

## Recubrimientos de TiAlN sobre acero ASTM A36 por el proceso de *sputtering* reactivo RF

Franz Quesada<sup>a, \*</sup>, Álvaro Mariño<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma del Caribe, Barranquilla-Colombia.

<sup>b</sup>Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

### Resumen

Películas de TiAlN fueron depositadas sobre acero ASTM A36 por el proceso de *sputtering* reactivo RF utilizando un blanco en polvo con composición TiAl (60/40%), en el proceso se utilizaron dos relaciones de presión ( $P_N/P_{Total}$ ), 0,05 y 0,1, manteniendo constante la presión de argón. Las películas se depositaron sobre probetas en estado de suministro, templadas y revenidas, nitruradas por plasma, con recubrimientos previos de Ti y TiN a una temperatura de 230 °C. Las películas presentaron una composición  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  con orientación preferencial (200); las mejores propiedades de dureza, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste fueron con la relación de presión de 0,1 y la mayor adherencia con la relación de presión de 0,05. La máxima dureza fue de 2500 HK.

----- *Palabras clave:* películas de TiAlN, *sputtering* reactivo R.F

### TiAlN films on ASTM A36 steel for *sputtering* reactive process RF

#### Abstract

TiAlN films were deposited on ASTM A36 steel by RF reactive *sputtering* process using a TiAl (60/40%) target. Films were *sputtered* at two different relative pressures, 0,05 and 0,1, keeping constant the Argon pressure. The films were deposited on samples with different pretreatments: as received material, hardened and quenched, plasma-nitrided, and with initial coatings of Ti and TiN. Film deposition was conducted at 230°C. The TiAlN films showed composition  $Ti_{0.4}Al_{0.6}N$  with preferred orientation (200). The best properties of hardness, corrosion resistance, and wear resistance were observed at a relative pressure of 0,1 and best adherence at a relative pressure of 0,05. The highest was 2500 HK.

----- *Key words:* TiAlN films, R.F reactive *sputtering*.

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: 57+2+ 341 44 16, fax: 57+2+ 357 38 33, correo electrónico: franzquesada@yahoo.es (Franz Quesada).

## Introducción

En las últimas décadas los recubrimientos duros generados por diferentes técnicas como PVD, CVD, etc. han tenido en el sector una gran aplicación a nivel industrial debido a que se obtienen mejores propiedades con respecto a los materiales y procesos tradicionales; es así como hoy en día tiene gran aplicación los recubrimientos de TiN, TiC, TiAlN, TiZrN, etc. Los recubrimientos de TiAlN han sido desarrollados como una alternativa para reemplazar los recubrimientos de TiN dado que presentan mejores propiedades: los recubrimientos de TiN están limitados a aplicaciones bajo condiciones de bajas temperaturas (menores de 500 °C) y para desgaste adhesivo, por el contrario, los recubrimientos de TiAlN presentan buena estabilidad térmica a altas temperaturas (hasta aproximadamente 1.000 °C), mayores durezas y resistencia al desgaste abrasivo [1].

La composición de las películas de TiAlN y sus propiedades depende para cada técnica de los parámetros utilizados en el proceso, uno de estos es la relación de presión de nitrógeno a presión total [2].

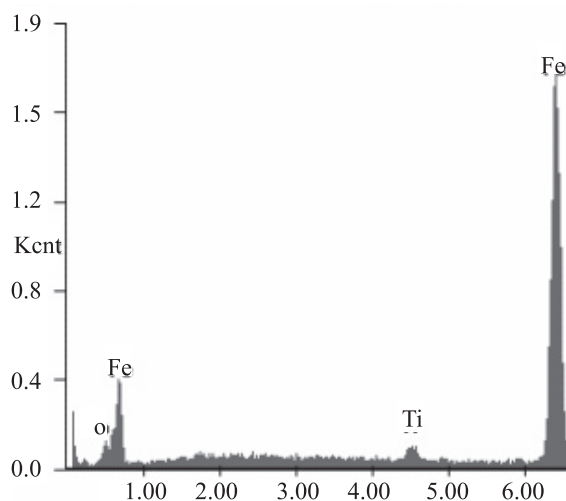
Este estudio reporta los resultados de la influencia de la presión parcial de Nitrógeno sobre la com-

posición y morfología, evaluando la resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste y adherencia; para la estructura se utilizó difracción de rayos X (EDR) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

