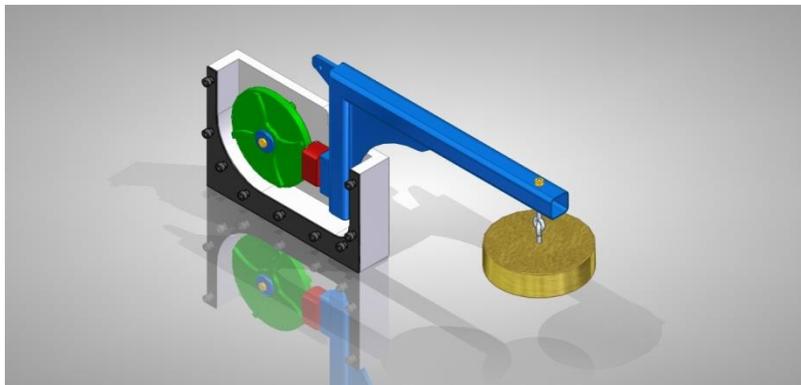


Figura 21. Esquema General ASTM B611

6.5.1 PUESTA A PUNTO MÁQUINA ENSAYOS ASTM B611

La rueda es fabricada en acero AISI SAE 1020 con una dureza de 92 HRB (la norma indica un rango de dureza entre 80 y 95 HRB), se especifica un diámetro exterior de 169 ± 0.1 mm con cuatro paletas por cada lado distribuidas a 90° y cruzadas entre sí como se muestra en la Figura 22, los bordes exteriores de las paletas deben tener una distancia mínima a la tangencia del contacto con la probeta de 3 mm, la norma no especifica el ancho de las paletas, estas son fabricadas con un ancho de 10 mm. El ancho de la rueda es de 12.7 ± 0.1 mm.

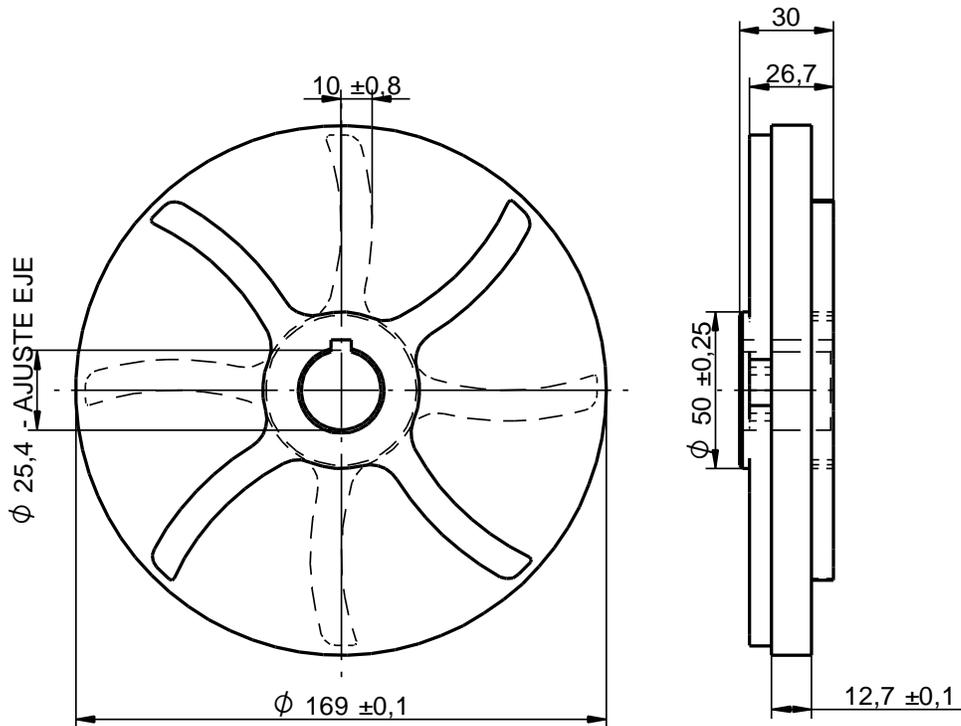


Figura 22. Plano General Rueda AISI SAE 1020 para ASTM B611

La rueda es fabricada 100% en el centro de mecanizado Leadwell V30 de la Universidad ECCI como se muestra en la Figura 23, con material suministrado y certificado por la Compañía General de Aceros, haciendo un mayor control en las medidas con mayores tolerancias como lo son en diámetro exterior y el espesor de la rueda, ambas con valores de ± 0.1 mm.



Figura 23. Proceso de Mecanizado Rueda para ASTM B611

Un Componente importante que debió ser diseñado y fabricado de acuerdo a la norma ASTM B611, es el recipiente donde se coloca la mezcla de alúmina y agua para el proceso de desgaste abrasivo, la principal característica de este recipiente es la resistencia a la corrosión, la norma indica que puede ser fabricado en materiales metálicos o plásticos con medidas estipuladas según la Figura 24.

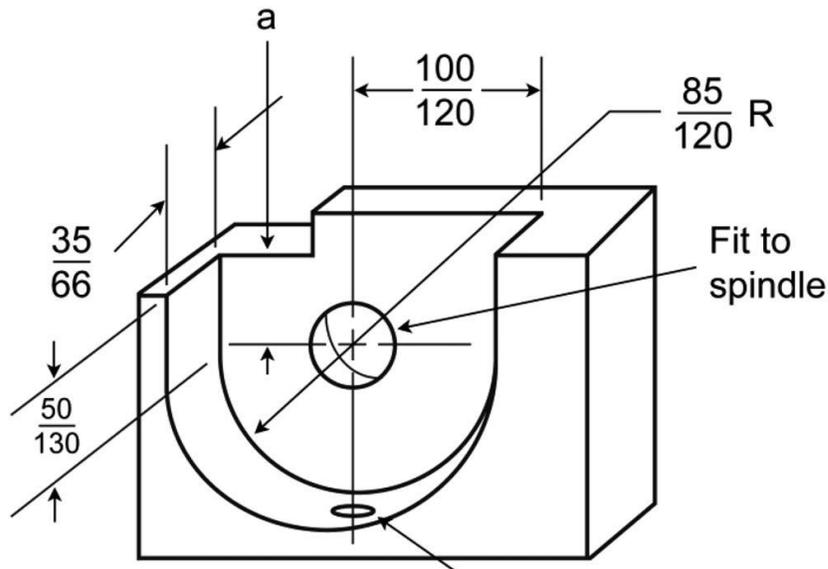


Figura 24. Medidas Generales para Recipiente ASTM B611 [70]

Para evitar un aumento significativo del peso del recipiente se descartan los materiales metálicos y se utiliza el "Polietileno de Alta Densidad (H.D.P.E.) - Empack", dentro de sus cualidades principales ofrece una excelente resistencia química contra agentes corrosivos, bajo coeficiente de rozamiento, una mejor resistencia al desgaste [81] comparado con otros plásticos y una nula absorción de agua, estas propiedades se resumen en la Tabla 12.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad g/cm ³ ISO 1183	0,95
Resistencia a los productos químicos	Alta resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes
Resistencia a la tracción n/mm ² DIN EN ISO 527	28
Resistencia al alargamiento % DIN EN ISO 527	+8
Alargamiento de la rotura % 300 Módulo-E MPa DIN EN ISO 527	850
Resistencia al impacto KJ/m ² DIN EN ISO 179	Sin Rotura

- PBI ⁱ	50
Dureza superficial n/mm ² DIN EN ISO 2039-1	45
Dureza shore D ISO 868	66
Expansión lineal coeficiente K-1 DIN 53752	1.8×10^{-4}
Conductividad térmica W/m-K DIN 52612	0.38
Comportamiento ante el fuego	Normal inflamable
Rigidez dieléctrica KV/mm VDE 0303-21	44
Resistencia superficial ohm DIN IEC 167	10^{14}
Rango de temperatura °C	-100 hasta +80
Moldeado en caliente	Posible

Tabla 12. Datos Técnicos del PHDE EMPACK [44]

En la Figura 25 se muestra el plano general del recipiente con las dimensiones empleadas durante el proceso de mecanizado y fabricación, cumpliendo con todas las especificaciones de la norma ASTM B611.

