

## FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA PARA APLICACIONES EN ÚTILES DE MECANIZADO

Díaz-Parralejo, A.; Sánchez-González, J.; Díaz-Díez, M<sup>a</sup> A.;

Cuerda-Correa, E. M.; Macías-García, A.

*Universidad de Extremadura*

### Abstract

This work is focused on the design and preparation of ZrO<sub>2</sub>-, TiN- and TiAlN-based multilayer coatings by combination of different strategies. Films have been deposited onto stainless and tool steels with the aim of characterizing the coatings as well as of analyzing their behavior in order to optimize the service capacity, enlarge the working life and minimize the production costs. The results obtained reveal a good compatibility of the preparation procedures that may complement each other through an optimal combination of layers in terms of thickness and densification thus leading to an optimization of the properties of the multilayer coatings.

**Keywords:** *Coatings, zirconia, mechanical characterization, tools*

### Resumen

Este trabajo se ha centrado en el diseño y obtención de recubrimientos multicapa de base ZrO<sub>2</sub>, TiN y TiAlN mediante la combinación de diversas técnicas de recubrimiento. Las diferentes películas han sido aplicadas sobre aceros inoxidable y aceros de herramienta, con la finalidad de caracterizar tales recubrimientos y estudiar su comportamiento sobre estos sustratos con el objetivo final de mejorar su capacidad de trabajo, alargar su vida útil y reducir los costes de producción. Los resultados obtenidos indican una buena compatibilidad entre algunas de las técnicas utilizadas, pudiendo llegar a complementarse unas y otras a través de una óptima alternancia entre las capas, el espesor y la densificación de las mismas, logrando una mejora en las propiedades de los recubrimientos multicapa.

**Palabras clave:** *Recubrimientos, zircona, caracterización mecánica, herramientas*

### 1. Introducción

La utilización de materiales en forma de películas delgadas es sin duda un tema de gran actualidad, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico (Albella, 2004). El estudio y desarrollo de recubrimientos y capas finas está encaminado a mejorar el diseño y las prestaciones de los materiales, así como a conseguir la mejora continua y la reducción de los costes de producción.

La protección superficial mediante recubrimientos cerámicos puede ser la solución de muchos problemas prácticos, por lo que el estudio y desarrollo de técnicas de recubrimiento con estos materiales constituye un área de gran interés científico y tecnológico (Brinker,

1990; Livage, 1988). Los recubrimientos de circona ( $ZrO_2$ ) son utilizados en numerosas aplicaciones tecnológicas. Destacan las herramientas de corte, barreras térmicas, turbinas y motores de combustión, etc. En estas y en otras aplicaciones los materiales trabajan en condiciones extremas, estando sometidos a tensiones de contacto, choques térmicos y agentes químicos que pueden provocar el fallo catastrófico del sistema. La ingeniería de superficies está presente en la manufactura de numerosos productos industriales. Por ejemplo, la mayoría de los componentes de un motor de inyección o de cualquier vehículo son tratados por alguna técnica relacionada con tratamientos superficiales, tratamientos térmicos, recubrimientos, etc. La utilización de recubrimientos como barreras térmicas en turbinas, cámaras y motores de combustión es una idea que resulta cada día más atractiva (Esteve, 2000).

Existen diversos procedimientos para la fabricación de recubrimientos cerámicos, entre los que destacan la técnica PVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), plasma spray, sol-gel, etc. (Kaya, 2005; Liang, 2006; Rebib, 2008). La idoneidad de cada uno de los métodos depende del tipo de sustrato, así como de las propiedades del recubrimiento que se desea obtener (ver figura 1).



Figura 1.- Procesos de recubrimiento por PVD y plasma spray.

