

# RECUBRIMIENTOS DE (Ti,Al)N SOBRE ACERO AISI 4140 POR SPUTTERING REACTIVO

## (Ti,Al)N COATINGS ON AISI 4140 BY R.F. SPUTTERING

DANNA GARCIA

*Estudiante Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia*

ULISES PIRATOBA

*MSc Física. Profesor Escuela de Física. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, upiratobam@unal.edu.co*

ALVARO MARIÑO

*Dr. rer.nat. Profesor Emerito. Universidad Nacional de Colombia., amarinoca@unal.edu.co*

Recibido para revisar 15 de Mayo de 2006, aceptado 8 de Agosto de 2006, versión final 7 de Marzo de 2007

**RESUMEN:** Empleando la técnica de Pulverización catódica con radiofrecuencia y magnetrón (Magnetron Sputtering RF), se prepararon películas de (Ti,Al)N sobre sustratos de acero AISI 4140. Se utilizó un blanco formado con polvos metálicos de Ti y Al, con composición nominal 60% Ti y 40% Al (porcentaje en átomos) y una razón de presiones parciales de nitrógeno - argón,  $PN_2/PAr$  de 0,1 aproximadamente; la temperatura del sustrato se varió entre 260 y 330 °C y el tiempo de deposición entre 2 y 4,5 horas para obtener películas con diferentes espesores. La composición química de las películas se determinó mediante la técnica de energía dispersada de rayos X (EDX), y su topografía mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Igualmente se midió micro dureza, y se determinó su comportamiento electroquímico mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y ensayos TAFEL. Las películas obtenidas presentaron granos globulares, uniformes y de pequeño diámetro, con características electroquímicas de protección al sustrato frente a procesos de corrosión.

**PALABRAS CLAVE:** Recubrimientos duros, (Ti,Al)N, rf Sputtering, Pulverización catódica.

**ABSTRACT:** TiAlN films were deposited by rf magnetron sputtering onto AISI 4140 steel substrates. A mixed target of metallic Ti and Al with a nominal composition of 60 atom% Ti and 40 atom% Al was used. The substrate temperature was varied between 260 °C and 330 °C, at a  $PN_2/PAr$  pressure ratio of about 0.1. Coatings of different thickness were obtained, varying the time deposition between 2 and 4,5 hours. The chemical composition of the films was determined by EDX, and the surface topography by AFM. The electrochemical behavior, determined by EIS and TAFEL, and the micro - hardness were analyzed; the coatings displayed mainly a granular structure with small and regular grains.

**KEYWORDS:** Hard coatings, (Ti,Al)N, Sputtering rf.

### 1. INTRODUCCIÓN

Para prevenir el deterioro de materiales particularmente metálicos, de equipos y herramientas sometidos en su funcionamiento a proceso de desgaste, a exigencias cada vez más estrictas y ambientes agresivos en su desempeño y para prolongar su vida útil, se han venido

implementando procesos de modificación o de recubrimiento superficial. Particularmente se vienen utilizando los métodos de deposición física de vapor, (Physical Vapor Deposition PVD) o de deposición química de vapor, (Chemical Vapor Deposition CVD), procesos que además de ser amigables con el medio ambiente, no modifican las características mecánicas o estructurales del

sustrato por realizarse a bajas temperaturas. Para los recubrimientos se han utilizado elementos metálicos, principalmente titanio y tungsteno en forma de nitruros, carburos, óxidos o aleados con silicio, para formar compuestos cerámicos que aumentan drásticamente la dureza superficial, mejorando así su desempeño tribológico [1-4]. En el ámbito nacional, diversos centros de investigación y varias Universidades, han hecho estudios relacionados con procesos de nitruración u obtenido recubrimientos del tipo TiN, DLC (diamond like carbon), WC, y (Ti,Al)N entre otros; en este último material, la adición de aluminio al TiN le mejora su resistencia a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas [5,6], sin desmedro de sus demás propiedades tribológicas como la dureza tenacidad y baja fricción.