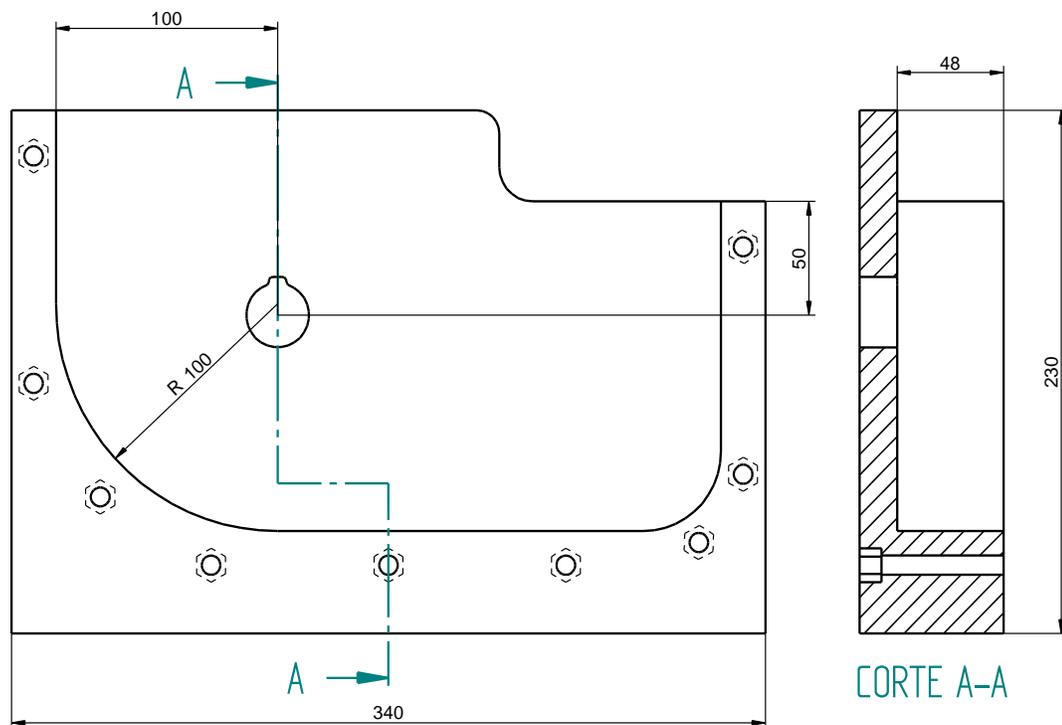


Figura 25. Plano General Recipiente en PHDE para ASTM B611

En la Tabla 13 se muestra la comparación entre los valores indicados en milímetros por la norma y los valores tomados para la fabricación del recipiente, garantizando que todas las medidas están entre los rangos específicos de la norma.

VALOR NORMA (mm)	VALOR DISEÑO (mm)
35 - 66	48
100 - 120	100
50 - 130	50
85 - 120	100

Tabla 13. Valores Indicados para Recipiente ASTM B611

En la parte posterior del recipiente se mecanizan alojamientos hexagonales para tuerca M8 (13mm entre caras), estas tuercas en acero son incrustadas en el material con el fin de evitar que sea roscado el material plástico, garantizando con esto una mayor vida útil al dispositivo.

La tapa del tanque es fabricada en el mismo material del recipiente (PHDE), esta se deja de un espesor de 15mm, se rectifican las dos caras con el fin de garantizar el paralelismo con el recipiente, para la sujeción se mecanizan alojamientos para tornillos brístol con cabeza, rosca M8 longitud 80mm.

Se diseña un empaque en caucho de espesor 3mm, con el propósito de garantizar la estanqueidad en el recipiente y evitar fugas de agua antes y durante los ensayos de desgaste, en la Figura 26 se muestra el diseño final explosionado del recipiente plástico, con el sistema de amarre.

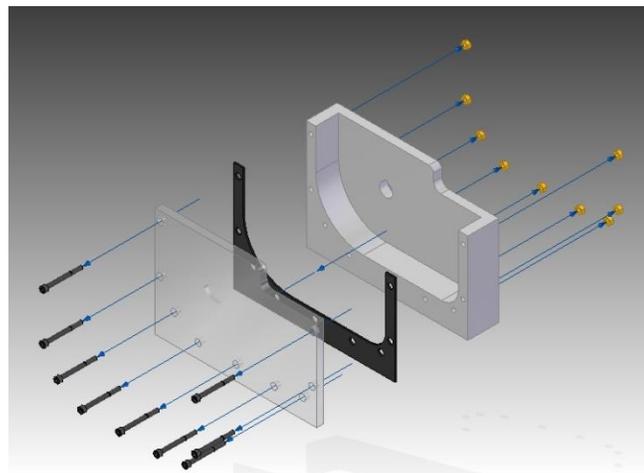


Figura 26. Ensamble Recipiente Plástico para ASTM B611

Las probetas utilizadas en el proceso de desgaste son en metal duro, referencia K20, con dimensiones de 16 x 16 x 3mm. Para poder montar estas probetas en la máquina de ensayos se debe diseñar una porta probeta para garantizar la correcta sujeción y evitar que esta salga disparada al recibir el contacto con la rueda en acero 1020.

El cuerpo de la porta probeta es fabricado en acero 1045, las mandíbulas de sujeción son hechas en metal duro y para la sujeción se emplean dos tornillos brístol prisioneros tamaño M3.5 x 8mm como se muestra en la Figura 27.

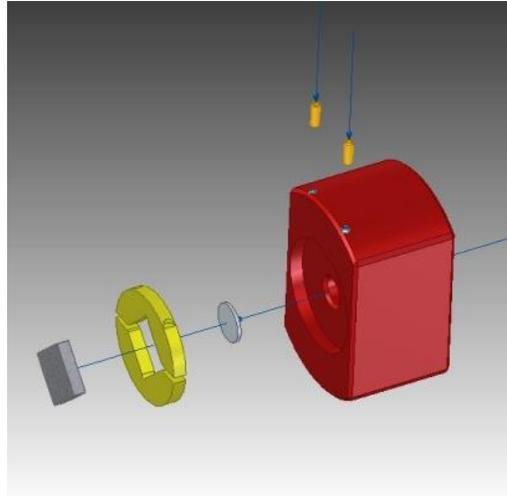


Figura 27. Sistema Sujeción Probeta Metal Duro K20 16x16x3mm

Esta porta probeta es montada al tubo de la máquina de ensayos mediante un tornillo M8 cabeza hexagonal, al cual se le realiza un ranura de 20 x 8mm, como se aprecia en la Figura 28, con el fin de poder regular el dispositivo de sujeción en altura para poder garantizar que el contacto de la rueda se efectúe en el centro de la probeta

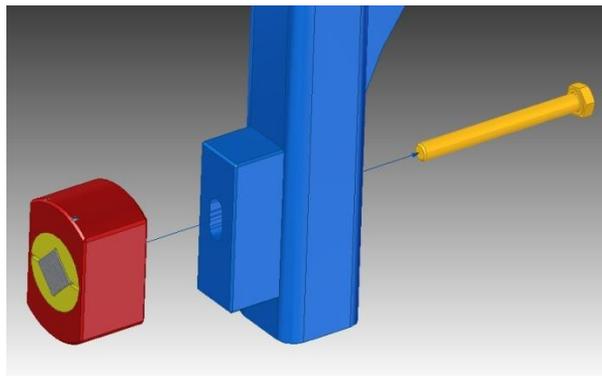


Figura 28. Montaje Porta Probeta a Máquina de Ensayos ASTM B611

Se fabrica un contrapeso en acero 1020 de diámetro 177.8mm y espesor 46mm, con un peso total de 8935g. El objetivo de esta masa es ejercer una fuerza sobre el centro de la probeta de 200N. El cálculo de la masa se realiza en un análisis estático realizado con el software Solid Edge®. El esquema general de la aplicación de la fuerza y las distancias generales del montaje se muestra en la Figura 29.

