



UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA

Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales

Área de Ciencia e Ingeniería Metalúrgica

Tesis Doctoral

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS PVD CUATERNARIOS
DE TIPO NITRURO, ÓXIDO Y OXINITRURO PARA
APLICACIONES DE TRABAJO EN CALIENTE**

Dirigida por:

Dr. Rafael J. Rodríguez Trías

Dr. Gonzalo García Fuentes

Presentada por:

Dña. Eluxka Almandoz Sánchez

Pamplona, mayo de 2017

AGRADECIMIENTOS

Probablemente sea esta la parte de la tesis que más me haya costado escribir (¡y me ha costado 7 años!), pues son muchas las personas a las que tengo que agradecer su apoyo y colaboración para sacar este trabajo adelante, y no me gustaría olvidarme de ninguna.

Quiero comenzar dando las gracias al Dr. Rafael J. Rodríguez Trías y al Dr. Gonzalo García Fuentes, co-directores de esta tesis. Además de tener un papel fundamental a la hora de desarrollar esta investigación, fueron quienes me animaron a embarcarme en este trabajo y quienes han mantenido la esperanza de que llegara a buen puerto incluso en los momentos en los que yo misma la perdía. Gracias por ello.

En segundo lugar quiero agradecer a los doctores Agurtzane Martínez Ortigosa, Agur, y José Fernández Palacio su virtud docente y paciente conmigo, posibilitando mi formación en el laboratorio y como investigadora, y el haber mantenido los equipos del laboratorio en perfecto estado de uso (¡incluso tras haber pasado por mis manos!).

Quiero agradecer a Miguel lo que me enseñó del manejo y los intrínquilis de nuestro PVD, tanto a lo largo de mis primeros años como en sus últimos días en AIN. Fueron semanas muy intensas y provechosas las que pasamos Bea y yo intentando absorber todo cuanto nos fuera posible.

También quiero destacar las valiosas aportaciones de los compañeros con los que he compartido (y repartido) trabajo en el laboratorio: Adrián, Satish y Javier Martínez de Bujanda. Sin vuestra ayuda y buen hacer este trabajo no hubiera sido el mismo. Muchas gracias.

En este sentido, quiero agradecer a todos mis compañeros del centro de Ingeniería de Superficies de AIN por su contribución, que en mayor o menor medida ha sido

fundamental para poder sacar adelante esta tesis. No puedo olvidarme de los que ya no están por aquí, pero con los que he vivido muy buenos momentos: Ruth, Julián, Joaquín, Xabi Gil, Jon, José Antonio, Gonzalo G.G., Ale, Marta, Leyre, Xabi Sevillano,... y por supuesto a los que siguen por aquí compartiendo las vicisitudes del día a día: Javi, Bea, Joseba, Paco, María, Rebeca, Idoya, Cristina, Ángel, Silvia, Álex... gracias a todos.

A lo largo de todo este tiempo he colaborado con muchas personas de otras instituciones y empresas a las que debo parte de este trabajo.

Quiero agradecer al Dr. Jordi Rius, del Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMAB-CSIC, por las medidas de XRD de los recubrimientos TiAlSiN.

No puedo dejar pasar la ocasión de agradecer al Dr. Jaume Caro y a Núria Cuadrado, de CTM, por las medidas de nanoindentación sobre los recubrimientos TiAlSiN.

Mi agradecimiento también al Dr. Harald Leiste del Institute for Applied Materials IAM-AWP del Karlsruhe Institute of Technology por las medidas de TEM.

Quiero agradecer a la Dra. Sonia Mato y al Dr. Germán Alcalá, del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Químicas y a Alfredo Fernández del ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, las medidas de EPMA-WDS y el tiempo invertido en que yo comprenda esta técnica.

No podría escribir estas líneas sin agradecer la contribución de Mayte Ergui, Diego Otazu y el equipo técnico de MIASA, por su colaboración durante la realización de las pruebas de campo relativas a los procesos de inyección de aluminio. Gracias a ellos he podido validar mis recubrimientos.

I would like to thank Dr. Zhenxue Zhang and Prof. Hanshan Dong, from the Surface Engineering Research Group at the University of Birmingham, for the Micro-FAST sintering trials.

Por otro lado, no puedo dejar de mencionar y agradecer a la Asociación de la Industria Navarra por los medios técnicos que me ha facilitado para la realización de este trabajo, sin los cuales esta investigación no hubiera sido posible. Concretamente he de nombrar los proyectos PROMACA –financiado por el Ministerio de Industria–, CONSOLIDER FUNCOAT –cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y el Gobierno de Navarra–, los proyectos Era-net MANUNET MANUFORM y HOTWORK –financiados por el Gobierno de Navarra, el proyecto europeo AdCrManu –financiado por CDTI– y el proyecto europeo del 7º Programa Marco MicroFAST, así como a los investigadores que han participado en ellos.

Igualmente, agradecer al departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la Universidad Pública de Navarra.

Y, por supuesto, quiero expresar mi agradecimiento a Jonathan. Pasar 24 horas al día juntos es, como poco, un reto para cualquier pareja. Resistir el proceso de elaboración de una tesis, también. ¡Y esta es ya nuestra segunda! Muchas gracias por los millones de veces que me has animado, apoyado, empujado y criticado (científicamente),... Tu paciencia durante este largo proceso ha sido infinita, casi tanto como la admiración y el amor que siento por ti. ¡Muchas gracias, *ex corde!*

Tengo mucho que agradecer a mis padres, que han hecho posible que yo haya podido llegar hasta aquí, que con su esfuerzo y apoyo diario hicieron posible que quisiera y pudiera estudiar una carrera, conseguir un trabajo y ahora presentar mi tesis doctoral. Gracias aitas. Con vuestro ejemplo me habéis mostrado la importancia de ser tenaz y luchar por lo que se quiere. Quiero agradecer a mi hermano Fermín su generosidad, echando sobre sus hombros la labor de ambos, y a mis abuelos por quererme como a la novena. Muchas gracias por todo. Considerad este trabajo mi pequeña aportación al legado familiar.

ÍNDICE

GLOSARIO	11
PARTE I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 MOTIVACIÓN DEL TRABAJO	15
1.2 ESTADO DEL ARTE DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD	17
1.2.1 <i>Técnicas de PVD</i>	18
1.2.2 <i>Recubrimientos resistentes a temperaturas elevadas</i>	22
1.2.3 <i>Recubrimientos PVD en procesos de trabajo en caliente para el conformado de metales</i>	27
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	31
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	31
2.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS	31
PARTE II. METODOLOGÍA	33
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	35
3.1 ELECCIÓN DE SUSTRATOS	35
3.1.1 <i>Acero DIN 1.2344</i>	35
3.1.2 <i>Inconel 718</i>	36
3.1.3 <i>Silicio</i>	37
3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROBETAS	38
3.3 MEDIDA INDIRECTA DE LA TEMPERATURA EN LOS PROCESOS DE DEPOSICIÓN	39
3.4 PROCESOS DE DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	41
CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	45
4.1 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	45
4.1.1 <i>GD-OES</i>	45
4.1.2 <i>Calotest</i>	47
4.1.3 <i>FE-SEM</i>	49
4.1.4 <i>Sonda de EDX</i>	52
4.1.5 <i>Sonda EPMA-WDS</i>	53
4.1.6 <i>Difracción de rayos-X (XRD y GIXRD)</i>	55
4.1.7 <i>TEM</i>	58
4.2 PROPIEDADES TOPOGRÁFICAS Y MECÁNICAS	60
4.2.1 <i>Rugosidad</i>	60
4.2.2 <i>Dureza Rockwell C</i>	62
4.2.3 <i>Nanoindentación</i>	64

4.2.4 Adherencia	70
4.3 TRIBOLOGÍA.....	73
4.4 COMPORTAMIENTO A ALTA TEMPERATURA	76
4.4.1 Ensayos en atmósfera oxidante	76
4.5 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	78
4.5.1 Absorbancia	78
PARTE III. EXPERIMENTAL: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
CAPÍTULO 5. RECUBRIMIENTOS CUATERNARIOS TiAlSiN.....	85
5.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.....	86
5.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	88
5.2.1 Análisis GD-OES.....	88
5.2.2 Calotest	90
5.2.3 SEM	91
5.2.4 Difracción de rayos X (XRD)	92
5.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA.....	93
5.3.1 Rugosidad	93
5.3.2 Dureza Rockwell C.....	96
5.3.3 Nanoindentación.....	96
5.3.4 Adherencia: Test Mercedes y Scratch test	97
5.4 TRIBOLOGÍA.....	99
5.4.1 Tribología a temperatura ambiente	99
5.4.2 Tribología a alta temperatura	101
5.5 PRUEBAS DE CAMPO.....	102
5.5.1 Selección de utillaje y tratamientos	102
5.5.2 Realización de las pruebas de campo	103
5.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	104
CAPÍTULO 6. RECUBRIMIENTOS CUATERNARIOS CrAlSiN	109
6.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.....	109
6.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	111
6.2.1 Análisis GD-OES.....	111
6.2.2 Calotest	114
6.2.3 SEM	115
6.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA.....	117
6.3.1 Rugosidad	117
6.3.2 Dureza Rockwell C.....	117
6.3.3 Nanoindentación.....	118
6.3.4 Adherencia	119
6.4 TRIBOLOGÍA.....	120
6.4.1 Tribología a temperatura ambiente	120

6.4.2 Tribología a alta temperatura	122
6.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	123
CAPÍTULO 7. RECUBRIMIENTOS CrAlO MONOCAPA.....	129
7.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.....	129
7.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	132
7.2.1 Análisis GD-OES.....	132
7.2.2 EPMA-WDS.....	134
7.2.3 Calotest	137
7.2.4 SEM	139
7.2.5 Difracción de rayos X, GI-XRD	142
7.2.6 TEM	144
7.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA	148
7.3.1 Rugosidad	148
7.3.2 Nanoindentación.....	150
7.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	152
CAPÍTULO 8. RECUBRIMIENTOS CrAlON MONOCAPA	157
8.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.....	157
8.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	162
8.2.1 Análisis GD-OES.....	162
8.2.2 Sonda EPMA-WDS.....	164
8.2.3 Calotest	172
8.2.4 SEM	174
8.2.5 Difracción de rayos X, GI-XRD	180
8.2.6 TEM.....	186
8.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA.....	195
8.3.1 Rugosidad	195
8.3.2 Nanoindentación.....	198
8.3.3 Adherencia	204
8.4 TRIBOLOGÍA.....	206
8.4.1 Tribología a temperatura ambiente	206
8.4.2 Tribología a alta temperatura	209
8.5 OXIDACIÓN.....	210
8.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	222
CAPÍTULO 9. RECUBRIMIENTOS CrAlON MULTICAPA	231
9.1 PARÁMETROS DE LOS PROCESOS DE DEPOSICIÓN. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.	231
9.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	235
9.2.1 GD-OES.....	235
9.2.2 Calotest	237
9.2.3 SEM	238
9.2.4 Difracción de rayos X, GI-XRD	242

9.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA.....	246
9.3.1 Rugosidad	246
9.3.2 Nanoindentación.....	248
9.4 TRIBOLOGÍA.....	251
9.4.1 Tribología a temperatura ambiente	251
9.4.2 Tribología a alta temperatura	251
9.5 OXIDACIÓN.....	253
9.6 PRUEBAS DE CAMPO.....	257
9.6.1 Inyección de aluminio	257
9.6.2 Sinterizado	261
9.7 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	263
PARTE IV. CONCLUSIONES.....	267
CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS.....	269
10.1 CONCLUSIONES DE CADA SERIE DE RECUBRIMIENTOS	269
10.1.1 Recubrimientos cuaternarios TiAlSiN.....	269
10.1.2 Recubrimientos cuaternarios CrAlSiN	271
10.1.3 Recubrimientos ternarios CrAlO.....	272
10.1.4 Recubrimientos cuaternarios CrAlON	274
10.1.5 Recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlO	278
10.2 CONCLUSIONES GENERALES.....	280
10.3 TRABAJOS FUTUROS	281
REFERENCIAS.....	285

GLOSARIO

AEGD: *Arc Enhanced Glow Discharge*. Proceso de limpieza superficial de los sustratos dentro de la cámara previo a la deposición de los recubrimientos. Dicho proceso permite eliminar la capa superficial de óxido nativo de los sustratos.

BSE: *Backscattered Electrons* (electrones retrodispersados). Se emplean en análisis de microscopía electrónica de barrido para la obtención de imágenes con contraste de fases según la masa atómica.

CAE-PVD: *Cathodic Arc Enhanced- Physical Vapour Deposition*.

CRM: *Certified Reference Materials*.

CSM: *Continuos Stiffness Measurements*.

EDX: *Energy Dispersive X-Ray*

EPMA: *Electron Probe Micro Analysis*.

GDOES: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* (espectrometría de emisión óptica mediante descarga luminiscente). Técnica de caracterización que se emplea para el análisis de composición química y de perfiles de composición en profundidad de materiales.

GIXRD: *Glancing Incidence X-Ray Diffraction* (difracción de rayos-X por incidencia rasante). Técnica de caracterización empleada para el estudio de la estructura cristalina de recubrimientos y superficies.

HPDC: *High Pressure Die Casting*. El proceso de inyección a alta presión es un método de fabricación totalmente automatizado para producción en serie de tiradas muy grandes de pieza de geometrías relativamente complicadas. Las aleaciones normalmente conformadas mediante esta técnica son base aluminio, cinc, magnesio o cobre.

PVD: *Physical Vapour Deposition* (deposición física en fase vapor). Conjunto de técnicas de tratamiento superficial consistentes en la evaporación por métodos físicos de uno o varios elementos para su deposición sobre un sustrato en forma de capa fina, típicamente 1-5 μm .

SE: *Secondary Electrons* (electrones secundarios). Señal recogida en análisis de microscopía electrónica de barrido para el reconocimiento de la morfología de la superficie de análisis.

SEM: *Scanning Electron Microscopy* (microscopía electrónica de barrido). Técnica de análisis en la que se emplea un haz de electrones para irradiar la superficie del material a analizar y que genera la emisión de distinto tipo de señales, cuya detección permite el estudio de las características superficiales, distribución de fases, estructura cristalina o análisis de composición química de materiales.

SPM: *Scanning Probe Microscope*.

YAG: *Yttrium Aluminium Garnet*.

WDS: *Wavelength-Dispersive Spectroscopy*.

PARTE I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

La ingeniería de superficies es una ciencia multidisciplinar que engloba todos aquellos procesos, tratamientos y técnicas que modifican las propiedades de las superficies de los materiales en un rango que va desde los mm (tratamientos térmicos y termoquímicos, *plasma spray*, *laser-cladding*,...), pasando por las micras (PVD, CVD, procesos electroquímicos, sol-gel,...), hasta los nm (implantación iónica, *LbL deposition*,...). Las técnicas de modificación superficial pueden ser por modificación química, estructural o por recubrimiento (Tabla 1-1).

Tabla 1-1: Clasificación de las técnicas de modificación superficial en función de su efecto sobre el material.

Modificación estructural	Modificación química	Recubrimiento
Temple <i>Laser-peening</i> <i>Shot-peening</i>	Nitruración Cementación Nitrocarburation Implantación iónica	PVD, CVD <i>Plasma spraying</i> <i>Laser-cladding</i> Sol-gel <i>LbL deposition</i>

El PVD (*Physical Vapour Deposition*) es, de entre las técnicas englobadas en la ingeniería de superficies, una de las más extendidas en la industria manufacturera, ya que permite mejorar propiedades superficiales tales como la dureza, la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción. Si bien el uso de los recubrimientos PVD se ha extendido en distintos ámbitos industriales (óptica, decoración, biomedicina...), la industria metalúrgica y, más en concreto, la industria del mecanizado y conformado, sigue siendo a día de hoy uno de los principales ámbitos de aplicación de recubrimientos de tipo PVD [INS14, STA95]. En este ámbito, a medida que los procesos de fabricación han ido evolucionando, cada vez son más exigentes los requerimientos que los recubrimientos deben cumplir: mayor dureza, mejor adherencia, mayor resistencia al desgaste, mejor

comportamiento ante la corrosión y, cada vez más, mayor resistencia a la oxidación y a temperaturas elevadas [BOB16a].

Otras tecnologías, como el CVD, permiten obtener mayores espesores que los procesos de PVD debido a que las capas acumulan menor cantidad de tensiones internas [KAF13] y poseen mejor adherencia. Esto se debe a que hay unión metalúrgica debido a la difusión por las altas temperaturas de este tipo de procesos. Sin embargo, dichas temperaturas tan elevadas (800 °C – 1200 °C) [HOL09] la hacen incompatible con muchos sustratos metálicos (tales como aceros, aleaciones de aluminio,...). El PVD permite depositar recubrimientos con composiciones muy variadas, incluso fuera del equilibrio termodinámico [SUR99]. Los primeros recubrimientos PVD desarrollados e implementados en la industria de la herramienta fueron el TiN y el CrN [HOL09, SAN00, VET95], que si bien presentan buenos valores de dureza el primero, y de resistencia al desgaste y a la corrosión el segundo, ambos empiezan a degradarse a temperaturas medias; a los 500 °C en el caso del TiN y a los 700 °C en el del CrN [KN087, NAV93, VAN95, VEP08]

Las herramientas de mecanizado, conformado de metales en caliente y sinterizado están sometidas a condiciones agresivas en cuanto a fricción y desgaste, así como a temperaturas elevadas ($300\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$), ya sea de manera puntual o generalizada, cíclica o continua. Esto ha hecho que desde hace décadas se investiguen nuevos recubrimientos capaces de mejorar las propiedades mecánicas y de oxidación del TiN y el CrN.

Esta tesis pretende ser una aportación en el campo de los recubrimientos para aplicaciones mecánicas a alta temperatura. Para ello se ha abordado el estudio de una serie de familias de recubrimientos potencialmente capaces de resistir temperaturas de trabajo elevadas manteniendo sus características mecánicas en unos niveles aceptables. Por una parte, se han estudiado recubrimientos cuaternarios TiAlSiN y CrAlSiN, los cuales ven mejorada su resistencia a temperaturas elevadas respecto a los dos primeros recubrimientos PVD comerciales, TiN y CrN, gracias a la presencia de los elementos Al y Si en su composición [CHI09, FUK09, ZHA13a].

Por otro lado, se ha abordado el estudio de recubrimientos basados en óxidos como el CrAlO y el CrAlON que, tanto en su vertiente monocapa como en la multicapa, son también potencialmente capaces de resistir temperaturas elevadas preservando sus características mecánicas debido a su naturaleza de óxidos [MUS14].

1.2 ESTADO DEL ARTE DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD

El acrónimo inglés PVD (*Physical Vapour Deposition*) engloba toda una familia de técnicas de deposición en vacío en las que la evaporación de un metal por medios físicos se utiliza con el fin de recubrir la superficie de una pieza, modificando de esta manera las propiedades superficiales de partida del material que va a ser tratado.

Casi un siglo después de su invención por Thomas Edison [EDI92] los recubrimientos PVD experimentaron una aceptación generalizada en la industria metal-mecánica tras la implementación en 1980 de técnicas comerciales para la deposición del TiN [MAT85] y, 9 años más tarde, del TiAlN [LEY91]. Por entonces se empezaron a utilizar como recubrimientos duros para herramientas de corte y posteriormente su empleo se ha generalizado a otras herramientas (moldes, matrices, punzones...). En la Tabla 1-2 se muestran otros campos en los que los recubrimientos PVD están presentes [HOL09].

Los recubrimientos duros se depositan sobre herramientas de arranque de viruta aumentando así el rendimiento de mecanizado e incrementando su vida en servicio. Para aplicaciones de conformado en las que se emplean matrices, moldes y otros utillajes, la disminución del coeficiente de fricción y el mantenimiento de un buen acabado superficial permite mejoras del proceso asociadas a la disminución de arrugas y problemas de *galling* (microsoldaduras) incluso en las zonas de mayor carga mecánica, donde el material tiene tendencia a acumularse o estirarse.

Tabla 1-2: Aplicaciones comunes en la industria de los recubrimientos depositados por PVD.

Recubrimientos	Ejemplos	Aplicación	Ejemplos
Duros y ultraduros	TiN, TiCN, TiAlN, CrN,...	Desgaste, corrosión	Plaquetas, matrices, punzones.
Tribológicos	MoS ₂ , DLC, metales blandos	Fricción	Rodamientos, componentes mecánicos.
Decorativos	Ti, TiN, TiO ₂ , CrN,...	Apariencia, desgaste	Grifería, cerámicas, manillas.
Biocidas	TiO ₂ , TiN y CrN dopados con Ag y/o Cu	Biocida, antibacteriano	Instrumental quirúrgico, material hospitalario, filtros.
Biomédicos	TiN, CrN, TiO ₂ ,...	Biocompatibilidad, osteointegración, desgaste	Prótesis, implantes.
Ópticos, electrónicos,...	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC,...	Óptica, electrónica, antirreflectantes	Lentes, obleas para circuitos.

Gracias a la tecnología PVD el sector del mecanizado ha evolucionado en los últimos años hacia mayores cotas de productividad y sostenibilidad, logrando una mayor calidad en sus acabados, reduciendo la cantidad de lubricante y alcanzando mayores velocidades de corte [GUP16, SHA16]. Si bien al principio se buscaban recubrimientos que protegieran a las herramientas del desgaste abrasivo y adhesivo, el foco de atención se ha ido moviendo hacia la protección frente a la oxidación a temperaturas elevadas y a que actúen como barrera de difusión entre la herramienta y la pieza mecanizada [BOB16a].

1.2.1 Técnicas de PVD

En la Figura 1.1 se puede observar una clasificación de las principales técnicas de PVD existentes en función del mecanismo de evaporación del material de partida. En ese sentido, cabe mencionar que entre las técnicas presentadas las más extendidas en la industria son el *e-beam*, *magnetron sputtering* y el arco catódico.

La técnica de *e-beam* consiste en el bombardeo de un material a depositar, alojado en un crisol, con un haz de electrones procedentes de un filamento de tungsteno. El material calentado en vacío se evapora y deposita en la pieza recubrir, formándose el recubrimiento.

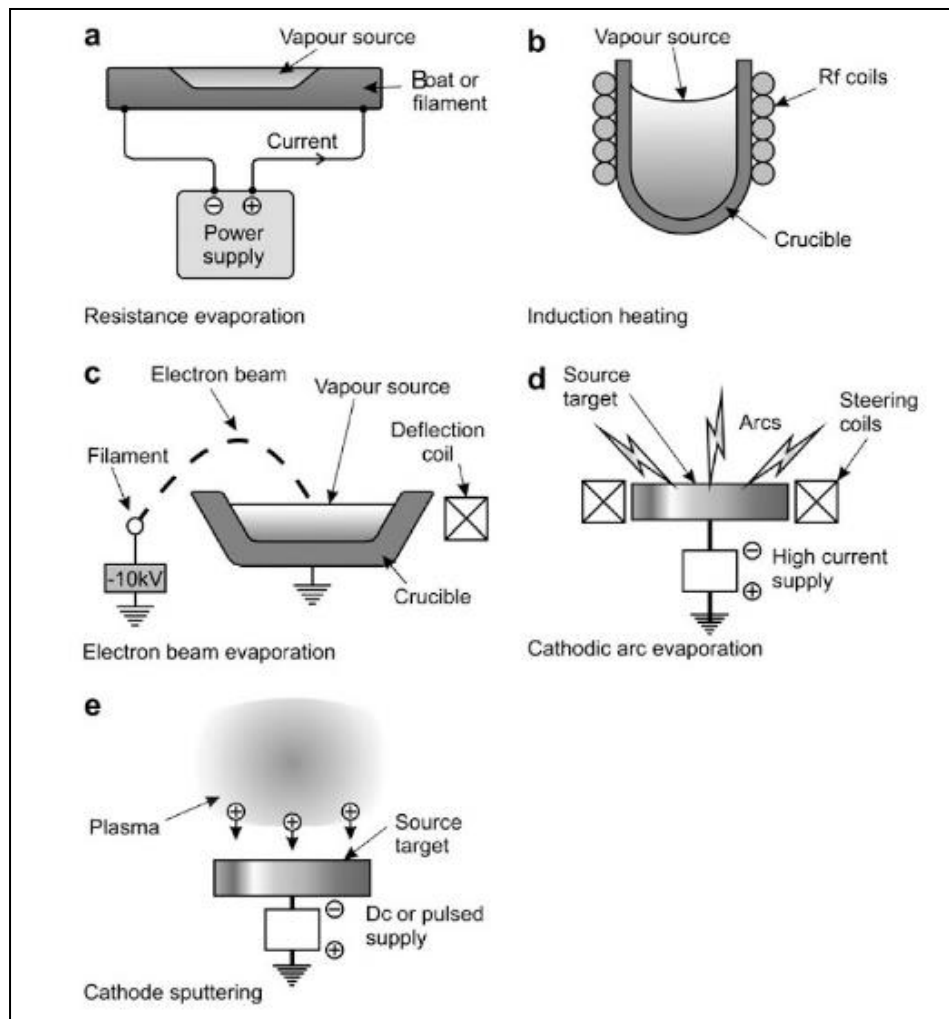


Figura 1.1: Tipos de PVD en función del método de evaporación del material [HOL09].

Esta técnica permite una transferencia de energía directa del haz de electrones al material a evaporar, permitiendo depositar materiales con puntos de fusión muy elevados, dando lugar a recubrimientos densos y con buena adherencia al sustrato. Sin embargo, presenta mayores limitaciones en cuanto a la variedad de composiciones que se pueden obtener, ya que no todos los metales se evaporan fácilmente. Además, presenta un porcentaje de ionización no muy elevado, que se debe incrementar mediante el uso de filamentos calientes.

La técnica de *e-beam* se usa principalmente en óptica debido a su buena calidad de acabado, así como para obtener recubrimientos con propiedades de conductividad, reflectividad y transmisión. Además se emplea en la industria aeronáutica y en automoción, así como en herramientas de mecanizado, como recubrimientos protectores.

El proceso de *sputtering* consiste en el bombardeo de un blanco (o *target*) del material a evaporar con iones energéticos generados en un plasma de descarga luminiscente situado en frente de éste. El bombardeo provoca el arranque o pulverización (*sputtering*) de átomos e iones del blanco, los cuales posteriormente condensan en el sustrato formando una capa. Durante el bombardeo, y debido a éste, se emiten electrones secundarios del blanco, los cuales tienen un papel importante para alimentar el plasma. Sin embargo, este proceso da lugar a velocidades bajas de deposición debido a la baja tasa de ionización y un calentamiento elevado de los sustratos [HOL09]. Dichas limitaciones fueron rápidamente solventadas gracias al desarrollo de la tecnología *magnetron sputtering*. Aprovechando que la configuración de un campo magnético paralelo a la superficie del blanco permite acotar el movimiento de los electrones secundarios a una zona cercana al blanco, se aumenta la probabilidad de que un electrón choque con un átomo ionizándolo. Una mayor eficiencia de ionización da lugar a un plasma denso en la zona cercana al blanco, lo que a su vez deriva en un aumento del bombardeo iónico sobre éste, dando lugar, entre otras cosas, a tasas de deposición mayores [KEL00].

A su vez el *magnetron sputtering* ha evolucionado dando lugar al HiPIMS (*high power impulse magnetron sputtering*) [SAR10]. Esta técnica utiliza densidades de potencia extremadamente elevadas ($\sim \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) en pulsos muy cortos (decenas de μs) con ciclos de trabajo bajos ($< 10\%$), logrando altos niveles de ionización de las especies evaporadas y de disociación de los gases del medio. Esto se traduce en recubrimientos densos, compactos y mejor adheridos.

El arco catódico, o CAE-PVD, además de ser la técnica utilizada en este trabajo de investigación, es una de las más extendidas en la industria de la herramienta por su

elevada velocidad de evaporación (procesos rápidos) y alta tasa de ionización del material evaporado (buena adherencia) [TAY06].

La técnica consiste en aplicar un arco de elevada corriente y bajo voltaje en la superficie de un cátodo, o blanco, dando lugar a la sublimación del material en dicho punto, creando un cráter (Figura 1.2). Dicho arco solo permanece activo por un periodo de tiempo muy corto y se autoextingue, activándose de nuevo en una zona cercana a la del cráter anterior.

El material evaporado lo hace en forma de vapor neutro, iones y macropartículas, generando un plasma altamente ionizado (30 % - 100 %). La elevada ionización del plasma permite polarizar el sustrato, pudiendo hacer un uso eficiente de un *bias* (potencial negativo) sobre el sustrato [AND14]. Además, la elevada energía del plasma influye en la nucleación y crecimiento del recubrimiento, dando lugar a microestructuras densas y bien adheridas.

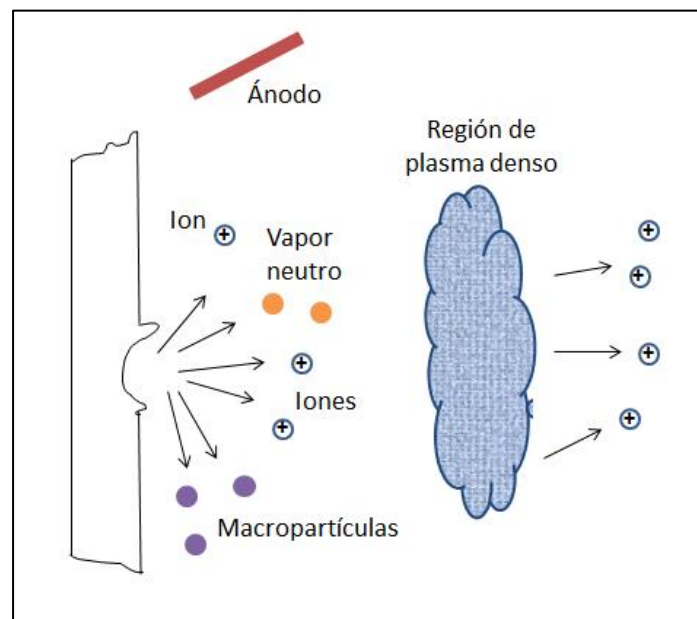


Figura 1.2: Diagrama del cráter formado por el arco en el cátodo y generación de plasma.

La rugosidad de los recubrimientos depositados por arco catódico suele ser superior a la de los recubrimientos depositados por *magnetron sputtering* y *e-beam* debido a las macropartículas generadas por el arco eléctrico. Para evitarlas se han desarrollado equipos de arco catódico con filtros magnéticos, posibilitando la

obtención de recubrimientos con buenos acabados superficiales para aplicaciones ópticas también por medio de esta técnica [TAY06, ZHI08].

1.2.2 Recubrimientos resistentes a temperaturas elevadas

La búsqueda de recubrimientos PVD que resistan temperaturas elevadas ha seguido principalmente dos vías: por un lado, el desarrollo de recubrimientos basados en nitruros de titanio y/o cromo aleados con Al, Si u otros elementos, manteniendo, e incluso mejorando considerablemente en algunos casos, las propiedades mecánicas y tribológicas del TiN y el CrN; por otro, el desarrollo de recubrimientos basados en óxidos protectores.

1.2.2.1 Recubrimientos basados en nitruros de metales de transición

El TiN presenta una resistencia a la oxidación relativamente baja, ya que se empieza a oxidar a 450-500 °C [KNO87, VEP08]. Esto limita su uso en determinadas aplicaciones. Para aumentar la resistencia a la oxidación, en los años 90 se desarrollaron los recubrimientos ternarios AlTiN, depositados tanto por *magnetron sputtering* [SHU04] como por arco catódico [BOU09], que resultaron tener no sólo mayor temperatura de oxidación –en torno a los 800 °C [ROD07, SPR93, YOO08]– sino que también presentan una mayor resistencia al desgaste y una mayor dureza debido a la formación de soluciones sólidas (“*solid solution strengthening*”) [BOU09, DIS99, MÜN86] (Figura 1.3). También se mejoró la resistencia a la oxidación con la obtención de recubrimientos ternarios TiSiN por medio de la adición de Si [BOU09, CHA08, VEP97].

En condiciones de equilibrio, el AlN presenta una solubilidad muy limitada en TiN B1 (<2 % a 1000 °C [SCH84]), ya que mientras que el TiN cristaliza en la estructura B1, típica del NaCl, el AlN cristaliza en la estructura B4, típica de la wurtzita. Sin embargo, procesos de deposición física o química, como por ejemplo el *magnetron sputtering*, el PA-CVD o la evaporación por arco, permiten la síntesis de soluciones sólidas supersaturadas de $Ti_{1-x}Al_xN$ en forma de capa, con $x \leq 0,9$ de AlN [PRA00].

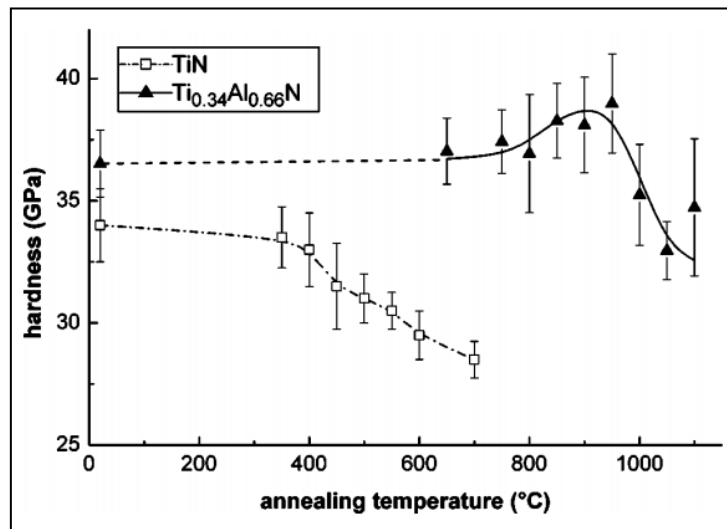


Figura 1.3: Dureza de los recubrimientos c-TiN y c-Ti_{0,34}Al_{0,66}N vs. temperatura de recocido [MAY03].

La síntesis de estos recubrimientos quasi-binarios metaestables es posible gracias a que el PVD permite condiciones fuera del equilibrio termodinámico causadas por las elevadas tasas de deposición, en combinación con velocidades de enfriamiento extremadamente elevadas ($\sim 10^{13} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) [MAY14]; o lo que es lo mismo, el rápido enfriamiento (*quenching*) de la fase vapor no permite que los átomos condensen en una configuración estable, caracterizada por una energía libre de formación baja [HOL88].

La estructura cúbica supersaturada así obtenida permanece estable debido a la elevada energía de activación necesaria para una separación de fases [MAY14]. En general, las propiedades mecánicas y químicas del $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (así como de otros $\text{TM}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}, \text{Ta}, \text{Sc}$ y Hf) mejora a medida que aumenta su contenido en Al. Sin embargo, esto solo ocurre hasta alcanzar una concentración crítica de Al, x_{crit} , a partir del cual la estructura cúbica B1 se transforma en estructura hexagonal B4. Para el $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $x_{\text{crit}} \sim 0,6-0,7$ [HOL11, KUT05].

La resistencia a la oxidación y la estabilidad térmica de las capas c-Ti_{1-x}Al_xN mejora respecto a la del TiN gracias a la formación de óxido de aluminio denso y estable en la superficie del recubrimiento, que actúa como protección reduciendo

considerablemente la tasa de oxidación [MAY14]. Sin embargo, a partir de los 1000 °C se observa un descenso abrupto de las propiedades mecánicas debido a la transformación a fase hexagonal del $Ti_{1-x}Al_xN$. Un siguiente paso fue la obtención de recubrimientos cuaternarios mediante la introducción de Si en los recubrimientos $Ti_{1-x}Al_xN$. Para % Si > 4 % se observó la formación de una estructura nanocomposite nc-(TiAl)N/a-Si₃N₄, que presenta excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación [VEP97, VEP02, VEP04, RAF07] hasta los 1100 °C. La presencia de silicio en los recubrimientos provoca un afinamiento del tamaño de grano y la densificación de la microestructura de los recubrimientos [HOL00]. Cabe mencionar que en la literatura científica se observan relativamente pocos estudios tribológicos que se centren en el comportamiento a temperatura en rangos medios (200 °C – 400 °C) de estos recubrimientos.

1.2.2.2 Recubrimientos basados en óxidos

Otra vía para la obtención de recubrimientos duros con elevada resistencia a la oxidación y estabilidad térmica es la deposición de compuestos óxidos.

Para aplicaciones relativas al sector de las herramientas de mecanizado habitualmente se utiliza la técnica CVD para obtener alúmina, cromia, zirconia..., ya que permite sintetizar capas de óxidos ultraduros y grandes espesores [BOB16a, DH012]. Dicha técnica tiene la limitación de que no todos los sustratos resisten las elevadas temperaturas a las que se depositan los recubrimientos. De ahí que se hayan desarrollado este tipo de recubrimientos por PVD a temperaturas menores.

La alúmina, Al₂O₃, es uno de los óxidos más empleados en la industria, ya que presenta varias estructuras polimorfas (Figura 1.4) con propiedades distintas entre sí, lo que la hace interesante para aplicaciones industriales muy diversas, tanto como material estructural como en forma de recubrimiento.

Sin embargo, es la fase α la que, además de ser termodinámicamente estable, es químicamente inerte y posee excelentes propiedades mecánicas, por lo que se usa

ampliamente en aplicaciones en las que es necesaria una elevada resistencia al desgaste [HSA17].

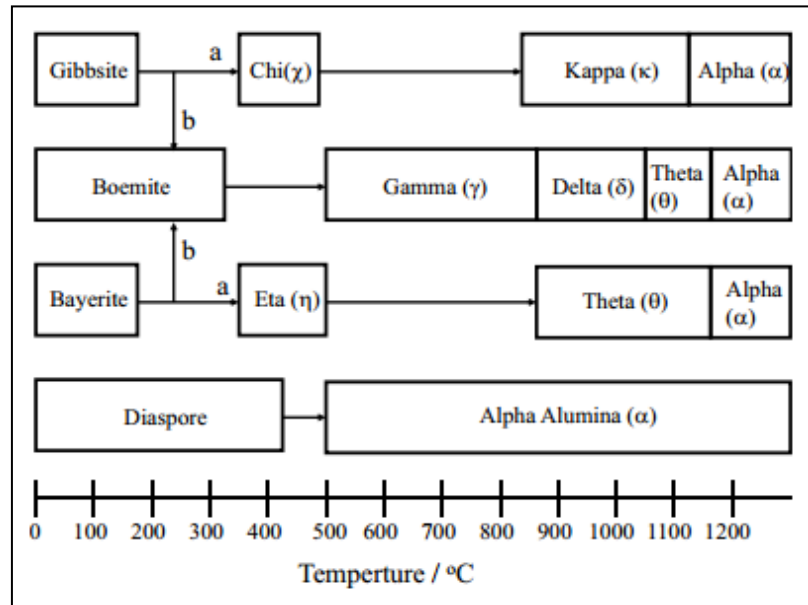


Figura 1.4: Transformación estructural de la alúmina y de los hidróxidos de aluminio [WEF87].

Su uso como recubrimiento comenzó en 1979 gracias a su desarrollo mediante la tecnología CVD [BOB16a] y a día de hoy los carburos cementados recubiertos con Al_2O_3 son los productos más vendidos para las operaciones de torneado [CHI13, RUP01]. Dicho proceso, sin embargo, se realiza a 1000 °C, lo que supone una limitación para su uso en aceros de herramientas, ya que implicaría la necesidad de un tratamiento térmico posterior.

Por otra parte, la eskolaite o $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ posee muy buenas propiedades de resistencia a la oxidación y, con una dureza de 29,5 GPa es considerado el óxido más duro [SAM82]. A pesar de ello su uso no se ha extendido como recubrimiento protector frente al desgaste ya que presenta una baja tenacidad en comparación con nitruros de metales de transición. Su uso como recubrimiento está limitado, por tanto, a otras aplicaciones: como recubrimiento protector de unidades digitales de grabación de lectura/escritura magnéticas [HON99], en aplicaciones ópticas como

material absorbente solar [KHA12a, LIU14, ZOU16] o como máscara en fotolitografía [LAI03].

El sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta ventajas respecto a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura. Por un lado, presenta una mayor capacidad para autoregenerarse debido a una contribución de cationes migradores hacia el exterior de cromo [MAY14] y, por otro, permite obtener compuestos con estructura corindón a temperaturas de entre 400 y 600 °C [PED10], muy por debajo de los 800 – 1000 °C necesarios para obtenerla por CVD [POH14]. Los principales mecanismos propuestos para la obtención de recubrimientos $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$ por PVD son dos: el crecimiento de una solución sólida $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ mediante el uso de plasmas altamente ionizados [DIE10, LEV08, RAM07] y el uso de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ como *seed-layer* o *template* para estimular el crecimiento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a epitaxia estructural [EKL08, JIN02, PAS16, POH14, SUN06].

La obtención de soluciones sólidas $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ tiene limitaciones termodinámicas ya que su diagrama de fases presenta un *gap* de miscibilidad a temperaturas entre temperatura ambiente y 1200 °C (Figura 1.5).

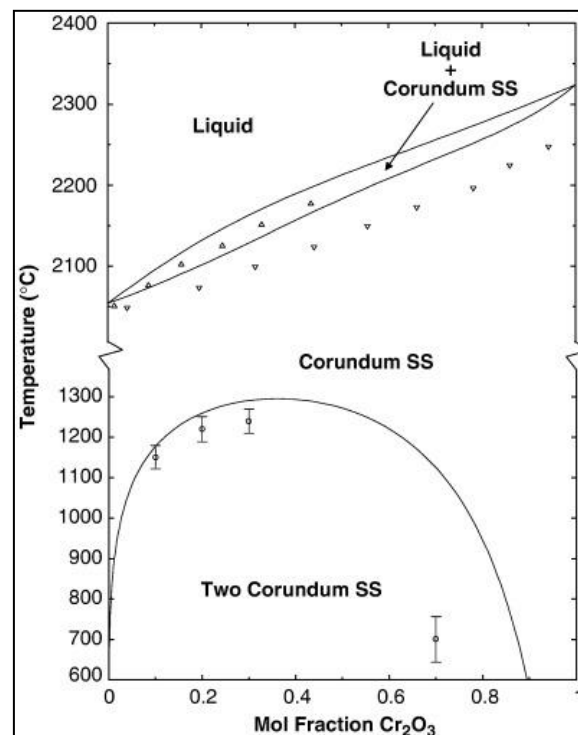


Figura 1.5: Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [BES06].

Ashenford *et al.* [ASH99] reportaron un máximo de miscibilidad $x = 0,35$ mediante epitaxia de haces moleculares (*molecular beam epitaxy*), mientras que Ramm *et al.* [RAM07] y Diechle *et al.* [DIE10] encontraron valores de miscibilidad $x \leq 0,7$ mediante arco catódico y *magnetron sputtering* respectivamente, obteniendo recubrimientos amorfos por encima de dicho límite.

Claramente, estas técnicas de vacío permiten la obtención de una única solución sólida de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ a temperaturas mucho menores de las que su diagrama de equilibrio indica (Figura 1.5). En el caso de utilizar capa de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ como *template*, el crecimiento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se da gracias a que comparten grupo espacial y un tamaño de celda muy similar. Sin embargo, existe otra limitación para la obtención de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que viene dada por el espesor, siendo el límite unos cientos de nm antes de que la estructura que se forma pase a ser algún otro de los polimorfos de la Al_2O_3 , dando lugar a recubrimientos con estructura multifase.

1.2.3 Recubrimientos PVD en procesos de trabajo en caliente para el conformado de metales

Si bien los recubrimientos PVD están extendidos en diversidad de sectores industriales, el del mecanizado ha sido probablemente aquel que, tanto en un primer momento como aún hoy, haya promovido un mayor desarrollo de estos recubrimientos, debido a la multitud de operaciones de mecanizado existentes, cada cual con su problemática particular. La evolución de los materiales a mecanizar y la demanda de mejora continua de la productividad asociada a estos procesos han llevado a su vez a una evolución de las condiciones de mecanizado y las herramientas [BOB16a, INS14].

Las herramientas de mecanizado y los utillajes de trabajo en caliente en procesos de conformado presentan exigencias comunes a cumplir (resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación y baja fricción). Sin embargo, el uso de recubrimientos en estos últimos no está ni mucho menos tan extendido. El elevado coste de este tipo de herramientas en comparación con las de mecanizado ha ralentizado su implementación para estas aplicaciones de forma generalizada a pesar de los buenos resultados obtenidos por algunos autores [BJÖ01, CLA08, NAV01].

Los recubrimientos PVD para el conformado de metales pueden dividirse en dos tipos. Un primer grupo incluye los recubrimientos duros y resistentes al desgaste, que principalmente consiste en nitruros y carburos de titanio y cromo: TiN, TiCN, TiAlN y CrN. Estos recubrimientos son aptos para evitar problemas de *galling* (pegado o micro-soldadura del material a conformar sobre la herramienta), para prevenir el desgaste de la herramienta y para reducir sus costes de mantenimiento. Un segundo tipo son los recubrimientos lubricantes sólidos caracterizados por sus bajos coeficientes de fricción. Este grupo está formado por recubrimientos de carburos o sulfuros metálicos, como por ejemplo: DLC, composites metal-MoS₂. El objeto principal de estos recubrimientos es la reducción de uso de lubricantes utilizados para reducir el desgaste y el *galling* [CLA08], que habitualmente pretende evitarse por cuestiones medioambientales y de seguridad. Sin embargo, estos recubrimientos no resisten temperaturas de trabajo muy elevadas.

1.2.3.1 Inyección de aluminio a alta presión (aluminium HPDC)

Entre los procesos de conformado, la inyección a alta presión (*High Pressure Die Casting*, HPDC) es uno de los más empleados para la fabricación en serie de piezas de aleaciones de aluminio no endurecible, y presenta su problemática tribológica concreta [TER16, WAN97]. Los problemas habituales de los moldes de inyección de aluminio son:

- la fatiga térmica y agrietamiento producida por los ciclos de temperatura
- el desgaste abrasivo debido a las partículas de alúmina, sílice,...
- el desgaste adhesivo o *galling* debido al pegado del aluminio
- la deformación plástica de los moldes

En este tipo de procesos las tiradas son largas (50.000 – 300.000 ciclos) [KLO12, SRI03] y, por ello, incrementar la vida útil de los moldes utilizados, reduciendo el impacto de alguno o todos estos modos de fallo, supone un gran ahorro en forma de mejora de la eficiencia productiva, debido a una reducción de paradas de mantenimiento y puesta a punto [TER16].

En los últimos 30 años diversos estudios han abordado cómo la ingeniería de superficies puede ayudar a reducir o solventar dicha problemática [KNO93] por medio de tratamientos termoquímicos como la nitruración [PEL03], la aplicación de recubrimientos finos por PVD [BOB16b, WAN97] o una combinación de los anteriores [COR10, PEL01, TER16, WAL97]. La aplicación de tratamientos de nitruración ayuda a mejorar la resistencia al desgaste y a la fatiga térmica, así como la deformación plástica de los aceros para moldes [PEL03]. Los recubrimientos PVD mejoran aún más la resistencia al desgaste abrasivo de aceros de moldes y gracias a su elevada resistencia a la oxidación e inercia química, presentan propiedades mejoradas ante la corrosión y el pegado del aluminio [WAN97]. Por todo ello y para evitar un fallo prematuro de los recubrimientos PVD debido al “efecto del cristal sobre el colchón” (la dureza de los aceros utilizados en esta aplicación son relativamente bajas 45-55 HRc) se tiende a combinar ambos tratamientos superficiales [FUE14].

Muchos de los resultados reportados han sido obtenidos mediante ensayos de laboratorio, bien estándar o bien adaptados a esta aplicación, como el *ball-on-disc* para medir el desgaste [COO04, FUE10, HSU06], el *ejection test* para la evaluación del pegado del metal fundido al acero [TER16] o el *immersion test* para el estudio de la grietas por fatiga térmica [KLO08, KLO12] y de corrosión [HO05] entre otros, sin luego llegar a ser contrastados mediante pruebas de campo en la mayoría de los casos.

Panjan *et al.* [PAN04] y Corujeira Gallo *et al.* [COR10] reportaron resultados de pruebas de campo realizadas con insertos de inyección con y sin tratamiento dúplex (nitruración por plasma + CrN por PVD). En dichas pruebas pudieron observar que aunque los fallos habituales no desaparecieron por completo en las piezas tratadas, se redujeron significativamente respecto a los de las piezas sin tratar, permitiendo alargar el tiempo entre paradas de mantenimiento.

En este trabajo se ha abordado el estudio de una serie de familias de recubrimientos potencialmente capaces de resistir temperaturas de trabajo elevadas manteniendo sus características mecánicas en unos niveles aceptables con el fin de poder utilizarlos en aplicaciones mecánicas a temperaturas medias-

altas. En primer lugar se han estudiado dos familias de recubrimientos cuaternarios basados en nitruros de Ti y Cr, cuya dureza y resistencia a temperaturas elevadas viene dada gracias a la presencia de los elementos Al y Si en su composición [CHI09, FUK09, ZHA13a].

En un segundo paso, se ha abordado el estudio de recubrimientos basados en óxidos y oxinitruros de cromo-aluminio, que tanto en su vertiente monocapa como en base a una arquitectura en forma de multicapas, son también potencialmente capaces de resistir temperaturas elevadas preservando sus características mecánicas, debido a su naturaleza de óxidos [MUS14].

Con el fin de evaluar su comportamiento en servicio se han realizado pruebas de campo en un proceso de inyección de aluminio a alta presión con aquellos recubrimientos que presentaron mejores resultados en los ensayos de laboratorio.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

El trabajo de investigación que se describe en esta tesis persigue como objetivo principal el desarrollo de nuevos recubrimientos cuaternarios mediante CAE-PVD susceptibles de ser implementados en componentes reales para su uso en aplicaciones de trabajo en caliente de moldeo y sinterizado.

En este trabajo se propone el desarrollo, obtención y caracterización de recubrimientos cuaternarios con diferentes composiciones tipo nitruro, oxinitruro y óxido obtenidos por medio de un equipo PVD de arco no filtrado, el cual permite conseguir velocidades de deposición compatibles con las aplicaciones industriales.

2.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS

El objetivo principal se concreta en una serie de objetivos secundarios:

Sección A: Nitruros cuaternarios con silicio

1. Desarrollo de recubrimientos cuaternarios CAE-PVD TiAlSiN monocapa con distinta relación Ti/Al.
2. Desarrollo de recubrimientos cuaternarios CAE-PVD CrAlSiN multicapa con distinto espesor bicapa, λ .

Sección B: Óxidos de cromo-aluminio

3. Desarrollo de recubrimientos óxidos ternarios y oxinitruros cuaternarios de aluminio y cromo mediante CAE-PVD.
4. Desarrollo de recubrimientos multicapa mediante CAE-PVD, alternando óxidos y nitruros ternarios de cromo y aluminio.
5. Estudio de la correlación existente entre las propiedades tribológicas obtenidas para los recubrimientos, con los análisis de composición y estructura cristalina, buscando optimizar sus propiedades.

PARTE II

METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS

3.1 ELECCIÓN DE SUSTRATOS

Para llevar a cabo los procesos de deposición se han utilizado tres tipos de sustratos, tal y como se puede ver en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Sustratos utilizados, formato y caracterización.

Material	Formato	Caracterización/Ensayos
Acero DIN 1.2344	Disco	GD-OES, ensayos mecánicos y tribológicos
Inconel 718	Disco	Ensayos de resistencia a alta temperatura
Silicio	Oblea	Observación del corte transversal - microestructura

3.1.1 Acero DIN 1.2344

El material principal utilizado como sustrato en esta tesis es un acero de trabajo en caliente con denominación DIN 1.2344 (AISI H13), templado y revenido a $53,1 \pm 0,2$ HRC. Este es un acero muy típico de moldes de inyección de aluminio [BJÖ01, COR10, PER04], una de las posibles aplicaciones de los recubrimientos desarrollados. Este acero supone un buen soporte para recubrimientos tipo PVD al tener una notable dureza y contar además con unas curvas de tratamiento térmico adecuadas para el tratamiento por PVD, ya que mantiene su dureza hasta pasados los 540 °C (Figura 3.1). Por tanto, las propiedades mecánicas del recubrimiento (rugosidad, dureza, adherencia y desgaste) se evaluaron sobre este tipo de sustrato.

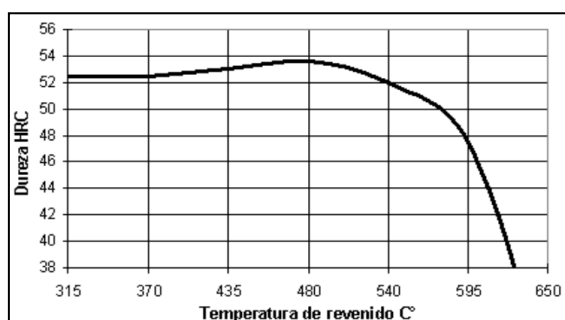


Figura 3.1: Diagrama de revenido del acero de trabajo en caliente DIN 1.2344.

La composición exacta del acero utilizado se controló mediante GD-OES, mostrándose los resultados en porcentaje en peso en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Composición (% en peso) y desviación estándar relativa (RSD) del acero DIN 1.2344 utilizado como sustrato de los recubrimientos desarrollados.

Elemento	Especificación (%)	Medida (%)	RSD
C	0,35 - 0,42	0,41	0,56
Si	0,80 - 1,20	1,18	1,1
Mn	0,25 - 0,50	0,34	0,46
P	<0,03	0,029	0,58
S	< 0,03	68 ppm	9,4
Cr	4,80 - 5,50	5,49	1,87
Mo	1,20 - 1,50	1,23	0,35
V	0,85 - 1,15	0,94	0,34
Fe	Balance	Balance	-

Se emplearon discos de 40 mm de diámetro y 5 mm de espesor, tamaño adecuado para su uso en todos los equipos de caracterización.

En cada tanda de deposición se recubrieron un mínimo de cuatro muestras de acero, de manera que hubiera superficie suficiente para llevar a cabo todos los ensayos de caracterización deseados.

3.1.2 Inconel 718

El Inconel es una súper-aleación austenítica de base níquel-cromo utilizada normalmente en aplicaciones a elevadas temperaturas [BOR09, KU009].

El Inconel 718 es un grado de la aleación cuyo uso industrial comenzó en 1965. Gracias a su buena resistencia a la corrosión y elevadas propiedades mecánicas, especialmente a alta temperatura, junto con una excelente soldabilidad, esta aleación es normalmente utilizada en turbinas de gas, motores de cohetes, palas de turbinas y matrices de extrusión [THO06].

La composición del Inconel 718 utilizado se midió mediante GD-OES, mostrándose los resultados en porcentaje en peso en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Composición (% en peso) y desviación estándar relativa (RSD) del Inconel 718 utilizado como sustrato para los ensayos de oxidación y estabilidad térmica.

Elemento	Especificación (%)	Medida (%)	RSD
Ni	50-55	51,56	0,07
Cr	17-21	19,72	0,22
Nb	4,75 - 5,50	5,26	0,19
Mo	2,80 - 3,30	3,08	0,32
Ti	0,65 - 1,15	0,96	0,34
Al	0,2 - 0,8	0,36	0,21
Co	<1,00	0,128	0,2
C	<0,08	0,04	0,96
Mn	<0,35	0	0,08
Si	0,35	0,069	0,45
Ta	<0,05	0,02	3,1
P	<0,015	8,8 ppm	6,8
S	<0,015	7,2 ppm	2,1
B	<0,006	2,9 ppm	1,7
Cu	<0,30	102 ppm	5,4
Fe	Balance	Balance	-

Las probetas de Inconel 718 utilizadas en este trabajo tienen 40 mm de diámetro y 4 mm de espesor y una dureza de $44,2 \pm 0,9$ HRc.

Con el objetivo de realizar ensayos de oxidación a los recubrimientos se introdujeron en cada proceso dos muestras de Inconel 718.

3.1.3 Silicio

Las obleas de silicio empleadas proceden de la casa comercial Si-Mat. Dichas obleas tienen 100 mm de diámetro, un espesor de 525 ± 15 μm y boro como elemento dopante. Presentan una resistividad de entre 1 y 5 $\Omega\cdot\text{cm}$ y una orientación cristalina de su monocristal de $\langle 100 \rangle$.

Además de las muestras de acero DIN 1.2344 y de Inconel 718, en cada tanda de deposición se introdujo también una porción de oblea de silicio para la obtención de una sección transversal a fractura del recubrimiento, que de manera sencilla, permitiera observar fácilmente la microestructura de las capas en el microscopio electrónico de barrido.

