

## Capítulo

# 3

## Tratamientos de superficie

### 3.1 NITRURACIÓN GASEOSA

El proceso de nitruración gaseosa es una técnica industrial que básicamente ha sido utilizado para obtener un endurecimiento superficial en las aleaciones férreas, mediante el cual se consigue la formación de una capa dura por absorción y difusión de Nitrógeno, sin necesidad de tratamiento térmico posterior alguno para que dicha capa alcance su máxima dureza.

La aplicación de este proceso para endurecer superficialmente el Titanio y sus aleaciones ha sido estudiado por diferentes autores [91, 116-117, 144-145], siendo un método alternativo a la técnicas de endurecimiento superficial usadas en las aleaciones de titanio: implantación iónica, nitruración por plasma, CVD, PVD o tratamiento por láser, con la ventaja de ser un método más económico y más adaptable a la geometría de las piezas a tratar.

El concepto básico de este método consiste en mejorar las propiedades superficiales del material a partir de la formación de nitruros de titanio, los cuales presentan una elevada dureza y permiten mejorar las propiedades tribológicas del material, aumentando la resistencia al desgaste y la dureza superficial. Por otra parte, el Nitrógeno es soluble en el Titanio formando una solución sólida intersticial, que como ya ha sido demostrado [146], provocando un endurecimiento del material mediante un mecanismo de anclaje de dislocaciones. El Nitrógeno absorbido por la superficie del Titanio se difunde hacia el interior, de forma que va creándose un gradiente de concentración de nitrógeno y a su vez se combina

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

superficialmente con el Titanio formando los correspondientes nitruros. También es de destacar que la existencia de las capas nitruadas mejora la resistencia a la corrosión del material [9, 147].

La posibilidad de disolución del Nitrógeno en el Titanio se deduce del diagrama de equilibrio correspondiente al sistema Ti-N [129] (figura 3-1), en el cual podemos ver la existencia de una solución sólida (fase  $\alpha$ ) con una amplia solubilidad de Nitrógeno (de 0 a 8 % en peso), la cual queda estabilizada hasta altas temperaturas. Por otra parte para contenidos más elevados de Nitrógeno, se produce la saturación de la solución sólida  $\alpha$  y la formación de diferentes compuestos intermetálicos. La denominada fase  $\epsilon$  ( $Ti_2N$ ), estable en un estrecho margen de composiciones (alrededor de un 13% en peso de Nitrógeno), se forma por debajo de los 1100 °C y presenta una estructura cristalina tetragonal. Para contenidos superiores de Nitrógeno se forma la fase  $\delta$  (TiN), estable en un amplio intervalo de composiciones (entre 10 y 22,6 % en peso) con una estructura cristalina del tipo NaCl. Estos nitruros de titanio presentan valores de dureza muy elevados (entre 1500 y 3000 HV) y proporcionan la máxima dureza a la capa superficial.

El proceso de nitruración debe realizarse en una atmósfera gaseosa de Nitrógeno ( $N_2$  o  $NH_3$ ), debiendo evitar la presencia de Oxígeno, ya que el Titanio presenta una mayor tendencia a la formación del óxido ( $TiO_2$ ) respecto a la formación de nitruros. La profundidad de la capa nitruada dependerá de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico realizado, siendo más elevada cuanto más alta sea la temperatura o mayor el tiempo de permanencia a dicha temperatura.

### Apartado 3.1 Nitruración gaseosa

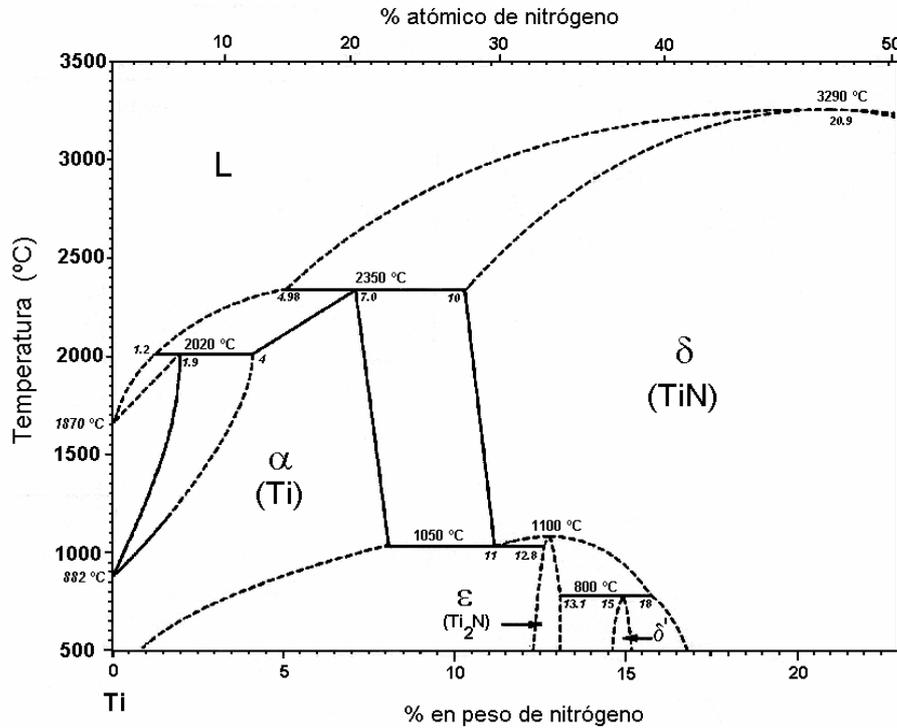


Figura 3-1: Diagrama de equilibrio Titanio-Nitrógeno [129].

#### 3.1.1 Método experimental

Para el estudio del proceso de nitruración gaseosa se han realizado diferentes tratamientos térmicos para los cuales se han introducido las muestras en un horno tubular con atmósfera de N<sub>2</sub> gas de elevada pureza, manteniéndolas a temperaturas de 750, 800, 850, 900 y 950 °C, con tiempos de permanencia de 4, 8 y 12 horas. Posteriormente las muestras se enfriaron al aire.

Sobre las muestras nitruradas se ha realizado, mediante microscopía óptica y electrónica (SEM), un estudio de la evolución microestructural que presenta la aleación Ti-0,2Pd como consecuencia del proceso de difusión de Nitrógeno,

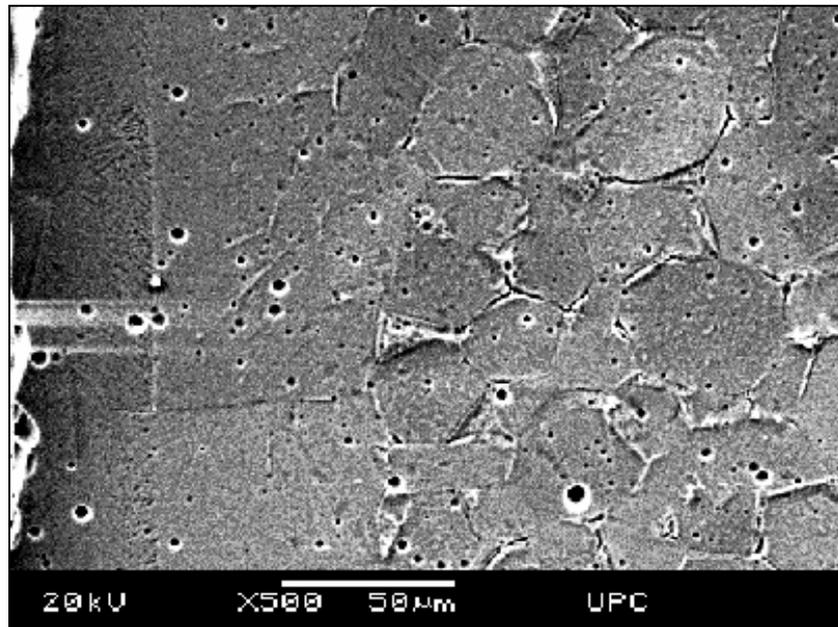
realizándose posteriormente estudios de microdureza Vickers, para determinar la profundidad de penetración del Nitrógeno en el Titanio, estudios de fricción para evaluar la influencia de la capa nitrurada en el coeficiente de fricción y estudios superficiales de ultra-microdureza para determinar las características elasto-plásticas de la capa nitrurada.

### 3.1.2 Caracterización microestructural

La observación por microscopía óptica y electrónica SEM de las muestras nitruradas, permite ver la influencia microestructural que ejerce el nitrógeno en la microestructura de la aleación Ti-0,2Pd. El Nitrógeno en contacto con la superficie de la aleación formará una delgada capa de nitruros, produciéndose simultáneamente un proceso de difusión hacia el interior del material, que debido al carácter alfégeno del nitrógeno, comportará un aumento de la región de existencia de la fase  $\alpha$  (ver figura 3-1).

Así, en las muestras tratadas a 850 °C (figura 3-2), la difusión de Nitrógeno modifica la microestructura del material, observándose una capa superficial en la cual no se advierte la presencia de fase martensítica  $\alpha'$  característica de las muestras tratadas a esta temperatura (figuras 2-11 y 2-12).

Este cambio microestructural es consecuencia de que a esta temperatura la capa superficial del material se encuentra en una región monofásica  $\alpha$  y no en una región bifásica  $\alpha + \beta$ , mientras que en el interior de la muestra, al no haberse producido la difusión de nitrógeno, sí puede observarse la microestructura bifásica característica de la aleación.



*Figura 3-2: Microestructura correspondiente a la muestra nitrurada a una temperatura de 850 °C durante 8 horas (microscopía SEM).*

En la figura anterior podemos ver una capa superficial correspondiente a la fase  $\alpha$  y una parte interior constituida por granos de fase  $\alpha$  junto con la presencia de fase  $\alpha=$  en la frontera de grano de la fase  $\alpha$  original, la cual proviene de la transformación martensítica experimentada por la fase  $\beta$  en el temple.

Al aumentar el tiempo de permanencia a 850 °C, se incrementa el espesor de la capa nitrurada, tal como podemos ver al comparar las muestras tratadas durante 4 y 8 horas (figuras 3-3 y 3-4). A esta temperatura y para 4 horas de tratamiento, el espesor de la zona de difusión del Nitrógeno es del orden de 50  $\mu\text{m}$  mientras que para 8 horas es de 90  $\mu\text{m}$ . También podemos observar cómo en la capa superficial el tamaño de grano alcanzado por la fase  $\alpha$  es mayor en comparación con el tamaño de grano presente en el interior de la muestra. Esto puede justificarse por el hecho de que la nucleación de la fase  $\beta$  bloquea el crecimiento de los granos de fase  $\alpha$  (ver apartado 2.2.2).

Capítulo 3 Tratamientos de superficie

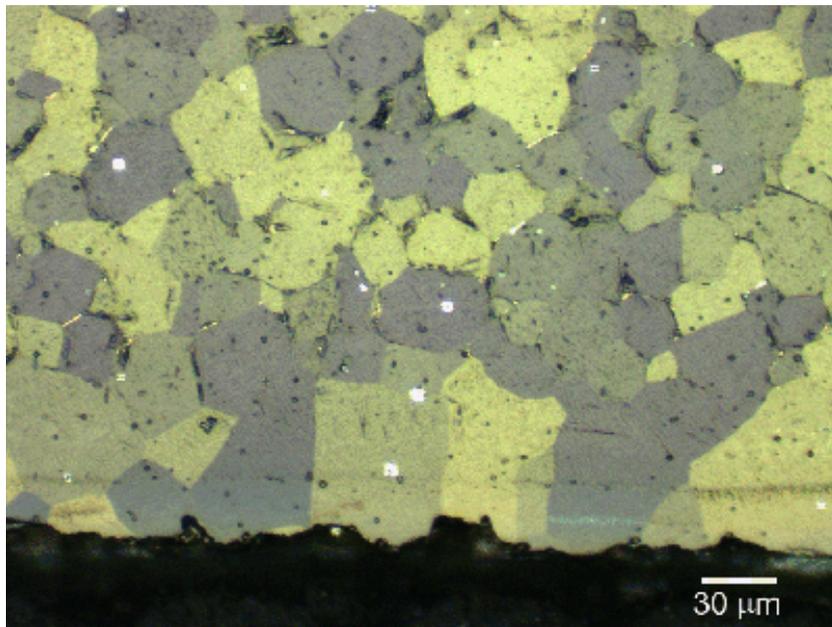


Figura 3-3: Muestra nitrurada 850 °C durante 4 horas (microscopía óptica, luz polarizada).

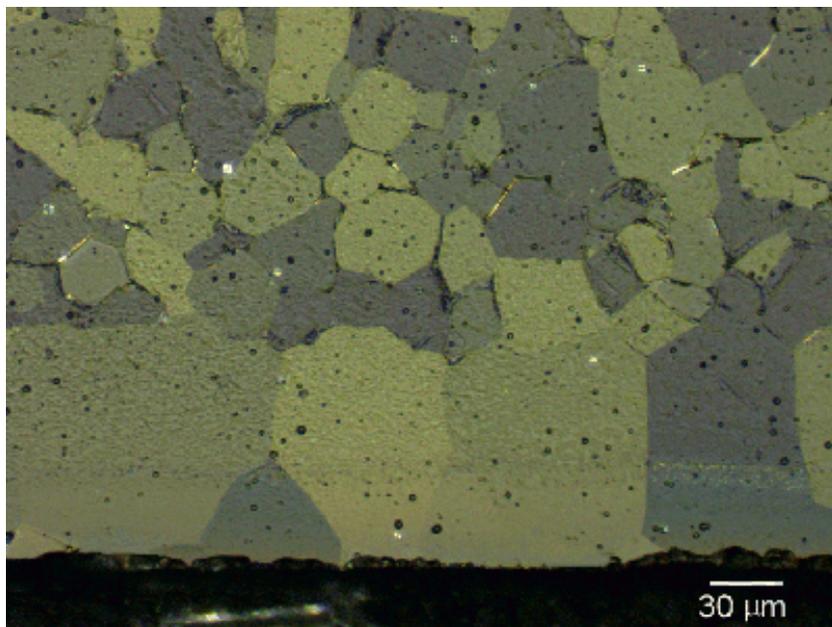


Figura 3-4: Muestra nitrurada a 850 °C durante 8 horas (microscopía óptica, luz polarizada).

### Apartado 3.1 Nitruración gaseosa

En las muestras tratadas a 900 y 950 °C puede verse claramente el cambio microestructural provocado por el Nitrógeno, observándose la existencia de una capa superficial constituida por granos de fase  $\alpha$ , los cuales a partir de una cierta distancia de la superficie se transforman, de forma brusca, en una estructura constituida por granos monofásicos de martensita  $\alpha_{\bar{\tau}}$  provenientes del temple de la fase  $\beta$  original (figura 3-5 a y b).

