

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS Y MECÁNICAS DE RECUBRIMIENTOS DE CrC DEPOSITADOS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA MAGNETRÓN R.F.

EVALUATION OF TRIBOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CrC COATINGS DEPOSITED BY R.F. MAGNETRON SPUTTERING

MARYORY GÓMEZ

Ingeniera Metalúrgica, Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, mgomezb@udea.edu.co

ARTURO LOUSA

Grupo de Ingeniería de Superficies, Universitat de Barcelona, alousa@ub.edu

JOAN ESTEVE

Grupo de Ingeniería de Superficies, Universitat de Barcelona, joan.esteve@ub.edu

Recibido para revisar Diciembre 9 de 2008, aceptado Febrero 19 de 2009, versión final Abril 13 de 2009

RESUMEN: Este artículo presenta los resultados obtenidos con el depósito de una serie de recubrimientos de CrC mediante pulverización catódica por magnetrón r.f., la cual presentó contenidos de carbono en el rango de 25-58 % acorde a los análisis EDS. Los valores de dureza de estos recubrimientos estuvieron entre 15 y 24 GPa, hallándose los valores de mayor dureza en las muestras con contenido de carbono en el rango de 39-53 %. Se encontró una correlación entre el contenido de carbono y los valores de los coeficientes de fricción, los cuales están en el rango de 0,70 a 0,15, obteniendo estos últimos valores para recubrimientos con exceso de carbono. El comportamiento al desgaste bajo pruebas de deslizamiento en seco mostró también una marcada dependencia con el contenido de carbono. Los mejores resultados de desgaste fueron obtenidos para los recubrimientos con el más alto contenido de carbono.

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos duros, carburo de cromo, pulverización catódica por magnetrón r.f., propiedades tribológicas, propiedades mecánicas.

ABSTRACT: This paper presents the results obtained with a series of CrC coatings deposited by means of r.f. magnetron sputtering, which presented carbon contents in the range between 25-58 % as it is shown by EDS measurements. Hardness values of these coatings were between 15 and 24 GPa, being the hardest values in the samples with carbon content in the 39-53 % range. A correlation has been found between carbon content and friction coefficient values which are in the 0,70 to 0,15 range, obtaining these last values for coatings with carbon excess. Wear behavior under dry sliding tests showed also a marked dependence with carbon content. The best results of wear were obtained for the highest carbon content coatings.

KEYWORDS: Hard coatings, chromium carbide, r.f. magnetron sputtering, tribological properties, mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

En las dos décadas pasadas, se ha desarrollado una amplia gama de recubrimientos cerámicos principalmente nitruros, carburos y carbonitruros basados en metales de transición para aumentar la vida en servicio de componentes usados en diferentes aplicaciones como herramientas de corte y forja, conformación, moldes de inyección o componentes de maquinaria pesada. Estos recubrimientos son adecuados para estas aplicaciones debido al aumento de la dureza superficial, reducción del coeficiente de fricción y mejora de la resistencia al desgaste y a la corrosión [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Los recubrimientos de carburo de cromo son conocidos por mejorar la resistencia al desgaste en medios corrosivos y son un posible reemplazo para otros recubrimientos convencionales, como cromo duro [9, 10].

Este tipo de recubrimientos están creciendo rápidamente en productos comerciales como moldes de inyección en procesos de inyección plástica y también en moldes de aleación base aluminio para fundición [5, 9, 11]. En años recientes, se ha aumentado el esfuerzo para obtener recubrimientos de carburo de cromo mediante depósito Físico en Fase Vapor (PVD) de alta calidad mediante diferentes métodos: pulverización catódica por magnetrón a partir de blancos de Cr_3C_2 [10], pulverización catódica por magnetrón r.f. reactiva con blancos de cromo [12], depósito por arco catódico [9] y depósito por laser pulsado [13, 14, 15, 16].

Todos los carburos de cromo poseen buena estabilidad térmica y química, buena resistencia a la corrosión y alta dureza [2, 10], presentando tres estructuras cristalinas: cúbica Cr_{23}C_6 , y dos ortorrómbicas, Cr_7C_3 y Cr_3C_2 . Esta última posee las mejores propiedades mecánicas [17, 18]. Sin embargo, el conocimiento de las propiedades tribológicas de estos recubrimientos depositados por procesos PVD es aún limitado [1, 5, 18, 19]. Los recubrimientos con exceso de carbono en su composición tienden a mejorar las propiedades tribológicas disminuyendo el coeficiente de

fricción y aumentando la resistencia al desgaste, y esto se espera que suceda con los recubrimientos de CrC [4, 19], lo cual ha motivado la realización de este trabajo.

