

## RECUBRIMIENTOS DUROS EN MULTICAPAS DE Cr/CrN OBTENIDAS POR SPUTTERING CON MAGNETRÓN DESBALANCEADO (UBM) Y DIFERENTES GRADOS DE DESBALANCE

### MULTILAYER HARD COATINGS OF Cr/CrN OBTAINED USING UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING (UBM) AND DIFFERENT DEGREES OF UNBALANCE

Ulises Piratoba\*

Escuela de Física UPTC, Tunja, Colombia

(Recibido: 07/2011. Aceptado: 11/2011)

#### Resumen

Como recubrimientos duros y tenaces con aplicaciones tribológicas y anticorrosivas, se obtuvieron Nano bicapas de Cr/CrN por sputtering reactivo en atmósferas de Ar y Ar+ N<sub>2</sub> respectivamente sobre silicio y sobre acero H13 al cual se le hizo un tratamiento previo de temple y revenido. Se usaron flujos de Ar y N<sub>2</sub> de 9 y 3 sccm respectivamente, un magnetrón desbalanceado Gencoa VT 100, que permite variar el coeficiente geométrico de desbalance  $K_G$  en el rango de 1.37 a 0.87, al variar la posición de su imán central. Se obtuvo una serie de 9 recubrimientos con 3 periodos de bicapa y 3 valores de  $K_G$  y otra serie de 5 recubrimientos con 5 valores de  $K_G$ . Todos los recubrimientos se caracterizaron mediante difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo de contacto y contacto intermitente o tapping. Los recubrimientos con espesores entre 1.08 y 1.67  $\mu\text{m}$ , presentaron superficies con formaciones globulares, elipsoidales y piramidales. Con el

---

\* ulisp3@hotmail.com

aumento en el desbalance se incrementaron: la nanodureza, la velocidad de crecimiento de las películas y el tamaño de los granos superficiales. La composición porcentual de las fases Cr, CrN y Cr<sub>2</sub>N, y las intensidades en los planos de difracción, no mostraron una tendencia definida con el aumento del desbalance.

**Palabras clave:** Recubrimientos duros, Multicapas de Cr/CrN, Magnetron desbalanceado.

### Abstract

Hard and tough coatings in the form of Cr/CrN bilayers were produced by reactive magnetron sputtering in Ar and Ar+N<sub>2</sub> atmospheres respectively onto Si and Steel (H13) substrates. An unbalanced magnetron (GENCOA VT 100) and different Ar and N<sub>2</sub> fluxes of 9 and 3 sccm respectively were used. The unbalanced geometric coefficient ( $K_G$ ) was varied between 1.37 and 0.87 by varying the magnetron position. Two series of coatings were produced. The first one of nine samples produced with three different bilayers periods and three different  $K_G$  values and the second one with five samples produced with five different  $K_G$  values. All coatings were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The coatings with thickness between 1.08 and 1.67  $\mu\text{m}$  showed different surfaces with globular, ellipsoidal and pyramidal formation. By increasing the unbalance increased the nano hardness, the growth rate and the particles size. However, the chemical composition of Cr, CrN y Cr<sub>2</sub>N and the diffraction planes did not show a definite tendency as a function of unbalance grade.

**Keywords:** Hard coatings, multilayers of Cr/CrN, unbalanced magnetron (UBM).

### Introducción

Para proteger la superficie de elementos y dispositivos metálicos, se ha optado por la aplicación de recubrimientos duros, lo que ha favorecido el desarrollo de áreas tecnológicas como el maquinado,

la extrusión, el moldeo y el desarrollo de microelectromecanismos que funcionan por largos periodos, algunos sin necesidad de lubricantes [1]. Nitruros, carburos y óxidos de algunos metales de transición son algunos de los recubrimientos usados e investigados, principalmente el TiN, posicionado comercialmente como el más representativo de los recubrimientos duros. El CrN tiene una estructura compacta y de bajos esfuerzos residuales, permitiendo depositar recubrimientos con espesores mayores a otros producidos por PVD, lográndose recubrimientos hasta de 10 micras sin problemas de adherencia [2]. El CrN ha venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN [3], pues sus propiedades mecánicas y tribológicas son muy similares, posee una mayor resistencia a la oxidación y al desgaste a altas temperaturas [4], se logran velocidades de depósito hasta 3 veces mayores que las del TiN [5, 6], tiene una estructura equiaxial mas densa y de menor porosidad a la del TiN cuyo crecimiento es columnar, presentando así menos problemas de corrosión por picadura [7–10]. Recubrimientos de CrN se aplican igualmente en campos donde tradicionalmente se usan recubrimientos electrolíticos de cromo [11–13], siendo más duros y resistentes al desgaste.