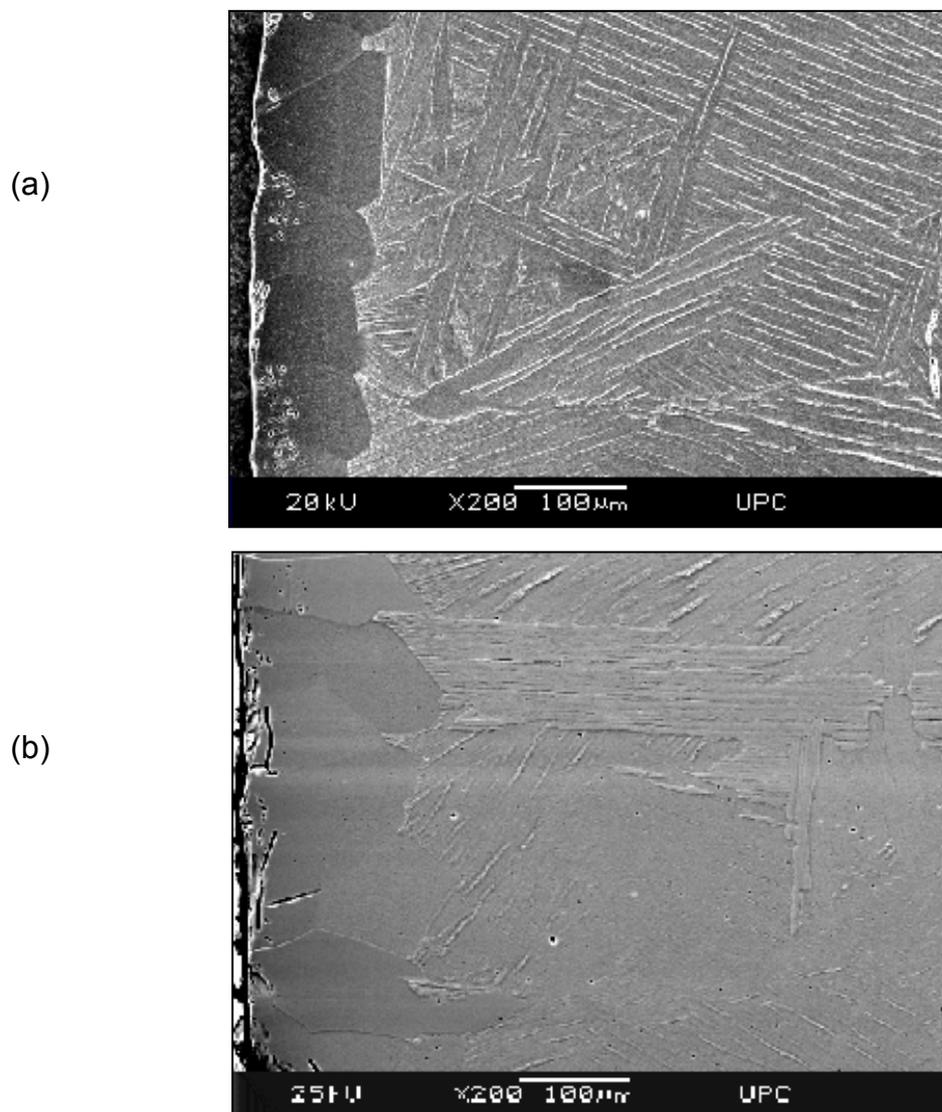
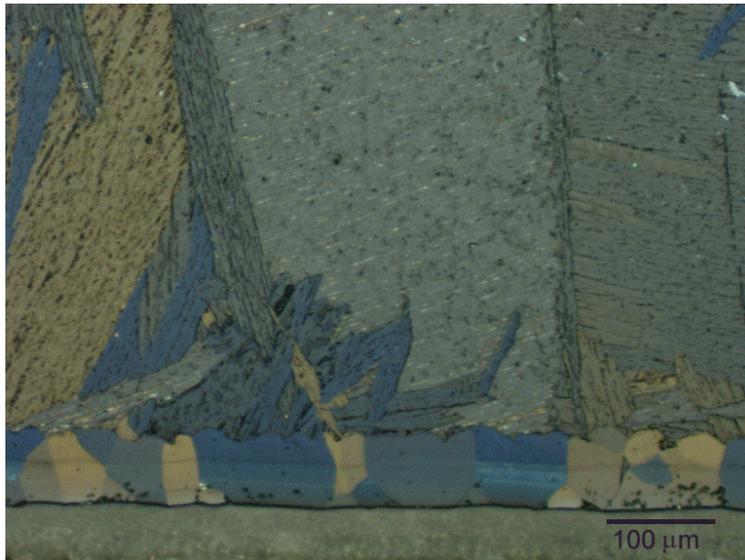


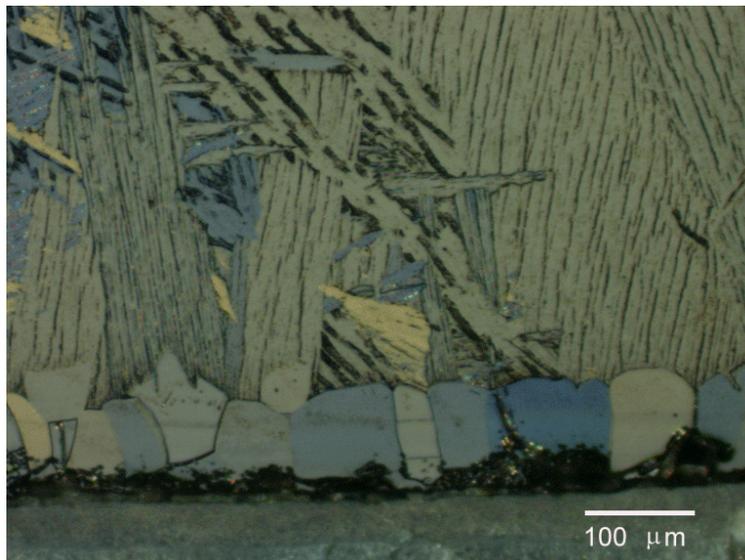
Figura 3-5: Muestras nitruradas durante 8 horas a: (a) 900 °C y (b) 950 °C. (microscopía SEM).

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

En las siguientes micrografías puede compararse el proceso de difusión en las muestras tratadas a ambas temperaturas durante diferentes tiempos.



*Figura 3-6: Microestructura de la muestra nitrurada a una temperatura de 900 °C durante 4 horas. Espesor de capa . 75 μm (microscopía óptica, luz polarizada).*



*Figura 3-7: Microestructura de la muestra nitrurada a una temperatura de 900 °C durante 8 horas. Espesor de capa . 105 μm (microscopía óptica, luz polarizada).*

### Apartado 3.1 Nitruración gaseosa

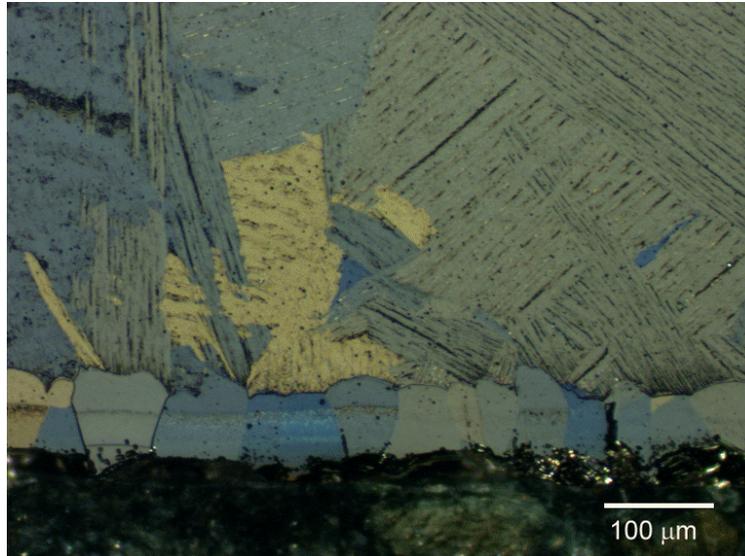


Figura 3-8: Microestructura de la muestra nitrurada a una temperatura de 950 °C durante 4 horas. Espesor de capa . 80 μm. (microscopía óptica, luz polarizada).

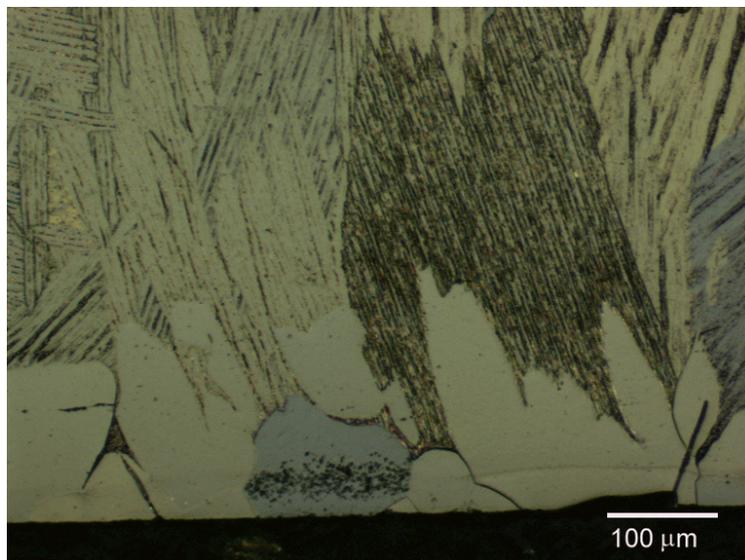
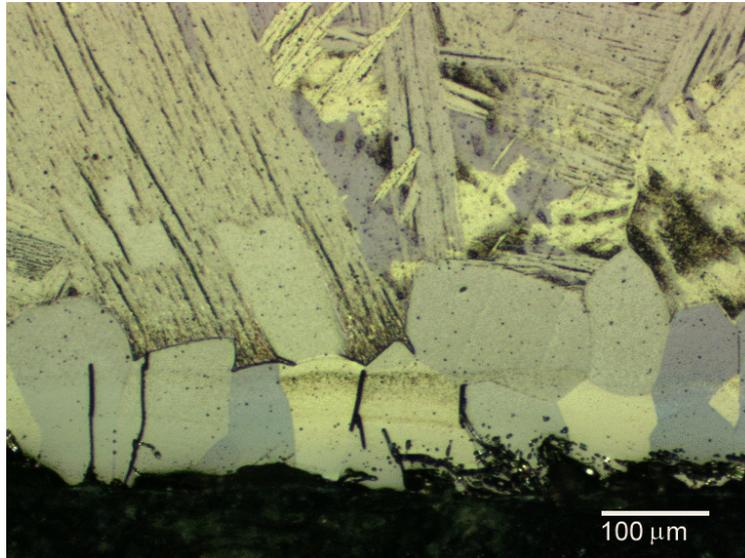


Figura 3-9: Microestructura de la muestra nitrurada a una temperatura de 950 °C durante 8 horas. Espesor de capa . 140 μm (microscopía óptica, luz polarizada).



*Figura 3-10: Microestructura de la muestra nitrurada a una temperatura de 950 °C durante 12 horas. Espesor de capa . 175 μm (microscopía óptica, luz polarizada).*

En la figura anterior puede observarse la presencia de grietas en la capa superficial producidas en el proceso de pulido como consecuencia de la alta fragilidad de dicha capa provocada por su elevada dureza.

Finalmente, también es de destacar el considerable aumento del tamaño de grano que presenta la fase martensítica, alcanzado al haberse tratado térmicamente el material en la región monofásica de fase  $\beta$ , que como consecuencia de su estructura cristalina (c.c.), origina que el proceso de crecimiento de grano se produzca con mayor facilidad en comparación con la fase  $\alpha$  (h.c.) (ver apartado 2.2.3).

### **3.1.3 Determinación de la microdureza Vickers (HV) de la capa nitrurada**

Los ensayos de microdureza Vickers tienen como finalidad el estudio de la evolución de la dureza del material desde la superficie del mismo hacia el interior de la pieza. Para la realización de estos ensayos, las muestras nitruradas se han cortado, encastrándose una sección transversal en resina plástica, la cual posteriormente se ha desbastado y pulido con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  hasta obtener un acabado especular. Asimismo se han realizado medidas directamente sobre la superficie de las muestras.

La realización de los ensayos se ha llevado a cabo mediante un microdurómetro marca Shimadzu, provisto de un penetrador Vickers, utilizando una carga de 100 gramos-fuerza con un tiempo de aplicación de 30 segundos. Se han realizado medidas de microdureza para diferentes distancias, tomando como referencia la superficie de la muestra, calculándose posteriormente los valores medios correspondientes a cada valor de distancia.

En las figuras 3-11 a 3-15 se representan gráficamente los valores medios de microdureza Vickers, de al menos 5 medidas diferentes, en función de la distancia respecto a la superficie del material, obtenidos a partir de las medidas realizadas en las muestras sometidas a una temperaturas de 750, 800, 850, 900 y 950 °C respectivamente y para tiempos de permanencia de 4, 8 y 12 horas.

En todos los casos la profundidad de nitruración aumenta con el tiempo de permanencia a cada temperatura, como consecuencia de la evolución del proceso de difusión con el tiempo, siendo este efecto más acusado a medida que aumenta la temperatura del tratamiento de nitruración.

Capítulo 3 Tratamientos de superficie Nitruración gaseosa

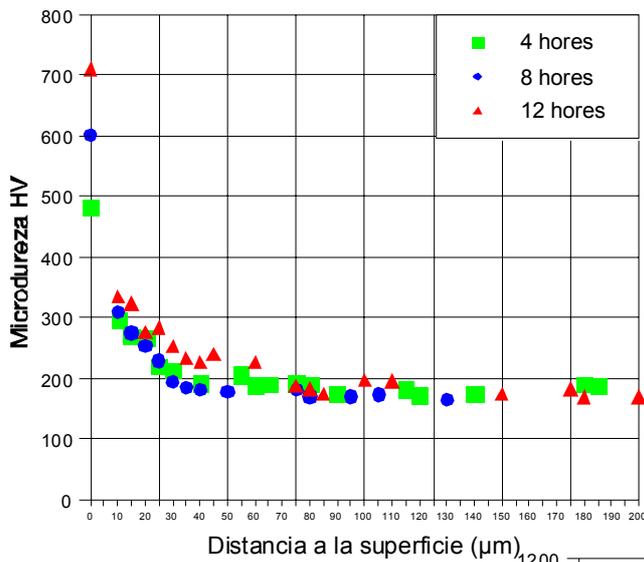


Figura 3-11: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas a 750 °C

Figura 3-12: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas a 800 °C

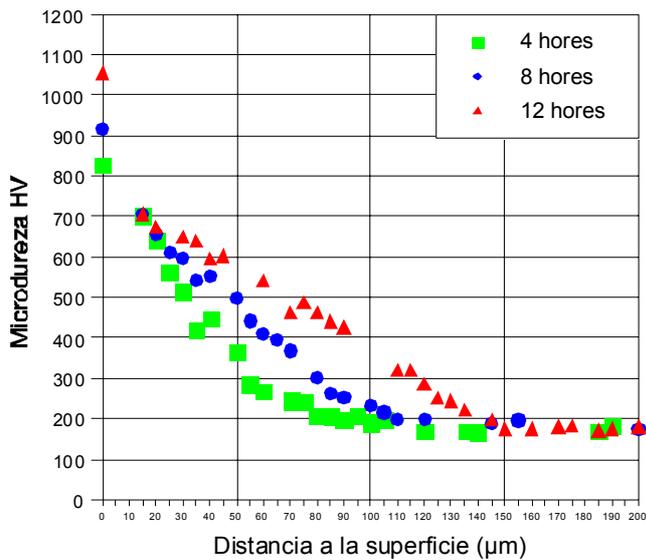
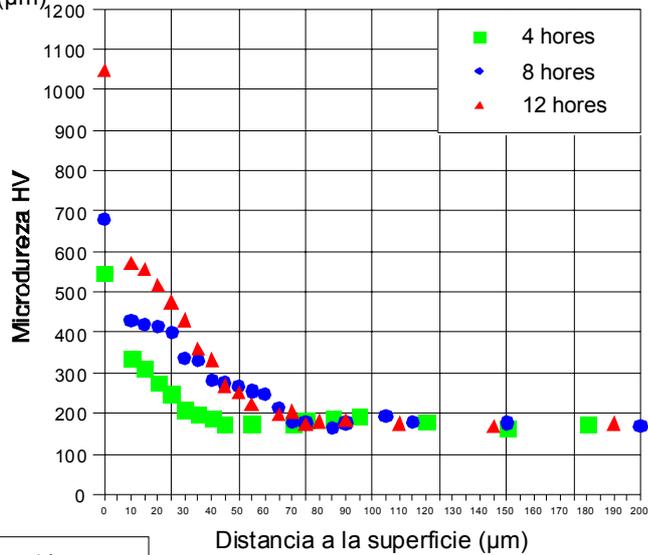


Figura 3-13: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas a 850 °C

Apartado 3.1 Nitruración gaseosa

Figura 3-14: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas a 900 °C

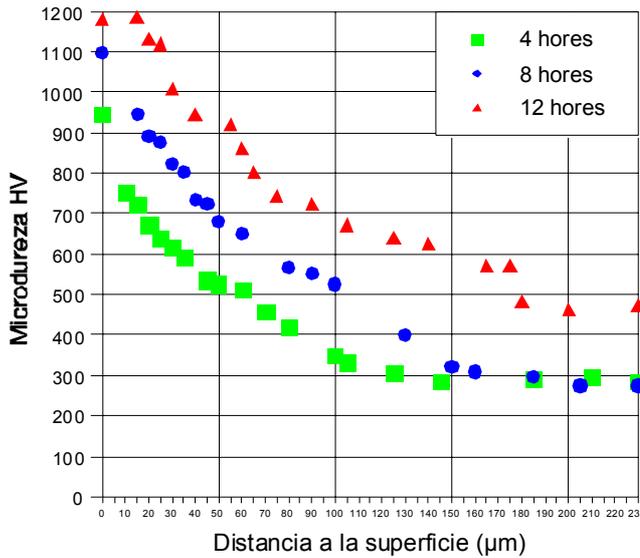
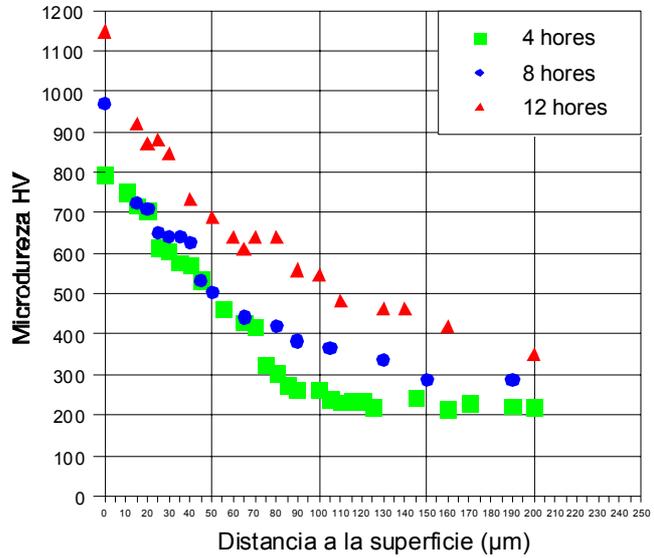


Figura 3-15: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas a 950 °C

En las figuras 3-16 a 3-18 se muestran los mismos resultados anteriores pero representados en función del tiempo de permanencia a cada temperatura, lo cual permite observar claramente el aumento del proceso de difusión al incrementarse la temperatura del tratamiento.

