

# AVANCES EN LOS RECUBRIMIENTOS DUROS CON LAS MULTICAPAS Zr/ZrN

**Adam Georg Balogh  
S. Gottschalk**

*Institut for Materials Science  
TU- Darmstadt • Germany*

**Pedro A. Prieto Pulido  
José Manuel Caicedo R.**

*Centro de Excelencia en Nuevos Materiales  
CENM  
Universidad del Valle  
Cali • Colombia*

**Gilberto Bejarano Gaitán  
Julio César Caicedo A.**

*Grupo de Investigación y Desarrollo  
de Materiales • GIDEM  
SENA Valle • CDT ASTIN*



## TÉCNICA DE LA PULVERIZACIÓN CATÓDICA

### Resumen

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de nitruro de circonio (ZrN) y lograr una mayor eficiencia de éstos en posibles aplicaciones industriales, se depositaron multicapas de circonio-nitruro de circonio (Zr/ZrN) y se investigaron sus características microestructurales, morfológicas, mecánicas y tribológicas en función del número de bicapas y del periodo de las mismas, manteniendo un espesor constante de 4 micras.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron:

La Microscopía Electrónica de

Barrido (SEM), Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), Espectroscopía de Difracción de Rayos X (XRD) y medidas de rayado y micro indentación. Los recubrimientos, con un número de bicapas entre 1 y 12, fueron depositados sobre substratos de Silicio (Si) con orientación (100) y acero rápido AISI M2. Una comparación entre las propiedades de la monocapa de ZrN y las multicapas de ZrN/Zr revelaron una mayor dureza y adherencia en los recubrimientos de 12 bicapas.

**Palabras Claves:** Multicapas de Zr/ZrN, Recubrimientos Duros, Pulverización catódica.

### Abstract

In order to improve the mechanical and tribological properties of zirconium-nitride (ZrN) hard coatings, and to obtain a higher performance of them for possible industrial applications, zirconium zirconium nitride multilayer (Zr - ZrN) were deposited, and their microstructural, morphologic, mechanical, and tribological characteristics were investigated as function of bilayers number and period, by constant total thickness of 4 m

The used characterization methods were the Scanning Electron Microscopy (SEM), Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-Ray



diffraction (XRD), Scratch and micro-indentation measurements. The coatings, with bilayers number between 1 and 12, were deposited onto Si substrates with (100) orientation and high speed steel AISI M2.

A higher hardness and adhesion for the 12bilayer Zr/ZrN coating system were obtained, and compared to the ZrN monolayer.

**Keywords:** Zr/ZrN multilayers, hard coatings, Magnetron sputtering

## Introducción

Las estructuras de las multicapas han sido extensamente estudiadas y usadas por muchos años en la tecnología de recubrimientos, para el mejoramiento del desempeño en un uso industrial, tal como los recubrimientos antidesgaste para aplicaciones en procesos de mecanizado [1-2].

La alta dureza (superiores a 30 GPa), buena adhesión al sustrato, alta estabilidad química, y bajo coeficiente de fricción de estos recubrimientos en forma de multicapas, los presentan como una solución opcional para disminuir el desgaste de las herramientas de corte. [3]. En el presente trabajo se depositaron películas de ZrN y multicapas de Zr/ZrN por r.f. magnetron sputtering reactivo y se determinaron propiedades mecánicas importantes como la dureza y la adherencia en función del número de bicapas y del periodo de las mismas.

Para los recubrimientos depositados con 12 bicapas de Zr/ZrN se logró un incremento de la

la dureza de un 77% y de la adherencia de un 102% frente al recubrimiento monocapa de ZrN

## Detalles Experimentales

Las películas de ZrN fueron crecidas sobre muestras de silicio (100) y de acero AISI M2 utilizando la técnica del magnetron sputtering en la planta piloto del CDT•ASTIN, SENA Regional Valle (más detalles sobre configuración del equipo en referencia 4), empleando una fuente r.f. (13.56 MHz) y un blanco de Zr con un diámetro de 10 cm y una pureza del 99.9%.

Los parámetros de deposición utilizados fueron una potencia de 350 W, bias y temperatura del sustrato de 100V y 250°C respectivamente, 90% de Ar y 10% N<sub>2</sub> en la mezcla de gases y una presión de trabajo de  $6 \times 10^{-3}$  mbar. Los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza en un baño ultrasónico en una solución de alcohol isopropílico y acetona.

El proceso final de limpieza, tanto del blanco como del sustrato, se llevó a cabo al interior de la cámara de deposición mediante bombardeo iónico durante 20 minutos.

