

INFORME TÉCNICO

# Incremento de las propiedades del Nitruro de Titanio mediante aplicación de un sistema multicapa de TiN/TiAlN depositado por Pulverización Catódica



## Resumen

Multicapas de TiN/TiAlN fueron depositadas mediante la técnica d.c. magnetron sputtering reactivo, a partir de blancos de titanio y aluminio de 10 cm de diámetro y de 99.9% de pureza en una atmósfera de argón-nitrógeno, a una temperatura del sustrato de 300°C y presión de  $7 \times 10^{-3}$  mbar.

Como sustratos se utilizaron probetas de silicio con orientación (100) y de acero AISI M2.

Inicialmente, se investigó la

influencia del contenido de aluminio sobre la dureza de los recubrimientos de TiAlN y posteriormente se analizó el comportamiento de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiN/TiAlN en función del número de multicapas.

Para tales efectos se determinó la composición química de los recubrimientos mediante espectroscopia EDX; la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) y la morfología de crecimiento a través de microscopía

# Propiedades mecánicas



## Abstract

TiN/TiAlN multilayer were deposited by means of d.c. reactive Magnetron Sputtering technique using titanium and aluminum targets with 10 cm in diameter and 99.99% purity in an argon/nitrogen atmosphere, applied at a substrate temperature of 300°C, and a pressure of  $7 \times 10^{-3}$  mbar. Silicon with orientation (100) and steel AISI M2 were utilized as substrate. The present study aimed at two main goals: to analyze the influence of aluminum content on the hardness of TiAlN coatings and the behavior of TiN/TiAlN coating's mechanical properties as a function of multilayer number. For this purpose, the chemical composition of the coatings were determined by EDX spectroscopy; the crystalline structure through X-ray diffractometry (XRD) and its morphology using scanning electron microscopy (SEM). Hardness and adherence were determined by means of micro indentation and scratch techniques respectively.

**Keywords:** Magnetron sputtering, multilayer system. hard coatings

electrónica de barrido (SEM).

La dureza y la adherencia fueron determinadas por la técnica de la microindentación y de rayado respectivamente.

**Palabras clave:** Pulverización catódica, Sistema multicapas, Recubrimientos duros.

**Gilberto Bejarano Gaitan**  
**Julio Cesar Caicedo A.**  
*Grupo de Investigación y Desarrollo de Materiales • GIDEM*  
 SENA Valle • CDT - ASTIN

**Jose Manuel Caicedo R.**  
*Centro de Excelencia en Nuevos Materiales*  
 CENM  
 Universidad del Valle  
 Cali • Colombia

**Adam Georg Balogh**  
**S. Gottschalk**  
*Institut for Materials Science*  
 TU- Darmstadt • Germany

## Introducción

Muchos materiales compuestos en forma de recubrimientos han sido desarrollados mediante la técnica de la Deposición Física en Fase Vapor PVD para mejorar la resistencia al desgaste, la corrosión de herramientas y partes de máquinas y equipos.

En este sentido el Nitruro de Titanio (TiN), depositado como monocapa, mantuvo una posición dominante en el campo de los recubrimientos duros para mejorar la resistencia al desgaste de herramientas de corte en mecanizado de alta velocidad. Sin embargo, este material binario mantiene una limitada resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de 600°C debido a la formación del TiO<sub>2</sub>, que posee una diferencia volumétrica con respecto al TiN, conduciendo a la delaminación del recubrimiento, Esser (1995), Ikeda *et al.* (1998), Carvalho *et al.* (2003). >>

Una alternativa para mantener las propiedades antidesgaste hasta una temperatura de 950 °C es el llamado Nitruro de Titanio Aluminio (TiAlN), pues la incorporación de átomos de Aluminio dentro de la estructura cristalina del Nitruro de Titanio incrementa la resistencia a la oxidación no solo por la formación de una capa homogénea estable y compacta de Oxido de Aluminio ( $Al_2O_3$ ) en la superficie, sino que también contribuye a un significativo incremento en la dureza, en comparación con el nitruro binario simple, a medida que se incrementa el contenido de aluminio en el recubrimiento hasta aproximadamente un 60% Woo *et al.* (2000), Braic *et al.* (2004), Liu *et al.* (2004).