3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROBETAS

La preparación superficial de las muestras de acero 1.2344 y de Inconel 718 se llevó a cabo a través de un desbastado con lijas de carburo de silicio seguido de un pulido con suspensión de diamante hasta llevarlas a pulido espejo con rugosidades medias, Ra, por debajo de los 15 nm (Figura 3.2).



Figura 3.2: Pulidora automática BUEHLER modelo PHOENIX4000.

Tras el pulido y previamente a su introducción en la cámara de tratamiento, las muestras fueron sometidas a un proceso de limpieza consistente en los siguientes pasos:

- limpieza en un detergente alcalino
- aclarado en agua des-ionizada
- secado con aire caliente

De esta manera se eliminaron los restos de grasa y suciedad procedentes de los procesos de tratamiento térmico, mecanizado y preparación superficial. En la Figura 3.3 se puede observar parte de la línea de limpieza utilizada.



Figura 3.3: Vista parcial de la línea de limpieza de AIN.

3.3 MEDIDA INDIRECTA DE LA TEMPERATURA EN LOS PROCESOS DE DEPOSICIÓN

La medida de la temperatura de los procesos de deposición en el interior de la cámara se ha llevado a cabo de forma indirecta, ante la imposibilidad de obtener datos fiables a partir de instrumentos convencionales, como los pirómetros, dado que las muestras se encuentran en constante movimiento.

El fundamento de las medidas se basa en la curva de revenido del acero 100Cr6 (DIN 1.7230), y tiene en cuenta la pérdida de dureza experimentada por el material al ser sometido a calentamiento durante el tratamiento de las muestras. En cada proceso, y en una posición similar a la ocupada por las muestras sustrato en el interior del reactor, se ha introducido un disco de 100Cr6 de 30 mm de diámetro y 5 mm de espesor previamente templado y revenido a una dureza de $63,1 \pm 0,2$ HRc. Los valores de dureza HRc medidos en el acero 100Cr6 tras cada

proceso de deposición se relacionan directamente con la temperatura máxima alcanzada en cada proceso. Para esta correlación se ha considerado una curva de revenido obtenida a partir de datos experimentales de dureza tomados bajo condiciones controladas y tiempos de exposición similares a los de los procesos de deposición. Se ha estimado un error en la medición de la temperatura en torno a los 4-6 °C [FER14].

Tabla 3-4: Valores de dureza Rockwell C de probetas de acero 100Cr6 tras someter al material a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	200	250	300	350	400	450	500	550	600
Dureza HRc	61,9 ±0,1	60,4 ±0,2	58,2 ±0,1	55,6 ±0,3	52,1 ±0,1	48,3 ±0,1	44,5 ±0,2	39,9 ±0,1	34,8 ±0,3

Para la determinación de la curva de revenido experimental se han introducido probetas de acero 100Cr6 en un horno mufla durante 2 horas a temperaturas entre 200 y 600 °C, con un intervalo de 50 °C. La relación entre temperatura y dureza se muestra en la Tabla 3-4 y en la Figura 3.4. El tiempo durante el que se mantiene la temperatura juega un papel importante y afecta a la pérdida de dureza de material. Por este motivo, para las pruebas se ha seleccionado un periodo de 2 horas, similar al de los procesos de deposición que se estudiarán posteriormente.

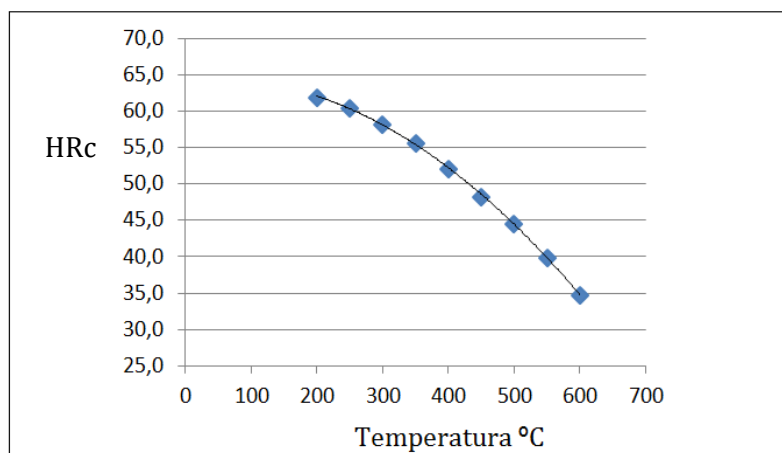


Figura 3.4: Curva de revenido experimental del acero 100Cr6.

La curva de revenido experimental se ajusta a la Ecuación (1) para ese rango de temperaturas (200 – 600 °C), donde H es la dureza del acero 100Cr6 (en escala de dureza Rockwell C) medida tras la deposición de la capa y T la temperatura alcanzada en el proceso (en °C), que es el parámetro a determinar.

$$H = -10^{-4}T^2 + 8,1 \times 10^{-3}T + 64,25 \quad \text{Ecuación (1)}$$

El hecho de introducir las probetas de 100Cr6 en los procesos en la misma posición en la cámara que las muestras sustrato asegura que están sometidas a condiciones similares, con la misma influencia de la radiación IR procedente de las resistencias, similar bombardeo iónico e idéntica presión de trabajo. La medida de dureza en las probetas se realiza por la parte posterior de estas para evitar la influencia de la capa y otros efectos ocasionados por el bombardeo iónico.

3.4 PROCESOS DE DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Todos los procesos desarrollados a lo largo de este trabajo fueron realizados en un equipo semi-industrial MZR 323 de METAPLAS con la particularidad de poder realizar recubrimientos mediante arco catódico y *magnetron sputtering*. Ello ha implicado el trabajar con las herramientas de control y deposición propias de un equipo industrial, en el que no se han realizado cambios significativos para la consecución de los recubrimientos, de manera que se garantizase su escalado.

La Figura 3.5 muestra una imagen del equipo utilizado con todos sus componentes. Este equipo permite la deposición de capas de hasta 10 – 15 µm de espesor. Cuenta con una cámara de deposición de acero austenítico refrigerada con agua y con tres flancos para la colocación de blancos. La cámara tiene un espacio útil aproximado de 400 mm de diámetro por 500 mm de altura y las muestras se cargan a través de una puerta frontal. Cuenta con seis cátodos circulares de 63 mm de diámetro distribuidos tres a tres en los flancos laterales de la cámara (ver Figura 3.6) para la

deposición de recubrimientos mediante arco catódico, que pueden trabajar en un rango entre 0 y 30 V y entre 40 y 100 A.

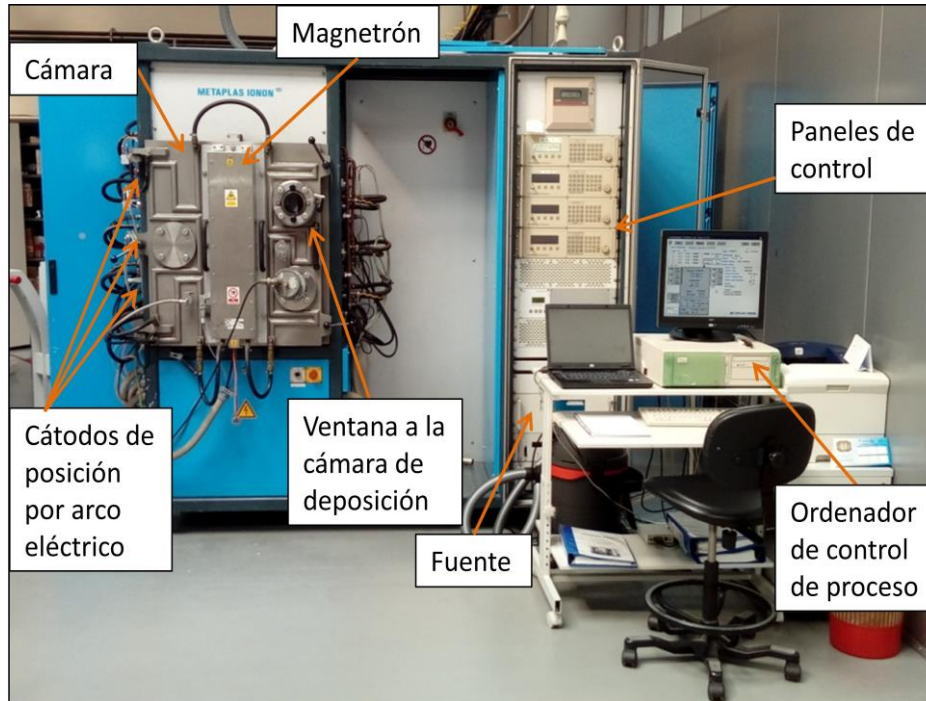


Figura 3.5: Equipo de PVD Metaplas-IONON MZR 323 semi-industrial de AIN.

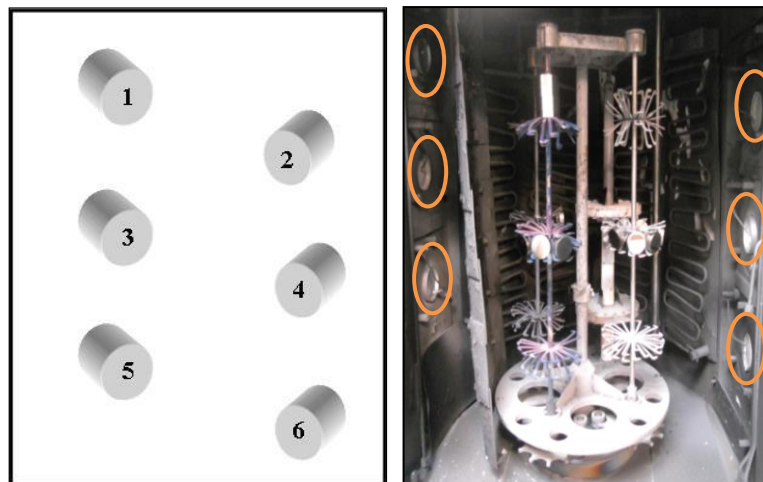


Figura 3.6: Posición relativa de los cátodos (izqda.) en la cámara del equipo de PVD (dcha.).

El portamuestras tiene la posibilidad de rotar con una velocidad de giro entre 1 y 10 rpm. El equipo cuenta con un sistema de bombeo por etapas compuesto de una bomba rotatoria con capacidad de bombear 40 m³/h que apoya a una bomba

turbomolecular con una capacidad de bombeo de 2.200 l/s. Para el control de la presión durante el proceso, el equipo cuenta con dos medidores Pirani con un rango de medida de entre 5×10^{-2} y 10^5 Pa y un medidor tipo *Penning* con un rango de medida entre 1×10^{-7} y 1 Pa para el control del alto vacío. Además, para el control de gases durante el proceso, contiene un medidor de tipo *Baratron* para medidas entre 5×10^{-2} y 10 Pa. El equipo tiene incorporado un medidor de infrarrojos direccional capaz de medir la temperatura en un rango entre 180 °C y 500 °C. Una pantalla móvil motorizada (*shutter*) permite cubrir los cátodos de un flanco o del otro según las necesidades del proceso. Los procesos de deposición están completamente controlados mediante *software* que recoge todos los parámetros relevantes.

Todos los procesos de deposición realizados en este trabajo constaron de las siguientes etapas:

- 1ª etapa: vacío, hasta alcanzar valores $< 5 \times 10^{-5}$ mbar.
- 2ª etapa: calentamiento durante 30 min
- 3ª etapa: limpieza iónica por AEGD en plasma de argón.
- 4ª etapa: deposición de capa de anclaje
- 5ª etapa: deposición de la capa principal
- 6ª etapa: enfriamiento.

Previamente a la evaporación se realizó una etapa de evacuación de la cámara hasta conseguir un vacío inferior a 5×10^{-5} mbar, tras lo que se llevó a cabo una etapa de calentamiento mediante resistencias hasta alcanzar una temperatura de unos 400 °C. El calentamiento produce por un lado la desgasificación del agua adsorbida en las paredes y probetas. Por otro lado, mejora la adherencia de los recubrimientos al proporcionar mayor energía a los iones que alcanzan la superficie.

Tras las etapas de vacío y calentamiento se llevó a cabo en todos los casos una limpieza iónica mediante el procedimiento AEGD (*Arc-Enhanced Glow Discharge*), en un plasma de argón [VET93a, VET93b]. En este proceso se establece un arco eléctrico en uno de los cátodos del equipo que se encuentra apantallado,

produciéndose la emisión de electrones e iones del cátodo. Los iones quedan retenidos por la pantalla situada frente al cátodo, mientras que los electrones viajan por la cámara hacia un ánodo situado en un punto de la cámara opuesto al cátodo. En su camino hacia el ánodo, los electrones chocan con los átomos de argón ionizándolos e incrementando la densidad eléctrica del plasma. Las muestras se sitúan a potencial negativo, por lo que los iones de argón son atraídos hacia ellas. Al chocar con su superficie provocan el arranque de material, eliminando la suciedad que pudiera quedar adherida en la superficie de las muestras y la capa de óxido natural. El proceso tiene lugar en dos etapas, una en la que la corriente en el ánodo aumenta de manera discrecional de 20 a 80 A, manteniendo las muestras a un potencial constante de -50V y una segunda en la que la corriente del ánodo queda fija en 80 A mientras el potencial de las muestras sube de -50 V a -300 V. La fase de limpieza iónica por AEGD se realizó a su vez en varias etapas de 1 min en las que se incrementaba el *bias* aplicado a las muestras y la intensidad del ánodo de 0 a -300 V y de 0 a 80 A, respectivamente, manteniéndose en los valores máximos durante 15 min a 8×10^{-3} mbar.

Con el fin de obtener una mayor homogeneidad de los recubrimientos y dado que la cámara presenta geometría cilíndrica, las muestras se colocaron de tal forma que al girar sobre el eje del *holder* la distancia mínima a los cátodos fuera de 30 cm, y se hizo girar el *holder*. El espesor de las capas se controló en Amperios·hora (A·h).

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.1 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

4.1.1 GD-OES

Para el estudio de la composición en profundidad de los recubrimientos desarrollados en esta tesis se empleó la espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente (GD-OES). Los ensayos se llevaron a cabo con un equipo comercial JY 10000RF de Jobin Yvon – Horiba (Figura 4.1). Este equipo cuenta con una fuente de radiofrecuencia para producir la descarga. El sistema utilizado está formado por una cámara de descarga que produce la luz a analizar, conectada a un sistema óptico para la detección y análisis de la luz.



Figura 4.1. Espectrómetro GD-OES en AIN.

La cámara de descarga está formada por un ánodo tubular de cobre con un diámetro de 4 mm rodeado de una cerámica aislante y todo ello montado en un bloque de acero inoxidable. La propia muestra a analizar es la que cierra la cámara

de descarga, colocándose enfrentada al ánodo a una distancia de 0,1 mm de éste y cerrando el espacio a través de una junta tórica. Sobre la parte de atrás de la muestra se coloca un bloque de cobre que lleva conectado un sistema de refrigeración, ya que el arranque de material de la muestra produce calentamiento sobre la misma. La aplicación de la radiofrecuencia se realiza también a través de este bloque. Para producir el vacío necesario para establecer la descarga, la cámara está conectada a dos bombas de vacío rotatorias Alcatel de la serie Pascal SD. Una de ellas realiza el vacío en el tubo de descarga mientras que la otra se ocupa del espacio comprendido entre la cerámica y el ánodo.

Al final de la cámara de descarga se encuentra una lente que se ocupa de recoger la luz proveniente de la desexcitación del material arrancado y llevarla a la parte óptica del equipo. El sistema óptico del equipo GD-OES empleado cuenta con dos espectrómetros: un policromador y un monocromador. La luz que atraviesa la lente de entrada se separa en dos haces, que pasan al policromador y al monocromador respectivamente.

El policromador del equipo muestra una configuración Paschen-Runge de un metro de distancia focal. La luz entra en el policromador a través de una rendija de entrada de 20 μm que dirige la luz a una red de difracción cóncava de 2.400 líneas/mm que separa la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen y que son detectadas en fotomultiplicadores en posiciones fijas que corresponden cada uno a la detección de un elemento. El equipo utilizado en los ensayos cuenta además con un policromador *flat field* que permite extender el rango espectral del instrumento de los 500 nm a los 800 nm, utilizando una red de difracción holográfica de 1.200 líneas/mm. Este segundo policromador permite la determinación de elementos alcalinos como Li, F y K. De esta manera el equipo cuenta con fotomultiplicadores fijos para la detección 48 elementos simultáneamente, con un rango espectral entre los 110 y los 800 nm.

Para la realización de los análisis presentados en este trabajo se utilizaron únicamente líneas de emisión contenidas en el policromador. La Tabla 4-1 recoge las líneas de emisión utilizadas para la detección de los elementos más relevantes.

Puesto que el equipo JY 10000RF utiliza una fuente de radiofrecuencia, las condiciones de medida se establecen a través del control de la potencia aplicada y de la presión en la cámara.

Tabla 4-1: Líneas de emisión de los elementos relevantes analizados.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Elemento	Longitud de onda (nm)
Al	396,157	C	156,144
Cr	425,439	Si	288,162
N	149,262	Nb	316,345
O	130,217	Ta	362,666
Fe	371,994	Mn	403,454
Ni	341,481	V	411,183
Co	345,356	P	178,291
Mo	386,416	B	249,682
Ti	365,360	Cu	324,759

Los perfiles de composición cuantificados se obtuvieron automáticamente a través del programa *Quantum XP* con el que viene equipado de serie el sistema de Jobin Yvon. Previamente es necesaria la obtención de las curvas de calibración de los elementos relevantes, para lo que se utilizaron diversos CRMs (*Certified Reference Materials*). Para la calibración del nitrógeno se utilizó un recubrimiento de TiN por CVD en carburo de wolframio (*Ceratizit*, Luxemburgo) como punto de alta concentración. El procedimiento de medida incluye una corrección tanto en la calibración como en el análisis debido a la presencia de hidrógeno [PAY01].

4.1.2 Calotest

El ensayo *Calotest* es un test utilizado para la medida de espesor de capas finas. Este consiste en hacer una huella (cráter) sobre la muestra, cuyo espesor de capa se quiere determinar, alcanzando el sustrato sobre el que se ha realizado la deposición de la capa.

Durante el ensayo (ver equipo en Figura 4.2) se hace rotar una bola de diámetro conocido (en este caso 30 mm) que gira a una velocidad conocida (normalmente entre 300 y 900 rpm) en presencia de una suspensión de partículas de diamante ($\varnothing = 0,5 - 1 \mu\text{m}$) sobre la superficie de una muestra recubierta inclinada. La posición de la bola respecto la muestra se ha de mantener constante durante el ensayo.

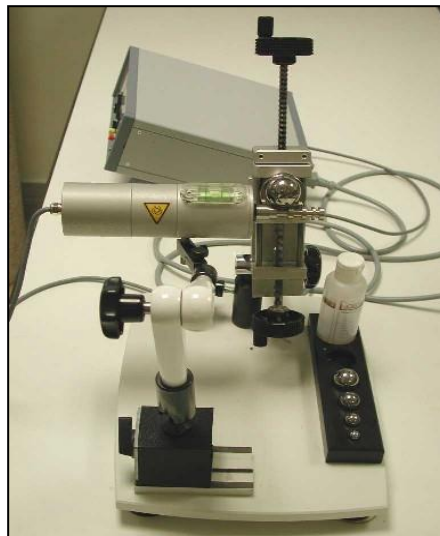


Figura 4.2: Calotest de CSM en AIN.

El cráter creado tiene mucho más diámetro que profundidad, amplificando la apariencia del espesor del recubrimiento.

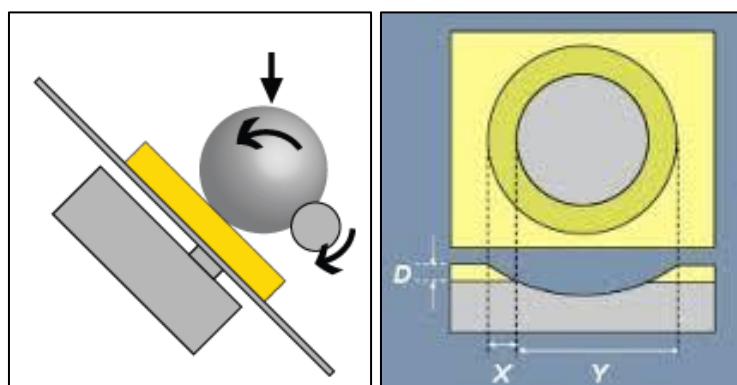


Figura 4.3: Esquema de un equipo Calotest (izqda.) y de la huella resultante del ensayo (dcha.).

Como consecuencia del ensayo se forma en la superficie de la muestra ensayada un cráter con forma esférica que abarca tanto la capa como el sustrato. Mediante inspección óptica se pueden observar las secciones de capa y sustrato erosionado. Midiendo las distancias X e Y (ver Figura 4.3), la Ecuación (2) permite calcular el espesor del recubrimiento, D.

$$D = \frac{X \times Y}{\varnothing_{bola}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

El ensayo *Calotest*, además de medir espesores, permite evidenciar la estructura multicapa de algunos recubrimientos. Es, además, un instrumento imprescindible para calibrar el análisis de composición en profundidad GD-OES, ya que dicha técnica de análisis no proporciona información directa de la profundidad a la que llega.

En este trabajo de investigación también se ha utilizado el ensayo *Calotest* como paso previo a la realización de ensayos de nanoindentación sobre las muestras de los capítulos 7 a 9 para reducir su elevada rugosidad.

A diferencia de un *Calotest* normal, en estos casos no se buscaba llegar al sustrato sino tan solo realizar un pequeño pulido sobre la superficie de la muestra. De esta forma se obtiene una zona circular en la que la rugosidad es menor permitiendo realizar las medidas de nanoindentación en condiciones más adecuadas.

4.1.3 FE-SEM

En la microscopía electrónica de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre la muestra a analizar con energías que pueden ir desde unos cientos de eV hasta 50 keV. Mediante lentes magnéticas se focaliza el haz electrónico sobre la muestra y se realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas [VER00].

Al interaccionar el haz de electrones con la muestra se producen diferentes procesos dando lugar a distintos tipos de emisión. Las principales señales que son

medidas en un microscopio electrónico de barrido son las de electrones secundarios (SE) y las de electrones retrodispersados (BSE). Los electrones secundarios corresponden a electrones de baja energía (decenas de eV) que son emitidos por los átomos constituyentes de la muestra más cercanos a la superficie al colisionar con ellos el haz incidente. Por el contrario los electrones retrodispersados son electrones pertenecientes al haz incidente que han sido dispersados elásticamente por los átomos de la muestra. Son más energéticos que los secundarios y provienen de zonas algo más profundas que los secundarios, y proporcionan información sobre diferencias de composición química. Las zonas de menor número atómico se ven más oscuras y más brillantes las de mayor número atómico, debido a una menor o mayor probabilidad de rebotar en ellos los electrones en función de su sección eficaz.

Las señales emitidas se recogen mediante detectores y se amplifican para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal en cada posición de la muestra se hacen coincidir con variaciones de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda, dando como resultado una imagen topográfica de la muestra muy ampliada en la pantalla. Cuando procesamos la información recogen los detectores de electrones secundarios obtenemos una imagen con la información morfológica de la muestra. En el caso de analizar la señal de BSE, se puede obtener información sobre fases con diferente composición química.

En los microscopios electrónicos convencionales, la manera de producir el haz de electrones es mediante el efecto termoiónico de un filamento caliente, normalmente wolframio. Así, el esquema de un microscopio electrónico se recoge en la Figura 4.4. Estos equipos pueden proporcionar aumentos entre 10X y 200.000X y se caracterizan por poderes de resolución que en el mejor de los casos se sitúan entre 4 y 10 nm.

Existen otro tipo de fuentes que pueden proporcionar mayores prestaciones. Por ejemplo hay fuentes que usan bloques de hexaboruro de lantano (LaB_6) en lugar de un filamento de wolframio para obtener mayores brillos. También existen las

fuentes de emisión de campo, como las utilizadas en el desarrollo de este trabajo, que cuentan con un alambre de wolframio que finaliza en una punta muy aguda y que va soldada sobre un filamento de wolframio en forma de V. La punta tiene un radio menor de 100 nm lo le permite concentrar un campo eléctrico muy alto. Cuando la punta se pone a un potencial de 3-5 keV con respecto de un ánodo, el campo eléctrico puede superar 10^7 V/cm. En esta situación, la barrera de potencial que deben de superar los electrones para escapar de la punta se estrecha tanto que pueden atravesarla sin necesidad de aportar energía térmica adicional. Hay tres tipos de fuentes de emisión de campo: de cátodo frío, de cátodo caliente y de efecto Schottky.

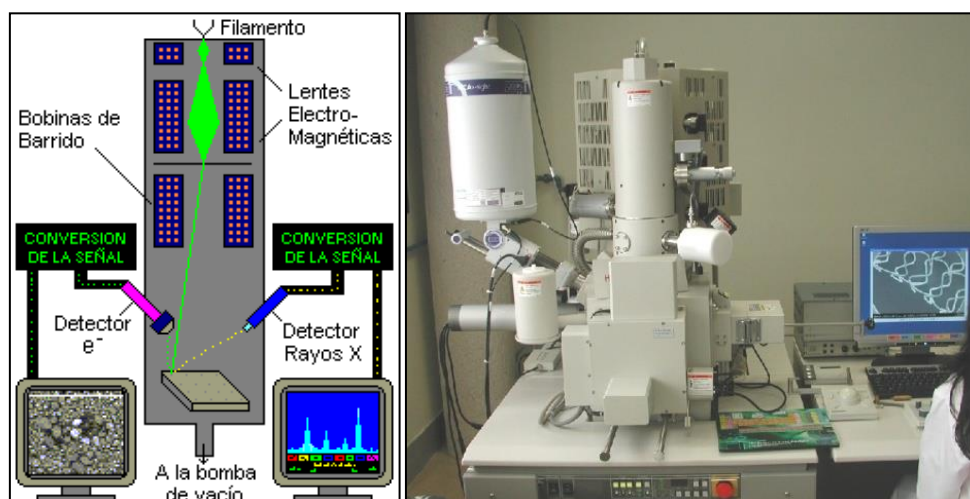


Figura 4.4: Esquema de un microscopio electrónico de barrido y foto del microscopio electrónico de efecto campo utilizado en este trabajo.

Entre las ventajas de un cátodo frío destacan que el tamaño de la fuente es tan pequeño que apenas hace falta disminuirlo para conseguir un haz de 1-2 nm y que la dispersión de energías es muy pequeña, lo que permite trabajar adecuadamente a bajos potenciales. Por el contrario tienen los inconvenientes de necesitar un vacío superior a 10^{-8} Pa para conseguir una emisión estable y que es necesario calentar regularmente la punta para eliminar las partículas de gas adsorbidas.

Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío S4800 de la marca Hitachi. Este equipo presenta una

resolución de 1,0 nm de resolución trabajando a 15 kV. El equipo usado cuenta con un detector de electrones secundarios en la cámara de medida y otro en la columna del haz que permite trabajar a muy bajas distancias muestra-objetivo. Tiene instalado además un detector de electrones retrodispersados tipo YAG, microsonda de rayos-X INCA de OXFORD.

En este trabajo, los datos de microestructura obtenidos mediante difracción de rayos-X (GIXRD) se han complementado con el estudio por microscopía electrónica de barrido de las secciones de fractura obtenidas a partir de las probetas de silicio y/o acero recubiertas. Para la realización de las fracturas, se realizó una entalla en cada sección de probeta desde la parte posterior a la superficie recubierta, sin llegar a cortarla totalmente, con una punta de diamante en el caso del silicio y con una cortadora de precisión en el caso del acero. Posteriormente, las muestras fueron fracturadas. La sección fracturada fue sometida al estudio de su microestructura, atendiendo principalmente a la morfología de la fractura de la capa, así como al espesor de ésta.

4.1.4 Sonda de EDX

La colisión un electrón externo con otro electrón de las capas más internas de los átomos de la muestra, es capaz de generar una vacante electrónica. Esta vacante es ocupada inmediatamente por un electrón de las capas más externas. La transición de un electrón de una capa externa a una interna genera radiación X o electrones Auger. Si la transición se produce a la capa más interna se llama radiación de tipo K (ver Figura 4.5). Cuando la transición ocurre a capas más externas, se llama transición L, M, N, etc. En función de la naturaleza de los orbitales p, d, f, etc. Las energías de los rayos X o electrones Auger emitidos son características de los átomos, lo cual permite identificarlos.

El detector de rayos X de dispersión de energías recoge un único espectro emitido por todos los elementos de la muestra a la vez; generando un impulso eléctrico por cada fotón de rayos X incidente, cuya altura es equivalente a la energía del fotón.

Cada impulso eléctrico generado es separado y almacenado de acuerdo a su valor mediante un analizador multicanal de alturas de impulsos.

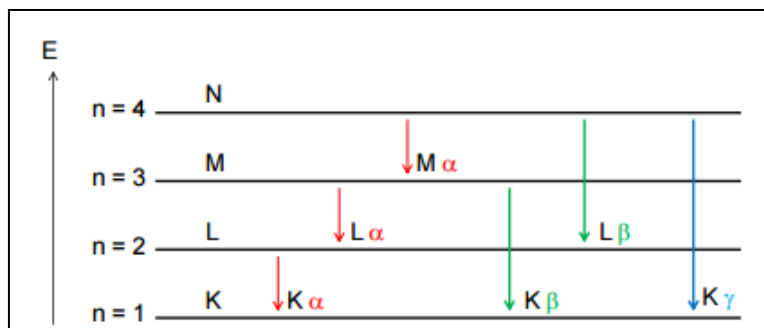


Figura 4.5: Transiciones electrónicas al incidir con rayos X sobre un átomo para su análisis (EDX).

Habitualmente se realizan análisis cualitativos de los constituyentes mayoritarios de las áreas de interés. No obstante, en muestras pulidas es posible hacer análisis semi-cuantitativos, comparando la intensidad de los rayos X obtenida con la intensidad producida por una muestra patrón de composición conocida.

La sonda utilizada en este trabajo, acoplada al microscopio electrónico de barrido, es una INCA X – SIGHT 7593 de Oxford con un detector de silicio dopado con litio – Si(Li)- con ventana SATW (*Super Atmospheric Thin Window*) de 30 mm² de área y una resolución de 136 eV (anchura a media altura, FWHM, para el pico K α de Mn a 5,9 keV), y enfriado con nitrógeno líquido a 77 K para mejorar la resolución y además, evitar la difusión del litio hacia la superficie del detector, que termina degradándose con el tiempo.

4.1.5 Sonda EPMA-WDS

La microsonda electrónica de barrido, EPMA, es no destructiva y aporta información cualitativa y cuantitativa en análisis elemental para volúmenes micrométricos en la superficie de los materiales, con sensibilidades del orden de los ppm. La técnica permite obtener de forma simultánea imágenes de rayos X (WDS y EDX), SEM y BSE.

El análisis por microsonda electrónica es una técnica, de gran precisión y sensibilidad, fundamental para el desarrollo de análisis composicional cualitativo y cuantitativo. El principio en el que se basa esta técnica es bombardear una muestra con un fino haz de electrones con el fin de medir la longitud de onda e intensidad de los rayos-X característicos emitidos por cada elemento de la superficie, así como las intensidades de los electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los rayos-X característicos generados en la muestra son detectados por espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS) por lo que es fácil obtener un análisis cualitativo identificando las líneas de sus longitudes de onda. Comparando las intensidades de estas líneas con aquellas emitidas por unos patrones (elementos puros o componentes de composición conocida) es posible también determinar las concentraciones de los elementos (análisis cuantitativo).

El equipo utilizado es un JEOL JXA 8900M (Figura 4.6) de la Universidad Complutense de Madrid. Dicho equipo posee un rango de detección de elementos desde el ${}^5\text{Be}$ al ${}^{92}\text{U}$ y un rango de detección de longitud de onda de entre 0,087 a 9,3 nm. La resolución de los espectrómetros de rayos X WDS es de 10 eV.



Figura 4.6: Microscopio JEOL Superprobe JXA 8900M de la UCM.

Para evitar que las muestras poco conductoras se cargaran durante su análisis, se les depositó una capa de carbono previo a su análisis por EPMA-WDS. Para ello se utilizó un evaporador de carbono Quorum Q150T (Figura 4.7).



Figura 4.7: Evaporador de carbono Quorum Q150T de la UCM.

4.1.6 Difracción de rayos-X (XRD y GIXRD)

La técnica de difracción de rayos X se basa en los fenómenos interferométricos que se producen al hacer incidir un haz de rayos X con una longitud de onda del orden de los Ångström (Å) sobre un sólido cristalino [FEL86]. Una parte de la radiación interacciona con los electrones de la materia dando lugar a una dispersión coherente del haz, sin variación de su longitud de onda. Un haz de rayos X monocromático y paralelo que incide sobre un material cristalino de estructura ordenada, puede producir fenómenos de interferencia que resultan de interés de cara a obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de las fases presentes en el material. Las diferencias de camino óptico entre dos fotones dispersados por la red cristalina provocan diferencias de fase que desembocan en un cambio en la amplitud, que en última instancia resultan en la generación de un patrón de difracción que puede interpretarse según las distancias interplanares (h, k, l) por medio de la Ley de Bragg, mostrada en la Ecuación (3):

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad \text{Ecuación (3)}$$

en la que λ corresponde a la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado interplanar y θ es el ángulo de incidencia.

Los métodos experimentales de difracción requieren de una fuente de rayos X y de un detector de los rayos difractados y existen varias configuraciones geométricas. En este trabajo se han utilizado la configuración Bragg-Brentano ($\theta, 2\theta$) y la de incidencia rasante.

En la configuración Bragg-Brentano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo con respecto al plano de la superficie de la muestra y el ángulo 2θ se varía de forma continua (Figura 4.8). Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad de haz reflejada elásticamente en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. El estudio de la posición de estos picos y su intensidad permiten obtener información acerca de la estructura cristalina de las muestras, pudiendo calcularse las distancias interplanares.

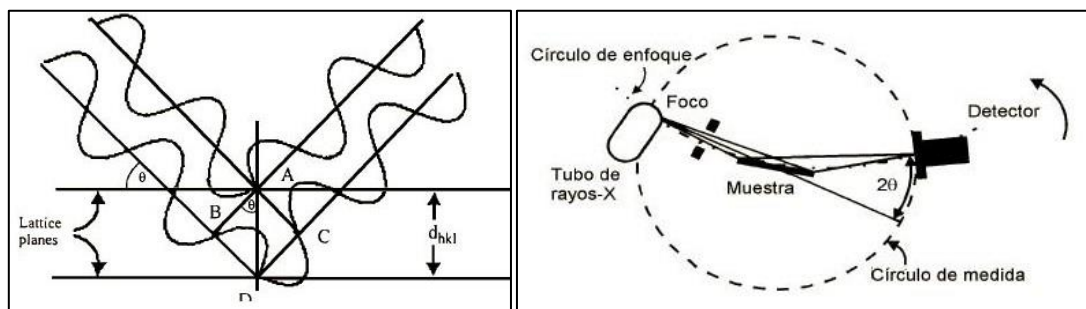


Figura 4.8: Izqda: esquema del fenómeno de difracción de rayos; dcha: esquema de la configuración de Bragg-Brentano ($\theta, 2\theta$).

Esta configuración ha sido utilizada en este trabajo para los ensayos cuyos resultados se muestran en el apartado 5.2.4. *Difracción de rayos X*.

En la configuración de incidencia rasante se trabaja con ángulo de incidencia fijo entre la fuente y la muestra, seleccionando un ángulo que permita minimizar el efecto del sustrato e irradiar la mayor área posible. En este caso es el detector el que realiza el barrido en ángulos. Por su parte, en la fuente emisora de rayos X se acopla una óptica especial, denominada espejo Göbel. Esta óptica, adaptada a las características de la radiación empleada, tiene como objetivo conseguir un haz perfectamente paralelo, donde además se suprime la radiación blanca y la

correspondiente a la señal $K\beta$. Se utiliza además un *soller* largo (constituido por láminas planoparalelas de cobre) justo antes del receptor con el fin de filtrar nuevamente el haz, asegurándose unan vez más que el haz sea perfectamente paralelo.

El hecho de usar un espejo Göbel y un *soller* largo además de reducir la cantidad de señal que llega al receptor da lugar a una anchura instrumental sensiblemente mayor que la que se obtiene por BB, es decir, los picos obtenidos son más anchos.

En el presente trabajo, se ha realizado el estudio mediante esta configuración de ángulo rasante fijo para el estudio de las diferentes fases cristalinas presentes en las capas depositadas de los Capítulos 7 y 8. El equipo empleado se muestra en la Figura 4.9.

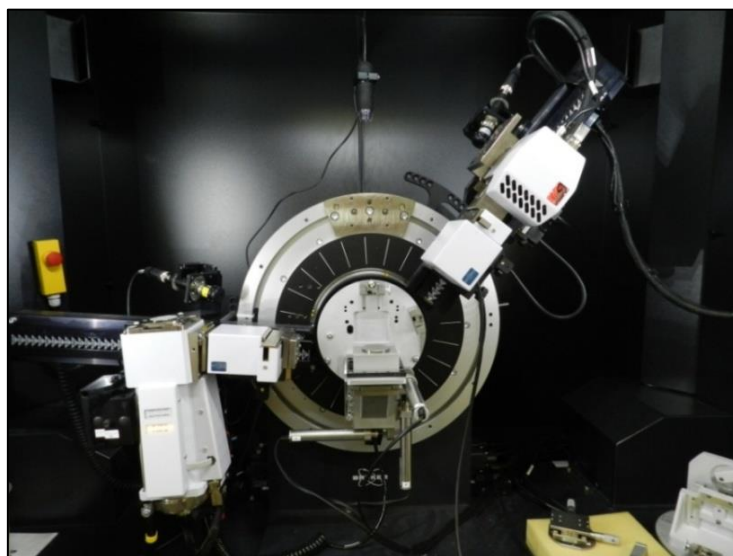


Figura 4.9: Detalle del equipo de XRD de BRUKER en AIN.

Previo a las medidas, se ha realizado un estudio para la selección de los parámetros más adecuados de ensayo. Para los ensayos, se ha decidido emplear un ángulo de 1° o $1,5^\circ$ en base a la buena relación de señal de los picos del recubrimiento, ausencia del sustrato (en la medida de lo posible) y ruido obtenido. Se ha empleado un difractómetro Bruker modelo D8 Discover con ánodo de cromo. La radiación utilizada para obtener los difractogramas fue la del $Cr K\alpha_1$ ($\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$), siendo los parámetros experimentales los que se recogen en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2: Parámetros experimentales utilizados para el estudio por difracción de rayos X de las muestras nitruradas.

Parámetro	Valor
Ángulo rasante (°)	1
Barrido ángulo de difracción (2θ)	35-148
Paso del barrido (°)	0,02
Tiempo por paso (s)	6 o 7
Tensión (kV)	40
Intensidad (mA)	40
Tipo de haz	Lineal

La base de datos utilizada para la determinación de las fases presentes en las muestras estudiadas ha sido la COD (Crystallography Open Database).

4.1.7 TEM

El microscopio electrónico de transmisión, o TEM, es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones lo suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada debidamente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD (Charged-Coupled Device) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Las imágenes obtenidas por TEM, tal como se ha descrito, ofrecen información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, tiene una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto

a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.

Una parte clave para el análisis por TEM es la preparación previa de las muestras ya que es necesario obtener una lámina lo suficientemente fina de las mismas como para que el haz de electrones pueda atravesarla.

En este caso las muestras se depositaron sobre dos mitades de sustratos de silicio pre-tratados. Dichas mitades se pegaron con la cara recubierta contra cara recubierta. Una vez así se cortaron las muestras con una sierra de hilo en tiras perpendiculares al recubrimiento. A partir de estas tiras se prepararon discos de 3 mm de diámetro mediante el uso de un taladro ultrasónico de tal forma que el pegamento queda en el centro del disco. Esos discos se pulieron mecánicamente hasta reducirlos a un espesor de 100 μs . A partir de ahí se obtuvo un espesor de 10 μs de espesor mediante el pulido con PIPS (*Precision Ion Polishing System*) y con una pulidora cóncava Dimple Grinder (Model 656, Gatan).

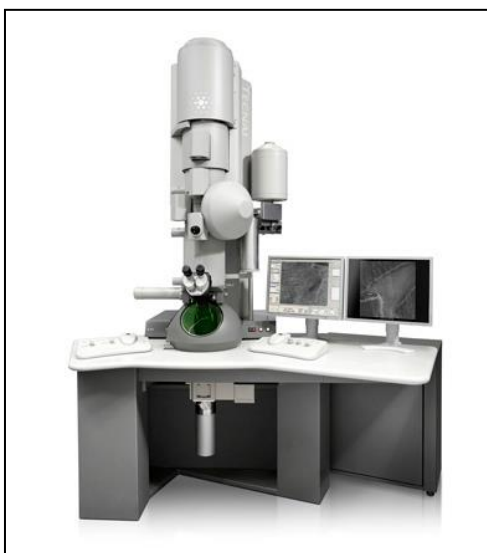


Figura 4.10: Microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai F20 similar a uno de los dos equipos utilizados en este trabajo en el Karlsruhe Institute of Technology, KIT.

Además se atacaron las muestras con el PIPS con un ángulo de 4° hasta crear un pequeño agujero en el centro del disco, siendo el borde del agujero lo suficientemente fino ($< 100 \text{ nm}$) como para ser transparente al haz de electrones.

Los equipos utilizados para este trabajo han sido un Philips Tecnai F20 de 200 kV (Figura 4.10) y un Philips CM30 de 300 kV del Karlsruhe Institute of Technology.

4.2 PROPIEDADES TOPOGRÁFICAS Y MECÁNICAS

4.2.1 Rugosidad

La topografía superficial de un material es un factor clave que influirá decisivamente en su comportamiento a fricción, su capacidad de lubricación, resistencia al desgaste o a la corrosión. Afecta además decisivamente al comportamiento tribológico considerando la plasticidad-ductilidad del contacto [RAH15].

En este trabajo, la evaluación de la topografía superficial se ha realizado mediante técnicas de perfilometría interferométrica. Dicha evaluación ha tenido diferentes funciones. En primer lugar, se utilizó como medida de la rugosidad de las capas depositadas. En este sentido, se llevó a cabo una evaluación de la rugosidad de las muestras antes y después de ser tratadas.

Asimismo, estas medidas tuvieron como objeto obtener el perfil de los surcos de desgaste, utilizando éste para evaluar el volumen perdido, y así la tasa de desgaste de los especímenes ensayados. Además, la perfilometría es una herramienta eficaz para verificar la morfología de los cráteres producidos por los análisis GDOES, así como la rugosidad inducida en el fondo del cráter por el mismo, dos aspectos fundamentales a la hora de obtener perfiles de composición con buena resolución. Estas medidas se llevaron a cabo con un perfilómetro interferométrico de luz blanca WYKO RST 500 (Figura 4.11).

Para generar el haz de luz, el equipo cuenta con una bombilla halógena con filamento de wolframio que se hace pasar a través de un objetivo interferométrico e incidir en la muestra. Una vez dentro del objetivo, la luz es dividida en dos haces coherentes, uno que se dirige hacia la superficie de la muestra y el otro que se dirige hacia una superficie de referencia. Al combinar la luz reflejada con la luz

incidente se forman patrones de interferencia por causa de la diferencia de caminos recorridos.



Figura 4.11: Equipo de perfilometría interferométrica en AIN.

El equipo utilizado cuenta con dos modos diferentes de medida, PSI (Phase Shifting Interferometry) y VSI (Vertical Scanning Interferometry). La utilización de uno u otro depende de la superficie a medir. El modo PSI es recomendable para la evaluación de muestras de rugosidad extremadamente baja como, por ejemplo, obleas de silicio, mientras que el modo VSI es más adecuado para superficies con mayor rugosidad y cambios abruptos de altura entre puntos cercanos, como es el caso que ocupa el presente trabajo.

El rango en la distancia vertical que el perfilómetro WYKO puede medir y la resolución en cada modo se recogen en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3: Rango y resolución vertical de cada modo de operación.

Modo	Rango en Z	Resolución vertical
VSI	160 nm	3 nm
PSI	500 μm	3 Å

El equipo WYKO RST 500 permite la evaluación de más de 50 parámetros relacionados con la topografía superficial. Los parámetros estudiados en este trabajo han sido:

- Rugosidad media (Ra). Corresponde a la media aritmética de los valores absolutos desde la superficie media dentro del área bajo estudio.
- Rugosidad cuadrática media (Rq). Este parámetro corresponde al valor medio de la raíz cuadrada de la diferencia entre el perfil de la muestra y la línea media. La diferencia de este parámetro con Ra es que se ve más afectado si existen grandes desviaciones de la media, obteniéndose mayores valores de Rq cuanto mayor número de puntos tengan grandes diferencias con la línea media.
- Altura máxima media del perfil (Rz). Se define como la media de las 10 máximas distancias pico a valle a lo largo de la longitud o área de evaluación.
- Altura máxima del perfil (Rt). Se corresponde con la máxima distancia de pico a valle a lo largo de la longitud o área de evaluación.

Tanto las medidas de rugosidad superficial como la evaluación del volumen perdido en los ensayos de desgaste se realizaron con los parámetros que se recogen en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4: Condiciones de medida de la rugosidad superficial y del volumen perdido en surcos de desgaste.

Parámetro	Valor
Objetivo	10x
Magnificación efectiva	5,25x
Dimensiones del área de medida	0,9 x 1,2 mm

4.2.2 Dureza Rockwell C

Se realizaron medidas de dureza Rockwell C (HRc) con el objetivo de comprobar el estado de los sustratos tras los ensayos tribológicos realizados a alta temperatura (al acero DIN 1.2344) y para determinar la temperatura de los procesos a partir de las curvas H-T en probetas de 100Cr6. Midiendo la dureza HRc de los materiales

tratados, puede valorarse si se ha producido el revenido de los sustratos durante los ensayos de desgaste.

El equipo empleado fue un durómetro multiescala de INSTRON TESTOR 930-250 (Figura 4.12). El ensayo se basa en la aplicación de una carga de 150 kg a través de una punta cónica de diamante. Para la indentación, se realiza una primera precarga de 10 kg (2 s), seguido de la fase de carga (5 s) hasta alcanzar los 150 kg (5 s) y finalmente la descarga (3 s). El equipo mide la profundidad máxima alcanzada durante la indentación. A través de la Ecuación (4), se obtiene un valor de dureza con unidades de longitud, siendo H la dureza y e la profundidad de indentación medido en μm .

$$H = 100 - 2 \times e$$

Ecuación (4)



Figura 4.12: Durómetro multiescala de AIN empleado para las medidas de HRC.

El Test Mercedes es la evaluación de la adherencia de un recubrimiento al sustrato tras una indentación de un ensayo Rockwell C. Permite analizar la adherencia de manera cualitativa comparando la huella obtenida con un mapa de fallos (ver Figura 3.1) se puede evaluar de manera cualitativa la adherencia del recubrimiento. Se utiliza como control de calidad en la industria.

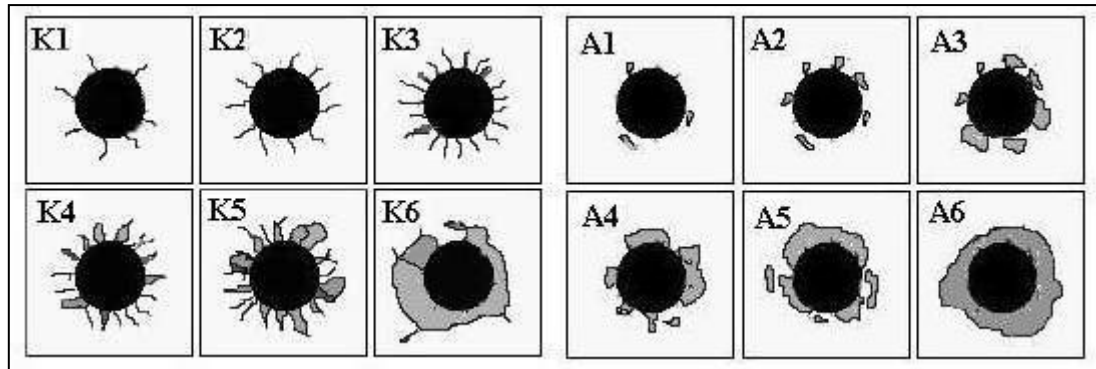


Figura 4.13: Mapa de fallos del Test Mercedes.

4.2.3 Nanoindentación

Como apoyo a las medidas de ultramicrodureza y para contar con mayor resolución en la aplicación de la carga se realizaron además, medidas de nanoindentación.

La nanoindentación es un caso concreto de indentación instrumentada. Este grupo de técnicas de indentación se diferencia de las técnicas más clásicas en que no se basan en el análisis de la huella remanente tras el ensayo, sino en el estudio de la curva resultante de monitorizar en continuo la posición del indentador y la carga aplicada sobre el material. Esta es la llamada curva carga-desplazamiento (P-h), a partir de la cual se pueden extraer diversos parámetros, entre los que se encuentran la dureza y el módulo de elástico del material.

Se han utilizado dos equipos distintos para la realización de las medidas de nanoindentación a lo largo de este trabajo: un equipo de nanoindentación Nano Indenter XP de MTS (Figura 4.14) del Centre Tecnològic de Manresa y un equipo de nanoindentación Hysitron Triboindenter 950 (Figura 4.15) de AIN.

Para las medidas realizadas sobre las muestras del apartado 5.1 *Recubrimientos TiAlSiN* los ensayos se realizaron con el equipo de nanoindentación Nano Indenter XP de MTS mencionado anteriormente (Figura 4.14). Este equipo permite aplicar una carga máxima de 10 N con una resolución en la aplicación de la carga de 50 nN. La medida del desplazamiento de la punta de diamante en el eje z cuenta con una resolución de 0,02 nm y una precisión en el posicionamiento de la indentación en

el plano XY de 0,5 micras. El equipo utiliza un indentador de diamante tipo Berkovich que corresponde a una punta piramidal de tres caras y ángulo característico, entre eje y caras, de 65,27°. Este tipo de indentadores se ha diseñado para tener la misma relación de área proyectada sobre penetración que un indentador Vickers.



Figura 4.14: Nanoindentador Nano Indenter XP de MTS de CTM.

Previo a los ensayos de nanoindentación sobre las muestras se realizó una calibración de la punta de medida con el fin de obtener el factor de forma de la punta. Dicha calibración se llevó a cabo sobre una muestra patrón de sílica fundida (módulo de Young $E = 72$ GPa, dureza $H = 9,5$ GPa) utilizando el procedimiento desarrollado por W. C. Oliver y G. M. Pharr [OLI04, OLI92].

Los parámetros de análisis utilizados para la caracterización de las muestras fueron los siguientes: Sobre cada muestra se programaron 20 indentaciones en modo CSM (*Continuous Stiffness Measurements*) en la zona central de la muestra. Los resultados obtenidos fueron analizados, eliminándose aquellas curvas de indentación que se apartaban de manera considerable del valor medio obtenido. La carga de indentación máxima aplicada fue de 10N, con un ritmo de deformación de 0,050 N/s, un desplazamiento armónico de 2 nm y una frecuencia de 45 Hz. Se consideró que el coeficiente de Poisson del conjunto sustrato-recubrimiento $\nu = 0,25$.

Para el análisis de la dureza de recubrimientos se ha seguido el criterio del 10 %. Dicho criterio es una de las metodologías más utilizadas y aceptadas en la literatura científica actual para la medida de la dureza de capas delgadas y recubrimientos y consiste en tomar como valor intrínseco de la dureza de un recubrimiento aquel obtenido a una profundidad no superior al 10 % de su grosor. Este hecho se debe a que el volumen deformado plásticamente por el indentador se extiende a una profundidad de $10 \times h$, siendo h la profundidad de penetración del indentador. Por tanto, si efectúa una indentación a una profundidad máxima de un 10 % del grosor de recubrimiento el volumen deformado plásticamente queda restringido dentro del recubrimiento. Este procedimiento permite eliminar casi completamente las interferencias mecánicas debidas al sustrato, proporcionando los valores intrínsecos de la dureza del recubrimiento.

Los ensayos de nanoindentación del resto de recubrimientos, se realizaron en un equipo Hysitron Triboindenter 950 (Figura 4.15).

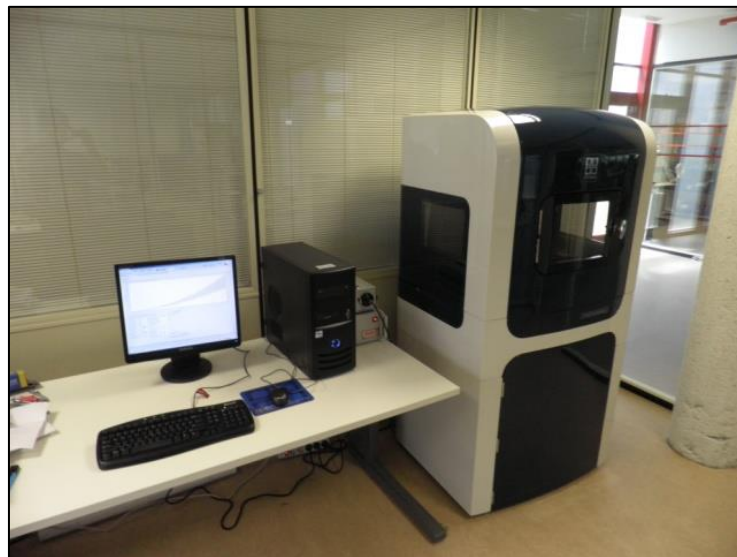


Figura 4.15: Nanoindentador HYSITRON TRIBOINDENTER 950 de AIN.

Este dispone de dos módulos de carga, cada uno para un rango diferente de fuerza, que montan indentadores de tipo Berkovich. Los módulos permiten también caracterizar superficies mediante ensayos de rayado (*Scratch*). Además, usan la

misma cabeza indentadora como *Scanning Probe Microscope* (SPM), que de manera rápida y precisa obtiene imágenes en 3D de la superficie.

Para evitar el movimiento de las muestras durante el ensayo y la influencia de vibraciones, cada una de ellas se ha fijado a una base magnética que se mantiene unida a la mesa del nanoindentador mediante imanes (Figura 4.16). Las posiciones de indentación se han determinado con ayuda de un microscopio óptico que incorpora el equipo.

En todos los puntos de indentación se ha utilizado la misma función de carga: 5 s de incremento lineal de la carga hasta 5 mN, 2 s de mantenimiento de la carga y 5 s de descarga hasta cero. Se ha escogido una fuerza máxima de 5 mN porque con ella se obtienen profundidades máximas de indentación de entre 90 y 130 nm, cercanas pero inferiores al 10 % del espesor de los recubrimientos.

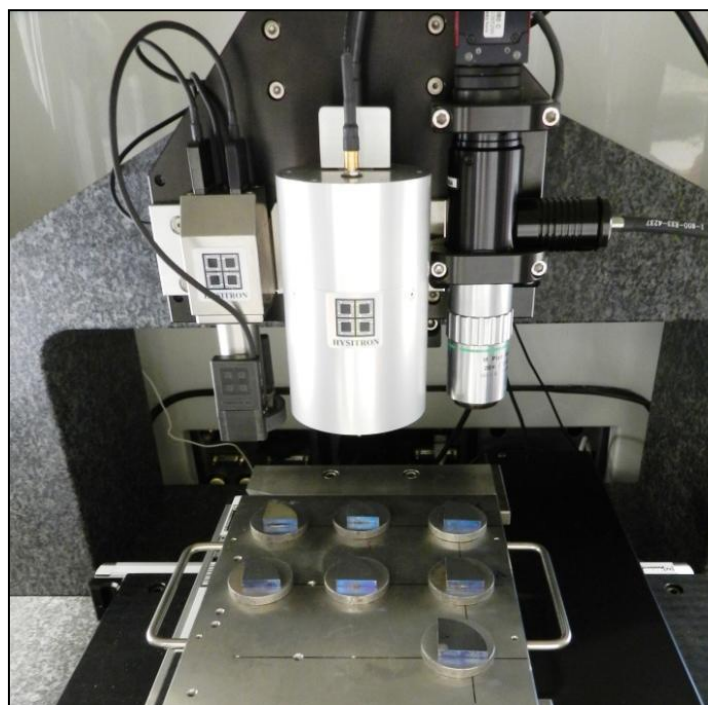


Figura 4.16: Colocación de las muestras en el nanoindentador Hysitron de AIN.