Capítulo 3 Tratamientos de superficie Nitruración gaseosa

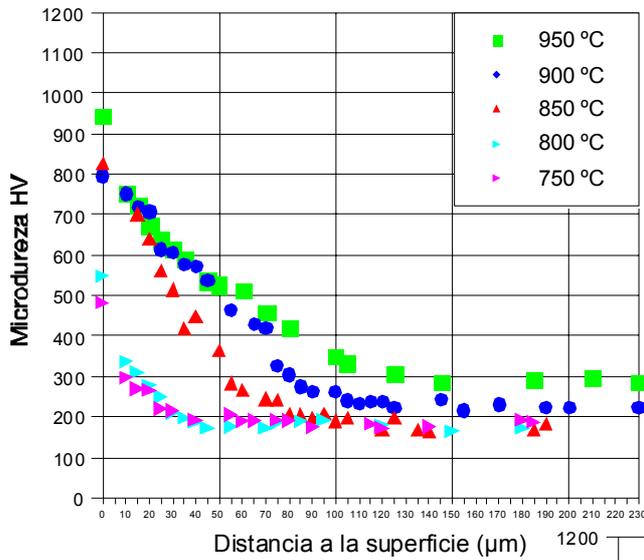


Figura 3-16: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas durante 4 horas a diferentes temperaturas.

Figura 3-17: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas durante 8 horas a diferentes temperaturas

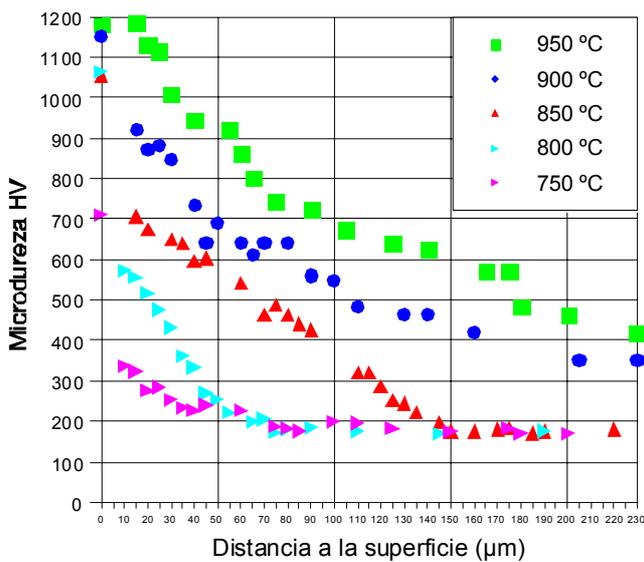
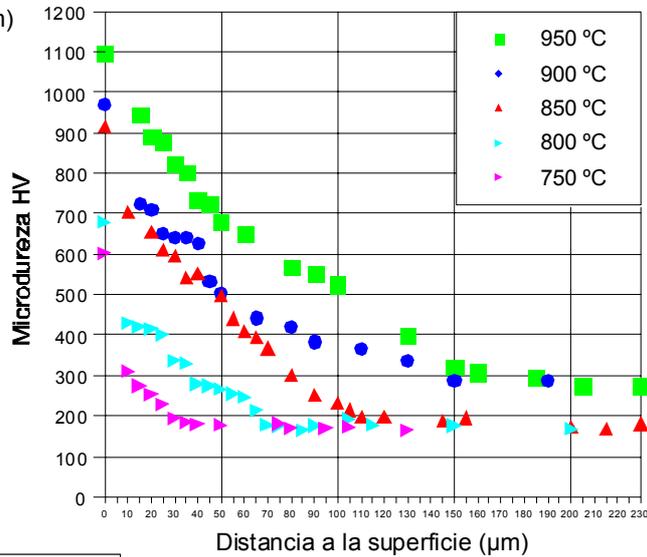


Figura 3-18: Variación de la microdureza con la distancia a la superficie en las muestras nitruradas durante 12 horas a diferentes temperaturas

La máxima dureza se obtiene en la superficie del material, debido a la formación de los correspondientes nitruros de titanio (fases:  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N y  $\delta$ -TiN), los cuales alcanzan valores de dureza superiores a los 1000 HV<sub>0.1</sub>, valores netamente mayores al de las muestras sin nitrurar (aprox. 200 HV<sub>0.1</sub> para la fase  $\alpha$ ), si bien el espesor de dicha capa de nitruros es considerablemente pequeño. Para la determinación de las características de dicha capa se han realizado ensayos de ultra-microdureza, que permiten trabajar con bajas cargas y consecuentemente con pequeños valores de penetración dentro del material.

#### **3.1.4 Estudios de ultra-microdureza**

Para realizar el estudio de las propiedades elasto-plásticas de la capa nitrurada, se ha utilizado un ultra-microdurómetro Fischerscope H100, el cual consta de un cabezal de medida que dispone de un indentador Vickers y de un sistema de medición de distancia para la determinación de la profundidad de penetración (apartado 2.3.2.2).

Se han realizado ensayos en las muestras nitruradas durante un período de 12 horas a temperaturas de 800, 850, 900 y 950 °C, para lo cual se han llevado a cabo un mínimo de 10 indentaciones diferentes. La carga final del ensayo ha sido en todos los casos de 30 mN, la cual se ha aplicado gradualmente en 20 pasos, con un tiempo de reposo entre dos niveles de carga de 1 segundo, siendo los valores de profundidad alcanzados bajo la máxima carga, del orden de 0,3 m $\mu$ .

En la figura 3-19 se muestran las curvas "profundidad de penetración en función de la carga aplicada", correspondientes al valor medio de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados.

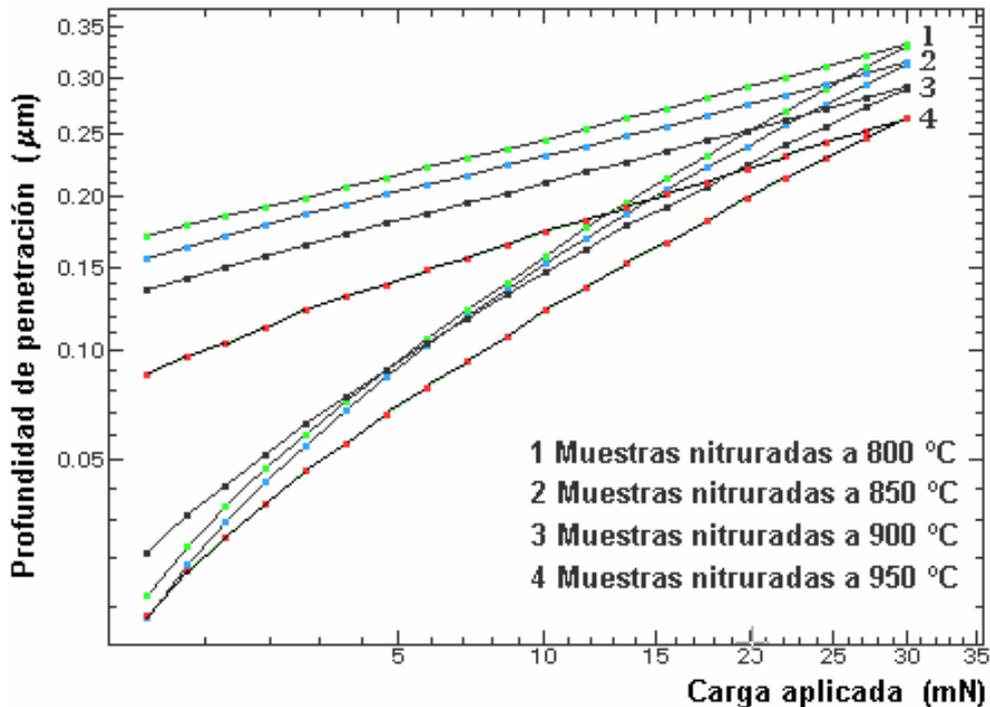


Figura 3-19: Curvas "profundidad de penetración - carga aplicada", correspondientes al valor medio de los resultados obtenidos en los ensayos de ultramicrodureza para las muestras nitruradas a temperaturas de 800, 850, 900 y 950 °C, durante un tiempo de permanencia de 12 horas.

A partir de las curvas anteriores se han determinado las características elasto-plásticas de la capa nitrurada obtenida para cada temperatura de tratamiento, las cuales se indican en la tabla 3-1. En la figura 3-20 se representan los valores medios de dureza universal (HU), dureza plástica ( $H_{\text{plás}}$ ) y módulo de elasticidad en función de la temperatura del proceso de nitruración.

Tabla 3-1

Temp. Trat. nitruración	HU N/mm <sup>2</sup>	H <sub>plas</sub> N/mm <sup>2</sup>	E GPa	W <sub>t</sub> nJ	W <sub>e</sub> nJ	W <sub>r</sub> nJ
sin nitrurar (fase α)	2261	2807	117,24	7,26	1,34 (18,5%)	5,92 (84,5%)
800 °C	5973	12263	149,32	4,44	2,14 (48,3%)	2,30 (51,7%)
850 °C	6491	13562	163,52	4,22	2,10 (49,7%)	2,12 (50,3%)
900 °C	7369	15756	185,37	3,73	2,07 (55,4%)	1,66 (44,6%)
950 °C	8541	23366	198,11	3,73	2,37 (63,6%)	1,36 (36,4%)

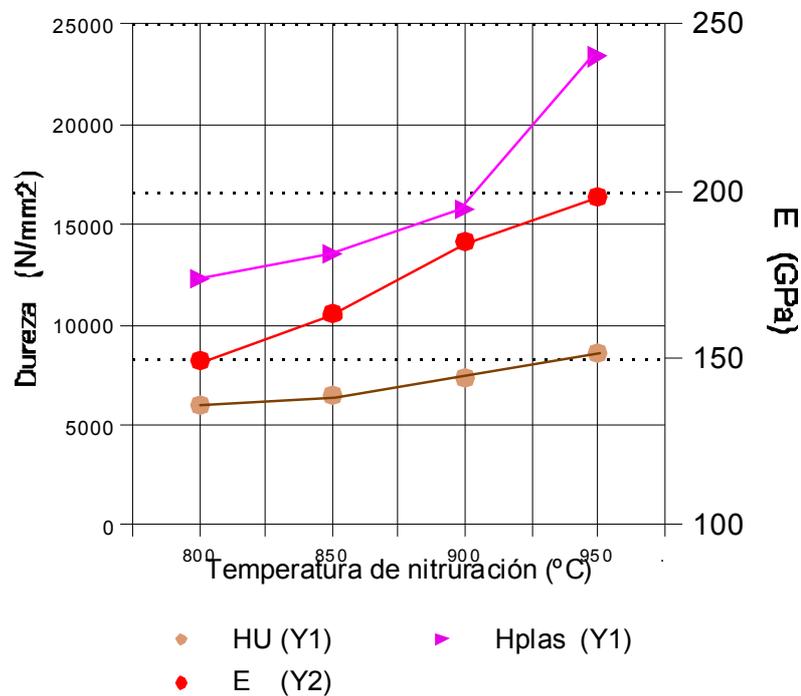


Figura 3-20: Valores medios de dureza universal (HU), dureza plástica (H<sub>plas</sub>) y módulo de elasticidad en función de la temperatura del proceso de nitruración.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

En la gráfica anterior podemos ver cómo a medida que aumenta la temperatura a la que se ha realizado el tratamiento de nitruración, aumenta la dureza de la capa nitrurada, tanto plástica ( $H_{plás}$ ) como universal (HU), así como el módulo elástico (E), o mejor dicho, aumentan las propiedades correspondientes a la capa comprendida entre la superficie y una profundidad de aproximadamente 0,3 micras, con lo cual, estos valores corresponderán a los valores medios entre una delgada capa nitrurada presente en la superficie del material y la solución sólida titanio-nitrógeno existente cerca de la superficie.

Cuanto mayor es la temperatura del tratamiento de nitruración, el proceso de difusión del Nitrógeno hacia el interior del Titanio estará más favorecido, por lo cual mayor será la cantidad de nitrógeno que ha penetrado en el material y por tanto mayor espesor tendrá la capa nitrurada (fases:  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N y  $\delta$ -TiN). Por otra parte, la cantidad de Nitrógeno disuelto (fase  $\alpha$ ) también aumentará, produciendo un endurecimiento por solución sólida de la capa superficial.

Ha de tenerse en cuenta que todas las medidas realizadas en la superficie del material están siempre afectadas en mayor o menor medida por las capas más internas, las cuales presentan una menor dureza. Si la profundidad de penetración ha sido aproximadamente de 0,3 m $\mu$ , los valores medidos pueden verse influidos por las características elasto-plásticas que presenta el material en una capa de aproximadamente 1 m $\mu$ .

De los resultados anteriores también es de destacar el hecho de que el aumento de dureza, representativo de la existencia de una capa de nitruros de Titanio, comporta un aumento considerable de la componente elástica de la deformación ( $W_e$ ) y por consiguiente una disminución de la parte plástica ( $W_r$ ). En la gráfica 3-27 se muestra la evolución de ambas componentes para las diferentes muestras.

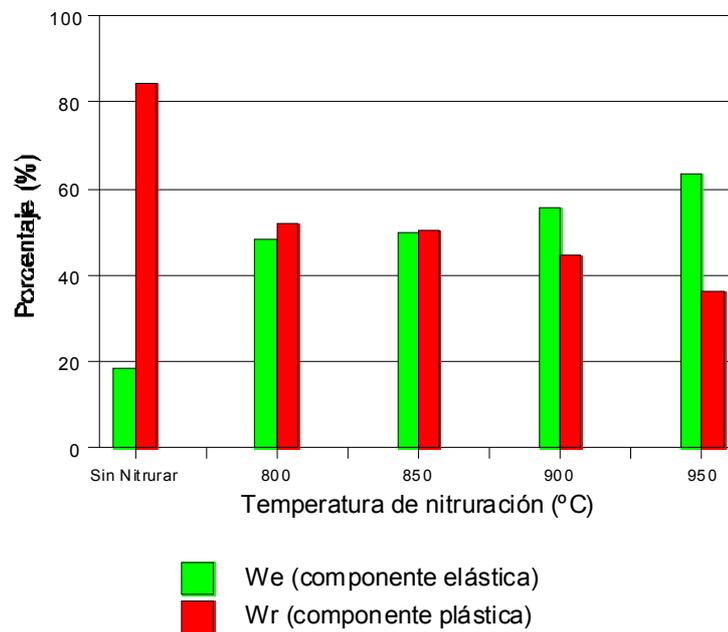


Figura 3-21: Evolución de la componente plástica ( $W_r$ ) y la elástica ( $W_e$ ) del proceso de deformación.

### 3.1.5 Estudio de desgaste

Para la realización de los ensayos de fricción (ver apartado 2.3.3) se ha utilizado un tribómetro pin-on-disc fabricado por CSEM acondicionado con una unidad de control de humedad y temperatura. Los ensayos se han realizado con una carga de 5 N y una velocidad lineal de 5 cm/s, empleando como pin una bola de WC-6%Co de 6 mm de diámetro. Los ensayos se han realizado a una temperatura de 25 °C y con una humedad relativa del 50 %.

En las figuras 3-22 a 3-25 se representa gráficamente la variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas que ha durado el ensayo, para las muestras tratadas a 800, 850, 900 y 950 °C respectivamente, durante un tiempo de permanencia a dichas temperaturas de 8 horas.

Capítulo 3 Tratamientos de superficie

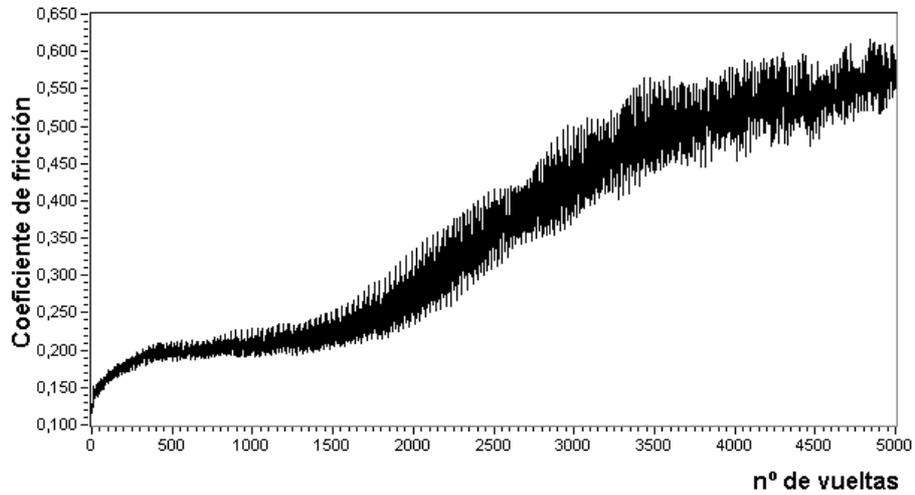


Figura 3-22: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra nitrurada a una temperatura de 800 °C durante 8 horas.