Así, por ejemplo, la deposición física y química en fase vapor (PVD y CVD) constituyen unas técnicas de recubrimiento avanzadas de amplia difusión y versatilidad, además de encontrarse bien implantadas a nivel industrial (Schintlmeister, 1984; Mathur, 2008). Dichas técnicas permiten la obtención de recubrimientos mediante procedimientos físicos (bombardeo iónico, plasma, láser, etc.) o químicos (reacciones de gases precursores en el interior de un reactor), y se aplican a una gran cantidad de sustratos (ver figura 2) obteniéndose la protección de superficies y materiales que operan en ambientes agresivos (fricción, desgaste, corrosión, etc.), así como una extraordinaria multifuncionalidad (capas de elevada dureza, capas decorativas, células solares, microelectrónica, etc.).



Figura 2.- Herramientas y componentes recubiertos por PVD.

La vía sol-gel constituye una de las alternativas más interesantes para obtener películas delgadas cerámicas, existiendo múltiples ejemplos en la literatura que ilustran sobre su versatilidad y simplicidad. Esta metodología presenta además ciertas ventajas frente a otras técnicas, como son las bajas temperaturas de procesado, control preciso de la composición química, etc. (Liang, 2008). Actualmente, existe una amplia variedad de recubrimientos sol-gel que han sido desarrollados para aplicaciones en diversas áreas como la óptica (figura 3), electrónica, opto-electrónica, mecánica, fotónica, biotecnología, química, etc.

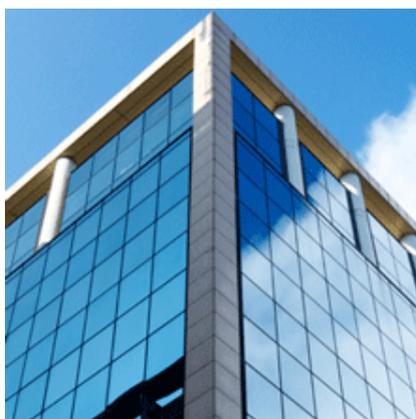


Figura 3. Fachada acristalada mediante vidrios con recubrimientos reflectantes.

El estado actual de los conocimientos sobre la metodología sol-gel es bastante amplio en relación a los aspectos básicos de este proceso (Wen-Chao, 2002). De hecho, existe un fuerte ímpetu en la investigación tecnológica motivado por las aplicaciones de los materiales preparados por la ruta sol-gel (Liaang, 2007). Los esfuerzos de los científicos y tecnólogos en esta metodología se justifican, entre otras razones, por las poderosas ventajas que tiene esta ruta de síntesis, entre las que cabe destacar que permite la preparación de materiales con composiciones inéditas imposibles de obtener por otros métodos, la síntesis de polvos cerámicos con superficie específica y reactividad elevada, la síntesis de materiales sólidos con porosidad controlada, la obtención de sólidos densos con tratamientos térmicos a temperaturas relativamente bajas, así como la síntesis de películas sobre sustratos de diversa naturaleza o autosoportadas, y todo ello con costes relativamente bajos.

Sin embargo, existen determinados aspectos básicos sobre la investigación y desarrollo de todos estos recubrimientos que necesitan ser mejorados. Concretamente, en los recubrimientos obtenidos por PVD, la adherencia y los mecanismos de anclaje de las capas a los sustratos sobre los que se aplican, así como el estudio de las interfases generadas necesitan de un exhaustivo estudio y conocimiento, ya que nos ayudarían a entender, mejorar y evitar el fallo adhesivo de las capas al sustrato. La metodología sol-gel se presenta como un complemento ideal en estos recubrimientos, ya que puede aportar películas con fuertes enlaces químicos entre el sustrato y los recubrimientos por PVD que mejoren extraordinariamente la capacidad de anclaje a los sustratos. De igual forma, los recubrimientos obtenidos por CVD, en numerosas ocasiones presentan una porosidad y rugosidad superficial que, a veces, constituye un problema específico para determinadas aplicaciones. En la mayoría de las ocasiones es necesario proceder a un pulido adicional de la superficie. La tecnología sol-gel podría constituir un complemento ideal para estas capas obtenidas por CVD, pues con su aplicación se minimizaría la rugosidad, se consigue el sellado de la superficie y se comunicaría alguna cualidad superficial extra al material. Por

ejemplo, se puede mejorar el coeficiente de rozamiento, aumentar la protección frente a la oxidación y corrosión química, etc.