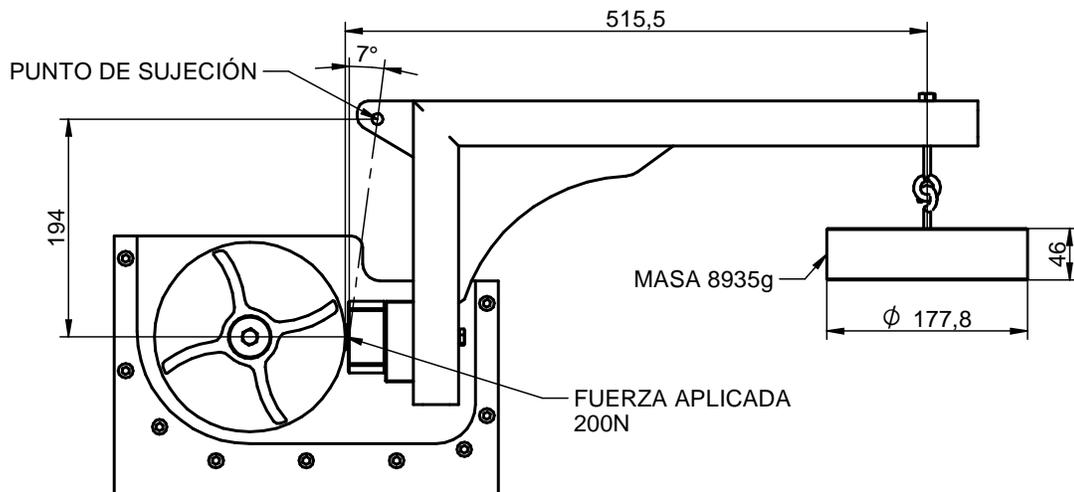


Figura 29. Esquema General Aplicación Fuerza 200N Según ASTM B611

Para cumplir con lo establecido en la norma ASTM B611, a la máquina de ensayos norma ASTM G65 de la universidad ECCI, se le realizan una serie de modificaciones de tipo eléctrico y electrónico entre las cuales se destacan:

- Instalación de variador electrónico de 2hp. El motor instalado es de 1hp y gira a razón de 200 rpm, la norma ASTM B611 especifica dos procedimientos para realizar los ensayos, uno a 100 rpm y otro a 50 rpm, se debe garantizar que el motor no se frene al aplicar la fuerza de 200 N sobre la rueda de acero 1020 y no se varíen las revoluciones generadas según el procedimiento aplicado.
- Instalación de control de inversión de giro del motor. El motor ubicado en la máquina solo gira solo en sentido horario, para realizar los ensayos de desgaste en las dos normas “G65 y B611” es necesario que se pueda invertir el giro del motor, el variador electrónico instalado cuenta con esta función, se instala un control para elegir giro en sentido horario “ASTM G65” o giro en sentido anti horario “ASTM B611”.
- Instalación de regulador de revoluciones por minuto. Este dispositivo se instala con el fin de poder graduar la velocidad de giro del motor, se puede regular desde la máxima velocidad generada hasta la parada completa del motor en rangos de 1rpm. Se debe controlar que el motor gire a 200rpm para norma ASTM G65 y velocidades de 100 y 50 rpm para norma ASTM B611.
- Instalación de visualizador de revoluciones por minuto. Es importante certificar que el motor está girando a las revoluciones requeridas, se instala un medidor digital de pulsos escalable de 5 dígitos tipo indicador y un sensor de proximidad inductivo de 2mm PNP-NA, el sensor ubicado

en la parte posterior del eje envía la señal al medidor situado en la parte frontal de la máquina.

- Instalación de contador de revoluciones por minuto. La norma indica que el ensayo se debe realizar durante 1000 revoluciones (10 minutos a 100rpm o 20 minutos a 50rpm), para garantizar la repetitividad de los ensayos se instala un contador de rpm en la parte frontal de la máquina.
- Instalación de toma de seguridad para incrustar y clavija de seguridad aérea de 20 amperios con capacidad de 100/250VAC.

6.5.2 PREPARACIÓN DEL COMPONENTE ABRASIVO PARA ASTM B611

El componente abrasivo utilizado durante los ensayos de desgaste es una mezcla de óxido de aluminio (alúmina Al_2O_3) de grano 30 y agua destilada, con una relación de 1 gramo de H_2O por cada 4 gramos de Al_2O_3 . La norma indica que se debe llenar el recipiente con esta mezcla hasta una altura entre 25 y 30mm por debajo de la línea del centro de rotación del eje del motor como se muestra en la Figura 30. La mezcla se debe preparar para cada ensayo realizado [70].

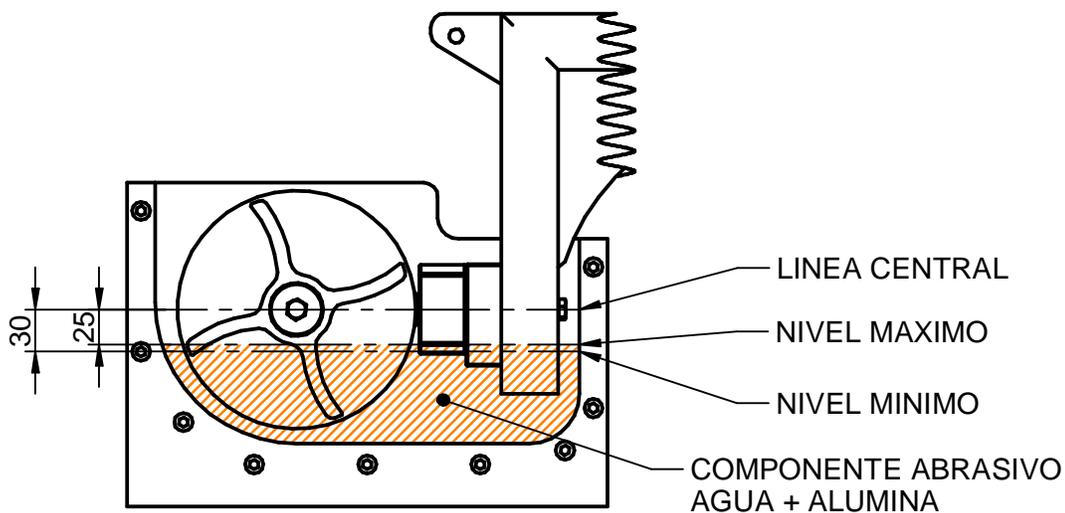


Figura 30. Esquema Llenado Componente Abrasivo para ASTM B611

Se determina el nivel de llenado en un valor de 28mm por debajo de la línea de centro, teniendo en cuenta densidades estimadas en $4\text{g}/\text{cm}^3$ para el Al_2O_3 y de $1\text{g}/\text{cm}^3$ para el H_2O y con los datos de volumen medio arrojados por el software Solid Edge® se calcula que se requieren 1800g de Al_2O_3 y 450ml de H_2O para cumplir lo indicado en la norma.

6.5.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS PARA ASTM B611

Para estos ensayos se utilizan probetas de metal duro K20 grano medio marca SANDVIK, las barras suministrada por el proveedor HEMEIND LTDA tienen una longitud de 310mm, ancho de 16mm y espesor 3mm, las probetas son cortadas en longitudes de 16 ± 0.01 mm utilizando el proceso de electroerosión por hilo, obteniendo finalmente probetas de 16 x 16 x 3mm.

Se determina realizar 4 ensayos al sustrato en K20 antes de ser recubierto con el fin de determinar el valor de desgaste promedio del material. Cada probeta es pesada 3 veces en la balanza analítica de la universidad ECCI obteniendo los valores mostrados en la Tabla 14.

ID PROBETA	Masa Antes del Test (g)	
#1	15.6419	15.6430
	15.6436	
	15.6435	
#2	16.0071	16.0074
	16.0079	
	16.0072	
#3	15.8539	15.8540
	15.8541	
	15.8539	
#4	15.9221	15.9222
	15.9220	
	15.9224	

Tabla 14. Resultados Peso Probetas K20 Antes del Ensayo Desgaste

6.5.4 RESULTADOS ENSAYOS DESGASTE EN PROBETAS K20.

Para los ensayos de desgaste se toma como referencia la información obtenida de la norma ASTM B611 para determinar las condiciones de las pruebas, tal como se evidencia en la Tabla 15.