Los Recubrimientos de TiAlN se han usado con éxito en mecanizado de metales de alta velocidad, ya que este material conjuga propiedades como: alta dureza, buena adhesión y alta resistencia al desgaste y a la oxidación. Sin embargo, es posible mejorar algunas de sus propiedades, particularmente la adhesión, cohesión y resistencia a la fatiga, introduciendo una o varias capas metálicas submicrométricas, Castaño *et al.* (2002), Cselle *et al.* (2003).

El primer objetivo de este trabajo consistió en investigar la influencia del incremento del contenido de aluminio sobre la microestructura y la dureza del TiAlN. Analizada esta dependencia, se procedió a mejorar las propiedades mecánicas del TiAlN mediante la deposición de un sistema multicapa de TiN/TiAlN, manteniendo un espesor total del recubrimiento de 5 micras. El comportamiento de este

sistema multicapa aplicado en herramientas de corte se está evaluando actualmente en los talleres del CDT - ASTIN y sus resultados serán publicados próximamente.

### Metodología

Los recubrimientos de TiN y TiAlN se depositaron mediante la técnica de pulverización catódica multiblanco reactiva (reactive multitarget magnetron sputtering) en la planta piloto del CDT - ASTIN a una presión de  $7 \times 10^{-3}$  mbar y temperatura de 300°C, para ello se utilizaron blancos de Ti y Al de 10 cm de diámetro, con una pureza de 99.9% y en una atmósfera de argón-nitrógeno (figura 1).

El contenido de aluminio en el sistema se varió a través de la potencia aplicada al blanco de aluminio, mientras la del titanio se

mantuvo a un valor constante de 200 W. Para depositar las multicapas de TiN/TiAlN, se aisló el blanco de aluminio de manera periódica mediante la acción de una pantalla (shutter) de acero.

En la Tabla 1, se observan las muestras recubiertas y caracterizadas en este trabajo. Los sustratos empleados de silicio (100) y acero rápido AISI M2 se sometieron a un proceso de limpieza con alcohol isopropílico y acetona. La limpieza final de los sustratos y de los blancos se efectuó al interior de la cámara mediante bombardeo con iones de argón durante un tiempo de 20 minutos, a presión de  $20 \times 10^{-3}$  mbar.

Las películas depositadas de TiAlN y de TiN/TiAlN fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dis-

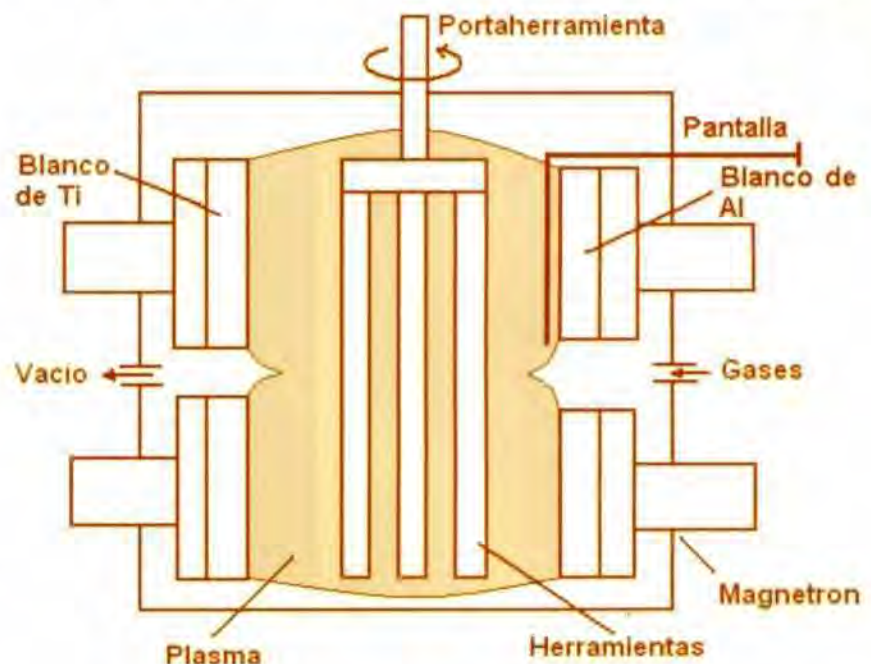


Figura 1. Esquema de la cámara de Magnetron Sputtering utilizada para la deposición de los recubrimientos