## Detalles experimental

### Preparación de muestras

Las películas de TiAlN fueron depositadas sobre acero ASTM A36 en diferentes estados: suministro, templadas y revenidas, nitruradas por plasma, con recubrimientos previos de Ti y TiN. Las probetas con tratamiento de temple y revenido inicialmente se calentaron a 910 °C durante 20 min con enfriamiento en agua, posterior se realizó el revenido a 200 °C durante 30 minutos con enfriamiento al aire; una dureza de 35 HRC se obtuvo después del tratamiento. El tratamiento de nitruración por plasma se realizó durante 1,5 h con una mezcla de 10% H y 20% N con una presión base de  $1 \times 10^{-2}$  mbar y una presión, de trabajo de 4,55 mbar, la máxima temperatura fue de 345 °C; no se observó formación de capa blanca y la dureza fue de 45 HRC. Los recubrimientos previos de Ti y TiN se generaron por el proceso sputtering reactivo D. C. (figura 1).



**Figura 1** Espectro del recubrimiento de Ti sobre el acero ASTM A36 obtenido por EDX. Porcentaje en peso: O 1,51; Ti 2,14; Fe 96,34

Las probetas fueron pulidas con alúmina y se obtuvo una rugosidad de  $0,03 \mu\text{m}$ , posteriormente se desengrasaron por limpieza ultrasónica en éter durante 15 min. Se utilizó como blanco polvos de TiAl (60/40%), gas argón y nitrógeno con purezas de 99,999%, una distancia substrato-blanco de 3,5 cm.

Una bomba turbomolecular acoplada a una bomba mecánica fue usada para obtener una presión base de  $5 \times 10^{-5}$  mbar, las presiones de trabajo fueron  $5,8 \times 10^{-2}$  y  $6,1 \times 10^{-2}$  mbar.

Para todos los recubrimientos se mantuvo constante la razón de flujo (flujo  $\text{N}_2$ /flujo total) en 0,05 y la temperatura del substrato en  $230^\circ\text{C}$ .

#### *Caracterización de las películas*

Las fases y estructura cristalina de las películas fueron identificadas por difracción de rayos X usando radiación de  $\text{Cu K}_\alpha$  con un difractómetro

Bruker adx/d8 advance con ángulo rasante y modo Braga-Bentano. El tamaño de grano y la rugosidad se obtuvo por microscopía de fuerza atómica (AFM) en un equipo AFM Autoprobe CP.

Para los ensayos de adherencia bajo carga axial (Norma DIN 50103 Parte I) se utilizó un durómetro GNEM Horgen Tipo G160, la dureza Knoop (Norma E384) se midieron en durómetro Leco M-4000-G2, el ensayo de corrosión (Norma B117) en equipo de cámara salina y la resistencia al desgaste en equipo de desgaste adhesivo evaluándose el área de la huella.

## Resultados y análisis de resultados

### *Estructura y morfología*

Los difractogramas de la figura 2 muestran la presencia de TiAlN con composición  $\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$  con orientación (111), (200), (020) y  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  con orientación (111). (tabla 1).

