

# USO DE LA TÉCNICA DE EROSIÓN CATÓDICA EN EL RECUBRIMIENTO DE MATERIALES PARA APLICACIONES TECNOLÓGICAS

## USE OF THE CATHODIC EROSION TECHNIQUE IN THE COATING OF MATERIALS FOR TECHNOLOGICAL APPLICATIONS

<sup>1</sup>Jose Antonio Tiburcio Moreno

<sup>2</sup>Hernán Hernández Llamas

<sup>3</sup>Jose Martín Yañez Limón

### RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan resultados experimentales de recubrimientos de materiales, que en la actualidad resultan atractivos para diferentes aplicaciones industriales. Consecuentemente, un estudio sistemático de recubrimientos multicapas del sistema CrAl/CrAlN fue llevado a cabo. Se depositaron los recubrimientos en sustratos de vidrio a partir de blancos de Cromo y Aluminio de alta pureza, usando la técnica de magnetron sputtering. Las monocapas y las multicapas fueron estudiadas individualmente con la finalidad de obtener fases cristalinas estables a través de parámetros de depósito óptimos. La morfología y composición de las fases sintetizadas se analizaron mediante SEM y EDS, y a partir de ellas se obtuvo resultados previstos para la estructura cristalina de las películas. Este estudio, de acuerdo a los resultados preliminares obtenidos, constituye un indicador muy prometedor para potenciales aplicaciones industriales, especialmente en la industria de herramientas de corte.

**Palabras clave:** Erosión catódica, películas delgadas, recubrimientos

### ABSTRACT

In this research work, experimental results of coatings of materials that are currently attractive for different industrial applications are presented. Consequently, a systematic study of multilayer coatings of the CrAl/ CrAlN system was carried out. Coatings were deposited on glass substrates from high purity Chromium and Aluminum targets, using the magnetron spray technique. The monolayers and the multilayers were studied individually in order to obtain stable crystalline phases through optimal deposit parameters. The morphology and composition of the synthesized phases were analyzed by SEM and EDS, and from these were obtained predicted results for the crystalline structure of the films. This study, according to the preliminary results obtained, is a very promising indicator for potential industrial applications, especially in the industry of cutting tools.

**Keywords:** Cathodic erosion, thin films, coatings.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Tacna-Perú. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad – Querétaro. Querétaro- México. E-mail: jtiburc@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad – Querétaro. Querétaro- México.

## INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros han sido utilizados con éxito desde hace algunos años para proteger materiales e incrementar la vida de herramientas industriales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas (González Hernández & Espinoza Beltrán, 2003). Los materiales más utilizados para este tipo de recubrimiento pertenecen al grupo de los carburos, nitruros y boruros de algunos metales de transición. Estos materiales aplicados en forma de película delgada aumentan sustancialmente la dureza, la reducción al desgaste, la resistencia a la corrosión, la estabilidad química y además poseen un bajo coeficiente de fricción (Ipaz, Aperador, Caicedo, Esteve & Zambrano, 2012). Los recubrimientos generalmente se depositan sobre sustratos mediante películas delgadas y se pueden presentar como sistemas monocapas y multicapas. La tecnología para el depósito de estas películas ha experimentado avances importantes, generando procesos en los cuales se logra conseguir películas de muy alta calidad. Las tecnologías de depósito sobre superficies están separadas en procesos físicos y químicos. Sin embargo, existen otros procesos que no pueden ser considerados puramente de un solo tipo, por lo cual son clasificados como físico-químicos, tal es el caso de la erosión catódica, procesos de plasma y procesos térmicos. En este trabajo se usa la técnica de la erosión catódica para depositar películas delgadas sobre sustratos de vidrio.

