

# Caracterización Microestructural y Mecánica de Recubrimientos de TiN sobre Sustratos Metálicos Realizados por la Técnica de Arcos de Plasma Pulsados

R. GASTIEN, D. LAMAS, P. RATTO, R. TOPOLEVSKY

CITEFA ( INSTITUTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS DE LAS FUERZAS ARMADAS )  
ZUFRIATEGUI 4380, V. MARTELLI (1603), PCIA. DE BS. AS., ARGENTINA  
*e-mail: material@citefa.edu.ar*

H. BRUZZONE, H. KELLY, A. MÁRQUEZ, P. ARANGO\*

INFIP, ( INSTITUTO DE FÍSICA DEL PLASMA ), FCEYN, UBA  
PAB. I, CIUDAD UNIVERSITARIA (1429), CAPITAL FEDERAL.  
*e-mail: marquez@lfpa.edu.ar*

## Resumen

La caracterización de recubrimientos delgados es fundamental para el posterior diseño de materiales compuestos para usos múltiples. En especial, los recubrimientos de TiN tienen diversas aplicaciones debido a que mejoran la dureza superficial, la resistencia a la corrosión y a la abrasión. En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización microestructural (utilizando difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y microdureza Vickers), y de ensayos mecánicos de adhesión-cohesión para películas de TiN de espesores del orden del micrón depositadas sobre sustratos metálicos, realizados con la técnica de arcos de plasma pulsados con distintas condiciones de descarga glow. Se analiza además la correlación entre estas y las propiedades microestructurales y mecánicas.

Characterization of thin coatings is of great importance for the design of composed materials for various applications. Specially, TiN coatings improve surface hardness, corrosion and abrasion resistance of the coated materials. The present work shows microstructural characterization results (X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Vickers microhardness) and adhesion-cohesion tests for TiN coatings of near one micron thickness deposited on metallic substrates by the plasma pulse arc technique with different conditions of glow discharges, and the influence of these conditions on the microstructural and mechanical properties.

## Técnica de deposición

Los recubrimientos fueron obtenidos empleando un arco de plasma de baja energía (3,3 kJ). El arco fue generado descargando un banco de capacitores electrolíticos (75 mF, 300 V), que forma parte de un circuito RLC críticamente amortiguado (500 A de corriente pico, 35 ms de duración) entre dos electrodos separados  $\approx$  2 mm inmersos en una atmósfera de N<sub>2</sub> a 2 mbar de presión. La descarga produce la vaporización e ionización del material que constituye el cátodo (Titanio) y su combinación con el gas am-

biente. Todo este material es proyectado sobre el ánodo que consiste en la pieza que se quiere recubrir (en este caso un sustrato de acero 1010) dando lugar a la formación del recubrimiento de TiN. Algunos de los sustratos fueron también expuestos a descargas luminiscentes (glow) antes y/o después de la descarga de arco principal. En la descarga luminiscente los electrodos se encontraban separados  $\approx$  1 cm y se aplicó sobre el sustrato una tensión DC de 500 V con una corriente de 6 mA durante 2 min. En

\* Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

la figura 1 se muestra un esquema del dispositivo empleado.

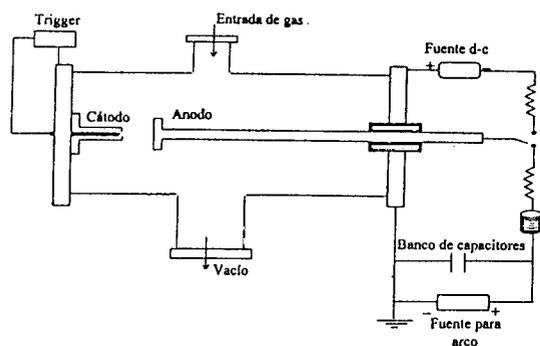


Figura 1: esquema del dispositivo empleado para producir los recubrimientos de TiN.