**Tabla 1.** Total de muestras depositadas y caracterizadas

Muestra	Potencia Al (W)	Potencia Ti (W)	Flujo N2 (sccm)	Flujo Ar (sccm)
TiAlN (1)	100	200	3,7	50
TiAlN (2)	140	200	3,7	50
TiAlN (3)	200	200	3,7	50
TiAlN (4)	250	200	3,7	50
TiN/TiAlN (5) 1 bicapas	200	200	3,7	50
TiN/TiAlN (6) 3 bicapas	200	200	3,7	50
TiN/TiAlN (7) 6 bicapas	200	200	3,7	50
TiN/TiAlN (8) 12 bicapas	200	200	3,7	50
TiN/TiAlN (9) 24 bicapas	200	200	3,7	50

persiva de rayos X (EDX), microindentación y pruebas de rayado. Los recubrimientos de TiN fueron estudiados previamente y sus resultados publicados por Bejarano *et al.* (2004).

### Resultados y Discusión

Con el fin de determinar la composición química de los recubrimientos de TiAlN, se llevaron a cabo análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) utilizando un microscopio electrónico de barrido (Philips XL 30 FEG) de alta resolución, equipado con un sistema EDAX-EDX.

En la Tabla 2 se consignan las muestras analizadas con sus respectivas composiciones químicas. Puede observarse que el contenido de aluminio en el recubrimiento se incrementa del 27% para la muestra TiAlN(1) (potencia

del Al de 100 W) hasta el 52% (potencia del Al de 250 W) para la muestra TiAlN(4), mientras el contenido de nitrógeno permanece aproximadamente constante.

Tomando como base el contenido de titanio para relacionarlo solamente frente al contenido de aluminio, se diseñó la Tabla 3.

Aquí, el contenido de Al varía de 52% para una potencia de 100 W hasta 81% para una potencia de 250 W aplicada al blanco de aluminio.

La dureza de todos los recubrimientos fue medida utilizando un microindentador (LECO M-400-G2) con una punta de diamante piramidal de base cuadrada y un ángulo de apertura de 136° y aplicando una carga de 200 mN.

En la Figura 2 se aprecia como la dureza del TiAlN crece con el contenido de aluminio de 19,2 Gpa

**Tabla 2.** Composición química de las muestras de TiAlN en función de la potencia aplicada al blanco de aluminio determinada por EDX.

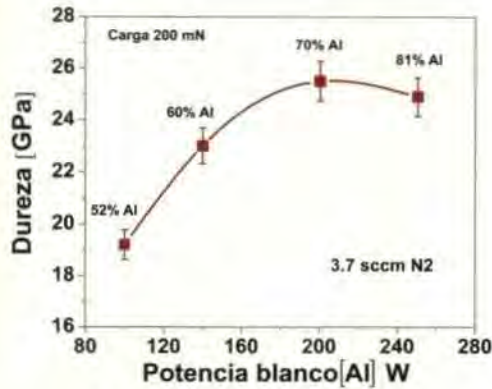
Muestra	Estequiometría
TiAlN (1)	Ti <sub>0,25</sub> Al <sub>0,27</sub> N <sub>0,48</sub>
TiAlN (2)	Ti <sub>0,21</sub> Al <sub>0,32</sub> N <sub>0,47</sub>
TiAlN (3)	Ti <sub>0,16</sub> Al <sub>0,38</sub> N <sub>0,46</sub>
TiAlN (4)	Ti <sub>0,12</sub> Al <sub>0,52</sub> N <sub>0,36</sub>

**Tabla 3.** Contenido de aluminio con respecto al titanio en los recubrimientos (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N)

Muestra	Porcentaje de Al en la muestra
TiAlN (1)	X= 52
TiAlN (2)	X= 60
TiAlN (3)	X= 70
TiAlN (4)	X= 81

(para 52% Al) hasta 25,5 GPa (para 70% Al). Este comportamiento se debe, por un lado, a la inclusión progresiva de átomos de aluminio en la red cristalina del TiN (solución sólida del Al en el TiN), lo cual genera una distorsión en dicha red, obstaculizando el movimiento de las dislocaciones existentes e incrementando de esta manera la dureza del compuesto.

