

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DUROS DE Cr Y CrN
DEPOSITADOS POR SPUTTERING CON
MAGNETRÓN DESBALANCEADO**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Cr
AND CrN HARD COATINGS DEPOSITED BY
UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING**

Mónica B. López

Departamento de Química y Grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales,
Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá,
Colombia.

(Recibido: 03/2013. Aceptado: 05/2013)

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de recubrimientos de Cr y CrN depositados mediante la técnica de sputtering reactivo DC con magnetrón desbalanceado. Los recubrimientos fueron producidos a diferentes temperaturas (100, 300 y 500°C) sobre acero AISI H13 y silicio (100). Los recubrimientos con espesores $< 1\mu\text{m}$ fueron analizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los picos de difracción en los espectros de rayos X de ambos recubrimientos presentaron leves corrimientos en función de la temperatura del sustrato, lo que sería indicativo de la presencia de esfuerzos compresivos, los cuales incrementan con el aumento de la temperatura.

Adicionalmente los análisis por SEM, mostraron que las superficies recubiertas a temperaturas $< 500\text{ }^\circ\text{C}$, están caracterizadas principalmente por una morfología con apariencia lisa, compacta, homogénea y con crecimiento

columnar; sin evidencia de microgrietas, ni delaminación, lo que sugiere, en este rango de temperaturas, una leve influencia de la temperatura del sustrato. Por el contrario las muestras preparadas a 500 °C mostraron la presencia de granos de mayor tamaño y un crecimiento más compacto.

Palabras clave: Recubrimientos duros, PVD - Sputtering con magnetrón desbalanceado, Cr, CrN.

Abstract

In this work, we present the results of Cr and CrN coatings deposited using unbalanced magnetron sputtering at different substrate temperatures. The layers with thickness $< 1\mu\text{m}$ were produced at different temperatures (100, 300 and 500 °C) on AISI H13 steel and (100) Silicon and analyzed by XRD and SEM techniques. In both cases the diffraction peaks showed slight shifts as a function of substrate temperature. These shifts could be an indicative of the presence of compressive stress, which increases with temperature. Additionally, the analyses of scanning electron microscope (SEM) showed that the coated surfaces at temperatures $< 500\text{ °C}$, are characterized mainly by a morphology with a smooth appearance, compact, homogeneous and displayed columnar growth, without evidence neither of microcracking nor delamination. This behavior suggests that in this temperature range, there is a slight dependence on the substrate temperature. On the contrary, samples prepared at 500 °C showed the presence of larger grains and a more compact growth.

Keywords: Hard coatings, PVD - magnetron sputtering, Cr, CrN

Introducción

La necesidad, cada día más creciente, de contar con materiales de alto rendimiento ha centrado la atención de la comunidad científica y tecnológica en los fenómenos de superficie, y ha propiciado el surgimiento de nuevas disciplinas como la física e ingeniería de superficies o de materiales, cuyos aportes han contribuido al acelerado desarrollo tecnológico de las últimas décadas. La

protección de los metales, especialmente de los aceros frente a procesos de deterioro por corrosión, se hizo inicialmente y se ha venido haciendo con aplicación de recubrimientos orgánicos (pinturas) o metálicos como el galvanizado o los recubrimientos electrolíticos. Ahora bien, en aplicaciones mecánicas y funcionales de gran número de componentes, los requisitos específicos de las propiedades de las superficies, (por ejemplo dureza, resistencia a la corrosión, fricción) y de las propiedades en volumen, (como la capacidad mecánica de carga, la tenacidad, la conservación de su geometría y dimensiones) no pueden ser garantizados utilizando un solo material. Como respuesta se ha optado por la optimización por separado de la superficie y del volumen del componente, donde por ejemplo la superficie es modificada o generada por la deposición sobre esta de un nuevo material.[1, 2]

Existen numerosas técnicas de modificación de una superficie, mediante la deposición sobre esta de capas delgadas (recubrimientos), entre las cuales se destacan las basadas en la deposición física en fase de vapor, (Physical Vapor Deposition, PVD) donde el proceso físico de deposición de átomos se realiza en vacío para evitar en general la interacción de los componentes de la deposición con el aire así como la adsorción sobre la superficie del sustrato de componentes gaseosos presentes en el aire. Las técnicas PVD como el Sputtering, la deposición por arco catódico y la ablación laser han proporcionado mejores resultados en el depósito en general de recubrimientos duros, siendo el TiN el material más utilizado como recubrimiento antidesgaste en forma de capa fina (dureza 20 GPa)[3–5]; posteriormente se han ensayado y estudiado también otros compuestos como nitruros, carburos, óxidos, carbonitruros [6] o boruros de otros metales como tungsteno, o de diferentes aleaciones.[7–11]