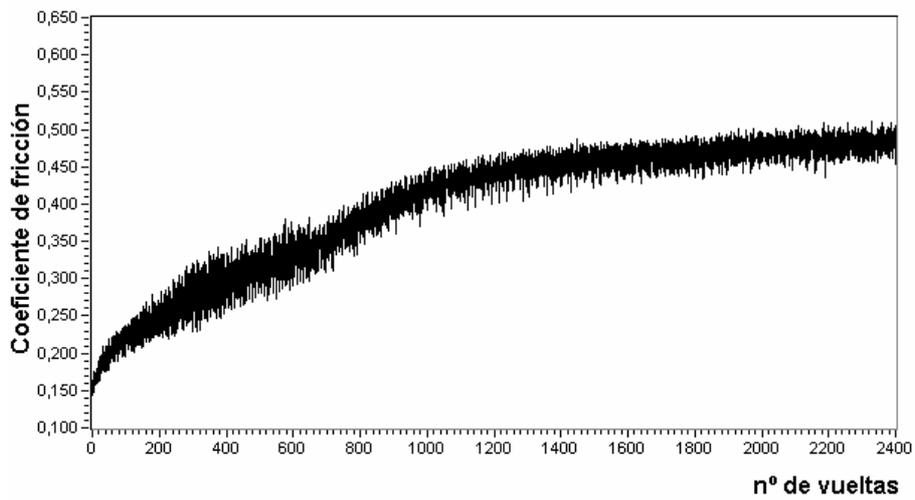


Figura 3-23: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra nitrurada a una temperatura de 850 °C durante 8 horas.

### Apartado 3.1 Nitruración gaseosa

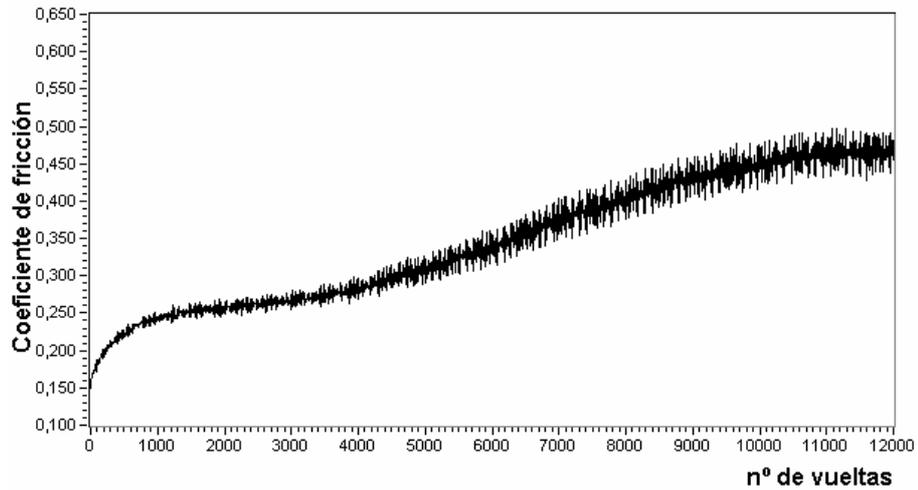


Figura 3-24: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra nitrurada a una temperatura de 900 °C durante 8 horas.

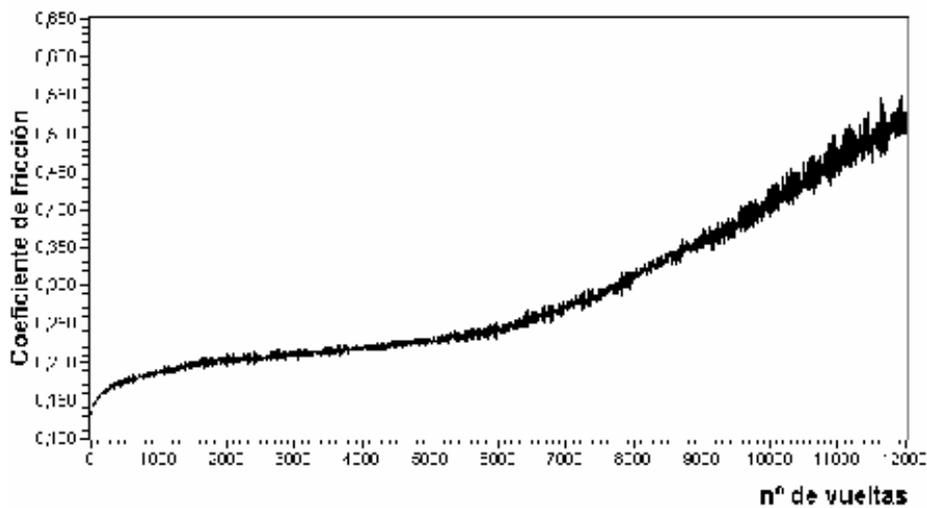


Figura 3-25: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra nitrurada a una temperatura de 950 °C durante 8 horas.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

El proceso de nitruración produce una drástica disminución del coeficiente de fricción, desde valores de 0,5 ) 0,6 de las muestras sin tratar hasta valores de 0,15 ) 0,2 de las muestras nitruradas, lo cual supondrá un mejor comportamiento frente al desgaste.

Por otra parte, en las gráficas anteriores se puede observar cómo a medida que se produce el desgaste de la capa nitrurada el coeficiente de fricción va aumentando hasta los valores de las muestras sin tratar. Este proceso es más gradual cuanto más ancha es la capa nitrurada, es decir cuanto más efectivo ha sido el proceso de difusión de nitrógeno, y consecuentemente cuanto mayor ha sido el proceso de endurecimiento superficial experimentado por el material. Con lo cual, al incrementarse la temperatura del tratamiento de nitruración, aumenta el periodo con bajos valores de coeficiente de fricción. Así, para alcanzar valores del coeficiente de fricción de 0,45, se han necesitado 1200 vueltas para la muestra tratada a una temperatura de 800 °C, 2700 para la tratada a 850 °C, 9000 para la muestra tratada a 900 °C y 10.500 para la muestra tratada a 950 °C.

#### 3.1.6 Análisis de resultados

El proceso de nitruración por difusión de N<sub>2</sub> gas produce la creación de una fina capa superficial de nitruros (Ti<sub>2</sub>N y TiN) y a su vez modifica la microestructura de la aleación Ti-0,2Pd como consecuencia del carácter alfégeno del nitrógeno que comporta la estabilización a altas temperaturas de la fase  $\alpha$ . Así, las muestras nitruradas a 850, 900 y 950 °C presentan una capa superficial constituida únicamente por granos de fase  $\alpha$ , la cual al alejarse de la superficie, evoluciona hacia una estructura bifásica  $\alpha + \alpha'$ (850 °C) o hacia una estructura constituida por granos de fase martensítica  $\alpha'$ (900 y 950 °C).

### *Apartado 3.1 Nitruración gaseosa*

Al aumentar la temperatura del tratamiento de nitruración y el tiempo de permanencia a esta temperatura, se incrementa el espesor de la capa nitrurada, pasando de las 50  $\mu\text{m}$  de las muestras tratadas a 850 °C durante 4 horas a las aproximadamente 175  $\mu\text{m}$  de las tratadas a 950 °C durante 12 horas.

El Nitrógeno endurece la superficie de la aleación Ti-0,2Pd como consecuencia de la formación de los correspondientes nitruros de titanio así como por un efecto de endurecimiento por solución sólida. La dureza del material evoluciona desde la superficie del material hacia el interior, en función de la concentración de Nitrógeno que ha penetrado por difusión.

Al aumentar la temperatura del proceso se incrementan las propiedades elasto-plásticas correspondientes a la superficie del material, aumentando su dureza y también sus propiedades elásticas (módulo elástico y recuperación elástica de la deformación.)

El incremento de las características mecánicas superficiales se traduce en una disminución del valor del coeficiente de fricción ( $\mu$  . 0,20) en comparación con la aleación sin nitrurar ( $\mu$  . 0,5), lo cual comportará un aumento de la resistencia al desgaste del material. El mantenimiento de bajos valores del coeficiente de fricción durante el proceso de desgaste dependerá del espesor de la capa nitrurada alcanzado en el proceso de nitruración. Está claro que el tratamiento de nitruración gaseosa tiene un efecto beneficioso y persistente en el proceso de desgaste, en comparación con las muestras no nitruradas, siendo este proceso más efectivo cuanto mayor es la temperatura y mayor el tiempo de nitruración.

El proceso de nitruración gaseosa puede ser un buen método de endurecimiento superficial en aplicaciones biomédicas, siendo una alternativa a los métodos utilizados actualmente, los cuales presentan diversos inconvenientes (espesor reducido, baja adherencia, reducidos incrementos de dureza, elevada rugosidad superficial, etc.). También es de señalar que diversos estudios realizados han

### *Capítulo 3 Tratamientos de superficie*

mostrado que las capas de nitruros de titanio exhiben un buen comportamiento electroquímico, siendo en algunos casos incluso mejor en comparación con el material sin tratar [148].

Entre los inconvenientes que puede presentar este proceso cabe destacar la necesidad de emplear elevadas temperaturas de trabajo y tiempos de tratamiento relativamente largos, los cuales pueden suponer un incremento del tamaño de grano, que se traduzca en una disminución de las propiedades mecánicas, así como un aumento del coste del tratamiento, si bien, este último aspecto no es prioritario en el caso de materiales para implantes.

Así pues, la optimización del tratamiento de nitruración gaseosa se basa en obtener un adecuado incremento de dureza superficial, una reducción del coeficiente de fricción y una minimización del coste de producción. Partiendo de estas premisas y de los datos obtenidos, las temperaturas más apropiadas para la realización de este proceso estarán entre 850 y 900 °C con tiempos de tratamiento de 8 horas. Cabe remarcar que a estas temperaturas el crecimiento de grano permanece estable como consecuencia del bloqueo que provoca la fase martensítica presente en la frontera de grano.

### **3.2 OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR PVD: TiN Y (Ti,Al)N**

Con la finalidad de mejorar las propiedades tribológicas y anticorrosivas de los materiales, se han introducido de forma progresiva los denominados recubrimientos duros depositados en capas finas (entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ ), entre los cuales los más estudiados han sido los nitruros binarios TiN, TiC y ZrN, así como materiales de tipo ternario como los recubrimientos de (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N, Ti (C,N) o el Ti (B,N).

La utilización del TiN como recubrimiento antidesgaste y resistente a la corrosión se remonta a la década de los años 1980 encontrando aplicación como recubrimiento en herramientas de corte o conformación, básicamente sobre sustratos de acero. El recubrimiento de TiN es de color dorado, presentando durezas del orden de los 2600-2800 HV, bajos coeficientes de fricción y es estable térmicamente hasta los 550 °C.

Posteriormente con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del TiN, se han desarrollado recubrimientos ternarios entre los cuales cabe destacar el recubrimiento (Ti,Al)N en el cual los átomos de Aluminio sustituyen de forma parcial a los átomos de Titanio en la estructura cúbica tipo NaCl del TiN, formando una solución sólida que conserva la misma estructura cristalina. La elección del Aluminio como elemento adicional es debida a su efecto estabilizador en el comportamiento del recubrimiento a elevadas temperaturas, siendo estable térmicamente hasta los 750 °C. Por encima de los 500 °C se forma una fina capa exterior de óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , junto con un oxinitruro mixto de Titanio y Aluminio en capas intermedias. La existencia de la capa superficial de óxido de aluminio actúa como una barrera a la difusión, impidiendo la posterior oxidación y degradación del recubrimiento [150]. Este proceso de oxidación selectivo esta producido por la gran diferencia entre los valores de energía libre de Gibbs de formación de los óxidos de Titanio y de Aluminio, siendo el oxido de Aluminio mucho más estable por lo cual se forma preferentemente respecto al de Titanio.

### 3.2.1 Proceso CAPD ("Cathodic Arc Plasma Deposition")

Los recubrimientos obtenidos por PVD, se obtienen a partir de la evaporación, mediante diferentes sistemas físicos (resistencias eléctricas, radiación, inducción, mediante un haz de electrones, un haz láser o por descarga de un arco eléctrico), de un metal o una aleación en estado sólido, en una cámara o reactor en condiciones de alto vacío. Una técnica derivada del proceso PVD por evaporación es el recubrimiento iónico ("Ion plating"), el cual consiste en un proceso PVD asistido por plasma, es decir, el material vaporizado pasa a través de una descarga luminiscente, la cual produce la completa ionización de los átomos vaporizados. Esta técnica permite la utilización de un gas reactivo (Reactive Ion Plating) en la cual la presencia de un plasma facilita la descomposición del gas reactivo y su reacción con los átomos vaporizados del blanco metálico para dar un compuesto.

El proceso de deposición CAPD ("Cathodic Arc Plasma Deposition") [151] combina la técnica de evaporación de materiales metálicos por arco catódico y la técnica de recubrimiento iónico mediante un plasma.

En este proceso el crecimiento de las capas se realiza a partir de un flujo de átomos mayoritariamente ionizados que inciden sobre la superficie del sustrato con una determinada energía. El material de recubrimiento proviene, por una parte, de los iones metálicos, obtenidos de la evaporación mediante la aplicación de un arco catódico sobre los blancos metálicos, y por otra, de las especies no metálicas conseguidas por la descomposición de los gases reactivos. Esta mezcla es sometida a un proceso de ionización mediante la utilización de un plasma generado por una descarga luminiscente ("glow discharge").

Esta técnica permite la obtención de recubrimientos con una buena adherencia y elevada dureza, manteniendo el sustrato a temperaturas relativamente bajas (inferiores a 500 °C). Una característica a destacar es el elevado porcentaje de

### *Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N*

ionización del material evaporado del cátodo, superior al 50% [152], que posibilita que los iones obtenidos sean acelerados, mediante un campo eléctrico establecido por la polarización del sustrato, alcanzando una elevada energía cinética que permite la obtención de capas con una elevada compacidad y cristalográficamente orientadas.

Por contra, una desventaja de esta técnica es la formación de gotas (con tamaños entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ ) de metal fundido ("droplets") sobre las capas. Estas gotas se producen esporádicamente por la acción del arco sobre la superficie del blanco metálico (cátodo), las cuales no se llegan a ionizar y se depositan en el recubrimiento afectando sus propiedades de forma negativa [151].

La técnica de evaporación por arco permite la obtención de una gran variedad de recubrimientos multicomponentes, para lo cual es necesario disponer de cátodos con una composición adecuada y requiere conseguir una buena optimización de los parámetros del proceso (presión de los gases reactivos, voltaje de polarización, temperatura del sustrato, etc.). En nuestro caso para la obtención de recubrimientos de TiN se ha utilizado un cátodo de titanio puro, mientras que para los recubrimientos de (Ti,Al)N se ha empleado un cátodo de composición al 50% de titanio y aluminio. En ambos casos se ha utilizado nitrógeno como gas reactivo.

El equipo utilizado en el proceso CAPD consta de una cámara de vacío en el interior de la cual se encuentran ubicados los cátodos (blancos metálicos), los correspondientes ánodos (normalmente placas de cobre) y el portasustratos giratorio con un sistema calefactor radiante. Externos al reactor hay el sistema de vacío, los generadores de potencia para la generación y mantenimiento del arco y de la descarga luminiscente, el circuito de gases y los de circulación de agua de refrigeración. En la figura 3-26 (a) se muestra una fotografía del reactor que se ha utilizado para la realización de los recubrimientos, el cual está ubicado en la empresa *Tratamientos Térmicos Carreras*. En la figura 3-26 (b), se muestra un detalle de la posición de los cátodos en las paredes laterales del mismo.



Figura 3-26: (a) Reactor para la realización de recubrimientos mediante la técnica CAPD. (b) detalle de la posición de los cátodos en las paredes del reactor.

Los sistemas ánodo-cátodo están alimentados por dos fuentes de alta intensidad (de hasta 400 A). Los ánodos están situados alrededor de los cátodos y al lado de estos hay un dispositivo electromecánico ("striker") que actúa como iniciador del arco. En régimen de vacío (7,5 mtorr) se puede establecer el arco entre el ánodo y el cátodo aplicando una diferencia de potencial entre 100 y 400 V y una intensidad entre 60 y 90 A. El cátodo está refrigerado por un sistema de circulación de agua que permite disipar el calor generado por el funcionamiento del arco.