Tras la realización de los ensayos de nanoindentación y previo a la obtención de resultados de dureza y módulo elástico, se ha realizado un análisis visual de las curvas carga-desplazamiento de cada una de las indentaciones. La forma de estas

curvas indica si existen fallos de indentación: errores en el punto de contacto con la superficie, roturas de capa, agrietamientos, etc. Aquellas que presentan fallos se ha descartado, realizando el análisis de los resultados únicamente con las indentaciones que no los presentan.

Posteriormente se ha realizado el análisis de dureza y módulo elástico reducido utilizando el método de Oliver y Pharr [OLI92] al igual que en los ensayos realizados con el nanoindentador Nano Indenter XP de MTS.

En el caso concreto de los recubrimientos óxidos de los capítulos 6 y 7, debido a su elevada rugosidad, previo a las medidas de nanoindentación ha sido necesario preparar la zona de ensayo realizando un ligero *Calotest* que produzca zonas en la superficie de la muestra de menor la rugosidad (Figura 4.17).

Se utilizó una bola de 300 μm de diámetro y una suspensión de diamante de partículas de diámetro menor a $0,2 \mu\text{m}$ con el fin de obtener cráteres con una inclinación baja. Los parámetros del *Calotest* se ajustaron para obtener profundidades máximas de cráter cercanas a $1 \mu\text{m}$, siendo de esta manera el máximo ángulo de inclinación del cráter aproximadamente de $0,5^\circ$. Los cráteres y la rugosidad dentro de los mismos se han medido con el interferómetro óptico Wyko Rough Surface Tester 500 TM descrito en el apartado 4.2.1 *Rugosidad*.

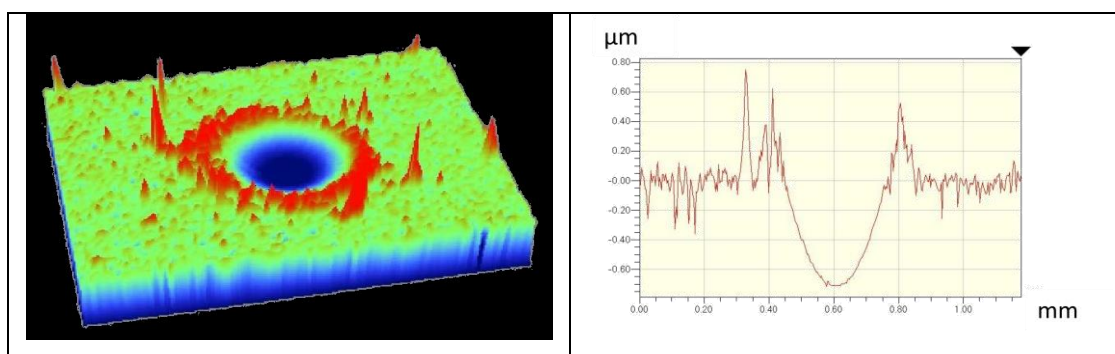


Figura 4.17: Cráter obtenido por pulido con *Calotest*: representación 3D (izda.) y perfil 2D (dcha.)

En todas las muestras se han realizado los ensayos de nanoindentación sobre dos cráteres. En cada uno de ellos se han creado dos patrones circulares a diferentes

diámetros, cada uno con 10 puntos equidistantes que marcan las posiciones de las indentaciones.

Los diámetros de los patrones se han escogido según los siguientes criterios:

- Las indentaciones han de realizarse en la zona pulida, es decir, en la zona de arranque de material y no de apilamiento del mismo.
- Las indentaciones marcadas por el patrón de mayor diámetro se ajustarán lo máximo posible a una profundidad de 100 nm con respecto a la superficie original de la muestra.
- Las indentaciones marcadas por el patrón de menor diámetro se ajustarán lo máximo posible a una profundidad de 200 nm con respecto a la superficie original de la muestra.
- La diferencia mínima entre los diámetros mayor y menor se establece en 30 μm . En caso de tener que modificar algún diámetro por no cumplir esta diferencia, se debe disminuir el diámetro inferior.

Además de estas condiciones, dado que en cada diámetro se realizan 10 indentaciones, las correspondientes al diámetro menor se han desfasado 18° para maximizar la distancia entre las indentaciones correspondientes a distintos diámetros, como se muestra en la Figura 4.18.

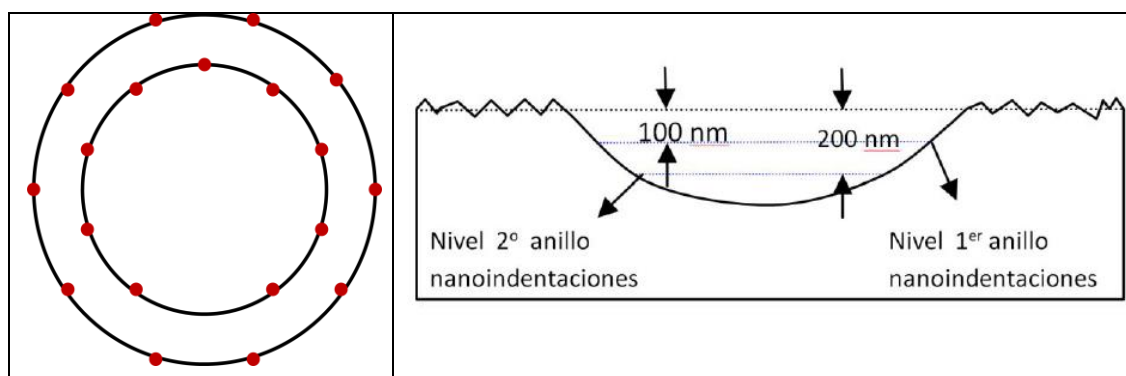


Figura 4.18: Patrón de indentaciones en un cráter. Plano cenital (izqda.) y sección transversal (dcha.).

4.2.4 Adherencia

La adhesión de un recubrimiento a un determinado sustrato es una propiedad fundamental en la mayoría de sus aplicaciones y definirá el rendimiento del recubrimiento. La cuantificación de la adhesión de un recubrimiento no es una problemática sencilla, ya que la respuesta de un recubrimiento a una fuerza de rayado no es una propiedad básica del recubrimiento, sino de todo el sistema recubrimiento-sustrato a unas determinadas condiciones. Sin embargo, una cierta cuantificación de esta propiedad es necesaria para comprobar y comparar la validez de los recubrimientos. Los ensayos instrumentados de arañado son muy utilizados para determinar la fuerza práctica de adhesión, es decir, la fuerza requerida para eliminar o despegar una capa o recubrimiento del sustrato con independencia del lugar geométrico del fallo. Estos ensayos se basan en la generación de un arañazo con una punta de diamante, en general un indentador Rockwell, sobre una superficie plana con un recubrimiento duro cerámico, a velocidad constante y con una fuerza normal medida y controlada, bien constante o incremental con el tiempo.

Cuando la carga normal aplicada va aumentando, el indentador va produciendo una deformación elástica y plástica progresiva en el recubrimiento y el sustrato (Figura 4.19).

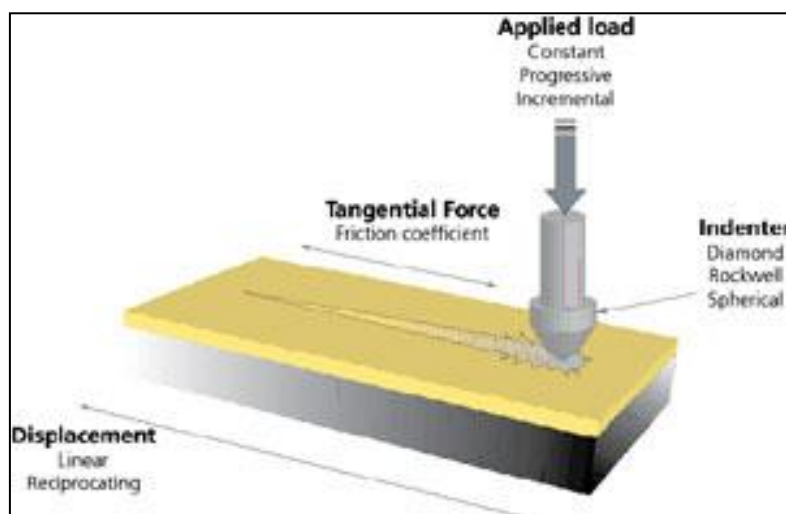


Figura 4.19: Esquema de un ensayo de rayado (*Scratch test*).

Las fuerzas de fricción y las tensiones residuales internas del sistema recubrimiento-sustrato producen diferentes tipos de efectos mecánicos de fractura, que quedan reflejados a lo largo del arañazo en función de la carga aplicada [HOL03]. De esta manera, los tipos y niveles de daño que se producen se relacionan con la carga normal aplicada. Las fuerzas normales a las cuales se produce un tipo de daño específico, definido y reproducible se denomina Carga Crítica (Lc), y para un sistema sustrato-recubrimiento pueden encontrarse varios tipos (Tabla 4-5).

Tabla 4-5: Definición de las Cargas Críticas de un ensayo de *Scratch test*.

Carga Crítica	Definición
Lc1	Carga crítica para la aparición de un daño cohesivo
Lc2	Carga crítica para la aparición del sustrato
Lc3	Carga crítica para la delaminación del recubrimiento mayor al 50 %.

Los equipos con los que se realizan estos ensayos de adhesión constan de un brazo de carga que aplica la fuerza normal y distintos tipos de sensores (Figura 4.20) como sensores acústicos, de fuerza tangencial, microscopía óptica o control de la profundidad de penetración que permiten determinar estas cargas críticas.

Hay que tener en cuenta que cuando se realiza este ensayo se evalúa la integridad mecánica, modos de fallo y fuerza de adhesión práctica de un recubrimiento duro específico en un sustrato concreto, y que el método no mide fuerza de adhesión fundamental de enlace entre el recubrimiento y el sustrato, pues los resultados dependen fuertemente de los parámetros y condiciones de ensayo.

Este método de ensayo es aplicable a un amplio rango de recubrimientos cerámicos, ya sean carburos, nitruros, óxidos o recubrimientos tipo diamante, aplicados por distintas técnicas. El rango típico de aplicación cuando se utiliza un indentador Rockwell de 200 μm de diámetro, son recubrimientos cerámicos con espesores entre 0.1 y 30 μm . Si se pretende evaluar recubrimientos de menor espesor es conveniente utilizar otras formas de indentador de menor diámetro y

cargas más bajas y por el contrario, recubrimientos de mayor espesor requerirán de mayores cargas y diámetro de indentador.

Hay dos tipos de ensayos fundamentales, de Carga Constante y de Carga Progresiva. Cuando se trabaja con ensayos a Carga Constante, la fuerza normal se mantiene constante en toda la longitud del arañazo, siendo la velocidad de desplazamiento del indentador también constante. Se realizan varios arañazos con un incremento de carga en cada uno de ellos, hasta determinar la carga crítica para cada nivel de daño. En el caso de ensayos con Carga Progresiva, la fuerza normal aplicada se incrementa linealmente hasta un máximo definido en la longitud de ensayo definida, también a velocidad de desplazamiento del indentador constante. El primer tipo de ensayos es de gran utilidad para realización de ensayos únicos pasa-no pasa para una determinada carga o evaluación detallada de cada carga aplicada, mientras que el ensayo de carga progresiva es más útil en ensayos de calidad de recubrimientos al ser más rápidos y necesitar menor espacio de muestra.

En este trabajo se utilizó un equipo Revetest de CSM (Figura 4.20) para realizar los ensayos de arañado. Dicho equipo es adecuado para la evaluación de la adhesión de recubrimientos duros como los recubrimientos PVD o CVD.



Figura 4.20: Equipo Revetest (CSM) utilizado para los ensayos de adherencia.

Este equipo cuenta con una mesa XY motorizada, una velocidad máxima de desplazamiento relativo de indentador muestra de 100 mm/min y un rango de carga entre 1 y 200 N con resolución de 3 mN. La profundidad de penetración alcanzable por este equipo puede ser de 100 μm o 1 mm según se seleccione con resolución de 1,5 nm o 15 nm respectivamente.

Durante el arañado el equipo recoge la señal acústica emitida (AE), la fuerza tangencial (FT), profundidad de penetración y profundidad residual y permite evaluar el arañazo mediante microscopía óptica. Todos estos datos nos permitirán evaluar las cargas críticas.

Para la realización del ensayo se han utilizado las condiciones estándar recomendadas por la norma ASTM C 1624-05, según se recoge en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6: Condiciones aplicadas en el ensayo de rayado.

Parámetro	Valor
Incremento de carga	100 N/min
Velocidad de arañado	10 mm/min
Longitud de arañado	9,9 mm
Diámetro punta Rockwell C	200 μm

4.3 TRIBOLOGÍA

La tribología es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento.

Para evaluar la tasa de desgaste de los recubrimientos se realizaron ensayos tribológicos en configuración bola sobre disco (*ball-on-disc*) (Figura 4.22) utilizando para ello un equipo CSM THT. Dicho equipo cuenta con una plataforma giratoria en la que se coloca la muestra a analizar y un brazo que aplica la carga sobre la muestra a través de la bola seleccionada.

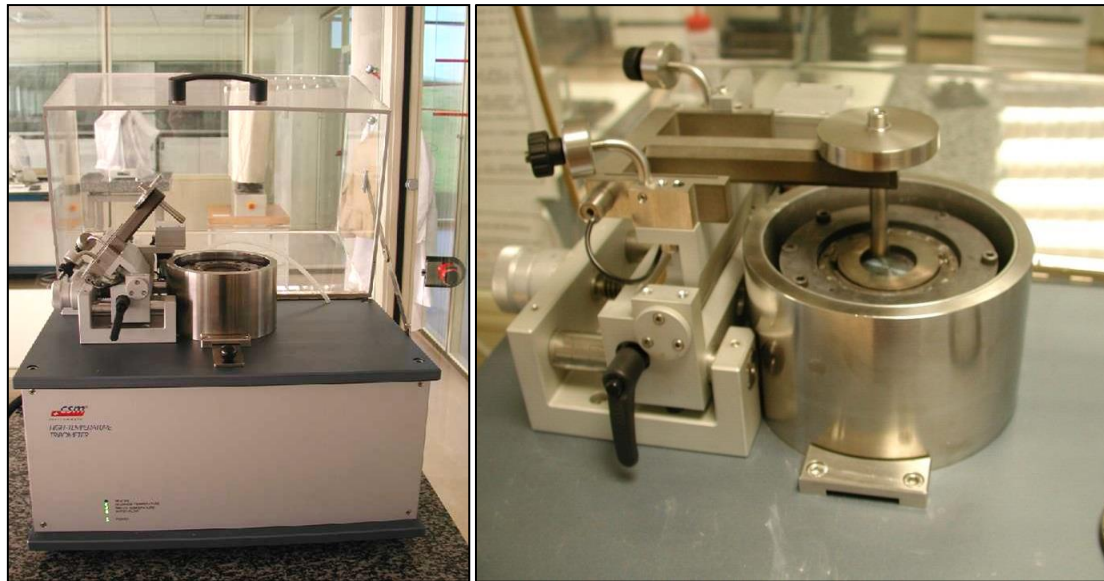


Figura 4.21: Tribómetro CSM THT utilizado en la evaluación del desgaste (izqda.) y detalle del mismo (dcha.).

El movimiento, que en esta configuración describe una circunferencia sobre la superficie de la probeta, da lugar a un surco de desgaste en el material cuyo volumen puede ser medido mediante diversas técnicas. Para el cálculo de la tasa de desgaste se ha empleado la expresión de Archard, que se muestra en la Ecuación (5) donde la tasa de desgaste k se define como el volumen de material perdido por unidad de longitud y carga aplicada:

$$k = \frac{V}{P \times L} \quad \text{Ecuación (5)}$$

donde,

$$k = \text{tasa de desgaste} \left[\frac{m^3}{N \times m} \right]$$

$$V = \text{Volumen perdido} [m^3]$$

$$P = \text{Fuerza normal} [N]$$

$$L = \text{Longitud de ensayo} [m]$$

La expresión utilizada es una generalización de la expresión original para el coeficiente de desgaste K y que se muestra en la Ecuación (6), parámetro adimensional que se define como:

$$K = \frac{V \times H}{P \times L} \quad \text{Ecuación (6)}$$

donde,

V = Volumen perdido [mm^3]

H = Dureza del recubrimiento [$\frac{N}{mm^2}$]

P = Fuerza normal [N]

L = Longitud de ensayo [mm]

Esta definición supone que la pérdida de material es directamente proporcional a la fuerza normal e inversamente proporcional a la dureza. Sin embargo, esta es una aproximación válida para fenómenos de desgaste abrasivo, pero puede no ser exacta en desgastes adhesivos. Por eso es mejor utilizar la Ecuación (5) independiente de la dureza (H).

Para la selección de los parámetros de desgaste se ha tenido en cuenta la dureza de los materiales a estudiar y el hecho de que una de las principales aplicaciones de los recubrimientos aquí estudiados es su utilización en moldes de inyección de aluminio. Por este motivo, se ha decidido emplear bolas de alúmina, material de alta dureza y resistencia al desgaste, con capacidad para actuar como contraparte estática en contacto con las muestras. Se corresponde además con la composición química de aluminio oxidado, fina capa superficial que se forma durante procesos de inyección de aluminio fundido que queda en contacto con los moldes y utillajes. Los parámetros seleccionados se recogen en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7: Parámetros para la realización de los ensayos de desgaste.

Parámetro	Valor
Material bola	Al ₂ O ₃
Diámetro bola	6 mm
Velocidad lineal	10 cm/s
Carga	2 N - 5 N
Nº ciclos	5.000 - 500.000

Se seleccionó una carga de 5 N para los ensayos realizados a temperatura ambiente (salvo para los recubrimientos TiAlSiN que fue de 2 N), y 2 N para los ensayos realizados a temperaturas medias, y una bola de alúmina de 6 mm de diámetro como contracuerpo. Los ensayos se llevaron a cabo durante entre 5.000 y 500.000 ciclos con el fin de obtener surcos con suficiente profundidad en cada caso, siempre sin llegar al sustrato. Se llevaron a cabo tres ensayos por muestra para asegurar la repetitividad del resultado obtenido.

Para la evaluación de la tasa de desgaste se procedió a la medida del volumen de material desgastado tras cada ensayo mediante perfilometría interferométrica de luz blanca mediante el equipo WYKO RST 500 descrito en el apartado 4.2.1. *Rugosidad*. El software de este equipo permite la medida directa del volumen perdido en el área seleccionada. Se realizaron seis medidas sobre cada surco de desgaste y se consideró el volumen medio de todas ellas a la hora de determinar la tasa de desgaste en cada surco. Los resultados de desgaste presentados corresponden a la media obtenida para los tres surcos de cada muestra.

Los ensayos se han realizado tanto a temperatura ambiente como a media-alta temperatura, siendo el rango habitual de medida de 200 °C a 600 °C. Se ha elegido dicho rango de temperatura por ser representativo de la temperatura que alcanzan los moldes de inyección de aluminio en distintas zonas.

4.4 COMPORTAMIENTO A ALTA TEMPERATURA

4.4.1 Ensayos en atmósfera oxidante

Para la evaluación del comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos en atmósfera oxidante se utilizaron como sustrato discos de Inconel 718. Dichas muestras fueron tratadas a alta temperatura en un horno mufla Nabertherm (Figura 4.22) en atmósfera no controlada.



Figura 4.22: Horno mufla Nabertherm LT 24/11/B180 de AIN.

Los ensayos se realizaron en un rango de temperaturas de 700 °C a 1100 °C. En primer lugar se calentaron las muestras a 250 °C, manteniéndolas a dicha temperatura durante 30 minutos con el fin de eliminar cualquier resto orgánico presente en las mismas. A continuación se procedió al calentamiento de las muestras hasta la temperatura deseada a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvieron a la temperatura deseada durante 2 horas. A continuación las muestras se dejaron enfriar dentro del horno mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El análisis del estado de las muestras tras los ensayos de oxidación se realizó utilizando la difracción de rayos X, el *Calotest* y la nanoindentación con el fin de estudiar la evolución de la estructura cristalina y microestructural de los recubrimientos por un lado, y su degradación superficial por otro, así como la influencia del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

4.5 PROPIEDADES ÓPTICAS

4.5.1 Absorbancia

Como se expondrá al final de esta tesis, una aplicación potencial de los recubrimientos óxidos de cromo-aluminio su uso a temperaturas elevadas como recubrimientos selectivos absorbedores de radiación solar.

Con el fin de evaluar la absorbancia de los recubrimientos se ha utilizado la técnica de espectrofotometría ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) (Figura 4.23). Esta técnica explota la absorción/transmisión/reflexión de la radiación electromagnética en el rango ultravioleta cercano ($\sim 175\text{-}400\text{ nm}$), el visible ($\sim 400\text{-}800\text{ nm}$) y el infrarrojo cercano ($\sim 800\text{-}3300\text{ nm}$).

Además del modo de trabajo estándar, en el que la luz pasa al detector de manera directa después de interactuar con las muestras, existe un dispositivo que se usa de manera específica con muestras que son susceptibles de desviar el haz de luz por razones varias: refracción, difusión, superficie convexa o cóncava, etc. Este accesorio, denominado Esfera Integradora, recoge toda la luz desviada y la conduce hacia el detector correspondiente, de manera que la pérdida de información sea mínima.



Figura 4.23: Espectrofotómetro *UV-Vis-NIR PERKIN ELMER LAMBDA 950* de AIN.

La Esfera Integradora de 150 mm permite hacer análisis de transmitancia o/y reflectancia en el rango de 200 a 2500 nm.

En el caso de medida de reflectancia o fracción de luz reflejada por una muestra, hay que distinguir dos componentes, la difusa y la especular. La componente difusa se mide poniendo una “trampa de luz” en un ángulo determinado con respecto a la normal de la muestra, en nuestro caso 8° . Por esta trampa pasa la luz reflejada especularmente, con lo cual la luz medida será debido a la componente difusa. La componente especular se halla al cerrar la puerta de dicha trampa y calculando la luz total que incide sobre el detector principal. La diferencia entre una y otra daría la componente especular.

Las medidas de reflectancia total se realizaron en el rango de 300 nm a 2500 nm cada 10 nm. A partir de los resultados obtenidos para cada recubrimiento estudiado se calculó la absorción solar de las mismas.

PARTE III

EXPERIMENTAL: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SECCIÓN A

NITRUROS CUATERNARIOS CON SILICIO

CAPÍTULO 5. RECUBRIMIENTOS CUATERNARIOS TiAlSiN

Tal y como se ha comentado en el *Capítulo 1: Introducción*, la tecnología PVD se desarrolló inicialmente en base a formulaciones de TiN y CrN, que si bien eran capaces de ofrecer unas más que aceptables prestaciones ante sollicitaciones moderadas [VET95], presentaban importantes limitaciones a temperaturas de trabajo más allá de los 450-500 °C. Este hecho motivó el desarrollo de recubrimientos ternarios, como resultado de la adición de elementos tales como el aluminio o el silicio, capaces de incrementar la resistencia a la oxidación de estas capas hasta los 700 °C (TiSiN) u 800 °C (TiAlN), así como de mejorar otras propiedades como la dureza y la resistencia al desgaste, debido a la formación de soluciones sólidas (“*solid solution strengthening*”) [BOU09, DIS99, MÜN86]. Esta primera fase de desarrollo dio lugar a una siguiente evolución, la de los recubrimientos cuaternarios, mediante la cual se ha conseguido mejorar sensiblemente el rendimiento de los recubrimientos PVD gracias a la combinación de cuatro elementos químicos. Ejemplo de ello es el TiAlSiN, desarrollado a principios de este siglo, cuyo potencial no se ciñe solo a las propiedades inherentes de dichos elementos químicos, sino a la arquitectura de las capas. Gracias a una estructura en forma de nanocomposite nc-(TiAl)N/a-Si₃N₄ (para Si > 4 %), presenta excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación [VEP97, VEP04, RAF07]. Sin embargo, cabe mencionar que en la literatura científica se observaron relativamente pocos estudios tribológicos que se centraran en el comportamiento de estos recubrimientos a temperatura en rangos medios-altos (200 °C -600 °C).

Por todo ello, en este capítulo se ha decidido abordar el estudio de recubrimientos cuaternarios TiAlSiN, especialmente su comportamiento a desgaste a temperaturas medias, con el fin de disponer de datos de referencia con un comportamiento de alto rendimiento.

5.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.

En los recubrimientos TiAlSiN la relación Ti/Al es fundamental ya que determina el comportamiento de las capas [FLI08, KIM05, NAK04, VEP04]. Debido a ello se ha considerado importante estudiar la influencia de la relación Ti/Al en las propiedades mecánicas y tribológicas, para lo que se han estudiado tres procesos de deposición (A, B y C) de recubrimientos TiAlSiN con distinta relación Ti/Al en su composición.

Para ello los únicos parámetros modificados fueron la composición de los cátodos utilizados y la intensidad aplicada sobre cada uno de ellos durante la evaporación del material (Figura 5.1). De este modo se busca modificar la estequiometría de los recubrimientos, ya que la intensidad aplicada en los cátodos influye en la cantidad de material evaporado y, por tanto, en la composición de los recubrimientos obtenidos. En el caso de los recubrimientos A y B, depositados con el mismo tipo de cátodos y con la misma disposición en la cámara, la variación en las intensidades aplicadas sobre los distintos tipos de cátodos (Ti y AlSi) modificará la relación Ti/Al. Los procesos se han realizado de tal forma que la relación Ti/Al decrece del proceso A al C.

Dado que las capas a depositar fueron recubrimientos cuaternarios TiAlSiN, los cátodos utilizados fueron de Ti (99,9 % at. Ti), AlTi (33,33 % at. Al – 66,66 % at. Ti) y AlSi (80 % at. Al – 20 % at. Si), según las configuraciones que recoge la Figura 5.1.

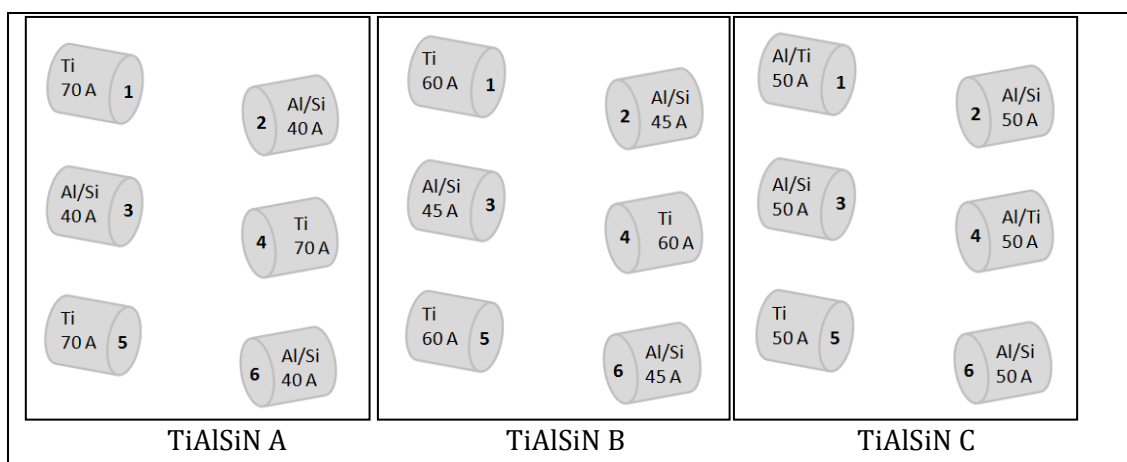


Figura 5.1: Composición de los cátodos, corriente (A) aplicada y disposición en la cámara. Con el fin de obtener una mayor homogeneidad de los recubrimientos y dado que la cámara presenta geometría cilíndrica, las muestras se colocaron de tal forma que al girar sobre el eje del *holder* la distancia mínima a los cátodos fuera de 30 cm, y la velocidad de giro de dicho *holder* de 5 rpm. La Tabla 5-1 recoge los parámetros de deposición comunes a los tres procesos realizados.

Tabla 5-1: Parámetros de deposición comunes a los tres procesos TiAlSiN.

Etapa	Gas	Bias (V)	P (mbar)	Velocidad de giro (rpm)
Deposición	N ₂	-60	4,0 × 10 ⁻²	5

La deposición de la capa se controló mediante la medida de la cantidad de material evaporado en Amperios·hora (A·h). Se depositaron 10 A·h para la capa de anclaje en todos los casos, 465 A·h totales en los procesos A y B y 525 A·h totales en el proceso C.

Los sustratos utilizados fueron dos, por un lado, probetas de acero DIN 1.2344 - templado y revenido a 53 HRC- y, por otro, obleas de silicio.

La Figura 5.2 muestra una probeta de acero recubierta en cada proceso TiAlSiN realizado. En ellas se puede apreciar cómo el color de los recubrimientos depositados varía con la cantidad de titanio presente en los mismos, pasando del cobrizo del recubrimiento TiAlSiN A, al morado del TiAlSiN B y acabando en el gris azulado del TiAlSiN C.

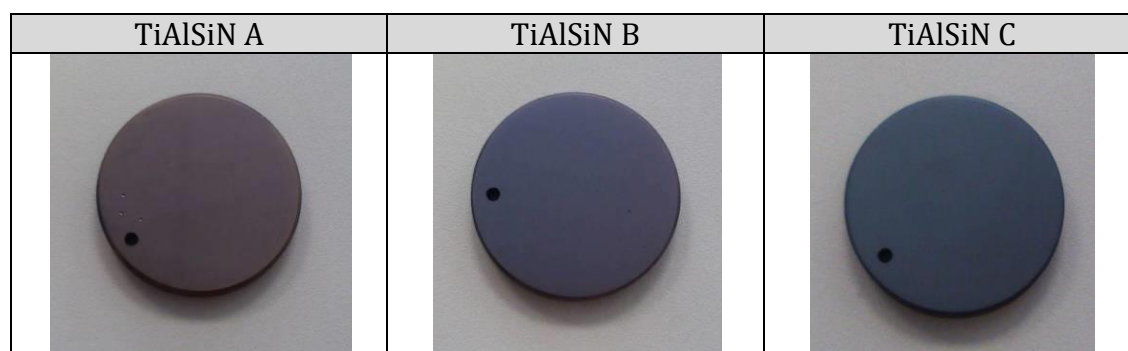


Figura 5.2: Imágenes de las muestras obtenidas.

Otro aspecto que sufre variación de una muestra a otra es el brillo de las capas, siendo el recubrimiento TiAlSiN A el recubrimiento más brillante y el recubrimiento TiAlSiN C el más mate. Tal y como se verá en el apartado 5.1.3.1 *Rugosidad* esto se debe a una mayor presencia de microgotas en la muestra TiAlSiN C.

Las propiedades de las capas obtenidas fueron caracterizadas siguiendo una metodología sistematizada. En las siguientes secciones se detallan los resultados obtenidos en cada caso.

5.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

5.2.1 Análisis GD-OES

En primer lugar se analizó mediante espectroscopía GD-OES la composición química de los recubrimientos TiAlSiN depositados. En la Figura 5.3 se pueden observar los perfiles de composición química obtenidos en los tres casos.

La relación Ti/Al y la estequiometría de los recubrimientos obtenidas a partir de los resultados GD-OES se muestran en la Tabla 5-2.

Se obtuvieron, por tanto, tres recubrimientos TiAlSiN con distinta relación Ti/Al tal y como se había diseñado. Existe un gran número de trabajos en la literatura en los que se estudian las propiedades de recubrimientos TiAlSiN con una relación Ti/Al entre 0,5 y 2,5 [CHA09, FLI08, KIM05, NAK04, VEP04, WAN10, YOO08]. Sin embargo, no es tan común encontrar estudios en los que la relación Ti/Al quede fuera de ese rango [HOL00, CAR04b], como en el caso de los recubrimientos TiAlSiN A (Ti/Al = 2,86) y TiAlSiN C (Ti/Al = 0,26).

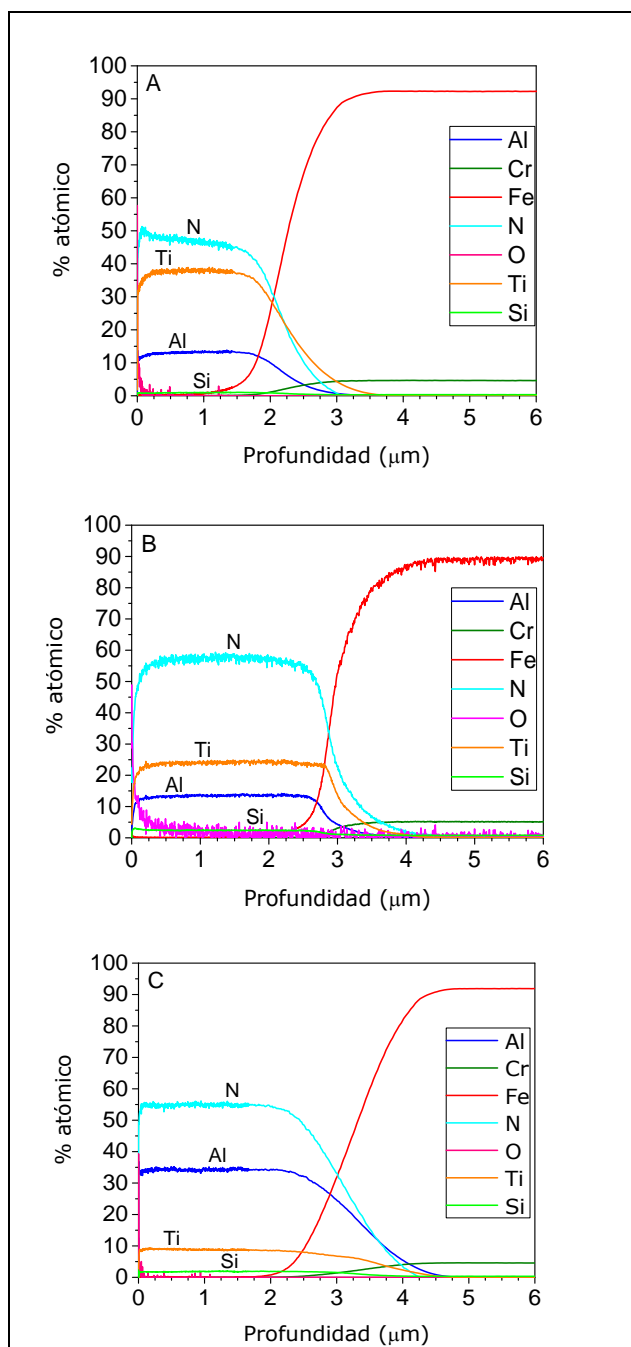


Figura 5.3: Perfiles de composición de los recubrimientos TiAlSiN (A, B y C) obtenidos por GD-OES, % atómico vs profundidad (μm).

Tabla 5-2: Relación Ti/Al y estequiometría de los recubrimientos cuaternarios TiAlSiN.

Recubrimiento	Relación Ti/Al	Estequiometría
TiAlSiN A	$2,86 \pm 0,04$	$\text{Ti}_{0,38}\text{Al}_{0,13}\text{Si}_{0,01}\text{N}_{0,48}$
TiAlSiN B	$1,77 \pm 0,05$	$\text{Ti}_{0,24}\text{Al}_{0,14}\text{Si}_{0,02}\text{N}_{0,58}$
TiAlSiN C	$0,26 \pm 0,01$	$\text{Ti}_{0,09}\text{Al}_{0,34}\text{Si}_{0,02}\text{N}_{0,55}$

La composición del TiAlSiN C, $Ti_{0,09}Al_{0,34}Si_{0,02}N_{0,55}$, también expresable como $(Ti_{0,20}Al_{0,76}Si_{0,04})_{0,9}N_{1,1}$, presenta una cantidad de aluminio ($x = 0,76$) por encima del límite de solubilidad ($x = 0,6 - 0,7$) de la solución sólida de $Ti_{1-x}Al_xN$ cúbica reportada para recubrimientos depositados por arco [HÖR05, IKE91, KIM99, KIM00], por lo que es esperable la formación de AlN.

Los recubrimientos TiAlSiN B y C muestran una ligera desviación respecto a la estequiometría teórica MeN . Esto podría deberse a una mayor concentración de Si en los mismos, ya que este tiende a formar un compuesto tetraédricamente coordinado con el nitrógeno, Si_3N_4 , dando lugar a recubrimientos TiAlSiN con valores de $N > 0,50$, llegando hasta valores de $N = 0,65$ para recubrimientos con un 11 % en Si [FAG13].

5.2.2 Calotest

Con el fin de medir los espesores de los recubrimientos TiAlSiN preparados se realizó un ensayo *Calotest* sobre las probetas de acero DIN 1.2344. Los valores de los espesores obtenidos se muestran en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3: Espesores obtenidos por *Calotest*.

Recubrimiento	Espesores (μm)
TiAlSiN A	$1,6 \pm 0,2$
TiAlSiN B	$2,7 \pm 0,2$
TiAlSiN C	$3,8 \pm 0,1$

En la Figura 5.4 se muestran las huellas obtenidas sobre probetas de acero de trabajo en caliente con los tres recubrimientos TiAlSiN. Las mismas permiten observar que los espesores son significativamente distintos (la magnificación de las imágenes es la misma en los tres casos).

En el caso de los recubrimientos TiAlSiN A y B, con igual cantidad de $A \cdot h$ totales, esto se debe a las diferentes intensidades aplicadas en cada caso sobre cada tipo de cátodo utilizado durante la etapa de deposición [CHA09, HE16]. Por otro lado, el recubrimiento TiAlSiN C presenta un espesor mayor debido principalmente al

mayor número de A·h evaporados durante su proceso de deposición (525 A·h vs 465 A·h de los procesos A y B).

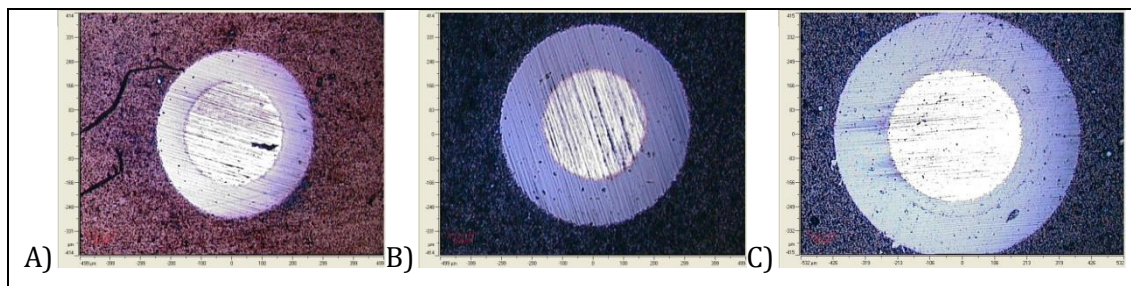


Figura 5.4: Imágenes de las huellas del ensayo *Calotest* de los tres recubrimientos TiAlSiN.

5.2.3 SEM

Para el estudio de la microestructura se fracturaron las probetas de acero recubiertas. Para ello se les realizó una entalla en la parte trasera, se dejaron enfriar las muestras en nitrógeno líquido (a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 10 minutos y se fracturaron mediante un golpe limpio. Dichas muestras se observaron mediante SEM, obteniendo imágenes de la sección transversal de los recubrimientos TiAlSiN (Figura 5.5), donde se pudo medir su espesor y observar su estructura monolítica.

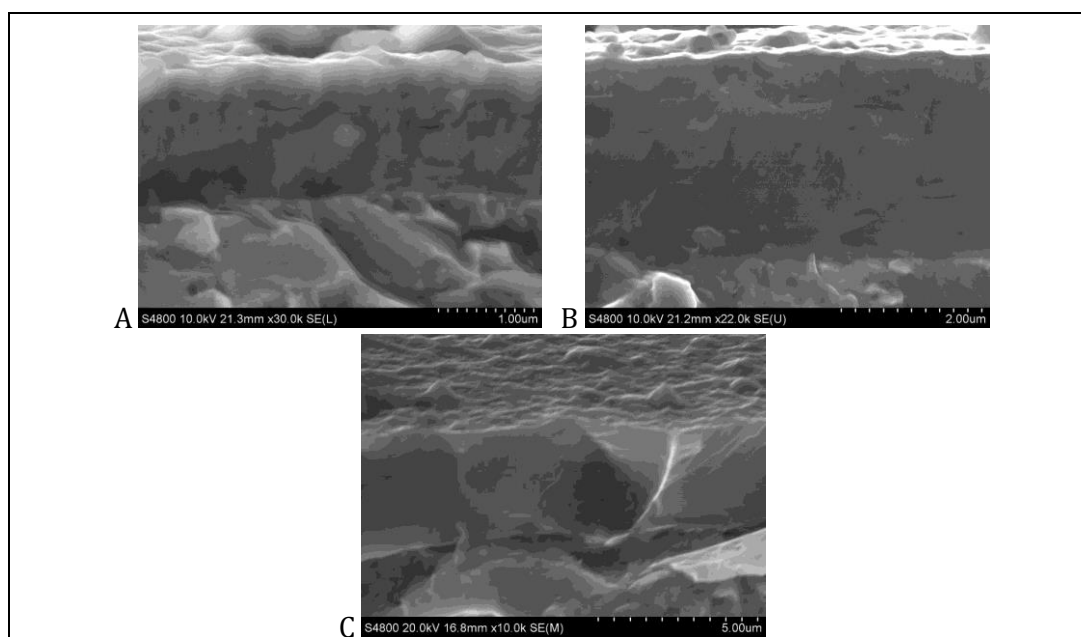


Figura 5.5: Imágenes del microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de los recubrimientos TiAlSiN.

La muestra TiAlSiN A presenta una estructura compacta en la que no se aprecia presencia de crecimiento columnar. La fractura del recubrimiento TiAlSiN B muestra una microestructura de grano refinado en la que se pueden observar algunas inclusiones oscuras que podría atribuirse a microgotas de AlSi procedentes de los cátodos. La muestra TiAlSiN C presenta una microestructura claramente vítrea.

La Tabla 5-4 muestra los espesores medidos utilizando esta técnica, que concuerdan con los obtenidos por medio del ensayo *Calotest*.

Tabla 5-4: Espesores de los recubrimientos TiAlSiN obtenidos a partir de las imágenes SEM y de los ensayos *Calotest*.

Recubrimiento	Espesores medidos por SEM (μm)	Espesores medidos por <i>Calotest</i> (μm)
TiAlSiN A	$1,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$
TiAlSiN B	$2,9 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$
TiAlSiN C	$3,8 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$

5.2.4 Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de estudiar la estructura cristalina de los recubrimientos TiAlSiN se realizaron ensayos de difracción de rayos X utilizando una fuente de Cu ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) en configuración Bragg-Brentano. En la Figura 5.6 se muestran los difractogramas obtenidos para los tres recubrimientos, los cuales muestran variaciones en función de la relación Ti/Al de los recubrimientos TiAlSiN.

En los tres difractogramas se puede observar dos picos propios del sustrato, $\alpha\text{-Fe}$, a aproximadamente $44,6^\circ$ y $64,9^\circ$ correspondientes a los planos (110) y (200).

En los difractogramas de los recubrimientos TiAlSiN A y B se aprecia un pico correspondiente al plano (200) de la fase cúbica (solución sólida) c-(Ti, Al)N a $43,16^\circ$, además de la contribución del mismo plano del c-TiN, que aparece a $42,45^\circ$ [MA16], y que se observa más claramente en el difractograma del recubrimiento TiAlSiN B. Cabe resaltar que la señal del recubrimiento TiAlSiN A es mucho más intensa, indicando una mayor cristalinidad.

En el caso del recubrimiento TiAlSiN C se puede observar una disminución de la intensidad de los picos de difracción, salvo el del sustrato, que aumenta considerablemente, pese a tener un espesor mayor que los otros dos recubrimientos TiAlSiN. Esto podría deberse a una menor cristalinidad del recubrimiento o a una menor densidad del mismo. Se observan picos relativos a los planos (100), (002) y (110), a 33°, 36° y 59,5° respectivamente, atribuibles a la fase wurtzita. Esta fase, h-AlN, es una estructura cristalina perteneciente al sistema cristalino hexagonal que corresponde a estequiometrías del tipo MX, con empaquetamiento hcp. Dicho compuesto se forma en recubrimientos $Ti_{1-x}Al_x$ para $x > 0,52$ en capas depositadas por *magnetron sputtering* [MUS00] y $x > 0,60-0,70$ en recubrimientos depositados por arco [HÖR05, KIM99].

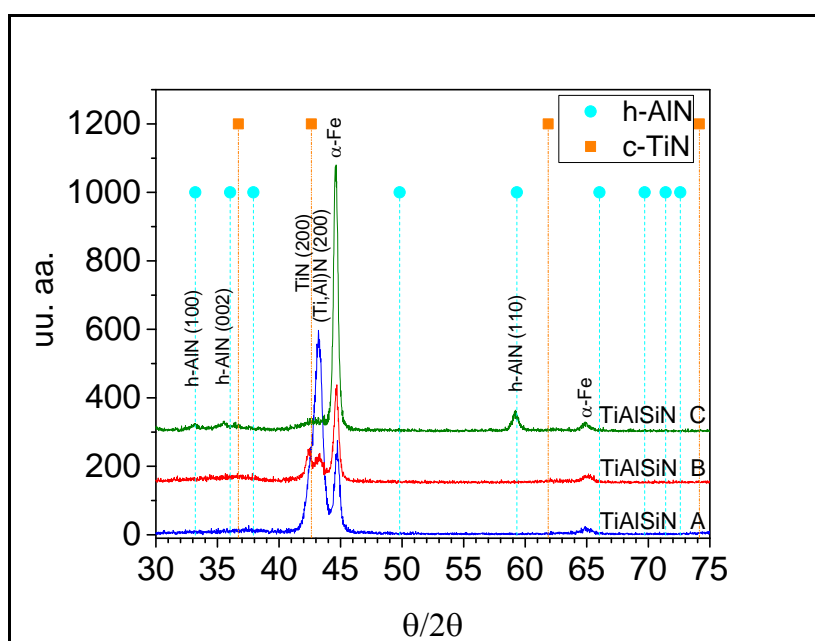


Figura 5.6: Difractogramas obtenidos por XRD de los recubrimientos TiAlSiN.

5.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA

5.3.1 Rugosidad

La rugosidad de los recubrimientos depositados fue analizada mediante perfilometría interferométrica. En la Tabla 5-5 se recogen los datos obtenidos (R_a ,

Rq y Rz) para las probetas de acero 1.2344 pulidas sin recubrir y los tres recubrimientos TiAlSiN.

Tabla 5-5: Valores de Ra, Rq, y Rz para el acero 1.2344 pulido y los tres recubrimientos TiAlSiN.

Muestra	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)
1.2344 pulido	15 ± 2	25 ± 3	$0,5 \pm 0,1$
TiAlSiN A	45 ± 2	74 ± 5	$2,3 \pm 0,2$
TiAlSiN B	80 ± 2	140 ± 14	$3,7 \pm 0,3$
TiAlSiN C	130 ± 20	260 ± 50	$4,7 \pm 0,3$

En los tres casos la rugosidad del recubrimiento es mayor que la del sustrato de partida, lo que se debe principalmente a la presencia de microgotas o *microdroplets* en las capas. La formación de microgotas durante los procesos por deposición por arco catódico está documentada en la bibliografía [LIN86, PAN10]. Dichas microgotas se forman como consecuencia de la presión contra la zona del cátodo fundida donde se encuentra localizado el arco.

En la Figura 5 7 se puede observar una imagen representativa de la superficie de cada uno de los recubrimientos TiAlSiN, en las que se han marcado en verde los poros y en naranja las microgotas. En las mismas se puede observar una mayor presencia y un mayor tamaño de microgotas en la muestra C.

El tamaño y número de dichas microgotas depende en gran medida de aspectos tales como la naturaleza del cátodo (a mayor temperatura de fusión del cátodo menor cantidad de microgotas), la intensidad de corriente aplicada en los cátodos (mayor corriente supone la formación de mayor cantidad de material fundido y, por tanto, de *microdroplets*), la presión de la cámara o el tiempo de deposición [LIA15, MÜN97, PAN10, PAN13].

Por tanto, es de esperar que a mayor contenido de aluminio en un recubrimiento TiAlSiN, y a mayor intensidad de corriente en los cátodos en general, y de aluminio, en especial, la rugosidad de dicho recubrimiento sea mayor debido a un aumento en el número y tamaño de las microgotas. Esta hipótesis concuerda con los valores

de los parámetros de rugosidad obtenidos por perfilometría interferométrica para los distintos recubrimientos (Tabla 5-5) y con lo que se ha podido observar en las micrográficas obtenidas mediante SEM.

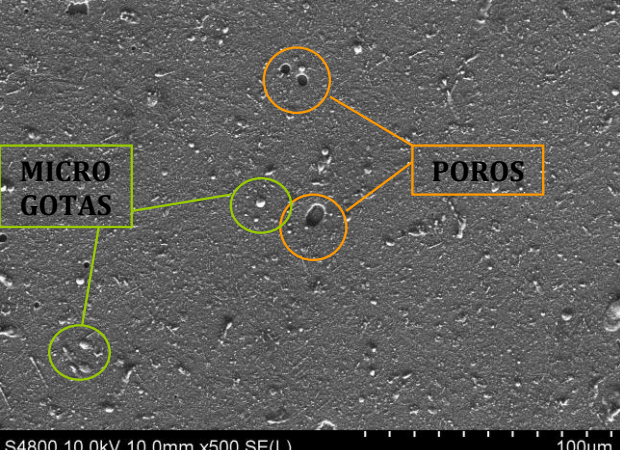
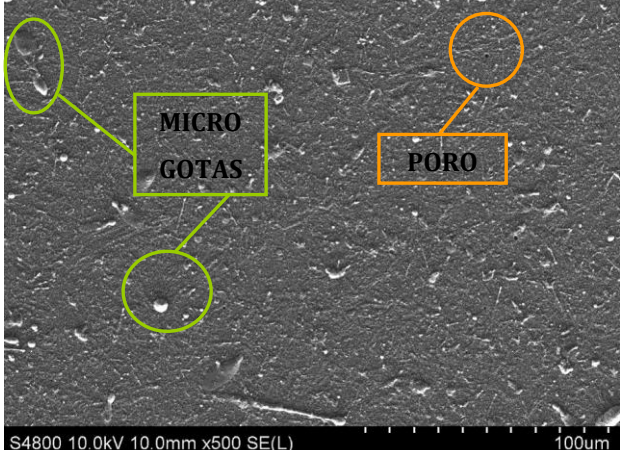
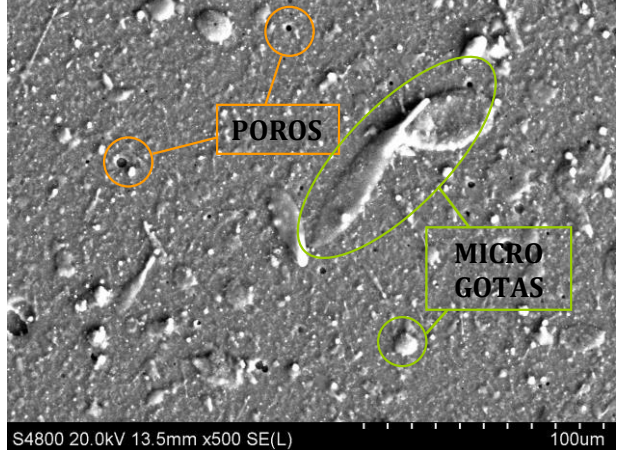
Recubrimiento	Imagen SEM
TiAlSiN A	 <p>The SEM image shows a surface with several small, dark, circular features. Two green circles highlight these features, with a label 'MICRO GOTAS' pointing to them. Two orange circles highlight other features, with a label 'POROS' pointing to them. The image includes technical data at the bottom: 'S4800 10.0kV 10.0mm x500 SE(L)' and a scale bar for '100um'.</p>
TiAlSiN B	 <p>The SEM image shows a surface with several small, dark, circular features. Two green circles highlight these features, with a label 'MICRO GOTAS' pointing to them. One orange circle highlights a larger feature, with a label 'PORO' pointing to it. The image includes technical data at the bottom: 'S4800 10.0kV 10.0mm x500 SE(L)' and a scale bar for '100um'.</p>
TiAlSiN C	 <p>The SEM image shows a surface with several small, dark, circular features. Two orange circles highlight these features, with a label 'POROS' pointing to them. One green circle highlights a larger feature, with a label 'MICRO GOTAS' pointing to it. The image includes technical data at the bottom: 'S4800 20.0kV 13.5mm x500 SE(L)' and a scale bar for '100um'.</p>

Figura 5.7: Imágenes SEM de la superficie de los tres recubrimientos TiAlSiN.

5.3.2 Dureza Rockwell C

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de los procesos de deposición sobre el sustrato de acero, tras cada proceso de deposición se realizó un ensayo Rockwell C sobre la parte trasera de una probeta de acero recubierta. En la Tabla 5-6 se muestran los valores medios obtenidos tras 5 indentaciones en cada probeta.

Tabla 5-6: Dureza Rockwell C (HRC) del acero DIN 1.2344 inicial y tras los procesos de deposición.

Probeta	DIN 1.2344	TiAlSiN A	TiAlSiN B	TiAlSiN C
Dureza Rockwell C (HRC)	53,1 ± 0,2	53,3 ± 0,7	52,6 ± 0,9	52,8 ± 0,8

Los valores de dureza Rockwell C mostrados en la Tabla 5-6 confirman que la temperatura del proceso de deposición ha permanecido por debajo de la temperatura de revenido del sustrato (520 °C), ya que su dureza no ha sido modificada significativamente.

5.3.3 Nanoindentación

Se realizaron ensayos de nanoindentación sobre el sustrato y los tres recubrimientos para medir la dureza de los mismos. La Tabla 5-7 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 5-7: Dureza, módulo de Young corregido y H/E' de los recubrimientos TiAlSiN.

Recubrimiento	H (GPa)	E' (GPa)	H/E'
TiAlSiN A	34,8 ± 5,1	472 ± 80	0,074
TiAlSiN B	24,7 ± 7,3	336 ± 73	0,074
TiAlSiN C	11,0 ± 1,0	263 ± 5	0,042

La capa TiAlSiN A presenta un valor de dureza elevado, cercano a 35 GPa, el recubrimiento TiAlSiN B un valor de dureza cercano a los 25 GPa y la capa TiAlSiN C un valor de dureza de 11 GPa. El mismo efecto se observa con los módulos elásticos obtenidos.

Los valores obtenidos están en estrecha concordancia con los valores obtenidos por otros autores para recubrimientos TiAlSiN depositados por arco [KIM05] y por *magnetron sputtering* [CAR04b], con valores de entre 28 y 43 GPa y 12 y 35 GPa, respectivamente.

Los recubrimientos TiAlSiN A y TiAlSiN B, pese a tener durezas distintas, presentan idéntico valor de H/E' , el cual es significativamente superior al del recubrimiento TiAlSiN C.

5.3.4 Adherencia: Test Mercedes y Scratch test

La adherencia de las muestras TiAlSiN fue evaluada por dos métodos. En primer lugar se realizó el ensayo denominado test Mercedes para obtener una idea de la calidad de la adherencia de los recubrimientos al sustrato de una forma rápida y sencilla.

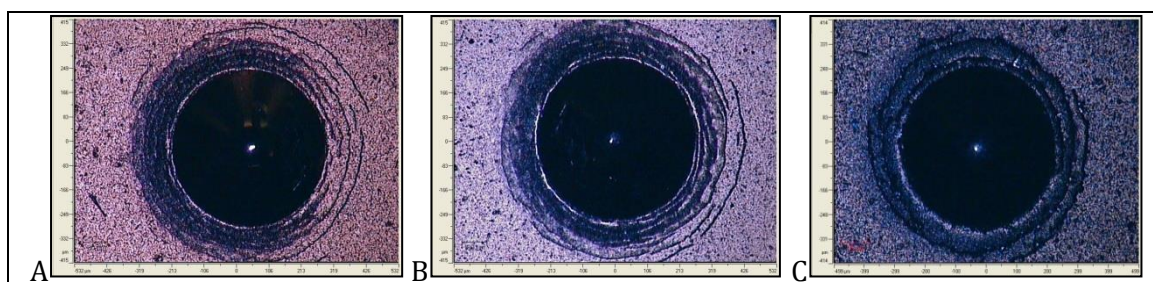


Figura 5.8: Imágenes de la huella del test Mercedes sobre probetas de acero DIN 1.2344 recubiertas con los recubrimientos TiAlSiN.