Para recubrimientos tipo monocapa, las propiedades mecánicas y tribológicas pueden atribuirse a la cantidad de material que se usa, por lo que son susceptibles al cambio cuando el volumen del material disminuye y aumenta la relación superficie/volumen. La razón de estos cambios se debe principalmente a la microestructura y morfología de las capas, así como también, a la naturaleza de los enlaces que se forman durante el depósito de las películas sobre el sustrato (González, Cadenas, Fernández, Cortizo, & Rodríguez, 2007). Las condiciones de crecimiento de una película generalmente impiden que se alcance un equilibrio en los átomos que llegan a la superficie del sustrato durante la etapa de formación. Esto provoca que la composición y estructura sean diferentes a las que se llegaría por medio de la síntesis del material en un volumen mayor. Asimismo, estos cambios en la estructura pueden crear un alto número de defectos en la capa, los cuales crean fenómenos asociados a la morfología de las capas. Se puede establecer entonces que una monocapa delgada puede ser considerada como tal cuando, en un espesor determinado, los fenómenos de superficie se muestran más que aquellos fenómenos presentes en el material en sí (Holmberg & Mathews, 1994).

En la técnica de erosión catódica o “Sputtering” los átomos de la superficie de un blanco sólido son separados de dicha superficie, a través del impacto de un gas ionizado generado por la presencia de un

plasma. El gas utilizado en este método de depósito es generalmente un gas inerte ionizado como  $Ar^+$  o  $Kr^+$  (S. Xu, Long, Sim, Hoong & Ostrikov, 2005). Este método está relacionado a la transferencia de momento de partículas energéticas a los átomos de la superficie. Otros factores a tomar en cuenta en un proceso de erosión catódica son la presión de trabajo, el tipo de gas, el tipo de blanco y la densidad de corriente, pues estos parámetros influyen en la velocidad de depósito. Los procesos de Sputtering se dividen, en general, en 4 categorías: DC (corriente continua), RF (radio frecuencia), Magnetron y Reactivo (Shigesato & Paine, 1994). En el desarrollo de la presente investigación se usa el método de magnetron sputtering.

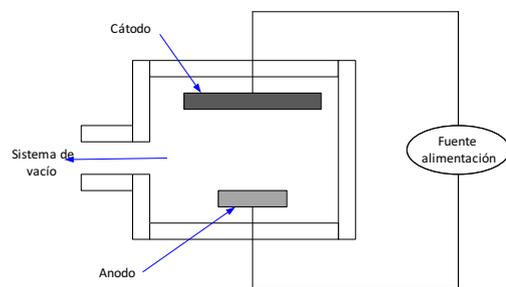


Figura 1. Esquema simplificado de un sistema de sputtering

En este sistema, el plasma se inicia entre el ánodo (sustrato) y el cátodo (blanco) en un ambiente de baja presión y por la aplicación de un voltaje alto DC. El plasma se mantiene por la aceleración de los electrones secundarios emitidos a partir del cátodo a causa del bombardeo iónico. En general, se usa Ar como gas de trabajo por su tamaño atómico (X. Xu, Wu, Zhang & Jin, 2001). El cátodo con magnetron se diferencia del cátodo convencional debido a la presencia del campo magnético. La polaridad del campo magnético ayuda a la orientación de los átomos.

Los blancos pueden ser de materiales individuales puros, aleaciones, o de tipo mosaico. Los blancos tipo mosaico se refieren a aquellos que son utilizados si se desea depositar dos o más materiales al mismo tiempo.

Uno de los componentes de nuestras películas es el cromo, el cual se usa principalmente como recubrimiento protector frente a la corrosión, al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación. Este elemento reacciona con el nitrógeno para formar nitruro de cromo (III), que es un compuesto inorgánico formado por un átomo de cromo y un átomo de nitrógeno (CrN). Los nitruros basados en cromo poseen una relativa alta dureza y alta resistencia al desgaste (Velasco et al., 2001). El nitruro de cromo generalmente puede ser obtenido mediante la combinación directa de cromo con nitrógeno en temperaturas mayores a 800°C o gracias a técnicas de

depósito por evaporación como la erosión catódica. Su estructura cristalina es cúbica simple. Asimismo, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos se añade aluminio, el cual es un elemento químico utilizado para formar aleaciones con otros elementos a fin de aumentar su resistencia y adquirir nuevas propiedades. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes y de fácil formación (Bin, Xiaodong, Naisai & Jiawen, 2000). El aluminio es, además, muy resistente a la corrosión cuando se encuentra altamente puro. Como ya mencionamos, los nitruros de elementos metálicos de transición han sido ampliamente utilizados como recubrimientos duros, para proteger del desgaste y la corrosión, en herramientas de corte y modelamiento, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y tribológicas. Entre estos recubrimientos, el CrAlN es probablemente el material más prometedor como película protectora; esto debido a su excelente resistencia a la oxidación, estabilidad térmica, alta dureza y buenas propiedades tribológicas en comparación a otros materiales (por ejemplo, TiAlN) (Nouveau, Tlili, Aknouche, Benlatreche & Patel, 2012)