El arco catódico consiste en una serie de descargas eléctricas instantáneas de elevada intensidad que se producen en zonas localizadas de la superficie del blanco (entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ ) y que se mueven a velocidades del orden de  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Mediante la utilización de un campo magnético fluctuante creado por unas bobinas situadas en la parte posterior del cátodo es posible controlar el movimiento de los puntos del arco. La elevada densidad de corriente ( $10 \text{ A}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ ) provoca la evaporación instantánea del metal del cátodo y a su vez produce una elevada ionización del mismo. El flujo de material resultante está formado por una mezcla de iones de Titanio en diferentes estados de carga ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , etc..), vapor de

### *Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N*

átomos neutros, así como microgotas o aglomerados de átomos de Titanio en estado neutro.

Además de la polarización eléctrica aplicada entre el ánodo y el cátodo, el carrusel portamuestras se mantiene polarizado negativamente respecto a las paredes del reactor (- 300 V) en una atmósfera de gases, generalmente Argón, a baja presión. Esto crea una débil descarga luminiscente entre las paredes de la cámara que actúan como ánodo y el carrusel que actúa como cátodo, generando un plasma en el interior del reactor. Este plasma tiene como principal finalidad la de disociar las moléculas de los gases reactivos, en nuestro caso  $N_2$ , y provocar su parcial ionización.

Por otra parte la polarización del carrusel crea un campo eléctrico que acelera los iones emitidos por el blanco hacia la superficie de los sustratos, de forma que parte de su energía cinética se transforma en calor produciendo el calentamiento de la superficie del sustrato, sobre la cual los iones de Titanio reaccionan y se combinan con los átomos y los iones de los gases reactivos, principalmente como consecuencia del impacto entre iones. Al entrar en contacto con el sustrato, el compuesto gaseoso condensa sobre su superficie, formándose las primeras capas del recubrimiento, las cuales crecen posteriormente por coalescencia y por la aportación de nuevos iones.

Los iones de Argón del plasma, conjuntamente con el resto de iones, bombardean de forma continuada la superficie del sustrato ocasionando un efecto de Sputtering, que comporta un proceso inicial de limpieza del mismo (eliminación de impurezas) y que compite con el proceso de crecimiento de las capas, ralentizando la velocidad de deposición pero a la vez mejorando la adhesión y la compacidad de las mismas. Por otra parte. la presencia de gas a alta presión permite obtener una deposición más uniforme en toda la superficie como consecuencia que las moléculas de gas provocan un efecto de dispersión de los iones.

Dentro de la complejidad del proceso físico de generación y transporte de iones desde las fuentes del material del recubrimiento (blanco y gases) hacia la superficie de los sustratos, se ha de diferenciar entre el plasma generado por el arco catódico producido cerca de la superficie del blanco y el plasma producido por la descarga luminiscente inducida por la polarización del sustrato. Lo que más caracteriza la técnica CAPD como proceso de deposición iónico, es la acción del plasma producido por el arco ya que es este el que provoca un mayor grado de ionización en los átomos de titanio. De forma complementaria, al atravesar el plasma generado por la descarga luminiscente, se produce un incremento de la población iónica como consecuencia de la ionización de una parte de los átomos neutros de titanio al colisionar con los electrones del plasma. El alto nivel de ionización, junto con la elevada energía con la cual los iones impactan sobre la superficie del sustrato, favorecen de forma significativa la eficiencia de las reacciones durante el proceso de deposición de las capas [152].

### **3.2.2 Obtención de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N**

El proceso de obtención de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N sobre sustratos de la aleación Ti-0,2Pd, puede diferenciarse en las siguientes etapas:

#### **3.2.2.1 Preparación de los sustratos**

La primera etapa del proceso de deposición consiste en la limpieza de las superficies metálicas a recubrir, con la finalidad de eliminar la posible existencia de residuos sólidos y grasas superficiales. El proceso de desengrase se realiza pasando las muestras por tres baños de tricloroetileno, el primero frío, el segundo bajo la acción de ultrasonidos y finalmente el tercero caliente. Posteriormente, se hacen pasar las muestras por un proceso de limpieza, sumergiéndolas en diferentes detergentes, cubetas de diferente acidez y basicidad y finalmente secado con disolventes orgánicos. Los dos procesos se realizan de forma

### *Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N*

automatizada mediante la utilización de un brazo mecánico que transporta las muestras en una cesta metálica de un baño al siguiente.

Una vez las muestras salen de la cadena de limpieza se transportan en la misma cesta a la sala del reactor y se colocan de forma manual sobre el carrusel, tomando precauciones (guantes, máscaras, etc..) para evitar el contacto con las piezas.

#### **3.2.2.2 Ajuste de las condiciones del proceso**

Una vez colocadas las muestras dentro del reactor en su correcta posición, se cierra el mismo y se pasa a establecer el vacío y a calentar los sustratos. En el inicio del proceso se pone en funcionamiento la bomba mecánica de vacío hasta llegar a una presión de  $10^{-2}$  mbar, momento en el cual empieza a funcionar la bomba difusora hasta llegar a un nivel de alto vacío ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar). Entonces se pone en marcha el motor de giro del carrusel portasustratos (aprox. 1 vuelta cada 30 segundos) y se enciende el sistema calefactor de resistencias situado en la pared posterior de la cámara del reactor. El calentamiento de los sustratos se realiza por radiación, funcionando el tiempo necesario hasta alcanzar la temperatura deseada (siempre inferior a los 500 °C).

Una vez alcanzada la temperatura y las condiciones de vacío, se introduce Argón en la cámara a una presión de  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar y se pone en funcionamiento la polarización del carrusel portasustratos (- 1000 V). Esto crea una débil descarga luminiscente entre las paredes de la cámara que actúan como ánodo y el carrusel que actúa como cátodo, generando un plasma de Argón. Los iones de argón que bombardean la superficie del sustrato provocan dos efectos: calientan los sustratos y provocan un efecto de sputtering o decapado iónico que permite eliminar la capa superficial de óxido que los recubre. La intensidad y la energía del bombardeo iónico se controlan a través de la presión de Argón y de la polarización de los sustratos. Este proceso de limpieza se mantiene entre 10 y 15

### *Capítulo 3 Tratamientos de superficie*

minutos. El flujo de Argón se mantiene durante toda la secuencia del proceso de deposición, variando su valor en función de las presiones programadas para cada etapa.

Después del ciclo de limpieza de la capa de óxido se inicia otro ciclo que sirve para preparar la superficie de los sustratos para su recubrimiento. Durante aproximadamente 10 minutos se deja que la bomba difusora actúe hasta alcanzar unas condiciones de alto vacío, momento en el cual se introduce en el reactor una mezcla de gases (80% Ar y 20% N<sub>2</sub>). Seguidamente se polariza el sustrato entre -800 y -1200 V, manteniendo estas condiciones entre 5 y 10 minutos, variando la polarización para evitar el sobrecalentamiento de los sustratos.

En estas condiciones se produce una descarga que comporta el bombardeo de iones de argón y nitrógeno sobre la superficie de los sustratos, produciéndose un efecto de sputtering por los iones de Argón (iones más grandes y pesados) mientras que los iones de Nitrógeno (más pequeños y ligeros) alcanzan, bajo la acción del campo eléctrico, velocidades más elevadas y algunos de ellos pueden quedar implantados en la superficie del sustrato, lo cual mejorará la adherencia de los recubrimientos posteriores.

#### **3.2.2.3 Proceso de recubrimiento**

Al terminar el ciclo de preparación, se procede a realizar la deposición del material del recubrimiento. Para ello se utilizan los blancos del material adecuado, empleando Titanio puro para la realización del recubrimiento de TiN y Titanio al 50% con aluminio para la realización del recubrimiento (Ti,Al)N. En ambos casos el gas reactivo es N<sub>2</sub>, manteniendo una proporción en el flujo de argón entre un 20 y un 40% del flujo total.

Para producir el proceso de evaporación del blanco se pone en marcha la fuente de intensidad, originándose el arco catódico sobre la superficie del blanco. La

### *Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N*

polarización del sustrato varia en función del tipo de recubrimiento, entre 100 y 300 V para el TiN y 100 y 400 V para el (Ti,Al)N, manteniendo una presión entre 6 y  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Durante el funcionamiento del arco los cátodos están refrigerados mediante un circuito de agua, a la vez que se hace circular una corriente eléctrica por las bobinas situadas en la parte posterior del cátodo, de forma que se crea un campo magnético que permite controlar el confinamiento del arco sobre la superficie del blanco y optimizar su movimiento, evitando así el desgaste prematuro del mismo y minimizando el número y las dimensiones de las microgotas producidas.

En estas condiciones el proceso dura 30 minutos para la obtención del recubrimiento de TiN, mientras que el recubrimiento de (Ti,Al)N se obtiene a partir de un recubrimiento multicapa formado por una primera capa de TiN y una segunda de (Ti,Al)N, con tiempos de proceso de 19 y 12 minutos respectivamente. Este recubrimiento multicapa se obtiene colocando de forma simultánea dos cátodos diferentes en el reactor, uno de titanio puro y otro de Titanio-Aluminio al 50%, los cuales actúan de forma secuencial.

Las capas de (Ti,Al)N depositadas por evaporación por arco, en general, tienen un contenido de Aluminio menor en comparación con el cátodo, como consecuencia de que el Titanio presenta un mayor grado de ionización que el Aluminio (50 ) 90% en frente del 50 ) 60% respectivamente) y también debido a que el efecto de Sputtering producido en la superficie del sustrato afecta más al Aluminio que al Titanio. Estos dos factores hacen que el contenido de Titanio en el recubrimiento sea mayor en comparación con el de Aluminio. El color del recubrimiento varia en función del contenido de Aluminio. Así podemos pasar del color dorado del TiN a un color púrpura-dorado para un contenido atómico del  $Ti_{0,8}Al_{0,2}N$  que cambia a un color violeta-negro cuando se alcanza la proporción  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  [153].

Durante el proceso se debe variar la intensidad de los arcos y la polarización del sustrato, de tal forma que se mantenga controlada la temperatura de los sustratos, ya que el calefactor radiante deja de funcionar en esta etapa.

Finalizado el crecimiento de las capas, cesan los flujos de gases y se apagan las fuentes de potencia y de intensidad que alimentan el arco y el carrusel portasustratos, volviéndose a la presión base. Se mantiene un tiempo en estas condiciones, entre 15 y 30 minutos, para que se produzca el enfriamiento lento de las piezas. El enfriamiento se produce por radiación de las piezas y del carrusel al estar las paredes de la cámara del reactor más frías. La refrigeración por agua de los cátodos sigue actuando de manera que contribuye al enfriamiento de las paredes de la cámara. Una vez la temperatura del carrusel se encuentra por debajo de 150 °C, se introduce Argón hasta alcanzar la presión atmosférica y se procede a abrir el reactor, produciéndose el enfriamiento por convección hasta temperatura ambiente. La apertura del reactor a esta temperatura asegura la imposibilidad de la oxidación del recubrimiento en contacto con el aire.

Una vez obtenidos los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N, mediante el proceso CAPD, a continuación se describen los estudios realizados para caracterizar la morfología de las capas, así como evaluar las propiedades mecánicas y tribológicas de ambos recubrimientos.

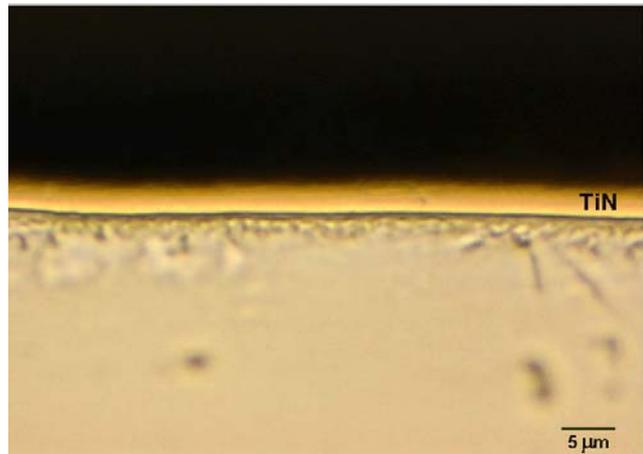
### **3.2.3 Morfología de los recubrimientos**

La observación de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N se ha realizado mediante microscopía óptica y microscopía electrónica SEM. En las siguientes figuras se muestran las diferentes micrografías obtenidas en ambos recubrimientos. Ha de señalarse la dificultad en la obtención de buenas imágenes SEM, como consecuencia de la baja conductividad eléctrica de estos recubrimientos, que se traduce en una elevada acumulación de carga eléctrica en la superficie irradiada que dificulta el enfoque correcto del haz de electrones.

### 3.2.3.1 Recubrimiento de TiN

En las siguientes micrografías se puede observar el recubrimiento de TiN, con un espesor aproximado de  $3 \mu\text{m}$  y que por microscopía óptica muestra su característico color dorado (figura 3-27).

Figura 3-27: Recubrimiento de TiN (microscopía óptica).



En la figura 3-28 se puede ver un detalle de este recubrimiento obtenido por microscopía SEM.

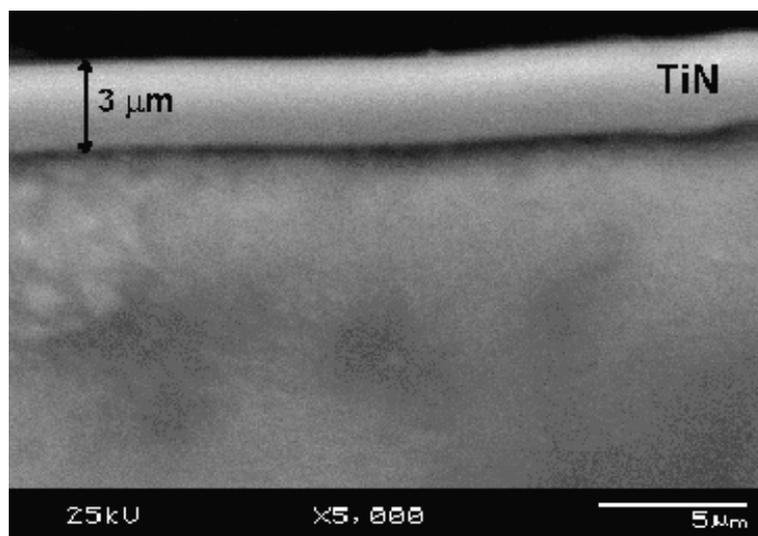
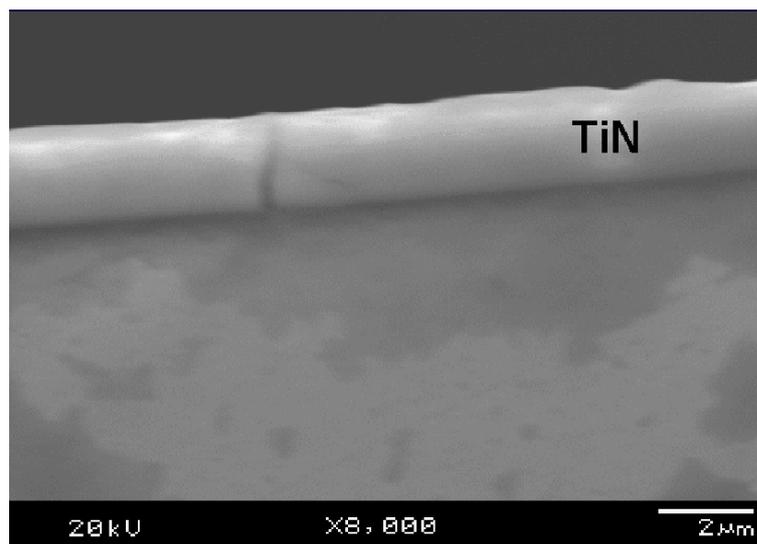


Figura 3-28: Recubrimiento de TiN. (a) microscopía óptica; (b) microscopía electrónica SEM.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

En el examen de la capa de TiN se ha detectado la presencia de algunas microgotas, como consecuencia de la deposición de partículas arrancadas del blanco y que no se han ionizado. También se han detectado algunas microgrietas, las cuales no está claro si se han producido durante el proceso de deposición como consecuencia de la diferente dureza entre el recubrimiento y el sustrato o bien pueden haberse producido en el proceso de preparación de las muestras para su observación por microscopía. En la figura 3-29 se muestra la presencia de una microgrieta en la capa de TiN.