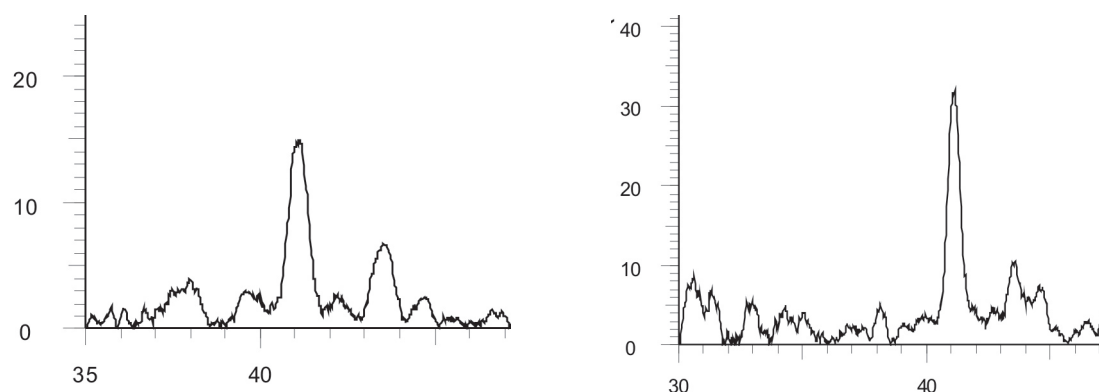
**Tabla 1** Identificación de la composición de los recubrimientos de TiAlN con relaciones de presión de 0,05 y 0,1

<i>Relación de presión</i>	<i>Ítem</i>	<i>Fases</i>	<i><math>2\theta</math></i>	<i>Relación intensidad (%)</i>
0,05	1	$\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$ (111)	37,20	23,66
	2	$\text{Ti}_3\text{AlN}$ (111)	38,00	30,00
	3	$\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$ (200)	41,06	100,00
	4	$\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$ (020)	43,80	6,60
0,10	1	$\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$ (111)	37,20	7,80
	2	$\text{Ti}_3\text{AlN}$ (111)	38,00	10,90
	3	$\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$ (200)	41,06	100,00
	4	$\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$ (020)	43,80	21,90

En la relación de presión de 0,1, la composición  $\text{Ti}_2\text{Al}_3\text{N}$  con orientación (200) presentó mayor intensidad, con disminución de los picos (111) y los picos son más estrechos indicando mayor cristalinidad.

El aumento de la intensidad del pico (200) y disminución del (111) aparentemente es causado

porque al aumentar la relación de presión de 0,05 o 0,1, se incrementa la presión total disminuyéndose la tasa de deposición y en consecuencia el espesor, los cuales están relacionados con la energía libre total, en donde para pequeños espesores esta energía libre es menor para la orientación (200) que para los (111) [3].



**Figura 2** Difractogramas para relación de presión de 0,05 (izq.) y 0,1 (der.)

Los espesores determinados por microscopía de fuerza atómica (AFM) fueron de 120 nm para la relación de presión de 0,05 y 100 nm para la de 0,1.

La disminución del espesor de película se explica porque al incrementar la relación de presión manteniendo constante la presión de argón, aumenta la presión total. Un aumento de presión produce mayor número de colisiones por la disminución del camino medio de las partículas, lo que a su

vez genera una disminución del momento [4, 5].

Como consecuencia de esto último, en términos generales, la rugosidad también disminuyó al aumentar la relación de presión (tabla 2). Al disminuir el momento disminuye la energía de las partículas y por tanto estas golpean la película en formación con menor energía produciendo menos daño en la superficie lo que se traduce en menor rugosidad [2].

**Tabla 2** Resultados de caracterización con relación de presión de 0,05 (P1) y 0,1 (P2)

$R_p$	Estado	GradoADH.	% Pérdida peso	Desgaste (mm <sup>2</sup> )	Tamaño de grano (nm)	$R_a$ (nm)	Dureza (HK <sub>0.001</sub> )
0,05	S.P1	G5	1,02	1,00	147	2,9	571
	TR.P1	G3	0,69	0,50	126	2,1	848
	TR.N.P1	G1	0,30	0,29	114	2,5	1.712
	TR.Ti.P1	G6	0,49	0,37	139	0,7	763
	TR.TiN.P1	G5	0,41	0,44	140	1,2	827
0,1	S.P2	G6	0,48	0,68	230	1,8	1.139
	TR.P2	G6	0,31	0,28	116	0,7	1.680
	TR.N.P2	G4	0,16	0,18	147	1,7	2.507
	TR.Ti.P2	G6	0,10	0,23	No visible	0,4	1.528
	TR.TiN.P2	G6	0,22	0,20	147	0,8	1.606

(S: suministro, TR: templado y revenido, TR.N: templado/revenido y nitrurado por plasma, Ti: recubrimiento previo de titanio, TiN: recubrimiento previo de TiN).