### Caracterización de los recubrimientos

Para la identificación del compuesto se utilizó la técnica de rayos X con incidencia rasante, que permite estudiar el recubrimiento reduciendo en forma considerable la intensidad de los picos del sustrato. Para ello se empleó un difractómetro Philips 3710 operado a 40 kV y 20 mA con ángulo de incidencia de  $2^\circ$ , y los datos fueron colectados entre  $2\theta = 10^\circ$  y  $2\theta = 90^\circ$  ( $2\theta$  es el ángulo entre la radiación incidente y la difractada) usando un barrido con paso de  $0.02^\circ$ . Se utilizó como radiación incidente la línea  $K\alpha$  del cobre. Los espectros obtenidos permitieron constatar la formación del TiN como se esperaba por el método de deposición explicado anteriormente. La figura 2 muestra un espectro típico en el cual se observan los picos característicos del TiN mientras que los restantes corresponden al sustrato (acero 1010).

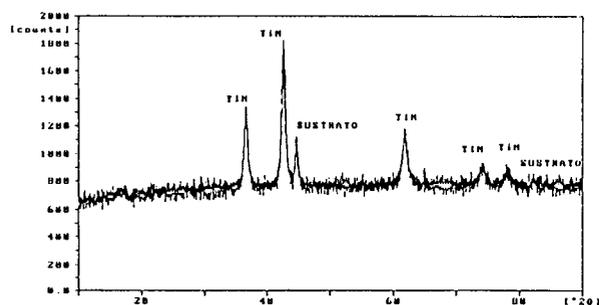


Figura 2: diagrama de rayos X con incidencia rasante en el que se marcan los picos correspondientes al sustrato; los restantes corresponden al TiN.

Se trabajó además con el método de difracción usual para polvos: midiendo la intensidad de un pico del sustrato con y sin depósito es posible obtener la densidad superficial del recubrimiento y estimar el espesor del mismo. Se obtuvieron para todas las condiciones de descarga glow densidades superficiales similares (tomadas en el centro de las muestras), con un valor de  $(0.84 \pm 0.10) \text{ mg/cm}^2$ . Este resultado es consistente con el obtenido por diferencia de pesos antes y después de la deposición, resultando de  $(0.60 \pm 0.20) \text{ mg/cm}^2$  también para todas las condiciones de descarga glow. Suponiendo que el recubrimiento tiene densidad en volumen igual a la densidad teórica del TiN, se calculó un espesor aparente del mismo, resultando de  $(1.5 \pm 0.2) \mu\text{m}$  en la zona central. A partir de este parámetro podrá analizarse en el futuro y más en profundidad la relación entre densificación-espesor-descargas.

La textura superficial de los recubrimientos fue estudiada con microscopía electrónica de barrido (Philips 515, EDAX 9100) comparando entre sí las muestras con distintas condiciones de descarga glow.

Las figuras 3 y 4 muestran que la microestructura evoluciona en compactación, homogeneidad y disminución de defectos a medida que aumenta el número de descargas glow. No se observa daño estructural masivo a pesar del enfriamiento violento inherente al método y a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del depósito.

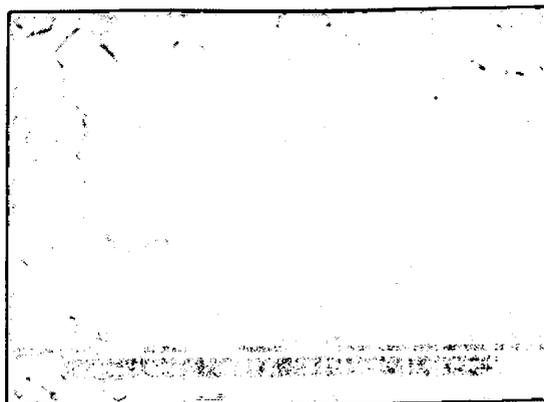


Figura 3: micrografía que muestra la superficie de un recubrimiento de 5 arcos sin glow, mostrando la estructura laminar multicapas (1200 X).