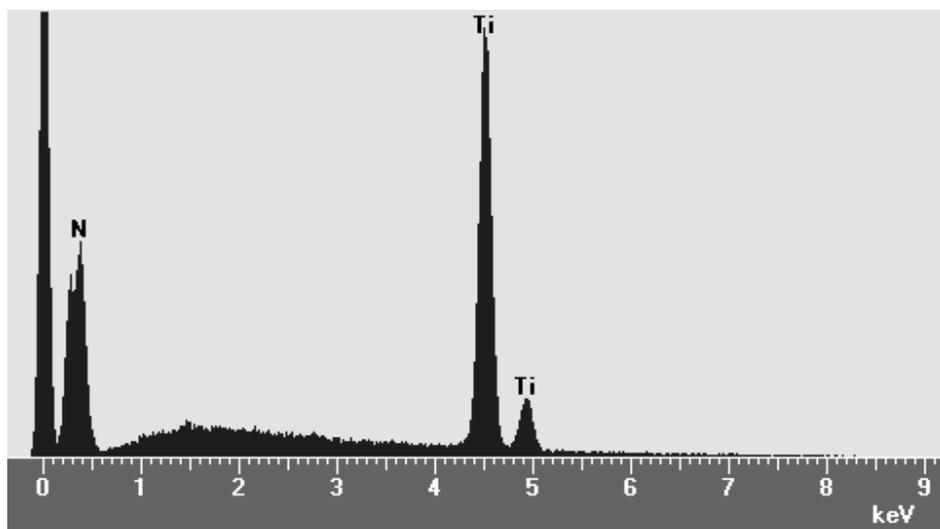
*Figura 3-29: Micrografía del recubrimiento de TiN, en la cual puede observarse la presencia de una microgrieta en la capa superficial (microscopía SEM).*

Para completar el estudio del recubrimiento se ha realizado un análisis cualitativo de los elementos que componen la capa mediante la utilización de la técnica EDX (Energía Dispersiva de RX). Esta técnica se fundamenta en el hecho de que cuando una muestra es irradiada por un haz de electrones, el bombardeo

### *Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N*

electrónico provoca la expulsión de algunos de los electrones presentes en el interior de los átomos, creándose en dichos átomos vacantes electrónicas. Estas vacantes son ocupadas por electrones de otras capas atómicas, produciéndose un desprendimiento de energía en forma de onda electromagnética, dando lugar a la emisión de una radiación de RX específica y característica para cada elemento. El análisis del espectro de emisión de estos RX permite identificar los elementos que constituyen el material. La sonda EDX consiste en un detector de estado sólido (diodo de silicio dopado con litio) que permite la detección de la radiación de RX proveniente de elementos químicos que forman el material.

La figura 3-30 muestra el espectro conseguido para la capa de TiN, obtenido mediante un haz de electrones con un potencial de 20 keV, en el cual pueden identificarse las líneas espectrales correspondientes a los dos elementos del recubrimiento, es decir, Nitrógeno (línea  $K_{\alpha}$  = 0,392 keV) y Titanio (línea  $K_{\alpha}$  = 4,508 y línea  $K_{\beta}$  = 4,931 keV).



*Figura 3-30: Espectro EDX de la capa de TiN depositada por PVD sobre un sustrato de Ti-0,2Pd.*

### 3.3.4.2 Recubrimiento multicapa de TiN y (Ti,Al)N

El segundo recubrimiento obtenido mediante la técnica CAPD es un recubrimiento multicapa constituido a partir de la deposición sobre el sustrato de una primera capa de TiN sobre la cual se deposita una segunda capa de (Ti,Al)N. La finalidad de esta primera capa de TiN es la de mejorar la adherencia sobre el sustrato del recubrimiento ternario (Ti,Al)N.

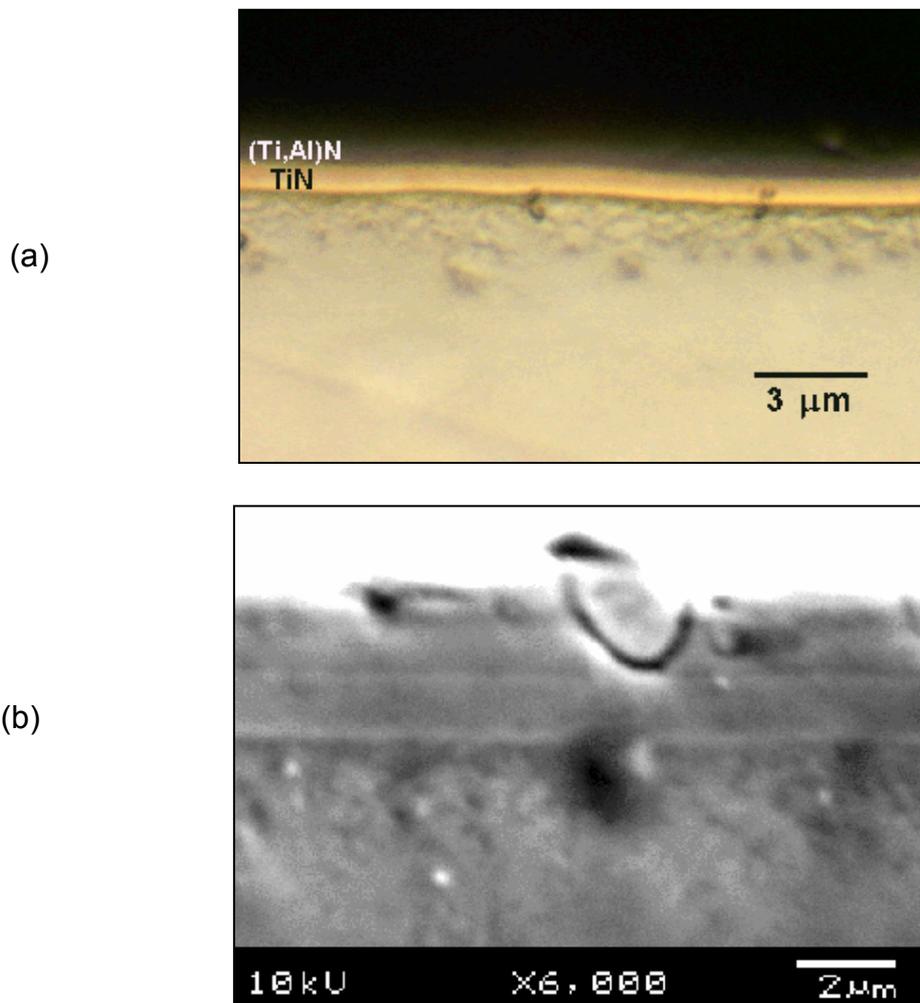


Figura 3-31: (a) Recubrimiento multicapa formado por una capa exterior de (Ti,Al)N y una interior de TiN sobre un sustrato de Ti-0,2Pd (microscopía óptica). (b) Detalle en el que se observa la presencia de una microgota (microscopía SEM).

### Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

La observación por microscopía óptica permite ver la primera capa interna de color dorado (TiN) junto con una segunda capa externa e color negro correspondiente al compuesto (Ti,Al)N (figura 3-31 a). Los espesores de dichas capas son aproximadamente 1,5 y 2  $\mu\text{m}$  respectivamente. En este recubrimiento multicapa también se ha observado la existencia de algunas microgotas, cómo puede verse en la figura 3-31 b. En la figura 3-32 se muestra el análisis cualitativo, realizado mediante la técnica EDX de los elementos que componen la capa exterior.

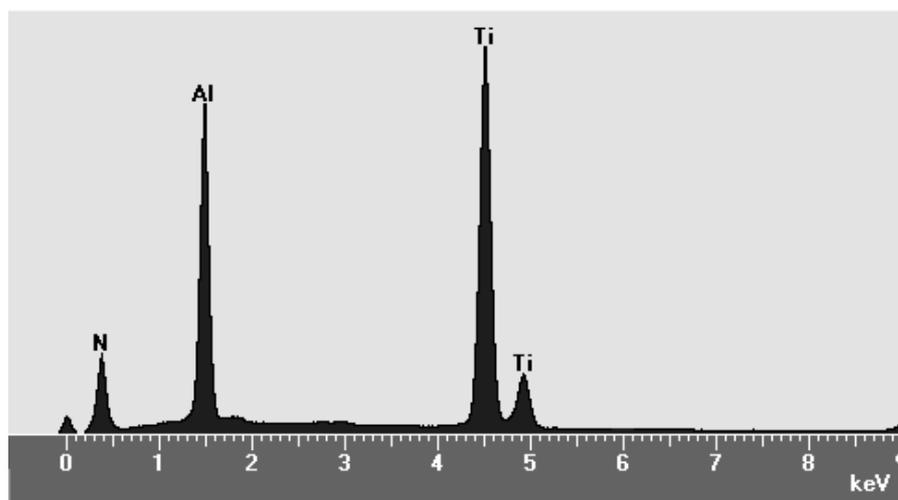


Figura 3-32: Espectro EDX de la capa de (Ti,Al)N.

En la figura anterior pueden identificarse las líneas espectrales correspondientes a los tres elementos del recubrimiento, es decir, Nitrógeno (línea  $K_{\alpha}$  = 0,392 keV), Aluminio (línea  $K_{\alpha}$  = 1,487 keV) y Titanio (línea  $K_{\alpha}$  = 4,508 keV y línea  $K_{\beta}$  = 4,931 keV). La capa interior de TiN presenta un espectro EDX similar al de la figura 3-35, detectándose únicamente Nitrógeno y Titanio.

#### 3.2.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos

La determinación de la dureza y de las propiedades elasto-plásticas de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N se ha realizado mediante un ultra-microdurómetro Fischerscope H100 (ver apartado 2.3.2.2), empleando una carga final de 30 mN, aplicada gradualmente en 20 pasos y con un tiempo de reposo entre dos niveles

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

de carga de 1 segundo. Para cada recubrimiento se han realizado un mínimo de 15 indentaciones diferentes, descartándose los valores anómalos y obteniendo las curvas profundidad de penetración en función de la carga aplicada, correspondientes al valor medio de los ensayos válidos realizados.

Para la elección de la carga aplicada se ha tenido en cuenta la profundidad alcanzada en el ensayo, procurando evitar que el indentador penetre más de un 10% del espesor total del recubrimiento ( $3\ \mu\text{m}$  para el TiN y  $2\ \mu\text{m}$  para el (Ti,Al)N), valor a partir del cual puede manifestarse la influencia del sustrato sobre las propiedades de la capa superficial. Para ello se han realizado ensayos a 30 y 100 mN obteniéndose para el recubrimiento de TiN profundidades de penetración de aproximadamente  $0,18$  y  $0,51\ \mu\text{m}$  respectivamente.

En la figura 3-33 se muestran las curvas correspondientes a los ensayos realizados en el recubrimiento de TiN, para una carga final de 30 mN, representándose en la figura 3-34 el valor medio de los mismos.

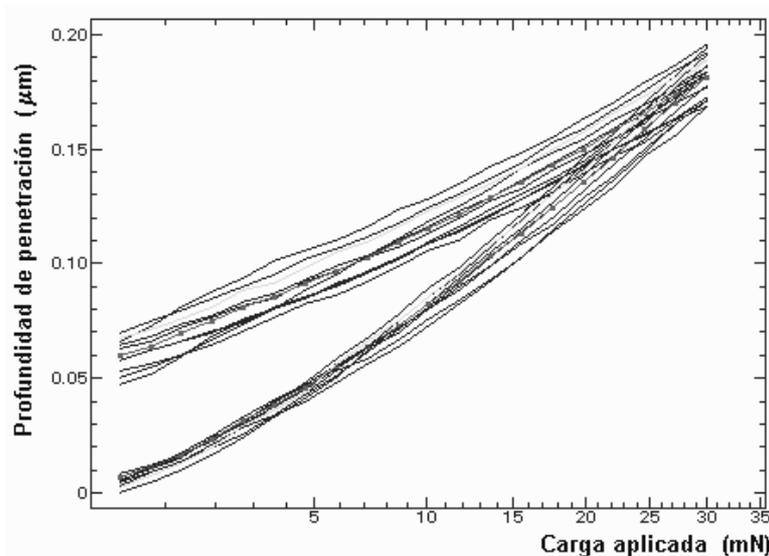


Figura 3-33: Curvas "profundidad-carga aplicada" para el recubrimiento de TiN.

Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

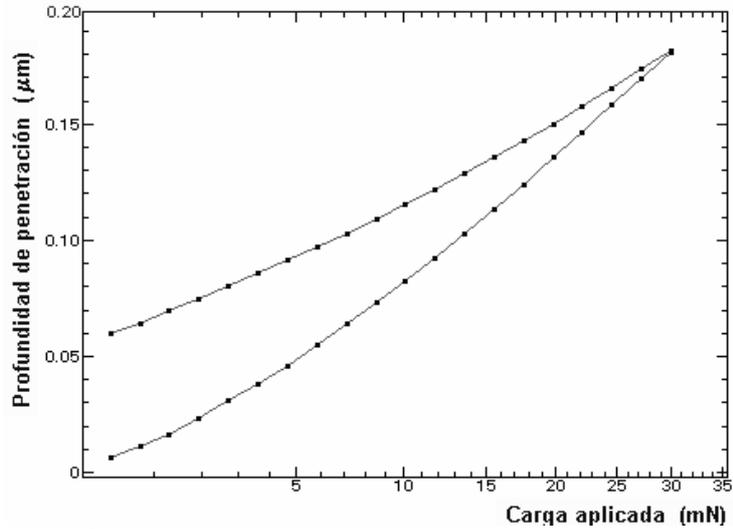


Figura 3-34: Curva "profundidad-carga aplicada" correspondiente al valor medio de los ensayos realizados en el recubrimiento de TiN.

Por otra parte, en la figura 3-35 se muestra la curva correspondiente al valor medio de los ensayos realizados para una carga final de 100 mN.

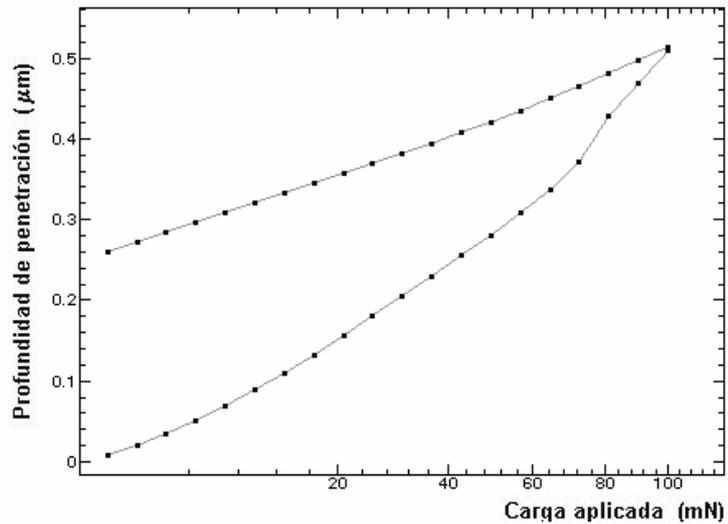


Figura 3-35: Curva "profundidad-carga aplicada" correspondiente al valor medio de los ensayos realizados en el recubrimiento de TiN para una carga aplicada final de 100 mN.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

En la tabla 3-2 se muestran los resultados de dureza (total HU y plástica  $H_{plas}$ ) y de las propiedades elasto-plásticas (módulo elástico E y % de deformación elástica  $W_e$  y plástica  $W_r$ ) obtenidas para el recubrimiento de TiN para las dos cargas ensayadas y para el sustrato (Ti-0,2Pd).

Tabla 3-2

Carga aplicada	HU N/mm <sup>2</sup>	$H_{plas}$ N/mm <sup>2</sup>	E GPa	$W_t$ nJ	$W_e$ nJ	$W_r$ nJ
30 mN	15199	42170	408,4	2,70	1,77 (65,5%)	0,93 (34,5%)
100 mN	9684	19918	259,3	24,90	10,43 (41,9%)	14,47(58,1%)
Ti-0,2Pd (30 mN)	2261	2807	117,2	7,26	1,34 (18,5%)	5,92 (84,5%)

En la tabla anterior podemos ver cómo el recubrimiento de TiN presenta unos valores de dureza, tanto universal como plástica, considerablemente superiores en comparación con el sustrato de Ti.0,2Pd, destacando también su mayor comportamiento elástico (mayor módulo de elasticidad y mayor componente elástica de la deformación).

Por otra parte también podemos observar cómo al aumentar la penetración superficial del ensayo se aprecia claramente la influencia del sustrato sobre las propiedades del recubrimiento. Así, para valores de carga de 30 mN y una profundidad de penetración de 0,18  $\mu\text{m}$  el ensayo da valores de dureza bajo carga (HU) del recubrimiento de 15199  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , que disminuye a 9584 al aumentar la carga a 100 mN con una profundidad de 0,51  $\mu\text{m}$ .

También es de remarcar el cambio de pendiente que presenta la curva de profundidad-carga durante el proceso de aplicación de la carga en los ensayos

### Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

realizados a 100 mN, el cual puede atribuirse al aumento de la influencia del sustrato a medida que se incrementa la profundidad de penetración y que se traduce en una disminución de las propiedades atribuidas al recubrimiento.

Se han repetido los ensayos con el recubrimiento compuesto de una capa externa de (Ti,Al)N con un espesor aproximado de 2  $\mu\text{m}$  y una capa intermedia de TiN con un espesor de 1,5  $\mu\text{m}$ . Tal como ya se indicó anteriormente, en el compuesto ternario (Ti,Al)N, el Aluminio sustituye de forma parcial a los átomos de Titanio en la estructura tipo NaCl del TiN, formándose una solución sólida que mantiene la misma estructura cristalina.

En la figura 3-36 se muestran las curvas correspondientes a los ensayos realizados, para una carga final de 30 mN, representándose en la figura 3-37 el valor medio de los mismos.