Otro aspecto importante por el que actualmente se orientan las investigaciones en el campo de los recubrimientos se basa en generar recubrimientos multicapa, consistentes en una sucesión de capas alternadas (normalmente dos materiales de distinta naturaleza) y con espesores que oscilan entre los 100 nanómetros hasta varias micras. Los recubrimientos multicapa, obtenidos por dipping mediante la combinación y alternancia de películas sol-gel de distinta naturaleza, permitirán adaptar mejor las características elasto-plásticas entre el recubrimiento y el sustrato, mejorando su tenacidad y resistencia a la fractura, al tiempo que mantienen la dureza y resistencia al desgaste de la capa.

Concretamente, en el presente trabajo se han desarrollado nuevos recubrimientos multicapa mediante la combinación de capas sol-gel con capas depositadas por PVD (TiN, TiAlN, ZrO<sub>2</sub>) tratando de mejorar la capacidad de anclaje de estas capas al sustrato, y capas obtenidas por CVD (TiC, TiCN, TiN) para tratar de mejorar su calidad superficial en cuanto a rugosidad y sellado de las mismas. Se ha buscado la optimización del espesor, la compacidad, la microestructura y la alternancia o estratificación de las capas, con el fin de establecer las pautas a seguir para el diseño inteligente de estructuras multicapa resistentes, multifuncionales y mejor adaptadas a unas determinadas exigencias industriales.

## 2. Metodología

Los recubrimientos de PVD y CVD fueron depositados mediante un sistema de deposición de arco multicátodo y en una unidad de deposición industrial a presión atmosférica, respectivamente, por la empresa Tratamientos Térmicos Carreras (TTC). Los recubrimientos preparados por PVD consisten en capas de TiN y TiAlN producidos por deposición en fase vapor a partir de cátodos metálicos de titanio y aluminio con una mezcla de gases de argón y nitrógeno reactivo. El proceso de CVD se realizó usando como precursores TiCl<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y Ar. Más detalles acerca de los procesos de deposición pueden encontrarse en trabajos previos de diversos autores (Esteve, 2000; Schintlmeister, 1984).

Los recubrimientos de ZrO<sub>2</sub> fueron preparados a partir de disoluciones precursoras sol-gel. Las disoluciones fueron preparadas añadiendo n-propóxido de circonio (ZNP) en 1-propanol con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Estas disoluciones fueron mezcladas con otra disolución de acetato de ytrio (YAc-4H<sub>2</sub>O) en propanol (PrOH) y HNO<sub>3</sub>, para obtener las disoluciones precursoras de ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tras una hora de agitación se añadió agua destilada en cada disolución sin parar la agitación. Después de 2 horas más de agitación se obtiene la disolución final con un pH de 0.5 y una relación molar de ZNP/alcohol/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> de 1/15/6/1.

Para el propósito de este trabajo se han utilizado sustratos de acero inoxidable AISI-310 y acero para herramientas AISI-D2 previamente endurecido mediante temple y revenido. Antes del proceso de depósito, los sustratos fueron desbastados y pulidos hasta una rugosidad superficial aproximada  $R_a = 0.5 \mu\text{m}$ .

El espesor de las películas de PVD y CVD se determinó mediante espectrometría de emisión óptica por descarga luminosa (GDOES) (LECO, SA-2100) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (HITACHI S-3600N). Para determinar el espesor y la densificación de las películas sol-gel se utilizó un espectrómetro de transmisión óptica UV-Visible (Termo Spectronic, Helios  $\alpha$ ); a través de la obtención del índice de refracción, y aplicando las expresiones propuestas por Swanepoel (Swanepoel, 1983) y Yoldas (Yoldas, 1980) es posible determinar el espesor y la porosidad de las capas depositadas.