El propósito del presente trabajo fue el estudio del comportamiento tribológico de recubrimientos de CrC con diferentes contenidos de carbono depositados por pulverización catódica magnetrón r.f. Este estudio incluyó la caracterización de coeficientes de fricción y tasas de desgaste en deslizamiento en seco, la dureza y módulo de elasticidad superficial y los análisis de sus relaciones con el contenido de carbono de los recubrimientos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Depósito de los recubrimientos

Los recubrimientos fueron depositados por pulverización catódica por magnetrón r.f., utilizando un blanco de cromo y una mezcla de gas reactivo metano-argón. Para el depósito se utilizaron como sustratos obleas de silicio con una dureza de 12 GPa. Antes del depósito, los sustratos de silicio y el blanco de cromo fueron limpiados por pulverización durante 15 minutos en un plasma de argón puro. Previo al depósito de las películas de CrC, se depositó una delgada película de Cr con el fin de mejorar la adhesión de los recubrimientos al sustrato. Los recubrimientos fueron depositados a partir de un blanco de cromo metálico de 99,99 % de pureza, de 3 pulgadas de diámetro. La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 5 cm. Para el depósito de las películas de CrC, la composición del gas de pulverización fue variada entre 9 y 17 % de CH_4 en Ar, lo que significó una presión parcial de CH_4 entre 0,04 y 0,122 Pa. Durante el depósito, la polarización del sustrato fue variada entre 0 y -130 V. Un total de 27 muestras fueron obtenidas con distinta composición del gas y polarización del sustrato, obteniendo espesores de recubrimiento en el rango de 0,5 a 1,7 μm . El porcentaje de carbono atómico de las muestras de CrC fue obtenido por espectroscopia de

energía dispersiva de rayos X (EDS) en un microscopio electrónico de barrido.

(Leica 360, Cambridge Instruments) con 12 keV y 1,5 nA en el haz de electrones. El espesor de los recubrimientos se midió con un perfilómetro de punta (Dektak 3030). La tabla 1 presenta algunas de las características más relevantes de estos recubrimientos.

Tabla 1. Parámetros de depósito y características de los recubrimientos de CrC.

Table 1. Deposition parameters and characteristics of the CrC coatings.

<i>Muestra</i>	<i>Presión parcial CH₄ (Pa)</i>	<i>Polarización del sustrato (V)</i>	<i>Espesor (μm)</i>
CrC01	0,040	-45	1,30
CrC02	0,061	-20	1,30
CrC03	0,057	0	0,87
CrC04	0,058	-90	0,90
CrC05	0,061	-45	1,25
CrC06	0,061	-50	0,50
CrC07	0,072	-20	0,80
CrC08	0,070	-45	1,05
CrC09	0,077	-45	1,70
CrC10	0,080	-48	0,90
CrC11	0,075	-90	0,90
CrC12	0,086	-44	0,89
CrC13	0,072	-90	0,85
CrC14	0,069	-130	0,65
CrC15	0,062	-65	0,63
CrC16	0,067	-130	0,50
CrC17	0,070	-130	0,55
CrC18	0,100	-45	0,90
CrC19	0,100	-45	0,80
CrC20	0,100	-65	0,78
CrC21	0,080	-45	1,10
CrC22	0,097	-44	0,80
CrC23	0,121	-44	0,86
CrC24	0,121	-42	0,95
CrC25	0,108	-45	0,83
CrC26	0,122	-90	0,90
CrC27	0,119	-90	0,86

Para identificar el exceso de carbono no combinado presente en los recubrimientos se utilizó un espectrómetro Raman (Jobin Yvon T64000 con láser de Ar⁺, $\lambda = 514,5$ nm), debido a que el análisis Raman es muy sensible a pequeñas cantidades de carbono no combinado, en cualquiera de sus diferentes formas.

2.2 Propiedades mecánicas y tribológicas

La dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos se midieron mediante nanoindentación dinámica (Nano Test 550, MicroMaterials Ltd.) usando un indentador de diamante Berkovich, para calcular la dureza se empleó el método de análisis de Oliver and Pharr [20]. Las pruebas de fricción y desgaste en deslizamiento se realizaron en un sistema de bola-sobre-disco, utilizando bolas de alúmina como contracuerpo, aplicando una carga de 1 N y una velocidad de 0,0084 m/s durante 3000 ciclos, el sistema se ajustó para obtener huellas de 4 mm de diámetro. Estas pruebas fueron realizadas sin lubricación a una temperatura de 25 ± 2 °C y una humedad relativa de 40 ± 5 %. Antes de cada prueba las muestras y las bolas se limpiaron con etanol, además, se estudiaron las morfologías de las huellas de desgaste sobre los recubrimientos y las bolas mediante microscopía óptica (CarlZeiss Jenatech-Inspection). Las tasas de desgaste de los recubrimientos se calcularon a partir de los volúmenes desgastados medidos por perfilometría.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición química

El contenido de carbono de los recubrimientos aumentó en la medida en que se aumentó la presión parcial de CH₄ en el gas de depósito, como se puede ver en la figura 1. Cuando la presión parcial de CH₄ es cambiada de 0,04 a 0,122 Pa, el contenido de carbono atómico de los recubrimientos varió desde 25 hasta 58 %. La dispersión en los resultados de composición de CrC entre las 27 muestras puede ser debida a la variación de otros parámetros de depósito, como el voltaje o la temperatura del sustrato, que tienen alguna influencia sobre la incorporación de carbono en los recubrimientos. La línea punteada indica la principal tendencia mostrada por los recubrimientos en esta gráfica. Las más bajas presiones parciales producen recubrimientos sub-estequiométricos con contenidos de carbono inferiores al 40 %.