En ese orden de ideas otros materiales como el Cr y CrN han ganado en el último tiempo popularidad y gran aceptación por su buen comportamiento mecánico en trabajos a altas temperaturas, por su buena adhesión, y porque puede ser depositado a bajas temperaturas, superando en esos aspectos a los recubrimientos convencionales de TiN.[4, 6–8] Más recientemente,

los recubrimientos en estructura multicapa constituyen una de las propuestas actuales más eficaces que permitirían conseguir recubrimientos con mayor dureza y mayor resistencia a la corrosión.[12–14]

Por otra parte, en los estudios relacionados con la producción y caracterización de recubrimientos, uno de los aspectos fundamentales en el estudio de las capas delgadas es el que se refiere a su caracterización estructural, morfológica, química y mecánica, ya que la estructura cristalina y la composición de las superficies e interfaces intervienen de forma decisiva en las propiedades de estos recubrimientos, tales como en la reactividad química, la fricción y el desgaste, la adherencia, la conductividad eléctrica, etc.

En consecuencia, en los estudios relacionados con la producción de recubrimientos especialmente sobre aceros, es deseable conocer cómo influyen los diferentes parámetros de deposición, como por ejemplo: la temperatura del sustrato, las presiones de trabajo, el voltaje de control (bias), la potencia de la descarga, etc., en las propiedades estructurales, morfológicas y mecánicas en capas de tipo metálico, o cerámico/metal.

En este trabajo se presentan los resultados de la producción de recubrimientos de Cr y CrN sobre acero H13 por sputtering reactivo con magnetrón desbalanceado y los efectos de la temperatura del sustrato sobre las propiedades morfológicas y estructurales de estos recubrimientos.

Descripción Experimental

Los recubrimientos de Cr y CrN se depositaron sobre sustratos de acero H13 pulido a espejo y silicio cristalino (100) electro-pulido. Todos los sustratos se limpiaron, previo a su utilización, en ultrasonido con acetona y alcohol isopropílico.[15] Los recubrimientos se produjeron en un sistema de sputtering d.c. con magnetrón desbalanceado, utilizando un blanco de Cr (99.95 %) y fueron calentados a diferentes temperaturas en un rango entre 100 y 500 °C. Los parámetros utilizados para la deposición de los

Parámetros	Cr	CrN
Flujo	11.3 sccm	1.9sccm
Tiempo	30 minutos	1 hora
Presión total de deposición	8.4×10^{-3} mbar	9.8×10^{-3} mbar
Potencia de descarga	4 W/cm ²	
Presión base	10^{-5} mbar	
Distancia entre cátodo y ánodo	5cm	
Temperatura del sustrato	100, 300 y 500 °C	

TABLA 1. *Parámetros de deposición utilizados en la producción de los recubrimientos de Cr y CrN*

recubrimientos se muestran en la tabla 1.

La caracterización estructural de las películas se realizó mediante difracción de rayos x (DRX) usando un difractómetro Bruker D8 Advance. El espesor de las muestras que varió entre 600 y 700 nm se determinó por perfilometría con un Dektat 3030. La morfología de las superficies se examinó con microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo ZEISS MA15 y se realizó el análisis elemental por energía dispersiva de rayos x (EDX) con una microsonda OXFORD X-MA.

Resultados y Análisis

La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos para las películas de Cr depositadas a tres temperaturas diferentes (100, 300 y 500 °C). En los tres casos se observó una microestructura policristalina correspondiente a la fase cúbica del cromo con picos de difracción en los planos (110) para $2\theta=44.5$, (200) para $2\theta=64.6$ y (211) para $2\theta=81.7$. En la figura 2 se observa para comparación los picos obtenidos para el recubrimiento de Cr a temperatura de 300 °C y el patrón de difracción para el Cr de acuerdo a la base de datos PC-PDF2 (00-006-0694). Los picos de difracción entre estos dos espectros coinciden aproximadamente tanto en las relaciones de intensidades como en la posición, lo cual nos confirma la presencia de Cr.