Para estudiar la topografía y la evolución microestructural de las películas se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica (AFM) (Park Scientific Instruments) y un microscopio electrónico de barrido, respectivamente. Así mismo, se ha utilizado un espectrómetro de emisión óptica por descarga luminosa para estudiar la composición y estratificación de los recubrimientos. Finalmente, se ha investigado el comportamiento mecánico de los recubrimientos multicapa, realizando para ello ensayos de micro y nanoindentación (figura 4) utilizando un ultramicrodurómetro (Fischerscope, modelo H-100).



Figura 4. Equipo para ensayos de micro y nanoindentación.

### 3. Resultados y discusión

En la figura 5 se muestran los resultados experimentales de aplicar la espectroscopía GDOES a muestras correspondientes al acero AISI D2 recubierto por PVD con TiN y por CVD con TiC-TiNC-TiN. Se puede apreciar la distribución de los elementos en los recubrimientos, así como los espesores alcanzados en los procesos de depósito, estando alrededor de 3  $\mu\text{m}$  para los recubrimientos de PVD y 8  $\mu\text{m}$  para los de CVD.

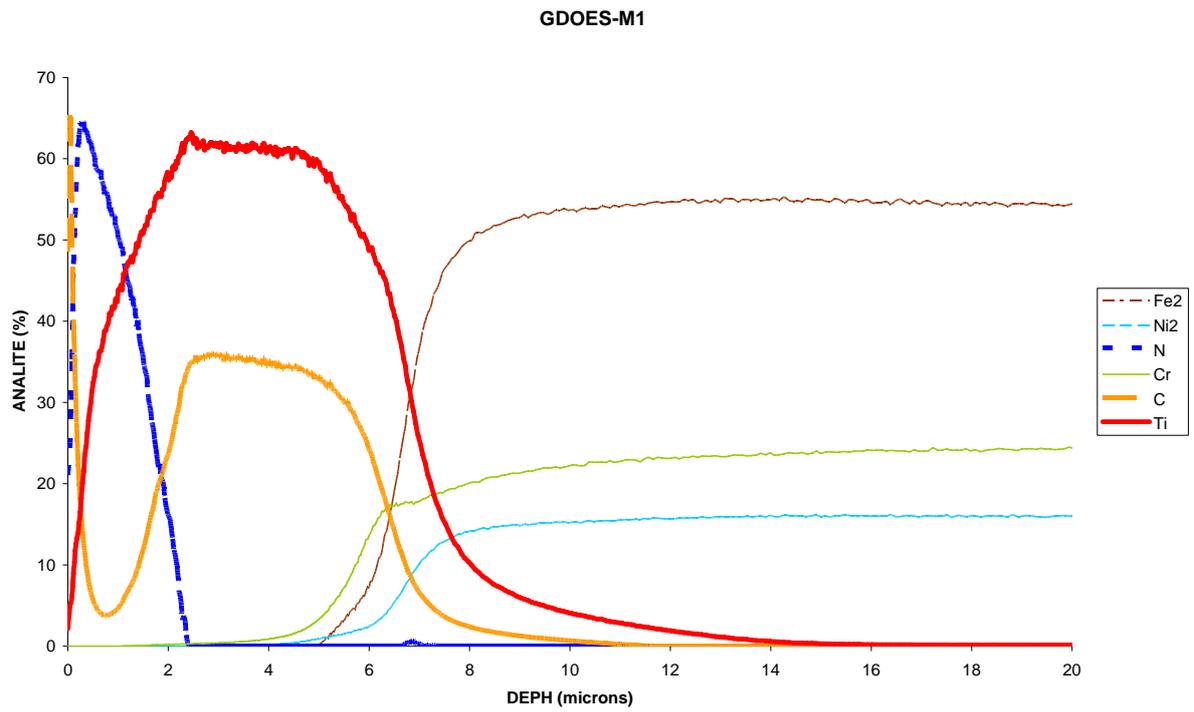


Figura 5. Acero AISI D2 recubierto por CVD con TiC-TiNC-TiN (M1) y por PVD con TiN (M2).