RPM	100
Fuerza	200N
Duración	10 min
Abrasivo	Alúmina 30
Material	K20 Metal Duro

Tabla 15. Condiciones Ensayo Desgaste para Sustrato K20

Una vez finalizado los ensayos para las 4 probetas, estas vuelven a ser pesadas 3 veces cada una en la balanza analítica de la Universidad ECCI, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 16.

ID PROBETA	Masa Después del Test (g)	
#1	14,7426	14,7427
	14,7428	
	14,7427	
#2	15,2289	15,2289
	15,2289	
	15,2290	
#3	15,1150	15,1151
	15,1152	
	15,1150	
#4	15,2095	15,2096
	15,2098	
	15,2095	

Tabla 16. Resultados Peso Probetas K20 Después del Ensayo Desgaste

En la Tabla 17 se muestra el resultado de la masa perdida expresada en gramos de cada probeta. Esta se obtiene al restar la masa inicial menos la masa final.

ID PROBETA	Masa Antes del Test (g)		Masa Después del Test (g)		Masa Perdida L (g)
#1	15,6419	15,6430	14,7426	14,7427	0,9003
	15,6436		14,7428		
	15,6435		14,7427		
#2	16,0071	16,0074	15,2289	15,2289	0,7785
	16,0079		15,2289		
	16,0072		15,2290		
#3	15,8539	15,8540	15,1150	15,1151	0,7389
	15,8541		15,1152		
	15,8539		15,1150		
#4	15,9221	15,9222	15,2095	15,2096	0,7126
	15,9220		15,2098		
	15,9224		15,2095		

Tabla 17. Masa Perdida para Sustrato K20

Se tiene un promedio de 0.7826g de masa perdida y una desviación estándar de 0.08, lo cual es un indicio para garantizar la repetitividad de los ensayos de desgaste para metales duros en la maquina diseñada y adecuada en la Universidad ECCI.

En la Tabla 18 se muestran los resultados de volumen perdido expresado en mm³, teniendo en cuenta la densidad del sustrato correspondiente a 14.95g/cm³ según ficha técnica y la masa perdida de cada probeta durante los ensayos.

ID PROBETA	Masa Perdida L (g)	Densidad D (g/cm ³)	Volumen Perdido (mm ³)
#1	0,9003	14,95	60,22
#2	0,7785	14,95	52,07
#3	0,7389	14,95	49,42
#4	0,7126	14,95	47,66

Tabla 18. Volumen Perdido para Sustrato K20

6.5.5 RESULTADOS ENSAYOS DESGASTE EN RECUBRIMIENTOS

Para la elaboración de estos ensayos se tuvieron en cuenta condiciones más ligeras adecuadas para el análisis de películas recubrimientos [82], [83], razón por la cual se modifica el peso de la masa por un valor de 1000 g con dimensiones de Ø127 mm por una longitud de 10 mm, obteniendo así una fuerza sobre la probeta de 37.2 N.

En la Tabla 19 se muestran los resultados promedio de las pruebas de desgaste de los recubrimientos con respecto a la pérdida de peso y volumen.

Probeta	Masa Probeta Antes del Test (g)	Masa Probeta Después del Test (g)	Masa Perdida L (g)	Volumen Perdido (mm ³)
0 Si	15.6869	15.6796	0.0073	1.34
1 Si	15.7430	15.7409	0.0021	0.33
2 Si	15.7199	15.7189	0.0010	0.13
3 Si	15.9056	15.9054	0.0002	0.02

Tabla 19. Resultados de las Pruebas de Desgaste ASTM B611 en Recubrimientos

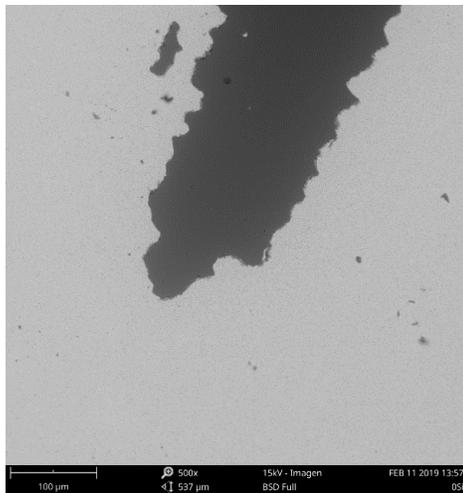
Cada una de las probetas es pesada 3 veces antes y después de cada ensayo en la balanza analítica de la Universidad ECCI, en la anterior tabla se muestra la media aritmética del valor de la masa. Hay una tendencia en la pérdida de masa y volumen con contenido de silicio en el recubrimiento AlTiCrN (sin contenido de Si), la pérdida de peso es 1 mm³ mayor que la de una pieza de silicio, lo que muestra un efecto importante en la incorporación de silicio. La pérdida de volumen continuó disminuyendo a medida que aumenta el contenido de silicio, alcanzando un máximo con 3 partes de silicio que corresponden a una concentración atómica del 7%, lo que es consistente con la solubilidad máxima del silicio sin disminución de la cristalinidad por la formación de una estructura amorfa.

De acuerdo de los resultados se observa una tendencia a la disminución de pérdida de peso y volumen en función del contenido de silicio en el recubrimiento TiAlCrN.

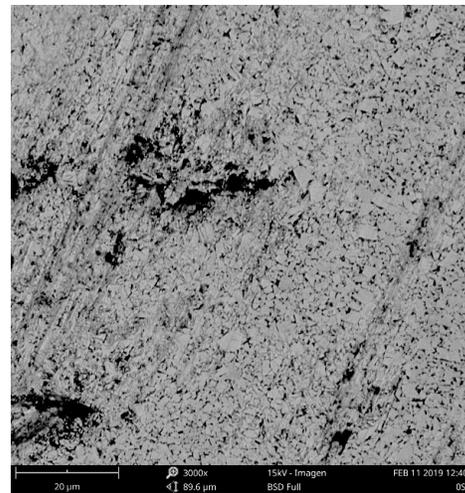
En el recubrimiento de referencia, sin silicio, el peso y pérdida de volumen es el más elevado con 0.0073 g y 1.34 mm³, respectivamente. En la muestra con 1.4 % en peso de silicio la disminución del peso y volumen perdido en relación con la probeta sin silicio fue de 28 % y 25%, respectivamente. Con dos piezas de silicio sobre el target de cromo, que dio como resultado un recubrimiento con 3.4% en peso de silicio, se calculó una pérdida baja tanto en el peso como en el volumen de la probeta arrojando disminuciones de 13.7 % y 9.7%, respectivamente. Finalmente, con el mayor contenido de silicio (7.1%), el

desgaste de esta es mínimo. El peso se mantuvo prácticamente intacto, ya que la pérdida fue de apenas 0.0002 g; mientras que el volumen fue de 0.2 mm³.

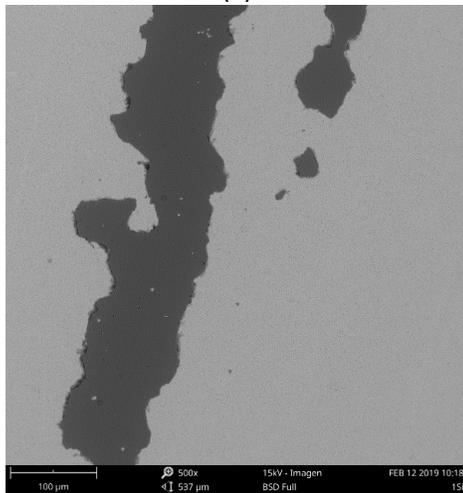
En la Figura 31 se muestran diferentes imágenes de SEM con diferentes partes de silicio 0, 1, 2, 3 (a, c, e g) con su respectiva superficie desgastada de sustrato WC-Co (b, d, f, h) después de la prueba de desgaste abrasivo ASTM B611 en condiciones del 10%. Partiendo de estos resultados y para evidenciar el tipo de desgaste presente en las probetas se analizó la superficie de las mismas. Se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido las zonas más representativas de cada uno de los 4 recubrimientos analizados tras el ensayo de desgaste