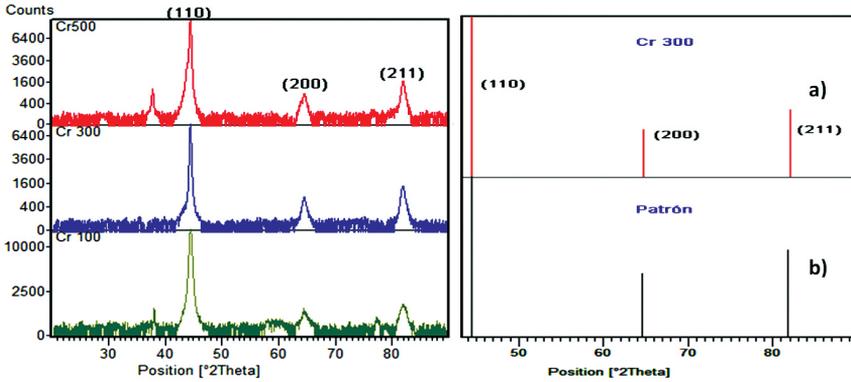


FIGURA 1. Espectros DRX obtenido para las películas de Cr depositadas a temperaturas de sustrato de 100, 300 y 500 °C.

FIGURA 2. Picos de los espectros de DRX correspondientes a: a) recubrimiento de Cr a temperatura del sustrato de 300 °C y b) patrón de Cromo cúbico de acuerdo con la base de datos PC-PDF2 (00-006-0694)

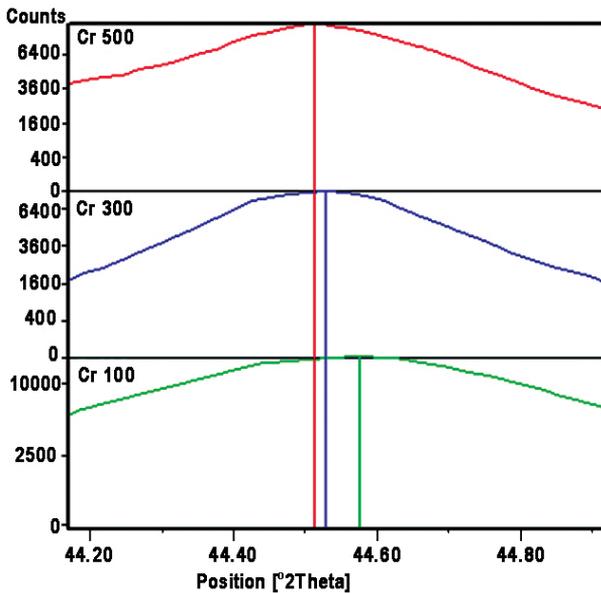


FIGURA 3. .Corrimientos de los picos de difracción para la reflexión (110) para recubrimientos de Cr depositados a diferentes temperaturas de sustrato.

En la figura 3 se presenta el pico principal de difracción correspondiente al plano (110), para las muestras crecidas a diferentes temperaturas (100, 300 y 500 °C). Como se puede observar existe un desplazamiento de su posición hacia ángulos menores al aumentar la temperatura, indicando la posible presencia de esfuerzos de tipo compresivo.

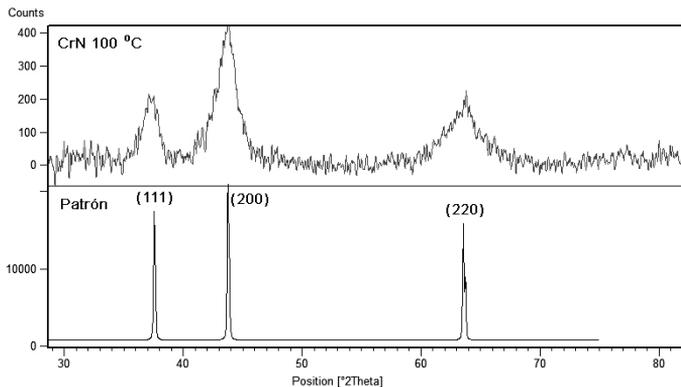


FIGURA 4. .Picos de los espectros de DRX correspondientes a: a) recubrimiento de CrN a temperatura del sustrato de 100 °C y b) patrón de Nitruro de Cromo cúbico de acuerdo con la base de datos PC-PDF2 (00-011-0065).