Los recubrimientos con un contenido alrededor de 40 % de carbono atómico que corresponde a la relación atómica de carbono/cromo con la estequiometría propia de la fase Cr_3C_2 son obtenidos con las presiones parciales de CH_4 en el rango de 0,061 – 0,086 Pa. Los recubrimientos obtenidos con las más altas presiones parciales de CH_4 muestran composición con exceso de carbono presentando contenidos entre 46 y 58 % y los recubrimientos con mayor contenido de carbono (50-58 %) mostraron la fase DLC como se pudo comprobar mediante espectroscopia Raman.

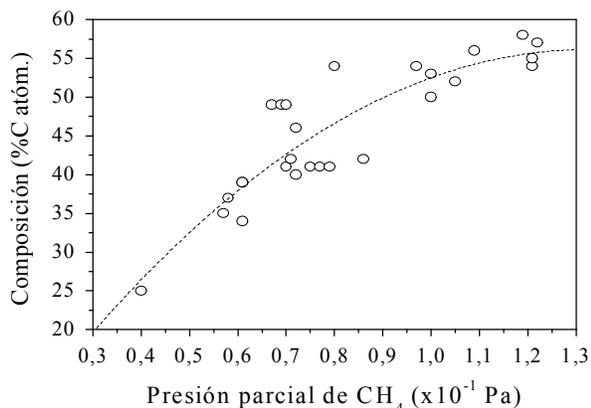


Figura 1. Contenido de carbono atómico de los recubrimientos de CrC en función de la presión parcial de CH_4 en el gas de depósito (Ar + CH_4)

Figure 1. Atomic carbon content of the CrC coatings as a function of CH_4 partial pressure in the deposition gas (Ar + CH_4)

La figura 2 muestra los espectros Raman obtenidos de tres recubrimientos con diferente contenido de carbono atómico. Las muestras con contenido de carbono inferior a 46 % no presentan señales de carbono libre, mientras recubrimientos con contenidos de carbono atómico mayores sí emiten señal, indicando la presencia de algún exceso de carbono. Por ejemplo la muestra con 41 % de carbono atómico con composición estequiométrica de la fase Cr_3C_2 no presenta señal Raman. En la muestra con 54 % de carbono atómico se obtuvo una leve señal Raman (figura 2), la cual revela las bandas D (1394 cm^{-1}) y G (1568 cm^{-1}) originadas desde fases de carbono como grafito amorfo o “diamond-like-carbon” (DLC). La muestra con el más alto contenido de carbono atómico de 57 % muestra una señal Raman muy intensa con bandas D (1370 cm^{-1}) y G (1557 cm^{-1})

bien definidas, (figura 2) comparado con el espectro Raman anterior. En las muestras con el más alto contenido de C, la relación de intensidad de las bandas I(D)/I(G) disminuye apreciablemente.

3.2 Propiedades mecánicas

La figura 3 muestra la evolución de la dureza en función del contenido de carbono atómico de los recubrimientos, los valores de dureza variaron entre 15 y 24 GPa. Los recubrimientos con composición sub-estequiométrica, con contenidos de carbono más bajos de 40 %, presentaron valores de dureza alrededor de 16 GPa. Las muestras que corresponden al rango de composición delimitado por las líneas punteadas con composición estequiométrica y con exceso de carbono (39 y 53 %), mostraron los más altos valores de dureza (20 a 24 GPa). Respecto a estos valores, la dureza de los recubrimientos con contenidos de carbono mayores de 53 %, disminuyó levemente en la medida en que aumentó el contenido de carbono en los recubrimientos.