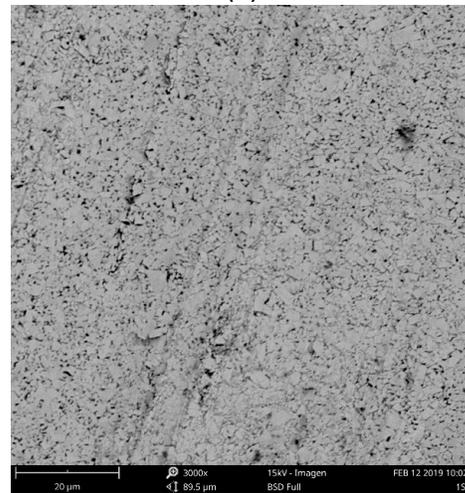
(a)



(b)



(c)



(d)

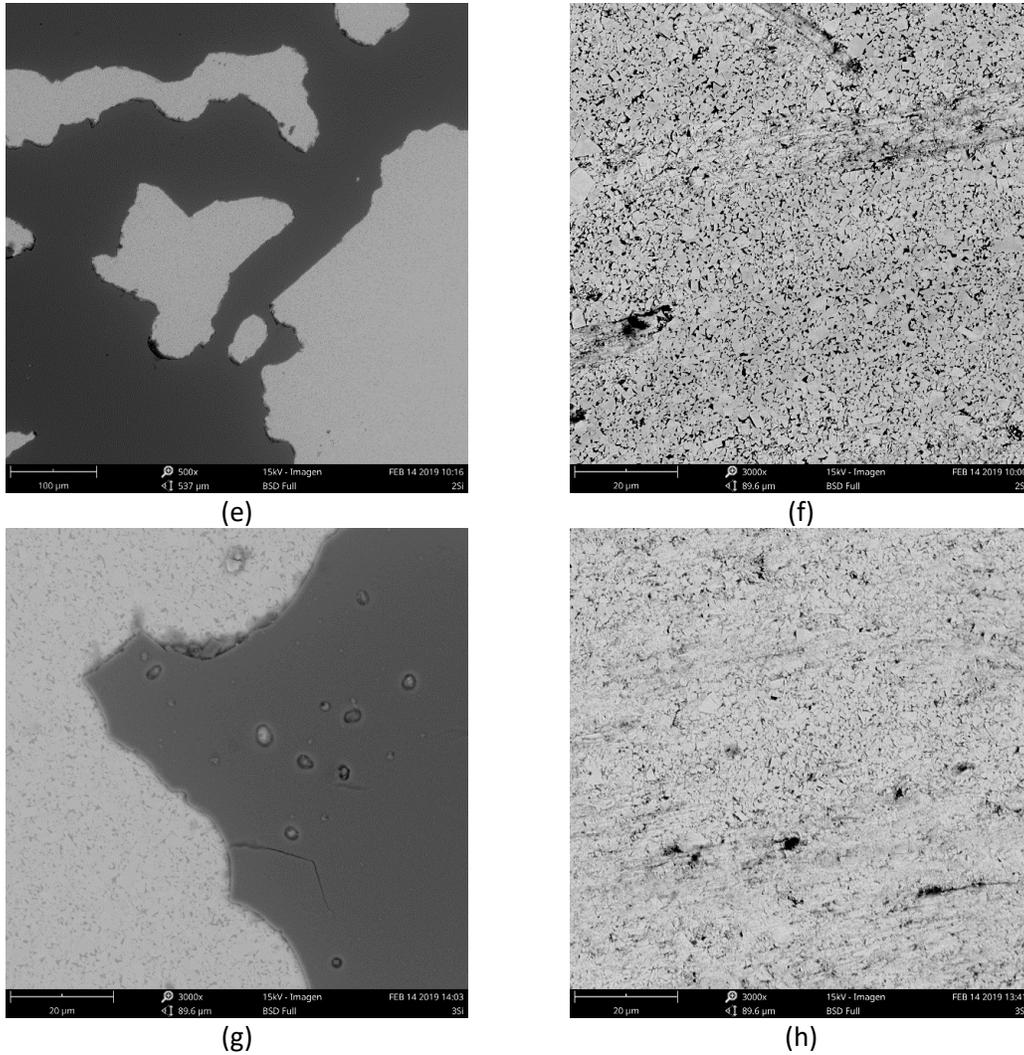


Figura 31. Imágenes SEM del recubrimiento AlTiCrN con diferentes contenidos de silicio 0, 1, 2, 3 (a, c, e, g) y sus respectivas superficies (b, d, f, h) después de los ensayos de desgaste

En general en las imágenes se observan patrones de fricción sobre el sustrato, así como zonas donde el recubrimiento desapareció. No se observan huellas de desgaste sobre el recubrimiento, aunque si zonas delaminadas.

En general los recubrimientos pasan por diferentes etapas durante los ensayos de desgaste; en primer lugar, el recubrimiento es sometido a falla cohesiva (astillamiento) debido a la elevada fragilidad de estos [84] [85] [86] [87].

Posteriormente, se presenta el daño adhesivo asociado al desprendimiento o falla en la intercara recubrimiento/sustrato. Finalmente, el recubrimiento se delamina y se da la falla total del recubrimiento.

Teniendo en cuenta lo anterior, la etapa de desgaste soportado por los recubrimientos bajo estudio está relacionada a desgaste adhesivo con desprendimiento de la intercara y zonas con delaminación.

Por otro lado, sobre el sustrato se observan huellas (imágenes a la derecha de la Figura 31) que sugieren un ligero desgaste del tipo abrasivo ocasionado por el contacto deslizante con las partículas de alúmina sobre el WC-Co. Este desgaste se caracteriza por la eliminación gradual de partículas metálicas de cobalto seguido por fragmentación de los granos de carburo de wolframio a escala microscópica [88].

El desgaste abrasivo se presenta cuando hay interacción entre una superficie dura y rugosa contra otra suave y en donde hay presencia de material abrasivo. En las condiciones de laboratorio empleadas en este trabajo se usó alúmina, la cual posee un nivel de dureza menor al metal duro calidad K20 (1600 HV Vs 1780 HV), y por lo tanto la velocidad de desgaste es menos elevada si se compara con abrasivos más duro como SiC [89].

Finalmente, con el objeto de analizar con más detalle el desgaste de los recubrimientos y el posible efecto de la adición de silicio, se calculó el área delaminada mediante tratamiento de imágenes obtenidas con microscopía óptica. Para esto se tomaron en cada probeta 54 imágenes a 10X de magnificación y se analizaron mediante el software *Image J®*, estas imágenes abarcaron la totalidad del área de la probeta; estos resultados se muestran en la Tabla 20.

Probeta	Área Desgastada %
0 Si	59.638
1 Si	58.017
2 Si	56.970
3 Si	54.617

Tabla 20. Área sin Recubrir Después del Test de Desgaste

Para obtener estos resultados se fabrica la tapa superior (Figura 32) del microscopio o porta probeta con el fin de analizar el 100% de la superficie de la muestra evitando moverla manualmente, logrando así datos más certeros y aproximados a la realidad. Se emplea el zoom en posición 10X para tomar cada fotografía. El área total a analizar en cada probeta es de 256mm² (16mm x 16mm), debido al aumento generado por el microscopio óptico se tiene que en cada toma se logra analizar un área de 4.74mm² (2.67mm x 1.78mm), correspondiente a 3.137.536 pixeles, para analizar el 100% del área es necesario tomar 54 fotografías. Los datos de la Tabla 20 son la consecuencia del análisis y ponderación en el software *Image J®* de 864 fotografías, que corresponden a 4 probetas por contenido de silicio y 54 fotografías por cada una.