Por otra parte, los recubrimientos de CrN obtenidos, con espesores similares a los de Cr, exhiben preferencialmente las reflexiones de los planos (111), (200), (220) para $2\theta=37.6^\circ$, 43.7° y $63,5^\circ$ respectivamente, asociados a la fase cúbica del CrN (figura 4).

Los picos de difracción de estas muestras, al igual que en el caso del Cr, presentaron corrimientos con la temperatura de deposición hacia ángulos menores, indicativos también de la presencia de esfuerzos compresivos.

Cuando una película en crecimiento es bombardeada con especies atómicas energéticas puede producir esfuerzos de compresión por la movilidad inducida, la cual desplaza los átomos de sus posiciones originando distorsiones de la red. Algunos autores han mostrado que los esfuerzos dependen de la transferencia de momento más que de la energía de los iones y que la transición de los esfuerzos depende del porcentaje relativo de las partículas energéticas con respecto al flujo atómico.[16] El modelo de Windischmann,[17] relaciona los esfuerzos intrínsecos con la transferencia de momento de las partículas que impactan sobre la superficie en crecimiento. Por lo tanto, es posible generar una distorsión volumétrica mediante el bombardeo de partículas energéticas que son capaces de penetrar la superficie de una película policristalina y desplazar aleatoriamente los átomos de sus posiciones de equilibrio a través de una serie de colisiones primarias y de retrocesos. Cuando las temperaturas de deposición son bajas ($(T_d/T_m) < 0.25$, donde T_d es la temperatura de deposición y T_m la temperatura de fusión del material depositado), el transporte de masa y la movilidad de los defectos es suficientemente baja para mantener la distorsión volumétrica presentada. Si no hay un flujo de partículas energéticas o el flujo es bajo, la baja movilidad de los adátomos producirá películas porosas, de estructura columnar y granos pequeños que presentan esfuerzos de tensión, características de la zona 1 del modelo de zonas propuesto por Thorton.[18] Por el contrario, al realizar la deposición con un flujo alto de partículas energéticas, se favorece la densificación de la película y la transición de la microestructura a la zona T (modelo de Thorton), originando la aparición de esfuerzos de compresión. En nuestro caso el incremento en la movilidad de los átomos que forman la película sería debida principalmente al incremento de la temperatura del sustrato.

Otros autores atribuyen la aparición de esfuerzos compresivos bajos y la formación de granos pequeños al bajo bombardeo iónico de la superficie en crecimiento; a su vez, mayores bombardeos promueven la aparición de esfuerzos compresivos más altos y granos más grandes.[19, 20]

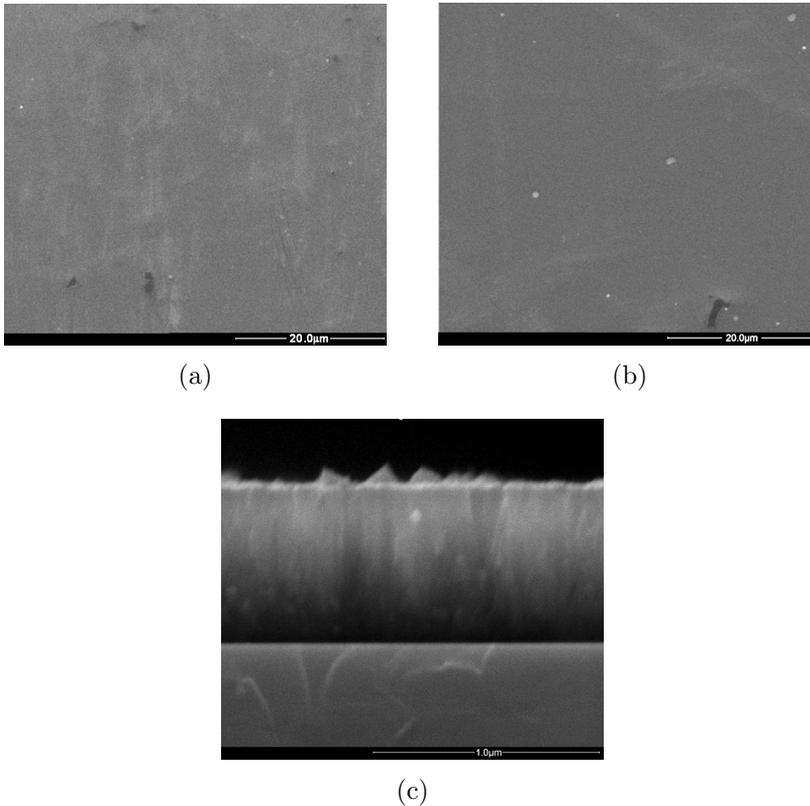


FIGURA 5. Imágenes SEM de la superficie del recubrimiento de Cr a temperatura de sustrato de a) 100 °C, b) 300 °C y c) sección transversal del recubrimiento de Cr a temperatura de sustrato de 300 °C