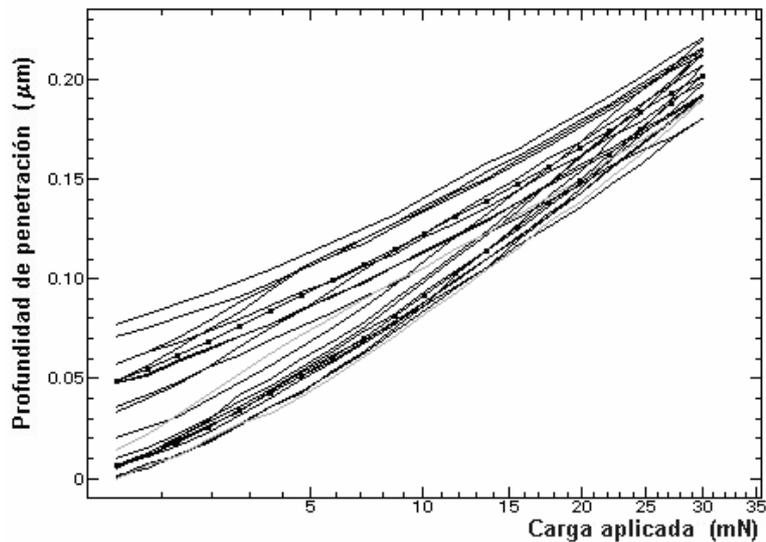


Figura 3-36: Curvas "profundidad-carga aplicada" para el recubrimiento de (Ti,Al)N.

Capítulo 3 Tratamientos de superficie

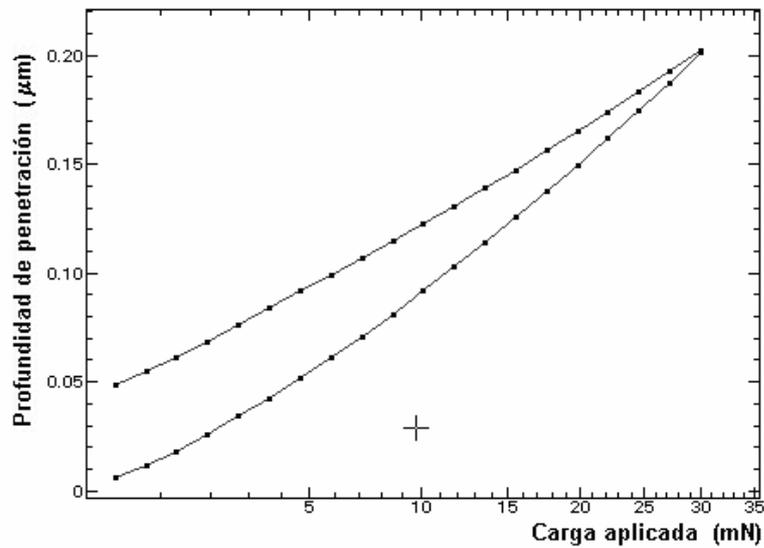


Figura 3-37: Curva "profundidad-carga aplicada" correspondiente al valor medio de los ensayos realizados en el recubrimiento de (Ti,Al)N.

En la tabla 3-3 se muestran las características de este recubrimiento junto con las obtenidas anteriormente para el TiN, representándose gráficamente en la figura 3-38 las curvas "carga aplicada-profundidad" correspondientes a ambos recubrimientos.

Tabla 3-3

Capa	HU N/mm <sup>2</sup>	H <sub>plas</sub> N/mm <sup>2</sup>	E GPa	W <sub>t</sub> nJ	W <sub>e</sub> nJ	W <sub>r</sub> nJ
TiN 30 mN	15199	42170	408,4	2,70	1,77 (65,48%)	0,93 (34,52%)
(Ti,Al)N 30 mN	12933	40353	319,58	3,00	2,13 (71,21%)	0,86 (28,79)

Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

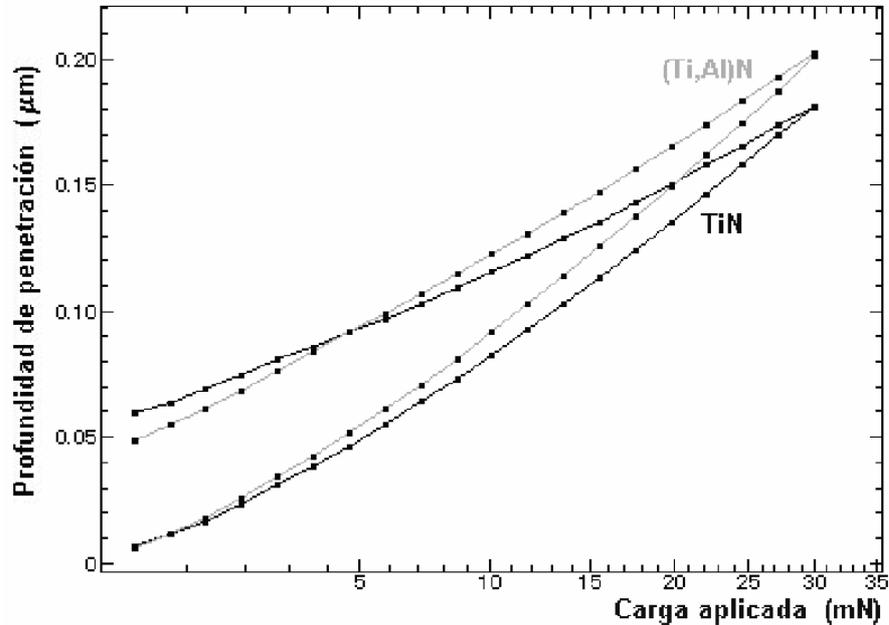


Figura 3-38: Comparación de las curvas "profundidad-carga aplicada" correspondientes a los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N.

A partir de los resultados anteriores, podemos ver cómo de los dos recubrimientos obtenidos mediante el proceso CAPD ("cathodic arc plasma deposition"), el recubrimiento ternario (Ti,Al)N presenta una dureza algo inferior en comparación con el recubrimiento de TiN, si bien presenta una recuperación elástica ligeramente superior. En ambos recubrimientos existe una cierta dispersión de los resultados de los diferentes ensayos, causada principalmente por la rugosidad superficial de los recubrimientos, ya que al trabajar con cargas muy pequeñas (30 mN), dependiendo si el indentador entra en contacto en un pico o en un valle de la superficie los resultados pueden verse significativamente alterados. En la figura 3-39 se muestra el perfil de rugosidad de ambos recubrimientos, obtenido mediante un rugosímetro Taylor-Hobson dotado de una punta de diamante de 2 µm, indicando el correspondiente parámetro Ra.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

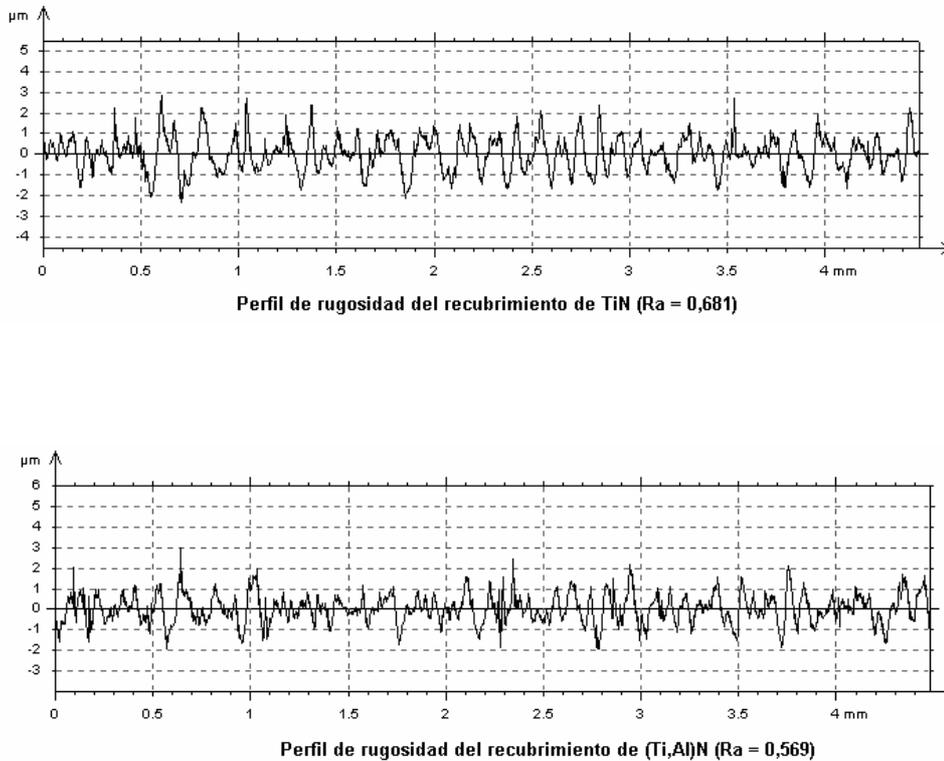


Figura 3-39: Perfiles de rugosidad de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N.

Como ya se ha comentado anteriormente, la finalidad de adicionar átomos de aluminio al recubrimiento TiN es la de mejorar su comportamiento a altas temperaturas (creación a temperaturas superiores a los 500 °C de una capa de óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impermeabilizante), si bien, de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de microdureza, la adición de aluminio no parece mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento de TiN y por tanto, desde este punto de vista, en aquellas aplicaciones en que la temperatura no sea un factor determinante, el empleo del recubrimiento tradicional de TiN parece seguir siendo más conveniente en relación al compuesto ternario (Ti,Al)N.

### 3.2.5 Propiedades tribológicas de los recubrimientos

#### 3.2.5.1 TiN y (Ti,Al)N sobre un sustrato de Ti-0,2Pd

Para el estudio de las propiedades tribológicas de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N se han realizado ensayos de fricción empleando un tribómetro pin-on-disc acondicionado con una unidad de control de humedad y temperatura (ver apartado 2.3.4). Los ensayos se han realizado a una velocidad lineal constante de 5 cm/s, empleando como material del pin una bola de WC-6%Co de 6 mm de diámetro. Este material presenta unas propiedades de elevada dureza (1600 HV<sub>0,3</sub>), un bajo coeficiente de Poisson (0,21) y un elevado módulo elástico (630 GPa), las cuales evitarán o atenuarán el desgaste del pin durante el ensayo de fricción, factor a tener en cuenta en los ensayos sobre recubrimientos duros. Las condiciones ambientales se han ajustado a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 50 %.

Las cargas aplicadas sobre el pin han sido de 2, 5 y 10 N, si bien, se ha de tener en cuenta que en el momento inicial del ensayo el área de contacto entre el pin y el sustrato recubierto consiste prácticamente en un punto, con lo cual la presión real de contacto, hallada al dividir la fuerza aplicada entre el área de contacto, comporta valores considerablemente elevados. Las presiones de contacto entre el pin y el recubrimiento pueden calcularse mediante la ecuación 3.1,

$$P_{Hertziana} = \frac{3 F}{2 \pi [3/4 \pi F R (k_{pin} + k_{recubrimiento})]^{2/3}} \quad (3.1)$$

Siendo  $P_{Hertziana}$  la presión de contacto (MPa), F la fuerza (N) aplicada sobre el pin, R su radio (3 mm) y k viene dado por la ecuación 3.2,

Capítulo 3 Tratamientos de superficie

$$k_{pin} = \frac{1 - \mu_{pin}}{\pi E_{pin}} \quad y \quad k_{recubrimiento} = \frac{1 - \mu_{recubrimiento}}{\pi E_{recubrimiento}} \quad (3.2)$$

Para la realización de estos cálculos se han tomado los valores de módulo elástico obtenidos en los ensayos de ultramicrodureza (408 GPa y 320 GPa para los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N respectivamente), mientras que el coeficiente de Poisson de los recubrimientos se ha aproximado a un valor de 0.3. En la tabla 3-4 se indican las presiones de contacto (presiones hertzianas) correspondientes a los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N.

Tabla 3-4: Presiones de contacto pin-recubrimiento (MPa)

	Carga aplicada, F (N)		
	2	5	10
TiN	1452	1971	2483
(Ti,Al)N	1312	1780	2242

En las figuras 3-40 y 3-41 se representa gráficamente la variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas, para los ensayos realizados en el recubrimiento de TiN con cargas aplicadas de 2 y 5 N respectivamente.

Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

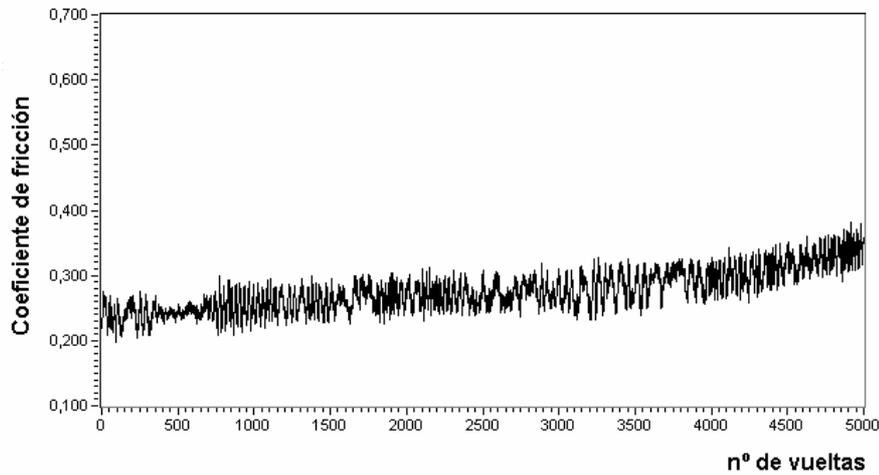


Figura 3-40: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de TiN, para una carga aplicada de 2N.

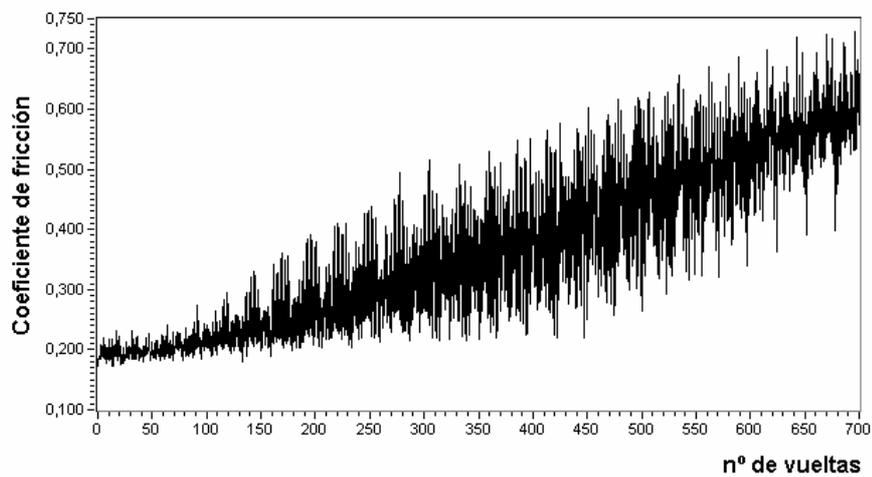
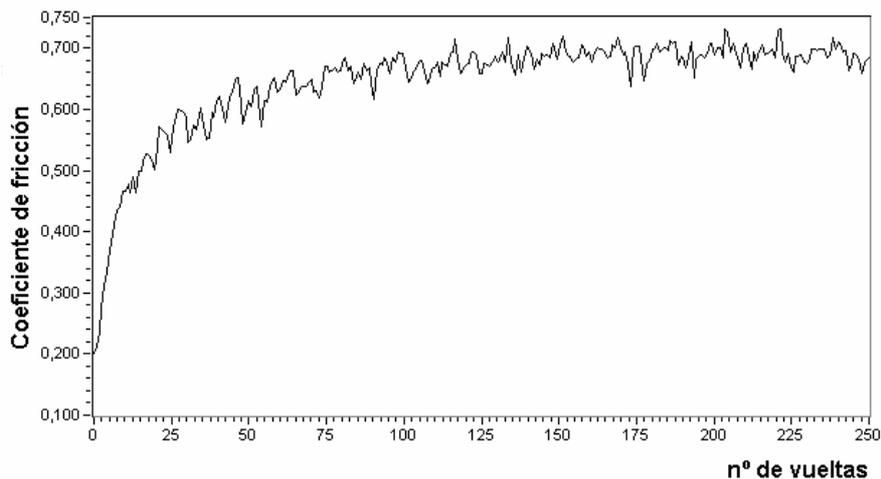


Figura 3-41: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de TiN, para una carga aplicada de 5N.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

En las gráficas anteriores, podemos ver cómo el coeficiente de fricción inicial del TiN, el cual puede tomarse como el coeficiente de fricción estático, es del orden de 0,24 para una carga aplicada de 2 N y se reduce a 0,2 al aumentar la carga a 5 y 10 N. Por otra parte, a medida que transcurre el ensayo el coeficiente de fricción va aumentando como consecuencia del proceso de desgaste del recubrimiento, hasta alcanzar los valores correspondientes al sustrato.