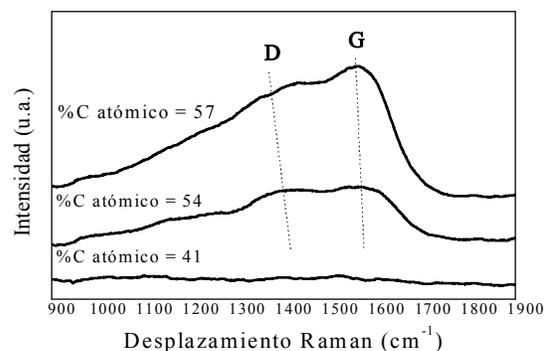


Figura 2. Espectros Raman de tres recubrimientos de CrC depositados por pulverización catódica por magnetron r.f. con diferente contenido de carbono: 41 %, 54 % y 57 %

Figure 2. Raman spectra of three CrC coatings deposited by r.f. magnetron sputtering with different carbon content: 41 %, 54 % and 57 %

La dureza depende principalmente de la presión parcial de metano, debido a que éste es el principal factor que controla el contenido de carbono en los recubrimientos; pero también es levemente influenciada por los valores de voltaje en el sustrato. Otros estudios previos en

recubrimientos de Cr-C/a-C:H depositados por pulverización catódica por magnetrón han reportado un comportamiento similar, mostrando que la dureza disminuye cuando la relación de la presión parcial de CH₄ aumenta respecto a la presión total [21]. Los valores de dureza de las muestras estudiadas en este grupo son más altos que otros reportados en la literatura para recubrimientos de CrC, esto puede deberse a los diferentes parámetros de depósito empleados [5, 10].

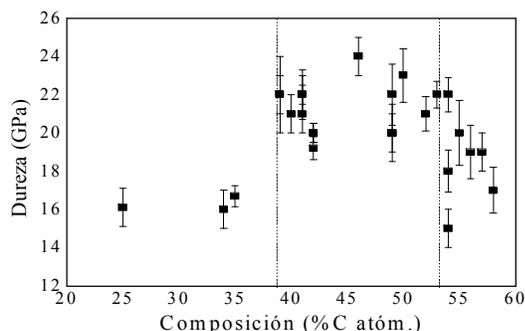


Figura 3. Variación de la dureza superficial de los recubrimientos con el contenido de carbono atómico

Figure 3. Variation of the surface hardness of coatings with the atomic carbon content.

La figura 4 presenta los módulos de elasticidad en función del contenido de carbono de los recubrimientos de CrC. Los módulos elásticos de los recubrimientos con composición entre 25 y 53 % de carbono, en su mayoría presentan módulos bastante similares entre 251 y 281 GPa, excepto las muestras CrC01 (25 % C) y CrC06 (39 % C) que presentan módulos con valores de 337 y 360 GPa respectivamente. Los módulos de elasticidad de los recubrimientos con el mayor exceso de carbono (contenido de C superior a 53 %) presentan una leve tendencia a disminuir con el aumento del exceso de carbono.

3.3 Propiedades tribológicas

En la figura 5, se presentan los registros del coeficiente de fricción en función del número de ciclos y la distancia de deslizamiento de tres recubrimientos, tal como son suministrados por el sistema de bola sobre disco. Cada uno de estos registros muestra el comportamiento típico de los recubrimientos estudiados agrupados de acuerdo a la composición química en

sub-estequiométricos, estequiométricos de la fase Cr₃C₂ y con exceso de carbono. Los registros de fricción de las muestras con composiciones sub-estequiométricas (25-37 %), en general, muestran que después del tiempo de ajuste inicial “initial setting time”, los coeficientes de fricción de estos recubrimientos aumentan considerablemente y a partir de los primeros 800 ciclos de prueba todos los coeficientes de fricción entran en un régimen estable presentando fluctuaciones moderadas a continuación, como se puede apreciar en la figura 5 en la muestra con 35 % de C.

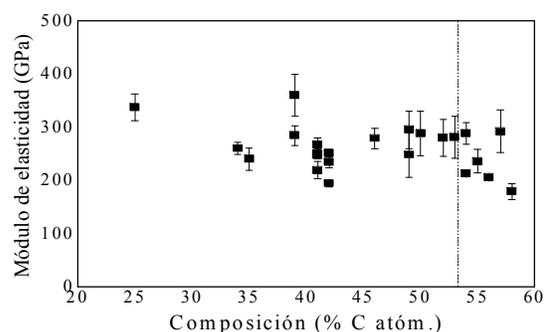


Figura 4. Variación del módulo de elasticidad superficial de los recubrimientos en función del contenido de carbono atómico

Figure 4. Variation of the surface Young modulus of the coatings as function of the atomic carbon content.

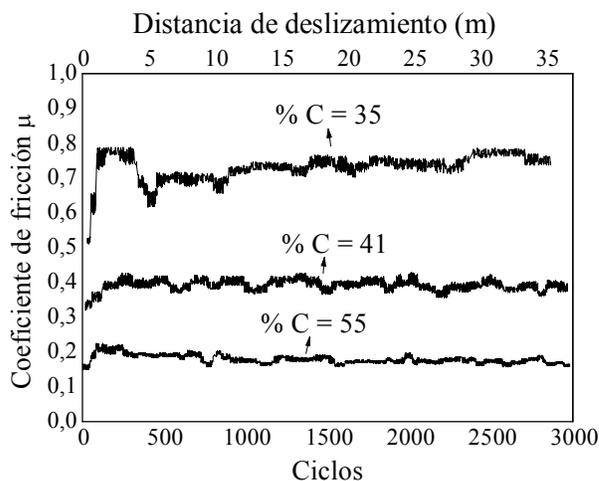


Figura 5. Registro de los coeficientes de fricción sobre los tres recubrimientos con diferente contenido de carbono como fue registrado en el sistema de bola sobre disco.