Dichas propiedades aparecen en este material cuando presenta una estructura cúbica simple en donde el Al sustituye al metal de la red, en este caso al Cr, en la red del CrN. Esto nos da una relación en la red de  $Cr_{1-x}Al_xN$  (Li, Chen, Wang, Yang & Wu, 2013). El efecto de la concentración de Al en el sistema CrAlN influye sobre las propiedades mecánicas (estabilidad térmica y resistencia a la oxidación) y, en casos de altas cantidades de Al, en el aumento de dureza y porosidad

del material (Beliardouh, Bouzid, Nouveau, Tlili & Walock, 2015).

El presente trabajo se abordó con el objetivo central de caracterizar y analizar tanto la microestructura como la morfología de recubrimientos de CrAlN y CrAl/CrAlN depositados en la superficie de sustratos de vidrio, para considerar potenciales aplicaciones en la industria metalmeccánica y herramientas de corte.

## MATERIALES, PROCEDIMIENTO Y EQUIPOS

### 2.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos etanol, xileno y acetona, usados para la limpieza de los sustratos de vidrio, fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, todos en grado de alta pureza.

### 2.2 Preparación de los sustratos

El depósito de los recubrimientos se realizó en sustratos de vidrio, los cuales fueron preparados para mantener su limpieza durante el proceso de depósito mediante una solución de etanol, xileno y acetona agitada en un equipo de limpieza ultrasónica durante 8 minutos. Posteriormente, los sustratos se depositaron en un recipiente que solo contenía etanol, siendo colocado nuevamente al equipo de ultrasonido por un periodo de 8 minutos —tal como se muestra en la Figura 2—. Inmediatamente después de este tratamiento los sustratos fueron retirados del recipiente para ser secados con aire comprimido, a fin de eliminar todo residuo de humedad, y almacenados en bolsas individuales con su respectiva etiqueta.



**Figura 2.** Componentes para limpieza de sustratos, a) sustratos de vidrio, b) reactivos químicos y c) equipo de limpieza ultrasónico

### 2.3 Depósito de los recubrimientos

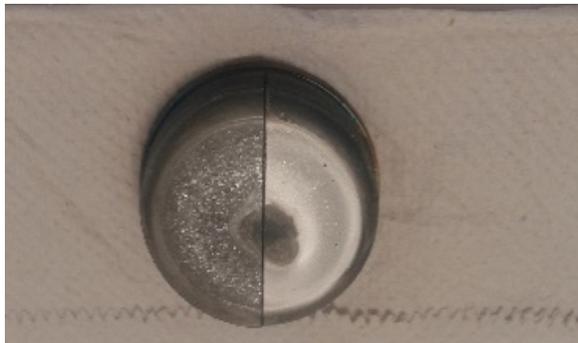
Los recubrimientos fueron depositados en monocapas de CrAl y CrAlN y multicapas (CrAl/CrAlN y CrAlN/CrAl), considerando los siguientes parámetros de trabajo: flujo de nitrógeno, tiempo de depósito, potencia y presión de trabajo. El proceso de depósito fue realizado en un equipo de sputtering Intercovamex V3, usando Ar y  $N_2$  como gases de trabajo, así también

se utilizó un blanco tipo mosaico —tal como se muestra en la Figura 3— de aproximadamente 2 pulgadas de diámetro, el equipo cuenta con una bomba mecánica y una turbina para producir vacío en rangos de hasta  $10^{-5}$  mbar.