Es de destacar cómo este fenómeno aumenta de forma considerable a medida que aumenta la carga aplicada sobre el pin, siendo extremadamente rápido en el caso de una carga de 10N (figura 3-42).



*Figura 3-42: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de TiN, para una carga aplicada de 10N.*

En los ensayos realizados a 10N, el rápido aumento del coeficiente de fricción cabe atribuirlo, más que a un proceso de desgaste abrasivo, a una pérdida total de la adherencia del recubrimiento de TiN sobre el sustrato de la aleación Ti-0,2Pd, lo cual comporta su desprendimiento. Este hecho está justificado por la gran diferencia de durezas entre el recubrimiento y el sustrato, así como por el diferente grado de plasticidad entre ambos (ver tabla 3-2). Así el recubrimiento de TiN

### Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

presenta una recuperación elástica del 65,5% mientras que la del sustrato es de un 42%. Esto comporta que la presión del pin sobre el material cause una mayor deformación plástica en el sustrato que en el recubrimiento, de manera que a medida que se realiza el ensayo, el recubrimiento va quedando tensionado lo cual se traduce en un agrietamiento del mismo, produciéndose al final su rotura y su rápida eliminación de la superficie del sustrato. Una posible mejora o solución de este problema podría consistir en incrementar la dureza del sustrato antes de efectuar el proceso de deposición por PVD (apartado 3.2.5.2).

Para los recubrimientos de (Ti,Al)N, el comportamiento a fricción es similar al del TiN, observándose los mismos problemas de adherencia al incrementarse la carga aplicada. En las figuras 3-43 y 3-44 se muestra la evolución del coeficiente de fricción para los ensayos realizados para cargas aplicadas de 2 y 5 N.

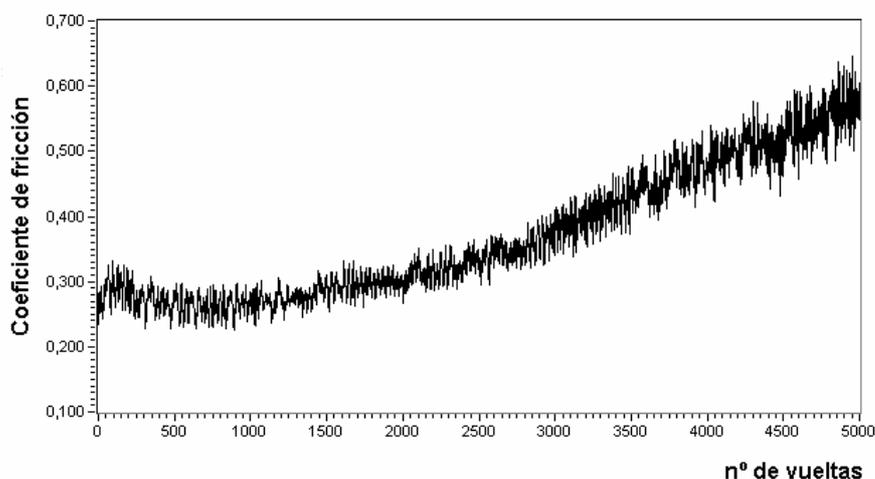


Figura 3-43: Evolución del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de (Ti,Al)N, para una carga aplicada de 2N.

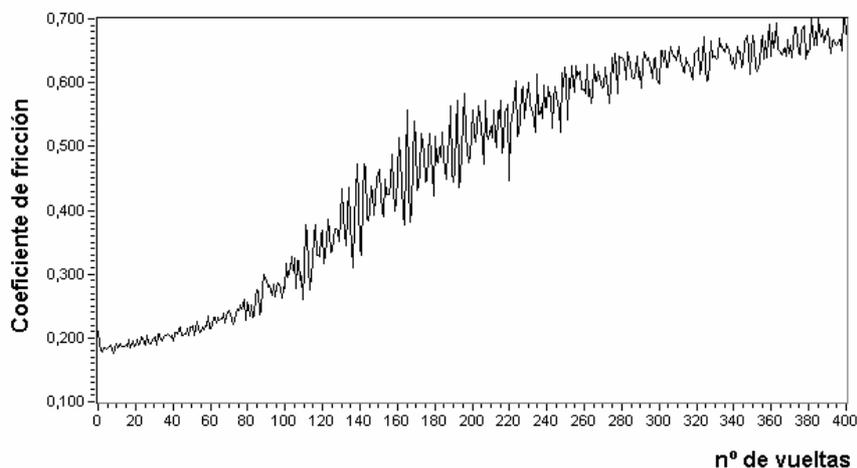


Figura 3-44: Evolución del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de (Ti,Al)N, para una carga aplicada de 5N.

En este caso los valores de coeficiente de fricción iniciales son de 0,28 para cargas aplicadas de 2 N y 0,22 para valores de carga de 5 y 10N. Por otra parte, también puede observarse cómo para este recubrimiento, el aumento del coeficiente de fricción durante el ensayo y por consiguiente el desgaste del recubrimiento se produce de forma ligeramente más rápida que con el recubrimiento de TiN.

### 3.2.5.2 TiN y (Ti,Al)N sobre un sustrato de Ti-0,2Pd endurecido por nitruración

Tal como ya se ha comentado en el apartado anterior, para intentar mejorar la adherencia de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N se ha aumentado la dureza del sustrato mediante un proceso de nitruración gaseosa previo al proceso de recubrimiento mediante la técnica CAPD. Para ello se han introducido las muestras en un horno tubular con una atmósfera controlada de N<sub>2</sub> gas, a una

### Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

temperatura de 900 °C durante un periodo de 8 horas. Este proceso produce un endurecimiento de la superficie de la aleación Ti-0,2Pd (ver apartado 3.1.4), alcanzándose valores de dureza plástica del orden de 15700 N.mm<sup>-2</sup>, netamente superiores a los de la aleación Ti-0,2Pd sin nitrurar (2807 N.mm<sup>-2</sup>).

Una vez enfriadas las muestras, se ha procedido a la realización de un ligero desbaste de la superficie con la finalidad de eliminar la existencia de posibles óxidos superficiales y mejorar el acabado superficial del material. Para comprobar la dureza del material después de este proceso de desbaste se ha llevado a cabo una medida de las propiedades mecánicas superficiales mediante la utilización de un ultramicroindentador aplicando una carga de 30 mN. En la figura 3-50 se muestra la gráfica correspondiente al valor medio de los diferentes ensayos realizados.

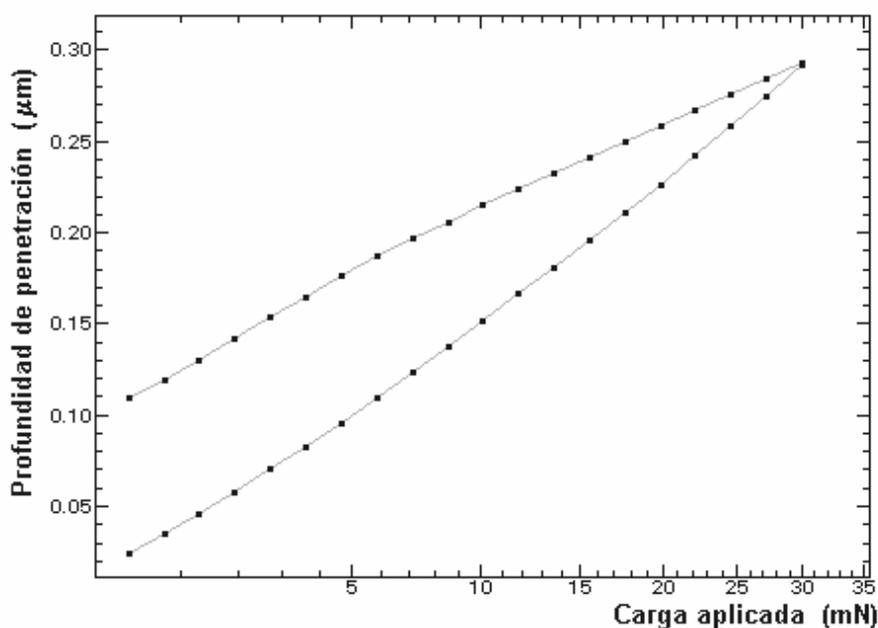


Figura 3-45: Curva "profundidad-carga aplicada" para la muestra nitrurada a 900 °C durante 8 horas.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

En la tabla 3-5 se indican las propiedades elasto-plásticas obtenidas en los ensayos realizados (carga aplicada 30 mN) sobre la aleación Ti-0,2Pd nitrurada a una temperatura de 900 °C durante un periodo de 8 horas y los valores obtenidos anteriormente para la aleación sin nitrurar.

Tabla 3-5

	HU N/mm <sup>2</sup>	H <sub>plas</sub> N/mm <sup>2</sup>	E GPa	W <sub>t</sub> nJ	W <sub>e</sub> nJ	W <sub>r</sub> nJ
Ti-0,2Pd	2261	2807	117,2	7,26	1,34 (18,5%)	5,92 (84,5%)
Ti-0,2Pd nitrurada	7286	14578	192,2	3,68	2,10 (56,87%)	1,59 (43,13%)

Los valores obtenidos son ligeramente peores en comparación con los resultados presentados anteriormente para las muestras nitruradas, como consecuencia de la realización del proceso de desbaste que ha supuesto la eliminación de una fina capa superficial.

Una vez efectuado el endurecimiento superficial de la aleación se procede a la realización nuevamente de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N mediante la técnica CAPD, empleando los mismos parámetros y condiciones usadas en el proceso realizado anteriormente (apartado 3.2.2).

Sobre las piezas recubiertas se han realizado nuevamente ensayos de microdureza con cargas aplicadas de 30 mN, obteniéndose valores similares a los obtenidos en las piezas recubiertas sobre la aleación sin nitrurar. Estos resultados son lógicos, y reafirman el hecho de que la pequeña profundidad alcanzada en los ensayos evita la posible influencia del sustrato en las propiedades mecánicas del recubrimiento.

### Apartado 3.2 Obtención de recubrimientos por PVD: TiN y (Ti,Al)N

Por otra parte, se han repetido los ensayos de fricción, con cargas de 2, 5 y 10 N, observándose una mayor adherencia de los recubrimientos en comparación con las muestras sin nitrurar, si bien, el proceso de desgaste sigue produciéndose de forma relativamente rápida. En las figuras 3-46 y 3-47 se muestra la evolución de coeficiente de fricción para el recubrimiento de TiN para cargas aplicadas de 5 y 10 N respectivamente.

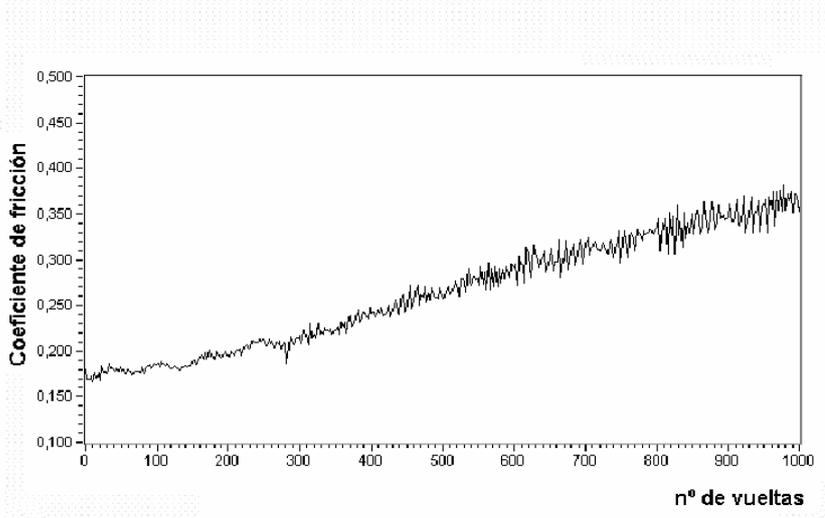


Figura 3-46: Evolución del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de TiN, para una carga aplicada de 5N.

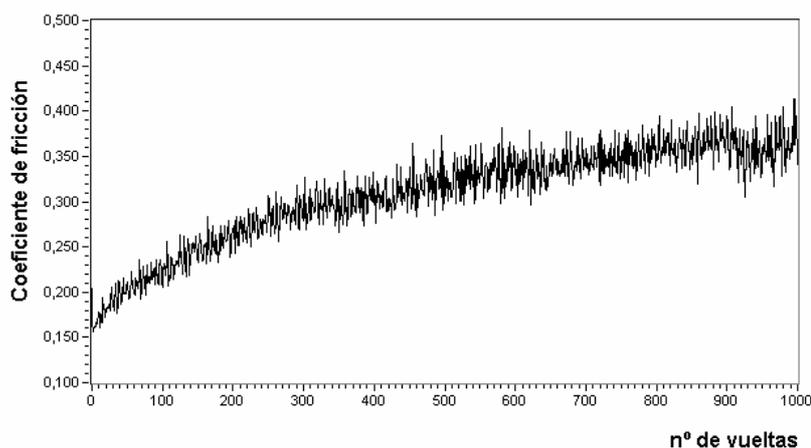


Figura 3-47: Evolución del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de TiN, para una carga aplicada de 10 N.

### Capítulo 3 Tratamientos de superficie

Si comparamos las dos figuras anteriores con las correspondientes a las muestras sin nitrurar (fig. 3-41 y 3-42) podemos observar cómo el proceso de desgaste se ha producido de forma más paulatina. Así en la tabla 3-6 se indica para el recubrimiento de TiN, el número de vueltas que ha durado el ensayo hasta alcanzar un coeficiente de fricción de 0,350.

Tabla 3-6

	TiN	TiN (sustrato nitrurado)
5 N	300	900
10 N	10	600

En el recubrimiento de (Ti,Al)N depositado sobre los sustratos nitrurados, también se ha observado una notable mejora de la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, tal como podemos ver en la figura 3-48, en la que se muestra la evolución del coeficiente de fricción correspondiente al ensayo realizado con una carga aplicada de 5 N.

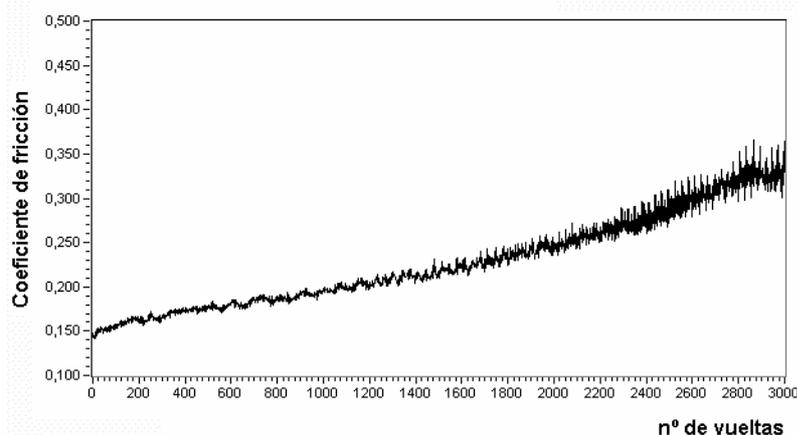


Figura 3-48: Evolución del coeficiente de fricción en función del número de vueltas para el recubrimiento de (Ti,Al)N, para una carga aplicada de 5 N.

### **3.2.6 Análisis de resultados**

Dentro de los procesos de Deposición en fase vapor (PVD) el método CAPD ("Cathodic Arc Plasma Deposition") permite la correcta obtención de recubrimientos duros depositados en capas finas, tanto para compuestos binarios como ternarios.

Mediante esta técnica se han obtenido los recubrimiento de TiN y (Ti,Al)N. Ambos recubrimientos muestran unas propiedades mecánicas netamente superiores en comparación con el sustrato empleado (Ti-0,2Pd), si bien, las capas de TiN parecen presentar una dureza ligeramente superior respecto a las capas de (Ti,Al)N.

Los valores del coeficiente de fricción correspondientes a los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N ( $\mu$  . 0,25) son inferiores respecto al sustrato sin recubrir ( $\mu$  . 0,50), lo cual mejorará la resistencia al desgaste del material. Ahora bien, como consecuencia de la elevada diferencia entre la dureza y la recuperación elástica existente entre los recubrimientos y el sustrato, la adherencia de las capas no es suficientemente buena, lo cual comporta el repentino desprendimiento del recubrimiento provocando un proceso de desgaste más rápido de lo esperado. Este hecho es más acusado al aumentar el valor de la carga aplicada en los ensayos.

De los resultados obtenidos en este capítulo puede afirmarse que el recubrimiento de TiN tiene unas características elasto-plásticas ligeramente superiores al recubrimiento de (Ti,Al)N, si bien, es difícil concluir cual de los dos presentará un mejor comportamiento de resistencia frente al desgaste ya que ambos recubrimientos presentan valores similares del coeficiente de fricción.

### *Capítulo 3 Tratamientos de superficie*

La deposición de los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N sobre un sustrato de la aleación Ti-0,2Pd previamente endurecido por nitruración gaseosa permite mejorar notablemente la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.