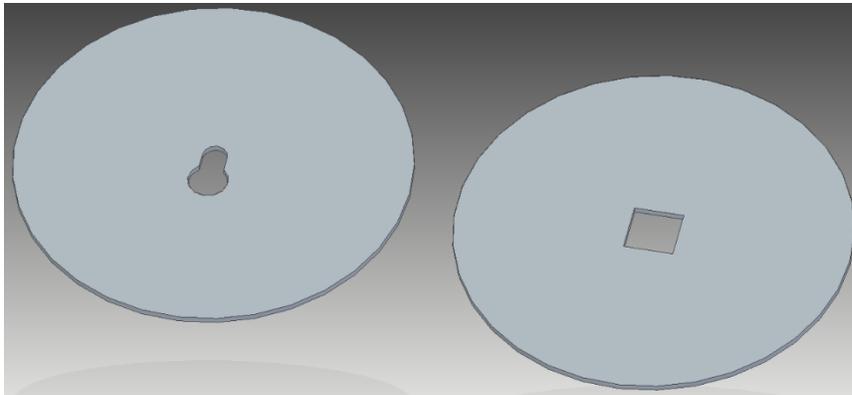


Figura 32. Porta Probeta Actual (Izq) Porta Probeta Modificada (Der)

El comportamiento de las áreas delaminadas muestran que hay un efecto en la resistencia al desgaste con el aumento en el contenido de silicio en el recubrimiento; este mismo comportamiento se evidencia con la dureza.

Es bien sabido que existe una relación muy estrecha entre resistencia al desgaste, la dureza y así mismo con el tamaño de cristalito. Por esto que se analizaron estos parámetros con el fin de determinar la correspondencia entre ellas, como se muestra en la Figura 33.

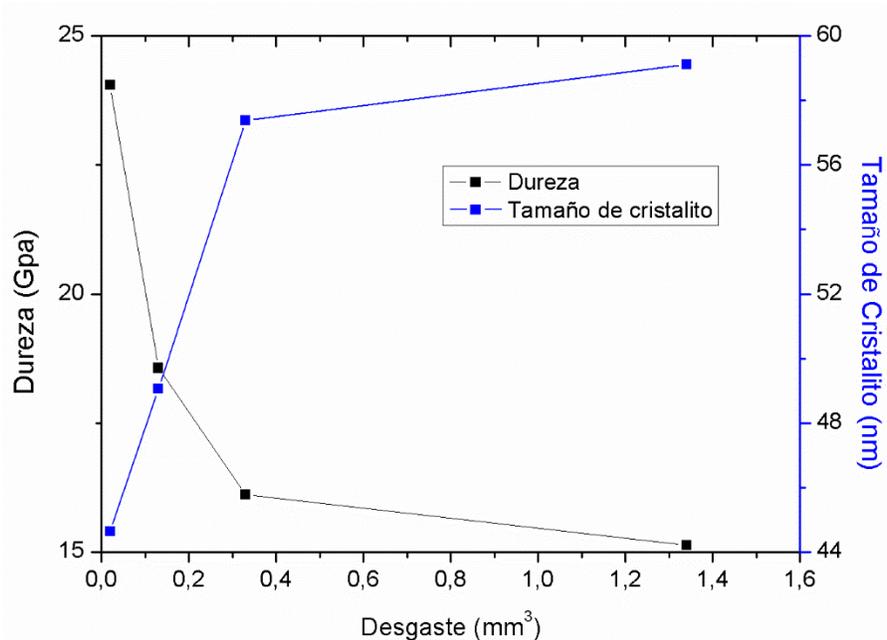


Figura 33. Relación entre la dureza, tamaño de cristalito y desgaste de los recubrimientos TiAlCrN con diferentes contenidos de silicio.

El comportamiento de estas 3 propiedades muestra una clara relación entre ellas; es así como el aumento en la dureza de los 3 recubrimientos con adición de silicio llevó a un afinamiento de cristalito debido a los fenómenos microestructurales ya discutidos. Además, los resultados de desgaste también muestran tendencias favorables con el aumento de la dureza y disminución de tamaño de cristalito.

Resultados similares han sido reportados por diversos autores [90] [11], quienes encontraron relación entre la composición química de los recubrimientos, sus propiedades mecánicas y el desgaste; incluso D. Philippon y colaboradores [90] afirman que un incremento en el contenido de silicio llevó a aumentar la dureza significativamente debido al refinamiento de grano; estos cambios microestructurales llevaron a menores pérdidas de volumen y peso en los ensayos de desgaste; este fenómeno puede estar asociado con algunas teorías, como se discute a continuación.

En una de ellas se relacionan la dureza y el módulo elástico del material, los cuales son dependientes del contenido de silicio; es así como el aumento de este elemento produce endurecimiento por efecto Hall-Petch e incremento de las fases intergranulares del material nanocompuesto llevando a un mejoramiento en las propiedades mecánicas.

Ahora bien, como se ha mencionado, en general un material duro también tiene una alta resistencia al desgaste. No obstante, algunos autores también han sugerido la importancia del módulo elástico (E) en el comportamiento de los materiales desgaste [91]. En este sentido el desgaste de un material está relacionado con límite de deformación elástica de este que se caracteriza por la capacidad del material para deformarse elásticamente y recuperar, sin sufrir deformación permanente (plástica).

Con el fin de verificar estas teorías, se realizó una medida experimental del límite elástico de deformación mediante la relación H/E , el cual ha sido aplicado para superficies recubiertas [91]. Esta relación tiene en cuenta la deformación elástica hasta la rotura. Adicionalmente la relación H^3/E^2 conocida como parámetro de resistencia plástica, está asociada a la resistencia del recubrimiento al flujo plástico.

En la Tabla 21 se muestran los valores de las propiedades mecánicas de los recubrimientos y el cálculo de las relaciones entre dureza y modulo elástico mencionadas.

MUESTRA	DUREZA, H (GPa)	MÓDULO ELÁSTICO, E (GPa)	H/E	H^3/E^2
0 Si	15.13	284.46	0.0053	0.0428
1 Si	16.11	306.01	0.0053	0.0446
2 Si	18.57	312.34	0.0059	0.0656
3 Si	24.05	337.87	0.0071	0.1218

Tabla 21. Propiedades mecánicas de los recubrimientos TiAlCrN con diferentes contenidos de silicio y relación entre módulo elástico y dureza

Las relaciones H/E y H^3/E^2 muestran que estos tienen una relevante importancia en el comportamiento a desgaste de los recubrimientos; el aumento de estos valores está bien correlacionados con el aumento de la resistencia al desgaste. En consecuencia, es muy importante resaltar que el cambio en las propiedades mecánicas de los recubrimientos está estrechamente relacionado con los cambios microestructurales que experimenta el material cuando se adiciona el silicio.

En conclusión, el rol del silicio en el comportamiento a desgaste en los recubrimientos se puede comprender desde dos ópticas. En primer lugar, el cambio en la red cristalina al adicionar el silicio que provoca incremento en las propiedades mecánicas; y en segundo lugar la posible formación de fase amorfa que reduce la formación de elevadas tensiones residuales compresivas que llevan a un mejor comportamiento [90].

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se evidencia un efecto de los parámetros de depósito mediante la técnica de co-sputtering sobre la nanodureza del material, que fue la propiedad a controlar para ir analizando la evolución de los recubrimientos. Se lograron obtener las mayores durezas con 170 V en la fuente RF del blanco de cromo y 270 V para la fuente DC del blanco de TiAl donde se dispusieron las piezas de silicio.
- La distribución de diferente número de piezas de silicio sobre el blanco de TiAl generó un mayor contenido de silicio en la composición final de los recubrimientos, llegando a un 7.1 % atómico cuando se usaron 3 piezas de silicio.
- Los recubrimientos depositados sobre metal duro calidad K20 presentan estructura cúbica B1 NaCl. En todos los casos se han detectado cambios en el parámetro de red, disminución del tamaño de cristalito y aumento en dureza y módulo elásticos compatibles con la incorporación de silicio en la red del TiAlCrN.
- El efecto del silicio sobre las propiedades antes descritas puede estar relacionado con la ley de Hall Petch debida al afino de grano; no obstante, en los recubrimientos dicha ley es aplicable siempre que se considere una fase matriz suficientemente dura sumado a intercaras finas que no produzcan ablandamiento. Sin embargo, debido a que no se dispone de evidencia experimental (necesaria microscopía electrónica de transmisión, TEM), cobra más validez la teoría concerniente al incremento en la dureza debido al refinamiento microestructural que produce el bloqueo de las bandas de deslizamiento por los límites de grano.
- Se entrega un equipo para la realización de ensayos de desgaste abrasivo bajo la norma ASTM B611, adaptado sobre el existente de norma ASTM G65 en la Universidad ECCI, que garantiza la repetibilidad de ensayos y los resultados obtenidos sobre cada una de las muestras.
- Se modificó el ensayo ASTM B611 para su aplicación en la determinación del desgaste en recubrimientos. Esto se logró modificando condiciones de ensayo como la carga y número de vueltas. Con esta modificación fue posible usar un mismo equipo, diseñado en la Universidad ECCI, para evaluar tanto sustratos como recubrimientos sin incurrir en inversiones en equipos más especializados.