En los tres casos, al realizar el test Mercedes se obtuvo una huella de tipo K2. Es decir, se pudieron observar gran número de grietas concéntricas pero en ningún caso desconchamiento del recubrimiento, siendo esto señal de una buena adherencia de los recubrimientos al sustrato. Estas grietas se deben a que la capa es tensionada durante la penetración de la punta en el sustrato. La tensión sobre la

capa origina fracturas y grietas conformales, pero la adherencia es suficientemente alta como para que la capa no se delamine.

Con el fin de cuantificar la adherencia de estos recubrimientos se realizó un ensayo *scratch test*, aplicando una carga linealmente creciente sobre el recubrimiento mediante un indentador de tipo Rockwell C.

En la Tabla 5-8 se muestran los resultados del *Scratch test*. En ella se presenta el promedio de los valores de las cargas críticas de adherencia (Lc), de los tres ensayos de adherencia realizados a cada recubrimiento TiAlSiN.

En el caso del recubrimiento TiAlSiN C no fue posible determinar el valor de Lc1 debido a la elevada rugosidad de la muestra.

Tabla 5-8: Valores promedio de las cargas críticas de adherencia, Lc.

Recubrimiento	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
TiAlSiN A	10 ± 2	13 ± 1	30 ± 2
TiAlSiN B	13 ± 2	17 ± 2	55 ± 2
TiAlSiN C	-	10 ± 2	51 ± 2

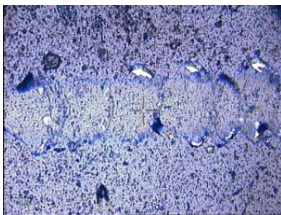
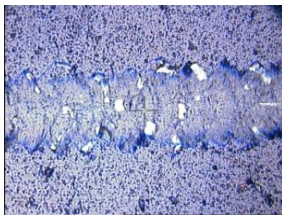
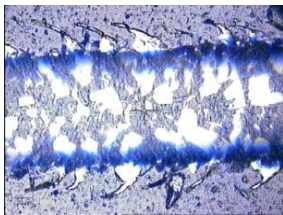
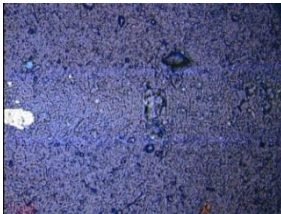
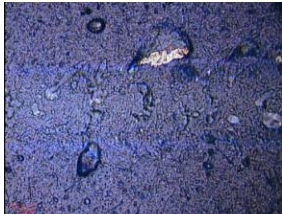
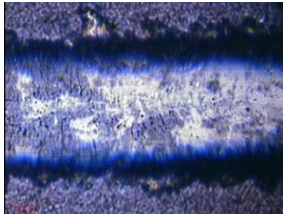

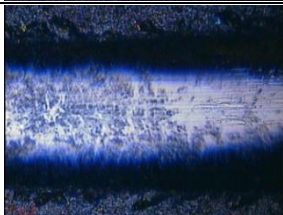
El recubrimiento TiAlSiN A muestra un Lc3 a los 30 N, bastante por debajo de los valores de Lc3 de los otros dos recubrimientos (~ 50 – 55 N).

Se recogieron además imágenes de los fallos críticos para su posterior análisis. Dichas imágenes se muestran en la Tabla 5-9.

Al estudiar las imágenes de los modos de fallo de los tres recubrimientos no se observan diferencias en términos de mecanismos de daño entre los diferentes recubrimientos. Todos ellos presentan daños tipo “grietas por tracción” (*tensile cracking*) y pequeños “desconches” (*spallation*) [BUL97]. Las grietas por tracción se forman detrás del contacto entre el indentador y la superficie de la muestra y son debidas a la presencia de tensiones cohesivas generadas por el desplazamiento de la punta. Por otra parte, los desconches se forman delante del indentador en desplazamiento, debido a la presencia de tensiones de compresión en este lugar [SVE13]. Este fallo puede explicarse por una acumulación del material del recubrimiento delante y al lado del indentador. El fallo de adherencia ocurre allí

donde la adherencia de la capa es débil, ya que la energía elástica acumulada puede llegar a fracturar el material. También la fricción entre la punta y el recubrimiento provoca la tensión radial máxima alrededor del indentador.

Tabla 5-9: Imágenes de los modos de fallo a las cargas críticas Lc1, Lc2 y Lc3.

Recubrimiento	Lc1	Lc2	Lc3
TiAlSiN A			
TiAlSiN B			
TiAlSiN C	-		

5.4 TRIBOLOGÍA

Para la evaluación del comportamiento tribológico de los recubrimientos TiAlSiN se optó por la realización de ensayos tribológicos en configuración *ball-on-disc* ya que, si bien existe una gran variedad de ensayos y apenas hay estandarización al respecto, dichos ensayos son considerados adecuados para la caracterización de las propiedades tribológicas y son los más extendidos [HOL09, JAK15].

5.4.1 Tribología a temperatura ambiente

En primer lugar se realizaron ensayos de desgaste en configuración *ball-on-disc* a temperatura ambiente con el fin de evaluar la resistencia al desgaste de los tres

recubrimientos TiAlSiN. Las condiciones de ensayo utilizadas se describen en el *Apartado 4.3 Tribología de la Parte II: Metodología*. El número de ciclos de los ensayos osciló entre los 20.000 para los recubrimientos con menor resistencia al desgaste y los 100.000 ciclos para los recubrimientos con mayor resistencia al desgaste, con el fin de obtener surcos lo suficientemente profundos (entre 0,8 y 1,1 μm) pero sin llegar al sustrato.

Tras los ensayos se evaluó el surco obtenido mediante perfilometría interferométrica, de tal forma que se obtuvieron el perfil del surco y el volumen perdido, que por medio de la Ecuación (5) permiten calcular la tasa de desgaste, k . Los valores de k obtenidos para los tres recubrimientos TiAlSiN se muestran a continuación en la Tabla 5-10.

Tabla 5-10: Resultados de resistencia al desgaste a temperatura ambiente de los recubrimientos TiAlSiN.

	TiAlSiN A	TiAlSiN B	TiAlSiN C
k_{desgaste} ($\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$)	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-14}$	$(1,7 \pm 0,8) \times 10^{-14}$	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-15}$

Los resultados obtenidos muestran una mejor resistencia al desgaste a temperatura ambiente por parte del recubrimiento TiAlSiN C, ya que su tasa de desgaste es un orden de magnitud menor que la de los TiAlSiN A y B.

Estos valores de resistencia al desgaste son comparables con los de recubrimientos como el TiN y el AlTiN depositados por arco, aportados en la literatura por otros autores tal y como se puede observar en la Tabla 5-11.

Tabla 5-11: Resistencia al desgaste de recubrimientos TiN y AlTiN en literatura.

Capa	Mat. Bola - \varnothing (mm)	Carga (N)	Ensayo	k_{desgaste} ($\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$)	Ref.
TiN	WC-Co - 5	2	Reciprocado	$4,50 \times 10^{-15}$	[SHU04]
TiN	WC-Co - 3,17	2,94	<i>Ball-on-disc</i>	$5,60 \times 10^{-15}$	[ROD02]
Al ₃₀₋₃₅ Ti ₁₅₋₂₀ N ₅₀	WC-Co - 3,17	2,94	<i>Ball-on-disc</i>	$1,28 \times 10^{-14}$	[ROD02]
(Al _{56,6} Ti _{43,4})N	Al ₂ O ₃ - 6	10	<i>Ball-on-disc</i>	$3,20 \times 10^{-14}$	[NOH15]
AlTiN	WC-Co - 6,34	10	<i>Ball-on-disc</i>	$6,10 \times 10^{-15}$	[WAN13]

5.4.2 Tribología a alta temperatura

Se realizaron ensayos tribológicos con la misma configuración y condiciones que en el apartado anterior pero a temperaturas de 200 °C, 400 °C y 600 °C. Los valores de resistencia al desgaste obtenidos en cada caso se muestran en la Tabla 5-12.

Tabla 5-12: Resultados de resistencia al desgaste a alta temperatura de los recubrimientos TiAlSiN.

Temperatura de ensayo	$k_{\text{desgaste}} \text{ (m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}\text{)}$		
	TiAlSiN A	TiAlSiN B	TiAlSiN C
200 °C	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$	Surco no medible	Rotura de la capa a los pocos ciclos
400 °C	Surco no medible	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-15}$	Rotura de la capa a los pocos ciclos
600 °C	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-15}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$	Rotura de la capa a los pocos ciclos

Las tres estequiometrias presentaron también comportamientos diferentes. Los recubrimientos TiAlSiN A y B presentaron una mayor resistencia al desgaste a alta temperatura que a temperatura ambiente, estando en ambos casos los valores obtenidos dentro de los valores esperados para recubrimientos PVD [AIH12, ROD02]. En los ensayos a 200 °C sobre el recubrimiento TiAlSiN B y a 400 °C sobre el recubrimiento TiAlSiN A no se pudo medir el surco de desgaste, ya que se produjo el crecimiento de una capa de óxido a lo largo del surco que actuó como protección frente al desgaste. Si bien no se pudo determinar por SEM-EDX la composición exacta de dicho óxido, dada la gran afinidad del aluminio con el oxígeno es compatible con la formación de una tribocapa de Al_xO_y o una mezcla de Al_xO_y y Ti_xO_y [FUE14].

Sin embargo, en el caso del recubrimiento TiAlSiN C, éste presenta una buena resistencia al desgaste a temperatura ambiente, pero no a mayores temperaturas. Esto podría deberse a la elevada cantidad de aluminio presente en la capa y a la baja resistencia mecánica a alta temperatura de la fase wurtzita [HOL00] presente en el recubrimiento TiAlSiN C.

5.5 PRUEBAS DE CAMPO

Como validación de los recubrimientos para protección de herramientas para aplicaciones de trabajo en caliente desarrollados en este capítulo se realizaron pruebas con utillaje recubierto en un proceso de inyección de aluminio a alta presión (HPDC).

5.5.1 Selección de utillaje y tratamientos

Teniendo en cuenta los valores de dureza y de resistencia al desgaste a alta temperatura de los recubrimientos desarrollados en este trabajo, se seleccionó el recubrimiento TiAlSiN A para tratar el utillaje a estudiar. La pieza de utillaje utilizada en las pruebas se denominada macho o inserto móvil (ver Figura 5.9).

Los machos o insertos móviles son piezas cuya función en el proceso de inyección es la generación de agujeros o zonas huecas en las piezas inyectadas, por lo que está en contacto directo con el aluminio fundido en cada ciclo y experimenta movimiento relativo al material tras solidificar. Los principales modos de fallo de estas piezas son debidos al pegado de aluminio, el desgaste abrasivo (por partículas de alúmina) y la fatiga térmica. Esta pieza presenta una geometría sencilla (cilíndrica) y un tamaño de $\varnothing = 15 \text{ mm}$ y 350 mm de largo que facilita el escalado de los recubrimientos a piezas tridimensionales.



Figura 5.9: Machos o insertos móviles utilizados en procesos de inyección de aluminio (izqda.) y macho recubierto con TiAlSiN A (dcha.).

Se nitruraron 4 insertos, los cuales fueron posteriormente recubiertos con un AlTiN comercial (2 insertos) y con el TiAlSiN A (2 insertos).

5.5.2 Realización de las pruebas de campo

Los insertos recubiertos se instalaron en un molde de inyección con cuatro cavidades, ubicando cada uno de ellos en posiciones equiparables de cada una de las cuatro cavidades.

Tras 100.000 ciclos de inyección se paró la producción y se analizaron los insertos. Los insertos con AlTiN presentaban indicios de daño superficial, mientras que los insertos con el recubrimiento TiAlSiN A no presentaban signos de daño en su superficie.

Al alcanzar los 175.000 ciclos se volvieron a analizar los insertos. Los insertos con el recubrimiento AlTiN estaban tan dañados que tuvieron que ser reemplazados por piezas nuevas. Los otros dos insertos, en cambio, presentaban buen aspecto, al igual que al realizar otra parada a los 200.000 ciclos (Figura 5.10).



Figura 5.10: Insertos TiAlSiN tras 200.000 ciclos.

Tras 374.000 ciclos los insertos con el recubrimiento TiAlSiN fueron nuevamente inspeccionados. En esta ocasión los insertos presentaban un gran daño en su superficie, procediéndose a su retirada.



**Figura 5.11: Dos insertos recubiertos tras las pruebas. Izqda: TiAlSiN A tras 375.000 ciclos.
Dcha: AlTiN tras 175.000 ciclos.**

5.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se han estudiado tres recubrimientos TiAlSiN con distinta relación Ti/Al: Ti/Al = 2,86 para el TiAlSiN A, Ti/Al = 1,77 para el TiAlSiN B y Ti/Al = 0,26 para el TiAlSiN C. Estos recubrimientos se utilizarán en capítulos posteriores como referencia de recubrimientos con buen comportamiento a temperaturas elevadas.

Durante la caracterización de los mismos se obtuvieron los espesores de estos recubrimientos por medio de dos técnicas distintas, SEM (observando la sección transversal tras fractura) y *Calotest*. En ambos casos se obtuvieron resultados muy similares, lo que indica que las capas presentan un espesor homogéneo.

Al estudiar por perfilometría óptica la topografía superficial de los recubrimientos obtenidos, se observó una mayor rugosidad en el caso del recubrimiento TiAlSiN C con respecto a los recubrimientos TiAlSiN A y B, lo que se asocia a la presencia de un mayor número de defectos superficiales (microgotas y *pinholes*). Al observar la superficie de las muestras mediante SEM se pudo comprobar que dicho aumento de rugosidad no se debía solo a un aumento de defectos superficiales, sino también a un mayor tamaño de los mismos (Figura 5.7) producida por la mayor cantidad de aluminio evaporado en el proceso C [TAK99]. Esto viene además avalado por los

valores de la relación R_q/R_a , los cuales van en aumento en este orden: TiAlSiN A < TiAlSiN B < TiAlSiN C.

Al estudiar la microestructura de los recubrimientos por difracción de rayos X cabe resaltar dos aspectos principales de los resultados obtenidos (Figura 5.6):

- los recubrimientos TiAlSiN A y B muestran un difractograma similar entre sí, si bien el recubrimiento TiAlSiN A, a pesar de tener un espesor menor que el recubrimiento TiAlSiN B, presenta una señal mucho mayor, indicando una mayor cristalinidad.
- la capa TiAlSiN C presenta un difractograma en el que se pueden observar picos, de baja intensidad, correspondientes a los planos (100), (002) y (110) de la wurtzita o h-AlN a 33° , 36° y $59,5^\circ$ respectivamente, cuya formación está reportada en $Ti_{1-x}Al_xN$ con $x \geq 0,59$ [MUS00] para capas depositadas por magnetron sputtering y $x \geq 0,60 - 0,70$ para recubrimientos depositados por arco [HÖR05, KIM99].

En la Figura 5.12 se muestran en detalle los difractogramas de los 3 recubrimientos TiAlSiN en el rango $\theta-2\theta$: $41^\circ-47^\circ$. En ella se puede observar para el recubrimiento TiAlSiN A, una señal intensa y ancha centrada en $\sim 43,20^\circ$, correspondiente al plano (200) de una solución sólida de (Ti, Al)N. Dicha señal presenta asimetría debido a la presencia de un hombro en su lado izquierdo. El recubrimiento TiAlSiN B muestra los mismos picos con menor intensidad, lo que es indicativo de una menor cristalinidad. La menor intensidad permite ver que se trata de dos picos bien diferenciados a $42,45^\circ$ y $43,30^\circ$ compatibles con el plano (200) del TiN y de una solución sólida (Ti, Al)N o (Ti, Al, Si)N en la que átomos de Al y Si habrían reemplazado al Ti. [CAR04a, CAR04b]

La menor cristalinidad del recubrimiento TiAlSiN B con respecto al recubrimiento TiAlSiN A podría deberse al mayor contenido en Si del recubrimiento TiAlSiN B con respecto al recubrimiento A. En ese sentido hay varios estudios sobre recubrimientos TiAlSiN (con $Ti/Al > 1$) depositados por CAE que avalan esta suposición. Fager *et al.* [FAG13] observaron un ensanchamiento considerable del pico debido a un afinamiento del tamaño de grano, achacable a la presencia de Si

en los recubrimientos. Flink *et al.* [FLI08] también observaron que el Si actúa como afinador de grano para recubrimientos $(\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67})_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ depositados por CAE con $x \geq 0.002$.

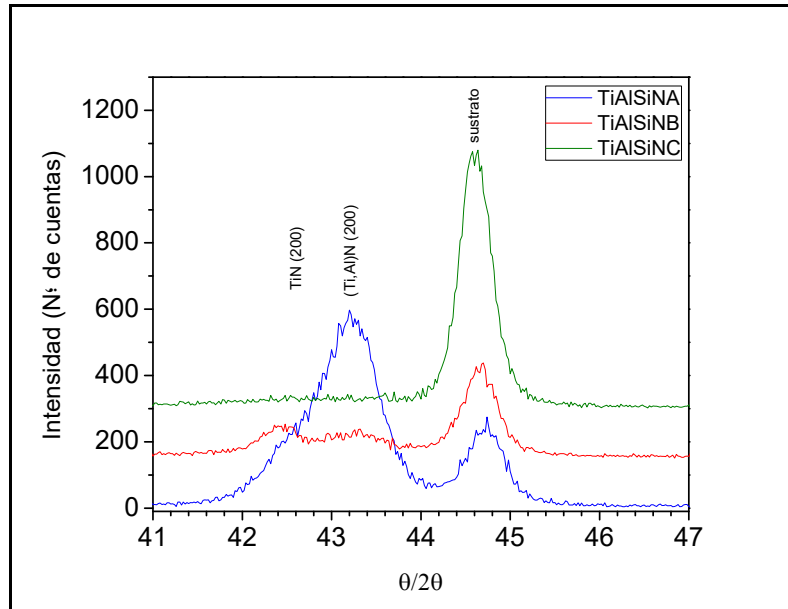


Figura 5.12: Detalle de los difractogramas de los recubrimientos TiAlSiN.

La dureza de los recubrimientos presenta diferencias notables entre los mismos, tal y como se puede observar en la Tabla 5-13. Mientras que la capa TiAlSiN A presenta una dureza cercana a los 35 GPa, el recubrimiento TiAlSiN B tienen una dureza de aproximadamente 25 GPa, valores que concuerdan con los obtenidos por otros autores para estequiometrias similares [HE16].

Por su parte el recubrimiento TiAlSiN C presenta una dureza mucho menor, de aproximadamente 11 GPa, y un módulo elástico corregido de 264 GPa. Dichos valores se corresponden con los de un recubrimiento h-AlN depositado por *magnetron sputtering* [SHU04] y por arco catódico [TAK99], cuya estructura ha sido observada además por XRD. Por tanto se concluye que la presencia o no de la fase wurtzita tiene gran peso en las propiedades mecánicas.

Los recubrimientos TiAlSiN A y B presentan valores de dureza y módulo elástico corregido notablemente distintos. Según las teorías clásicas del desgaste [ARC53], que enfatizan la dureza como la propiedad con mayor influencia sobre la

resistencia al desgaste de una superficie, dichos recubrimientos deberían presentar un comportamiento a desgaste también distinto.

Tabla 5-13: Valores de dureza, módulo de Young corregido, H/E' , H^3/E'^2 y la k de desgaste a temperatura ambiente de los recubrimientos TiAlSiN.

Rec.	H (GPa)	E' (GPa)	H/E'	H^3/E'^2	k de desgaste a T ambiente (m^3/Nm)
TiAlSiN A	$34,8 \pm 5,1$	472 ± 80	0,0737	0,189	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-14}$
TiAlSiN B	$24,7 \pm 7,3$	336 ± 73	0,0735	0,133	$(1,7 \pm 0,8) \times 10^{-14}$
TiAlSiN C	$11,0 \pm 1,0$	263 ± 5	0,0418	0,019	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-15}$

Sin embargo, tal y como se recoge en la Tabla 5-13, presentan una resistencia al desgaste prácticamente idéntica. Para explicar esto se puede aludir a modelos más recientes sobre el desgaste [LEY00, LEY04, MUS02], los cuales señalan a la relación H/E' como un indicador más fiable del comportamiento frente al desgaste de recubrimientos finos. Estos modelos consideran que H/E' define la deformación elástica límite (*elastic strain to failure*) de los recubrimientos, es decir, la capacidad por parte de las superficies de acomodar elásticamente las asperezas en el contacto y, por tanto, a reducir tensiones durante el mismo. Los recubrimientos TiAlSiN A y B presentan una relación H/E' muy similar y resistencias al desgaste muy parecidas, tal y como sostienen dichos modelos.

Estos mismos modelos también consideran que una relación H/E' elevada de un recubrimiento da lugar a una mayor resistencia al desgaste de este. Sin embargo, si comparamos la relación H/E' y la tasa de desgaste de los recubrimientos TiAlSiN A y B ($\sim 0,074$ y $\sim 10^{-14} m^3N^{-1}m^{-1}$) con los del recubrimiento TiAlSiN C ($\sim 0,042$ y $\sim 10^{-15} m^3N^{-1}m^{-1}$) la relación observada es la inversa a la establecida por dichas teorías. Por tanto, en el caso del TiAlSiN C parece haber primado el efecto de la aparición de un óxido protector en la superficie del surco, lo que vendría a confirmar que, si bien la relación H/E' es importante, no es el único factor a tener en cuenta en tribología, ya que otros muchos factores, como la adhesión

recubrimiento-sustrato, la tenacidad o la triboquímica, tienen también un efecto importante [FER04].

Por otro lado, la relación H^3/E'^2 es un buen indicador de la resistencia a la deformación plástica de un material [MUS02, TSU95], de tal forma que a mayor H^3/E'^2 mayor es la resistencia a la deformación plástica de un material. En ese sentido se puede esperar una mayor resistencia a la deformación plástica por parte del recubrimiento TiAlSiN A.

Al analizar los valores de Lc3 obtenidos se observa que el recubrimiento TiAlSiN A, presenta el Lc3 a 30 N frente a los 55 y 51 N de los recubrimientos TiAlSiN B y C, respectivamente. Esto se atribuye a los espesores tan distintos que presentan las muestras, siendo el TiAlSiN A el recubrimiento que menor espesor presenta (1,7 μm).

Al estudiar la resistencia al desgaste a temperaturas elevadas se observan diferencias de comportamiento entre los recubrimientos estudiados. Mientras que los recubrimientos TiAlSiN A y B muestran tasas de desgaste un orden de magnitud menores que a temperatura ambiente, para el TiAlSiN C se observa fallo prematuro. No fue posible calcularlo ya que los recubrimientos fallaban desde un primer momento, llegando los surcos de desgaste hasta el sustrato de manera prematura debido a las malas propiedades mecánicas a alta temperatura de la fase wurtzita, presente en el recubrimiento TiAlSiN C.

En este capítulo se han obtenido y caracterizado recubrimientos de referencia con un muy buen comportamiento tribológico en los rangos de temperatura interesantes tecnológicamente para inyección, tal y como se ha podido comprobar en el laboratorio y en las pruebas de campo realizadas.

CAPÍTULO 6. RECUBRIMIENTOS CUATERNARIOS CrAlSiN

En paralelo a los recubrimientos cuaternarios TiAlSiN se ha ido desarrollando otra familia de recubrimientos cuaternarios, los CrAlSiN, la cual, al igual que los recubrimientos TiAlSiN, presenta propiedades de dureza, resistencia al desgaste y a la oxidación mejoradas respecto al CrN de partida, gracias a la presencia de aluminio y silicio en su estructura, dando lugar a endurecimiento por solución sólida (“*solid solution strengthening*”) [HAR17, LEB09], estructuras nano-composite nc-(Cr,Al)N/a-Si₃N₄ [CHA17, CHE10, SOL08] y nano-multicapa Cr(Al)N/AlSiN [LEE09, ZHA13b].

Precisamente este último grupo, el de los recubrimientos nano-multicapa CrN/AlSiN es el que se aborda en este capítulo, con el fin de estudiar la influencia de dicha nano-estructuración en sus propiedades mecánicas y tribológicas.

Por tanto, en este capítulo se ha decidido abordar el estudio de recubrimientos cuaternarios CrAlSiN con estructuras monocapa y nano-multicapa, poniendo especial atención en su comportamiento a desgaste a temperaturas elevadas con el fin de disponer de datos de referencia con un comportamiento de alto rendimiento.

6.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS

Se realizaron cuatro procesos de deposición de recubrimientos CrAlSiN. El primero de ellos con estructura monocapa y los otros tres con estructura multicapa CrN/AlSiN. Se varió el espesor bicapa con el fin de evaluar la influencia de dicho parámetro en las propiedades de los recubrimientos. Para ello se realizaron los tres procesos multicapa variando únicamente la distribución de los cátodos en la cámara respecto al proceso del recubrimiento monocapa, y modificando la velocidad de giro entre los procesos multicapa durante la evaporación del material.

Los cátodos utilizados en cada uno de los procesos realizados, así como su posición dentro de la cámara, vienen descritos en la Figura 6.1.

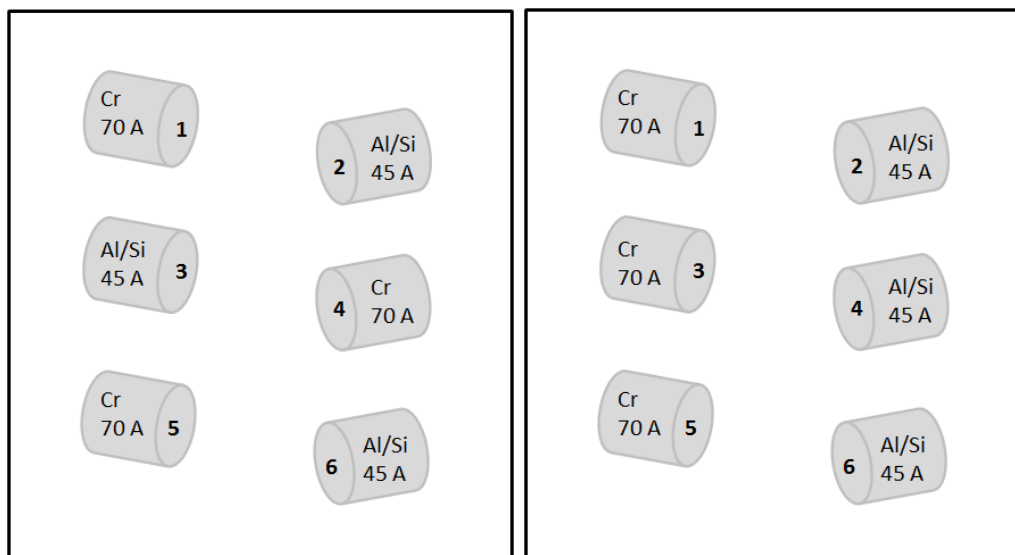


Figura 6.1: Composición, corriente (A) aplicada y disposición en la cámara de los cátodos durante los procesos de deposición de los recubrimientos cuaternarios CrAlSiN monocapa (izqda.) y multicapa (dcha.).

Para la deposición de los recubrimientos CrAlSiN se utilizaron cátodos de Cr (99,9 % at. Cr) y AlSi (80 % at. Al – 20 % at. Si).

Con el fin de obtener una mayor homogeneidad de los recubrimientos y dado que la cámara presenta geometría cilíndrica, las muestras se colocaron de tal forma que al girar sobre el eje del *holder* la distancia mínima a los cátodos fuera de 30 cm. Las muestras se hicieron rotar con una velocidad de giro de 5 rpm en el caso del recubrimiento monocapa, y a 2, 6 y 10 rpm en el caso de los recubrimientos multicapa, buscando obtener distintos espesores bicapa, λ , como se recoge en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1: Listado de recubrimientos CrAlSiN.

Recubrimiento	Velocidad de giro
CrAlSiN-monocapa	5 rpm
CrAlSiN-2rpm	2 rpm
CrAlSiN-6 rpm	6 rpm
CrAlSiN-10 rpm	10 rpm

La Tabla 6-2 recoge los parámetros de control de las fases de deposición comunes a los cuatro procesos realizados. En primer lugar se depositó una capa de anclaje compuesta por una primera subcapa de Cr, seguida de una segunda de CrN. A continuación se depositó el recubrimiento CrAlSiN, con estructura monocapa o multicapa en función del proceso realizado.

Tabla 6-2: Parámetros de deposición comunes a todos los procesos CrAlSiN depositados.

Etapa		Gas	Bias (V)	P (mbar)	Velocidad de giro (rpm)
Deposición capa de anclaje	Cr	Ar	-60	$1,2 \times 10^{-2}$	5
	CrN	N ₂	-60	$1,2 \times 10^{-2}$	5
Deposición CrAlSiN	Monoc.	N ₂	-60	$4,0 \times 10^{-2}$	5
	Multic.	N ₂	-60	$4,0 \times 10^{-2}$	2, 6 o 10

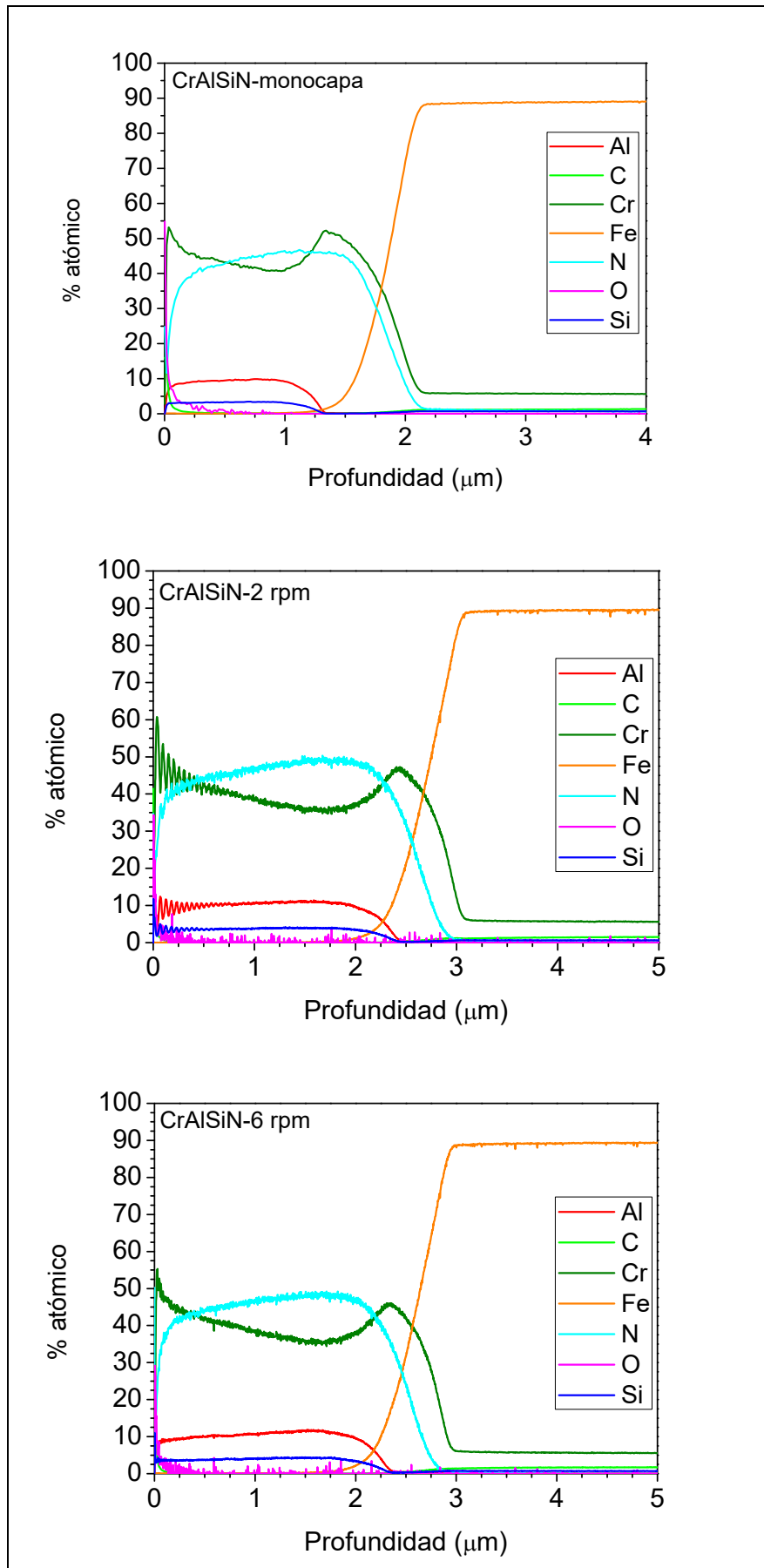
La deposición de la capa se controló en A·h, siendo depositados 30 A·h para la capa de anclaje en todos los casos y 300 A·h más durante la deposición del recubrimiento CrAlSiN.

Los cuatro recubrimientos se depositaron sobre dos materiales: probetas de acero DIN 1.2344 (templado y revenido a 53 HRc) y obleas de silicio. En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización de los recubrimientos CrAlSiN.

6.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

6.2.1 Análisis GD-OES

La composición química de los recubrimientos CrAlSiN depositados se analizó mediante GD-OES. En la Figura 6.2 se pueden observar los perfiles de composición química obtenidos para el recubrimiento CrAlSiN monocapa y los recubrimientos CrAlSiN multicapa.



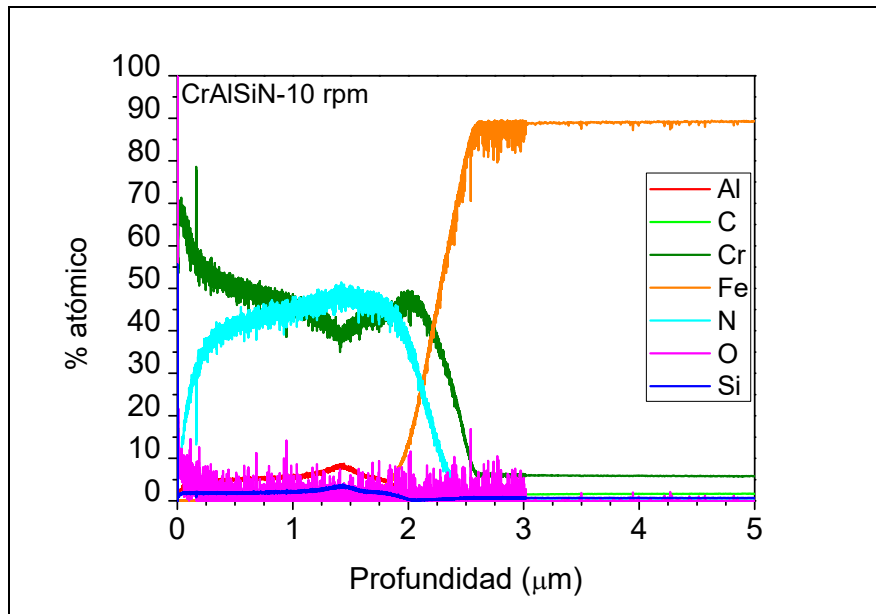


Figura 6.2: Perfiles de composición de los recubrimientos CrAlSiN obtenidos por GD-OES, % atómico vs profundidad (μm).

El recubrimiento CrAlSiN-monocapa presenta una composición atómica media de 3,3 % de silicio, 9,6 % de aluminio, 43,1 % de cromo y 44,0 % de nitrógeno.

En el caso del CrAlSiN-2 rpm se puede apreciar la multicapa de CrN/AlSiN (Figura 6.3). Se observa que las capas ricas en cromo se alternan con capas ricas en aluminio y silicio. Basándose en el GD-OES, se deduce que el recubrimiento CrAlSiN-2 rpm presenta un período bicapa, λ , de 54 nm aproximadamente.

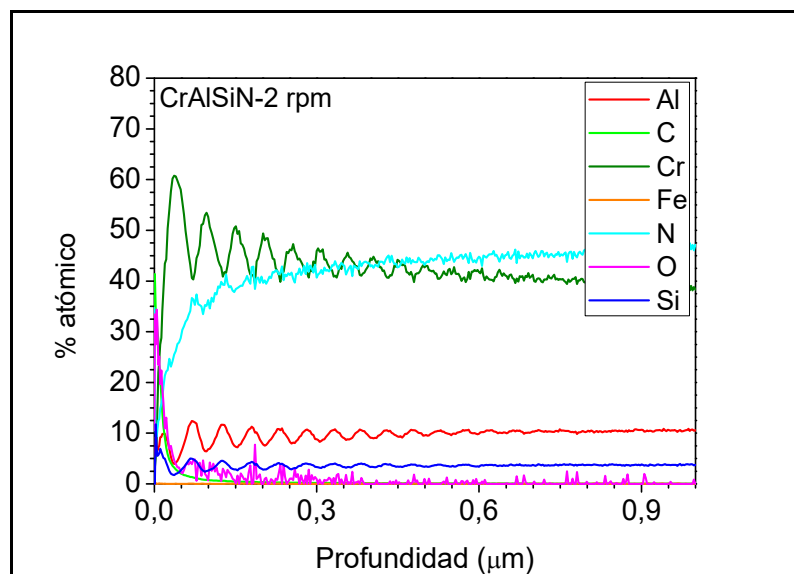


Figura 6.3: Detalle del GD-OES del recubrimiento CrAlSiN-2 rpm.

En el caso de los recubrimientos CrAlSiN-6 rpm y CrAlSiN-10 rpm, sin embargo, no es posible distinguir la estructura multicapa mediante el perfil GD-OES. Esto se debe a que el período bicapa de ambas capas tiene un valor menor y, por tanto, más difícil de observar por medio de esta técnica, que se encuentra limitada dado que se produce mezclado de capas debido a la forma del cráter, que reduce su capacidad de resolución en profundidad [PAY97].

6.2.2 Calotest

Los valores de los espesores obtenidos por medio de los ensayos *Calotest* se muestran en la Tabla 6-3.

Tabla 6-3: Espesores obtenidos por *Calotest* de los recubrimientos CrAlSiN.

Recubrimiento	Espesor capa de anclaje de Cr+CrN (μm)	Espesor CrAlSiN (μm)	Espesor total (μm)
CrAlSiN-monocapa	0,74	1,03	1,77
CrAlSiN-2 rpm	0,45	2,24	2,69
CrAlSiN-6 rpm	0,46	2,12	2,58
CrAlSiN-10 rpm	0,90	1,30	2,20

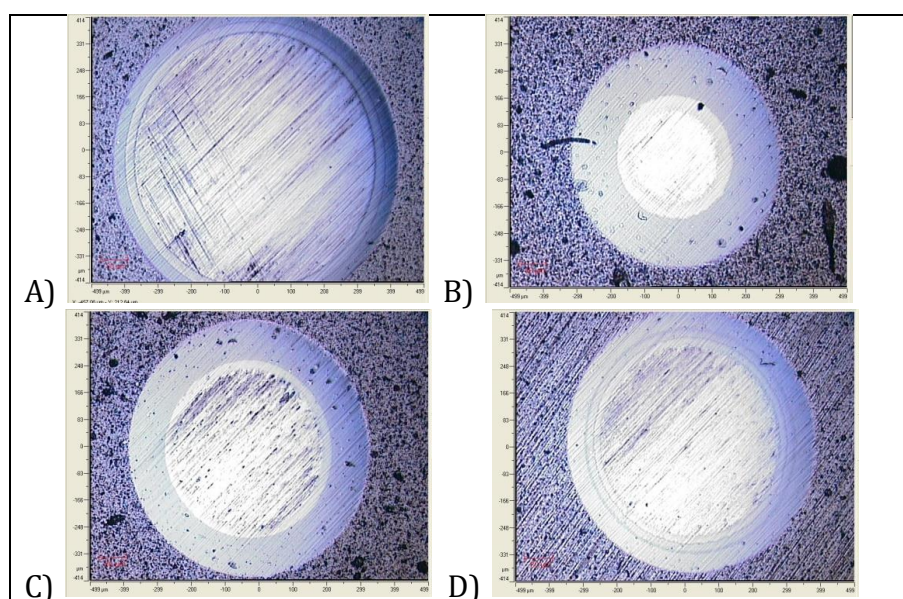


Figura 6.4: Imágenes de las huellas del ensayo *Calotest* de los recubrimientos CrAlSiN:

A) monocapa, B) 2 rpm, C) 6 rpm y D) 10 rpm.

En la Figura 6.4 se muestran las huellas obtenidas en los 4 recubrimientos CrAlSiN mediante *Calotest*, realizado sobre probetas de acero DIN 1.2344. En ellos se distingue la capa de anclaje de los recubrimientos, pero no la estructura multicapa.

6.2.3 SEM

Para poder observar la microestructura de las muestras se fracturaron obleas de silicio recubiertas. Para ello, se realizó una entalla en la parte trasera con una punta de diamante y se fracturó la oblea en esa posición.

Dichas muestras se observaron en el SEM, obteniendo imágenes de la sección transversal de los recubrimientos CrAlSiN de tal forma que fue posible medir el espesor de los recubrimientos y, además, observar su microestructura.

En la Figura 6.5 se pueden observar imágenes representativas obtenidas por SEM para los cuatro recubrimientos CrAlSiN.

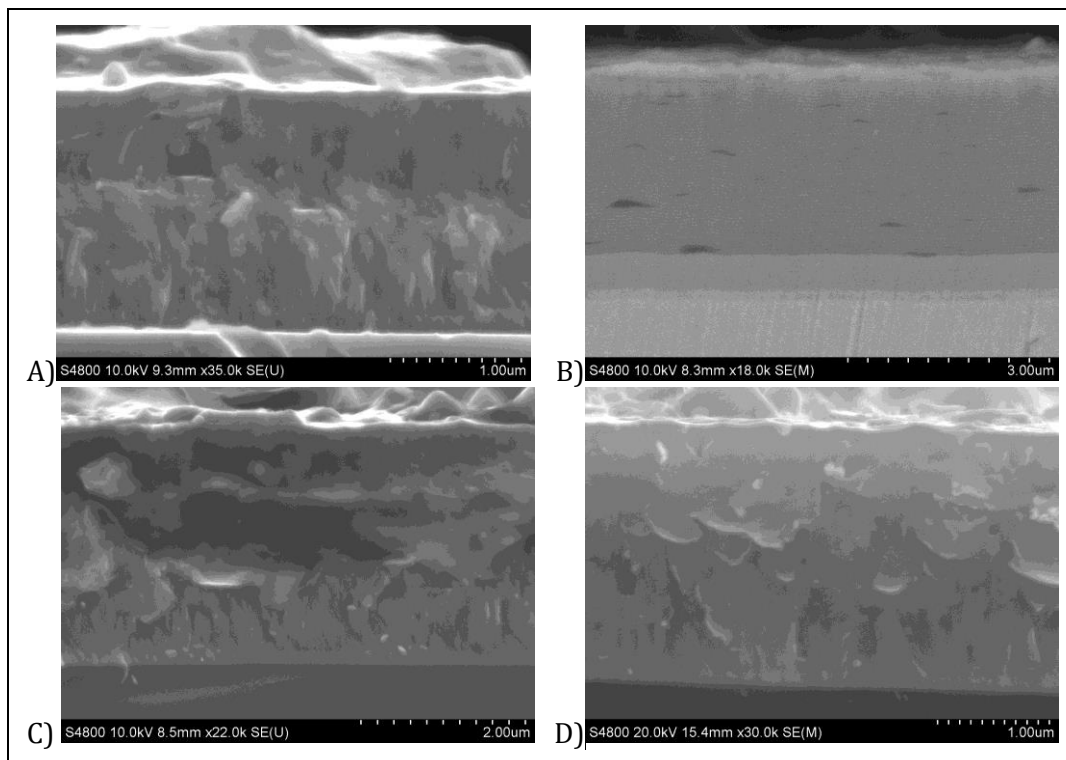


Figura 6.5: Imágenes del microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de los recubrimientos CrAlSiN (A) CrAlSiN-monocapa, B) CrAlSiN-2 rpm, C) CrAlSiN-6 rpm y D) CrAlSiN-10 rpm.

Con la sonda de electrones retrodispersados, sonda YAGBSE, se estudiaron las muestras CrAlSiN multicapa (Figura 6.6), permitiendo ésta observar la estructura multicapa CrN/AlSiN en el caso del recubrimiento CrAlSiN-2 rpm, con un espesor bicapa, λ , de 50 nm. Dicho valor de λ concuerda con el obtenido por GD-OES (54 nm).

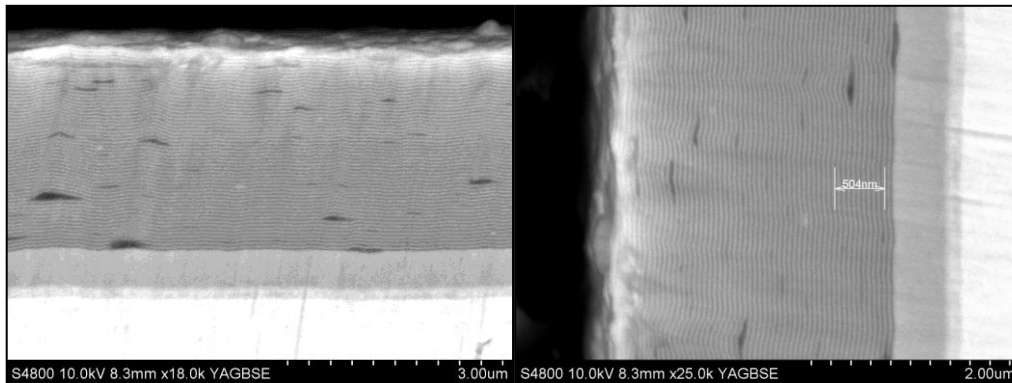


Figura 6.6: Imágenes de la sonda YAGBSE de la sección transversal de la capa CrAlSiN-2 rpm.

Dado que la rotación de las muestras en la cámara es mayor en el caso de los recubrimientos CrAlSiN-6 rpm y CrAlSiN-10 rpm, que en el caso del recubrimiento CrAlSiN-2 rpm, es de esperar que estos tengan un período bicapa menor (unas 3 y 5 veces menor, respectivamente). En el caso del CrAlSiN-6 rpm se puede intuir la presencia de las multicapas por medio de la sonda YAGBSE (Figura 6.7), mientras que en el caso del recubrimiento CrAlSiN-10 rpm no se pudo observar la estructura multicapa por medio del SEM ni de la sonda YAGBSE.

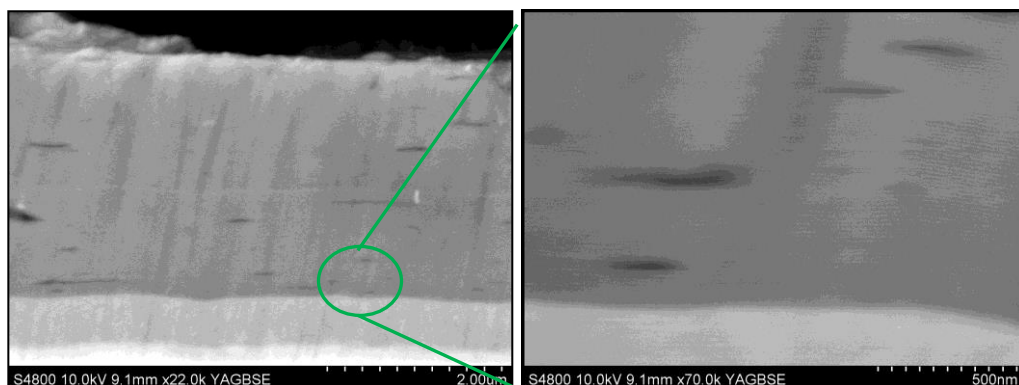


Figura 6.7: Imágenes obtenidas por la sonda YAGBSE de la sección transversal de la capa CrAlSiN-6 rpm.

6.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA

6.3.1 Rugosidad

La rugosidad de los recubrimientos depositados fue analizada de forma similar a la utilizada en el Capítulo anterior. En la Tabla 6-4 aparecen los datos obtenidos (Ra, Rq y Rz) para la referencia sin recubrir y los cuatro recubrimientos CrAlSiN.

Todos los recubrimientos CrAlSiN presentan un aumento de la rugosidad respecto a la del sustrato de partida, debido a la presencia de microgotas en las capas, típicas de los procesos por deposición por arco catódico [LIN86, PAN10].

Tabla 6-4: Valores de Ra, Rq y Rz para el acero 1.2344 pulido y los cuatro recubrimientos CrAlSiN.

Muestra	Ra (nm)	Rq (nm)	Rz (μm)
1.2344 pulido	15 ± 2	25 ± 3	$0,5 \pm 0,1$
CrAlSiN-monocapa	40 ± 8	79 ± 19	$2,8 \pm 0,5$
CrAlSiN-2 rpm	71 ± 8	162 ± 32	$3,7 \pm 0,6$
CrAlSiN-6 rpm	81 ± 9	204 ± 38	$4,7 \pm 0,5$
CrAlSiN-10 rpm	49 ± 9	88 ± 9	$2,9 \pm 0,3$

6.3.2 Dureza Rockwell C

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de los procesos de deposición sobre el sustrato se realizó un ensayo Rockwell C sobre una probeta de acero recubierta tras cada proceso de deposición. En la Tabla 6-5 se muestran los valores medios obtenidos tras 5 indentaciones en cada probeta. Estos confirman que la temperatura del proceso de deposición ha permanecido por debajo de la temperatura de revenido del sustrato (520 °C) ya que su dureza no se ha visto modificada significativamente.

Tabla 6-5: Dureza Rockwell C (HRC) del acero DIN 1.2344 inicial y tras los procesos de deposición.

Probeta	DIN 1.2344	CrAlSiN monocapa	CrAlSiN 2 rpm	CrAlSiN 6 rpm	CrAlSiN 10 rpm
Dureza Rockwell C (HRC)	53,1 ± 0,2	52,8 ± 0,8	52,9 ± 0,7	53,0 ± 0,8	52,9 ± 0,9

6.3.3 Nanoindentación

Se realizaron ensayos de nanoindentación sobre los cuatro recubrimientos para medir la dureza de los mismos. La Tabla 6-6 muestra los resultados de dureza y módulo de Young corregido obtenidos.

Tabla 6-6: Dureza, H (GPa), módulo de Young corregido, E', H/E' y H³/E'² de los recubrimientos CrAlSiN.

Recubrimiento	H (GPa)	E' (GPa)	H/E'	H ³ /E' ²
CrAlSiN – monocapa	36,0 ± 5,9	269 ± 26	0,134	0,645
CrAlSiN-2 rpm	23,3 ± 8,1	223 ± 61	0,104	0,254
CrAlSiN-6 rpm	21,2 ± 6,0	203 ± 35	0,104	0,231
CrAlSiN-10 rpm	24,3 ± 4,0	144 ± 14	0,169	0,692

El recubrimiento CrAlSiN–monocapa muestra un valor de dureza de 36 GPa, en línea con los valores obtenidos por otros autores [DIN11, SOL08]. Los tres recubrimientos multicapa muestran valores muy similares entre sí y cercanos a 21-24 GPa. El recubrimiento CrAlSiN – monocapa presenta un módulo de Young corregido (269 GPa), superior al de los recubrimientos multicapa. En los recubrimientos multicapa el módulo de Young corregido decrece a medida que decrece el espesor bicapa teórico de los mismos. Los recubrimientos CrAlSiN presentan valores de H³/E'² muy distintos entre sí. Mientras que los recubrimientos CrAlSiN–2 rpm y CrAlSiN-6 rpm presentan valores de 0,23-0,26, las muestras CrAlSiN–monocapa y CrAlSiN-10 rpm presentan valores entre 2,5 y 3

veces mayores, lo que indicaría, por parte de estas últimas, una mayor resistencia a la deformación plástica ante un estrés aplicado [MUS02, TSU95].

6.3.4 Adherencia

La adherencia de un recubrimiento al sustrato es una propiedad de vital importancia en aplicaciones con elevadas sollicitaciones mecánicas, como son las operaciones de mecanizado y/o conformado de metales. Para el estudio de dicha propiedad del conjunto recubrimiento-sustrato para los recubrimientos CrAlSiN se realizaron ensayos de *Scratch test* sobre probetas de acero de trabajo DIN 1.2344 recubiertas. El mismo se efectuó aplicando una carga linealmente creciente sobre el recubrimiento mediante un indentador de tipo Rockwell C.

En la Tabla 6-7 se muestran los resultados de los *Scratch test* realizados. En ella se muestra el valor promedio de las cargas críticas de adherencia, Lc2 y Lc3, de los tres ensayos de adherencia realizados en cada muestra CrAlON estudiada.

Tabla 6-7: Valores promedio de las cargas críticas de adherencia Lc2 y Lc3 (N) de los recubrimientos CrAlSiN.

Muestra	Lc2 (N)	Lc3 (N)
CrAlSiN-monocapa	41 ± 1	74 ± 8
CrAlSiN-2 rpm	19 ± 2	78 ± 3
CrAlSiN-6 rpm	24 ± 8	75 ± 4
CrAlSiN-10 rpm	50 ± 9	75 ± 2

Las muestras CrAlSiN-monocapa y CrAlSiN-10 rpm presentan valores de Lc2 sensiblemente mayores que los otros dos recubrimientos. El recubrimiento CrAlSiN-2 rpm presenta el mayor valor para Lc3, si bien las cuatro muestras presentan valores muy similares.

6.4 TRIBOLOGÍA

Se realizaron ensayos tribológicos en configuración *ball-on-disc* a distintas temperaturas para evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos CrAlSiN.

6.4.1 Tribología a temperatura ambiente

Las condiciones de ensayo utilizadas se describen en el *Apartado 4.3 Tribología* de la *Parte II: Metodología*. Tras realizar pruebas previas los ensayos fueron de 200.000 ciclos con el fin de obtener surcos lo suficientemente profundos, pero sin llegar al sustrato.

Los valores de la tasa de desgaste, k , se obtuvieron a partir del volumen perdido medido en los surcos de desgaste mediante perfilometría interferométrica, utilizando la Ecuación (5). Los valores de k calculados para los recubrimientos CrAlSiN se muestran en la Tabla 6-8.

Tabla 6-8: Resultados de resistencia al desgaste a temperatura ambiente de los recubrimientos CrAlSiN.

Muestra	$k_{\text{desgaste}} (\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1})$
CrAlSiN-monocapa	$(1,91 \pm 0,17) \cdot 10^{-16}$
CrAlSiN-2 rpm	$(1,40 \pm 0,21) \cdot 10^{-16}$
CrAlSiN-6 rpm	$(1,20 \pm 0,21) \cdot 10^{-16}$
CrAlSiN-10 rpm	$(1,11 \pm 0,27) \cdot 10^{-16}$

Los resultados obtenidos muestran tasas de desgaste muy similares en los 4 casos, aunque se observa una ligera mejora en la resistencia al desgaste de las multicapas frente a la monocapa, y en las monocapas entre sí, a medida que disminuye el periodo bicapa (Figura 6.8). Al comparar los resultados con los de los recubrimientos TiAlSiN del Capítulo anterior, la tasa de desgaste de los recubrimientos CrAlSiN es entre 1 y 2 órden de magnitud menor. Esto indica que estos recubrimientos son más resistentes a temperatura ambiente, lo que está respaldado por estudios previos de He *et al.* [HE16] y Polcar *et al.* [POL11a].

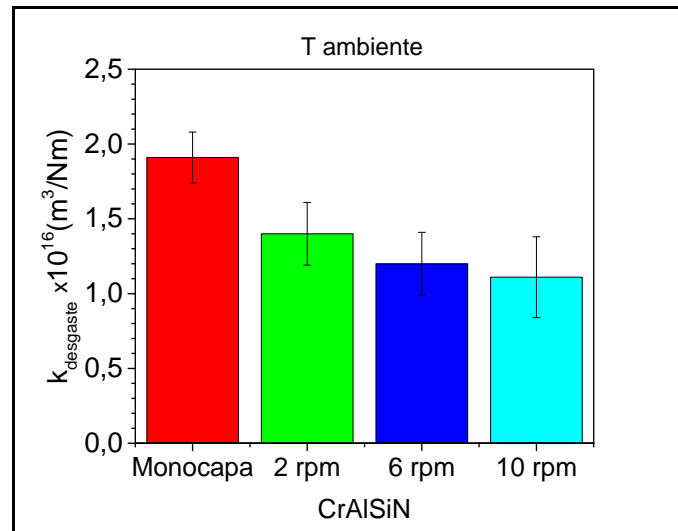


Figura 6.8: k_{degaste} a temperatura ambiente de los recubrimientos CrAlSiN

Al estudiar los surcos de desgaste (Figura 6.9) se puede observar que el desgaste sufrido por los recubrimientos es de tipo abrasivo y que de manera puntual se observan huecos debidos al arranque de microgotas presentes en el recubrimiento, durante el ensayo.