### 2.4 Caracterización de las películas depositadas

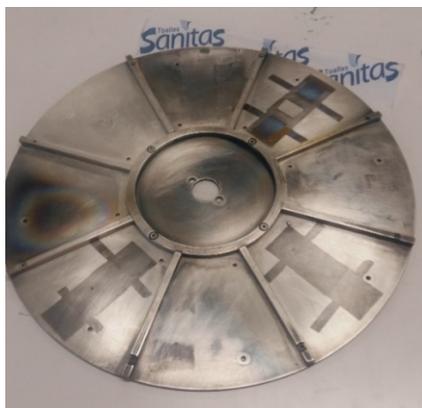
Para determinar el espesor y rugosidad de las películas,

se utilizó un perfilómetro marca Bruker modelo Contour G InMotion 3D; se consiguió la morfología de las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7610F FEG-SEM; y el análisis de la composición química se hizo con un equipo de espectroscopia dispersiva de Rayos X Phillips XL-30 ESEM.



**Figura 3.** a) Equipo de erosión catódica y b) blanco tipo mosaico binario de cromo y aluminio

Los sustratos de vidrio se fijaron en el portamuestras (ver Figura 4), en posiciones adecuadas y luego fueron colocados en la cámara del equipo sputtering, con la finalidad de realizar en ella el vacío, mediante una bomba mecánica y turbina. Para el control de la presión se usó un sensor de cátodo frío.



**Figura 4.** Plato portamuestra

**Tabla 1.** Parámetros utilizados

Temperatura de trabajo	27°C
Presión de Trabajo	2,0 - 3,5x10 <sup>-2</sup> mbar
Distancia al blanco	8 cm
Potencia	30/60 W
Relación Ar/N	80/20, 40/60, 0/100
Blanco	Mosaico Cr/Al

La fuente de tensión del equipo sputtering cuenta con varias formas de trabajo que permiten mantener un control estable de la potencia, la corriente o el voltaje, según el modo en el que se encuentren. Usualmente se trabaja con el modo potencia pues es la variable que interesa controlar. Sin embargo, para mantener estable el funcionamiento de la fuente fue necesario cambiar al modo voltaje; lo cual resultó útil a fin de controlar la potencia hasta 30 W en depósitos con el gas de trabajo Ar y 60 W, cuando este gas fue nitrógeno o en la combinación de Ar/N. Para mantener la potencia estable, los depósitos se realizaron en periodos de 15 minutos intermitentes hasta completar el tiempo del depósito de 1 hora.

Se puede apreciar en la figura 5, las películas depositadas con los parámetros mencionados anteriormente.





Figura 5. Sustratos de vidrio con depósitos de bicapas CrAlN/CrAl

La medida de la rugosidad de la superficie ( $R_a$ ) y el espesor ( $z_a$ ) de las películas depositadas fueron determinadas en un equipo de perfilometría marca Bruker modelo ContourGTInMotion 3D.

Las imágenes obtenidas por este equipo recibieron un tratamiento posterior con el software de acceso libre Gwyddion. Los resultados de estas mediciones se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de perfilometría

Película	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$z_a$ ( $\mu\text{m}$ )
P3 CrALN 60 min	0,249	1,052
P6 CrAlN 100% N	0,086	0,305
P10 CrAl/CrAlN 40/60% Ar/N	0,424	2,132

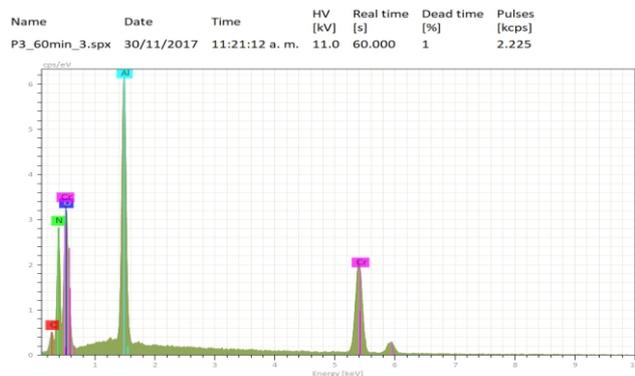
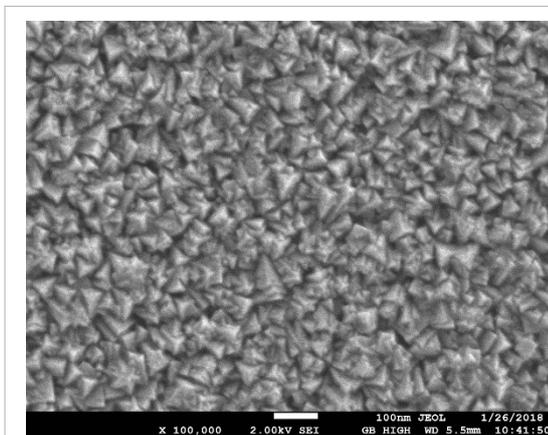
P11 CrAlN/CrAl 40/60%	0,265	1,798
Ar/N		

Microscopía electrónica de barrido y composición química por espectrografía dispersiva de energía de rayos-X (EDS).