Figure 5. Friction coefficient record on three coatings with different carbon content as registered in the ball-on-disk dry sliding test against alumina ball.

Los registros de fricción de los recubrimientos con composición estequiométrica y cercana a ella (Figura 5, con 41 % de C), después del tiempo de ajuste inicial, los coeficientes de fricción se vuelven estables con valores muy similares entre ellos. Los recubrimientos con exceso de carbono mostraron coeficientes de fricción muy estables a partir de los 800 ciclos de prueba presentando fluctuaciones muy pequeñas (Figura 5 con 55 % de C).

El valor del coeficiente de fricción atribuible a cada recubrimiento, (promedio de la parte estable de los registros), fue estimado a partir de los registros obtenidos para cada recubrimiento como los mostrados en la figura 5. Estos valores promedio se graficaron en función del contenido de carbono del recubrimiento en la figura 6. Los coeficientes de fricción muestran un amplio rango de variación, que va desde 0,7 para el recubrimiento con el más bajo contenido de carbono (25 %) hasta valores de 0,2 para los recubrimientos con exceso de carbono. Los recubrimientos de composición estequiométrica y cercana a ella revelaron coeficientes de fricción alrededor de 0.4 (líneas punteadas en la figura 6). Los bajos coeficientes de fricción de los recubrimientos con el más alto exceso de carbono se atribuyen a la aparición de fases carbonáceas en las partículas de desgaste generadas durante el proceso de desgaste, que contribuyen a una lubricación sólida en el contacto tribológico. Este comportamiento de la disminución del coeficiente de fricción con el aumento del contenido de carbono, ha sido reportado previamente para recubrimientos CrC obtenidos por depósito por arco catódico, por pulverización catódica y para recubrimientos Cr-C/a-C:H depositados por esta última técnica [1, 5, 21]. Al final del registro de la muestra CrC07 con composición estequiométrica de 40 % C se obtuvieron las imágenes mostradas en la figura 7. Se observaron partículas de desgaste oscuras alrededor de la huella de fricción y sobre la bola como lo muestran las figuras 7a y c. Después de retirar de las superficies del contacto las partículas generadas, fue posible apreciar que la bola no sufrió desgaste considerable mientras que en la muestra se obtuvo gran uniformidad a lo largo de toda la huella, figuras 7b y d. El aspecto de esta huella fue similar al mostrado

por todos los recubrimientos con contenidos de carbono entre 25 y 52 % aproximadamente.

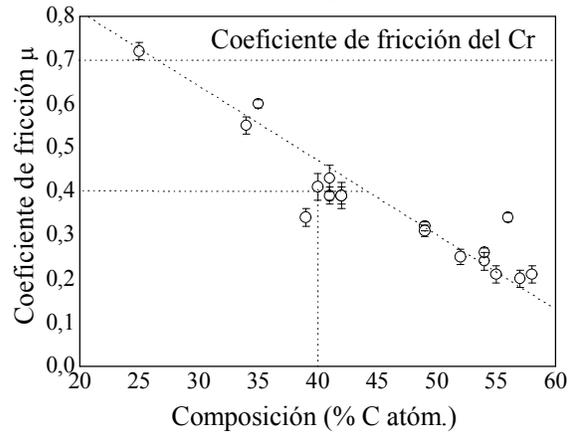


Figura 6. Coeficientes de fricción (promedio en el régimen estable) de los recubrimientos de CrC. Las líneas punteadas indican la tendencia de los datos, la composición estequiométrica y su valor de fricción, además del coeficiente de fricción para el cromo puro. **Figure 6.** Friction coefficients (average in the stable regimen) of the CrC coatings. The dash lines indicate the trend of the dates, the stoichiometric composition and its friction value, besides of the pure chromium friction coefficient.