La composición, estructura y morfología fueron caracterizadas por las técnicas de EDX, XRD y SEM, mientras que la dureza y adherencia se determinaron mediante mediciones de Micro-indentación Vickers con una carga de 200 mN [5] y pruebas de rayado.

## Resultados y Discusión.

En la figura 1a se muestra la composición química del recubrimiento monocapa de ZrN depositado con 10% de N<sub>2</sub>, obtenido por EDX. Se observa que el recubrimiento presenta una aceptable estequiometría, con una relación Zr/N = 1.38. Además se detectó la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno provenientes probablemente de las impurezas contenidas en la superficie del blanco y en la atmósfera de la cámara, así como de la contaminación de la muestra durante el manejo de ésta antes del análisis de composición. [6-8].

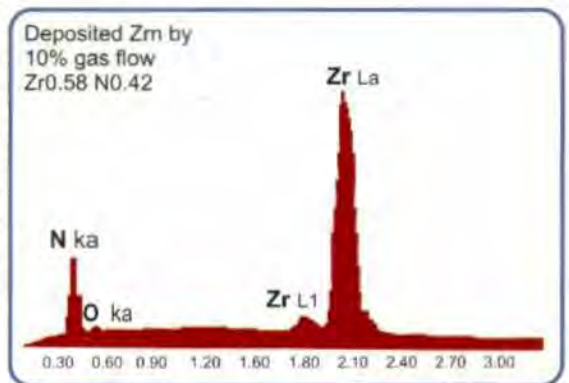
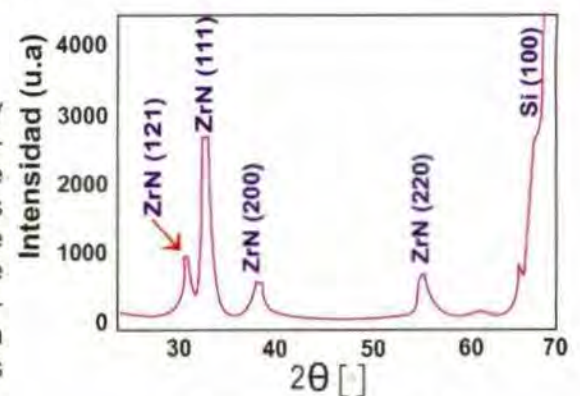


Fig. 1.

1a.) Composición química del ZrN depositado a 250 °C con 10% N<sub>2</sub> para una relación de Zr/N = 1.38



1b.) Espectro de XRD del ZrN.



La figura 1b muestra el difractograma obtenido para la muestra de ZrN. Aquí se observa una fuerte orientación preferencial en el pico (111), como es comúnmente reportado para las películas de este tipo.

En el espectro de difracción se observa además la presencia de picos muy claros en  $2\theta=33.63^\circ$ ,  $39.36^\circ$  y  $56.2^\circ$  correspondientes a las reflexiones del ZrN en (121), (200), (220) respectivamente y que concuerdan con mediciones de H.J. Ramos et al [9].

En la figura 2a y 2b las imágenes de SEM muestran una superficie homogénea y libre de imperfecciones, así como el corte transversal, donde se aprecia claramente la interfase de la muestra Zr/ZrN con 1 bicapa, depositada a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ .



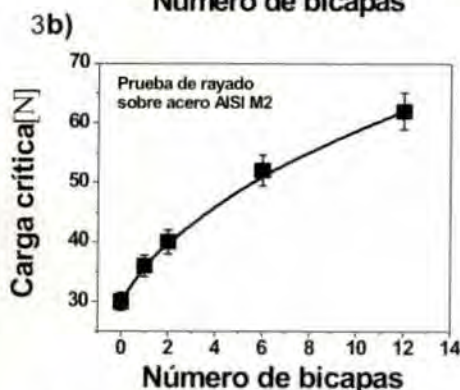
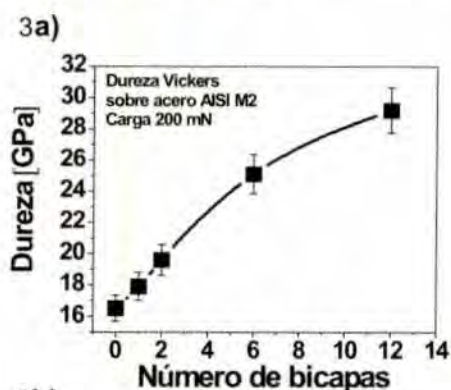
Fig. 2. Micrografía SEM en la sección transversal de la muestra:

a) superficie morfológica de la película de ZrN

Estas imágenes de alta resolución y los patrones de difracción electrónica, revelan la evidencia para la formación de estas fases, que además contienen Zr, N<sub>2</sub>, Si y O<sub>2</sub>, según lo indicado por el análisis de EDX [10-12].



b) morfología de la microestructura tipo columnar del ZrN



En las Figura 3a y 3b se observan la dureza y la adherencia de los recubrimientos tipo multicapa de Zr/ZrN en función del número de bicapas.