En la figura 6 se muestran algunos resultados comparativos de las imágenes topográficas obtenidas sobre recubrimientos de PVD y CVD, antes y después de aplicar sobre ellos una capa sol-gel de circona mediante la técnica dip-coating. Se observa el efecto nivelador que estas capas ejercen sobre los recubrimientos al disminuir la rugosidad superficial de unos 180 nm (a) hasta 150 nm (b), y de 400 nm (c) hasta 250 nm (d). Al mismo tiempo también ejerce un efecto sellante sobre los posibles defectos o grietas superficiales, con lo que se producirá un efecto beneficioso para el trabajo a fatiga y tribológico de estos recubrimientos.

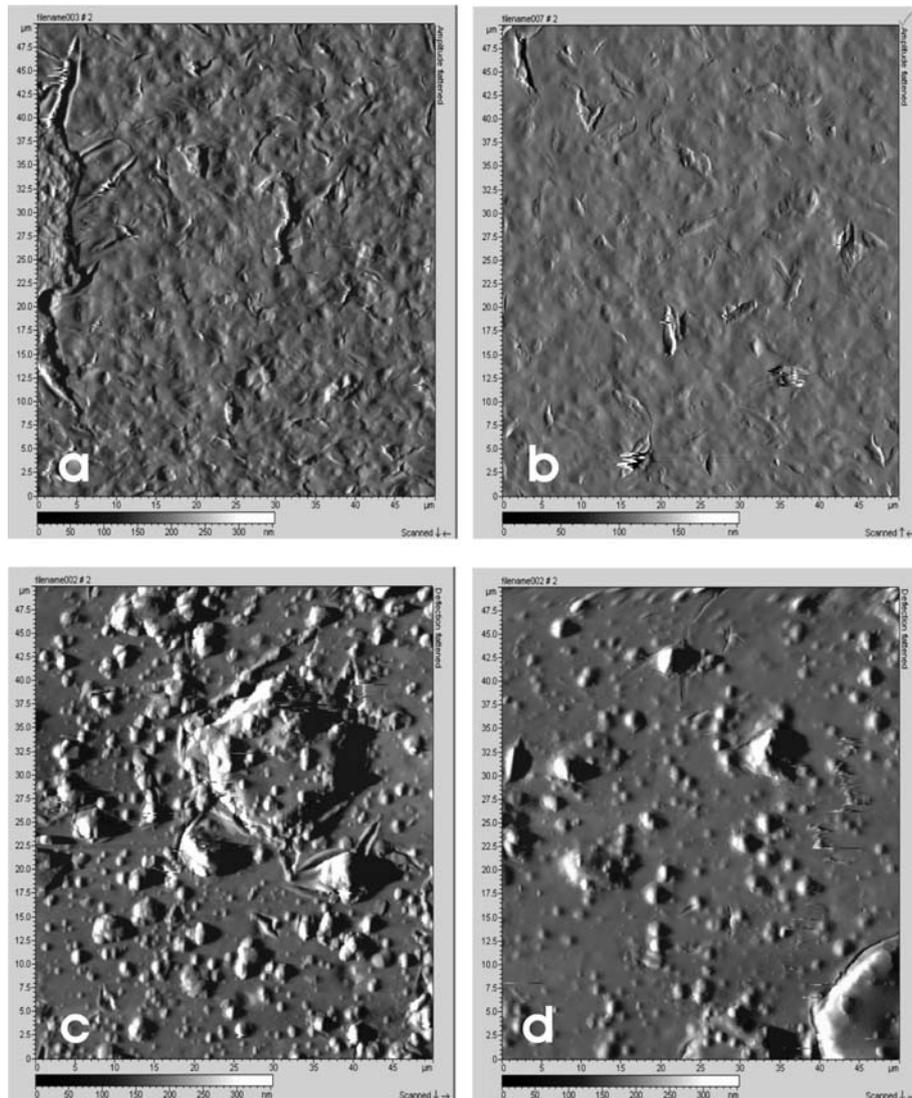


Figura 6. Recubrimientos por CVD de TiC-TiNC-TiN (a) y de TiC-TiNC-TiN + ZrO<sub>2</sub> (b), y por PVD de TiN (c) y de TiN + ZrO<sub>2</sub> (d).