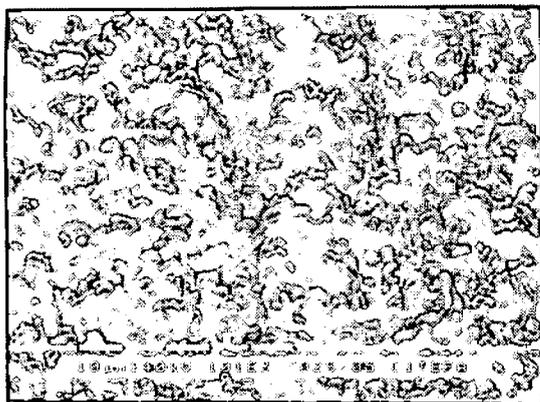


Figura 4: micrografía que muestra la superficie de un recubrimiento de 5 arcos con descargas glow alternadas. En ella se nota como evoluciona la compactación y homogeneización con las descargas glow (1000 X).

Se midió la microdureza Vickers con un equipo Leco, con cargas de 1 a 10 N y 15 s de aplicación de las mismas. En la tabla 1 se muestran estos resultados para el sustrato sin recubrimiento, para recubrimientos de 5 arcos sin glow, con glow al comienzo y con glow al comienzo y final de las deposiciones. Aunque la penetración del indentador en el rango de cargas utilizadas está entre 3  $\mu\text{m}$  y 16  $\mu\text{m}$  (involucrando por lo tanto al sustrato) se observa un incremento de la microdureza de la muestra cuando ésta se encuentra recubierta por TiN. Asimismo, se aprecia también un aumento de la microdureza al aumentar el número de descargas glow realizadas durante la deposición.

TABLA 1: MICRODUREZA VICKERS A DISTINTAS CARGAS EN MUESTRAS CON DISTINTAS CONDICIONES DE DESCARGA GLOW.

Carga (N)	Microdureza muestras sin glow (Vickers)	Microdureza muestras con glow comienzo (Vickers)	Microdureza muestras con glow com. y fin (Vickers)
10	133.4 $\pm$ 1.7	140.3 $\pm$ 1.7	149.7 $\pm$ 3.0
5	129.4 $\pm$ 1.2	141.1 $\pm$ 2.3	174.0 $\pm$ 2.5
3	142.8 $\pm$ 1.2	155.8 $\pm$ 3.3	177.1 $\pm$ 6.4
2	135.4 $\pm$ 2.9	157.3 $\pm$ 4.0	190.6 $\pm$ 12.1
1	176.3 $\pm$ 3.5	161.5 $\pm$ 3.2	222.1 $\pm$ 10.8

## Caracterización de la adhesión-cohesión

### Scotch Tape Test

Se realizó un scotch tape test para evaluar la adhesión-cohesión de los recubrimientos. Se pesaron las muestras antes y después de realizar los depósitos y luego del test.

En todos los casos la masa de recubrimiento era de 0.8 a 1 mg. Luego del test en las muestras con 5 descargas sin glow quedó 0.2 mg del recubrimiento adherido al sustrato, y en los casos con descarga glow (al comienzo, comienzo y final y alternados) la masa adherida al sustrato fue de aproximadamente 0.6 mg.

### Ensayos Mecánicos

Los ensayos mecánicos de adhesión-cohesión fueron realizados sobre probetas cilíndricas de 9

mm de diámetro y 5 mm de altura. Se realizaron ensayos de flexión en cuatro puntos en una máquina Sintech 2/DL controlada por el software MTS Test Works, ensamblando estas probetas con resina epoxi entre dos cilindros de acero como muestra la figura 5.

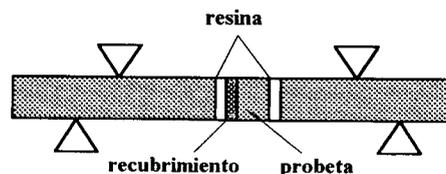


Figura 5: esquema indicando la forma en que se arma la probeta para el ensayo de flexión en cuatro puntos. La probeta cilíndrica es ensamblada entre dos barras y montada en el dispositivo. Los triángulos indican la posición aproximada de los apoyos.

Luego de ensayadas, se analizaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido para determinar (mediante informes EDAX y micrografías) si existieron fallas de adhesión o de cohesión del recubrimiento.