- Los efectos microestructurales producidos por la incorporación de silicio provocan un comportamiento favorable en el desgaste de los recubrimientos. El desgaste presente en los recubrimientos es del tipo adhesivo con desprendimiento de la intercara y con presencia de zonas delaminadas.
- En el desgaste del recubrimiento el silicio genera reducción en el tamaño de cristalito lo que, a su vez, incrementa los valores de dureza y módulo elástico llevando a menores pérdidas de masa y volumen de material; lo que se demuestra al establecer las relaciones H/E y H^3/E^2 en donde su aumento está bien correlacionado con un mejor desempeño de estos materiales en la resistencia al desgaste.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Q. Yang, L. R. Zhao, F. Cai, S. Yang, and D. G. Teer, "Wear, erosion and corrosion resistance of CrTiAlN coating deposited by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 16, pp. 3886–3892, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.029.
- [2] X. Sui *et al.*, "Improved toughness of layered architecture TiAlN/CrN coatings for titanium high speed cutting," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5629–5635, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.210.
- [3] W. Yang *et al.*, "Structure and properties of PVD TiAlN and TiAlN/CrAlN coated Ti(C, N)-based cermets," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 1911–1915, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.151.
- [4] D. A. Golosov, "Balanced magnetic field in magnetron sputtering systems," *Vacuum*, vol. 139, pp. 109–116, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.02.018.
- [5] S. Zhang, D. Li, J. Yoon, and T. Cho, "Synthesis and evaluation of TiN-WC/TiN nanocomposite by the hybrid technique with arc ion plating and magnetron sputtering," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 842–847, 2010, doi: 10.1016/j.cap.2009.10.005.
- [6] M. Panjan, S. Šturm, P. Panjan, and M. Čekada, "TEM investigation of TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 815–819, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.084.
- [7] K. Bobzin, "High-performance coatings for cutting tools," *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2016, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.cirpj.2016.11.004.
- [8] G. E. D'Errico, R. Chiara, and E. Guglielmi, "PVD coatings of cermet inserts for milling applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 86–87, no. PART 2, pp. 735–738, 1996, doi: 10.1016/S0257-8972(96)03060-5.
- [9] M. Jílek, M. Jílek, F. Mendez Martin, P. H. Mayrhofer, and S. Veprek, "High-rate deposition of AlTiN and related coatings with dense morphology by central cylindrical direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 361–368, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.01.059.
- [10] D. Yu, C. Wang, X. Cheng, and F. Zhang, "Microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD technology," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4950–4955, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.091.
- [11] M. Gong, J. Chen, X. Deng, and S. Wu, "Sliding wear behavior of TiAlN and AlCrN coatings on a unique cemented carbide substrate," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 69, no. August, pp. 209–214, 2017, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.08.003.
- [12] W. Tillmann and M. Dildrop, "Influence of Si content on mechanical and tribological properties of TiAlSiN PVD coatings at elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 321, pp. 448–454, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.014.
- [13] U. S. Ceratizit, "Technical Reference Book," 2017.
- [14] G. S. Upadhyaya, "5 - Sintering Behavior of Cemented Carbides," in *Cemented Tungsten*

- Carbides*, G. S. Upadhyaya, Ed. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, pp. 138–165.
- [15] G. S. Upadhyaya, “6 - Microstructural Aspects of Cemented Carbides,” in *Cemented Tungsten Carbides*, G. S. Upadhyaya, Ed. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, pp. 166–192.
- [16] G. S. Upadhyaya, “7 - Mechanical Behavior of Cemented Carbides,” in *Cemented Tungsten Carbides*, G. S. Upadhyaya, Ed. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, pp. 193–226.
- [17] “Materiales de las piezas,” 2020. .
- [18] G. S. Upadhyaya, “14 - Classification and Applications of Cemented Carbides,” in *Cemented Tungsten Carbides*, G. S. Upadhyaya, Ed. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, pp. 288–308.
- [19] N. E. Woldman and J. P. Frick, *Woldman’s Engineering Alloys*. ASM International, 2000.
- [20] A. Cavaleiro and J. T. de Hosson, *Nanostructured Coatings*. Springer New York, 2007.
- [21] D. M. M. Mattox, *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control*. 1998.
- [22] A. . Fallis, *Hand Book of Printed Electronics Depositions*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [23] S. L. Scott, C. M. Crudden, and C. . Jones, *Nanostructured Catalysts (Nanostructure Science and Technology)*. 2003.
- [24] J. M. A. Mart\ in, *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [25] J. Sarkar, “Chapter 2 - Sputtering and Thin Film Deposition,” in *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, J. Sarkar, Ed. Boston: William Andrew Publishing, 2014, pp. 93–170.
- [26] R. V STUART, “CHAPTER IV - SPUTTERING,” in *Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering*, R. V STUART, Ed. San Diego: Academic Press, 2003, pp. 91–135.
- [27] C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, and J. Musil, “Thermal stability of PVD hard coatings,” *User Model. User-adapt. Interact.*, vol. 71, no. 1-2 SPEC., pp. 279–284, 2003, doi: 10.1016/S0042-207X(02)00751-0.
- [28] D. Depla, “On the effective sputter yield during magnetron sputter deposition,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 328, pp. 65–69, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.03.001>.
- [29] Y. L. Chipatecua, W. Hernández, and J. J. Olaya, *Multicapas nanométricas producidas por PVD. Tecnología eficiente y ambientalmente limpia*. Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [30] G. Greczynski *et al.*, “A review of metal-ion-flux-controlled growth of metastable TiAlN by HIPIMS/DCMS co-sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 15–25, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.055.
- [31] K. Shukla, R. Rane, J. Alphonsa, P. Maity, and S. Mukherjee, “Structural, mechanical and

corrosion resistance properties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316L,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, pp. 167–174, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.075.

- [32] X. Zhang, K. Cooke, P. Carmichael, and I. P. Parkin, “The deposition of crystallized TiO₂ coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 236, pp. 290–295, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.002.
- [33] D. Depla and S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [34] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*. Elsevier Science, 2012.
- [35] A. Kulkarni, V. Sargade, and C. More, “Machinability Investigation of AISI 304 Austenitic Stainless Steels using Multilayer AlTiN/TiAlN Coated Carbide Inserts,” *Procedia Manuf.*, vol. 20, pp. 548–553, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.02.082.
- [36] F. Changjie and C. En, “Effects of Substrate Temperature on Microstructure and Tribological Properties of Ti-Al-Si-Cu-N Films Deposited by Magnetron Sputtering,” *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 46, no. 6, pp. 1497–1502, 2017, doi: 10.1016/S1875-5372(17)30153-4.
- [37] P. Panda *et al.*, “Reduction of residual stress in AlN thin films synthesized by magnetron sputtering technique,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 200, pp. 78–84, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.072.
- [38] M. A. Domínguez-Crespo *et al.*, “Effect of deposition parameters on structural, mechanical and electrochemical properties in Ti/TiN thin films on AISI 316L substrates produced by r. f. magnetron sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 688–698, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.319.
- [39] K. A. Lozovoy, A. G. Korotaev, A. P. Kokhanenko, V. V. Dirko, and A. V. Voitsekhovskii, “Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanow growth modes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 384, p. 125289, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125289>.
- [40] S. Vepřek and S. Reiprich, “A concept for the design of novel superhard coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 268, no. 1–2, pp. 64–71, 1995, doi: 10.1016/0040-6090(95)06695-0.
- [41] A. Z. Ait-Djafer, N. Saoula, H. Aknouche, B. Guedouar, and N. Madaoui, “Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 6–9, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.053.
- [42] Y. Xi *et al.*, “Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered TiN thin films,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11992–11997, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.050.
- [43] “Voestalpine - Eifeler,” 2020. .
- [44] “MatWeb - Material Property Data,” 2020. .
- [45] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*. Elsevier Science, 2013.