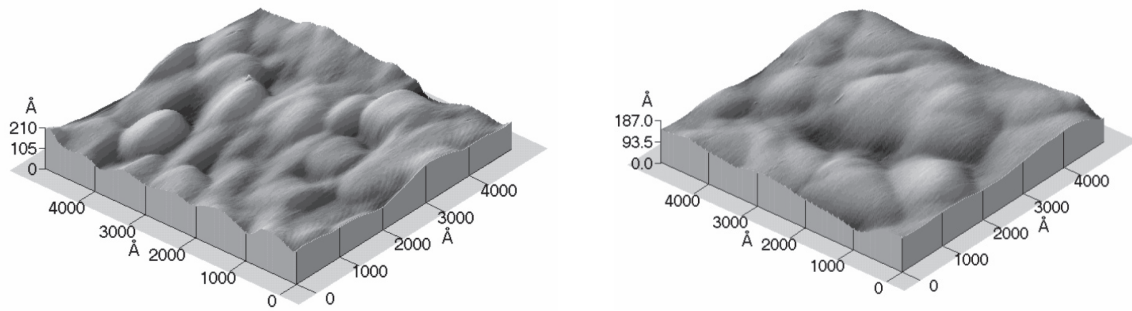


Figura 3 Rugosidad de recubrimientos TiAlN con relación de presión de 0,05 (izq.) y 0,1 (der.)

### Resistencia al desgaste

Las pruebas con relación de presión de 0,1 presentaron mayor resistencia al desgaste de aproximadamente 50% respecto a las de 0,05 (tabla 2 y figura 4). Esto se podría explicar teniendo en cuenta que para una relación de presión de 0,1 se tiene una composición más homogénea siendo en su mayor parte  $Ti_2Al_3N$ , la cual es una fase de

gran dureza, por el contrario en la relación de presión de 0,05 además de  $Ti_2Al_3N$  se encuentra la fase  $Ti_3AlN$  que tiene una menor dureza [2, 6].

Para ambas relaciones de presión se dan los mejores resultados en las probetas con recubrimientos de TiAlN nitruradas por plasma (TR.N.P1, TR.N.P2) y los más pobres en las probetas en estado con películas de TiAlN.

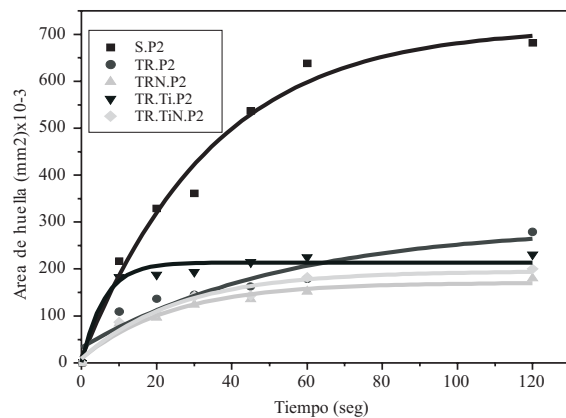
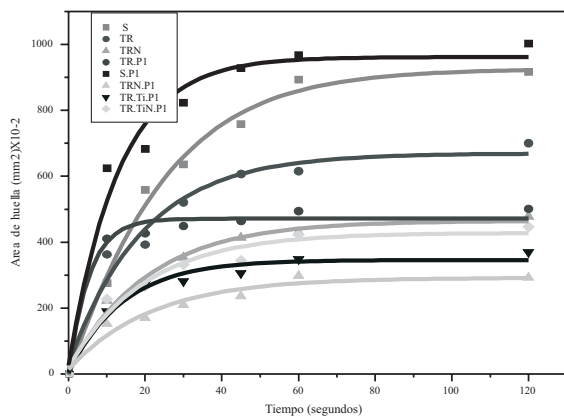