Consistente a lo que reporta la literatura<sup>1,2</sup> la resistencia mecánica de los recubrimientos satisface la estadística de Weibull que indica una relación entre la probabilidad de falla  $P_f$  y la tensión aplicada  $\sigma$  igual a :

$$P_f(\sigma) = 1 - \exp \left[ - \frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (1)$$

donde  $m$  es el módulo de Weibull,  $V$  el volumen,  $\sigma_u$  la tensión por debajo de la cual la probabilidad de falla es cero y  $\sigma_0$  un parámetro normalizador, al igual que  $V_0$ .

Tomando doble logaritmo de la expresión anterior, resulta:

$$\ln \left\{ \ln \left[ \frac{1}{1 - P_f} \right] \right\} = m \cdot \ln \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right) + b \quad (2)$$

donde  $m$  es directamente la pendiente de la recta.

Los resultados se ajustaron por cuadrados mínimos. En la tabla 2 se muestran los valores característicos de la tensión de rotura  $\sigma_r$  obtenidos para las distintas condiciones de descargas glow junto con los valores del módulo de Weibull  $m$  y el coeficiente de correlación  $r$  de la recta de ajuste, y las características de adhesión-cohesión para cada caso.

TABLA 2: VALORES DE TENSIÓN CARACTERÍSTICA DE ROTURA, MÓDULO DE WEIBULL Y COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE LA RECTA DE AJUSTE, Y CARACTERÍSTICAS DE ADHESIÓN-COHESIÓN.

Recubrimiento de TiN	$\sigma_r$ (MPa)*	$m$	$r$	adhesión	cohesión
5 arcos, sin glow	37.6	5.96	0.983	↑↑	↓↓
5 arcos, glow comienzo	45.1	6.87	0.985	↑↑	↓
5 arcos, glows intermedios	55.7	3.62	0.970	↑↑	↓

\* calculada como la tensión correspondiente a  $P_f = 0.632$  en la recta de ajuste.

( ↑ = alta , ↑↑ = muy alta , ↓ = baja , ↓↓ = muy baja )

Los resultados obtenidos por los dos métodos descriptos son consistentes.

### Conclusiones

- La formación y la masa de TiN sobre el sustrato a recubrir no se ve modificada por las descargas glow. Debe tenerse en cuenta que la presión de  $N_2$  y la distancia entre electrodos fue constante en todos los casos.

- La microdureza del sistema sustrato + recubrimiento es mayor que la propia del sustrato.

- La microdureza mejora con el número de descargas glow.

- La cohesión mejora sensiblemente con las descargas glow; en todos los casos se observa una buena adhesión.

- Los valores del módulo de Weibull obtenidos son comparables con los de los cerámicos estructurales, indicando una buena confiabilidad de estos recubrimientos.

- Se puede determinar por rayos X la densidad superficial ( $\rho \cdot d$ ) resultando independiente de las descargas glow, verificando que a mayor densidad corresponde menor espesor.

#### Líneas futuras:

- Mejora de las propiedades de los recubrimientos a partir de una profundización del conocimiento del efecto de las descargas glow en relación a los otros parámetros propios del proceso de deposición.

- Medición directa del espesor y determinación de la densidad en volumen del recubrimiento para las distintas condiciones de descargas glow estudiadas.

- Caracterización de las propiedades del recubrimiento frente a sollicitaciones variadas como:

- ambiente corrosivo
- fricción o abrasión
- térmicas

#### Referencias

- 1) J. Mencik. "Strength and Fracture of Glass and Ceramics". Elsevier (1992).
- 2) M. Ferber & S. Brown en "Fracture Mechanics of Ceramics", vol.6, edited by C. Bradt, A. Evans & D. Hasselman, Plenum Press, New York (1979).
- 3) H. Bruzzone, H. Kelly, A. Marquez, F. Angulo, E. Ayllon, D. Lamas, R. Topolevsky. Presentado en las Jornadas de la Asociación Argentina de Materiales, Bahía Blanca, junio de 1994.

#### Agradecimientos

A Andrea Ansaldi (CITEFA) por haber realizado las mediciones de microdureza y al Ing. E. Ayllon (CITEFA) por participar en las discusiones del trabajo.