Finalmente, en la figura 7 se presentan algunos de los ensayos de nanoindentación realizados en los recubrimientos depositados sobre los dos tipos de sustratos empleados en este estudio. Puede apreciarse como para un mismo valor de la carga aplicada en los ensayos, los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero AISI D2 presentan un comportamiento mecánico más resistente que aquellos recubrimientos depositados sobre sustratos de acero AISI 310.

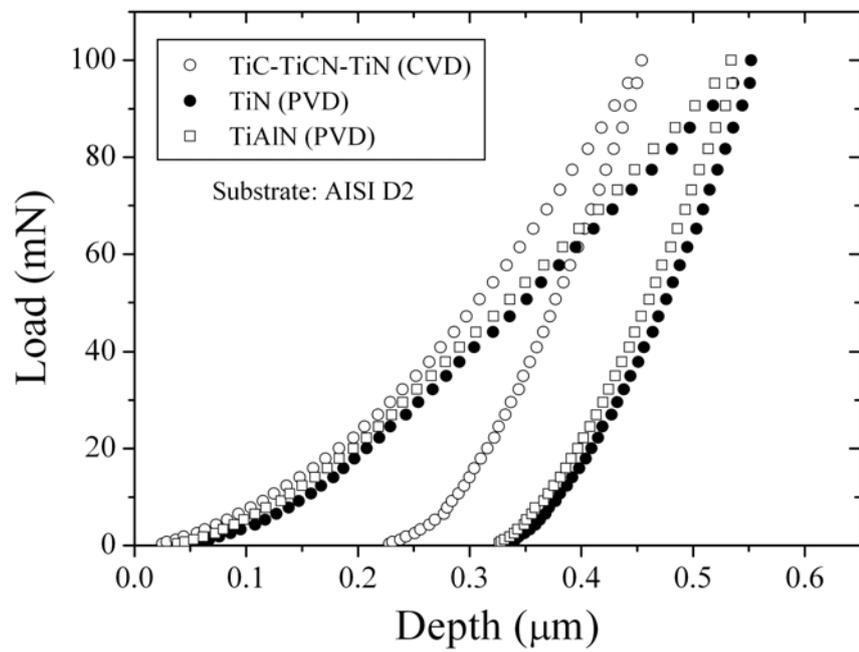
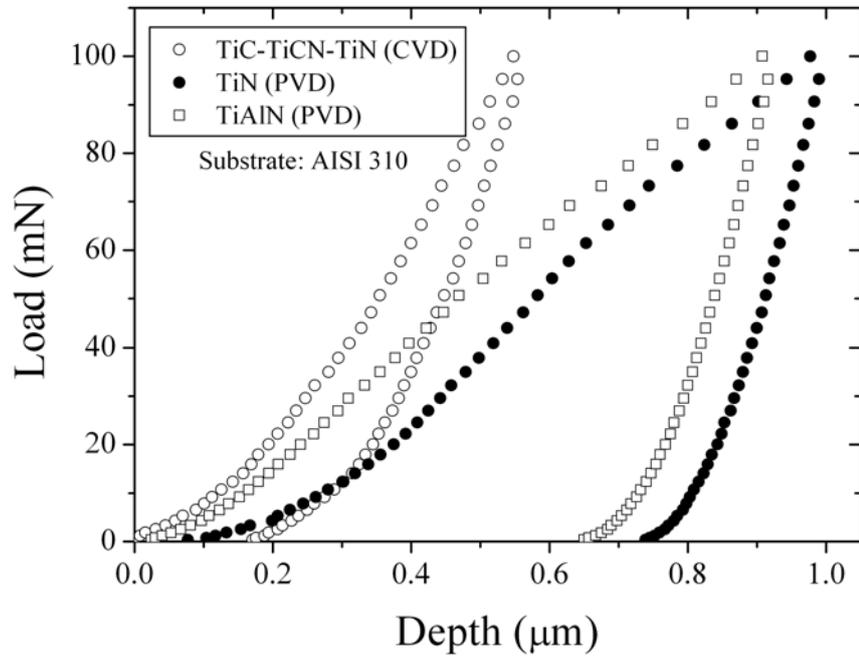