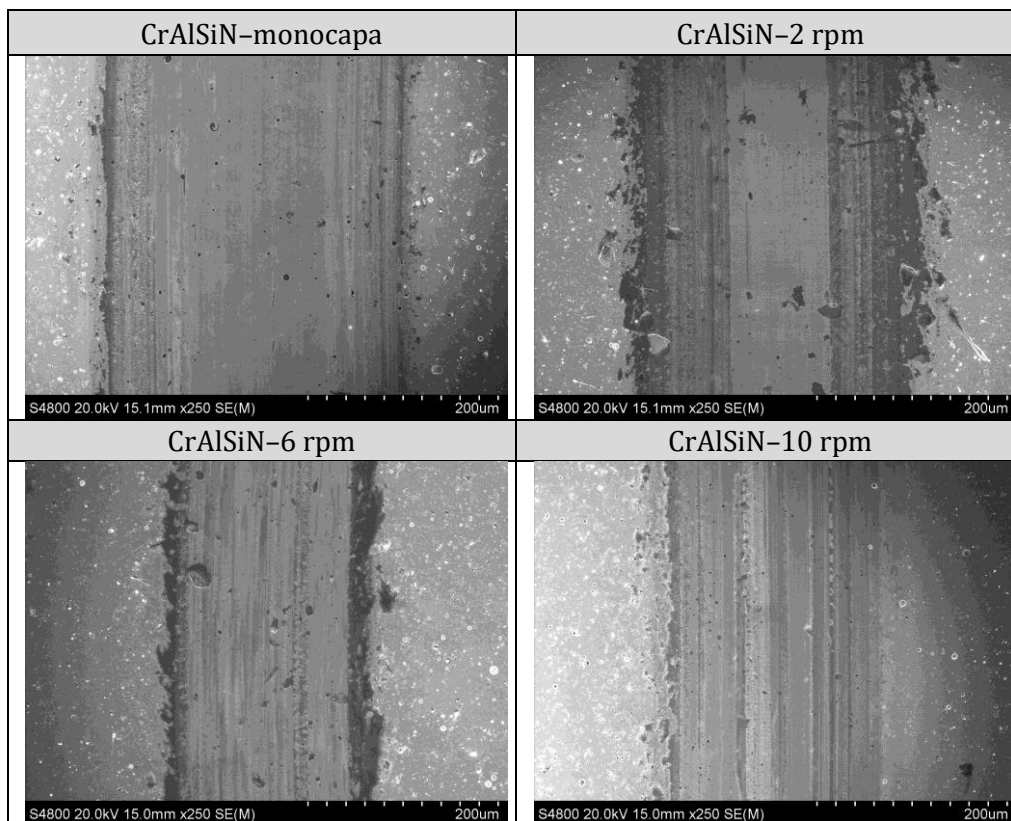


Figura 6.9: Imágenes SEM de los surcos de desgaste a temp. ambiente de las capas CrAlSiN.

6.4.2 Tribología a alta temperatura

Los ensayos tribológicos se realizaron con la misma configuración y condiciones utilizadas en el apartado anterior, pero a temperaturas medias: 200 °C y 400 °C. Se realizaron ensayos de 500.000 ciclos a 200 °C y de 50.000 ciclos a 400 °C con el fin de obtener surcos lo suficientemente profundos para el correcto estudio del volumen desgastado. Las tasas de desgaste calculadas se presentan en la Tabla 6-9.

Tabla 6-9: Tasas de desgaste a alta temperatura de los recubrimientos CrAlSiN.

k_{desgaste} ($\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$)	Temperatura	
	200 °C	400 °C
CrAlSiN monocapa	$(1,34 \pm 0,17) \cdot 10^{-16}$	$(8,37 \pm 2,20) \cdot 10^{-16}$
CrAlSiN-2 rpm	$(1,22 \pm 0,03) \cdot 10^{-16}$	$(5,32 \pm 2,56) \cdot 10^{-16}$
CrAlSiN-6 rpm	$(1,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-16}$	$(2,38 \pm 4,21) \cdot 10^{-15}$
CrAlSiN-10 rpm	$(1,09 \pm 0,23) \cdot 10^{-16}$	$(2,30 \pm 2,20) \cdot 10^{-15}$

Las tasas de desgaste obtenidas a 200 °C (Figura 6.10 izqda.) son similares a las obtenidas en los ensayos a temperatura ambiente (Figura 6.8). En los ensayos a 400 °C se observa un aumento de la tasa de desgaste, si bien los valores obtenidos son considerados positivos, ya que son similares a los obtenidos por Polcar *et al.* [POL11] ($\sim 3 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

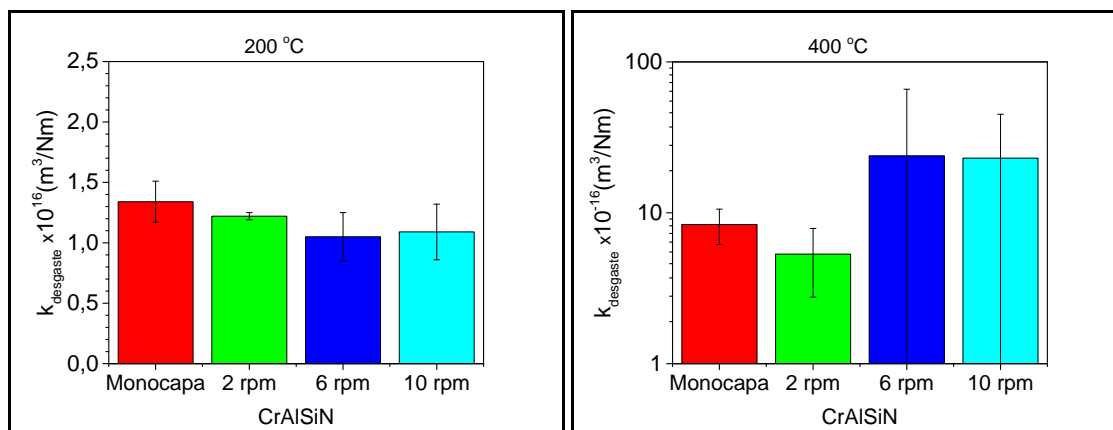


Figura 6.10: k_{desgaste} de los recubrimientos CrAlSiN a 200 °C (izqda.) y a 400 °C (dcha).

6.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se ha estudiado un conjunto de recubrimientos cuaternarios CrAlSiN formado por un recubrimiento con estructura monobloque y tres con estructura multicapa, modificando la distribución de los cátodos en la cámara y la velocidad de giro.

El recubrimiento CrAlSiN-monocapa presenta una composición cercana a 43,1 % Cr, 9,6 % Al, 3,3 % Si y 44,0 % N.

Las imágenes obtenidas a partir de la señal de electrones retrodispersados han permitido medir el espesor bicapa, λ , del recubrimiento CrAlSiN-2 rpm, $\lambda = 50$ nm, lo cual coincide con el valor obtenido a partir del GD-OES, $\lambda = 54$ nm. En el caso de las otras dos muestras multicapa no ha sido posible medir su espesor bicapa ni por GD-OES ni mediante SEM. Dado que el espesor bicapa está relacionado con el tiempo que pasan las muestras enfrentadas a una fila de cátodos u otra, es de esperar que el espesor bicapa sea función de la velocidad de giro utilizada. El espesor bicapa de los recubrimientos CrAlSiN-6 rpm y CrAlSiN-10 rpm estará, por tanto, en torno a 17 nm y 10 nm, respectivamente. Zhang *et al.* tampoco observaron las multicapas por SEM al depositar recubrimientos CrAlSiN multicapa por arco en condiciones similares a las de este trabajo, y recurrieron al TEM para observar multicapas con $\lambda = 10$ nm obtenidos a 5 rpm [ZHA13a].

El recubrimiento CrAlSiN-monocapa muestra un valor de dureza de 36 GPa. Los tres recubrimientos multicapa muestran valores muy similares entre sí y cercanos a 21-24 GPa, sensiblemente menores al de la monocapa. Esta bajada de dureza podría deberse a un efecto Hall-Petch inverso –debido a un cambio en los mecanismos de deformación plástica, pasando a suceder por deslizamientos del límite de grano en lugar de por movimiento de dislocaciones– [ZH000], a una mala cohesión entre subcapas o a que la microestructura de los recubrimientos multicapa sea distinta de la del recubrimiento CrAlSiN multicapa. El recubrimiento CrAlSiN-monocapa presenta un módulo de Young corregido (269 GPa), superior al de los recubrimientos multicapa. En estos, el módulo de Young corregido decrece a medida que decrece el espesor bicapa teórico de los mismos.

Al estudiar al adherencia de estos recubrimientos se ha observado que la muestra CrAlSiN-2 rpm presenta el mayor valor para Lc3, si bien las cuatro muestras presentan valores muy similares. Por otro lado, las muestras CrAlSiN-monocapa y CrAlSiN-10 rpm presentan valores de Lc2 sensiblemente mayores que los otros dos recubrimientos.

Para entender las diferencias de adherencia entre los recubrimientos CrAlSiN, un parámetro a tener en cuenta es H^3/E'^2 , el cual es un indicador de la resistencia a la deformación plástica de un material [MUS02, TSU95], de tal manera que a mayor H^3/E'^2 mayor será la resistencia a la deformación plástica ante un estrés aplicado [MUS02, TSU95] y mayor será su resistencia a la formación de grietas y, por tanto, su adherencia [KAB17, LAC11, WAN15, WAN16]. Esto explica que los recubrimientos CrAlSiN-monocapa y CrAlSiN-10 rpm, con $H^3/E'^2 \sim 0,64-0,69$, presenten valores de Lc2 sensiblemente superiores a los de los recubrimientos CrAlSiN-2 rpm y CrAlSiN-6 rpm, con $H^3/E'^2 \sim 0,23-0,25$.

El desgaste a temperatura ambiente de los cuatro recubrimientos CrAlSiN es muy similar ($\sim 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{Nm})$) si bien se aprecia una ligera tendencia a disminuir la tasa de desgaste a medida que disminuye el periodo bicapa teórico de los recubrimientos. Los valores de desgaste a temperatura ambiente son similares a los reportados por otros autores en literatura (Tabla 6-10).

Tabla 6-10: Resistencia al desgaste a temperatura ambiente de recubrimientos CrAlSiN en literatura.

Capa	Mat. Bola Ø (mm)	Carga (N)	Ensayo	k_{desgaste} ($\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}$)	Ref.
$\text{Cr}_{0,30}\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{0,04}\text{N}_{0,40}$	Alúmina 6 mm	5	<i>Pin-on-disc</i>	$2,5 \times 10^{-16}$	[POL11]
$\text{Al}_{0,33}\text{Cr}_{0,17}\text{Si}_{0,03}\text{N}_{0,44}$	Alúmina 6 mm	5	<i>Pin-on-disc</i>	$4,0 \times 10^{-16}$	[POL11]
$\text{Cr}_{0,32}\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,08}\text{N}_{0,43}$	WC-Co 6 mm	5	<i>Pin-on-disc</i>	$3,1 \times 10^{-16}$	[QIU15]
$\text{Cr}_{0,25}\text{Al}_{0,14}\text{Si}_{0,07}\text{N}_{0,44}\text{V}_{0,10}$	WC-Co 6 mm	5	<i>Pin-on-disc</i>	$4,4 \times 10^{-16}$	[QIU15]
$\text{Cr}_{0,22}\text{Al}_{0,21}\text{Si}_{0,07}\text{N}_{0,50}$	WC-Co 5 mm	5	<i>Pin-on-disc</i>	$1,1 \times 10^{-14}$	[CHA13]

Es remarcable que la tasa de desgaste a 200 °C sea prácticamente la misma que a temperatura ambiente, $\sim 10^{-16} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$). Al subir a 400 °C, dicha tasa aumenta hasta alcanzar valores cercanos a $10^{-15} \text{ m}^3/(\text{Nm})$, similares a los obtenidos por otros autores [POL11].

Se observa una mejora de un orden de magnitud en la tasa de desgaste a temperatura ambiente de los recubrimientos CrAlSiN al compararla con la de los TiAlSiN del capítulo 5. Al contrastar los valores obtenidos a 400 °C las tasas de desgaste obtenidas para los recubrimientos CrAlSiN monocapa y multicapa son similares a las de los recubrimientos TiAlSiN B.

En este segundo capítulo de resultados se han obtenido y caracterizado recubrimientos CrAlSiN de referencia con un muy buen comportamiento tribológico en los rangos de temperatura interesantes tecnológicamente para inyección, tal y como se ha podido comprobar en el laboratorio.

SECCIÓN B

ÓXIDOS DE CROMO-ALUMINIO

CAPÍTULO 7. RECUBRIMIENTOS CrAlO MONOCAPA

Otra vía para la obtención de recubrimientos duros con elevada resistencia a la oxidación y estabilidad térmica es la deposición de compuestos óxidos.

En este apartado se han estudiado recubrimientos PVD del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya que presenta ventajas respecto a los compuestos puros, la α -alúmina y la α -cromia. Por un lado, presenta una mayor capacidad para autoregenerarse debido a una contribución de cationes migradores hacia el exterior de cromo [MAY14] y, por otro, permite obtener compuestos con estructura corindón a temperaturas de entre 400 y 600 °C [PED10], muy por debajo de los 800–1000 °C necesarios para obtenerla por CVD [POH14]. Está ampliamente reportado [ASH99,DIE10, EKL08, JIN02, KHA12a, LEV08, PAS16, POH14, RAM07, SUN06] que las distintas técnicas de PVD permiten la obtención de una única solución sólida de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ a temperaturas mucho menores de las que su diagrama de equilibrio indica (Figura 1.5).

En este capítulo se describe el trabajo realizado para la obtención y caracterización de recubrimientos CrAlO en atmósfera de argón y oxígeno, siendo este último el único gas reactivo presente en la fase de deposición.

7.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.

Se realizaron ocho procesos de deposición de recubrimientos CrAlO en atmósfera de argón y oxígeno. El objetivo ha sido estudiar la influencia sobre las propiedades de la presión y la relación de caudales de argón y oxígeno durante la etapa de deposición de los recubrimientos. Para ello se realizaron 8 procesos en los que se variaron dichos parámetros, y se denominaron del A0 al A7 tal y como se puede ver en la Tabla 7-1. En ella aparece también la fracción molar de oxígeno introducido en la cámara para cada proceso, X_{O_2} , calculada a partir de la relación de caudales introducidos, y cuyo valor se encuentra entre 0 y 0,5.

Tabla 7-1: Relación de los gases argón y oxígeno, fracción molar de O₂ introducido y presión total en los procesos realizados.

Ar:O ₂ /Presión	X _{O₂}	1,0 × 10 ⁻² mbar	2,2 × 10 ⁻² mbar	3,0 × 10 ⁻² mbar
Sin O ₂	0		A0	
5:1	0,167	A1	A2	A3
3:1	0,250	A4	A5	A6
1:1	0,500		A7	

Para la deposición de los recubrimientos CrAlO se utilizaron cátodos de CrAl (30 % at. Cr y 70 % at. Al) denominados CrAl 30/70 en adelante.

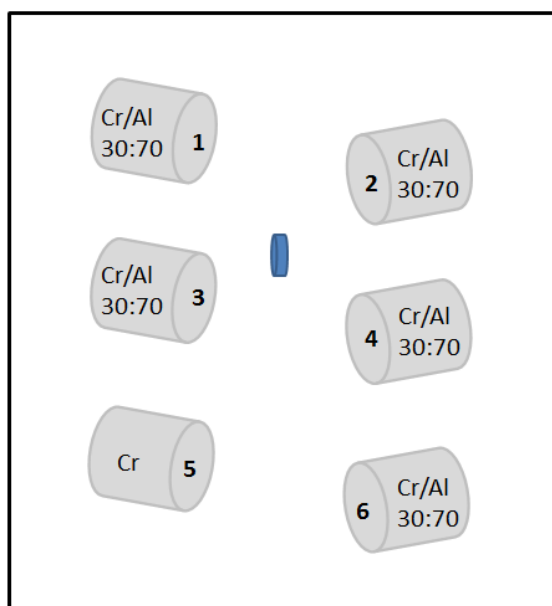


Figura 7.1: Composición, corriente (A) aplicada y disposición en la cámara de los cátodos.

La Tabla 7-2 recoge los parámetros de control de las fases de deposición de la capa de CrAlO comunes a todos los procesos realizados y la Figura 7.1 la distribución y composición de los cátodos utilizados. La deposición de la capa se controló en Amperios·hora (A·h), siendo depositados en total 100 A·h.

Tabla 7-2: Parámetros de deposición comunes a todos los procesos CrAlO depositados con argón y oxígeno.

Etapa	Gas	Bias (V)	Cátodos (A)	Velocidad de giro (rpm)	Temperatura de dep. (°C)
Deposición CrAlO	Ar + O ₂	-50	45	3	380 - 425

Todos los recubrimientos fueron depositados sobre 2 materiales: probetas de acero DIN 1.2344 (templado y revenido a 53 HRc) y sobre obleas de silicio.

Con el fin de obtener una mayor homogeneidad de los recubrimientos y dado que la cámara presenta geometría cilíndrica, las muestras se colocaron de tal forma que al girar sobre el eje del *holder* la distancia mínima a los cátodos fuera de 30 cm, y la velocidad de giro de dicho *holder* de 3 rpm.

La temperatura de deposición alcanzada en cada uno de los procesos, calculada a través de las medidas de dureza HRc de probetas de acero 100Cr6 [FER14], se muestra en la Tabla 7-3. La temperatura de los procesos realizados estuvo en el rango de los 380 °C – 460 °C.

En las siguientes secciones se comentan los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización realizados de manera sistematizada sobre las probetas recubiertas.

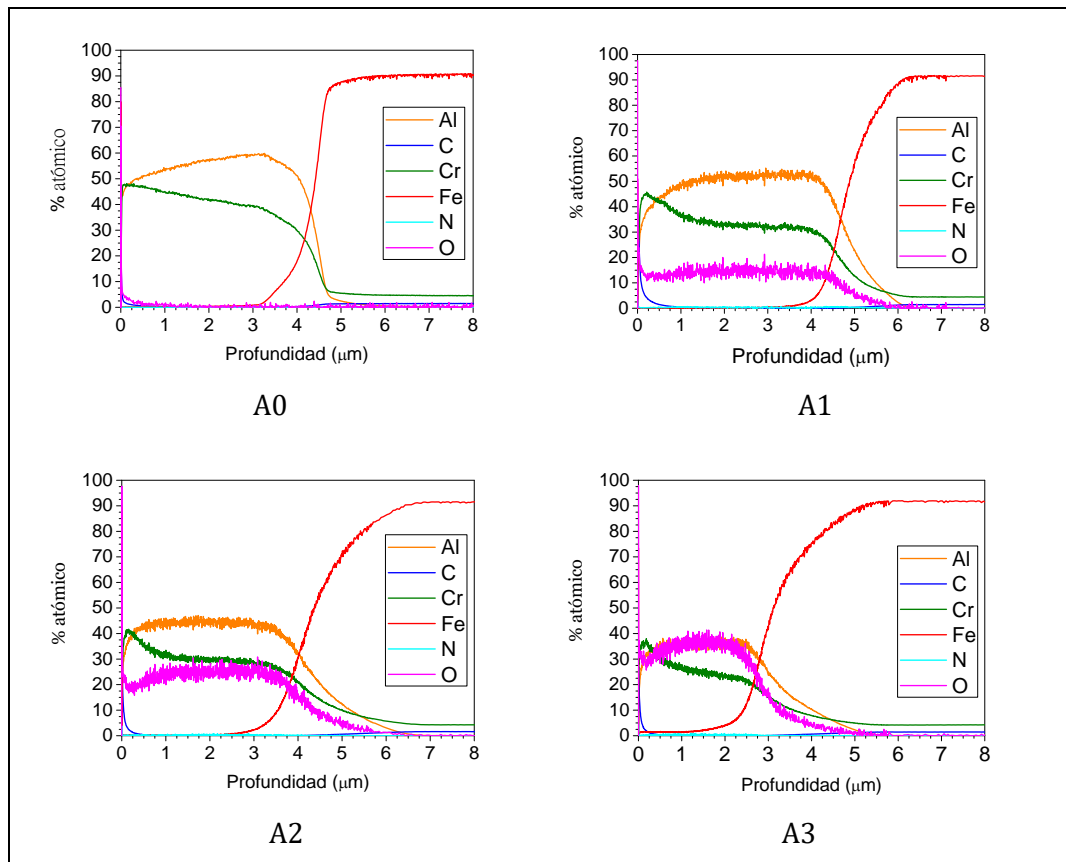
Tabla 7-3: Durezas Rockwell (HRc) de las probetas de 100Cr6 tras los procesos de deposición y las temperaturas (°C) de los diferentes procesos de este capítulo calculadas a través de la dureza [FER14].

Proceso	Dureza (HRc)	Temperatura (°C)
A0	51,7 ± 0,1	410 ± 2
A1	50,7 ± 0,2	423 ± 3
A2	53,5 ± 0,1	383 ± 2
A3	48,3 ± 0,1	455 ± 2
A4	51,9 ± 0,1	406 ± 2
A5	50,7 ± 0,8	424 ± 10
A6	51,5 ± 0,1	413 ± 2
A7	52,4 ± 0,1	399 ± 2

7.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

7.2.1 Análisis GD-OES

La composición química de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno se analizó mediante GD-OES. Se tiene reservas en la precisión de los valores de cuantificación obtenidos debido a que el carácter aislante de los recubrimientos impide una cuantificación fiable [SHI03]. En la Figura 7.2 se pueden observar los perfiles de composición química obtenidos en cada caso. Los resultados se utilizaron de manera semi-cuantitativa ya que, aún con todo, los resultados sirven para comparar las muestras de este conjunto entre sí y para observar tendencias en la distribución de los diferentes elementos en función de la profundidad.



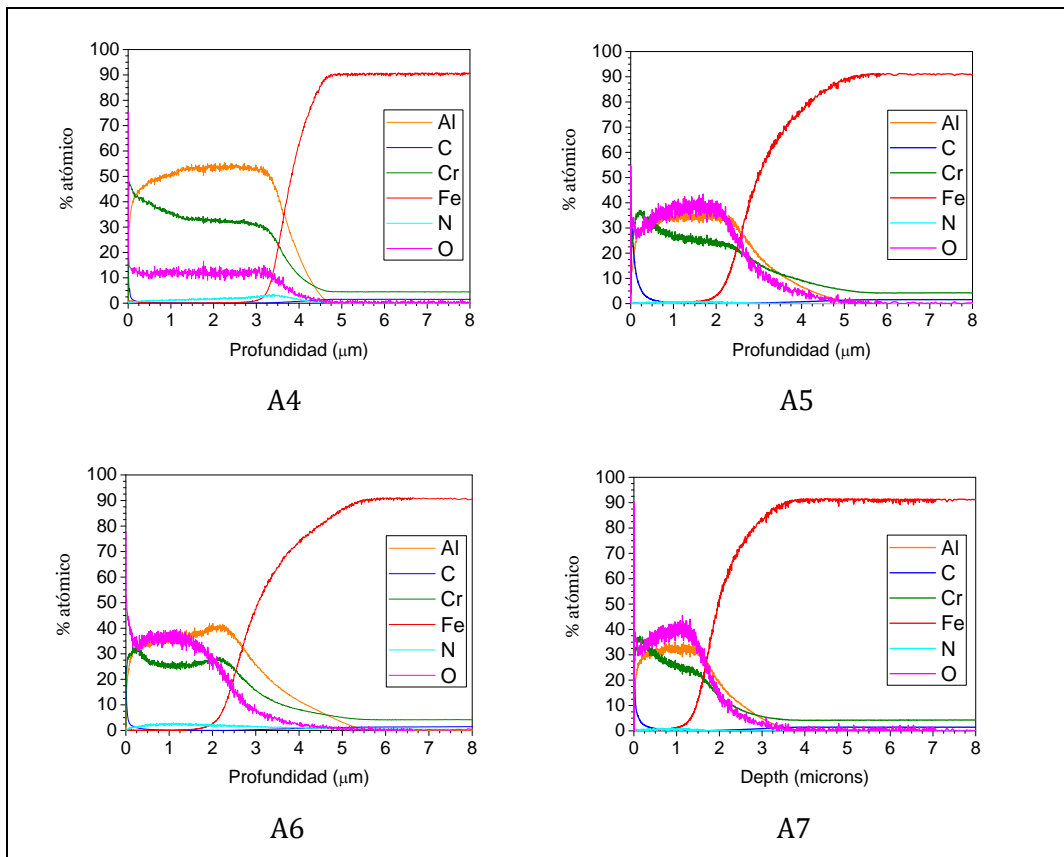


Figura 7.2: Perfiles de composición de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno, % atómico vs profundidad (μm).

El recubrimiento A0 muestra un perfil de composición formado principalmente por aluminio y cromo que varía con la profundidad, pasando de $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ en superficies, $\text{Cr}_{0,4}\text{Al}_{0,6}$ cerca del sustrato.

En cuanto al resto de recubrimientos, del A1 al A7, todos ellos muestran perfiles con estructura monolítica, es decir, una composición química que se mantiene relativamente constante a lo largo de todo el espesor.

La Figura 7.3 muestra el porcentaje atómico de oxígeno presente en las muestras CrAlO frente a la presión total y la fracción molar de oxígeno durante la deposición. En la misma se observa el máximo porcentaje atómico de oxígeno en las muestras para aquellas depositadas a presiones y fracciones molares de oxígeno altas, que debe tomarse solo a modo comparativo.

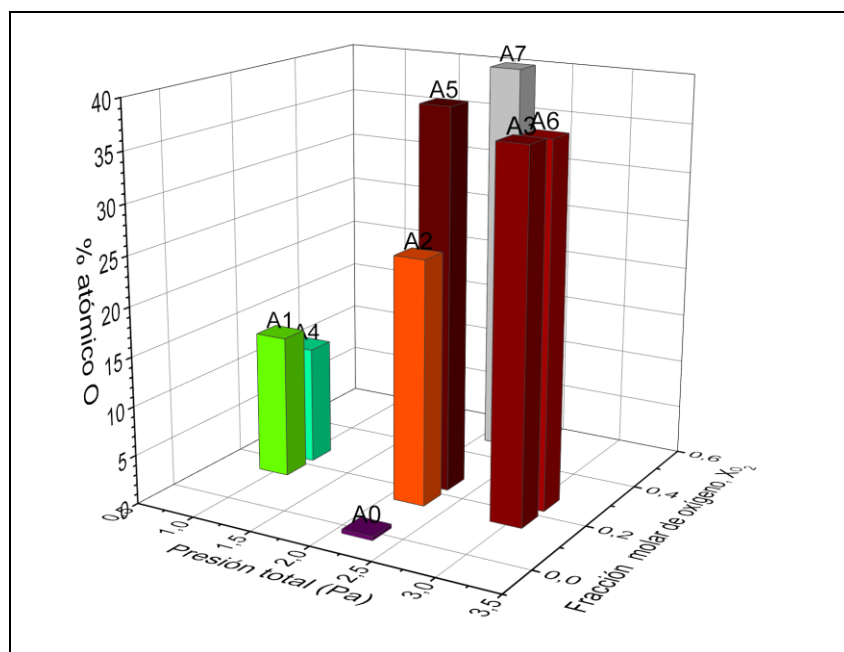


Figura 7.3: Porcentaje atómico de oxígeno presente en los recubrimientos CrAlO vs presión total y fracción molar de oxígeno durante la deposición.

7.2.2 EPMA-WDS

La composición de los recubrimientos CrAlO depositados sobre probetas de acero DIN 1.2344 se midió de manera cuantitativa por medio de la técnica EPMA. Para ello se realizaron diez medidas a 20 kV sobre la superficie, evitando las microgotas superficiales de mayor tamaño, como se aprecia en la Figura 7.4. De cada muestra se recogieron valores de los siguientes elementos: Al, Cr, O, Fe, Mo, N, V y C; presentes en la capa o en el sustrato. Una vez eliminada la contribución de los elementos del sustrato (Fe, Mo, V, Cr y C) y la de la contaminación atmosférica, consistente en C [HET17, SON16], se normalizaron los datos de Al, Cr y O obtenidos.

Los datos medios de aluminio, cromo y oxígeno aparecen en la Tabla 7-4, así como los valores calculados a partir de estos para la relación, en % atómico, de Al/Cr y de metal/oxígeno. En ella se observa como la relación atómica de aluminio/cromo, presente en las muestras CrAlO se mantiene relativamente estable y cercano a la relación de los cátodos de partida (Al/Cr = 2,33), a cualquier presión total y

fracción molar de oxígeno, lo que coincide con lo que han reportado otros autores [DEA10, POH11].

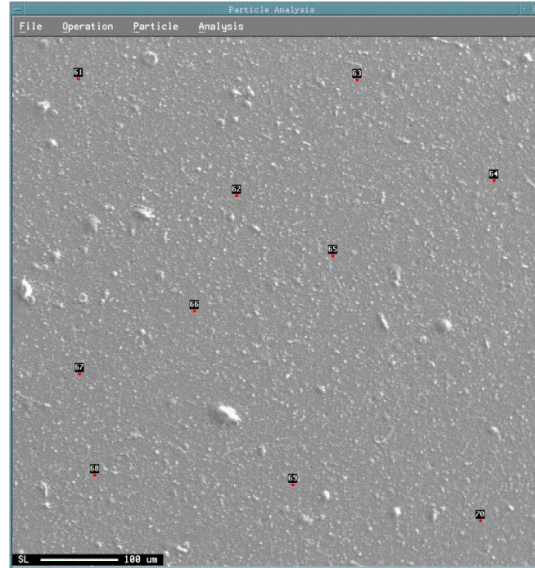


Figura 7.4: Imagen SEM en la que se indican los 10 puntos donde se han realizado la medida por EPMA sobre la muestra A7.

Tabla 7-4: Datos de composición en % atómico obtenidos por EPMA de los recubrimientos CrAlO monocapa.

Muestra	% at. Al	% at. Cr	% at. O	Al/Cr	(Al+Cr)/O	$(Cr_{1-x}Al_x)_{2+y}O_{3-y}$	
						x	y
A0	64,03 ± 1,35	34,52 ± 1,19	1,45 ± 0,30	1,85	67,97	0,65	2,93
A1	38,55 ± 1,06	17,79 ± 0,77	43,66 ± 1,74	2,17	1,29	0,68	0,82
A2	30,34 ± 1,01	15,23 ± 0,36	54,42 ± 1,17	1,99	0,84	0,67	0,28
A3	27,54 ± 1,45	12,59 ± 0,61	59,86 ± 1,82	2,19	0,67	0,69	0,01
A4	39,89 ± 5,23	20,63 ± 2,82	39,47 ± 2,73	2,13	1,53	0,66	1,03
A5	28,63 ± 0,36	12,62 ± 0,16	58,75 ± 0,50	2,27	0,70	0,69	0,06
A6	28,86 ± 1,26	13,66 ± 0,68	57,48 ± 1,85	2,11	0,74	0,68	0,13
A7	28,50 ± 1,52	13,75 ± 0,51	57,75 ± 2,03	2,07	0,73	0,67	0,11

En la Figura 7.5 se observa que en la zona de alta presión total y alta fracción molar de oxígeno, la relación $(Al+Cr)/O$ es la menor, se estabiliza en 0,75, acercándose al valor teórico de un óxido estequiométrico ($2/3$), de forma que su fórmula podría describirse tal que: $(Cr, Al)_{2+y}O_{3-y}$, donde y da información sobre cuánto se acerca o aleja el recubrimiento de un óxido estequiométrico (Tabla 7 5). Los valores de y calculados para las muestras CrAlO se encuentran en el rango $0,28 \leq y \leq 0,01$. Se observaron excepciones en el caso del recubrimiento A0, ya que este se depositó en atmósfera de argón, y en las muestras A1 y A4, las cuales fueron depositadas a la menor presión de las estudiadas ($P_t = 1,0$ Pa), por lo que presentan valores de y de 0,82 y 1,03 respectivamente.

Tabla 7-5: Datos teóricos de un óxido estequiométrico depositado a partir de cátodos aleados de CrAl de composición atómica 30 Cr - 70 Al.

Muestra	% at. Al	% at. Cr	% at. O	Al/Cr	$(Al+Cr)/O$
$(Cr,Al)_2O_3$	28	12	60	2,33	0,67

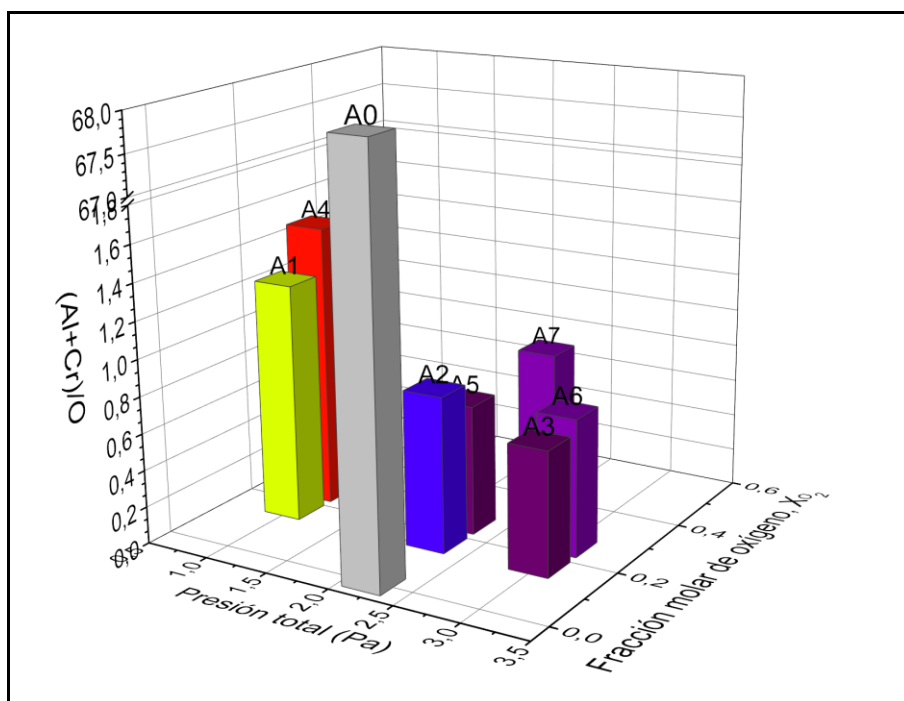


Figura 7.5: Relación $(Al+Cr)/O$ vs presión total y fracción molar de oxígeno durante la deposición.

En el caso del proceso A7, con una presión total de 2,2 Pa y una fracción molar de oxígeno de 0,5, comparable a los resultados obtenidos por Khatibi *et al.* [KHA13] al depositar por arco recubrimientos CrAlO en atmósfera argón y oxígeno, el valor de (Al+Cr)/O obtenido es concordante (0,73 en este trabajo frente a comprendidos entre 0,72-0,74 en el de Khatibi *et al.*). La Figura 7.6, complementaria a la anterior, presenta el porcentaje atómico de oxígeno presente en las capas.

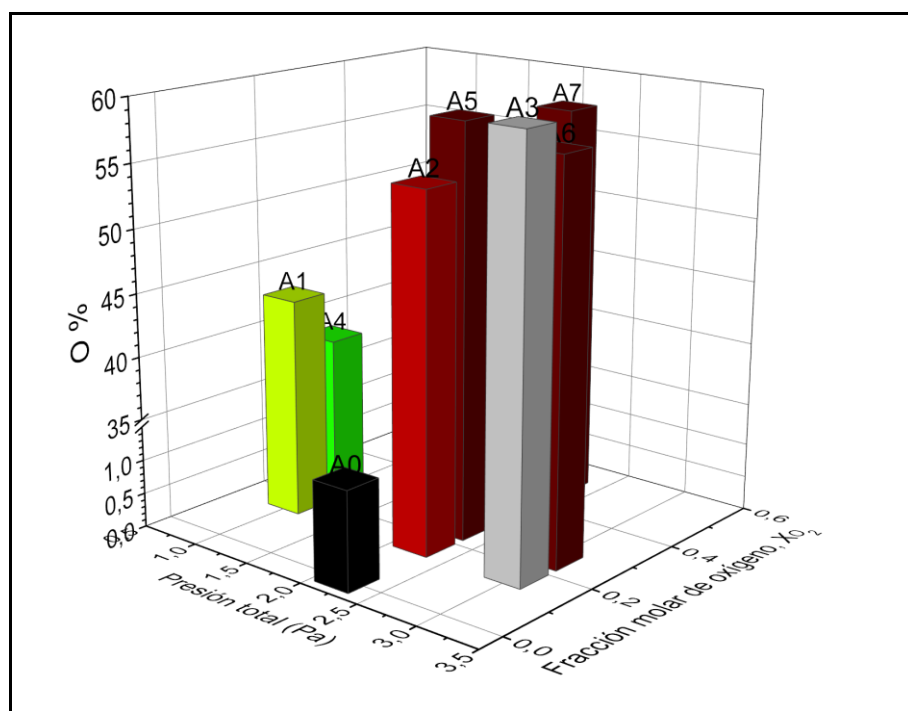


Figura 7.6: Porcentaje atómico de oxígeno presente en los recubrimientos CrAlO vs presión total y fracción molar de oxígeno durante la deposición.

7.2.3 Calotest

Para obtener el espesor de los recubrimientos se realizaron ensayos *Calotest* sobre las muestras de acero recubiertas. La Tabla 7-6 muestra los resultados obtenidos para cada proceso.

Una vez conocido el espesor de los recubrimientos, y conocido el tiempo de deposición, se pudo calcular la velocidad de deposición de los recubrimientos CrAlO (Tabla 7-6). Con el fin de poder observar tendencias en función de la presión y la cantidad de oxígeno introducida, la Figura 7.7 muestra los espesores medidos

por *Calotest* para las distintas muestras en función de la presión total y la relación de gases introducidos en la cámara durante la deposición expresada como la fracción molar de oxígeno introducido, X_{O_2} .

Tabla 7-6: Espesor y velocidad de crecimiento de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno sobre probetas de acero.

Muestra	Espesor (μm)	Veloc. de dep (nm/min)
A0	$3,2 \pm 0,1$	120
A1	$3,5 \pm 0,2$	131
A2	$3,2 \pm 0,1$	120
A3	$2,6 \pm 0,1$	98
A4	$2,7 \pm 0,1$	101
A5	$2,2 \pm 0,1$	83
A6	$2,2 \pm 0,1$	83
A7	$2,0 \pm 0,1$	75

Los espesores obtenidos oscilan entre las 2,0 micras y las 3,2 micras. La Figura 7.7 permite observar como para una misma X_{O_2} (A1, A2 y A3 por un lado, y A4, A5 y A6, por otro) se observa un aumento del espesor a medida que decrece la presión total y, por tanto, la cantidad total de oxígeno presente en la cámara. Esto se asocia a una evaporación menos efectiva de los cátodos en presencia de oxígeno [KHA13, RAM10]. Es más, se observa el mismo efecto de aumento del espesor para una misma presión total (A1 y A4, por un lado, A0, A2, A5 y A7 por otro, y A3 y A6 por otro) a medida que disminuye X_{O_2} .

Estas dos observaciones nos indican que la velocidad de deposición del recubrimiento decrece al aumentar la presencia de oxígeno en la cámara. L. de Abreu *et al.* [DEA10] observaron este mismo efecto al aumentar la presión total depositando recubrimientos Al-Cr-O en condiciones similares (CAE-PVD, cátodos de AlCr 70:30, -60 V de *bias*) siendo en su caso la presión total igual a la presión de oxígeno, ya que este era el único gas introducido durante la deposición de sus recubrimientos.

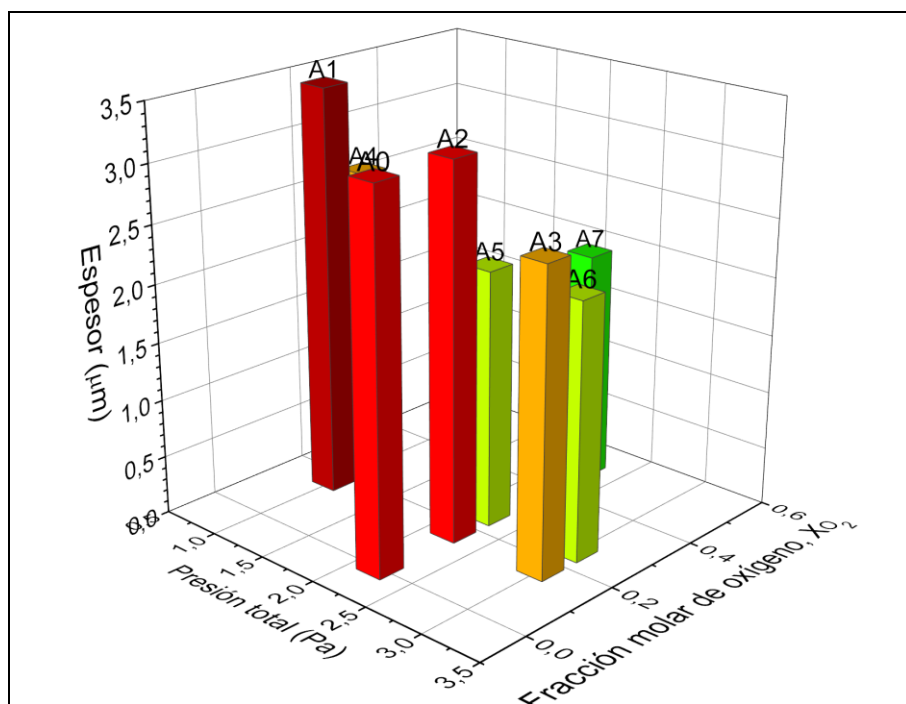


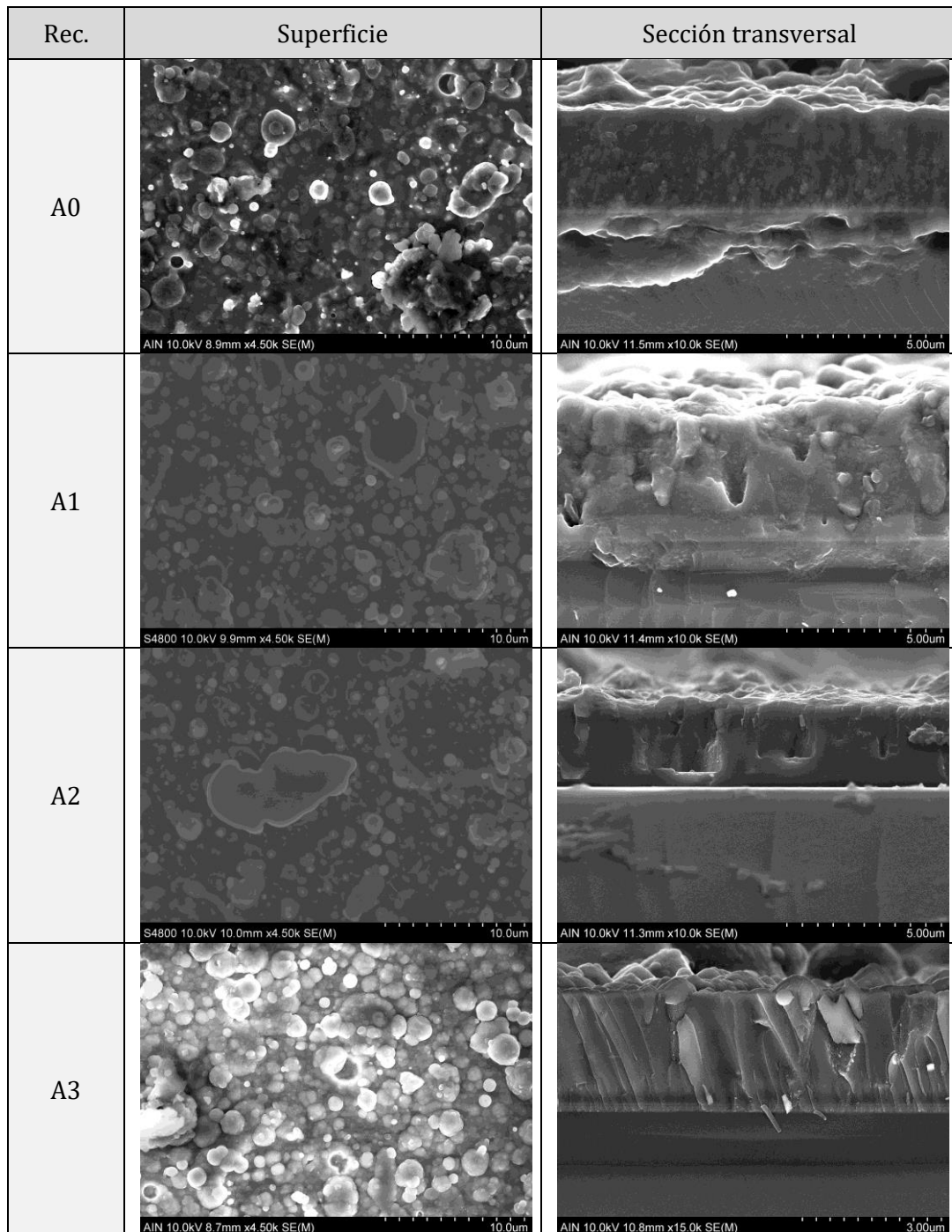
Figura 7.7: Espesores (μm) medidos por *Calotest* de los recubrimientos CrAlO depositados con Ar y O_2 en función de la presión de deposición y la fracción molar de O_2 introducida, X_{O_2} .

7.2.4 SEM

Con el objetivo de estudiar la topografía superficial y la microestructura de los recubrimientos CrAlO monocapa se inspeccionaron por SEM los recubrimientos realizados. Se estudió la morfología de la superficie sobre probetas de acero y la sección transversal tras su fractura en probetas de silicio. La Figura 7.8 muestra algunas imágenes representativas.

En todos los casos se observa una elevada presencia de microgotas en la superficie de las probetas estudiadas. Esto se debe, en parte, a la técnica de deposición utilizada, arco catódico, que de manera intrínseca, da lugar a cierta cantidad de microgotas. Sin embargo, la cantidad observada es mayor a la encontrada en los capítulos anteriores para los recubrimientos cuaternarios TiAlSiN y CrAlSiN, depositados por el mismo método. Esto se debe a que la presencia de oxígeno durante la evaporación de los cátodos de cromo-aluminio dificulta en gran medida la estabilidad del arco eléctrico, los cátodos se envenenan parcialmente debido a la formación de compuestos aislantes en su superficie, constriñendo el arco a zonas

reducidas y, por tanto, incrementándose el voltaje del mismo. Esto desemboca en la desestabilización del proceso [FRA13, RAM07] y provoca la fusión del material del cátodo de una manera menos controlada, generándose así un elevado número de microgotas.



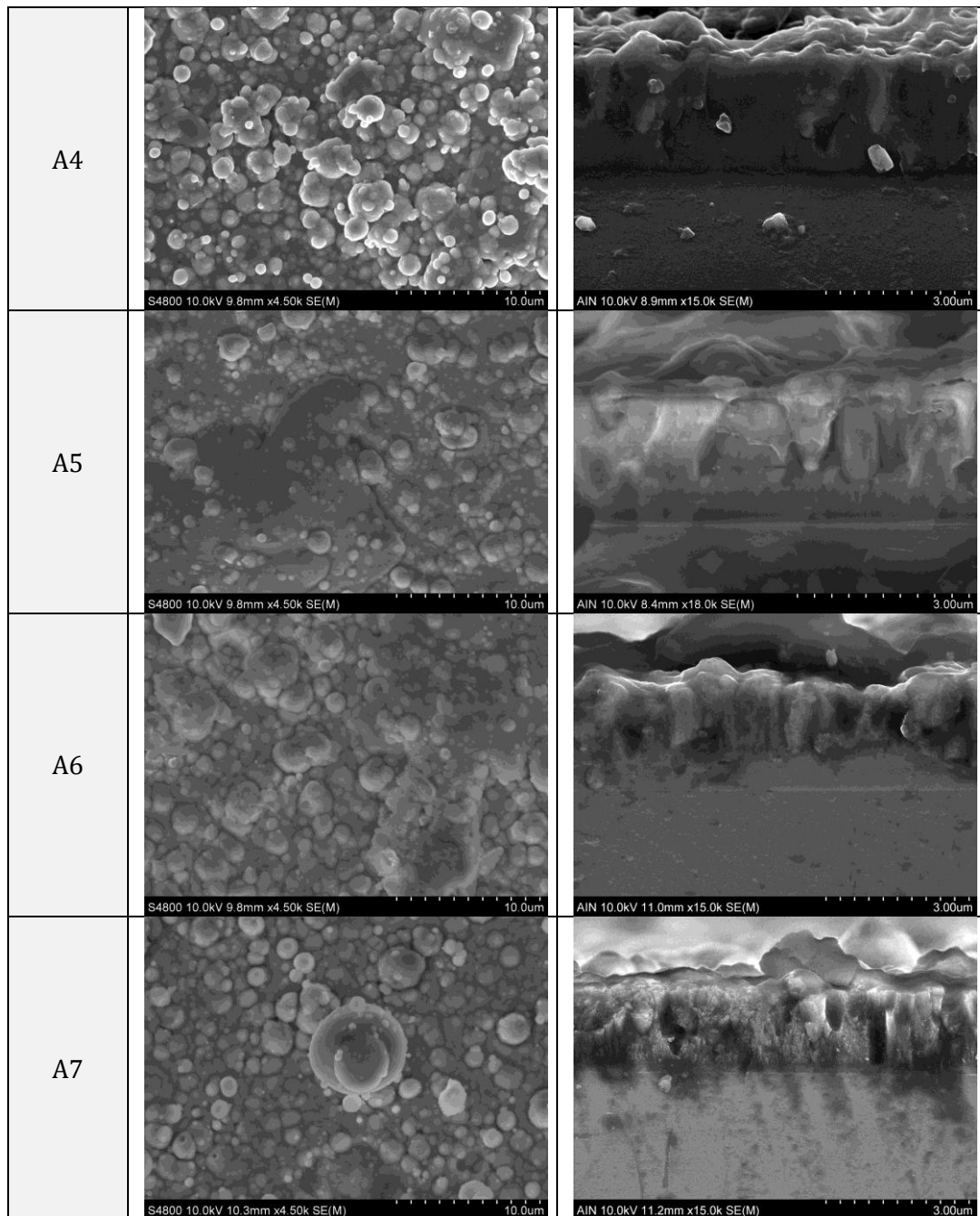


Figura 7.8: Imágenes SEM de la superficie (izqda.) y de la sección transversal (dcha.) de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno.

Al observar la sección transversal del recubrimiento A0, depositado sin oxígeno, se puede observar su microestructura compacta de grano fino. El resto de los recubrimientos presenta microgotas y/o huecos, producidos por la presencia de una microgota en la sección de la fractura a cualquier altura de su sección transversal, tal y como han reportado con anterioridad Pohler *et al.* [POH11] y

Khatibi *et al.* [KHA13] al depositar por arco recubrimientos CrAlO en presencia de oxígeno como único gas presente en la cámara. Dichas gotas actúan como semilla o *seed* de defectos con forma de cono (*cone-like defects*), los cuales presentan menor adherencia y suelen ser puntos mecánicamente débiles de los recubrimientos. Esto puede generar fallos tempranos en aplicaciones con sollicitaciones de esfuerzo y desgaste [PAN10, PAN13].

7.2.5 Difracción de rayos X, GI-XRD

Para el análisis de la estructura cristalina de las muestras, estas se analizaron por XRD con una fuente de Cr ($\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$), en configuración de incidencia rasante a 1° . En la Figura 7.9 se muestran los difractogramas obtenidos.

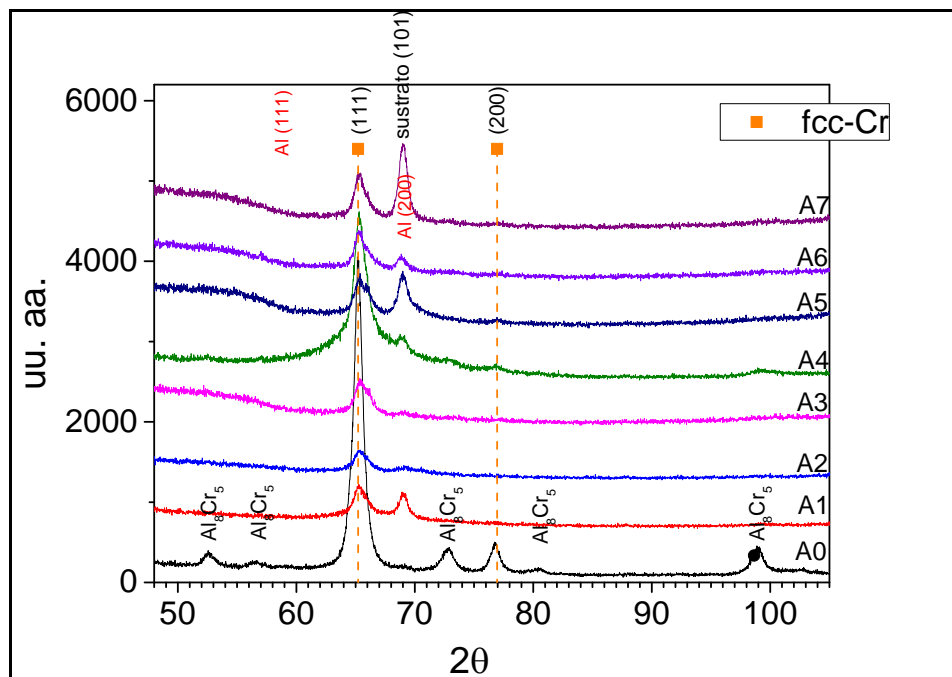


Figura 7.9: Difractogramas obtenidos de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno.

En ella se pueden observar cómo en todos los difractogramas aparece a $69,0^\circ$ un pico del sustrato, acero DIN 1.2344, correspondiente al plano (101) de la red bcc. En el difractograma de la muestra A0, depositada sin oxígeno, se observa además un pico a $76,8^\circ$ correspondiente al plano (200) del cromo cúbico fcc y cinco picos

correspondientes a una fase intermetálica de aluminio y cromo, Al_3Cr_5 en las posiciones $52,7^\circ$, $56,5^\circ$, $72,8^\circ$, $80,4^\circ$ y $99,0^\circ$ [POH11].

En los difractogramas del resto de las muestras, de la A1 a la A7, además de aparecer el pico (111) del Cr cúbico fcc, se aprecia levemente a la derecha de dicho pico, a aproximadamente $65,8^\circ - 66,0^\circ$, un hombro cuya posición en 2θ que se relacionaría con el pico (113) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual aparece ligeramente desplazado hacia menores ángulos (COD 9007496, posición teórica: $66,58^\circ$).

Este desplazamiento hacia ángulos menores puede deberse bien a tensiones internas del recubrimiento o bien a una distorsión de la red cristalina debido a la presencia de cromo en la misma. Dado que, las tensiones suelen ser de compresión –aumentando el ángulo– y que a diferencia del pico de la alúmina, el pico de cromo no aparece desplazado; podría deducirse que el desplazamiento es debido únicamente a la sustitución del aluminio por cromo en la celda del óxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como han reportado otros autores con anterioridad [KOL15a, KOL17, PAU14].