En el presente trabajo se recubrieron probetas de AISI 4140, acero utilizado principalmente en la fabricación de ejes y piezas sometidas a condiciones de fricción y fatiga, a fin de evaluar algunas de sus propiedades cuando se le han depositado películas de (TiAl)N.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas de (Ti,Al)N fueron depositadas sobre sustratos de acero AISI 4140 pulidos a brillo especular, utilizando un blanco de titanio-aluminio en polvo, cuya composición tuvo una razón de átomos Ti/Al de 60/40 y se varió la temperatura entre 250 y 330 °C. Para la deposición de las películas se utilizó un sistema de erosión catódica por radiofrecuencia con magnetron, (r.f. magnetron Sputtering): dentro de una cámara de vacío, con vacío previo del orden de  $10^{-4}$  bar, se ingresa una mezcla de gases Ar-N<sub>2</sub> en una relación de presiones P<sub>N<sub>2</sub></sub> / P<sub>Ar</sub> de aproximadamente 0.1; una señal alterna de 13,56 Mhz aplicada entre el sustrato y el blanco forma un plasma estable que permite el bombardeo iónico del blanco, la evaporación de sus átomos y su posterior condensación sobre el sustrato [7,8]. Los tiempos de deposición se variaron entre 1 y 4 horas.

En la tabla 1 se muestran los parámetros de fabricación de cada una de las películas; en todos los procesos se mantuvieron constantes: las presiones de Ar y N<sub>2</sub>: la relación de flujos de Ar-N<sub>2</sub>, y la

distancia sustrato–blanco que fue de 4 cm aproximadamente.

**Tabla 1.** Parámetros de crecimiento, empleados en la fabricación de películas (Ti,Al)N.

**Table 1.** Parameters used for TiAlN films fabrication

Muestra	Potencia (W)	Temp. Final sustr (°C)	Tiempo de deposición (h).
P1	100	310	2
P2	100	330	3
P3	90	260	4,5
P4	90	320	4

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos se analizó mediante ensayos Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS, en un espectrómetro marca Gamry modelo PC-4 utilizando una solución acuosa de NaCl al 5% contraelectrodo de platino y electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. El ensayo Tafel se fundamenta en la aplicación de un sobrevoltaje  $\eta$  alrededor del potencial de equilibrio (potencial de corriente nula), y la medición o registro de la corriente  $I$ , que de acuerdo con Butler – Volmer [9,10] están relacionados mediante la relación

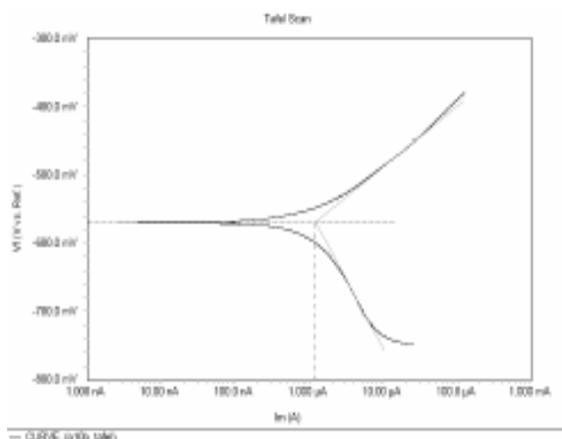
$$I = I_{\text{corr}} \{ \text{Exp}(\alpha n \eta F / RT) - \text{Exp}(-[1 - \alpha] n \eta F / RT) \}$$

donde  $I_{\text{corr}}$  es la corriente de corrosión,  $\alpha$  el coeficiente de transferencia,  $n$  la valencia de los iones o el número de electrones involucrados en las reacciones de óxido-reducción,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura.

Con base en la anterior expresión, en una representación gráfica del potencial en función del logaritmo del valor absoluto de la corriente, se identifican fácilmente el potencial de corrosión como el voltaje cuando la corriente se anula o cambia de catódica a anódica, y la corriente de corrosión como la corriente a sobre potencial

nulo que como se ilustra en la figura 1, puede obtenerse proyectando los segmentos lineales de las ramas anódica o catódica. Para la espectroscopia de impedancia electroquímica EIS se aplica una señal alterna entre los electrodos de trabajo y el de referencia, sumergidos en un electrolito; se determina la impedancia del circuito, midiendo además la diferencia de fases entre el estímulo (voltaje), y la respuesta (corriente).