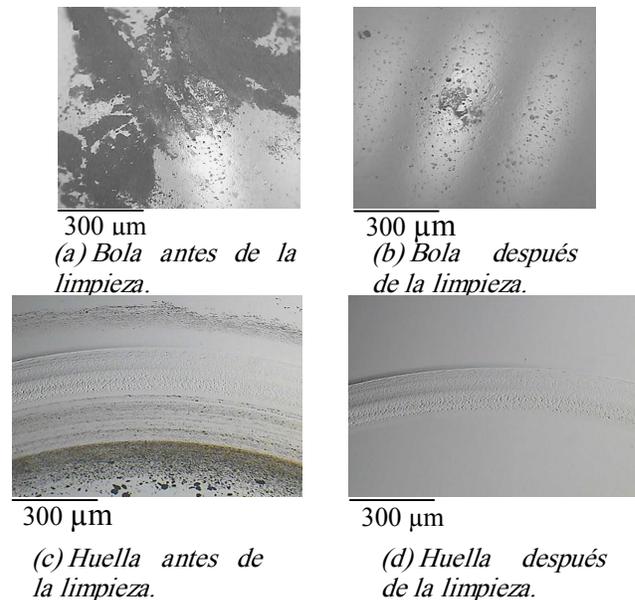


Figura 7. Estado de la bola de alúmina y la huella, una vez finalizado el ensayo sobre la muestra CrC07 con composición estequiométrica 40 % C. **Figure 7.** State of the alumina ball and the track, once finalized the test on the CrC07 sample with stoichiometric composition of 40 % C.

La figura 8 reúne imágenes obtenidas, una vez finalizado el registro de fricción de la muestra CrC24 con un contenido de 55 % de carbono que corresponde a una composición con exceso de carbono, huellas con aspecto similar fueron observadas en los recubrimientos con exceso de carbono. Se observaron partículas de desgaste de color oscuro sobre la bola y alrededor de la huella como se puede apreciar en las figuras 8a y c. Después de la limpieza, se pudo observar que la bola no sufrió desgaste durante el ensayo y la huella obtenida fue muy suave y pequeña como lo muestran las figuras 8b y d.

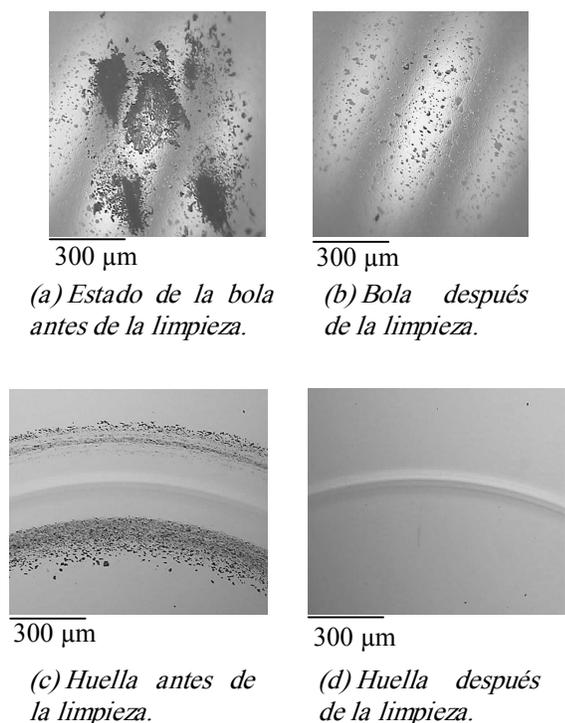


Figura 8. Imágenes obtenidas al final de la prueba de fricción de la muestra CrC24 con exceso de carbono 55 %

Figure 8. Images obtained to final of the test of friction of the CrC24 sample with carbon excess 55 %.

De las figuras 7 y 8 se puede decir que los mecanismos de desgaste consistieron esencialmente en un desconchado de asperezas para los recubrimientos que exhibieron las mayores tasas de desgaste con composición entre 25 y 52 % de carbono (figura 7d) y un desgaste muy suave que sugiere la adhesión como mecanismo predominante para los

recubrimientos que mostraron las más bajas tasas de desgaste, los cuales corresponden a las composiciones con el más alto exceso de carbono entre 53 y 58 % (figura 8d).

Los perfiles de las huellas de desgaste obtenidas sobre los recubrimientos de composición estequiométrica o cercana a ésta, presentaron formas irregulares como se puede observar en la figura 9a. Por otro lado, los perfiles de las huellas de recubrimientos que tienen composición con exceso de carbono, fueron muy suaves tal como se puede apreciar en el ejemplo de la figura 9b.