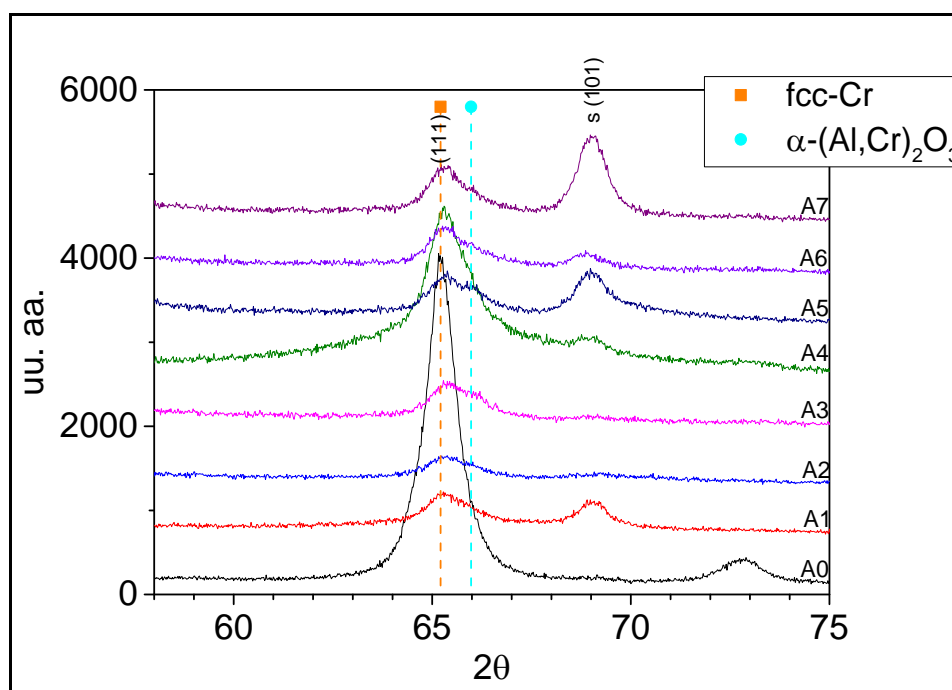


Figura 7.10: Detalle de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos CrAlO.

7.2.6 TEM

Con el fin de observar en detalle la microestructura de los recubrimientos se analizaron por TEM las muestras A1 y A6, las cuales presentan una relación $(Al+Cr)/O$ distinta (1,29 para el recubrimiento A1 y 0,74 para el recubrimiento A6) (Tabla 7-4).

Muestra A1

En la Figura 7.11 se puede observar la sección transversal del recubrimiento A1 depositado sobre silicio. El sustrato aparece abajo en la parte izquierda y la dirección de crecimiento de la capa viene marcada por la flecha roja.

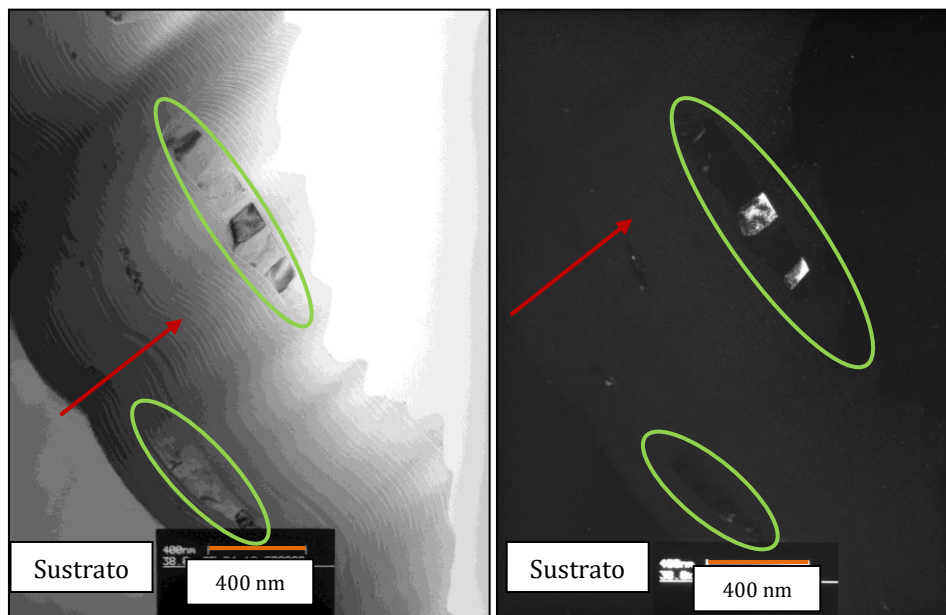


Figura 7.11: Imágenes TEM de campo claro (izqda.) y campo oscuro (dcha.) de la muestra A1. La dirección de crecimiento del recubrimiento viene indicada por las flechas rojas y las nanoinclusiones de cromo por los óvalos verdes.

En la capa, con estructura laminar o multicapa, se pueden observar inclusiones (microgotas) cristalinas de cromo con un tamaño aproximado de entre 100 nm y 1.000 nm de largo y entre 50 nm y 150 nm de espesor.

Las multicapas tienen un espesor aproximado de 40 nm y están formadas por una fase amorfa y otra con nanogranos de unos 5 nm de diámetro, tal y como se puede

observar en la Figura 7.12 (dcha.). En ambas imágenes de la Figura 7.12 se pueden observar los nanocristales, en negro, a la izquierda y, en blanco, a la derecha.

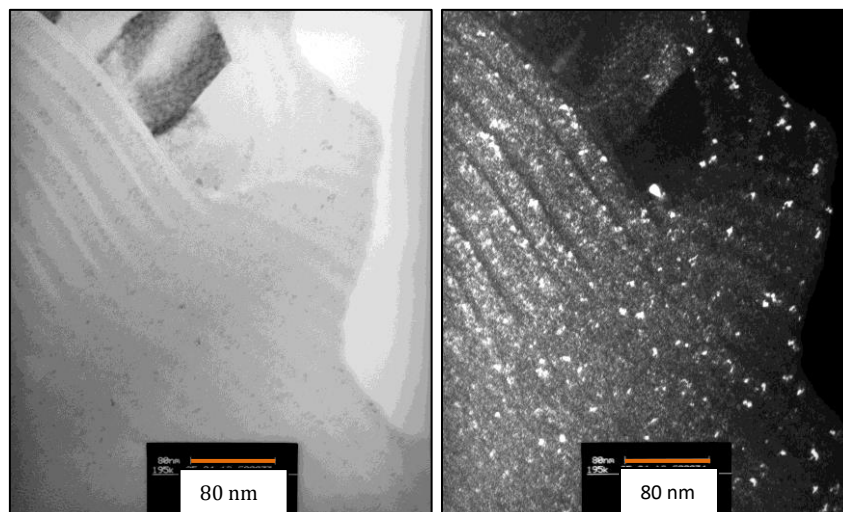


Figura 7.12: Imagen TEM de campo claro (izqda.) y campo oscuro (dcha.) de la muestra A1.

En la Figura 7.13 se muestra una imagen de difracción obtenida sobre la zona del recubrimiento. A partir de los anillos observados se pudo obtener las distancias interplanares 0,211 nm, 0,153 nm y 0,125 nm, que se corresponden con las distancias interplanares de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una fracción molar de Cr_2O_3 tal que $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,1\text{-}0,2$.

En la Figura 7.13 (dcha.) se pueden observar con mayor detalle los nanocristales anteriormente mencionados.

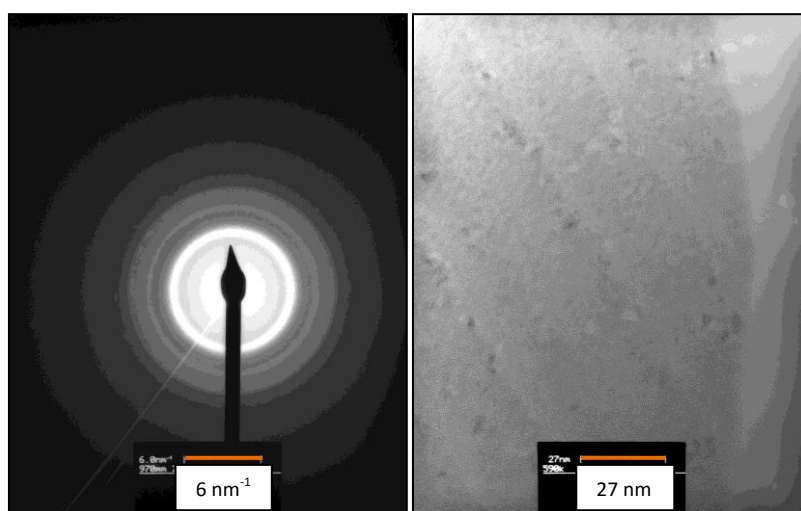


Figura 7.13: Imagen de difracción obtenida sobre la capa A1 (izqda.) y detalle (dcha.).

Muestra A6

Se obtuvieron por TEM imágenes de campo claro de la muestra A6 que permiten observar la presencia de microgotas (Figura 7.14) y cómo el recubrimiento está formado por dos zonas diferenciadas (Figura 7.15).

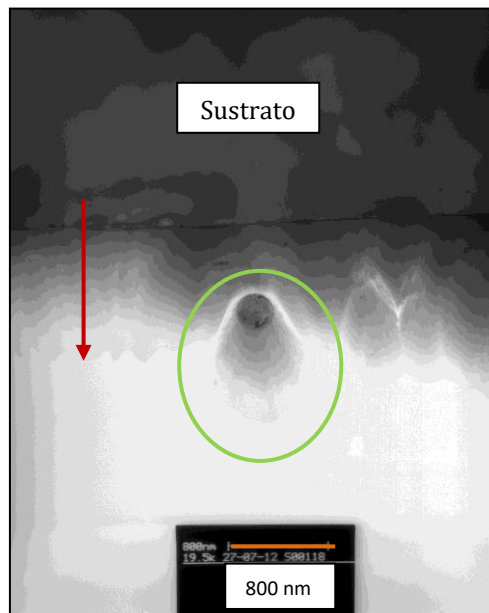


Figura 7.14: Vista general de la muestra A6, obtenida por TEM.

La microgota observada en la Figura 7.14 presenta una estructura similar a las observadas por SEM en la sección transversal de los recubrimientos A4, A5 y A6 y cuya forma se corresponde con los huecos observados en las muestras A1, A2 y A3. Microgotas similares, con forma esférica (*ball-shaped droplets*) han sido reportadas con anterioridad en procesos de deposición de óxidos de cromo-aluminio depositados con arco [EDL13, KOL15, POH11].

La primera zona, más cercana al sustrato, tiene aproximadamente 590 nm de espesor y presenta una estructura multicapa en la cual la bicapa ($\lambda = 40$ nm) está formada por una primera subcapa cristalina de unos 10 nm de espesor seguida de una subcapa amorfa de unos 30 nm de espesor. Se observa una segunda zona en la que también se observa una estructura multicapa aunque de manera menos marcada, con una subzona más cristalina al principio y más amorfa hacia la superficie.

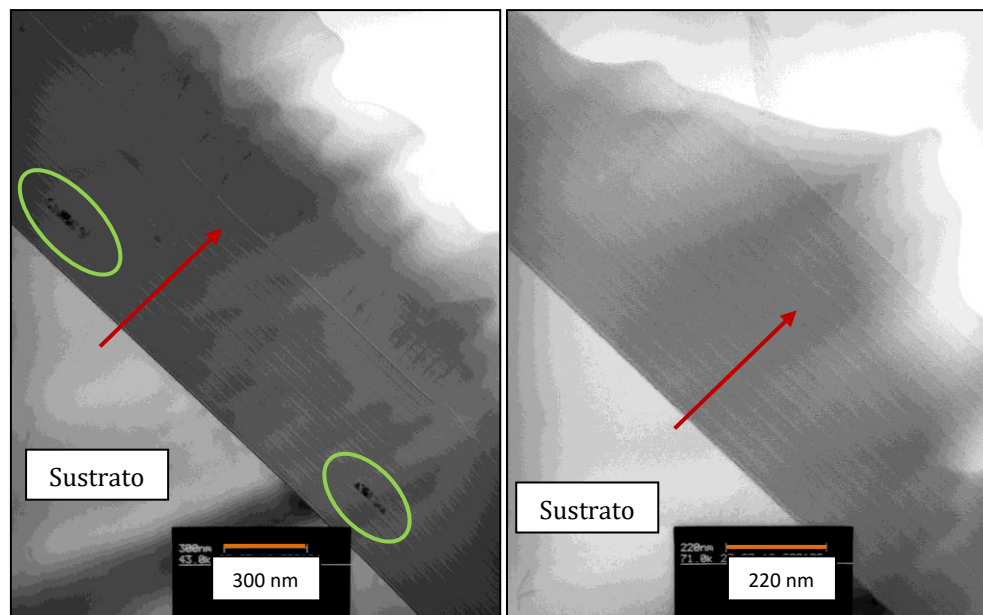


Figura 7.15: Imágenes TEM de campo claro de la muestra A6. La dirección de crecimiento del recubrimiento viene indicada por las flechas rojas y las microgotas de cromo por los óvalos verdes.

Dado que todos los cátodos utilizados para la deposición de las capas son iguales y que se utiliza oxígeno como único gas reactivo, no era de esperar la formación de multicapas en las muestras. Sin embargo, en las imágenes TEM obtenidas se observa la presencia de manera clara de estas a escala nanométrica.

De Abreu *et al.* también observaron un comportamiento similar al depositar por arco recubrimientos Al-Cr-O [DEA10]. Estos realizaron ensayos de TEM-EDX que les permitieron observar que las multicapas eran la manifestación de ligeras desviaciones del Cr y el Al de la estequiometría media durante la formación del recubrimiento, y achacaron dicho comportamiento a la rotación de las muestras en la cámara junto con el fenómeno *ion splitting* curvilíneo (separación de los iones de distinta composición en una descarga curvilínea).

Sjölén *et al.* [SJÖ07] observaron recubrimientos Ti-Al-O-N por arco con una estructura similar, formada por una primera parte de solución sólida cristalina de multicapas seguida de otra zona, más alejada del sustrato, con estructura nanocomposite.

En ambas zonas se pueden observar inclusiones de cromo cúbico bcc con tamaños que van de los 50 a los 200 nm de largo y 40 nm de ancho.

7.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA

7.3.1 Rugosidad

La rugosidad de los recubrimientos depositados fue analizada mediante perfilometría interferométrica. La Tabla 7-7 muestra los datos obtenidos (R_a , R_q , R_z y R_t) para las muestras A0 a A7 y las probetas de acero 1.2344 pulidas sin recubrir.

Los valores de rugosidad media, R_a , obtenidos para los recubrimientos CrAlO son considerablemente superiores a los del sustrato de partida y a los esperados para un recubrimiento tipo nitruro depositado por arco eléctrico [GEO17, PAN13]. Sin embargo se encuentran dentro de los valores habituales de rugosidad de recubrimientos tipo óxido depositados por arco [BAG14].

Tabla 7-7: Valores de R_a , R_q y R_t para el acero 1.2344 pulido y los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno.

Muestra	R_a (nm)	R_q (nm)	R_t (μm)
Acero	14 ± 1	22 ± 2	$0,58 \pm 0,12$
A0	229 ± 10	394 ± 19	$8,34 \pm 0,93$
A1	258 ± 14	408 ± 26	$9,27 \pm 1,13$
A2	175 ± 13	330 ± 30	$8,36 \pm 1,31$
A3	207 ± 19	336 ± 38	$7,70 \pm 0,49$
A4	266 ± 9	416 ± 13	$8,63 \pm 1,37$
A5	453 ± 33	615 ± 39	$7,82 \pm 0,85$
A6	328 ± 4	475 ± 11	$9,00 \pm 0,95$
A7	428 ± 57	596 ± 75	$8,70 \pm 1,69$

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de oxígeno durante la evaporación de los cátodos de cromo-aluminio desestabiliza el proceso, ya que durante la evaporación del material promueve la formación de óxido de aluminio, de naturaleza aislante, en los cátodos [PAU14, POH11, ZUK10]. Esto da lugar a un mayor número de microgotas de lo normal, lo que explica los valores elevados obtenidos para las muestras A1 a A7 ($175 \text{ nm} < Ra < 453 \text{ nm}$).

Con el fin de que fuera comparativo, el proceso A0 se llevó a cabo con cátodos previamente utilizados para depositar óxidos, por lo que su superficie no era lisa, como se observa en la Figura 7.16.

Esto explica el elevado valor de rugosidad superficial de la muestra A0 ($Ra = 229 \text{ nm}$), depositada solo con argón.



Figura 7.16: Cátodos de CrAl 30/70 tras un proceso con nitrógeno (izqda.) y tras un proceso con oxígeno (dcha.).

En la Figura 7.16 se pueden observar dos cátodos de CrAl 30/70 tras un proceso de deposición por CAE-PVD con nitrógeno (izqda.) y con oxígeno (dcha.) como gas reactivo. Las imágenes permiten observar el estado de los cátodos tras procesos de deposición realizados con nitrógeno u oxígeno como gas reactivo, siendo notable la diferencia de rugosidad producida por lo homogéneo, o no, del arranque de material entre ellos.

Estos resultados se han representado en la Figura 7.17, de tal forma que aparece representada la rugosidad, R_a , en función de la fracción molar de oxígeno, X_{O_2} , para cada presión total, P_t . Si bien no se observa ninguna tendencia totalmente definida, si que parece haber una ligera dependencia de la rugosidad en función de X_{O_2} , para una misma presión total, siendo mayor la rugosidad cuanto mayor es la fracción molar de oxígeno.

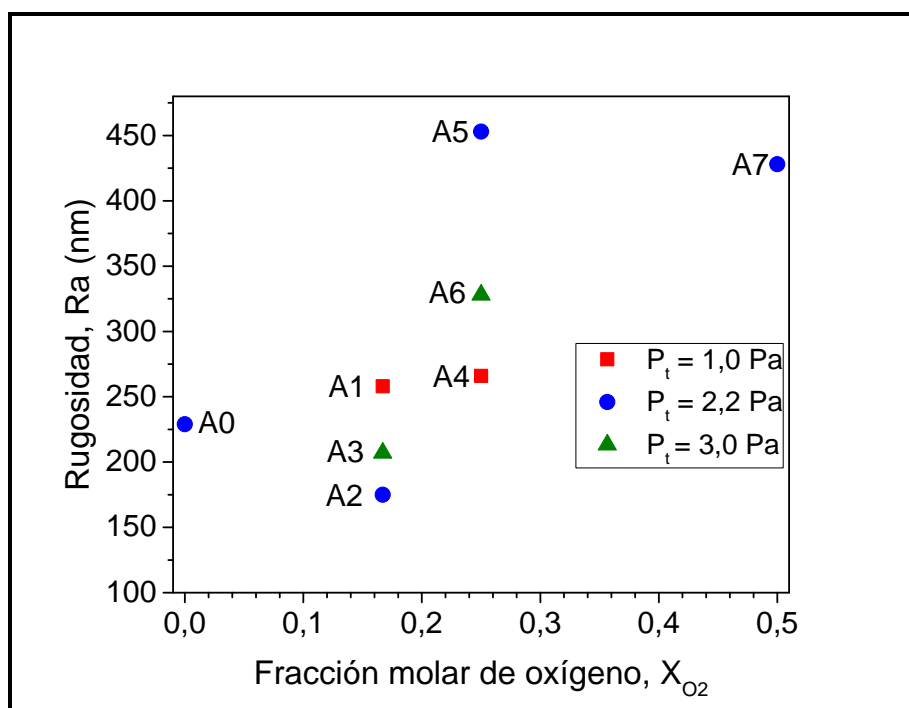


Figura 7.17: Rugosidad media, R_a , vs X_{O_2} de las probetas de acero recubiertas para los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno.

7.3.2 Nanoindentación

Se realizaron ensayos de nanoindentación sobre las muestras según las condiciones descritas en Capítulo 4. Sin embargo, debido a su elevada rugosidad ($175 \text{ nm} < R_a < 455 \text{ nm}$) se preparó la superficie con ayuda del equipo *Calotest* tal y como se ha explicado con mayor detalle en el apartado 4.2.4 *Nanoindentación*. En todos los casos la profundidad de penetración de las indentaciones realizadas fue menor al 10 % del espesor restante de las capas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7-8.

Tabla 7-8: Valores de dureza, H, (GPa) y de módulo elástico corregido, E', (GPa) y relación H/E' de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno.

Muestra	Dureza (GPa)	E' (GPa)	H/E'
A0	12,89 ± 1,89	154,4 ± 15,5	0,083
A1	12,78 ± 2,14	147,7 ± 15,0	0,087
A2	16,84 ± 1,54	173,5 ± 10,8	0,097
A3	15,20 ± 2,95	164,0 ± 21,0	0,093
A4	11,48 ± 1,42	111,4 ± 6,1	0,103
A5	16,21 ± 2,51	167,7 ± 11,9	0,097
A6	10,68 ± 2,83	106,2 ± 18,6	0,101
A7	10,56 ± 3,04	105,6 ± 19,2	0,100

Los valores de dureza obtenidos para las muestras A0 y A7 oscilan entre los 10,6 GPa de las muestras más blandas, A6 y A7, y los 16,8 GPa de la muestra más dura, A2 (Figura 7.18). Mientras que los valores del módulo de Young corregido oscilan entre los 105,6 GPa de la muestra A7 y los 173,5 GPa de la muestra A2.

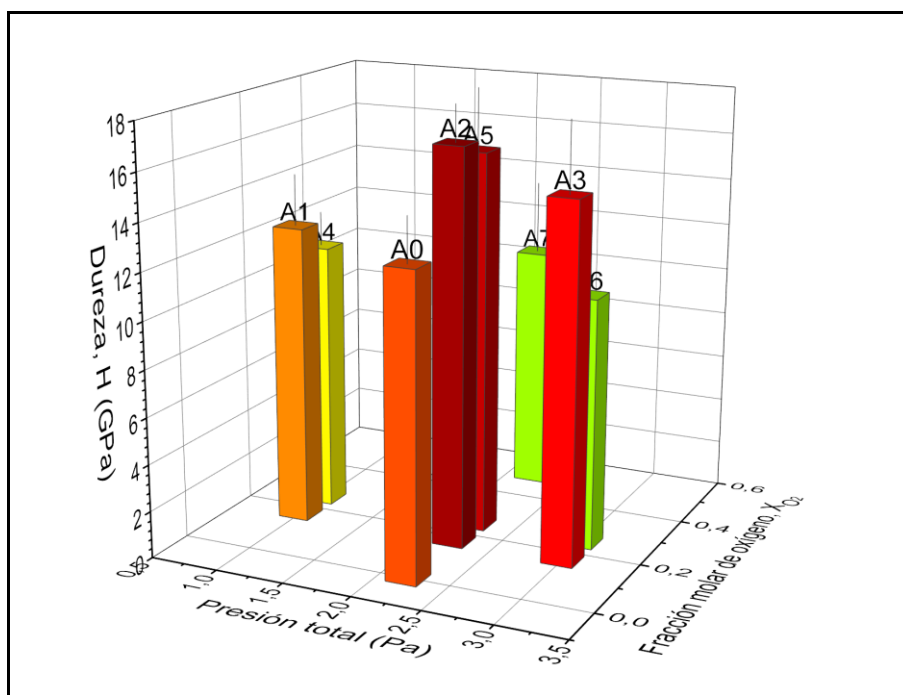


Figura 7.18: Dureza, H, en GPa, de los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno vs la presión de deposición, P_t, y la fracción molar de oxígeno, X_{O2}.

Se observa que en el caso del recubrimiento metálico $\text{Cr}_{0,35}\text{Al}_{0,64}\text{O}_{0,01}$, del proceso A0, la dureza del mismo es de aproximadamente 13 GPa. Dicho valor es cercano al reportado por Hones *et al.* y está muy por encima de los 4 GPa de Mello *et al.* para recubrimientos de cromo puro depositados por magnetrón [HON99, MEL17]. Chen *et al.* reportaron durezas de aproximadamente 5 GPa para recubrimientos Cr-Al con estructuras AlCr_2 y Al_8Cr_5 [CHE16].

Los valores de dureza obtenidos para los recubrimientos A1 a A7 (con estequiometrías $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_{2+y}\text{O}_{3-y}$, donde $0,67 < x < 0,69$ y $0,01 < y < 1,31$) difieren de los reportados por otros autores [KHA13, POH15]. Khatibi *et al.* [KHA13] obtuvieron durezas de entre 24 y 28 GPa para recubrimientos con estequiometrías similares obtenidos por arco. Para encontrar durezas similares a las de este trabajo hay que remitirse a recubrimientos Cr_2O_3 , obtenidos por DCMS por Lin y Sproul [LIN15] con durezas de 12 GPa y al reciente trabajo de Koller *et al.* en el que reportan durezas de entre 12 y 14 GPa para recubrimientos $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ depositados por arco con *bias* similares a los utilizados en este trabajo [KOL17].

7.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se ha realizado una serie de recubrimientos óxidos de cromo-aluminio mediante procesos de deposición PVD por arco catódico en atmósfera de argón y oxígeno.

Los análisis por EPMA han mostrado que los recubrimientos CrAlO así preparados presentan composiciones cercanas a las de un óxido de tipo $(\text{Cr}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_2\text{O}_3$, en especial empleando valores de presión de proceso y fracciones molares de oxígeno altas. En el caso de las muestras depositadas a baja presión (A1 y A4) se observaron desviaciones significativas respecto la estequiometría $(\text{Cr}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_2\text{O}_3$. Ello puede deberse al bajo aporte de oxígeno en los mismos, no llegando a haber el suficiente para reaccionar de manera estequiométrica con los metales aportados al medio.

Los espesores de los recubrimientos CrAlO oscilan entre las 2,0 micras y las 3,2 micras. Se ha observado un aumento del espesor a medida que decrece la presión total y, por tanto, la cantidad total de oxígeno presente en la cámara. El mismo efecto se ha observado, fijada la presión, al disminuir X_{O_2} . En ambos casos la velocidad de deposición del recubrimiento decrece al aumentar la presencia de oxígeno en la cámara. Este fenómeno se asocia a una evaporación menos efectiva de los cátodos en presencia de oxígeno debido al envenenamiento de los mismos con óxidos aislantes [KHA13, RAM10].

Los resultados de XRD muestran la presencia de cromo cúbico fcc en mayor o menor medida y además, a ángulos ligeramente mayores (a aproximadamente $65,8^\circ - 66,0^\circ$), un hombro de la señal del plano (113) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual aparece ligeramente desplazado de su posición teórica: $66,58^\circ$.

Conocida la posición del hombro de las muestras estudiadas achacable a la señal del plano (113) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y, dado que dicho compuesto pertenece al sistema hexagonal, a través de la Ecuación (7) [CLE09] y de la relación de parámetros de celda $c = 2,72957a$, específica de este compuesto, se pueden calcular los parámetros de red modificados debidos a la presencia de cromo en la misma.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(h^2 + h \times k + \frac{k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Tabla 7-9: Datos cristalográficos de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

	Posición del pico (113)	a	c
Al_2O_3 - COD 9007496	$66,58^\circ$	4,76020	12,99330
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ - Muestras	$65,8^\circ - 66,0^\circ$	4,798	13,097

La ley empírica de Vegard establece que, a temperatura constante, existe una relación lineal entre el parámetro de celda de una solución sólida binaria y la concentración de los elementos que la constituyen, siempre y cuando dichos elementos tengan la misma estructura cristalina en su forma pura [SPR62]. Este es el caso del corindón, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y la eskolaite, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Ambos compuestos poseen la

misma estructura cristalina: celda romboédrica, del sistema hexagonal y grupo espacial R-3c. Por lo tanto se puede calcular de manera teórica el parámetro de celda de una solución sólida binaria compuesta por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, conocida la concentración de Al y Cr, y viceversa.

Rossi y Lawrence [ROS70] compararon los valores de celda teóricos y experimentales, tanto los obtenidos por ellos como los de un trabajo experimental de Graham [GRA60], de los compuestos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, y varias soluciones sólidas con composiciones intermedias. En ambos casos los valores experimentales fueron muy similares a los teóricos, quedando demostrada la linealidad de la dependencia de los parámetros de celda con la composición de una solución sólida $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Además, trabajos sobre la solubilidad del corindón y la eskolaita, como el de Chatterjee *et al.* [CHA82], relacionan la fracción molar de Cr_2O_3 presente en una solución cristalina $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ con los parámetros de celda de la solución de manera experimental en lugar de teórica. En la Tabla 7-10 se muestran algunos de los resultados obtenidos en dicho trabajo.

Tabla 7-10: Algunos de los datos cristalográficos de soluciones cristalinas $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ obtenidos experimentalmente por Chatterjee *et al.* [CHA82] y Bondioli *et al.* [BON00].

Composición nominal del material de partida, $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	Chatterjee <i>et al.</i>		Bondioli <i>et al.</i>	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
0,0	4,7592	12,9918	4,758	12,991
0,1	4,7840	13,0538	4,774	13,030
0,2	4,8070	13,1166	4,791	13,076
0,3	4,8282	13,1763	4,809	13,124
0,7	4,9089	13,4213	4,889	13,356
1,0	4,9585	13,5952	4,959	13,594

Bondioli *et al.* [BON00] realizaron un trabajo similar en el que también obtuvieron los parámetros de celda de soluciones sólidas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ obtenidas a

partir de procesos de coprecipitación. Algunos de los resultados obtenidos por Bondioli *et al.* se muestran también en la Tabla 7-10.

Al comparar los valores de a y c obtenidos por Chatterjee *et al.* y Bondioli *et al.* con los calculados en este trabajo para los recubrimientos CrAlO depositados con argón y oxígeno, a partir del desplazamiento del pico (113) de la α -Al₂O₃ (Tabla 7-9), estos se corresponderían con los de una solución cristalina Cr₂O₃-Al₂O₃ con fracción molar de Cr₂O₃, $X_{Cr_2O_3}$, de entre 0,1 y 0,2. Dicho valor es además compatible con los obtenidos por EPMA (Al_{0,65-0,69}Cr_{0,35-0,31}) si tenemos en cuenta que parte del cromo estará en forma de cromo cúbico fcc (detectado por XRD) y no formando parte del óxido.

Se ha observado la presencia de inclusiones de cromo cúbico fcc y de multicapas a escala nanométrica en las imágenes TEM obtenidas. Si bien las multicapas no eran esperadas a priori otros autores han descrito comportamientos similares al depositar recubrimientos por arco debido a la rotación de las muestras en la cámara [MIN14, S]Ö07] junto con el fenómeno *ion splitting* curvilíneo (separación de los iones de distinta composición en una descarga curvilínea) [DEA10].

Tanto al estudiar el plano cenital, por perfilometría óptica, como al observar la sección transversal de los recubrimientos por SEM y TEM, se ha podido observar una elevada presencia de microgotas formando parte de los recubrimientos CrAlO propiciada por la presencia del oxígeno durante la deposición de los mismos [RAM07]. Dichas microgotas presentan dos tipologías distintas: se observan microgotas esféricas (*ball-shaped droplets*) y gotas semiesféricas (*hemispherical-shaped droplets*) en función de su composición [EDL13, POH11].

Los recubrimientos monocapa CrAlO aquí obtenidos presentan durezas de entre 10 y 17 GPa, menores que las reportadas por otros autores para recubrimientos de composiciones químicas similares depositados por arco catódico [KHA13, POH15]. Sin embargo, al comparar las durezas de los recubrimientos aquí presentados con las durezas de soluciones sólidas de (Al_{1-y}Cr_y)₂O₃ obtenidas por sinterización por Cho *et al.*, los resultados concuerdan significativamente (valores de dureza de

18,0 GPa para $y = 0,1$; 15,0 GPa para $y = 0,2$ y 12,7 GPa para $y = 0,3$) [CH099]. También al compararlos con los resultados obtenidos recientemente por Koller *et al.*, que reportan durezas de entre 12 y 14 GPa para recubrimientos $(Al,Cr)_2O_3$ depositados por arco [KOL17].

En cuanto al comportamiento tribológico, al analizar los valores de H/E' de los recubrimientos A se observan valores de $H/E' \leq 0,103$. Musil *et al.* mediante el estudio del sistema Al-O-N establecieron experimentalmente que para la obtención de recubrimientos nanocomposite con elasticidad y buena resistencia al agrietamiento (*cracking*) no es tan crítica la dureza del mismo como que la relación de $H/E' \geq 0,1$ [MUS12, MUS14]. En este caso tanto los valores de dureza como los de H/E' son moderados.

CAPÍTULO 8. RECUBRIMIENTOS CrAlON MONOCAPA

Como segunda estrategia para el depósito de recubrimientos óxidos de cromo-aluminio, y con el fin de estudiar además oxinitruros de cromo-aluminio, se decidió realizar una nueva batería de recubrimientos óxidos y oxinitruros mediante el uso de nitrógeno y oxígeno durante la deposición de los mismos.

El nitrógeno es un gas reactivo si se disocia en nitrógeno atómico o bien se ioniza. Es posible la obtención de oxinitruros y de óxidos de metales de transición en función de la relación de caudales de nitrógeno y oxígeno, si bien se debe tener en cuenta que ambas especies tienen diferente reactividad con los metales [KHA12b, MIN14, NGA04]. Debido a la presencia de nitrógeno durante la fase de deposición, los recubrimientos descritos en este apartado se nombrarán de manera genérica CrAlON con el fin de diferenciarlos de los óxidos del capítulo anterior.

8.1 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.

Para la deposición de los recubrimientos CrAlON se utilizaron cátodos de CrAl con dos composiciones atómicas distintas: de 50 % Cr y 50 % Al (en la parte superior de la cámara, cátodos 1 y 2, denominados en adelante CrAl 50/50) y de 30 % Cr y 70 % Al (en la parte inferior de la cámara, cátodos 5 y 6, denominados a partir de ahora CrAl 30/70) (ver Figura 8.1). Por lo tanto, debido a la configuración de cátodos utilizada y la colocación de las muestras en la cámara en cada proceso realizado se obtuvieron dos series de muestras.

Las muestras enfrentadas a los cátodos de CrAl 50/50 se denominaron UP y las enfrentadas a los cátodos de CrAl 30/70 se denominaron DOWN. Las muestras se nombraron además en función del parámetro estudiado en cada serie de recubrimientos: la serie G x y, da nombre a la serie de procesos en los cuales se varió la relación de gases N₂ y O₂ donde x es el porcentaje de caudal de N₂ e y el porcentaje de caudal de O₂ introducidos durante la deposición; la serie B es la serie de procesos en los que se varió el *bias* o voltaje aplicado sobre las muestras y,

finalmente, la serie A da nombre a los procesos en los que se modificó la capa de anclaje.

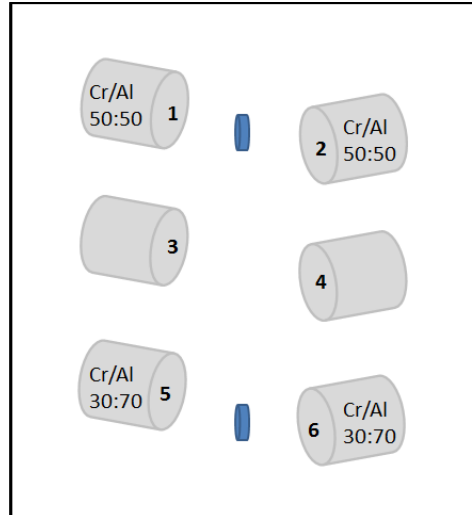


Figura 8.1: Disposición y composición de los cátodos durante los procesos de deposición de los recubrimientos CrAlON.

El listado de los procesos realizados clasificados en función del parámetro modificado respecto del proceso referencia y especificando la propiedad a estudiar se muestra en la Tabla 8-1.

La variación de la relación de caudales de nitrógeno y oxígeno permitió la obtención de recubrimientos con diferente naturaleza química (nitruros, oxinitruros y óxidos), permitiendo estudiar una variedad de recubrimientos con propiedades distintas de interés para un amplio abanico de aplicaciones.

Es conocido que, durante la deposición por arco catódico, el *bias* aplicado a los sustratos modifica la energía de los iones incidentes, influyendo en la microestructura de la capa y, por tanto, en las propiedades de los recubrimientos depositados [SAN00, HSU10, LIA15, LOM13]. La serie de recubrimientos con distinto *bias* pretende estudiar el efecto de dicho parámetro en la microestructura y las propiedades de los óxidos de cromo-aluminio desarrollados en este trabajo. Por último, se ha estudiado una serie de recubrimientos anclaje con el fin de evaluar y mejorar la adherencia de los recubrimientos CrAlON al acero de trabajo

en caliente AISI 1.2344, pensando en la aplicación industrial de los recubrimientos desarrollados en este trabajo.

Tabla 8-1: Listado de procesos realizados para la deposición de capas CrAlON en atmósfera de nitrógeno+oxígeno (El proceso referencia se marca en azul).

Proceso	Parámetro modif.	Valor	Propiedad
G_100_0	Relación de gases	100 % N ₂	Composición Dureza Desgaste Resistencia a altas temperaturas Microestructura
G_95_5		95 % N ₂ - 5 % O ₂	
G_90_10		90 % N ₂ - 10 % O ₂	
G_75_25		75 % N ₂ - 25 % O ₂	
G_63_37 (R)		63 % N ₂ - 37 % O ₂	
G_50_50		50 % N ₂ - 50 % O ₂	
G_25_75		25 % N ₂ - 75 % O ₂	
G_0_100		100 % O ₂	
B1	Bias	-50 V a +10 V, pulsado 20 kHz, 80 % duty cycle	Composición Adherencia Estructura cristalina Dureza Rugosidad
B2		-50 V a 0 V, pulsado 20 kHz, 80 % duty cycle	
B3 (R)		-50 V, DC	
B4		-200 V, DC	
A1	Capa de anclaje	No tiene	Adherencia Microestructura
A2		Cr	
A3		CrN	
A4 (R)		CrAlN	
A5		coimplant. CrAl + CrAlN	

La Tabla 8-2 recoge los parámetros de control comunes utilizados en los procesos durante las etapas de deposición de la capa de anclaje y la capa principal. Dicha tabla describe, por tanto, las condiciones de deposición del proceso referencia (R).

Este se denominará: G_63_37, B3 o A4 en función de la serie de recubrimientos que estemos estudiando.

Variando la relación de los gases N_2/O_2 , el *bias* o la capa de anclaje se realizaron un total de 15 procesos. Gracias a la disposición de cátodos y muestras en cada proceso se obtuvieron recubrimientos con dos relaciones atómicas de Al/Cr distintas, por lo que el total de capas obtenidas asciende a 30.

Tabla 8-2: Parámetros de deposición comunes a todos los procesos CrAlON depositados con nitrógeno y oxígeno.

Deposición	Gas	Rel. $N_2:O_2$	<i>Bias</i> (V)	Cátodos (A)	P total (mbar)	Veloc. de giro (rpm)
Capa de anclaje: CrAlN	N_2	1:0	-50	60	$1,8 \times 10^{-2}$	5
Capa principal: CrAlON	N_2+O_2	63:37	-50	60	$1,8 \times 10^{-2}$	5

La deposición de la capa se controló en A·h, siendo depositados en total 140 A·h. Todos los recubrimientos fueron depositados sobre probetas de acero DIN 1.2344 de trabajo en caliente, Inconel 718 y obleas de silicio.

Con el fin de obtener una mayor homogeneidad de los recubrimientos y dado que la cámara presenta geometría cilíndrica, las muestras se colocaron de tal forma que al girar sobre el eje del *holder* la distancia mínima a los cátodos fuera de 30 cm, y la velocidad de giro de dicho *holder* de 5 rpm.

La temperatura de deposición alcanzada en cada uno de los procesos, calculada a través de las medidas de dureza HRC de probetas de acero 100Cr6, se muestra en la Tabla 8-3.

En el caso de las muestras UP (cátodos CrAl 50/50) las temperaturas variaron entre los 412 °C y los 432 °C, mientras que en el caso de las muestras DOWN (cátodos CrAl 30/70) estuvieron entre los 420 °C y los 454 °C. Se observa la excepción del proceso A5 en el que la temperatura de las muestras UP fue de 485 °C y en las DOWN de 495 °C. Esto se debe a que durante la fase de deposición de la capa de anclaje se realizó una co-implantación de Cr y Al a -900 V de *bias*, de tal

forma que las muestras recibieron un bombardeo de iones más energético que en el resto de procesos, lo que hizo aumentar la temperatura aproximadamente 50-60 °C.

La obtención de temperaturas más elevadas para un mismo proceso en la posición DOWN que en la UP, se debe a que las resistencias calefactoras utilizadas durante los procesos están en posición vertical y, con el tiempo y el uso, tienden a sufrir deformación por fluencia, de tal manera que calientan más en la parte inferior de la cámara que en la superior.

Tabla 8-3: Durezas Rockwell (HRc) de las probetas de 100Cr6 tras los procesos de deposición y las temperaturas (°C) con ellas calculadas para los procesos de deposición de los recubrimientos CrAlON depositados con nitrógeno y oxígeno.

Proceso	UP		DOWN	
	Dureza (HRc)	Temperatura (°C)	Dureza (HRc)	Temperatura (°C)
Referencia G_63_37 -B3 - A4	51,4 ± 0,2	413 ± 2	48,4 ± 0,2	454 ± 3
G_100_0	51,0 ± 0,0	419 ± 1	49,9 ± 0,1	435 ± 2
G_95_5	50,3 ± 0,1	429 ± 2	51,0 ± 0,3	420 ± 5
G_90_10	51,1 ± 0,2	418 ± 3	50,1 ± 0,2	431 ± 3
G_75_25	51,5 ± 0,1	412 ± 1	49,4 ± 0,1	441 ± 2
G_50_50	50,9 ± 0,2	420 ± 3	49,3 ± 0,2	442 ± 3
G_25_75	50,4 ± 0,1	428 ± 2	49,3 ± 0,2	442 ± 3
G_0_100	50,2 ± 0,2	430 ± 3	49,6 ± 0,2	438 ± 3
B1	51,0 ± 0,1	419 ± 2	49,4 ± 0,2	440 ± 3
B2	50,5 ± 0,3	426 ± 4	48,4 ± 0,1	454 ± 2
B4	50,1 ± 0,3	432 ± 5	48,4 ± 0,2	453 ± 2
A1	50,8 ± 0,2	422 ± 3	48,8 ± 0,2	449 ± 2
A2	51,4 ± 0,1	414 ± 2	48,7 ± 0,2	450 ± 3
A3	50,1 ± 0,3	432 ± 4	49,0 ± 0,3	446 ± 5
A5	45,8 ± 0,2	485 ± 3	45,0 ± 0,1	495 ± 2

En las siguientes secciones se recogen los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización realizados sobre los tres grupos de procesos.

8.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

8.2.1 Análisis GD-OES

La composición química de los recubrimientos CrAlON depositados con nitrógeno y oxígeno se analizó mediante la técnica GD-OES, si bien los valores de cuantificación obtenidos presentan cierto error debido a que el carácter aislante de las muestras impide una cuantificación fiable [SHI03]. En las Figuras 8.2 a 8.4 se pueden observar los perfiles de composición química obtenidos en cada caso, ya que aún con todo, los resultados sirven para comparar las muestras de este Capítulo entre sí y para observar tendencias en la distribución de los diferentes elementos en función de la profundidad.

Los GD-OES obtenidos muestran recubrimientos con estructura monobloque y con espesores de entre 1,8 μm y 2,5 μm .

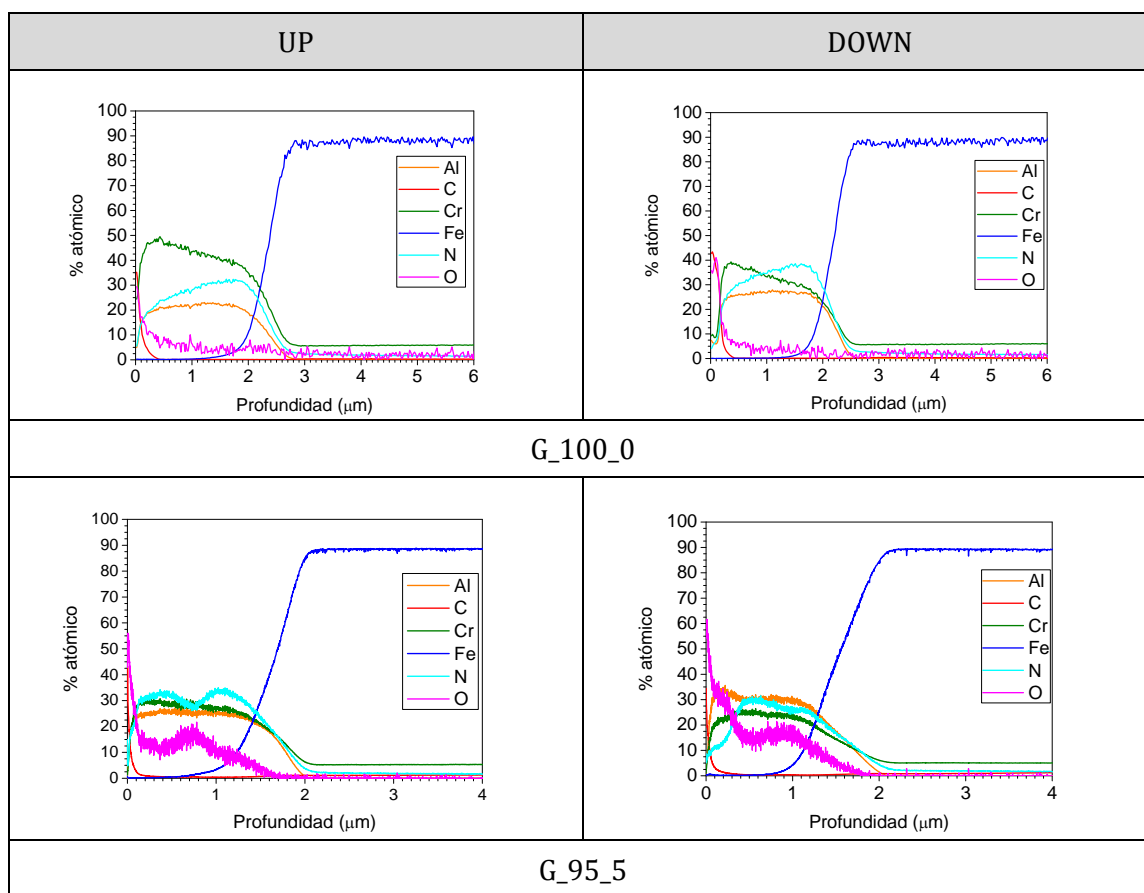


Figura 8.2: Resultados GD-OES de la serie G de capas CrAlON, muestras G_100_0 y G_95_5.

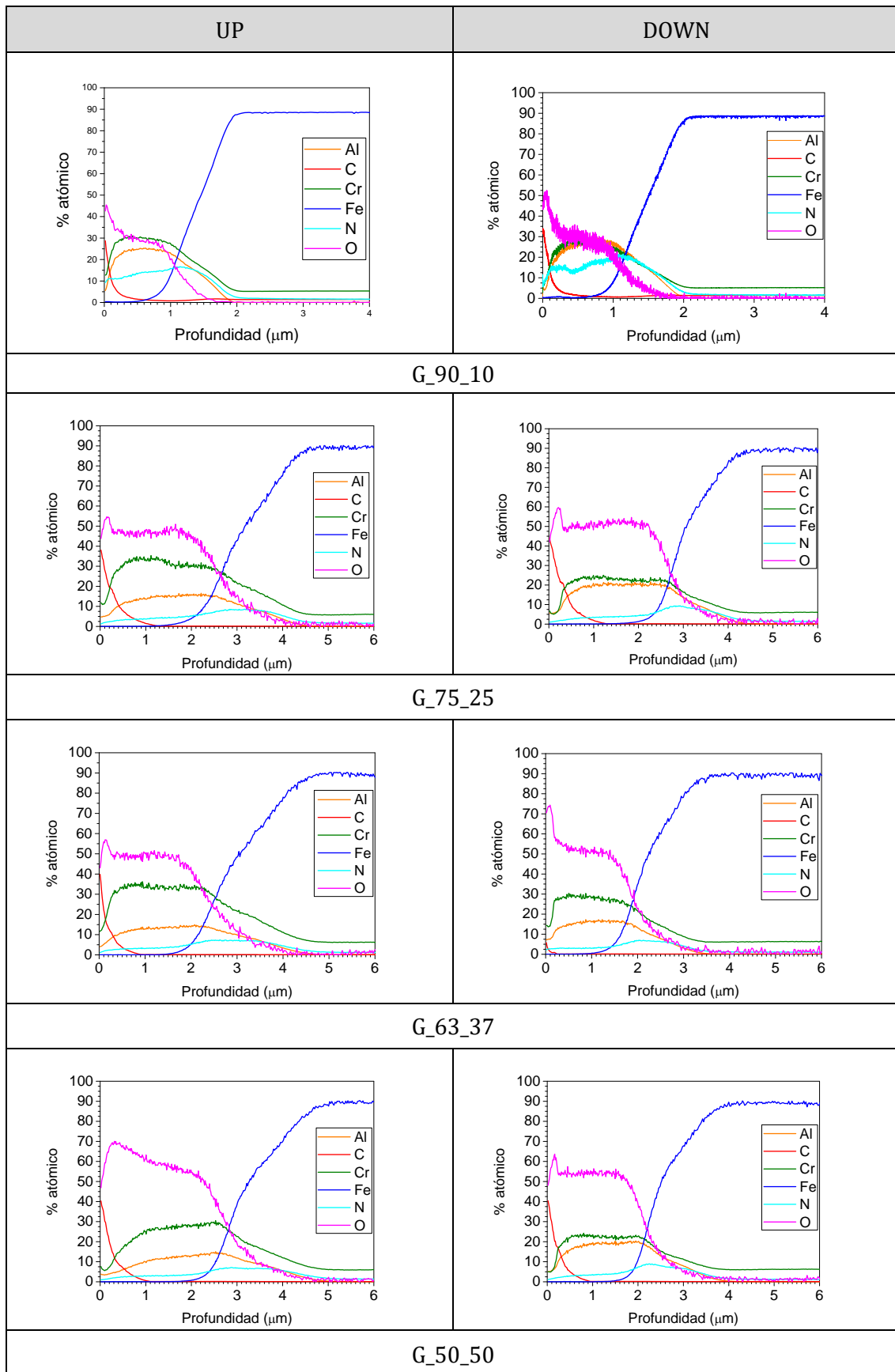


Figura 8.3: Resultados GD-OES de la serie G de capas CrAlON, muestras G_90_10 a G_50_50.

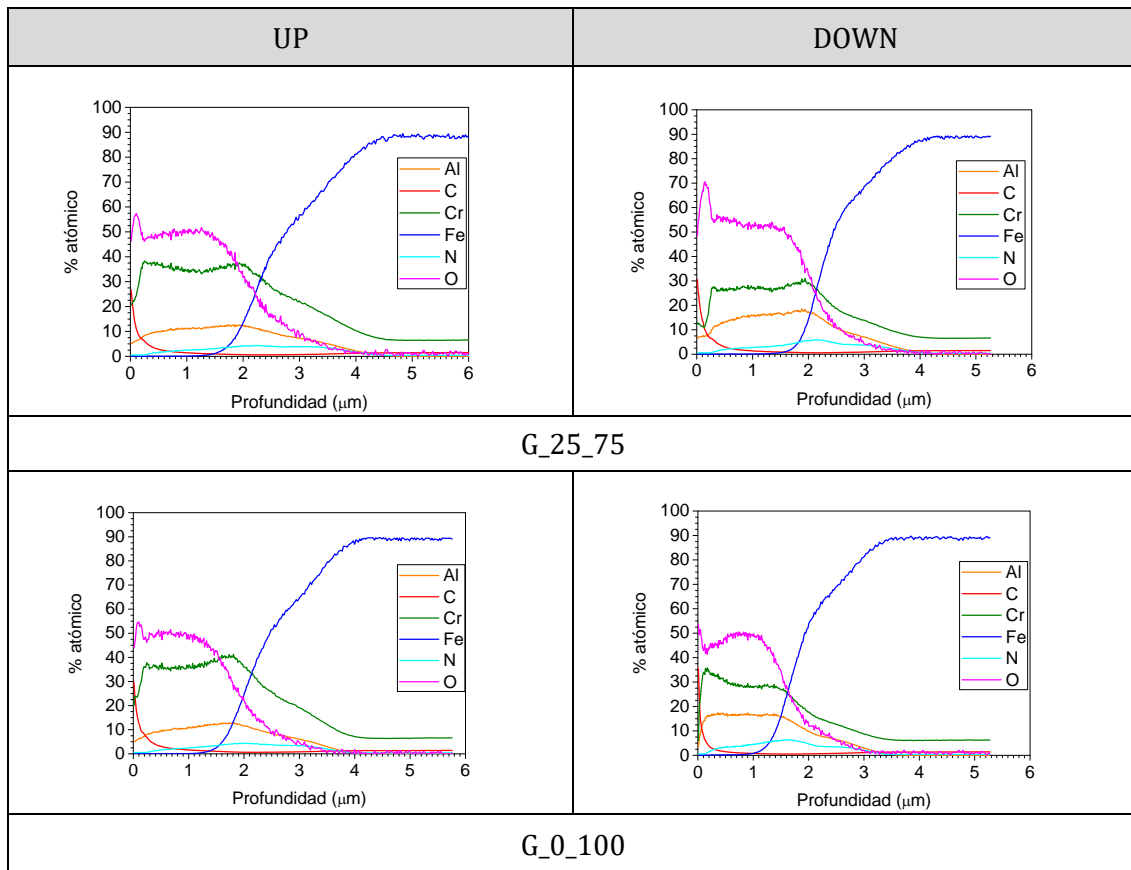


Figura 8.4: Resultados GD-OES de la serie G de capas CrAlON, muestras G_25_75 y G_0_100.

8.2.2 Sonda EPMA-WDS

Dado que los datos de composición obtenidos por GD-OES solo se pueden considerar semicuantitativos, se analizó la composición de los recubrimientos CrAlON depositados sobre probetas de acero DIN 1.2344 de manera cuantitativa por medio de la técnica EPMA.

Para ello se realizaron 10 medidas sobre cada superficie, evitando las microgotas superficiales de mayor tamaño, recogiendo valores de los siguientes elementos: Al, Cr, O, N, C, Fe, Mo, y V, presentes bien en la capa o bien en el sustrato. Una vez eliminada la contribución de los elementos del sustrato (Fe, Mo y V) y la de la contaminación atmosférica (C) [HET17, SON16], se normalizaron los datos de Al, Cr, O y N obtenidos.

Las Tablas 8-4 y 8-5 muestran los resultados medios obtenidos en porcentaje atómico para las series de recubrimientos G-UP y G-DOWN.

Tabla 8-4: Composición (% at.) de las muestras de la serie G-UP obtenidos por EPMA-WDS.

Muestras UP	% at. Cr	% at. Al	% at. N	% at. O
G_100_0	32,82 ± 0,69	30,90 ± 1,00	34,41 ± 1,54	1,86 ± 0,58
G_95_5	24,94 ± 0,35	23,17 ± 0,31	21,96 ± 0,51	29,93 ± 0,65
G_90_10	22,19 ± 0,48	19,27 ± 0,48	-	58,54 ± 0,94
G_75_25	20,34 ± 0,77	18,95 ± 1,00	-	60,71 ± 0,99
G_63_37	21,76 ± 0,27	16,62 ± 0,70	-	61,61 ± 0,63
G_50_50	20,36 ± 0,45	19,43 ± 1,06	-	60,21 ± 1,44
G_25_75	20,30 ± 0,69	19,21 ± 0,75	-	60,49 ± 1,01
G_0_100	21,74 ± 0,72	20,46 ± 1,18	-	57,79 ± 1,84

Tabla 8-5: Composición (% at.) de las muestras de la serie G-DOWN obtenidos por EPMA-WDS.

Muestras DOWN	% at. Cr	% at. Al	% at. N	% at. O
G_100_0	19,33 ± 1,00	35,16 ± 2,26	44,23 ± 3,34	1,28 ± 0,28
G_95_5	17,65 ± 0,42	28,36 ± 0,96	2,76 ± 0,39	51,23 ± 1,05
G_90_10	21,07 ± 1,31	21,52 ± 1,44	-	57,41 ± 1,29
G_75_25	13,64 ± 0,41	26,72 ± 0,64	-	59,64 ± 0,83
G_63_37	14,51 ± 0,13	33,84 ± 0,32	-	51,65 ± 0,37
G_50_50	13,37 ± 0,33	26,48 ± 0,80	-	60,15 ± 1,10
G_25_75	14,92 ± 1,32	29,85 ± 3,15	-	55,23 ± 4,17
G_0_100	15,87 ± 1,01	26,22 ± 2,18	-	57,90 ± 3,12

Tanto en la serie UP como en la DOWN, solo los recubrimientos G_100_0 y G_95_5 muestran nitrógeno en su composición. El resto de muestras están formadas por cromo, aluminio y oxígeno. Como se explicará más adelante con mayor detalle, esto se debe a que el oxígeno presenta una mayor afinidad con los metales que el nitrógeno y además, la energía libre ΔG de formación de los óxidos de cromo y aluminio es mayor (en valor absoluto) que la de sus nitruros [KHA12b, MIN14] lo que favorece la formación de los óxidos frente a la de los nitruros.

En las Tablas 8-6, 8-7 y 8-8 se muestran las estequiometrías obtenidas para los recubrimientos de las series G-UP y G-DOWN separadas por naturaleza química de los recubrimientos.