Los estudios realizados por SEM, de las muestras preparadas a temperaturas < 500 °C presentaron principalmente una morfología lisa, de apariencia compacta y homogénea como se observa en las figuras 5(a) y 5(b), con indicios de un crecimiento columnar (figura 5(c)), sin evidencia de microgrietas ni delaminación, lo que sugiere una leve influencia de la temperatura del sustrato en la morfología de los recubrimientos. Por el contrario las muestras preparadas a 500 °C presentan un aspecto más granular (figuras 6(a) y 6(b)). El aspecto granular ha sido atribuido al hecho de que el aumento de temperatura conduce a un aumento del tamaño de grano debido al incremento en la movilidad de los átomos.[21]

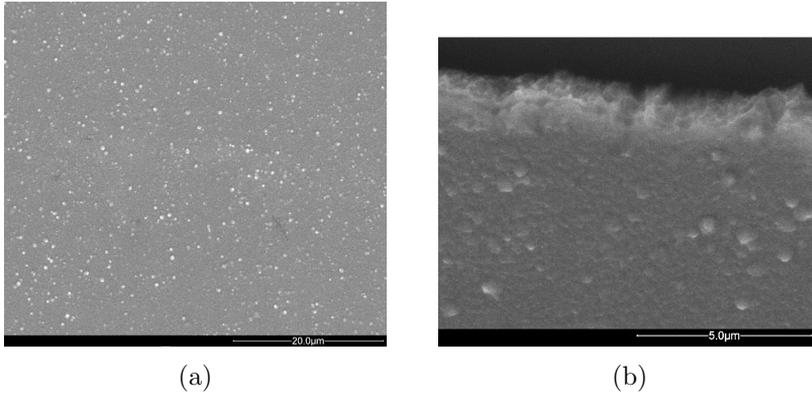


FIGURA 6. Imágenes SEM de: a) superficie y b) sección transversal del recubrimiento de Cr a temperatura de sustrato de 500 °C

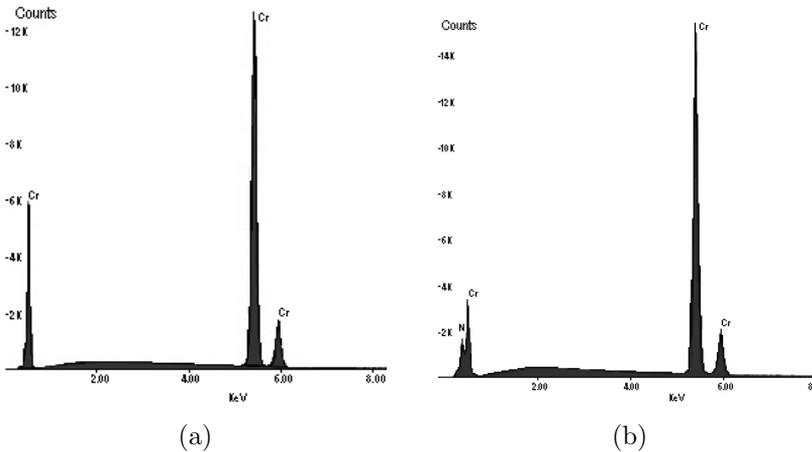


FIGURA 7. Espectros de EDX de: a) Cr y b) CrN a temperaturas de sustrato de 300 °C

La figura 7(a) muestra el espectro característico EDX para el recubrimiento con Cr a 300 °C. Al igual que para las otras muestras depositadas a diferentes temperaturas, la presencia de Cr es mayoritaria. La figura 7(b) muestra el espectro de EDX tomada al recubrimiento de CrN a 300 °C, en la que se observa la presencia de Cromo y Nitrógeno en la superficie, lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos-X.