Figura 6. Muestras para realizar el análisis en el SEM (1) y EDS (2)

Para realizar el análisis de la morfología de la superficie de las películas se empleó un SEM (Microscopio electrónico de Barrido), se cortaron los sustratos en secciones de aproximadamente 5x5mm (ver Figura 6). Por otro lado, para analizar el contenido químico se usó un equipo EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva), en este caso, se cortaron los sustratos en secciones de aproximadamente 1x1cm, sujetándose al portamuestras por medio de cinta de grafito. En ambos procesos, las superficies de las muestras fueron conectadas por medio de una cinta de aluminio y fijadas con pintura de plata, además de recibir un tratamiento térmico de un minuto con aire caliente y un minuto con aire frío.



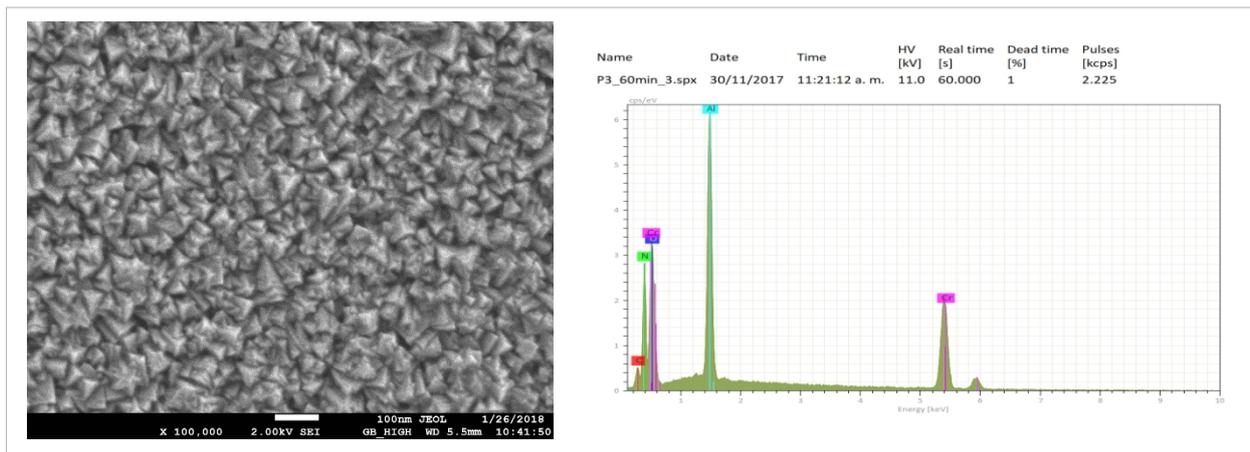


Figura 7. Micrografías SEM y análisis EDS de las capas

En las micrografías, mostradas en la Figura 7, se observa una estructura densa con tamaños de granos en general bien definidos; lo cual hizo suponer la existencia de una fase cristalina que fue revelada posteriormente a través de un análisis de difracción de R-X. De manera similar, podemos apreciar la misma configuración morfológica para el sistema bicapa CrAl/CrAlN en la parte derecha de la Fig. 7, donde se muestra el análisis realizado por EDS, que expresa el contenido en porcentaje atómico de los elementos químicos presentes. Asimismo, se nota la presencia de oxígeno en ambas estimaciones debido a que la superficie de las películas contiene una muy delgada capa de óxido, pues los metales depositados tienen alta afinidad a la oxidación. En la Tabla 3 aparece un resumen de los porcentajes atómicos de los elementos químicos que estuvieron presentes en las películas depositadas.