Tabla 8-6: Estequiometría de los nitruros de la serie G.

Muestra	Al/Cr	$(Al+Cr)/(N+O)$ $(1/(1+z))$	$(Cr_{1-x}Al_x)(O_{1-y}N_y)_{1+z}$		
			x	y	z
G_100_0-UP	0,94	1,76	0,48	0,95	-0,43
G_100_0-DOWN	1,82	1,20	0,65	0,97	-0,16

De la composición obtenida por EPMA para los recubrimientos G_100_0 UP y DOWN se deduce que se trata de nitruros sub-estequiométricos, $MN_{<1}$. Especialmente llamativo es el caso del recubrimiento UP, con una estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})(N_{0,95}O_{0,05})_{0,57}$, frente a la estequiometría $(Cr_{0,35}Al_{0,65})(N_{0,97}O_{0,03})_{0,84}$ del recubrimiento G_100_0-DOWN, con un grado de sub-estequiometría menor. La diferencia de % at. de nitrógeno entre ambos podría deberse a la distinta posición de las muestras en la cámara (distinta altura) y una distribución del nitrógeno heterogénea dentro de la misma. También han sido reportadas por otros autores variaciones en la relación (en % at.) metal/no metal de recubrimientos en función de su posición en la cámara para equipos de deposición por arco con el mismo diseño que el utilizado en este trabajo [KHA12b].

La relación Al/Cr, en el caso de la capa UP, es similar a la de los cátodos de partida, aunque ligeramente inferior (0,94 vs 1,0); en la capa DOWN el valor obtenido está

sensiblemente por debajo (1,82 vs 2,33). Esto está en consonancia con trabajos sobre deposición de recubrimientos CrAlN en los que, evaporando por arco Cr y Al a partir de cátodos pulvimetalúrgicos, se obtuvieron recubrimientos con ligeramente mayor contenido en cromo y menor en aluminio que los cátodos de partida [RAA17, REI05, SAB14].

Tabla 8-7: Estequiometría de los oxinitruros de la serie G.

Muestra	Al/Cr	(Al+Cr)/O	$(Cr_{1-x}Al_x)_{1+z}(O_{1-y}N_y)_{1-z}$			$\frac{(1+z)}{(1-z)}$
			x	y	z	
G_95_5-UP	0,93	1,61	0,48	0,42	-0,04	0,93
G_95_5-DOWN	1,61	0,90	0,62	0,05	-0,08	0,85

En el caso de las muestras G_95_5, a partir de la composición obtenida se deduce que se trata de oxinitruros con diferente cantidad de nitrógeno y oxígeno. La muestra UP presenta una estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})_{0,96}(O_{0,58}N_{0,42})_{1,04}$ mientras que la muestra DOWN, por su parte, muestra una estequiometría $(Cr_{0,38}Al_{0,62})_{0,92}(O_{0,95}N_{0,05})_{1,08}$. En ambos casos los recubrimientos son ligeramente supra-estequiométricos.

Los datos de composición recogidos en la Tabla 8-8 muestran porcentajes atómicos de oxígeno cercanos al 60 %, que corresponde a óxidos Me_2O_3 estequiométricos. Dichas desviaciones están dentro del margen de error de la medida. Los valores ligeramente inferiores podrían atribuirse además a las microgotas metálicas presentes en el volumen analizado de recubrimiento [KOL17], por lo que se puede asumir que la mayor parte de los recubrimientos de dicha tabla son óxidos Me_2O_3 prácticamente estequiométricos.

Como en el caso de los nitruros (G_100_0), la relación Al/Cr para las muestras UP es similar al de los cátodos de partida, mientras que para las muestras DOWN el valor obtenido es sensiblemente inferior.

Tabla 8-8: Estequiometría de los recubrimientos óxidos de las serie G.

Muestra UP	Al/Cr	(Al+Cr)/O	$(Cr_{1-x}Al_x)_{2+y}O_{3-y}$	
			x	y
G_90_10-UP	0,87	0,71	0,46	0,07
G_75_25-UP	0,93	0,65	0,48	-0,04
G_63_37-UP	0,76	0,62	0,43	-0,08
G_50_50-UP	0,95	0,66	0,49	-0,01
G_25_75-UP	0,95	0,65	0,49	-0,02
G_0_100-UP	0,94	0,73	0,48	0,11
G_90_10-DOWN	1,02	0,74	0,51	0,13
G_75_25-DOWN	1,96	0,67	0,66	0,02
G_63_37-DOWN	1,39	0,68	0,58	0,03
G_50_50-DOWN	1,98	0,66	0,66	-0,01
G_25_75-DOWN	2,00	0,81	0,67	0,24
G_0_100-DOWN	1,65	0,73	0,62	0,10

La Figura 8.5 muestra la relación Al/Cr, la relación N/no metales y el porcentaje atómico de oxígeno en función de la relación de gases de partida. En ella se puede observar cómo, para caudales con un porcentaje de $O_2 \geq 10\%$, los metales, Cr y Al, reaccionan con el oxígeno pero no con el nitrógeno. Esto se debe a que el primero presenta una mayor afinidad con los metales que el segundo, y la energía libre ΔG de formación de los óxidos de cromo y aluminio es mayor – en valor absoluto - que la de sus nitruros [KHA12b, MIN14]. Khatibi *et al.* reportaron el mismo comportamiento para $\% O_2 \geq 37\%$. La discrepancia entre los resultados de Khatibi *et al.* y los de este trabajo pueden explicarse debido a diferencias de la configuración experimental, tales como presión, potencia aplicada a los cátodos, número de cátodos evaporando, temperatura, etc.

Comportamientos similares también han sido descritos por otros autores al depositar por *magnetron sputtering* oxinitruros de cromo-aluminio [STU08, STU11], oxinitruros de metales de transición [KUB08, NGA04] y oxinitruros de cromo [MIN14].

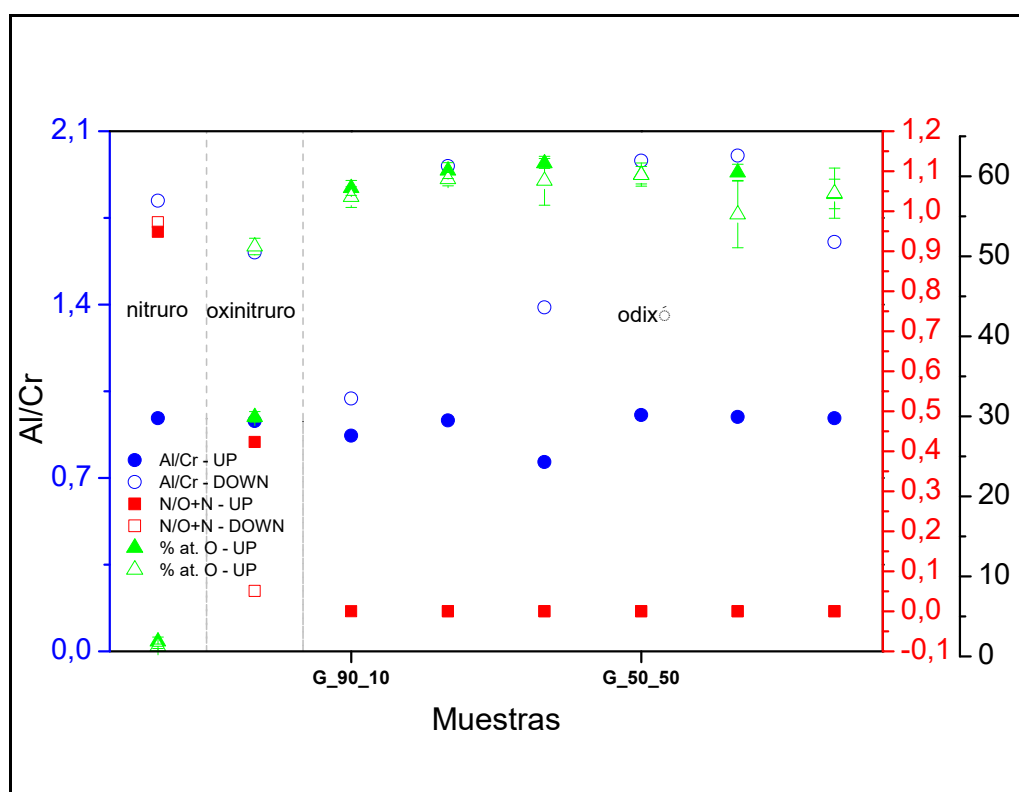


Figura 8.5: Relación Al/Cr, relación N/N+O y % at. de O de los recubrimientos de la serie G.

En relación al estudio acerca de la influencia del bias se analizaron por EPMA las muestras de la serie B con el fin de estudiar la influencia del *bias* en la estequiometría de las mismas. En las Tablas 8-9 y 8-10 se muestran los valores obtenidos para las muestras B-UP y B-DOWN. En ningún caso se detectó nitrógeno, y los porcentajes at. de oxígeno son en general muy cercanos al 60 %, por lo que se puede hablar de óxidos quasi-estequiométricos al referirnos a esta serie de muestras. Las muestras B4-UP y B3-DOWN presentan valores de % at. de oxígeno ligeramente menores (56,66 % y 51,65 %, respectivamente), con respecto a los obtenidos para las otras muestras.

Tabla 8-9: Composición de las muestras de la serie B-UP obtenida por EPMA-WDS.

Muestra UP	% at. Cr	% at. Al	% at. N	% at. O
B1	20,49 ± 0,47	18,98 ± 0,39	-	60,53 ± 0,75
B2	20,05 ± 0,66	19,25 ± 0,62	-	60,70 ± 1,27
B3	21,76 ± 0,27	16,62 ± 0,70	-	61,61 ± 0,63
B4	22,49 ± 1,72	20,85 ± 2,77	-	56,66 ± 4,37

Tabla 8-10: Composición de las muestras de la serie B-DOWN obtenida por EPMA-WDS.

Muestra DOWN	% at. Cr	% at. Al	% at. N	% at. O
B1	14,48 ± 0,90	27,61 ± 2,12	-	57,91 ± 2,93
B2	17,21 ± 1,02	23,33 ± 1,57	-	59,46 ± 2,57
B3	14,51 ± 0,13	33,84 ± 0,32	-	51,65 ± 0,37
B4	18,03 ± 0,57	22,81 ± 0,67	-	59,46 ± 1,07

Las Tablas 8-11 y 8-12 muestran la relación Al/Cr y metal/oxígeno de los recubrimientos de la serie B UP y DOWN, datos que junto con el porcentaje de oxígeno de los recubrimientos vienen representados en la Figura 8.6. En el caso de los recubrimientos de la serie B-UP no parece haber influencia del *bias* aplicado al sustrato con la relación de Al/Cr depositada. La muestra B3-UP presenta una relación Al/Cr inferior a lo esperado.

Tabla 8-11: Estequiometría de los recubrimientos óxidos de las serie B-UP.

Muestra UP	Al/Cr	(Al+Cr)/O	$(Cr_{1-x}Al_x)_{2+y}O_{3-y}$		Composición
			x	y	
B1	0,93	0,65	0,48	-0,03	$(Cr_{0,52}Al_{0,48})_{1,97}O_{3,03}$
B2	0,96	0,65	0,49	-0,04	$(Cr_{0,51}Al_{0,49})_{1,96}O_{3,04}$
B3	0,76	0,62	0,43	-0,08	$(Cr_{0,57}Al_{0,43})_{1,92}O_{3,08}$
B4	0,92	0,74	0,48	0,12	$(Cr_{0,52}Al_{0,48})_{2,12}O_{2,88}$

Tabla 8-12: Estequiometría de los recubrimientos óxidos de las serie B-DOWN.

Muestra DOWN	Al/Cr	(Al+Cr)/O	$(Cr_{1-x}Al_x)_{2+y}O_{3-y}$		Composición
			x	y	
B1	1,91	0,73	0,66	0,10	$(Cr_{0,34}Al_{0,66})_{2,10}O_{2,90}$
B2	1,36	0,68	0,58	0,03	$(Cr_{0,42}Al_{0,58})_{2,03}O_{2,97}$
B3	1,39	0,68	0,58	0,03	$(Cr_{0,42}Al_{0,58})_{2,03}O_{2,97}$
B4	1,25	0,68	0,56	0,03	$(Cr_{0,44}Al_{0,56})_{2,03}O_{2,97}$

Por el contrario, en el caso de los recubrimientos B-DOWN se observa una tendencia a disminuir la relación Al/Cr al aumentar el *bias* (en valor absoluto) aplicado al sustrato.

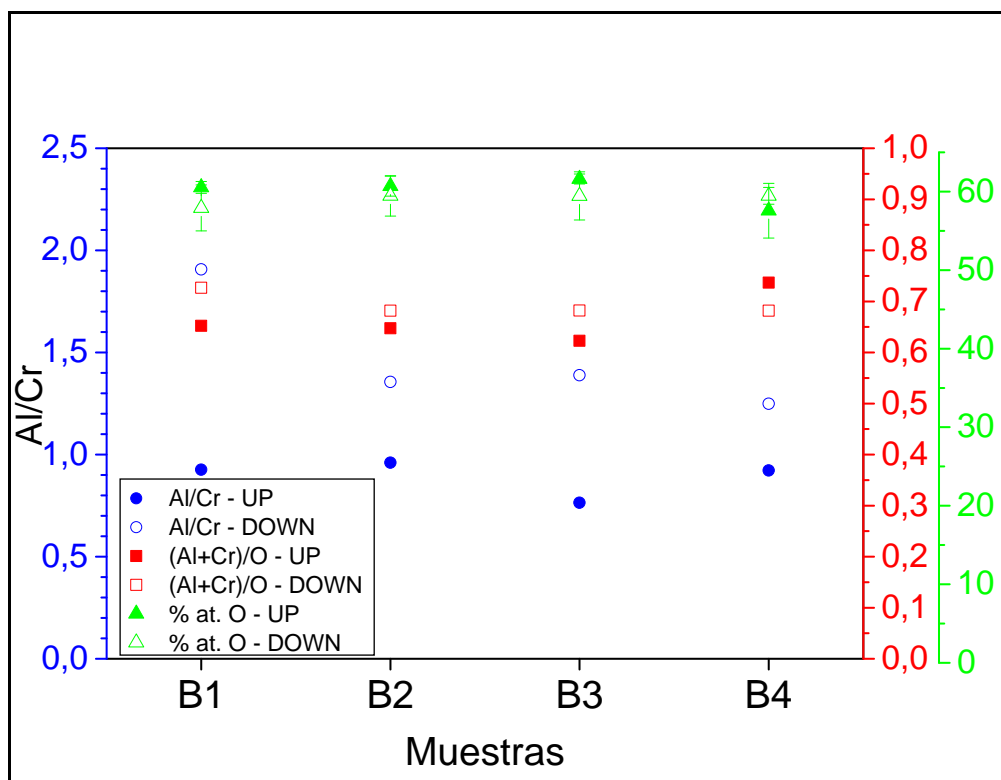


Figura 8.6: Relación Al/Cr (azul), relación (Al+Cr)/ O (rojo) y % at. de O(verde) de los recubrimientos de la serie B UP y DOWN.

Para nitruros de metales de transición, como por ejemplo el TiAlN, Wüstefeld *et al.* reportaron no encontrar correlación alguna entre el *bias* y la incorporación preferencial de un metal respecto del otro, aunque sí entre el *bias* y la microestructura y, por tanto, las propiedades mecánicas de los recubrimientos [WÜS10].

En el caso de óxidos de metales de transición Koller *et al.* compararon las composiciones obtenidas a partir de los mismos cátodos, pero con *bias* DC de entre -60 V y -160 V, y observaron también que la relación Al/Cr disminuía al aumentar la magnitud del *bias* [KOL17].

8.2.3 Calotest

Con el fin de obtener el espesor de los recubrimientos por medio de una medida directa y cuantitativa se realizaron ensayos *Calotest* sobre las muestras de acero recubiertas. La Tabla 8-13 muestra los espesores obtenidos para las muestras UP y DOWN de cada uno de los procesos realizados.

Tabla 8-13: Espesor y velocidad de deposición de los recubrimientos CrAlN depositados con argón y oxígeno sobre probetas de acero.

Muestra	Espesor (μm)		$V_{\text{deposición}}$ (nm/min)	
	UP	DOWN	UP	DOWN
G_100_0	$2,59 \pm 0,03$	$2,26 \pm 0,03$	74	65
G_95_5	$2,33 \pm 0,14$	$2,14 \pm 0,16$	67	61
G_90_10	$2,35 \pm 0,12$	$2,15 \pm 0,09$	67	62
G_75_25	$2,37 \pm 0,04$	$2,32 \pm 0,04$	68	66
G_63_37	$2,12 \pm 0,04$	$1,63 \pm 0,06$	61	47
G_50_50	$2,11 \pm 0,11$	$1,99 \pm 0,04$	60	57
G_25_75	$2,27 \pm 0,05$	$2,11 \pm 0,09$	65	60
G_0_100	$2,04 \pm 0,09$	$1,84 \pm 0,06$	58	52

En la Figura 8.7 se observa cómo al aumentar el porcentaje de oxígeno introducido durante la deposición de los recubrimientos, la velocidad de deposición disminuye ligeramente, tanto en el caso de la serie G-UP como de la G-DOWN. Esto puede atribuirse a que la presencia de oxígeno durante la evaporación de los cátodos de cromo-aluminio produce un envenenamiento parcial de éstos debido a la formación de compuestos aislantes en su superficie, constriñendo el arco a zonas reducidas y dificultando la evaporación [KHA12b]. Comportamientos similares han sido observados también en procesos de *magnetron sputtering* [BAG14].

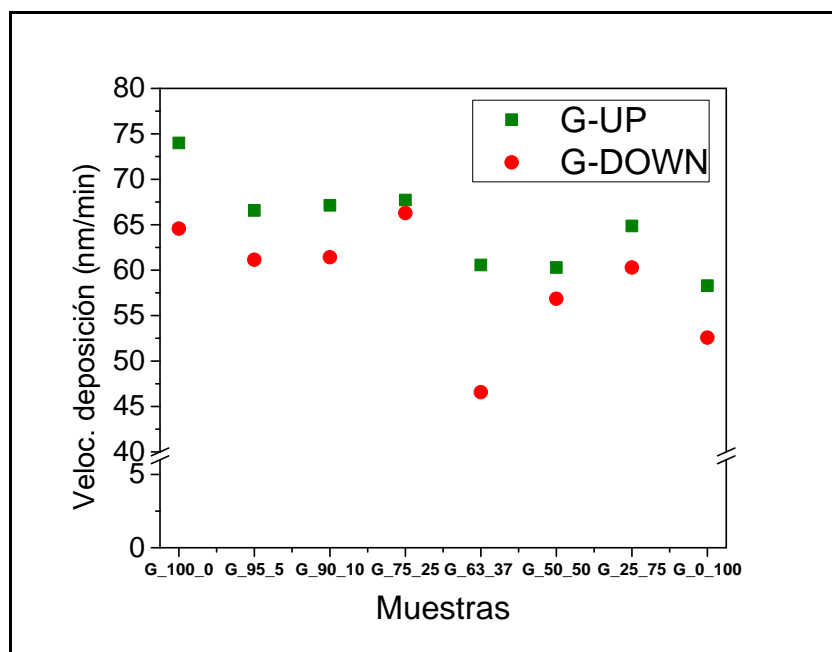


Figura 8.7: Velocidad de deposición de las muestras de la serie G.

Tabla 8-14: Espesores y velocidad de deposición de los recubrimientos de la serie B UP y DOWN.

Muestra	Espesor (μm)		$V_{\text{deposición}}$ (nm/min)	
	UP	DOWN	UP	DOWN
B1	$2,36 \pm 0,07$	$2,29 \pm 0,08$	67	66
B2	$2,42 \pm 0,11$	$1,85 \pm 0,09$	69	53
B3	$2,12 \pm 0,04$	$1,63 \pm 0,06$	61	47
B4	$2,12 \pm 0,03$	$1,58 \pm 0,05$	60	45

En la Figura 8.8 se puede observar una tendencia a disminuir ligeramente la velocidad de deposición al aumentar el bias (valor absoluto) para las muestras de la serie B UP y DOWN. Ese mismo comportamiento fue observado por Koller *et al.* en recubrimientos $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ y $(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_3$ depositados por arco catódico, el cual achacaron a un efecto de *re-sputtering* debido al incremento de energía cinética de las partículas [KOL17].

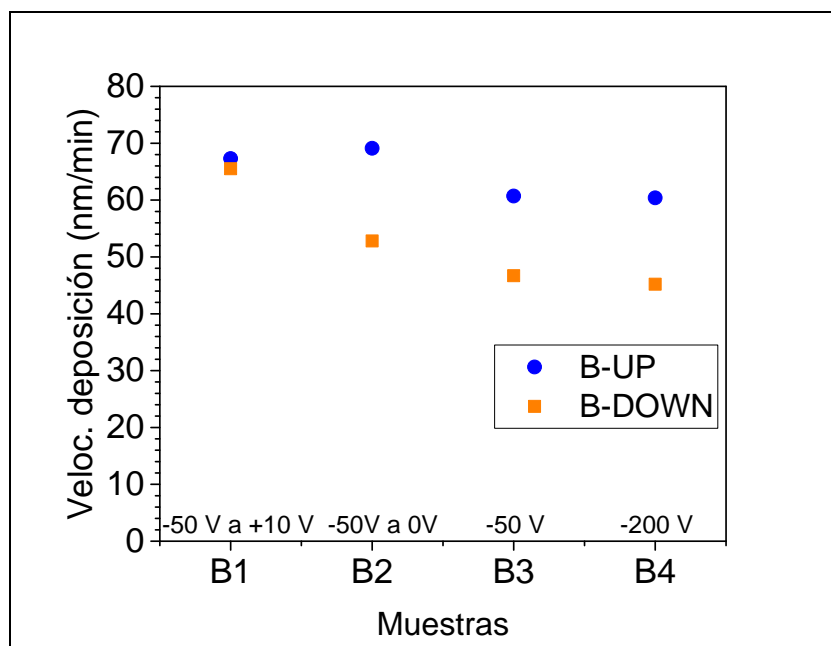


Figura 8.8: Velocidad de deposición de las muestras de la serie B.

8.2.4 SEM

Las muestras de silicio recubiertas con las capas CrAlON se fracturaron para analizar por SEM su sección transversal y estudiar así la microestructura de los recubrimientos.

En las Figuras 8.9 y 8.10 se muestran las imágenes obtenidas para los recubrimientos de la serie G, UP y DOWN, depositados con distinta relación N_2/O_2 . En ellas se puede observar que las muestras G_100_0 (nitruros) presentan una microestructura columnar compacta. Las muestras G_95_5 (oxinitruros) también, apreciándose la estructura columnar más nítidamente. En cuanto al resto de las muestras (de la G_63_37 a la G_0_100) los recubrimientos presentan una microestructura mucho más irregular con tendencia a formar estructura columnar y con gran presencia de microgotas a lo largo del crecimiento de la capa. En las muestras G_90_10 y G_75_25, pese a tener una composición química correspondiente a un óxido, se puede observar una estructura compacta y de grano fino en lugar de la columnar del resto de los óxidos. Al comparar muestras depositadas con igual relación de gases durante la deposición, pero con distinta relación Al/Cr (muestras UP & DOWN) no se han observado diferencias notables

salvo en dos ocasiones: las muestras G_90_10-DOWN y G_63_37-DOWN, que presentan espesores significativamente menores que sus respectivos UP y que el resto de recubrimientos. Esto puede deberse a problemas de envenenamiento de los cátodos durante los procesos de deposición, que imposibilitaron, en ambos casos, depositar material a lo largo de todo el proceso. En general, los cátodos de CrAl 30/70 sufrieron problemas de envenenamiento más graves durante la deposición que los cátodos de CrAl 50/50 debido a que la alúmina presenta un carácter más aislante que la cromia [SAM82].

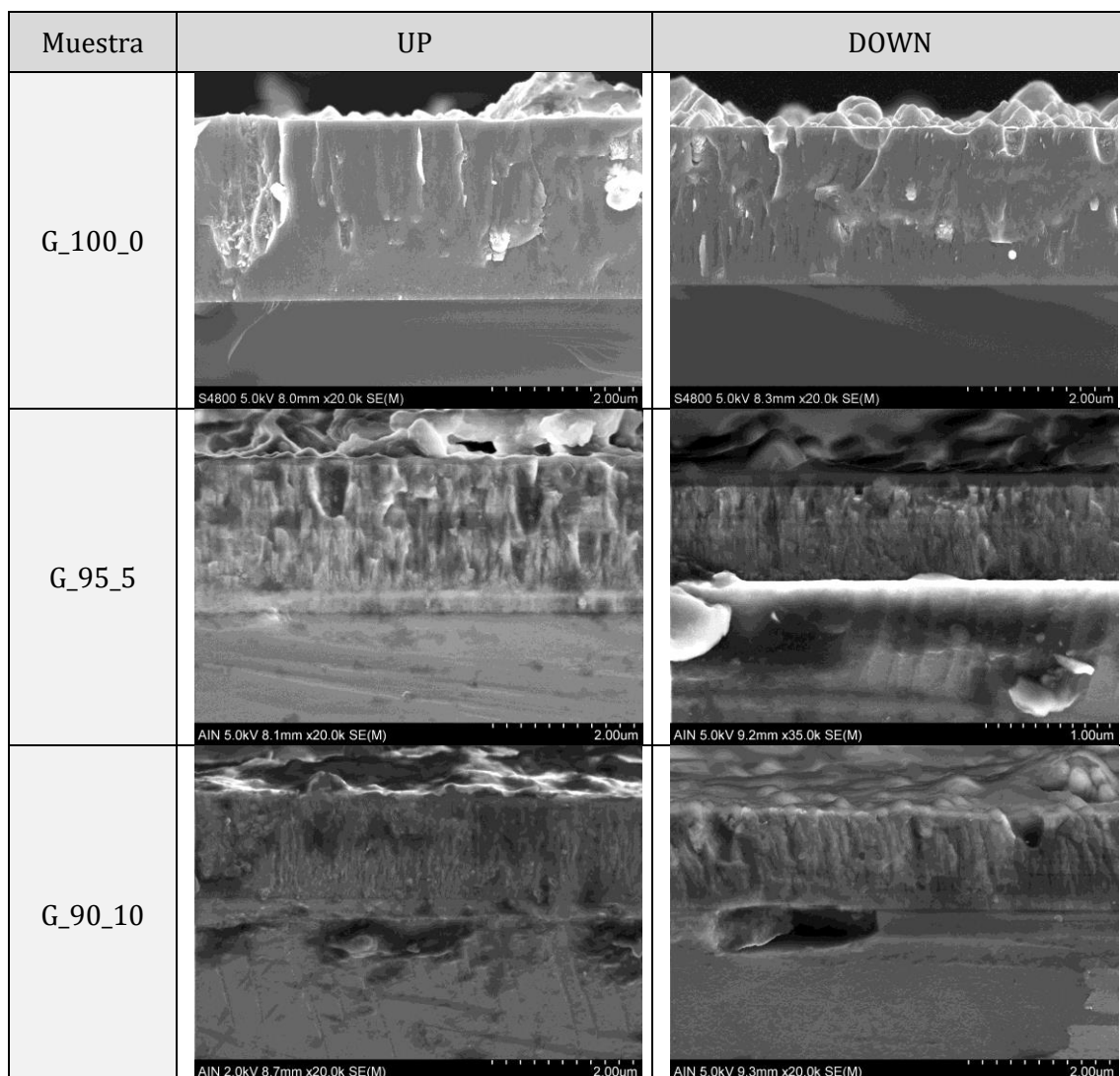


Figura 8.9: Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos CrAlON UP y DOWN de la serie G, muestras G_100_0 a G_90_10.

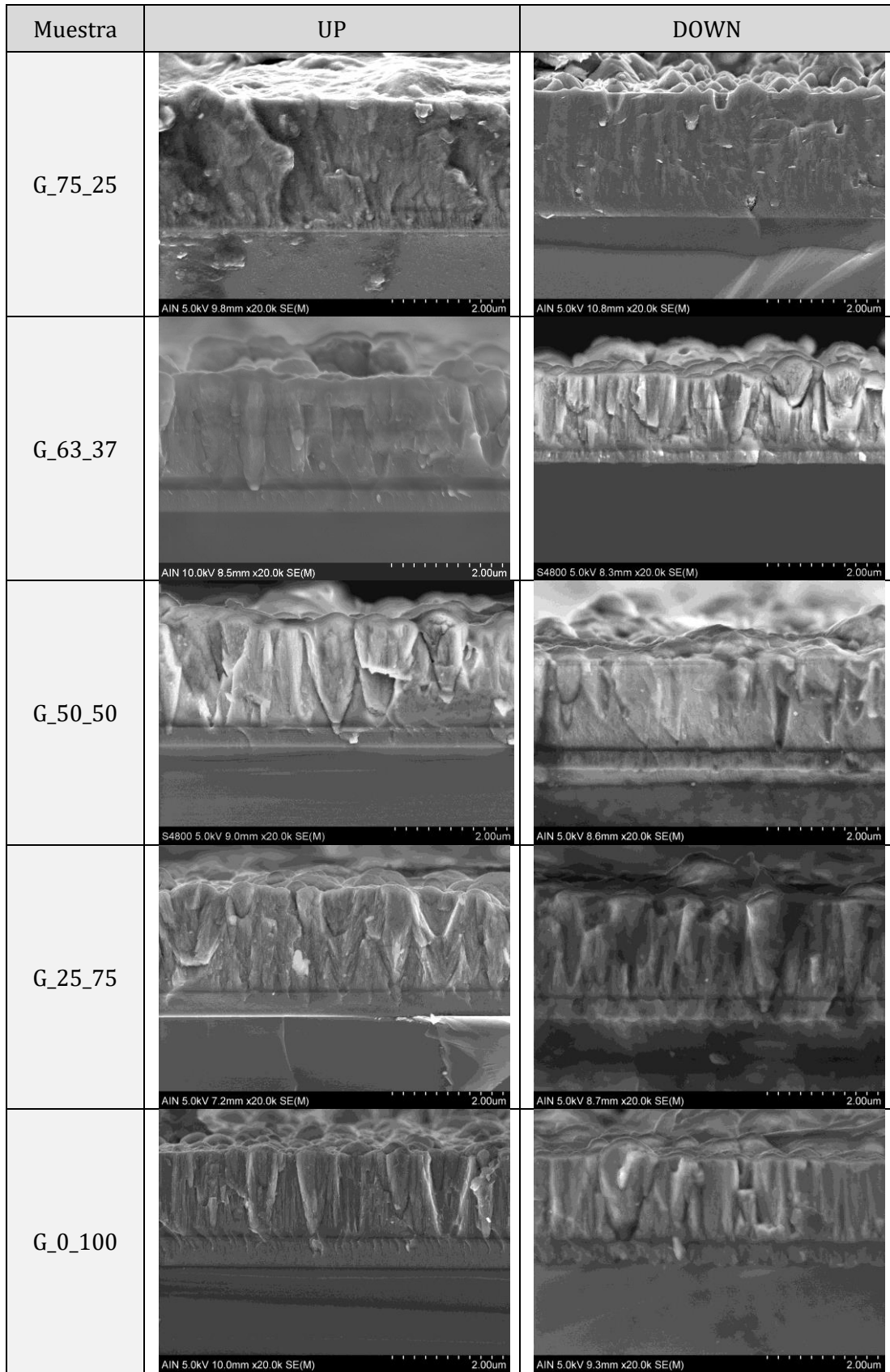


Figura 8.10: Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos CrAlON UP y DOWN de la serie G, muestras G_75_25 a G_0_100.

En la Figura 8.11 se presentan las secciones transversales de las muestras de la serie B, depositadas con distinto *bias*, UP y DOWN. En las imágenes se observa cómo la microestructura es columnar y que los recubrimientos presentan gran cantidad de microgotas a lo largo del crecimiento de los mismos, salvo en el caso de las muestras B4. Éstas, depositadas con *bias* -200 V, presentan una estructura más compacta, con una aparente inhibición del crecimiento columnar.

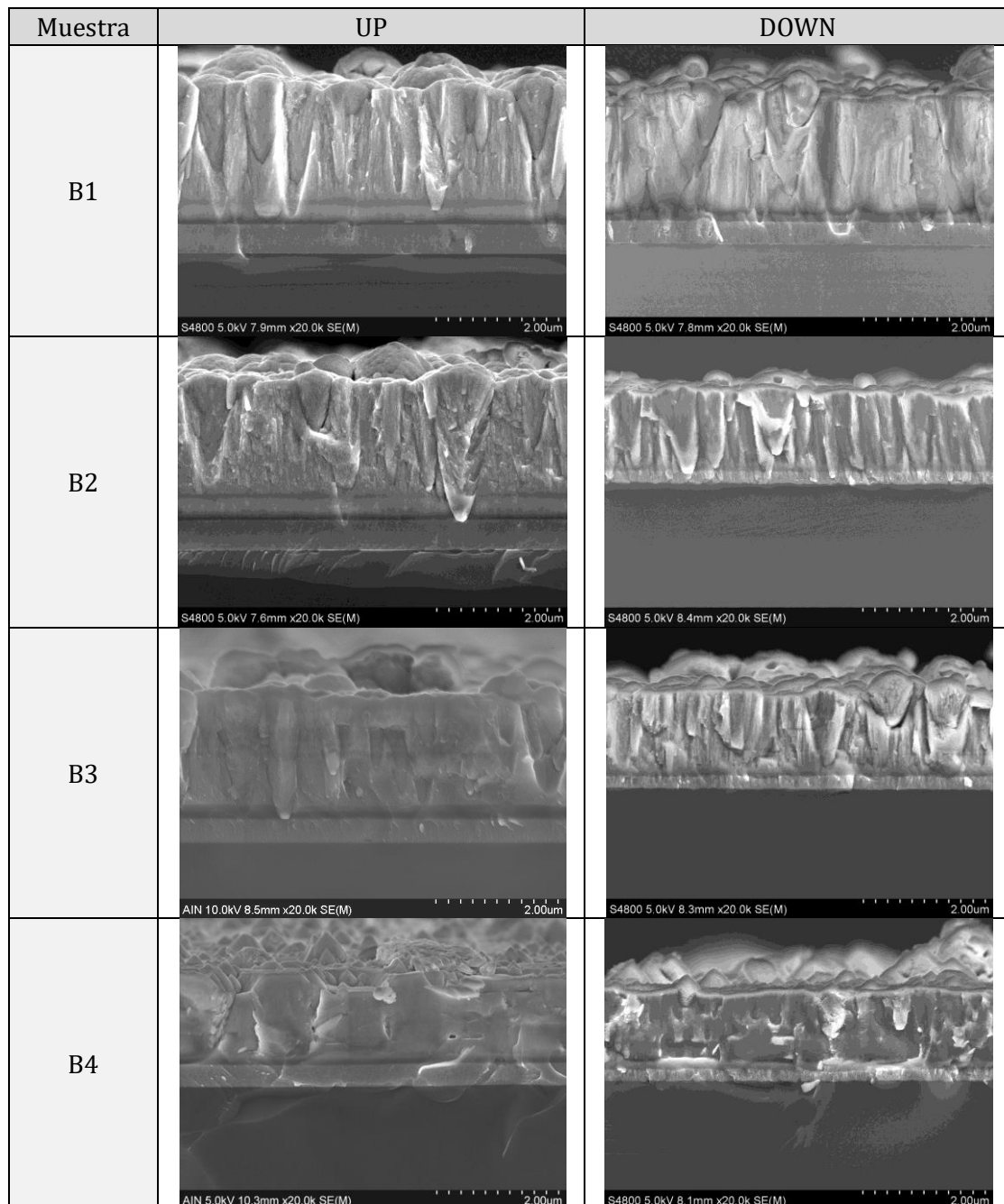
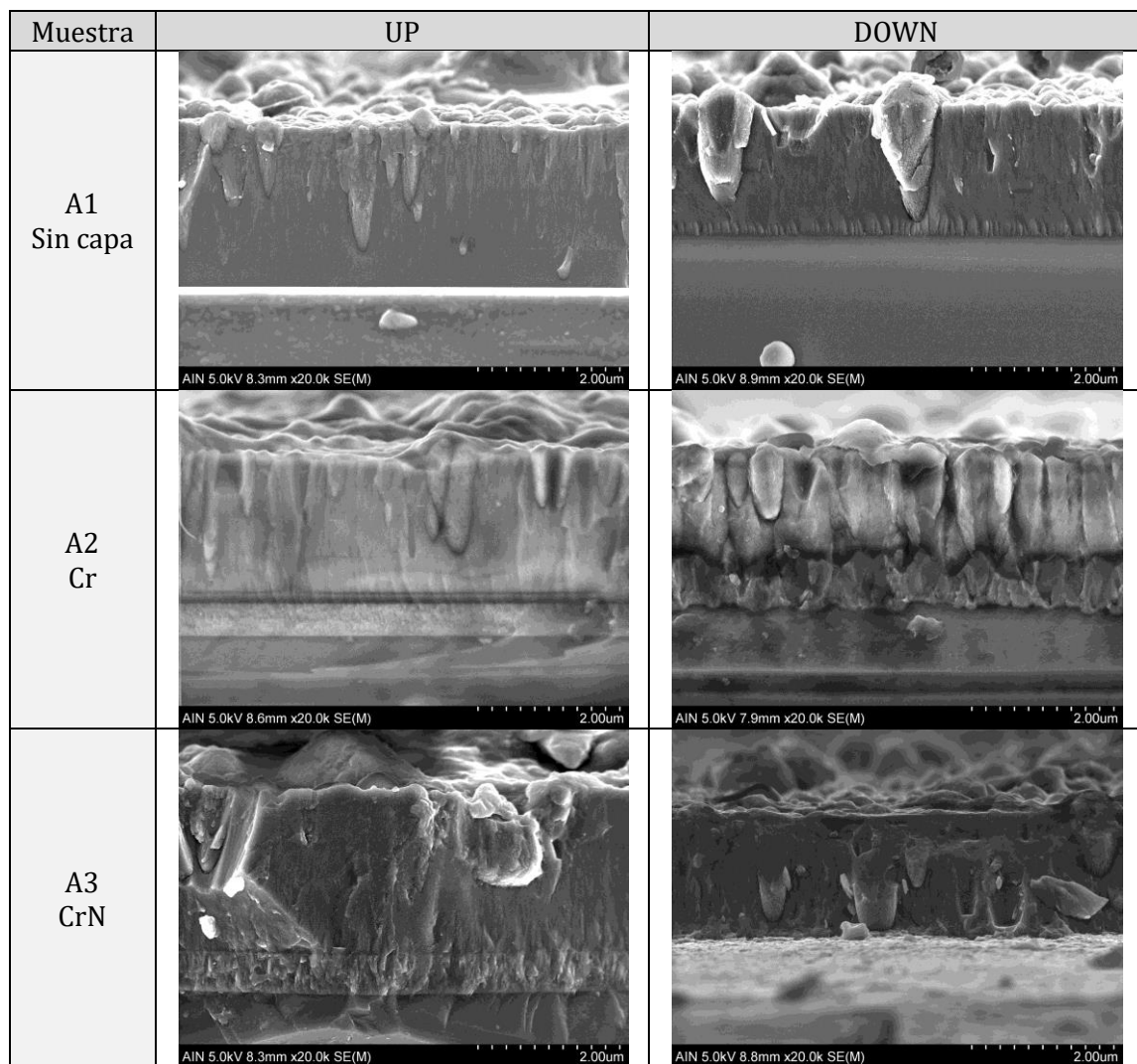


Figura 8.11. Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos CrAlON UP y DOWN con distinto *bias*.

Finalmente, en la Figura 8.12 se muestran las imágenes de las secciones transversales de las muestras de la serie A, depositadas aplicando distinta capa de anclaje. En todas ellas se puede observar dicha capa de anclaje, salvo en las A1-UP y A1-DOWN, dado que se depositó directamente la capa de CrAlON.

Al comparar las muestras A1 con las muestras A2, A3 y A4 (con capa de anclaje de Cr, CrN y CrAlN, respectivamente) se puede observar que las primeras muestras presentan una microestructura mucho más compacta, mientras que en las muestras con capa de anclaje el crecimiento columnar está más marcado.

En el caso de la muestra A5, en la que se co-implantó Cr y Al a -900 V y se depositó CrAlN a continuación, se observa como el sustrato de silicio ha sido dañado por el bombardeo de los iones durante la co-implantación [GEO17].



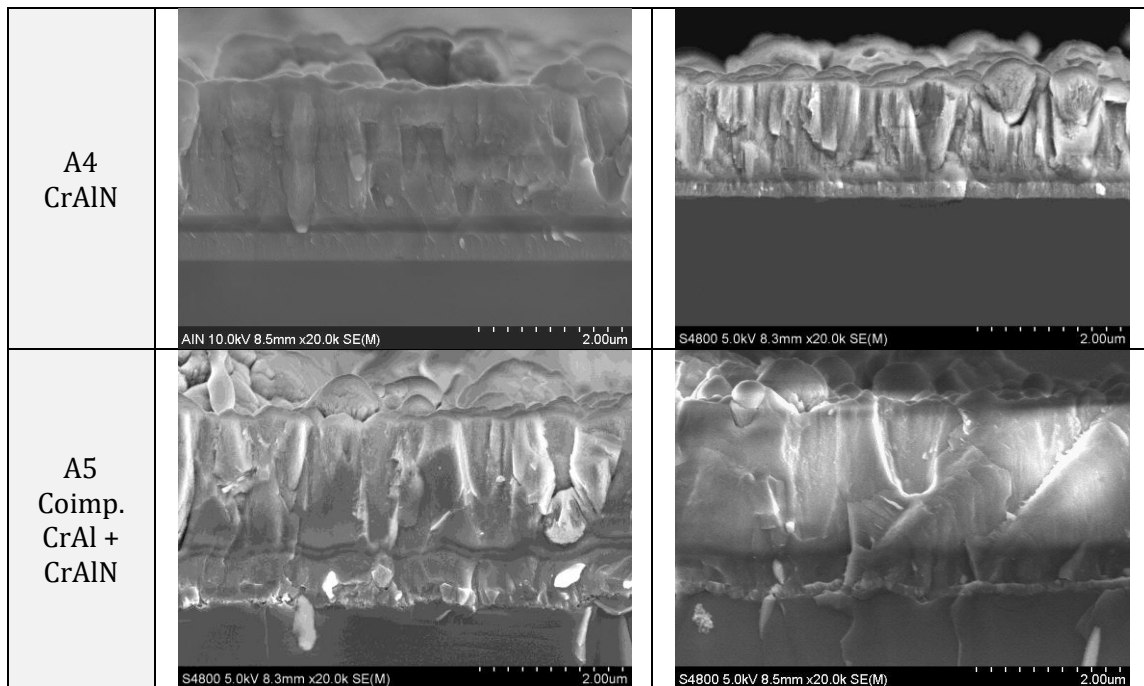


Figura 8.12: Imágenes SEM de la sección transversal de las capas CrAlON UP y DOWN con distinta capa de anclaje.

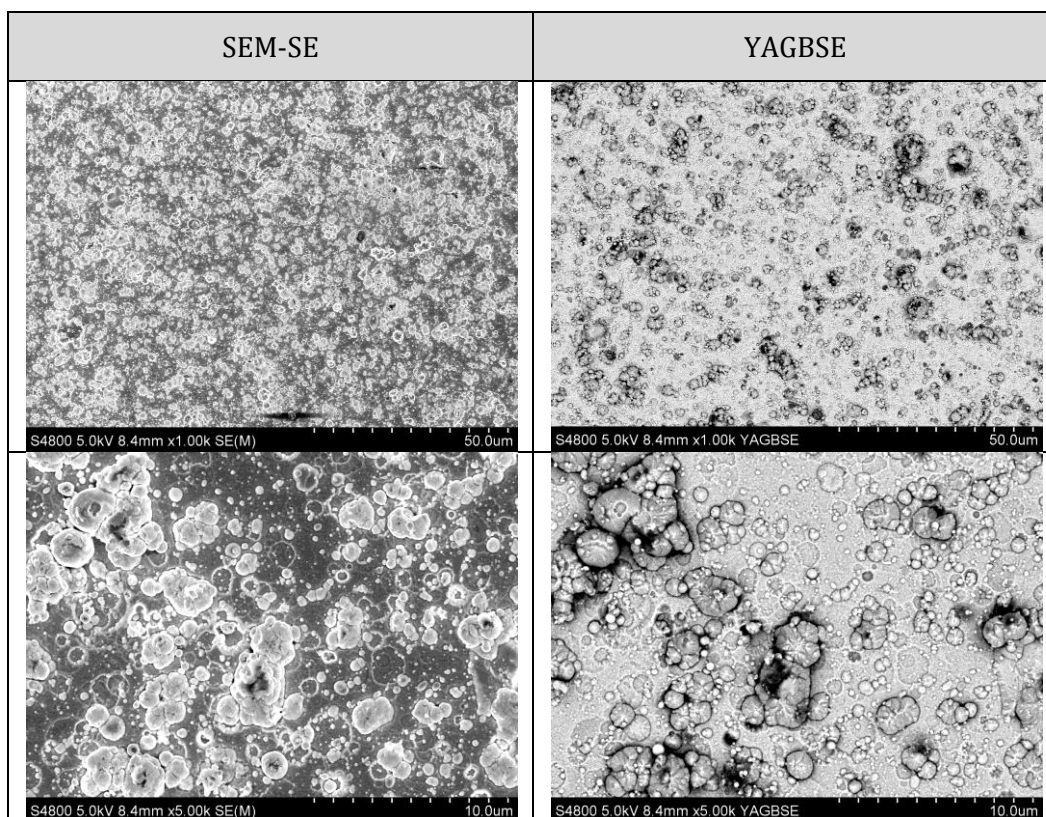


Figura 8.13: Imágenes SEM y YAGBSE de la superficie de la muestra B4-UP.

Se obtuvieron también imágenes SEM y YAGBSE de la superficie de las muestras con el fin de observar la topografía superficial de los recubrimientos. En todos los casos se observó la presencia de gran cantidad de microgotas, tal y como se muestra en las Figuras 8.12 y 8.13.

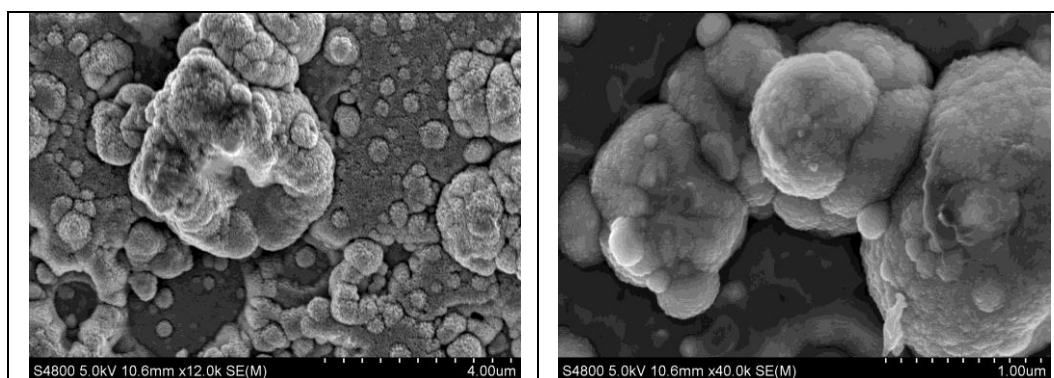


Figura 8.14: Imágenes SEM de la muestra B4 – UP a mayores aumentos.

8.2.5 Difracción de rayos X, GI-XRD

Para el análisis de la estructura cristalina de las muestras se realizaron ensayos de difracción de rayos X con una fuente de Cr, $\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$, en configuración de incidencia rasante a 1° . En la Figura 8.15 se muestran los difractogramas obtenidos sobre las muestras de silicio para las muestras de la serie G-UP.

Se puede observar que el recubrimiento G_100_0-UP, con estequiometría $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})(\text{N}_{0,95}\text{O}_{0,05})_{0,57}$, presenta la estructura cristalográfica del CrN cúbico centrado en las caras, fcc. Los picos de los planos (111), (200) y (220) de la fase fcc aparecen desplazados hacia ángulos mayores ($58,1^\circ$, $68,2^\circ$ y $105,1^\circ$) debido posiblemente a la sustitución del cromo por aluminio en la red [CHE15, LEB09]. Se observa además a $66,4^\circ$ la señal de los planos (111) del Cr cúbico centrado en las caras. En el caso de del recubrimiento G_95_5-UP, con estequiometría, $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{0,96}(\text{O}_{0,58}\text{N}_{0,42})_{1,04}$, la intensidad de los picos disminuye sensiblemente debido a la presencia de oxígeno en la red, disminuyendo la cristalinidad del compuesto. Además, se observa una mayor intensidad de difracción del plano (220) con respecto al recubrimiento G_100_0-UP.

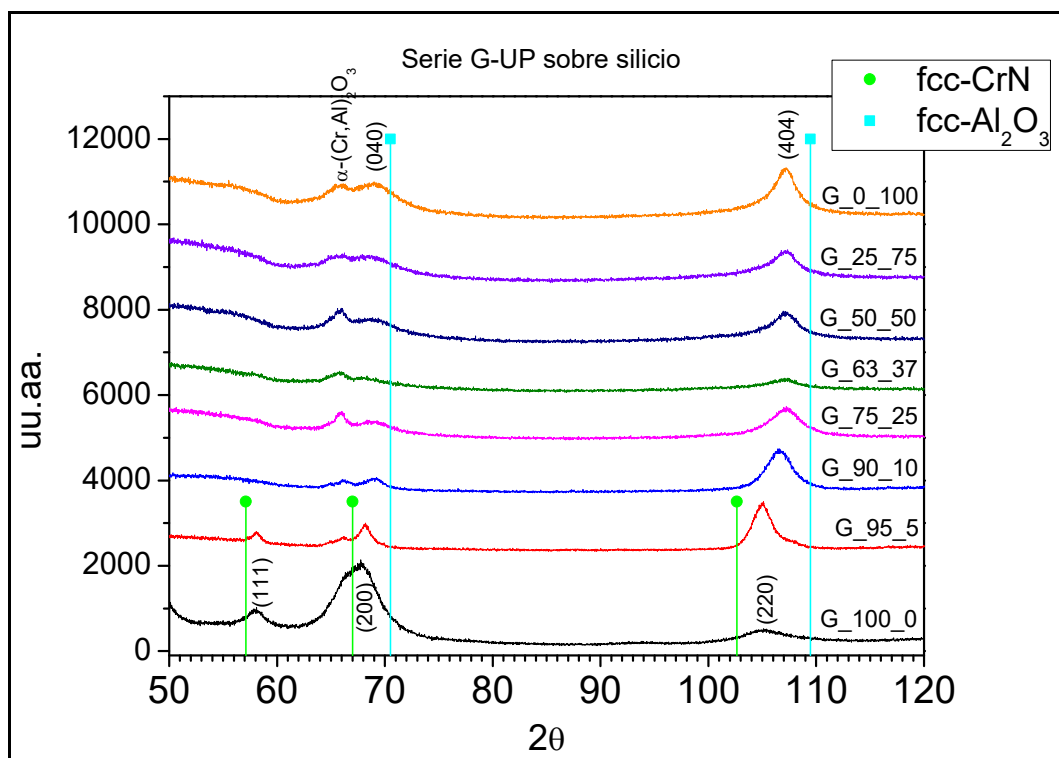


Figura 8.15: Difractogramas de las muestras de la serie G-UP depositadas sobre silicio.

En los espectros de las seis muestras restantes, óxidos con estequiometrías cercanas a $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_2\text{O}_3$, se pueden observar picos a $68,8^\circ$ y $107,3^\circ$. Estos podrían corresponder a los planos (040) y (404) de la fcc- Al_2O_3 desplazados hacia ángulos menores respecto a su posición teórica ($70,5^\circ$ y $109,5^\circ$). Este hecho podría deberse a la sustitución de Cr en la red cristalina de la alúmina cúbica. A $65,8^\circ$ - $66,0^\circ$ se observa un pico que podría ser compatible con la señal de los planos (113) de una solución sólida α - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ [DIE10, EDL13, KOL17, NAJ13].

En la Figura 8.16 se muestran los difractogramas obtenidos para la serie G-DOWN. En ella se puede observar que la muestra G_100_0-DOWN, con estequiometría $(\text{Cr}_{0,35}\text{Al}_{0,65})(\text{N}_{0,97}\text{O}_{0,03})_{0,84}$ presenta la estructura cristalográfica del AlN hexagonal. Los picos de los planos (100), (002) y (101) de la fase wurtzita aparecen ligeramente desplazados a ángulos menores, a aproximadamente $49,4^\circ$, $54,4^\circ$ y $57,4^\circ$, posiblemente debido a la sustitución de aluminio por cromo. Se observa además la fase fcc-CrN, aunque con menor intensidad que en la muestra UP. En la muestra G_95_5-DOWN, con estequiometría $(\text{Cr}_{0,38}\text{Al}_{0,62})_{0,92}(\text{O}_{0,95}\text{N}_{0,05})_{1,08}$, presenta

el pico de los planos (013) del h-AlN y presenta picos débiles de los planos (111), (200) y (202) del fcc-(Cr,Al)N.

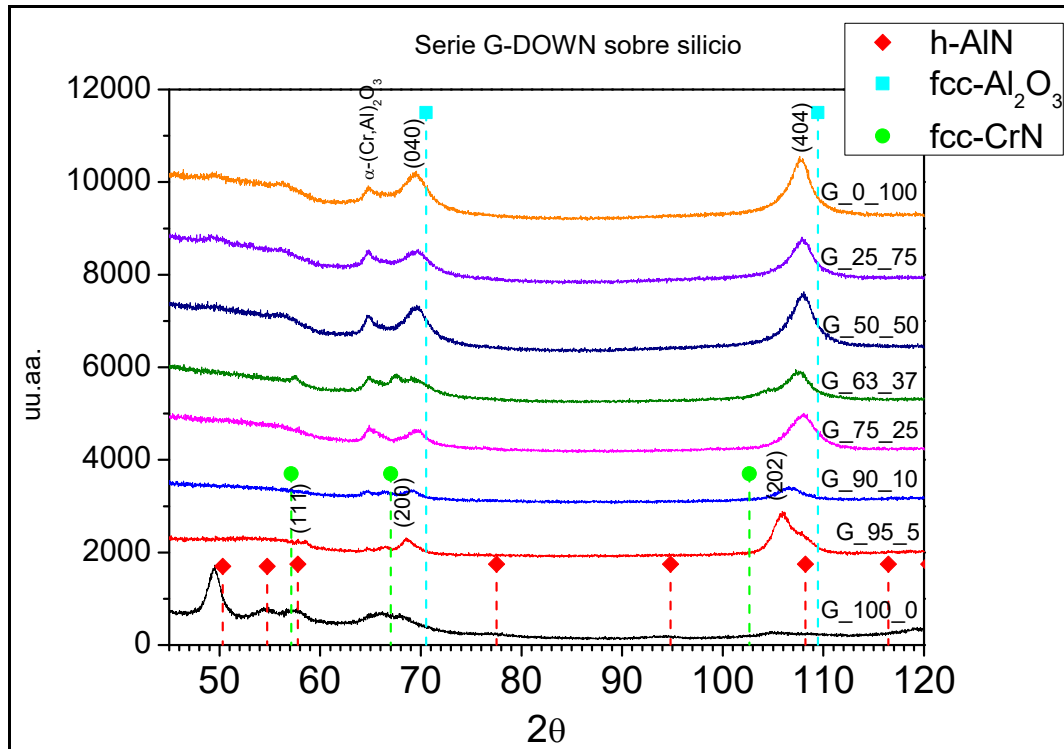


Figura 8.16: Difractogramas de las muestras de la serie G-DOWN depositadas sobre silicio.

En los espectros de las seis muestras restantes, todas ellas óxidos con estequiometrías cercanas a $(\text{Cr}_{0,34}\text{Al}_{0,66})_2\text{O}_3$, se pueden observar picos a $69,5^\circ$ y $107,8^\circ$, correspondientes a los planos (040) y (404) de la fcc- Al_2O_3 , pero desplazados hacia ángulos menores respecto de su posición teórica ($70,5^\circ$ y $109,5^\circ$), pudiendo deberse a la sustitución de Cr en la red cristalina de la alúmina cúbica. El desplazamiento observado en estas muestras es menor que el observado en las muestras G-UP, lo que es compatible con la menor cantidad de cromo presente en los recubrimientos DOWN. En el caso de la muestra G_{90_10}-DOWN parece poseer una microestructura intermedia entre la observada entre el resto de óxidos y el oxinitruro G_{95_5}-DOWN.