Los recubrimientos en multicapas, con materiales nano estructurados o en composiciones que varían con la distancia a la interface, han mostrado un superior desempeño frente a los recubrimientos de una sola capa, porque en las interfaces se obstruye la propagación de grietas y dislocaciones, y en ellas se nuclean y crecen nuevos cristales mejorándose la dureza y estabilidad del recubrimiento. Materiales cerámicos como los nitruros, carburos u óxidos metálicos se caracterizan por ser muy duros pero frágiles, y los metálicos por ser muy tenaces aunque menos duros que los cerámicos; la combinación en multicapas de un material cerámico con uno metálico, parece favorecer sus ventajas individuales, obteniéndose recubrimientos duros y tenaces, de excelente adhesión al sustrato.

Con el empleo de magnetrones se incrementa la intensidad de los plasmas, y con su evolución de magnetrones convencionales o balanceados a la configuración conocida como magnetrón desbalanceado, se ha mejorado la eficiencia de los procesos de

sputtering y la calidad de las películas depositadas. En ésta configuración, varias líneas de campo magnético se orientan hacia el sustrato favoreciéndose la formación de flujos iónicos hacia el mismo. Para cuantificar el grado de desbalance de los magnetrones, se han venido usando los coeficientes definidos por Svadkoski et al. [14], en particular el coeficiente geométrico de desbalance  $K_G$ , que se usa en este trabajo y que se define como el cociente entre la distancia a la cual se anula la componente axial del campo magnético, medida desde la superficie del blanco, y el diámetro de la zona pulverizada en el blanco; el mayor desbalance se obtiene con los menores valores de  $K_G$ . Se han hecho estudios sobre la configuración espacial, representaciones bi o tridimensionales de las componentes radial y axial del campo magnético, medidas o calculadas [15–19], pero existen pocos trabajos sobre la influencia del grado de desbalance en los procesos de crecimiento y en las propiedades de desempeño de los recubrimientos, tema de este trabajo.

## Materiales y Métodos

Los recubrimientos fueron obtenidos con sistema de Sputtering con magnetrón. Se utilizaron presiones del orden de  $10^{-3}$  Pa, flujos de 9 sccm de Ar para obtener Cr y de Ar + 3 sccm de  $N_2$  para obtener CrN, sobre sustratos de silicio (100) y sobre discos de acero H13 de 15 mm de diámetro por 2 mm de espesor (composición nominal del H13: 0.32-0.45 C, 0.8-1.20 Si, 0.20-0.50 Mn, 4.75-5.5 Cr, 0.8-1.20 V, 1.10-1.75 Mo, Fe balance (wt. %)). Los sustratos de acero H13 fueron pulidos con papel abrasivo hasta No. 1200 y paños con alúmina de  $1 \mu\text{m}$  hasta obtener brillo espejo. Todos los sustratos fueron sometidos a tratamientos de temple y revenido.

Un blanco de Cr (pureza del 99.95%, diámetro de 4 pulgadas y 0.125 pulgadas de espesor), se ubicó sobre un magnetrón Gencoa VT 100 en que permite, mediante un tornillo micrométrico ubicado fuera de la cámara, alejar el imán central hasta en 16 mm aumentando así el desbalance del campo magnético. Frente al blanco, a unos 5 cm se ubicaron los sustratos.



Se obtuvieron dos series de recubrimientos con espesores totales proyectados de 1.0  $\mu\text{m}$ : inicialmente se obtuvieron 9 muestras correspondientes a 3 valores del coeficiente geométrico de desbalance  $K_G$  y a 3 periodos o espesores de bicapa  $\Lambda$ , con corriente de descarga de 400 mA y los demás parámetros como se indican en la tabla 1. Luego se depositaron 5 recubrimientos para 5 valores  $K_G$ , de 25 bicapas con periodos  $\Lambda$  proyectados de 40 nm sobre una capa inicial de anclaje de Cr de unos 100 nm, potencial de descarga 160 watts y los demás parámetros como se indican en la tabla 1.