Por otro lado, la precipitación de una fina fase de nitruro de aluminio (AlN) contribuye al incremento de la dureza del TiAlN por el fenómeno de endurecimiento por dispersión. Por encima del 70% de aluminio, la dureza empieza a disminuir, debido probablemente al proceso de coagulación de la fase AlN, Liu *et al.* (2004), Csllé *et al.* (2003). >>



**Figura 2.** Dureza del TiAlN en función de la potencia aplicada al blanco de aluminio

La estructura cristalina y las fases existentes en los recubrimientos multicapa se determinaron por difracción de rayos X (XRD), empleando un difractómetro Siemens D5000 de geometría estándar  $\theta/2\theta$ , con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), con un paso de  $0.02^\circ$ , voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 50 mA. Los patrones de difracción se analizaron utilizando el software convencional Rietvel Fullprof.

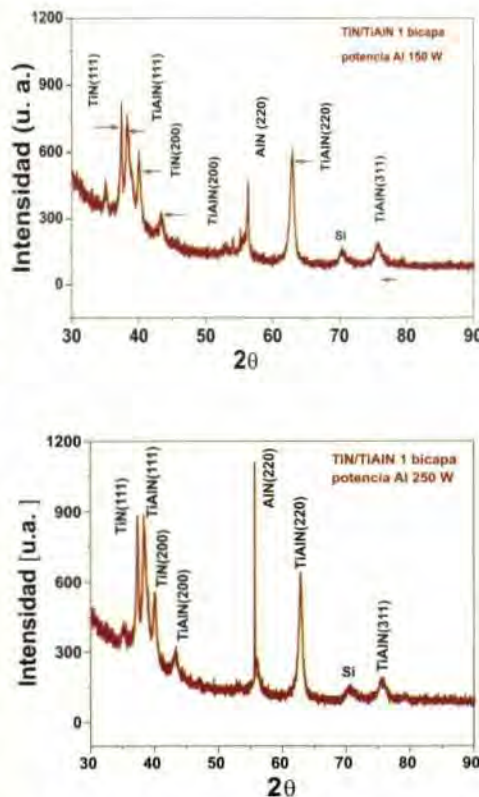
Las Figuras 3a y 3b muestran el difractograma XRD de la muestra TiN/TiAlN(6) depositada con una potencia aplicada al blanco de aluminio de 150 W y 250 W, respectivamente. En los difractogramas se observan los picos del TiN con orientación preferencial (111) y (200), mientras que el TiAlN posee una dirección preferencial de (111) y (220).

En ambas muestras se evidencia la formación de la fase AlN a un ángulo  $2\theta$  de aproximadamente  $56^\circ$ , sin embargo, la intensidad del pico es mucho mayor para la muestra depositada a 250 W, indicando un crecimiento de esta fase con el aumento del contenido de aluminio en el sistema multi-

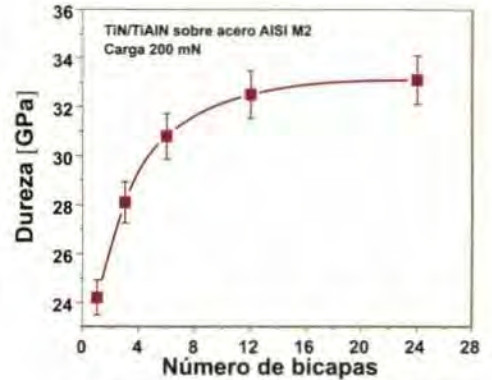
capa, lo cual refuerza el comportamiento expuesto de la dureza en función de la precipitación de la fase AlN.

Las Figuras 4 y 5 muestran el comportamiento de la dureza y de la adherencia del sistema multicapa del TiN/TiAlN en función del número de bicapas depositadas.