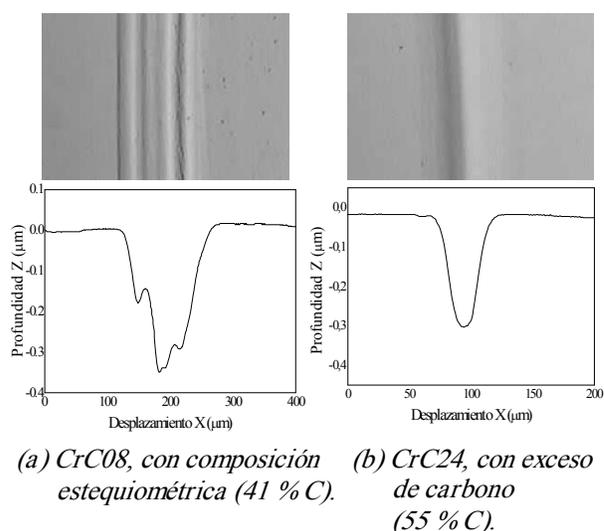


Figura 9. Perfiles de huellas de desgaste en deslizamiento sin lubricación

Figure 9. Profiles of the sliding wear tracks without lubrication

La figura 10 muestra las tasas de desgaste en deslizamiento sin lubricación medidas una vez finalizadas las pruebas de fricción de los recubrimientos. Todos los recubrimientos con una composición entre 25 y 49 % de contenido en carbono atómico exhibieron huellas de desgaste de volumen similar que representan tasas de desgaste levemente por encima de $10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ (figura 10). Estos valores de tasas de desgaste fueron encontrados en otros recubrimientos duros comunes $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ [22, 23]. El volumen de la huella de desgaste disminuyó para los recubrimientos con el más alto exceso de carbono, especialmente para estos con fase DLC detectada mediante espectroscopia

Raman (Figura 2), presentando tasas de desgaste tan bajas como $3 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Los recubrimientos con mayor dureza son los que presentaron las tasas de desgaste en deslizamiento más altas (Figs. 3 y 10), otros autores también encontraron un comportamiento similar en recubrimientos de CrC [1, 5].

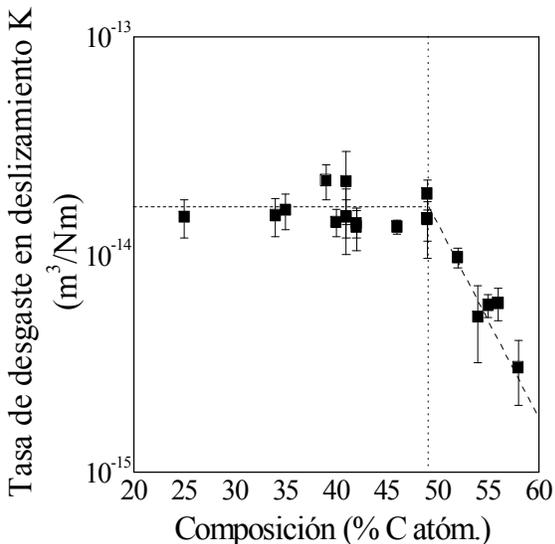


Figura 10. Tasas de desgaste de deslizamiento sin lubricación

Figure 10. Sliding wear rates without lubrication

Las tasas de desgaste en deslizamiento sin lubricación de los recubrimientos pueden ser explicadas por las diferencias en las partículas de desgaste que son generadas en el par tribológico y su comportamiento mecánico.

Las muestras que presentaron el desgaste en deslizamiento más alto no tienen exceso de carbono (no detectado en espectroscopia Raman) y tienen una composición cercana a la estequiométrica de la fase Cr_3C_2 . Por tanto, las partículas de desgaste que provienen de este material están constituidas principalmente por partículas de Cr_3C_2 , y trabajan como terceros cuerpos de desgaste entre las superficies del par tribológico, aumentando así las tasas de desgaste. Además estos recubrimientos han sido desgastados más fácilmente debido a su estructura más frágil. Sin embargo, las partículas de desgaste ricas en carbono generadas en los recubrimientos con exceso de carbono

disminuyeron los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste, manteniendo la integridad de los recubrimientos.

4. CONCLUSIONES

Recubrimientos de CrC fueron obtenidos por pulverización catódica de cromo en diferentes composiciones de gas. Los recubrimientos depositados presentaron un amplio rango de composiciones alrededor de la correspondiente a Cr_3C_2 , con contenidos de carbono atómico desde 25 % hasta 58 % la cual depende fundamentalmente de la presión parcial del CH_4 . Se encontraron muestras de alta dureza (20-24 GPa) entre 39 y 53 % de contenido de carbono atómico. Los recubrimientos de carburo de cromo con el más alto exceso de carbono mostraron contenido de la fase DLC. El coeficiente de fricción mostró una disminución monótona de 0,70 a 0,16 en la medida en que aumentó el contenido de carbono.

La naturaleza de las partículas de desgaste juega un papel muy importante en los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste en deslizamiento en seco, mostrando una disminución cuando estas partículas eran ricas en carbono, debido a sus propiedades lubricantes.

Además, de los bajos coeficientes de fricción y a pesar de los valores más bajos de dureza, los recubrimientos con más alto contenido de carbono (53-58 % C) muestran excelentes propiedades tribológicas con muy bajas tasas de desgaste en deslizamiento (en el orden de $10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) mientras retienen una dureza moderadamente alta (15-20 GPa).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero del MEC del gobierno de España. M.A. Gómez agradece a la Universitat de Barcelona la beca concedida para la realización del doctorado. Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología de España (PETRI 950671-OP and MAT2003-07337).