Muestra	$\Lambda$ (nm)	$K_G$ (nm)	Presión Cr/CrN (Pa)	Cr/CrN (Wattios)	nH (Gpa)	E.T. ( $\mu\text{m}$ )
U1	200	1.37	0.26/0.47	140/137	16	1.08
U2	100	1.37	0.24/0.48	140/137	18	1.05
U3	20	1.37	0.23/0.51	141/137	20	1.23
U4	200	1.2	0.24/0.48	150/147	16	1.19
U5	100	1.2	0.24/0.48	151/148	19	1.54
U6	20	1.2	0.23/0.49	152/148	21	1.57
U7	200	0.85	0.24/0.44	187/182	18	1.57
U8	100	0.85	0.24/0.46	183/179	21	1.62
U9	20	0.85	0.23/0.49	183/179	25	1.37

$\Lambda$ : periodo de bicapa,  $K_G$ : coeficiente geométrico de desbalance, P: presión de trabajo, W: potencia de descarga, nH: nanodureza, E.T. espesor total

TABLA 1. *Parámetros experimentales de depósito, primera serie de 9 recubrimientos, y resultados de nanodureza y espesor total.*

A los recubrimientos obtenidos depositados sobre silicio, se les tomaron: micrografías de sección transversal usando un microscopio electrónico de barrido JSM-5600LV y en ellas se midieron sus

Muestra	$K_G$	I Cr/CrN (mA)	P Cr/CrN (Pa)	nH (GPa)	E.T. ( $\mu\text{m}$ )	% Cr/CrN/Cr <sub>2</sub> N
W1	1.37	447/467	0.53/0.67	18.90 2.34	1.32	25/46/29
W2	1.25	453/469	0.525/0.68	22.09 1.23	1.42	19/44/37
W3	1.12	427/442	0.53/0.68	23.14 2.06	1.51	29/44/27
W4	0.99	416/428	0.52/0.67	23.01 2.38	1.42	23/49/28
W5	0.87	384/403	0.53/0.68	24.97 1.15	1.67	27/37/35

$K_G$ : coeficiente geométrico de desbalance, I: intensidad de la descarga, P: presión de trabajo, nH: nanodureza, E.T. espesor total

TABLA 2. *Parámetros experimentales de depósito, segunda serie, resultados de nanodureza y espesor total.*

espesores; micrografías superficiales usando un microscopio de fuerza atómica JSPM-4210, en el modo tradicional de contacto para la primera serie y en el modo tapping o de contacto intermitente para la segunda serie; en ésta se procesaron las imágenes con el programa WinSPM. A los recubrimientos depositados sobre H13, se les hizo análisis de micro estructura con difracción de rayos X, usando un difractómetro X-PertPro Panalytical con radiación Cu  $K\alpha$ , y mediante el programa X'Pert HighScore, se les hizo análisis semicuantitativo, cuyos resultados se presentan en la tabla 2. Para la segunda serie de recubrimientos; se midió su dureza con un nano durómetro CSM, punta Berkovich de diamante, test de penetración hasta unos 90 nm y se cálculo la nano dureza mediante el modelo de Oliver-Pharr.

## Resultados, discusión y análisis

La figura 1, muestra los espectros de difracción de la primera serie de recubrimientos y del sustrato, con haz incidente rasante; se indican los planos de difracción y las fases correspondientes, basados en las fichas de ICDD, 00-006-0694 para Cr cúbico con parámetro de red 2.8839 Å, 01-076-2494 para CrN cúbico y parámetro de red 4.1440 Å, y 01-079-2159 para Cr<sub>2</sub>N hexagonal con parámetros de red 4.7520 y 4.4290 Å. No se observó la difracción correspondiente al sustrato y fue significativa la presencia de ruido, lo que podría indicar difractogramas tomados con tiempos de exposición muy cortos (0.5000 s por cada paso en  $2\theta$  de  $0.0200^\circ$ ). Con el incremento en el desbalance del campo, se encontró que la intensidad de la difracción para CrN(220) aumentó mientras las intensidades para las demás difracciones no tuvieron un comportamiento uniforme: por ejemplo, la intensidad en los planos CrN(111) y Cr(110) aumentó para  $\Lambda=100$  nm y disminuyó para  $\Lambda=200$  nm. Los difractogramas en modo Bragg-Brentano tomados a la segunda serie de recubrimientos y mostrados en la figura 2, muestran prácticamente las mismas fases y planos; estos difractogramas, muestran una leve disminución en la intensidad del plano CrN(220) al aumentar el desbalance. En cuanto a los contenidos porcentuales de las fases Cr, CrN y Cr<sub>2</sub>N, en la primera