Se puede apreciar, que tanto la dureza como la adherencia se incrementan de 24,4 GPa a 33,1 GPa y de 38,2 N a 64,5 N respectivamente, con el número de bicapas del sistema, tendiendo a la saturación por encima de 24 bicapas.



**Figura 3.** Difractograma de la muestra TiN/TiAlN con una bicapa depositada a una potencia de 150 W aplicada al blanco de Al a) y de otra depositada a 250 W b).



**Figura 4.** Dureza del TiN/TiAlN depositado sobre probetas de acero AISI M2 en función del número de bicapas determinada por la técnica de la microindentación.



**Figura 5.** Adherencia del TiN/TiAlN depositado sobre probetas de acero AISI M2 en función del número de bicapas determinada por el método de rayado (Scratch Test).

### Conclusiones

- Se logró depositar multicapas estequiométricas de TiN/TiAlN por la técnica del Magnetron Sputtering.
- La solución sólida del aluminio en la matriz del TiN y la precipitación de la fase AlN conllevan a un incremento de la dureza del TiAlN.
- Por encima de aproximadamente 70% de aluminio en el sistema, inicia la coagulación de la fase AlN y conlleva a una disminución de las propieda-



des mecánicas del recubrimiento de TiAlN.

- Las multicapas de TiN/TiAlN presentan mejores propiedades mecánicas que las monocapas individuales de TiN y TiAlN.
- Se deben efectuar pruebas de mecanizado para evaluar el comportamiento en operación de las herramientas recubiertas con 24 bicapas, con respecto a las herramientas sin recubrir.
- Queda por optimizar las propiedades mecánicas y tribológicas de este sistema de recubrimientos mediante la adecuada selección del periodo de las multicapas y el volumen crítico del TiAlN frente al volumen del TiN. ■

### Mayor Información

Centro Nacional de  
Desarrollo Tecnológico  
y Asistencia Técnica a la  
Industria

Tel: (2) 431 5800  
431 5850 Ext. 1092

astin@sena.edu.co  
www.sena-astin.edu.co

### Referencias

- Stefan E. (1995). Ein neuartiges Konzept von PVD-Beschichtungsanlagen für den industriellen Einsatz in Entwicklung und Produktion. Aachen: CemeCon GmbH.
- Ikeda, S., Gilles, S., Chenevier, B. (1998). Electron microscopy analysis of the microstructure of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films. *Thin Solid Films* 315, 257-262.
- Carvalho, N.J.M., Zoestbergen, E., Kooi, B.J., De Hosson, J.Th.M. (2003). Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/TiAlN coatings. *Thin Solid Films* 429, 179-189.
- Woo, J.H., Lee, J.K., Lee, S.R., Lee D.B. (2000). High-Temperature oxidation of TiAlN thin films deposited on a steel substrate by ion plating. *Oxidation of Metals* 53 (5/6), 529-537.
- Braic, V., Balaceanu, M., Braic, M., Vladescu, A. (2004). Synthesis and characterization of hard layers obtained by vacuum arc technology. *Romanian Reports in Physics* 56 (3), 481-486.
- Liu, Z.J., Shum, P.W., Shen, Y.G. (2004). Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti-Al-N solid solution films. *Thin Solid Films* 468, 161-166.
- Castanho, J.M., Vieira, M.T. (2002). Improving the cutting performance of TiAlN coatings using submicron metal interlayers. *Key Engineering Materials*, Vol. 230/232, 635-639.
- Cselle, T., Morstein, M., Geisser, L., Holubar, P. (2003). Nanostructured coatings for high performance tools. *Werkzeug Technik*, (77) 1-8.
- Bejarano, G., Caicedo, J.M., Devia, A., Arango, P., Montealegre, G. (2004). Recubrimientos duros sobre herramientas de producción en serie obtenidos por Plasma Assisted Physical Vapor Deposition PAPVD (magnetron sputtering). *Revista Colombiana de Física* 36(2) 325-330.

Esta publicación llega a sus manos a través de la red de correos de

**SERVICIOS POSTALES NACIONALES S.A**  
**CORREOS DE COLOMBIA**

Consulte nuestro portafolio  
de servicios de correo y  
mensajería especializada

018000 111210  
Línea Gratuita