Figura 4 Comportamiento al desgaste para recubrimientos de TiAlN con relación de presión de 0,05 (izquierda) y 0,1 (derecha)

Para ambas relaciones de presión las probetas con menores durezas presentaron menor resistencia al desgaste y una mayor velocidad de desgaste. De acuerdo con las teorías de desgaste a mayor

dureza, mayor resistencia al desgaste. Además, diferentes trabajos han mostrado que la mejor resistencia al desgaste se logra cuando las superficies tienen menor tamaño de grano, esfuerzos

residuales altos, mayores espesores y orientaciones preferenciales. En la figura 4 y la tabla 2 se observa que las probetas con recubrimientos previos de Ti y TiN y nitruradas por plasma, las cuales presentaron tamaños de grano pequeño, mostraron una mejor resistencia al desgaste [1].

El aumento en la resistencia al desgaste presentado por el material con recubrimiento con respecto al material en estado de suministro fue del orden de cuatro veces.

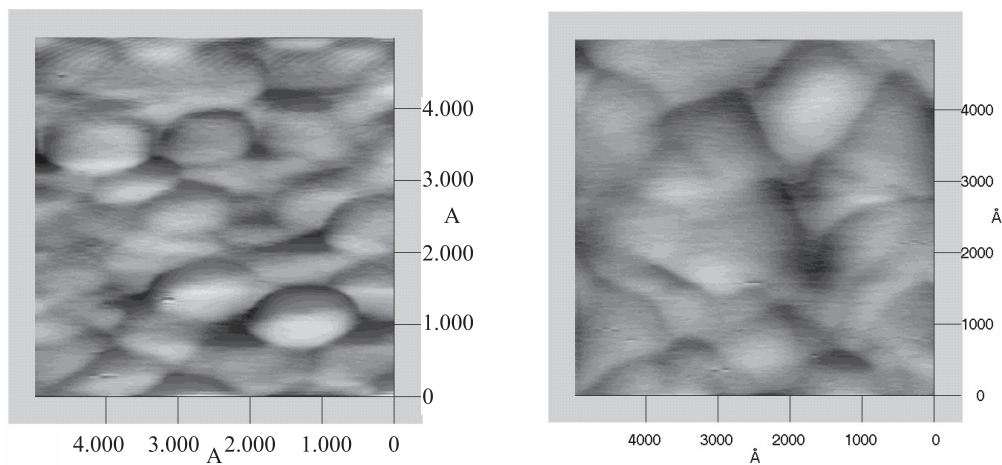
**Dureza**

Los resultados muestran que para ambas relaciones de presión los valores más altos de durezas se presentaron en las probetas nitruradas con películas de TiAlN (TR.N.P1, TR.N.P2) y los más bajos en las probetas en estado de suministro con películas de TiAlN (S.P1, S.P2). Lo anterior se debe a que en las probetas nitruradas el sustrato presenta mayor dureza retardando la flexión y con ello la fractura frágil que se produce cuando el indentador penetra el recubrimiento. Lo anterior explica porque su dureza es superior a

la observada en las probetas con recubrimiento previo de Ti o TiN y películas de TiAlN.

Nuevamente los mejores resultados se presentaron con la relación de presión de 0,1, lo que se debe al hecho de tener una película con composición más homogénea y más dura. Otro factor que puede influir en el aumento de la dureza es que los granos en las películas con relación de presión de 0,1 están más compactos (figura 5). La obtención de granos más compactos es debida posiblemente a una disminución en la energía y el número de partículas que bombardean la película en crecimiento y en consecuencia en una disminución de los daños causados a éstas.

Se dieron las máximas durezas en las probetas nitruradas por plasma con películas de TiAlN, siendo sus valores de 2.500 HK para la relación de presión de 0,1 y 1.700 HK para la relación de presión de 0,05. Las mínimas en las probetas en estado de suministro con películas de TiAlN, siendo sus valores de 1.100 HK y 570 HK para las relaciones de presión de 0,1 y 0,05 respectivamente.