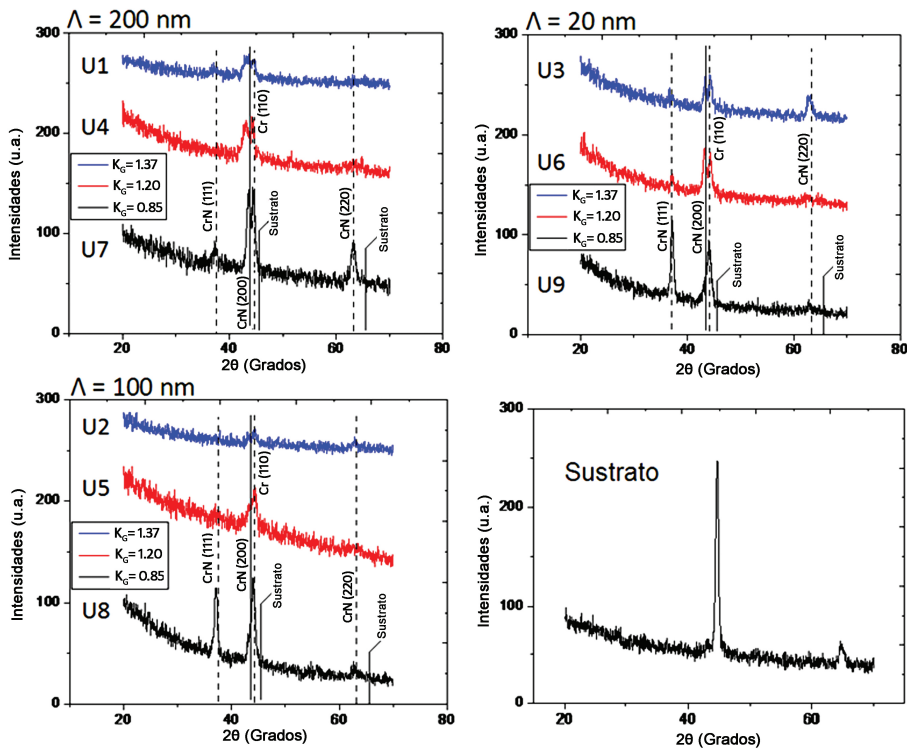


FIGURA 1. Patrones de difracción con haz rasante, 3 grados de desbalance y 3 periodos de bicapa.

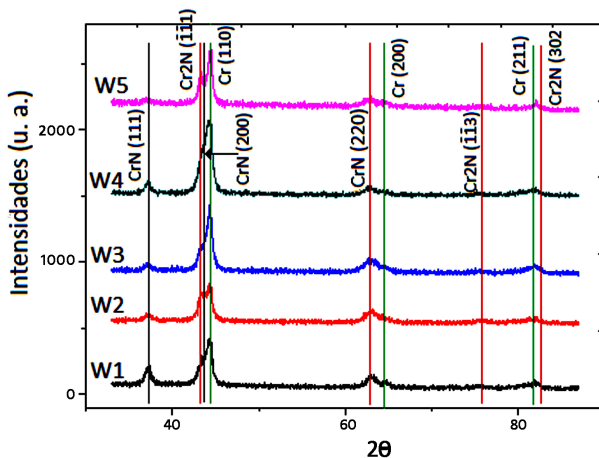


FIGURA 2. Espectros de difracción para recubrimientos Cr/CrN obtenidos con 5 grados de desbalance.

serie el mayor contenido correspondió al Cr y en la segunda serie correspondió al CrN (tabla 1), sin correlación aparente con el grado de desbalance en el magnetrón.