- [46] C. F. Wang, S. F. Ou, and S. Y. Chiou, "Microstructures of TiN, TiAlN and TiAlVN coatings on AISI M2 steel deposited by magnetron reactive sputtering," *Oral Oncol.*, vol. 50, no. 10, pp. 2559–2565, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63383-5.
- [47] M. S. Kabir, P. Munroe, Z. Zhou, and Z. Xie, "Structure and mechanical properties of graded Cr/CrN/CrTiN coatings synthesized by close field unbalanced magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 309, pp. 779–789, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.087.
- [48] T. Wang, G. Zhang, and B. Jiang, "Comparison in mechanical and tribological properties of CrTiAlMoN and CrTiAlN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 363, pp. 217–224, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.005.
- [49] Y. X. Ou, J. Lin, S. Tong, W. D. Sproul, and M. K. Lei, "Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 293, pp. 21–27, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.009.
- [50] "Sadosa S.A. de C.V.," 2020. .
- [51] M. Keunecke, C. Stein, K. Bewilogua, W. Koelker, D. Kassel, and H. van den Berg, "Modified TiAlN coatings prepared by d.c. pulsed magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1273–1278, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.023.
- [52] "Metallurgical Coating Services & Surface Engineering," 2020. .
- [53] H. C. Barshilia, K. Yogesh, and K. S. Rajam, "Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 83, no. 2, pp. 427–434, 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2008.04.075.
- [54] W. Liu *et al.*, "Preparation and properties of TiAlN coatings on silicon nitride ceramic cutting tools," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 2209–2215, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.177.
- [55] W. Zhou, J. Liang, F. Zhang, J. Mu, and H. Zhao, "A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 10–18, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.053.
- [56] M. Arab Pour Yazdi *et al.*, "Properties of TiSiN coatings deposited by hybrid HiPIMS and pulsed-DC magnetron co-sputtering," *Vacuum*, vol. 109, pp. 43–51, 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.06.023.
- [57] A. Miletić, P. Panjan, B. Škorić, M. Čekada, G. Dražič, and J. Kovač, "Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti-Al-Si-N coatings deposited by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 241, pp. 105–111, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.050.
- [58] W. Wu *et al.*, "Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for HSS cutting tools," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 803–810, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.191.
- [59] S. K. Kim, P. Van Vinh, and J. W. Lee, "Deposition of superhard nanolayered TiCrAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 22–23, pp. 5395–5399, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.020.
- [60] Y. J. Hwang *et al.*, "Influence of silicon content on microstructure and mechanical

properties of Ti-Cr-Si alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 737, pp. 53–57, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.048.

- [61] S. Siwawut, C. Saikaew, A. Wisitsoraat, and S. Surinphong, "Cutting performances and wear characteristics of WC inserts coated with TiAlSiN and CrTiAlSiN by filtered cathodic arc in dry face milling of cast iron," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 97, no. 9–12, pp. 3883–3892, 2018, doi: 10.1007/s00170-018-2200-x.
- [62] Y. Y. Chang and C. Y. Hsiao, "High temperature oxidation resistance of multicomponent Cr-Ti-Al-Si-N coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 992–996, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.009.
- [63] J. Kuo, *Electron Microscopy: Methods and Protocols*. Humana Press, 2007.
- [64] P. W. Hawkes and L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [65] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer US, 2011.
- [66] J. C. Russ, M. A. Frs, R. Kiessling, and J. Charles, *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis: Butterworths Monographs in Materials*. Elsevier Science, 2013.
- [67] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. Elsevier Science, 2004.
- [68] K. Shih, *X-Ray Diffraction: Structure, Principles and Applications*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2013.
- [69] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, 2017.
- [70] M. Containing, L. Than, T. Percent, and A. Tests, "Standard Test Method for Determining the High Stress Abrasion Resistance of Hard," pp. 1–6, 2017, doi: 10.1520/B0611-13.2.
- [71] C. Zhang, H. Cao, D. Han, S. Qiao, and Y. Guo, "Influence of a TiAlN coating on the mechanical properties of a heat resistant steel at room temperature and 650 C," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 28, no. 5, pp. 1029–1033, 2013, doi: 10.1007/s11595-013-0813-3.
- [72] M. Kawate, A. Kimura, and T. Suzuki, "Microhardness and lattice parameter of Cr_{1-x}Al_xN films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 2, pp. 569–571, 2002, doi: 10.1116/1.1448510.
- [73] J.-P. Rivière, "Nanostructured Coatings," in *Nanomaterials and Nanochemistry*, C. Bréchnignac, P. Houdy, and M. Lahmani, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 529–547.
- [74] S. Veprek and M. G. J. Veprek-Heijman, "Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature," *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 274–282, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.08.048.
- [75] P. Hones, R. Sanjinés, and F. Lévy, "Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 1–2, pp. 240–246, 1998, doi:

10.1016/S0040-6090(98)00992-4.

- [76] P. C. Wo *et al.*, "Factors governing the mechanical behaviour of CrSiN coatings: Combined nanoindentation testing and transmission electron microscopy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 297–308, 2012, doi: 10.1016/j.msea.2011.11.072.
- [77] F. Huang, F. Ge, P. Zhu, H. Wang, F. Meng, and S. Li, "Superhard V-Si-N coatings (>50GPa) with the cell-like nanostructure prepared by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 600–605, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.035.
- [78] X. Chu and S. A. Barnett, "Model of superlattice yield stress and hardness enhancements," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 9, pp. 4403–4411, 1995, doi: 10.1063/1.359467.
- [79] S. Vepřek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, and J. Dian, "Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 86–87, no. PART 1, pp. 394–401, 1996, doi: 10.1016/S0257-8972(96)02988-X.
- [80] M. Parchovianský *et al.*, "Mechanical properties and sliding wear behaviour of Al₂O₃-SiC nanocomposites with 3–20 vol% SiC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 14, pp. 4297–4306, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.051.
- [81] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. Wiley, 2003.
- [82] H. Liao, B. Normand, and C. Coddet, "Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 124, no. 2–3, pp. 235–242, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00653-2.
- [83] M. Kašparová, F. Zahálka, and Š. Houdková, "WC-Co and Cr₃C₂-NiCr coatings in low- and high-stress abrasive conditions," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, no. 3, pp. 412–424, Mar. 19, 2011, doi: 10.1007/s11666-010-9523-y.
- [84] Y. Xie and H. M. Hawthorne, "A model for compressive coating stresses in the scratch adhesion test," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 141, no. 1, pp. 15–25, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01130-6.
- [85] X. Pang, K. Gao, F. Luo, Y. Emirov, A. A. Levin, and A. A. Volinsky, "Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer Cr/Cr₂O₃ coatings," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 6, pp. 1922–1927, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.10.026.
- [86] L. A. Dobrzański, S. Skrzypek, D. Pakuła, J. Mikuła, and A. Kříž, "Influence of the PVD and CVD technologies on the residual macro- stresses and functional properties of the coated tool ceramics Manufacturing and processing Manufacturing and processing," vol. 35, no. 2, pp. 162–168, 2009.
- [87] M. Hagarová, "Experimental Methods of Assessment of PVD Coatings Properties," vol. 17, no. 2, pp. 29–35, 2007.
- [88] J. Gurland, "New scientific approaches to development of tool materials," *Int. Mater. Rev.*, vol. 33, no. 1, pp. 151–166, 1988, doi: 10.1179/imr.1988.33.1.151.
- [89] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, and B. Kaplan, "Cemented carbide microstructures: a review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 80, pp. 40–68, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004.

- [90] D. Philippon, V. Godinho, P. M. Nagy, M. P. Delplancke-Ogletree, and A. Fernández, "Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion," *Wear*, vol. 270, no. 7–8, pp. 541–549, 2011, doi: 10.1016/j.wear.2011.01.009.
- [91] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
-