Los valores de micro dureza se tomaron directamente del promedio de 5 indentaciones, realizadas con un micro durómetro HVS 1000, aplicando una carga de 0,49 N; los espesores y tamaño de granos se determinaron por AFM.



**Figura 1.** Gráfica Tafel de la muestra P4  
**Figure 1.** Tafel plot of P4 sample

### 3. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS

La tabla No 2 sintetiza las características de las películas de (Ti,Al)N obtenidas.

En general se aprecia que con el proceso de recubrimiento con (Ti,Al)N, se mejoraron sustancialmente las propiedades mecánicas y electroquímicas del material; la micro dureza se aumentó, llegando a ser un poco superior al doble de la del sustrato para la probeta P4.

El tamaño de grano se incrementó con un aumento de la temperatura del sustrato y de la potencia de pulverización, por cuanto incrementos en los 2 parámetros aumentan la movilidad de los átomos

adsorbidos, facilitando así la coalescencia y el crecimiento de los granos, mientras que a bajas movilidades se facilita el aumento en la densidad de núcleos formados y los granos serán más pequeños.

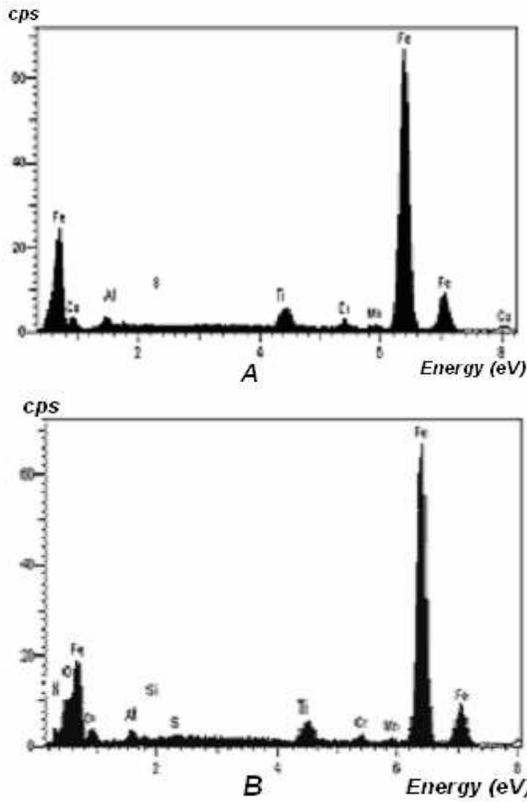
**Tabla 2.** Características de las películas de (Ti,Al)N sobre acero AISI 4140

**Table 2.** Characteristics of (TiAl)N films deposited on AISI 4140

Muestr	Tamaño grano (nm)	$\mu$ dureza Vickers	Espesor (nm)	Potencial Electrodo (mV)	I. corr ( $\mu$ A)	Resistencia Polarización ( $\Omega$ )
P1	119	343	-	-	-	-
P2	136	350	340	-	-	-
P3	129	509	-	-621	20	10
P4	135	725	251	-570	1,2	34
Sustrato	-	306	-	-470	37	7

La corriente de corrosión disminuyó respecto a la del sustrato para las 2 probetas analizadas y drásticamente para la P4; los potenciales de equilibrio o de corrosión, (corriente igual a cero) se hicieron más negativos, puesto que las fuerzas electromotrices del Ti y del Al son mas negativas que la del Fe. Las resistencias de polarización, (igual a la diferencia entre los valores de la impedancia a bajas y altas frecuencias del ensayo EIS), que son atribuibles a los fenómenos electroquímicos de la interfase electrodo – electrolito como el efecto de doble capa de carga eléctrica, presentaron valores superiores a los del sustrato.