Las micrografías AFM, mostradas en las figuras 3 y 4, mostraron para la primera serie formaciones globulares y elipsoidales que podrían corresponder a cúpulas de granos columnares, con dispersión significativa en su forma y tamaño. El tamaño de dichas formaciones o granos superficiales aumentó con el aumento en el desbalance, en particular para  $\Lambda = 20$  nm, y con la disminución en el periodo  $\Lambda$ , en particular para  $K_G = 1.20$ . En la segunda serie

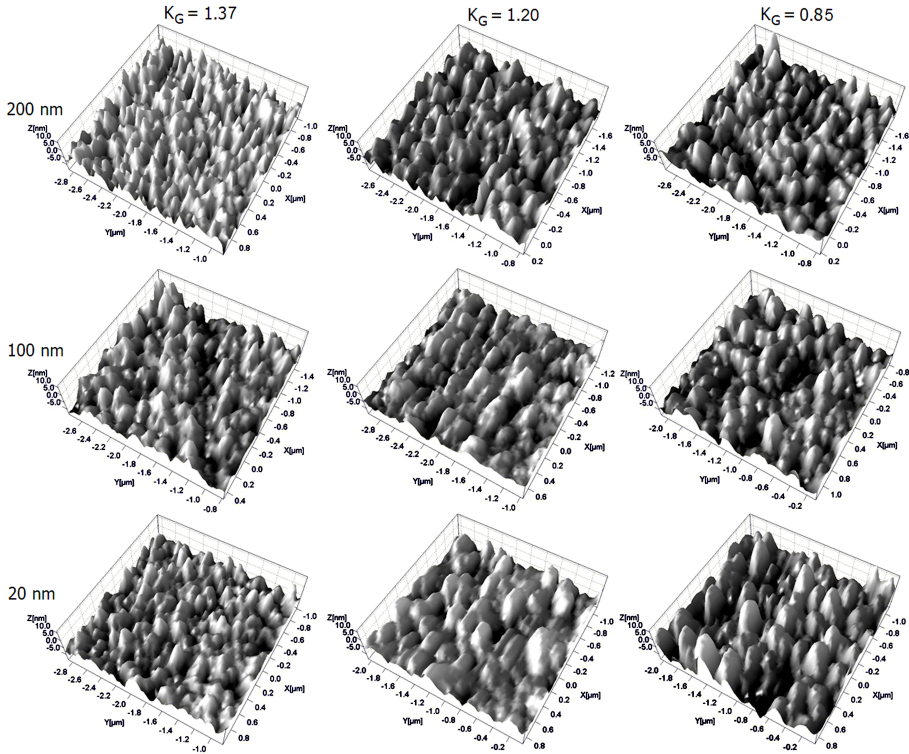


FIGURA 3. Topografías superficiales AFM, para recubrimientos Cr/CrN obtenidos con 3 grados de desbalance y 3 periodos de bicapa.

de recubrimientos fue más evidente dicho aumento en el tamaño de los granos superficiales, como lo muestra la figura 4, la que permite apreciar además la mayor sensibilidad y resolución del

AFM en modo tapping frente al modo de contacto; se obtuvieron formaciones globulares, elipsoidales y piramidales, junto con granos pequeños y alargados para la muestra W1, ubicados en las bases de las otras formaciones.

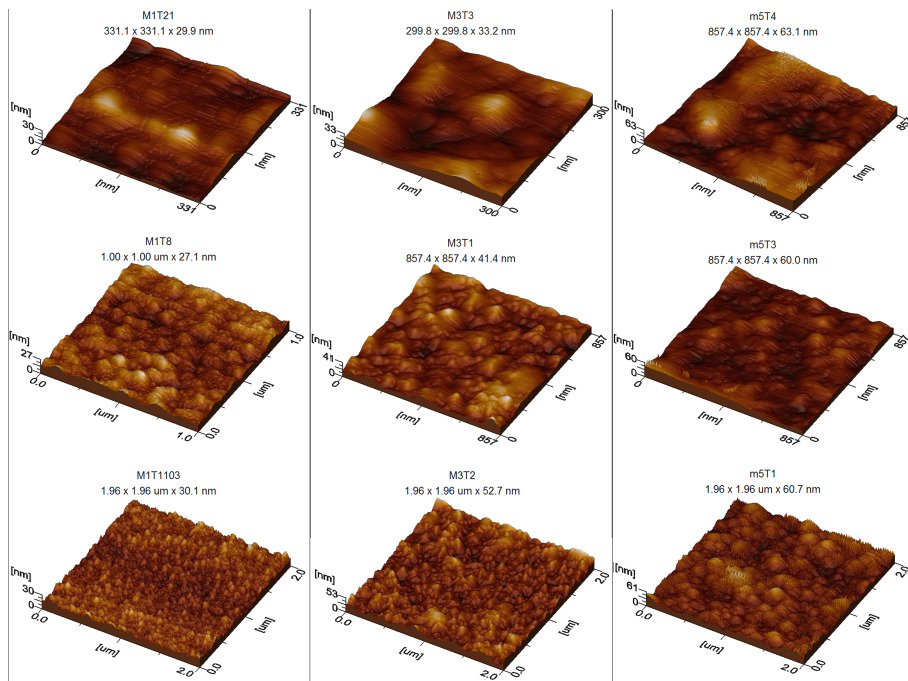


FIGURA 4. Micrografías AFM en modo tapping con 3 desbalances (columnas) y 3 aumentos (filas).