Figura 7. Ensayos de nanoindentación realizados en los recubrimientos depositados sobre los dos tipos de sustratos utilizados en este trabajo.

Así mismo, en la Tabla 1 se recogen los valores medios de dureza ( $H$ ) y módulo de Young ( $E$ ), calculados a partir de los ensayos de nanoindentación indicados anteriormente. Para bajas cargas los valores están en concordancia con los referenciados en la literatura científica sobre estos materiales (Wagner, 2008). Para cargas más altas (100 mN) donde la profundidad de penetración del indente sobrepasa 1/10 del espesor del recubrimiento, comienza a notarse la contribución del sustrato a la respuesta mecánica de los recubrimientos, principalmente en aquellas capas depositadas sobre acero inoxidable AISI 310. Es necesario hacer notar que para el caso concreto del recubrimiento de CVD sobre este último sustrato, no se aprecia la contribución del mismo puesto que se trata de un recubrimiento con un espesor mucho mayor, aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . Por último, también conviene mencionar que la aplicación de una capa sol-gel de  $\text{ZrO}_2$  encima de los recubrimientos de PVD y CVD, ha contribuido a mejorar el acabado superficial de las muestras mientras que apenas se produce merma alguna en los valores de resistencia mecánica del multicapa.

	2 mN		20 mN		100 mN	
	$H$	$E$	$H$	$E$	$H$	$E$
<b>D2 + TiN (PVD)</b>	25 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	24 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	20 $\pm$ 2	300 $\pm$ 10
<b>D2 + TiAlN (PVD)</b>	25 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	23 $\pm$ 2	310 $\pm$ 10	21 $\pm$ 2	300 $\pm$ 10
<b>D2 + TiC-TiCN-TiN (CVD)</b>	24 $\pm$ 2	310 $\pm$ 10	24 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	23 $\pm$ 2	310 $\pm$ 10
<b>310 + TiN (PVD)</b>	25 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	18 $\pm$ 2	310 $\pm$ 10	8 $\pm$ 1	140 $\pm$ 5
<b>310 + TiAlN (PVD)</b>	25 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	16 $\pm$ 2	300 $\pm$ 10	7 $\pm$ 1	135 $\pm$ 5
<b>310 + TiC-TiCN-TiN (CVD)</b>	25 $\pm$ 2	310 $\pm$ 10	24 $\pm$ 2	320 $\pm$ 10	23 $\pm$ 2	310 $\pm$ 10

Tabla 1. Valores medios de dureza ( $H$ ) y módulo de Young ( $E$ ), obtenidos en los recubrimientos depositados por PVD y CVD sobre acero AISI D2 y sobre acero AISI 310.

#### 4. Conclusiones

A partir de los resultados mostrados en el apartado anterior, las principales conclusiones que se pueden extraer son las siguientes:

- Los valores intrínsecos y extrínsecos del proceso sol-gel ( $\eta$ ,  $C_p$ ,  $\rho_s$ ,  $\nu$ , etc.) afectan a la estructura molecular formada durante la síntesis y, consecuentemente, esta estructura afecta a los espesores y a la densificación de las películas obtenidas.
- Las películas sol-gel actúan como excelentes capas de anclaje a los sustratos y muestran muy buena compatibilidad con otras películas de diversa naturaleza, permitiendo la aplicación posterior de capas con distintas técnicas de procesamiento. Asimismo, en algunos casos supone una mejora considerable en la calidad superficial de los recubrimientos obtenidos mediante otras técnicas de depósito, principalmente para la CVD.
- El comportamiento mecánico de los recubrimientos multicapa se ve afectado por la naturaleza del sustrato sobre el que se encuentran depositados, dependiendo obviamente de la profundidad o penetración de la indentación y de las cargas aplicadas sobre el recubrimiento, puesto que cuanto mayor es la penetración en el recubrimiento mayor es la contribución del sustrato.