**Figura 5** Grado de adherencia para las probetas templadas, revenidas y nitruradas con plasma con relaciones de presión de 0,05 (der.) y 0,1 (izq.)

**Adherencia**

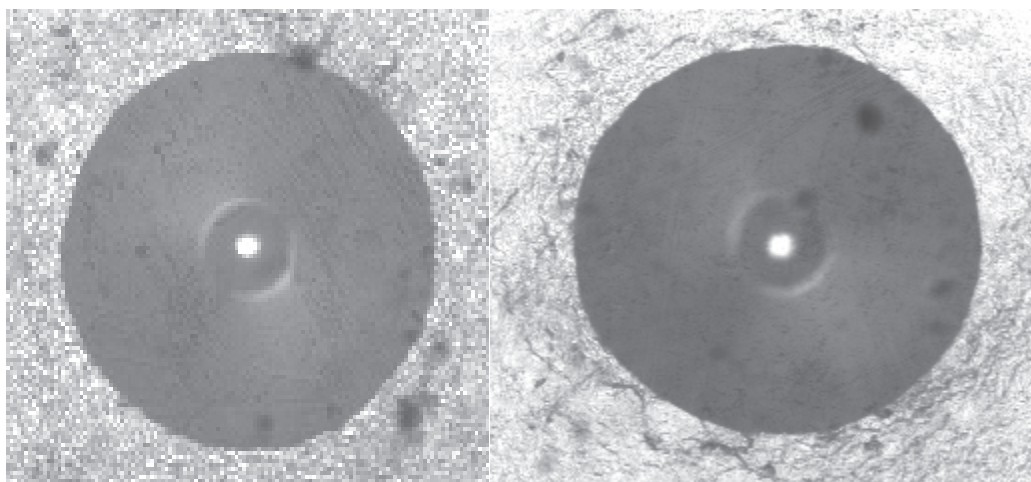
De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 2, los mejores resultados respecto a la

adherencia se dan con la relación de presión de 0,05. La diferencia básica entre las probetas con relación de presión de 0,05 y 0,1 se presenta en

los espesores y compactación entre los granos, esta última, mayor en las muestras con relación de presión de 0,1, probablemente es responsable de este comportamiento puesto que genera mayores esfuerzos internos. Resultados similares se reportan con películas de TiAlN depositadas sobre aceros de herramientas [7].

En la tabla 2 se observa que para la relación de presión de 0,05 el mejor grado de adherencia G1 se dio en las probetas nitruradas por plasma y con recubrimiento de TiAlN (TR.N.P1) y los más pobres G6 en las probetas con recubrimientos previos de Ti o TiN con películas de TiAlN (TR.Ti.P1, TR.Ti.P1) y en las probetas en estado de suministro con películas de TiAlN (S.P1). La razón de que las probetas en estado de suministro

con película de TiAlN no presenten buena adherencia estaría relacionado con el hecho de que la dureza del sustrato es muy baja por lo que al aplicar la carga se genera una deformación elasto-plástica en la interfase sustrato-película que causa el desprendimiento de la película. Para el caso de las probetas con recubrimientos previos y películas de TiAlN, los resultados de los ensayos de adherencia realizados a las películas previas de Ti o TiN presentaron adherencia pobre G6, esto último podría atribuirse a que el tamaño de grano de las películas previas son pequeños, lo cual incrementa los esfuerzos residuales. Para la relación de presión de 0,1 nuevamente las probetas nitruradas por plasma (TR.N.P2) presentan el mejor grado de adherencia G4, (figura 6), y las restantes el más pobre G6.



**Figura 6** Compactación de granos de recubrimientos de TiAlN con relación de presión de 0,05 (izq.) y 0,1 (der.)

### **Resistencia a la corrosión**

Los mejores resultados se presentaron en las probetas con relación de presión de 0,1 (tabla 2), dándose aumento de aproximadamente el doble en la resistencia a la corrosión con respecto a la relación de presión de 0,05. Lo anterior puede deberse a mayor homogeneidad en la composición del recubrimiento y a que los granos están más compactados. En cuanto a la homogeneidad

de la composición, al tener una composición que en su mayor parte es  $Ti_2Al_3N$ , la presencia del aluminio en mayor proporción hace que tenga mejor resistencia a la corrosión. Con respecto a la compactación o traslape entre los granos, la menor compactación puede producir el efecto de pinoles, filtrándose el medio corrosivo a través de agujeros microscópicos atacando el sustrato y causando corrosión galvánica [8].