Tabla 3. Resultados de porcentaje atómico de la técnica EDS

Muestra/ Elemento	C	N	O	Al	Cr
P3 CrAlN 80/20% Ar/N	0	33,2	18,9	17,5	30,4
P10 CrAl/CrAl N 40/60% Ar/N	0	36,3	23,4	14,5	25,8

Estos resultados también revelan que hay más presencia de cromo que de aluminio en las películas. Esto puede significar que el material no se formó o que no toda la película es del material deseado.

### CONCLUSIONES

La técnica de erosión catódica es un método eficiente para el depósito de películas delgadas, porque se puede controlar las condiciones óptimas de crecimiento con el fin de obtener recubrimientos de un material deseado, con un espesor fijo y con una fase cristalina deseada. En nuestro caso, fue posible depositar CrAlN sobre sustrato de vidrio para su análisis y caracterización y un sistema multicapa de CrAl/CrAlN, con la finalidad de obtener los valores cuantitativos de algunas de sus principales propiedades y características. Los resultados de las caracterizaciones muestran que el método de síntesis para películas de CrAlN es el adecuado; sin embargo, falta explorar en detalle algunas propiedades adicionales, tales como resistencia a la corrosión, dureza y desgaste, pruebas que deberán ser realizadas para completar este estudio. Además, debido a las condiciones de crecimiento, las películas recién depositadas fueron susceptibles a reacciones con el oxígeno del ambiente, a partir del cual llegaron a formar delgadas capas de óxido en su superficie, sin que esto contribuyera negativamente en la determinación de las propiedades físicas obtenidas.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CONACYT proyecto (LIDTRA) [LN2015-254119]. J. A. Tiburcio Moreno agradece a la Plataforma Académica de la Alianza del Pacífico —auspiciada por la Secretaría de Relaciones Exteriores de la República de México— por el apoyo brindado durante su estancia de investigación en el Cinvestav-Unidad Querétaro.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Beliardouh, N., Bouzid, K., Nouveau, C., Tlili, B. & Walock, M. (2015). Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering. Tribology

- International, 82(Part B), pp. 443-452.
- Bin, T., Xiaodong, Z., Naisai, H. & Jiawen, H. (2000). Study on the structure and tribological properties of CrN coatings by IBED. *Surface and Coatings Technology*, 131(1-3), pp. 391-394.
- González Hernández, J. & Espinoza Beltrán, F. (2003). *Materiales Superduros*. Ciencia, Revista de la Academia Mexicana de Ciencias, 54(1), 10-17.
- González, R., Cadenas, M., Fernández, R., Cortizo, J. & Rodríguez, E. (2007). Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear*, 262, pp. 301-307.
- Holmberg, K. & Mathews, A. (1994). Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions. *Thin Solid Films*, 253(1-2), pp. 173-178.
- Ipaz, L., Aperador, W., Caicedo, J., Esteve, J. & Zambrano, G. (2012). A Practical Application of X-Ray Spectroscopy in Ti-Al-N and Cr-Al-N Thin Films. In S. K. Sharma (Ed.), *X-Ray Spectroscopy* (pp. 21-38): In Tech.
- Li, P., Chen, L., Wang, S., Yang, B. & Wu, M. (2013). Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings. *International journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 40, pp. 51-57.
- Nouveau, C., Tlili, B., Aknouche, H., Benlatreche, Y. & Patel, B. (2012). Comparison of CrAlN layers obtained with one (CrAl) or two targets (Cr and Al) by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 520(7), pp. 2932-2937.
- Shigesato, Y. & Paine, D. (1994). A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by d. c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 238(1), pp. 44-50.
- Velasco, F., Gordo, E., Isabel, R., Ruiz-Navas, E., Bautista, A. & Torralba, J. (2001). Mechanical and wear behaviour of high-speed steels reinforced with TiCN particles. *International Journal of Metals and Hard Materials*, 19(4-6), pp. 319-323.
- Xu, S., Long, J., Sim, L., Hoong, C. & Ostrikov, K. (2005). RF Plasma Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioceramics: Synthesis, performance, and Biocompatibility. *Plasma Processes and Polymers*, 2(5), pp. 373-390.
- Xu, X., Wu, H., Zhang, C. & Jin, Z. (2001). Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 388(1-2), pp. 62-67.