## Referencias

- Albella, J. M.: *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, CSIC, 2004.
- Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science*. Academic Press, New York, 1990.
- Esteve, J., Martínez, C., et. al, *Microtribological characterization of group V and VI metal-carbide wear-resistant coatings effective in the metal casting industry*, Surface and Coating Technology, 113, 314-318, 2000.
- Kaya, C., Kaya, F., Su, B., et al. *Structural and functional thick ceramic coating by electrophoretic deposition*. Surface and Coatings Tech., 191, 303-310, 2005.
- Liaang, L.P., Sheng, Y. G., Xu, Y., et al. *Optical properties of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite films*. Thin Solid Films, 515, 7765-7771, 2007.
- Liaang, L.P., Sheng, Y. G., Xu, Y., et al. *Optical properties of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite films*. Thin Solid Films, 515, 7765-7771, 2007.
- Liang, L. P., Zhan, L., Xu, Y., et al. *Sol-gel deposition of highly reflective multilayer coatings from PVP-ZrO<sub>2</sub> hybrid systems*. Acta Physica Sinica, 55, 6175-6184, 2006.
- Liang, L.P., Xu, Y., Zhang, L., et al. *Polyvinylpyrrolidone/ZrO<sub>2</sub>-based sol-gel films applied in highly reflective mirrors for inertial confinement fusion*. J. sol-gel science and tech, 47, 173-181, 2008
- Livage, J., Henry, M. and Sánchez, C., C. *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. Progress in Solid State Chemistry, 18, 259-342, 1988.
- Mathur, S., Ruegamer, T., et al. *Functional metal oxide coatings by molecule-based thermal and plasma chemical vapour deposition techniques*. J. Nanoscience and Nanotech., 8, 2597-2603, 2008.
- Rebib, F., Laidani, N., Gottardi, G. et al. *Investigation of structural and optical properties of sputtered Zirconia thin films*, J. Applied Phy., 43, 363-368, 2008.
- Rebib, F., Laidani, N., Gottardi, G. et al. *Investigation of structural and optical properties of sputtered Zirconia thin films*, J. Applied Phy., 43, 363-368, 2008.
- Schintlmeister, W., Wallgram, W., et. al., *Cutting tool materials coated by chemical vapor deposition*, Wear, 100, 153-169, 1984.
- Swanepoel, R. J., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E: Sci. Instrum., 16, 1214-1222, 1983.
- Wagner, J., Mitterer, C., et. al., *The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings*, Refractory Metals and Hard Materials, 26, 120-126, 2008.
- Wen-Chao, L., Di, W., Ai-Dong, L., et al., *Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films*. Applied Surface Science, 191, 181-187, 2002.
- Yoldas, B. E., *Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surface*, Applied Optics, 19, 1425-1429, 1980.

## **Agradecimientos**

Los autores agradecen la colaboración de la empresa Tratamientos Térmicos Carreras, por el asesoramiento recibido y la aplicación de los recubrimientos por PVD y CVD. Así mismo, este trabajo se ha realizado gracias a la financiación recibida a través del Proyecto de Investigación, PRI07A070 del Plan de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Junta de Extremadura.

## **Correspondencia** (Para más información contacte con):

Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales.  
Área de Ciencia de los Materiales e Ing. Metalúrgica – Escuela de Ingenierías Industriales  
Av. de Elvas s/n 06071 Badajoz  
Phone: +34 924 289 600  
Fax: + 34 924 289 601  
E-mail: [adiazpar@unex.es](mailto:adiazpar@unex.es)