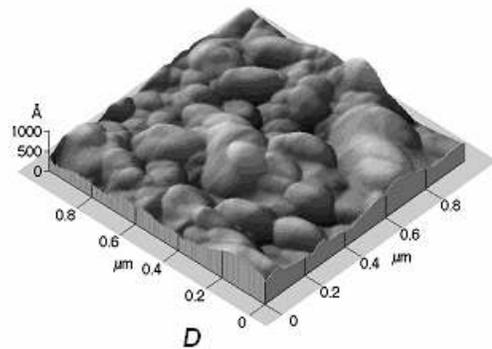
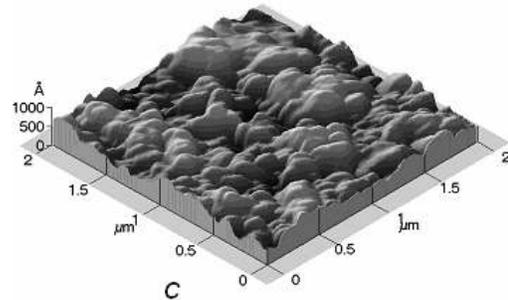
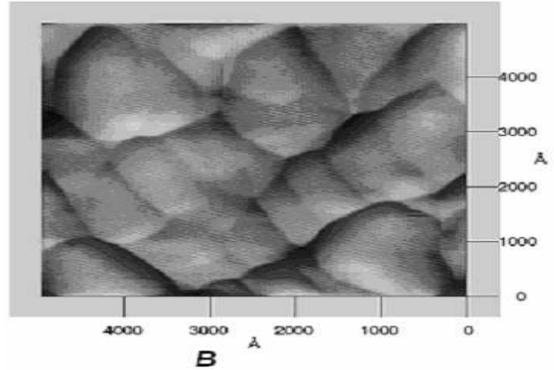
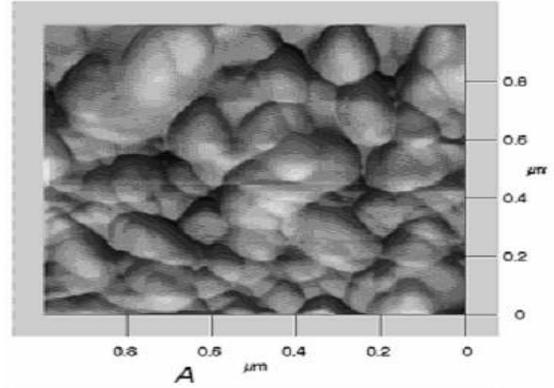
Los espectros de la figura 2 A y B fueron obtenidos por EDX para las probetas P3 y P4 respectivamente: además de los elementos típicos del sustrato se observa la presencia de Aluminio y Titanio. En B aparece nitrógeno y oxígeno en pequeñas cantidades; la presencia de oxígeno evidenciaría una posible oxidación de la película.



**Figura 2.** Composición química elemental de las probetas **A** P3 y **B** P4  
**Figure 2.** Chemical composition of **A** P3 and **B** P4 samples

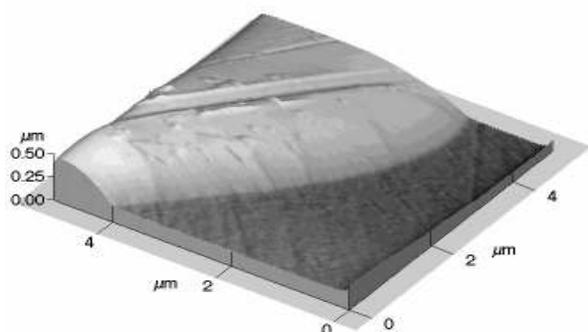
Las micrografías de la figura 3, muestran granos globulares con tamaños de grano del orden de 129 y 135 nm para las probetas P3 y P4 respectivamente; esta forma de los granos es típica de las cúpulas de las películas que exhiben un crecimiento columnar.