Fig.3. a) Dureza Vickers y b) adherencia en función del número de bicapas para un recubrimiento de Zr/ZrN depositado sobre un sustrato de Acero rápido AISI M2.

Se aprecia que la dureza y la adherencia pasan de 16.5 GPa

y 30 N para una monocapa de ZrN a 29.2 GPa y 60 N para un recubrimiento con 12 bicapas, lo que representa un incremento de un 77% y 102% respectivamente.

Las razón de esto radica en la naturaleza de las estructuras tipo multicapa, donde la utilización de las multicapas nanométricas conducen a un menor tamaño de grano, a un incremento de la densidad del recubrimiento y a un bloqueo del desplazamiento de las dislocaciones y de posibles micro y/o nanogrietas a causa de la gran cantidad de interfases entre las multicapas [13].

### Conclusiones

Se depositaron monocapas de ZrN con aceptable estequiometría, homogéneas, densas, con una dureza y adherencia de 16.5 GPa y 30 N respectivamente. Ambas propiedades se incrementaron con el número de bicapas y con la reducción del periodo de las multicapas de Zr/ZrN hasta un valor de 29.2 GPa y 60 N para un recubrimiento con 12 bicapas, lo que representa un incremento de un 77% y 102% respectivamente.

El comportamiento anterior de las multicapas abre un espacio importante y adecuado para su aplicación a nivel industrial en herramientas de corte, trabajo éste que será realizado próximamente. □



## Agradecimientos

Este trabajo contó con el apoyo económico del Centro Nacional de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria (CDT • ASTIN), SENA Regional Valle, y COLCIENCIAS bajo el programa "Centro de Excelencia para Materiales Avanzados".

## Referencias

- 1) M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu\*, G. Pavelescu, A. Vladescu *Advan. Mat.* **A 2003**
- 2) J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 125, 322 **A 2000**.
- 3) H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol.* 4(6), 2661 **A 1986**.
- 4) J. M. Caicedo, G. Bejarano, P. Prieto, G. Zambrano, O. Moran, *Phys. Stat. Sol. (b)* 242, No. 9, 1920-1923 (2005).
- 5) Chung I. Chiang, *wissenschaftliche Berichte FZKA 5644*, Forschungszentrum Karlsruhe, (1985).
- 6) H. B. Bhuvaneshwari<sup>2</sup>, I. Nithiya Priya<sup>1</sup>, R. Chandramani<sup>3</sup>, V. Rajagopal Reddy<sup>2</sup>, and G. Mohan Rao\*<sup>1</sup> *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 12, **A 2003**.
- 7) Andersson KE, Wahlstrom M, Roos A. *Thin Solid Films* 214,2138 **A 1992**.
- 8) Wen-Jun Chou, Chun-Hsing Sun, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang *Materials Chem. and Phys* 82 228236 **A 2003**.
- 9) Henry J. Ramos\*, Nicomedes B. Valmoría *Vacuum* 73 549554 **A 2004**.
- 10) Ge-Ping Yu Wen-Jun Chou. National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.
- 11) D. Dobosz<sup>1</sup>, K. Golaszewska<sup>2</sup>, Z. R. Zytkiewicz\*<sup>1</sup>, E. Kaminska<sup>2</sup>, A. Piotrowska<sup>2</sup>, T. T. Piotrowski<sup>2</sup>, A. Barcz<sup>1,2</sup>, and R. Jakiela<sup>1</sup> *Cryst. Res. Technol.* 40, No. 4/5, **A 2005**.
- 12) E. Kaminska<sup>1</sup>, A. Piotrowska<sup>1</sup>, A. Barcz<sup>1,3</sup>, J. Jasinski<sup>2</sup>, M. Zielinski<sup>3</sup>, K. Golaszewska<sup>1</sup>, R.F. Davis<sup>4</sup>, E. Goldys<sup>5</sup>, K. Tomsia.
- 13) Q. Yang, C. He, L. R. Zhao, J-P. Immarigeon, *Scripta Materialia* 46, 293 **A 2002**.

## ¿Desempleado?



- SERVICIO PÚBLICO -  
**DE EMPLEO**

[www.colombianostrabajando.sena.edu.co](http://www.colombianostrabajando.sena.edu.co)