REFERENCIAS

- [1] SU, Y. L., LIU, T. H., SU, C. T. AND CHO, T. P. Effect of chromium content on the dry machining performance of magnetron sputtered Cr_xC coatings, *Mater. Sci. Eng.*, A364, 188-197, 2004.
- [2] DETROYE, M., RENIERS, F., BUSSHERMAN, C. AND VEREECKEN, J. Synthesis and characterisation of chromium carbides, *Appl. Surf. Sci.*, 120, 85-93, 1997.
- [3] ESTEVE, J., MARTÍNEZ, E., LOUSA, A., MONTALÁ, F. AND CARRERAS, L.L. Microtribological characterization of group V and VI metal-carbide wear-resistant coatings effective in the metal casting industry, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134, 314-318, 2000.
- [4] WÄNSTRAND, O., FELLA, R. AND AXÉN, N. A tribological study of PVD coatings with carbon-rich outer layers, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95, 469-475, 1997.
- [5] SU, Y. L., LIU, T. H., SU, C. T., YUR, J. P., KAO, W. H. AND YAO, S. H. Tribological characteristics and cutting performance of Cr_xC -coated carbide tools, *J. Mater. Process. Technol.*, 153-154, 699-706, 2004.
- [6] KUNRATH, A. O., UPADHYA, K., REIMANIS, I. E. AND MOORE, J. J. Synthesis and application of composite $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$ targets, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95, 237-241, 1997.
- [7] GHERIANI, R., HALIMI, R. AND BENSABA, R. Effect of substrate surface ion bombardment etching on reaction between chromium thin films and steel substrates, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181, 49-52, 2003.
- [8] SU, Y. L., LIU, T. H., SU, C. T., YAO, S. H., KAO, W. H. AND CHENG, K. W. Wear of CrC -coated carbide tools in dry machining, *J. Mater. Process. Technol.*, 171, 108-117, 2006.
- [9] WANG, D-Y, WENG, K-W, CHANG, C-L AND HO, W-Y. Microstructural and tribological characterization of $\text{MoS}_2\text{-Ti}$ composite solid lubricating films, *Surf. Coat. Technol.*, 120-121, 622-628, 1999.
- [10] PAUL, A., LIM, J., CHOI, K. AND LEE, C. Effects of deposition parameters on the properties of chromium carbide coatings deposited onto steel by sputtering, *Mater. Sci. Eng.*, A332, 123-128, 2002.
- [11] SALAS, O., KEARNS, K., CARRERA, S. and MOORE, J.J. Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies, *Surf. Coat. Technol.*, 172, 117, 2003.
- [12] ROUZAUD, A., BARBIER, E., ERNOULT, J. AND QUESNEL E. A method for elastic modulus measurements of magnetron sputtered thin films dedicated to mechanical applications, *Thin Solid Films*, 270, 270-274, 1995.
- [13] AGARWAL, V., VANKAR, V.D. AND CHOPRA, K.L. Reactive-magnetron-sputtered chromium carbide films, *Thin Solid Films.*, 169, 281-288, 1989.
- [14] SUDA, Y., KAWASAKI, H., TERAJIMA, R. AND EMURA, M. Chromium Carbide Thin Films Synthesized by Pulsed Nd:YAG Laser Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 3619-3621, 1999.
- [15] DOI, K., HIRAISHI, S., WASAKI, H. AND SUDA, Y. *Mat. Res. Soc. Symp.* 617. 2000. J7.8.
- [16] ZHANG, D., LEI, T. C. AND LI, F. Laser cladding of stainless steel with $\text{Ni-Cr}_3\text{C}_2$ for improved wear performance, *Wear*, 251, 1372-1376, 2001.
- [17] GUILMANY, J. M., MIGUEL, J. M., VIZCAÍNO, S., LORENZANA, C., DELGADO, J. AND SÁNCHEZ, J. Role of heat treatments in the improvement of the sliding wear properties of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 157, 207-213, 2002.

- [18] ESTEVE, J., ROMERO, J., GÓMEZ, M. AND LOUSA, A. Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189, 506-510, 2004.
- [19] SVAHN, F., KASSMAN-RUDOLPHI, A., AND WALLÉN, E. The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings, *Wear*, 254, 1092-1098, 2003.
- [20] OLIVER, W.C. AND PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7, 1564-1583, 1992.
- [21] GASSNER, G., MAYRHOFER, P. H., MITTERER, C. AND KIEFER, J. Structure-property relations in Cr-C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 1147-1150, 2005.
- [22] LI, J. F., DING, C. X., HUANG, J. Q., AND ZHANG, P. Y. Wear mechanism of plasma-sprayed Cr₃C₂-NiCr against TiO₂ coating, *Wear*, 211, 177-184, 1997.
- [23] STAIA, M. H., VALENTE, T., BARTULI, C., LEWIS, D. B., CONSTABLE, C. P., ROMAN, A., LESAGE, J., CHICOT, D. AND MESMACQUE, G. Part II: tribological performance of Cr₃C₂-25 % NiCr reactive plasma sprayed coatings deposited at different pressures, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147, 563-570, 2001.