En la figura 4 se muestra el paso que permitió la medición del espesor de las películas; se hicieron 4 barridos con el indentador del AFM en modo de contacto, pasando en cada barrido de la parte no recubierta a la recubierta. Se determinó la diferencia en las alturas producidas por el escalón y como espesor se tomó el promedio de estas 4 medidas. Mediante los ensayos Tafel y EIS se obtuvieron diagramas como los de las figuras 4 y 5 tomados para la probeta P4.



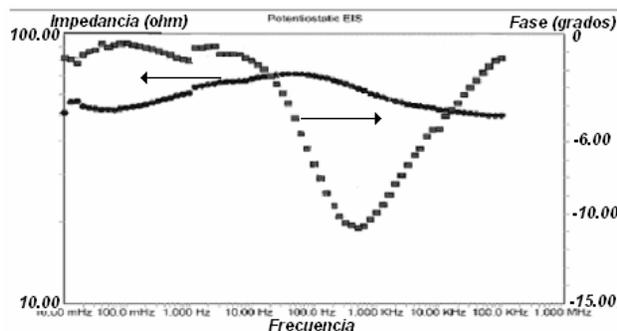
**Figura 3.** Micrografías AFM de las muestras P3 (A C), y P4 (B, D)  
**Figure 3.** AFM micrographs of P3 (A, C), P4 (B, D) samples

Estos diagramas permitieron la determinación del potencial de corrosión y de la corriente de corrosión como se ilustra la figura 4, y mostraron la formación de un solo bucle en el diagrama de Bode, (diagrama de impedancia y ángulo de fase en función de la frecuencia de la señal aplicada) figura 5; esto evidencia que solo aparece el efecto de la doble capa en la interfase electrolito-recubrimiento, y que el recubrimiento (Ti,Al)N conserva su carácter metálico (buena conductividad eléctrica).



**Figura 4.** Perfil de espesor de la muestra P4

**Figure 4.** Thickness profile of P4 sample



**Figura 5.** Diagrama de Bode de la muestra P4

**Figure 5.** Bode diagram of P4 sample

#### 4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas de (Ti,Al)N sobre sustratos de acero AISI 4140 con una razón de presión parcial de nitrógeno a argón (PN<sub>2</sub>/PAr) de aproximadamente 0,1, potencias de 90 y 100 w y temperaturas del sustrato entre 260 y 320 °C.

Las películas obtenidas mostraron granos globulares relativamente uniformes con tamaños de grano

mayores a unos 100 nm; los tamaños de grano se incrementaron sin embargo con la temperatura del sustrato y con la potencia de la descarga. Los análisis realizados con microscopía de Fuerza atómica dan indicios de un crecimiento columnar.

Las películas obtenidas presentaron una corriente de corrosión menor hasta en un orden de magnitud respecto a la del sustrato desnudo, aunque su potencial de corrosión fue más negativo respecto al del sustrato.

Los recubrimientos de (Ti,Al)N mejoraron significativamente las propiedades mecánicas y electroquímicas de dureza y la resistencia a la corrosión.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio de Física del Plasma de la U N Manizales, al grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales de la U N Bogotá y al grupo GSEC de la UPTC – Tunja.

#### REFERENCIAS

- [1] B. PODGORNİK y otros. *Wear*, 254(2003), p 1113-1121
- [2] YE. L. OSTROVSKAYA y otros. *Tribology International*, 34(2001), p 255-263
- [3] M. G. GEE, M. J. WICKS. *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000), p 376-382
- [4] S. KAMIYA y otros. *Thin Solid Films*, 389(2001), p 180-186
- [5] X. MÜLLER, Y. R. CHO and E. FROM *Thin solid Films*, 236 (1993), p 253-256
- [6] Z. ZHO y otros. *Surface and Coatings Technology*, 177-178 (2004), p 198-203
- [7] Y. H. CHENG y otros. *Thin Solid Films*, 379(2000), p 76-82
- [8] S. ACQUAVIVA y otros. *Thin Solid Films*, 379(2000), p 45-49
- [9] ARVIA, ALEJANDRO; BOLZAN, ALFREDO, Polarografía, Organización de los Estados Americanos, Washington, 1974.
- [10] ALMAGRA V. Polarografía, editorial Alhambra S A, Madrid 1971.