En general, los mejores resultados se presentaron en las muestras con recubrimientos previos de Ti o TiN y nitruradas por plasma todas con recubrimientos de TiAlN. Estos resultados son lógicos ya que estos recubrimientos previos o tratamientos superficiales mejoran la resistencia a la corrosión sirviendo de barrera.

### Conclusiones

Los recubrimientos de TiAlN sobre el acero ASTM A36 para la relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,1$  presentaron una composición en donde predomina la fase  $Ti_2Al_3N$  con orientación preferencial (200).

Los mejores resultados de resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y dureza se obtuvieron con la relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,1$  y los de adherencia con una relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,05$ .

Los tratamientos superficiales (nitruración) y recubrimientos previos (deposición de películas de Ti o TiN) mejoraron notablemente la resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión del acero ASTM A36 recubierto con TiAlN con respecto al acero ASTM A36 en estado de suministro o templado y revenido.

Los mejores resultados de las propiedades mencionadas anteriormente se obtuvieron con tratamiento previo de nitruración por plasma.

Adicionalmente el tratamiento previo de nitruración por plasma mejora la adherencia. El máximo valor de dureza obtenido fue de 2.500 HK (probetas previamente nitruradas con plasma y relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,1$ ).

Los recubrimientos obtenidos con relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,1$  presentan mejor acabado superficial que los obtenidos con relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,05$ , con valores de rugosidades de 0,39 y 0,7  $\mu m$ , respectivamente.

Los recubrimientos obtenidos con relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,1$  presentan tamaños de grano entre 116 y 230 nm y los obtenidos con relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,05$  entre 114 y 147 nm y temperatura de 230 °C.

Se obtuvieron espesor de película de 120 nm para la relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,1$  y 100 nm para la relación de presión  $P_N/P_{TOTAL} = 0,05$  y temperatura de 230 °C.

### Referencias

1. K. N. Andersen, E. J. Bienk, K. O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, J. Böttiger. "Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers" *Surface and Coatings Technology*. Vol. 123. 2000. pp. 219-226.
2. J. Musil, H. Hrubý. "Superhard nanocomposite  $Ti_{1-x}Al_xN$  films prepared by magnetron sputtering". *Thin Solid Films*. Vol. 365.2000. pp.104-109.
3. A. Raveh, M. Weiss, R. Schneck, M. "Optical emission spectroscopy as a tool for designing and controlling the deposition of graded TiAlN layers by ECR-assisted reactive RF sputtering". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 111. 1999. pp.263-268.
4. Y. H. Cheng, B. K. Tay, S. P. Lau, X. Shi, H. C. Chua. "Deposition of (Ti, Al)N films by filtered cathodic vacuum arc". *Thin Solid Films*. Vol. 379. 2000. pp. 76-82.
5. Ding-Fwu Lii, Jow-Lay Huang Bor-Yuan Shew. "Modeling of reactively sputtered TiAlN films". *Thin Solid Films*. Vol. 335. 1998. pp. 123-126.
6. A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki. "Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films". *Surface and Coatings Technology*. Vols. 120-121. 1999. pp. 438-441.
7. H. S. Park, D. H. Jung, H. D. Na, J. H. Joo, J. J. Lee. "The properties of (Ti,Al)N coatings deposited by inductively coupled plasma assisted d.c. magnetron sputtering". *Surface and Coatings Technology*. Vols. 142-144. 2001. pp. 999-1004.
8. B. F. Chen, W. L. Pan, G. P. Yu, J. Hwang and J. H. Huang. "On the corrosion behavior of TiN-coated AISI D2 steel". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 111. 1999. pp. 16-21.