Como puede verse en las tablas 1 y 2, al aumentar el desbalance del magnetrón se obtuvo un incremento en los valores de nanodureza, un aumento más o menos uniforme de la velocidad de crecimiento de las películas, y un aumento en el voltaje de la descarga, que puede inferirse del aumento en la potencia a corriente constante en la tabla 1 y de la disminución en la corriente de descarga a potencia constante en la tabla 2. Estos resultados y el posible aumento en los tamaños de grano, pueden atribuirse a un incremento en la proporción de iones que llegan al sustrato en el proceso de pulverización y de la energía que portan, favorecidos por la presencia de un mayor número de líneas del campo magnético en

dicha dirección, y por el aumento en el voltaje de descarga cuando se incrementó el desbalance del campo magnético, en los rangos de  $K_G$  empleados.

En la primera serie de recubrimientos, también se encontró un incremento en la dureza con el aumento en el número de bicapas, efecto atribuido al bloqueo que las interfaces ofrecen a la propagación de grietas y dislocaciones.

## Conclusiones

En la deposición de nano multicapas de Cr/CrN, el grado de desbalance de campo magnético afecta su topografía, propiedades mecánicas y velocidad de crecimiento. Con el aumento en dicho desbalance, para valores de  $K_G$  comprendidos entre 1.37 y 0.85, se incrementaron el tamaño de las formaciones granulares superficiales, la dureza y velocidad de crecimiento de los recubrimientos, obteniéndose en general formaciones granulares alargadas, globulares y piramidales. Se obtuvieron, para los recubrimientos de CrN/Cr, valores de nano dureza comprendidos entre 16 y 25 GPa.

## References

- [1] H. Biederman, V. Stundzia, D. Slavinska, and J. Glosik, *Vacuum* **52**, 415 (1999).
- [2] P. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Tech.* **142 -144**, 78 (2001).
- [3] C.-Y. Su, C.-T. Pan, T.-P. Liou, P.-T. Chen, and C.-K. Lin, *Surf. Coat. Tech.* **203**, 657 (2008).
- [4] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, *Prog. Nat. Sci.* **51**, 1032 (2006).
- [5] J. Olaya, G. Wei, S. Rodil, S. Muhl, and B. Bhushan, *Vacuum* **81**, 610 (2007).
- [6] C. Liu, Q. Bi, and A. Matthews, *Corros. Sci.* **43**, 1953 (2001).
- [7] J. Olaya, *Momento* **35**, 37 (2007).

- [8] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, *Corros. Sci.* **45**, 1243 (2003).
- [9] P. Hones, R. Consiglio, N. Randall, and F. Leacutevy, *Surf. Coat. Tech.* **125**, 179 (2000).
- [10] S. Han, J. Lin, S. Tsai, S. Chung, D. Wang, F. Lu, and H. Shih, *Surf. Coat. Tech.* **133-134**, 460 (2000).
- [11] M. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, and M. Lambertin, *Surf. Coat. Tech.* **133-134**, 478 (2000).
- [12] S. Han, J. Lin, X. Guo, S. Tsai, Y. Su, J. Huang, F.-H. Lu, and H. Shih, *Thin Solid Films* **377-378**, 578 (2000).
- [13] M. Čekada, M. Maček, D. K. Merl, and P. Panjan, *Thin Solid Films* **433**, 174 (2003).
- [14] I. Svadkovski, D. Golosov, and S. Zavatskiy, *Vacuum* **68**, 283 (2002).
- [15] J. Olaya, S. Rodil, S. Muhl, and E. S<sup>o</sup>nchez, *Thin Solid Films* **474**, 119 (2005).
- [16] S. E. Rodil and J. J. Olaya, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S1703 (2006).
- [17] N. I. Klevets, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 281 (2006).
- [18] L. Han, Y. Zhao, and Y. Wang, *Vacuum* **83**, 1317 (2009).
- [19] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Second Edition* (Taylor & Francis, 1998).