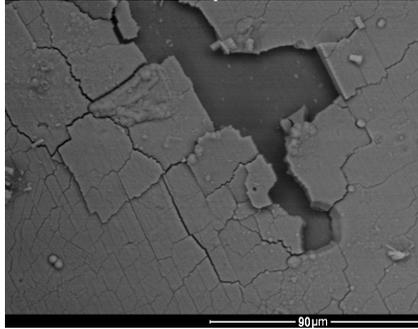


FIGURA 8. *Micrografía SEM que muestra delaminación en un recubrimiento de CrN producido a una temperatura de 600 °C*

En la figura 8, se presenta una Micrografía SEM que muestra delaminación de CrN observada en una muestra producida a una temperatura de 600 °C. La delaminación podría estar asociada con el incremento de los esfuerzos residuales producidos por el aumento en la temperatura de crecimiento del recubrimiento.

Conclusiones

Se produjeron recubrimientos de Cr y CrN por sputtering D.C. con magnetrón desbalanceado sobre acero H13 y Si cristalino a diferentes temperaturas. Los incrementos en la temperatura del sustrato inducen entre otras, la posible formación de esfuerzos compresivos tanto en los recubrimientos de Cr como en los de CrN, los cuales incrementan con la temperatura del sustrato.

Adicionalmente los recubrimientos de Cr y CrN producidos a temperaturas $\geq 500^{\circ}\text{C}$ parecen promover la formación de estructuras granulares con tamaños de grano grandes y el aumento considerable de los esfuerzos residuales sería el responsable de la delaminación de los recubrimientos a temperaturas de 600 °C.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con el apoyo del grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Agradezco especialmente

al profesor Alvaro Mariño por el apoyo académico, humano y financiero durante la ejecución de este trabajo.

Referencias

- [1] C.-M. Suh, B.-W. Hwang, and R.-I. Murakami, *Mater. Sci. Eng.: A* **343**, 1 (2003).
- [2] P. Hones, N. Martin, M. Regula, and F. Lévy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1023 (2003).
- [3] M. Elena, M. Bonelli, C. Bottani, G. Ghislotti, A. Miotello, P. Mutti, and P. Ossi, *Thin Solid Films* **236**, 209 (1993).
- [4] S. Nikiforov, K. Urm, G. Kim, G. Rim, and S. Lee, *Surf. Coat. Technol.* **171**, 106 (2002).
- [5] E. Restrepo Parra, P. Arango Arango, and S. Casanova Trujillo, *DYNA* **76**, 213 (2009).
- [6] D. Vallauri, I. A. Adrián, and A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1697 (2008).
- [7] A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, and I. Fried, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 6136 (2007).
- [8] A. Akbari, J. P. Riviere, C. Templier, and E. L. Bourhis, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6298 (2006).
- [9] E. Spain, J. Avelar-Batista, M. Letch, J. Housden, and B. Lerga, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 1507 (2005).
- [10] G. S. Kim, B. S. Kim, S. Y. Lee, and J. H. Hahn, *Thin Solid Films* **506-507**, 128 (2006).
- [11] C.-H. Hsu, K.-L. Chen, Z.-H. Lin, C.-Y. Su, and C.-K. Lin, *Thin Solid Films* **518**, 3825 (2010).
- [12] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteve, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 571 (2003).
- [13] D. Marulanda, J. Olaya, U. Piratoba, A. Mariño, and E. Camps, *Thin Solid Films* **519**, 1886 (2011).
- [14] P. Angerer, J. Lackner, M. Wiessner, and G. Maier, *Int. J. Refract. Met. H.* **36**, 101 (2013).
- [15] L. Cunha and M. Andritschky, *Surf. Coat. Technol.* **111**, 158 (1999).

-
- [16] D. W. Hoffman and M. R. Gaerttner, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 425 (1980).
 - [17] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.* **62**, 1800 (1987).
 - [18] J. A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
 - [19] K. Mittal, *Adhesion Aspects of Thin Films, Volume 1*, Adhesion Aspects of Thin Films (VSP - An imprint of BRILL, 2001).
 - [20] K. Martinschitz, R. Daniel, C. Mitterer, and J. Keckes, *Thin Solid Films* **516**, 1972 (2008).
 - [21] F. Cosset, G. Contoux, A. Celerier, and J. Machet, *Surf. Coat. Technol.* **79**, 25 (1996).