Al analizar los difractogramas de los cuatro óxidos de la serie B-UP (Figura 8.17), con estequiometrías cercanas a $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_2\text{O}_3$, se pueden observar dos picos a

68,8° y 107,3° aproximadamente, que de nuevo podrían atribuirse a la señal de los planos (040) y (404) de la fcc-Al₂O₃ desplazados hacia ángulos menores respecto a su posición teórica por una posible sustitución de aluminio por cromo en la misma. A 65,8°-66,0° se observa nuevamente un pico que podría asignarse a los planos (113) de una solución sólida α -(Al,Cr)₂O₃. Se observa además una mayor señal en el caso de la muestra B4-UP, con *bias* -200 V, lo que parece indicar que *bias* mayores (en valor absoluto) dan lugar a compuestos más cristalinos debido a una mayor energía de los iones depositados [BRI03].

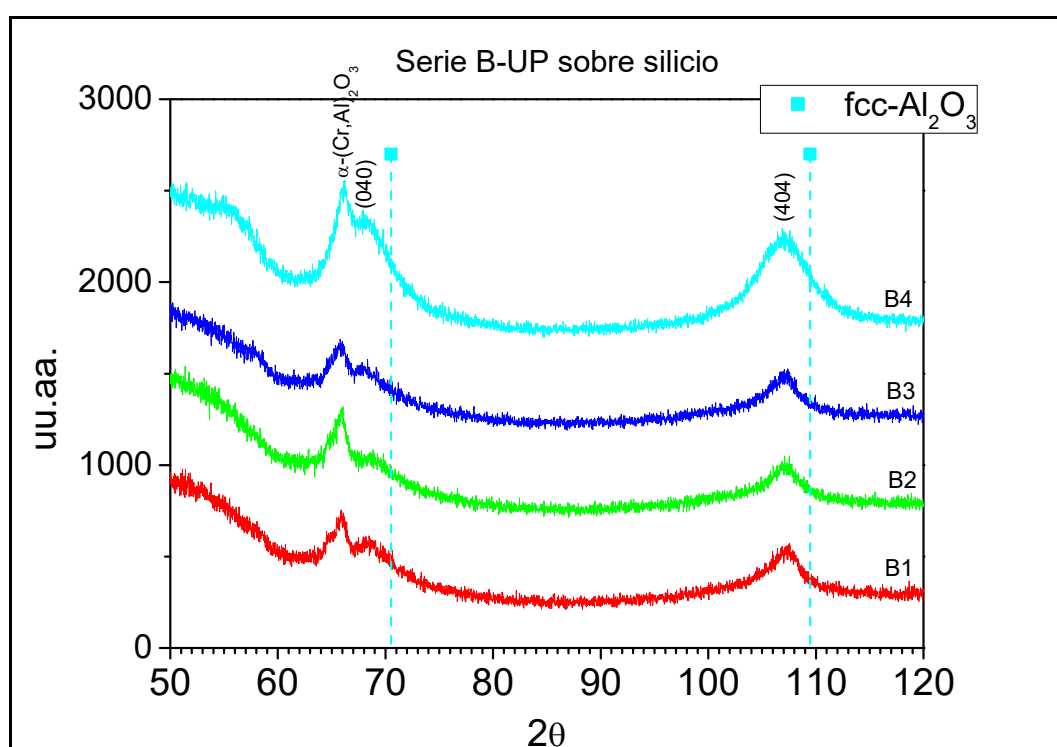


Figura 8.17: Difractogramas de las muestras de la serie B-UP depositadas sobre silicio.

En el caso de la serie de muestras B-DOWN (Figura 8.18), cuyas estequiometrías son cercanas a (Cr_{0,34}Al_{0,66})₂O₃, se observan dos picos situados a 67,5°-68,1° y 106,9°-107,9° aproximadamente, que de nuevo podrían atribuirse a la señal de los planos (040) y (404) de la fcc-Al₂O₃ desplazados hacia ángulos menores respecto a su posición teórica. Como en casos anteriores, a 65,8°-66,0° se observa nuevamente un pico que podría deberse a los planos (113) de una solución sólida α -(Al,Cr)₂O₃.

Los recubrimientos B2-DOWN y B3-DOWN presentan además señal de los planos (111), (200) y (220) del fcc-CrN a ángulos mayores, debido a la sustitución del Cr por Al. Dicha señal proviene de la capa anclaje de CrAlN, que en estas muestras se observa debido a su menor espesor.

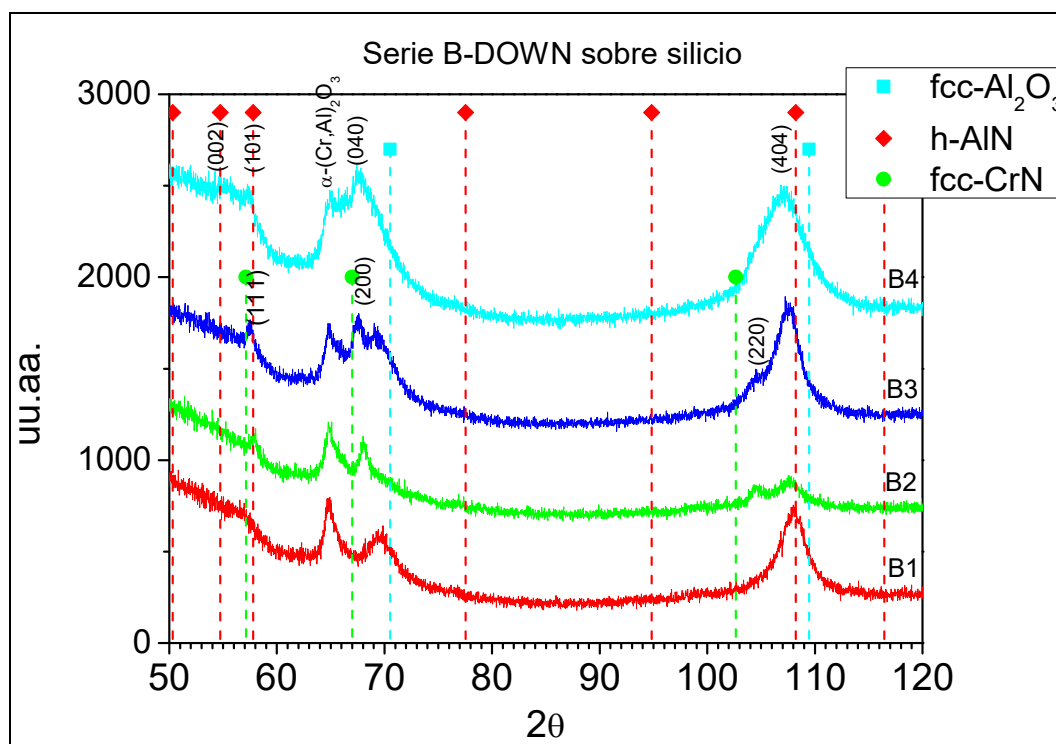


Figura 8.18: Difractogramas de las muestras de la serie B-DOWN depositadas sobre silicio.

Al analizar los cinco recubrimientos de la serie A-UP por GI-XRD se han obtenido difractogramas muy similares (Figura 8.19). En todos ellos se pueden observar dos señales (a 68,8° y 107,1°) de los planos (040) y (404) de las fcc-Al₂O₃, desplazados hacia ángulos menores respecto a su posición teórica. Como en ocasiones anteriores, aparece una señal a 65,8°–66,0° que pudiera pertenecer a los planos (113) de una solución sólida α -(Al,Cr)₂O₃.

Mencionar que, en el caso de la muestra A3 –con capa de anclaje CrN– se observa además a 102,4° la señal de los planos (202) del nitruro de cromo cúbico centrado en las caras, fcc-CrN.

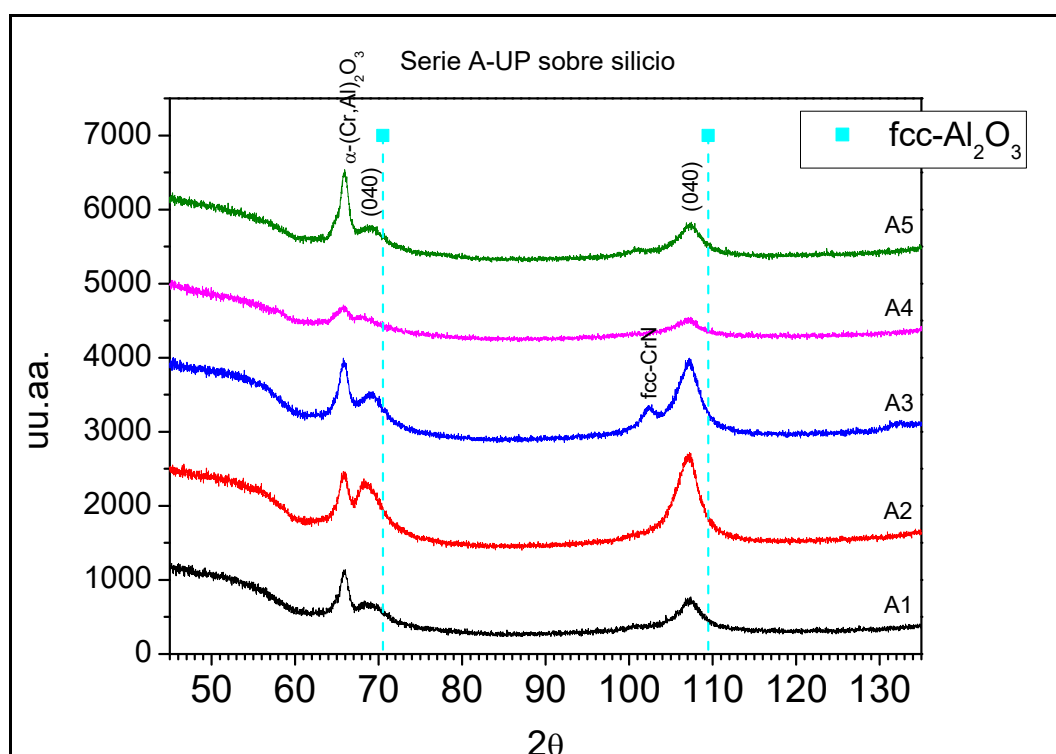


Figura 8.19: Difractogramas de las muestras de la serie A-UP depositadas sobre silicio.

En el caso de los recubrimientos de la serie A-DOWN se han obtenido difractogramas similares (Figura 8.20). En todos ellos se pueden observar dos señales (a $69,5^\circ$ y 108°) de los planos (040) y (404) de la fcc- Al_2O_3 . Como en ocasiones anteriores, aparece una señal a $64,8^\circ$ que pudiera pertenecer a los planos (113) de una solución sólida α -(Al,Cr) $_2$ O $_3$.

La muestra A2 presenta además, a $66,5^\circ$, $78,1^\circ$ y $124,7^\circ$, la señal de los planos (111), (200) y (202) del fcc-Cr, presente en la capa de anclaje de dicho recubrimiento. En el espectro de la muestra A3, con capa de anclaje CrN, se observa además, a $102,4^\circ$, la señal de los planos (202) del nitruro de cromo cúbico centrado en las caras, fcc-CrN. La muestra A4, con capa de anclaje CrAlN, presenta a $67,6^\circ$ la señal de los planos (200) del fcc-CrN desplazada a ángulos menores respecto a su posición teórica, debido a la sustitución de átomos de cromo por aluminio.

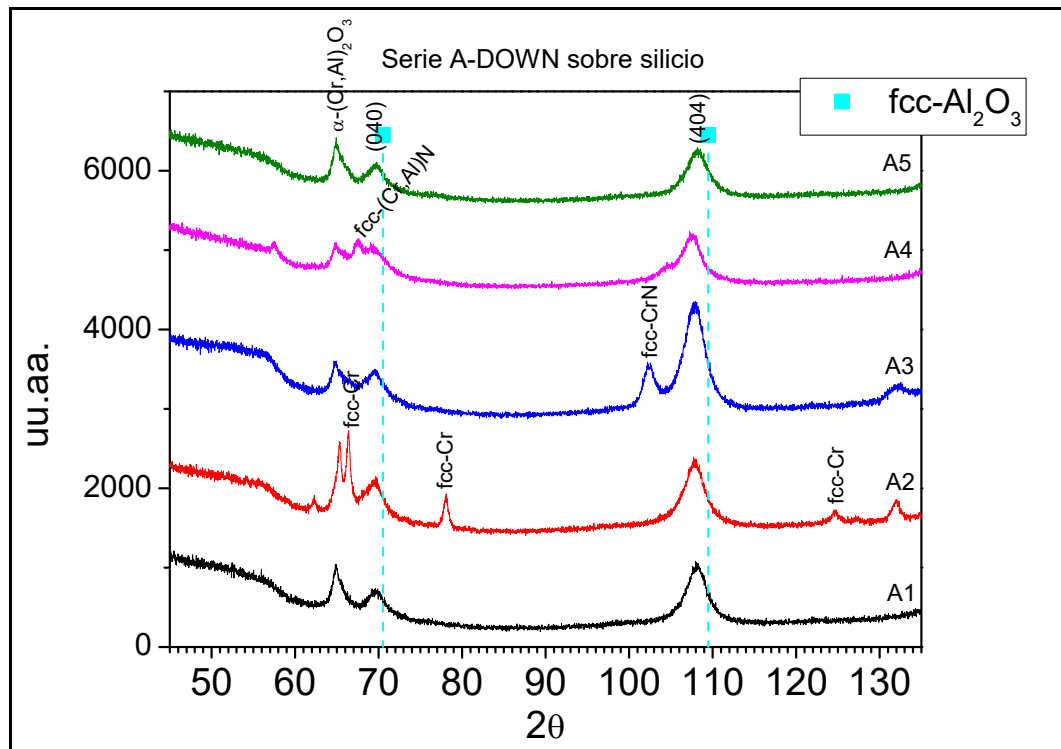


Figura 8.20: Difractogramas de las muestras de la serie A-DOWN depositadas sobre silicio.

8.2.6 TEM

Con el fin de estudiar si la microestructura fina de los recubrimientos CrAlON puede verse afectada por el depósito previo de una capa de anclaje y/o por la composición de los cátodos de partida, se analizaron por TEM tres muestras: la A4-UP (Ref.), con capa de anclaje de CrAlN y depositada a partir de cátodos 50/50 de cromo-aluminio, la A4-DOWN (Ref.), con capa anclaje de CrAlN y depositada a partir de cátodos 30/70 de cromo-aluminio, y la A1-UP, sin capa de anclaje y depositada a partir de cátodos 50/50 de cromo-aluminio. La Tabla 8-15 resume las condiciones de depósito que diferencian a las muestras estudiadas por TEM.

Tabla 8-15: Características de las muestras A4-UP y DOWN y A1-UP estudiadas por TEM.

	A4-UP	A4-DOWN	A1-UP
Composición de los cátodos de Cr/Al	50:50	30:70	50:50
Capa de anclaje	CrAlN	CrAlN	No

Muestra A4-UP

La Figura 8.21 muestra dos imágenes de campo claro del recubrimiento A4-UP, en las que la dirección de crecimiento del recubrimiento viene marcada por las flechas rojas. En las mismas se pueden diferenciar 4 zonas: una primera, Z0, correspondiente al sustrato (*thin substrate buffer*) de 10 nm de espesor, y tres zonas correspondientes al recubrimiento. La zona más cercana al sustrato, Z1, tiene unos 340 nm de espesor; la parte central, Z2, unos 270 nm; y la parte más alejada, Z3, en la que la presencia de microgotas (marcadas en verde) genera una estructura rugosa, posee espesor de entre 450 y 800 nm.

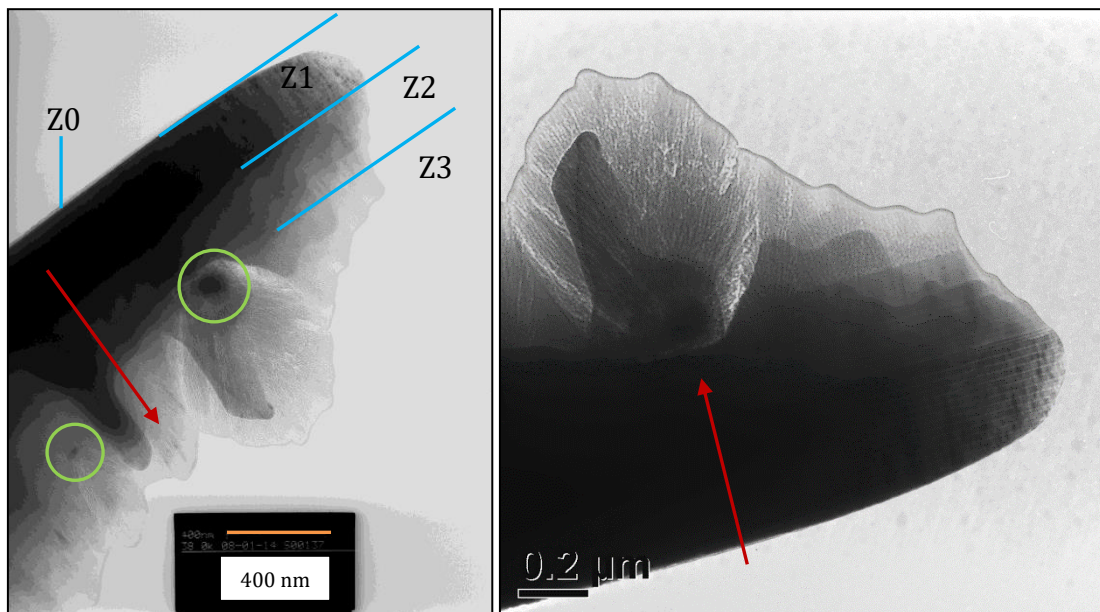


Figura 8.21: Imágenes TEM de campo claro de la muestra A4-UP.

La zona Z1 (ver Figura 8.22 izqda.), que se corresponde con la capa de anclaje de CrAlN, es totalmente cristalina (Figura 8.22 dcha), tiene una estructura fcc y muestra una estructura multicapa probablemente debida a la rotación del sustrato durante la deposición, tal y como se explicó en el apartado 7.4 *Discusión*.

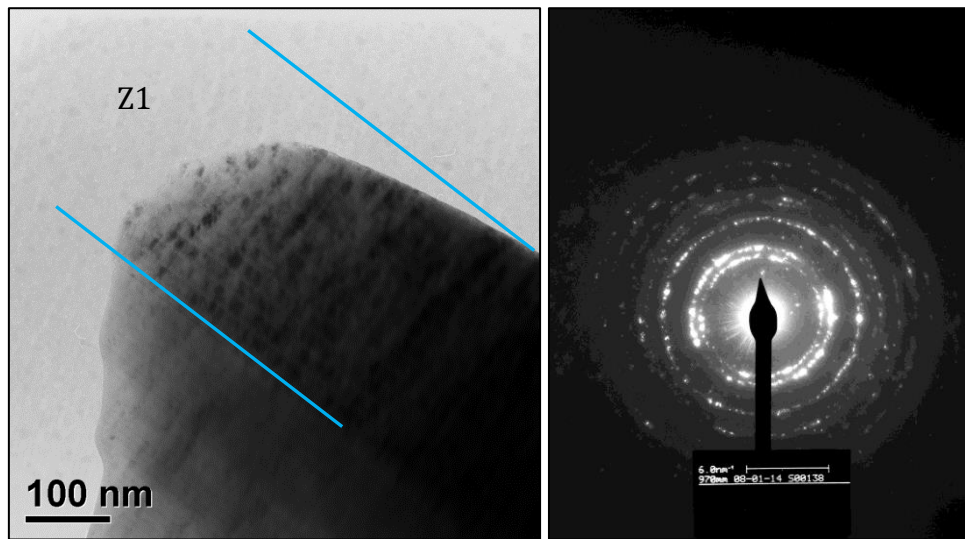


Figura 8.22: Imagen TEM en campo claro (izqda.) e imagen de difracción (dcha.) de la zona Z1 de la muestra A4-UP.

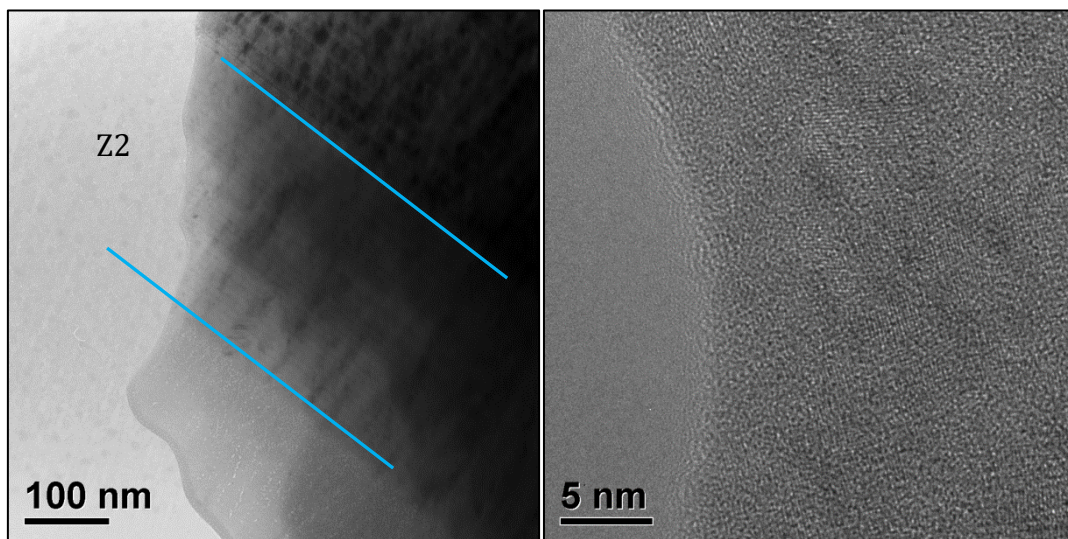


Figura 8.23: Imagen TEM en campo claro (izqda.) e imagen de alta resolución (dcha.) de la zona Z2 en la muestra A4-UP.

La zona Z2 (Figura 8.23) presenta también una estructura multicapa, aunque el contraste entre las capas es menor. Dicha zona también presenta mayoritariamente una estructura cristalina, aunque al observar las imágenes de alta resolución se puede observar la presencia de fases amorfas en las mismas.

La zona Z3 está principalmente formada por microgotas generadas durante el proceso de deposición. Esta región está formada por dos fases, una cristalina y otra amorfa tal y como se puede observar en la Figura 8.24.

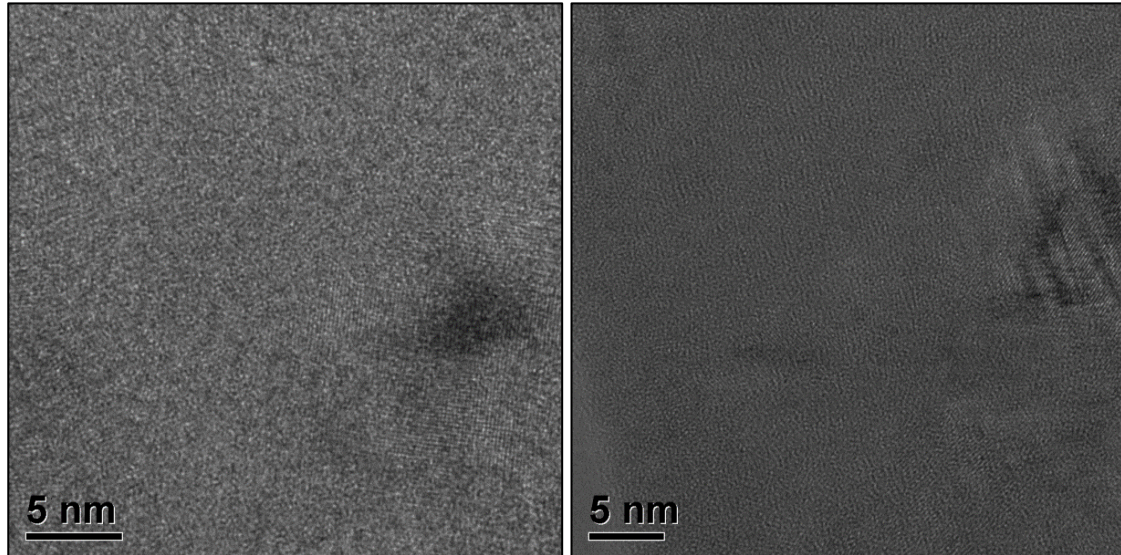


Figura 8.24: Imágenes de alta resolución obtenidas en la Z2 de la muestra A4-UP.

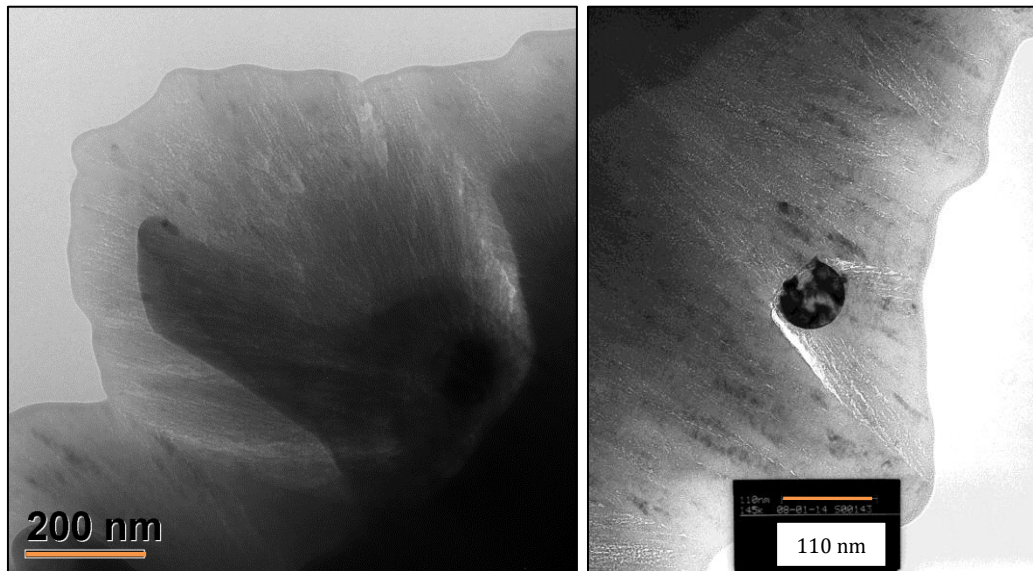


Figura 8.25: Imágenes de microgotas observadas en la zona Z3 de la muestra A4-UP.

Dicha zona además presenta una estructura de pluma, debido al crecimiento de capa alrededor de microgotas, en las que se observan zonas más brillantes debidas a una reducción de la densidad en las áreas amorfas (Figura 8.21 y Figura 8.25).

Muestra A1-UP

La Figura 8.26 muestra dos imágenes de campo claro del recubrimiento A1-UP, en las que la dirección de crecimiento del recubrimiento viene marcada por las flechas rojas. En las mismas se pueden diferenciar 3 zonas: una primera, Z0, correspondiente al sustrato (*thin substrate buffer*) de 10 nm de espesor (Figura 8.27 izqda.), y 2 correspondientes al recubrimiento: siendo la más cercana al sustrato, Z1, de 1 μm de espesor y la parte más alejada, Z2, en la que la presencia de microgotas (marcadas en verde) es mucho mayor generando una estructura rugosa.

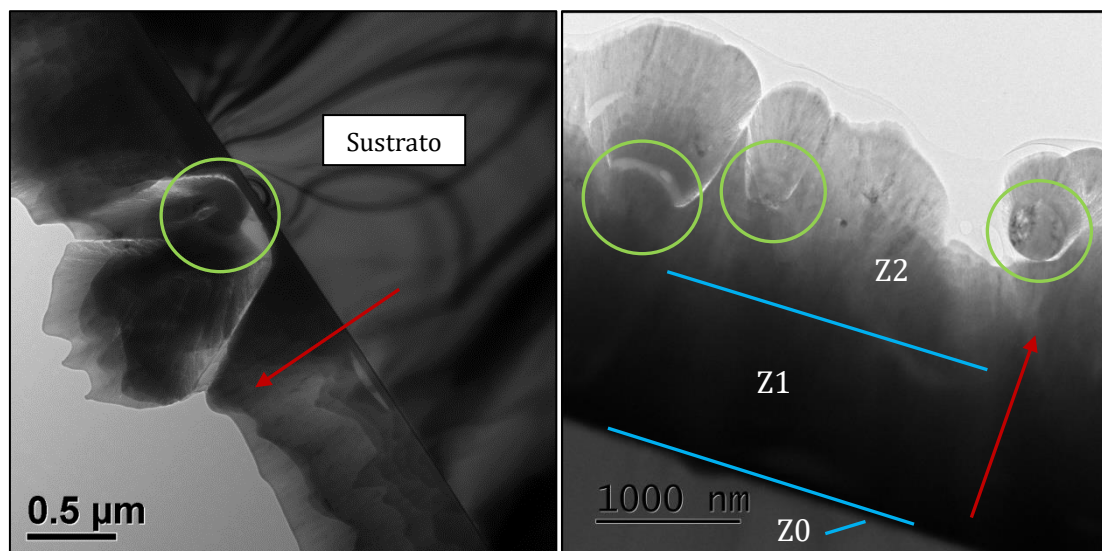


Figura 8.26: Imágenes TEM en campo claro de la muestra A1-UP.

La zona Z1 presenta una microestructura multicapa (Figura 8.27 dcha.) que se extiende por todo el recubrimiento A1-UP. La zona Z1 es totalmente cristalina observándose un crecimiento como de pluma. Tal y como se observa en la Figura 8.26 izqda., esta zona presenta alguna microgota. Sin embargo, es en la zona Z2 donde mayor concentración de microgotas hay (Figura 8.26 dcha.).

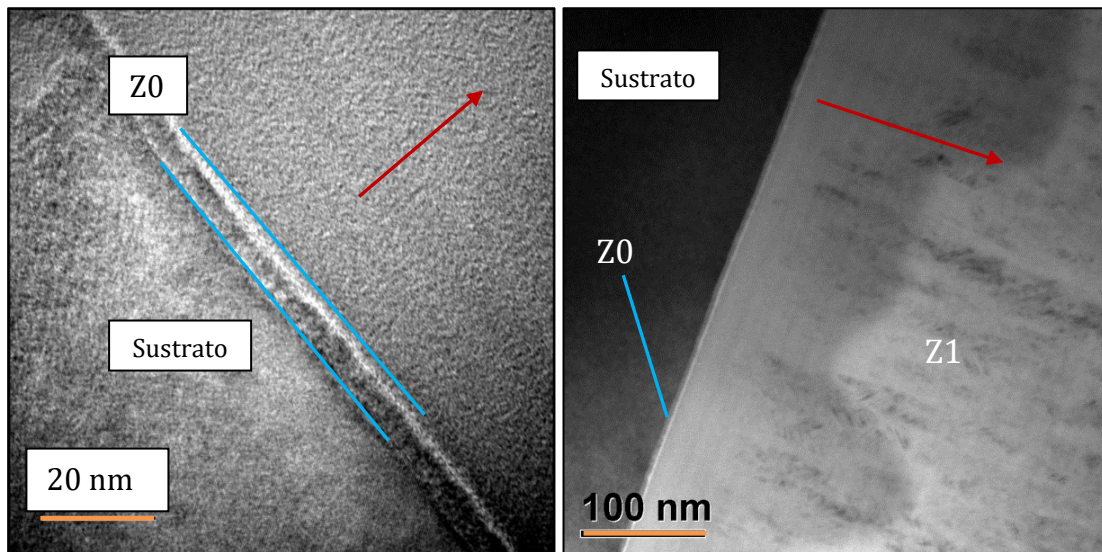


Figura 8.27: Imagen de alta resolución de la Z0 (izqda.) e imagen de las zonas Z0 y Z1 (dcha.) de la muestra A1-UP.

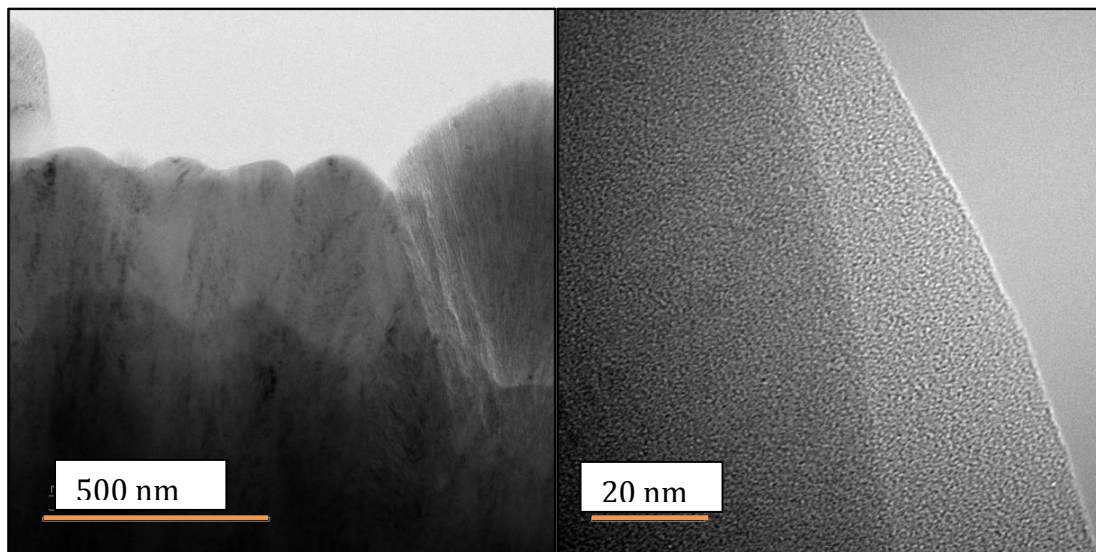


Figura 8.28: Imagen TEM de la zona Z2 (izqda.) y detalle de una de las zonas claras de la misma (dcha.)

La Figura 8.28 izqda. muestra la zona Z2. En la misma se puede observar que se trata de una zona con estructura cristalina, si bien también se observan zonas amorfas (Figura 8.28 dcha.) que presentan una menor densidad. Estas zonas menos densas se muestran más brillantes.

La Figura 8.29 muestra la mezcla de fase amorfa y fase cristalina en la zona Z2.

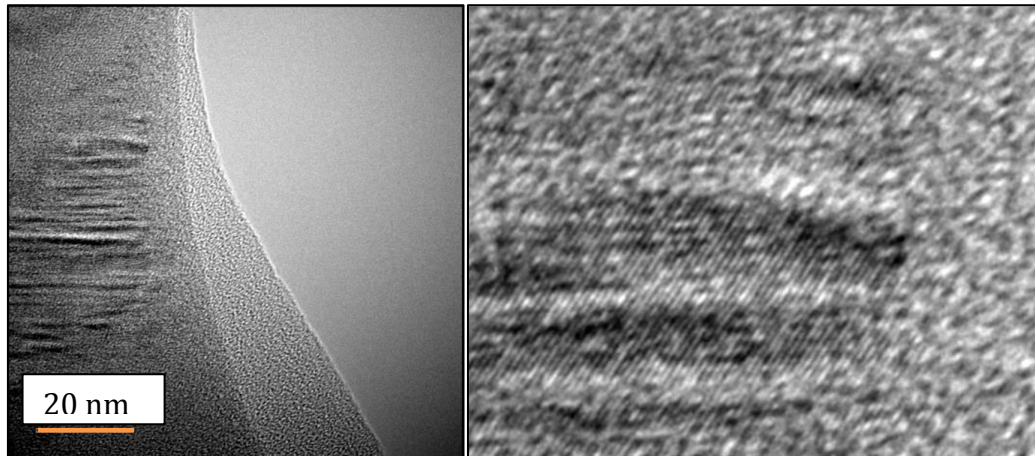


Figura 8.29: Imagen de alta resolución de la zona Z2 de la muestra A1-UP (izqda.) y detalle de dicha imagen (dcha.).

Muestra A4-DOWN

La Figura 8.30 muestra dos imágenes de la muestra A4-DOWN en las que la dirección de crecimiento de la capa viene marcada por una flecha roja. Dichas imágenes muestran una interfaz, zona Z0, de unos 5 nm de espesor en la zona de contacto del sustrato con el recubrimiento. Además se pueden observar 4 zonas diferentes en el recubrimiento, las cuales han sido denominadas Z1, Z2, Z3 y Z4; siendo Z1 la contigua a la zona Z0 y Z4 la zona más exterior del recubrimiento. Todas ellas presentan cristalinidad (Figura 8.30 dcha.).

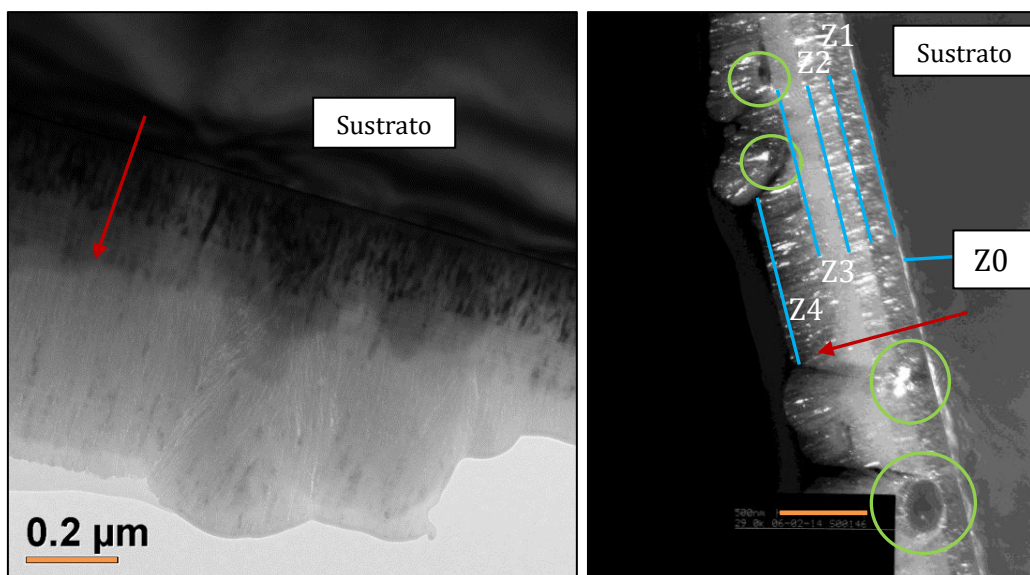


Figura 8.30: Imágenes de TEM de la muestra A4-DOWN.

En la Figura 8.31 se pueden apreciar con mayor detalle las zonas Z0 y Z1. La zona Z1 tiene un espesor aproximado de 150 nm, es policristalina y está formada por capas individuales de aproximadamente 11 nm de espesor.

La zona Z2, ubicada justo encima de la zona Z1, presenta también una estructura fuertemente laminar, si bien en este caso las diferentes capas de esta zona muestran un espesor que va desde los 1,5 nm a los 10 nm.

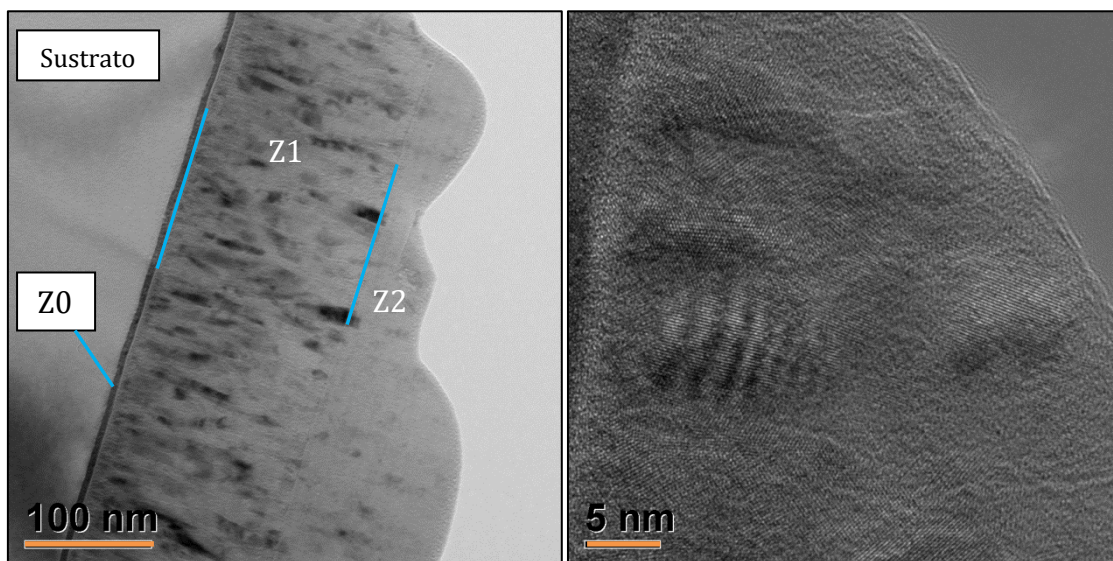


Figura 8.31: Imágenes de la zona Z0 y Z1 (izqda.) y detalle de la zona Z1 (dcha.) de la muestra A4-DOWN.

La zona Z3 tiene un espesor de unos 180 nm y en ella convive parte amorfa junto con parte cristalina, si bien predomina la parte amorfa (Figura 8.33 izqda.). Esta zona parece menos densa.

La última zona, la Z4, también está formada por granos con estructura columnar. En esta zona abunda la presencia de microgotas haciendo que el recubrimiento presente una rugosidad superficial elevada (Figura 8.30).

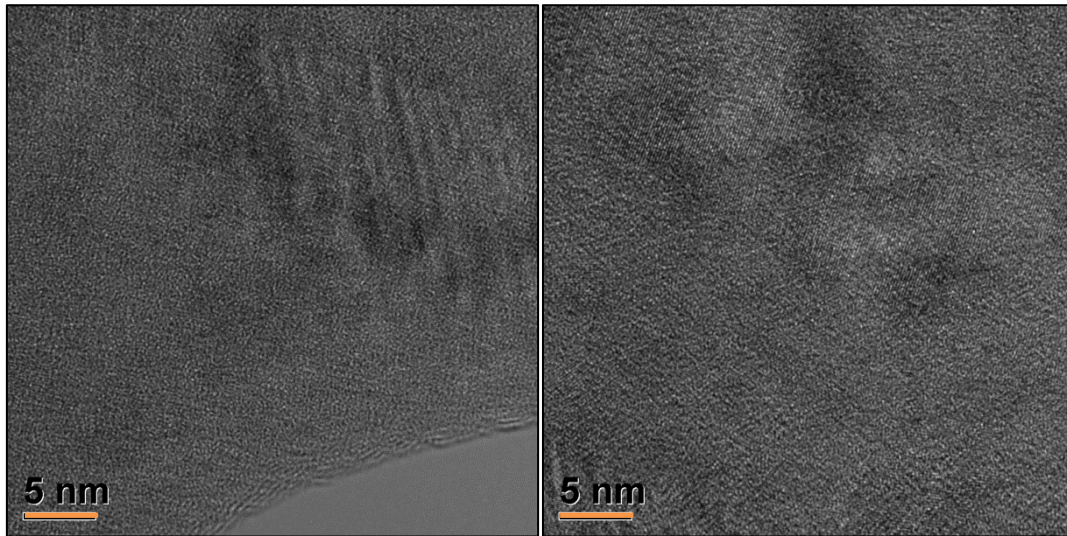


Figura 8.32: Granos rodeados de matriz amorfa de la zona Z2 de la muestra A4-DOWN.

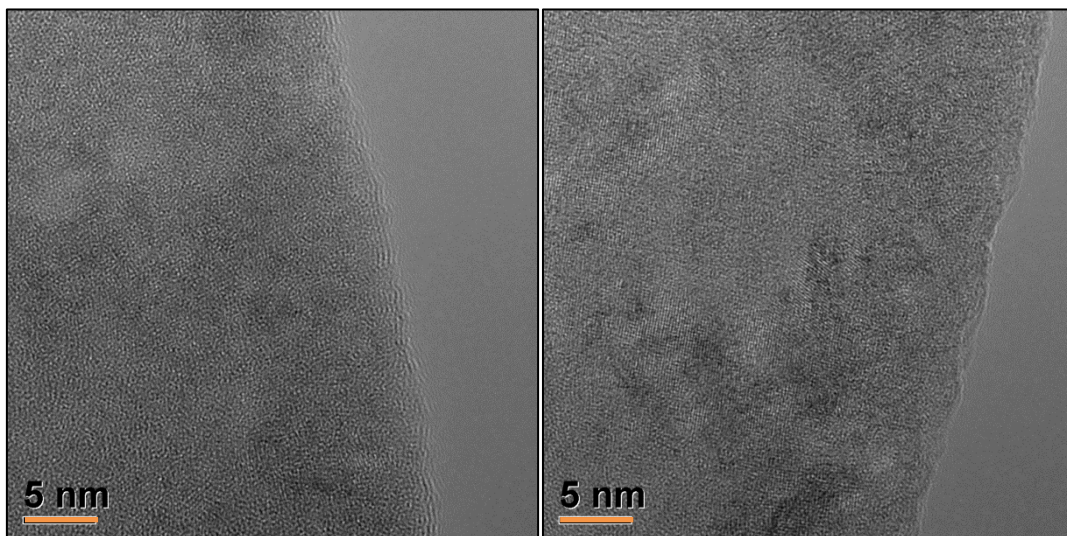


Figura 8.33: Detalles de la zona Z3 mayormente amorfa (izqda.) y de la zona Z4 con mayor parte cristalina (dcha.) de la muestra A4-DOWN.

En los tres casos los recubrimientos muestran una microestructura muy similar. En la zona más cercana al sustrato se observa la formación de multicapas –debidas a la rotación de las muestras– pero dicha estructura desaparece a medida que el recubrimiento crece. La presencia de microgotas –tanto esféricas como semi-esféricas– da lugar a zonas heterogéneas y con menor densidad de recubrimiento en su cercanía, lo que puede afectar a las propiedades mecánicas de las capas.

Los datos arrojados por el TEM concuerdan con los obtenidos por GI-XRD. Las muestras presentan cristalinidad y partes amorfas, siendo los granos cristalinos pequeños. Esto encaja con la poca cantidad de picos observados y la gran anchura de los mismos.

8.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA

8.3.1 Rugosidad

La rugosidad de los recubrimientos depositados fue analizada mediante perfilometría interferométrica. Las Tablas 8-16 y 8-17 muestran los datos obtenidos (Ra y Rq) para los recubrimientos CrAlON clasificados en función de la relación de gases durante la deposición, series G UP y DOWN, y el *bias*, series B UP y DOWN, aplicado a los sustratos.

Tabla 8-16: Rugosidad media, Ra, y rugosidad cuadrática media, Rq, de los recubrimientos CrAlON UP y DOWN depositados sobre acero DIN 1.2344 con distinta relación N₂/O₂.

Muestra	UP		DOWN	
	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)
G_100_0	55,2 ± 4,7	117,8 ± 13,7	45,9 ± 2,3	82,4 ± 6,6
G_95_5	55,4 ± 2,4	123,9 ± 6,0	50,8 ± 4,8	127,6 ± 26,9
G_90_10	46,7 ± 2,4	119,9 ± 14,2	48,8 ± 5,6	157,0 ± 36,0
G_75_25	103,7 ± 2,7	185,2 ± 6,5	101,0 ± 1,7	175,9 ± 2,6
G_63_37	93,3 ± 3,8	160,3 ± 3,8	42,7 ± 3,5	85,7 ± 13,0
G_50_50	110,8 ± 5,1	181,6 ± 6,6	140,0 ± 11,0	218,9 ± 33,6
G_25_75	107,8 ± 4,3	196,0 ± 29,0	155,7 ± 11,5	226,3 ± 11,7
G_0_100	78,7 ± 1,9	150,6 ± 5,7	131,2 ± 5,2	189,5 ± 7,5

Tabla 8-17: Rugosidad media, Ra, y rugosidad cuadrática media, Rq, de los recubrimientos CrAlON UP y DOWN depositados sobre acero DIN 1.2344 con distinto *bias*.

<i>Bias</i>	UP		DOWN	
	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)
B1	89 ± 5	167 ± 11	148 ± 10	228 ± 18
B2	90 ± 5	169 ± 12	232 ± 16	331 ± 17
B3	93 ± 4	160 ± 4	43 ± 4	86 ± 13
B4	112 ± 6	199 ± 25	130 ± 4	195 ± 4

Los valores de rugosidad obtenidos son considerablemente superiores a los del sustrato de partida ($Ra = 14 \text{ nm}$), si bien son inferiores a los de los óxidos depositados con argón y oxígeno en el capítulo anterior, presentando valores similares a los reportados por otros autores para recubrimientos PVD por arco catódico [ANT09, PAN13].

En el caso de los recubrimientos CrAlON de la serie G-UP los valores de rugosidad más bajos ($\sim 50 \text{ nm}$) se obtienen en los procesos con poco o nada de oxígeno (Figura 8.34). Mientras que a partir de un 25 % de oxígeno se obtienen valores superiores ($\sim 100 \text{ nm}$) debido a la inestabilidad del arco debido a los compuestos aislantes que se forman en la superficie de los cátodos al reaccionar con el oxígeno [PAU14, POH11, ZUK10].

En el caso de los recubrimientos CrAlON de la serie G-DOWN (Figura 8.35) los valores de los procesos con poco o nada de oxígeno son similares a los obtenidos en la serie G-UP. En el caso de los procesos con un 25 % de oxígeno o más, la rugosidad, en general, aumenta considerablemente, aunque de manera muy irregular entre procesos, obteniéndose los valores de rugosidad más elevados en los procesos con *bias* pulsado (procesos B1 y B2).

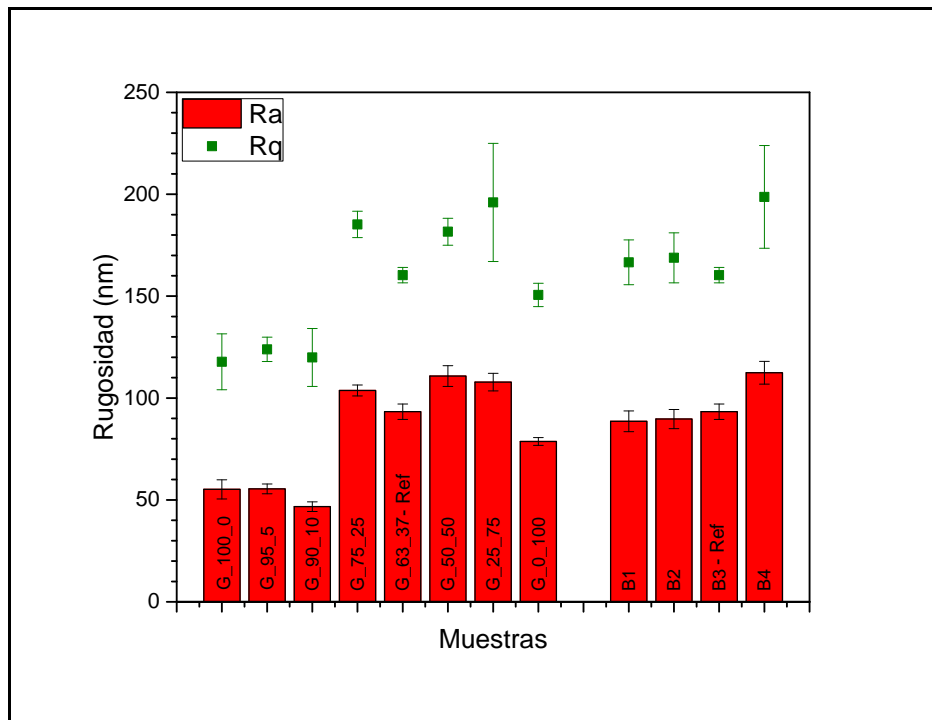


Figura 8.34: Rugosidad media, Ra, y rugosidad cuadrática media, Rq, de los recubrimientos CrAlON- UP depositados con distinta relación de gases o con distinto *bias*.

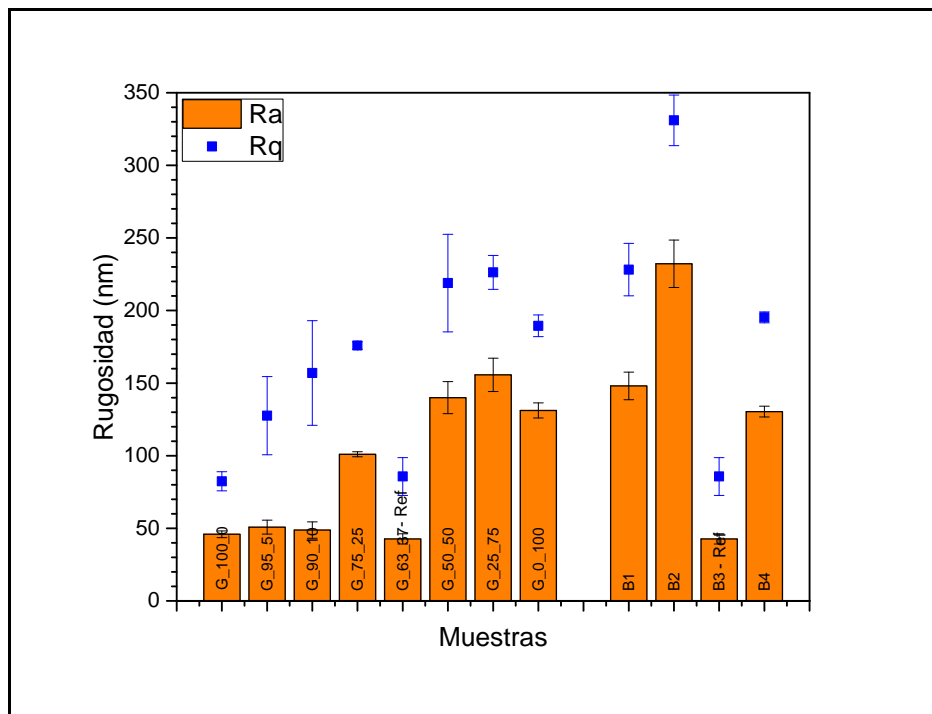


Figura 8.35: Rugosidad media, Ra, y rugosidad cuadrática media, Rq, de los recubrimientos CrAlON-DOWN depositados con distinta relación de gases o con distinto *bias*.

8.3.2 Nanoindentación

Con el fin de analizar la dureza y módulo elástico de los recubrimientos en función de su composición y microestructura se realizaron ensayos de nanoindentación sobre los recubrimientos de las series G, con distinta relación de gases durante la deposición, y B, con distinto *bias*. Debido a su elevada rugosidad ($45 \text{ nm} < R_a < 170 \text{ nm}$) se realizaron 2 *Calotest* ligeros sobre los que hacer las indentaciones, tal y como se describe en el apartado 4.2.4 *Nanoindentación*, dando lugar a una rugosidad en dicha zona $< 25 \text{ nm}$.

En todos los casos la profundidad de penetración de las indentaciones realizadas fue menor al 10 % del espesor de las capas para evitar la influencia del sustrato en las medidas. Los resultados obtenidos para la serie G se muestran en la Tabla 8-18.

Tabla 8-18: Valores de dureza, H, y módulo elástico corregido, E', de los recubrimientos CrAlN de la serie G.

Muestra	UP		DOWN	
	Dureza (GPa)	Módulo elástico corregido (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo elástico corregido(GPa)
G_100_0	23,3 ± 5,5	202 ± 10	23,1 ± 1,8	192 ± 7
G_95_5	28,8 ± 2,6	187 ± 8	28,9 ± 2,8	213 ± 10
G_90_10	27,1 ± 1,6	174 ± 17	26,9 ± 2,7	203 ± 12
G_75_25	24,5 ± 2,2	195 ± 8	26,2 ± 3,4	198 ± 14
G_63_37	21,3 ± 3,5	183 ± 9	19,4 ± 2,5	176 ± 8
G_50_50	19,9 ± 2,2	177 ± 9	21,4 ± 3,5	187 ± 10
G_25_75	16,1 ± 3,2	166 ± 12	19,3 ± 1,7	179 ± 6
G_0_100	18,6 ± 3,1	175 ± 13	23,7 ± 2,4	189 ± 8

Los valores de dureza obtenidos para los recubrimiento $\text{Cr}_{0,33}\text{Al}_{0,31}\text{N}_{0,34}\text{O}_{0,02}$ y $\text{Cr}_{0,19}\text{Al}_{0,35}\text{N}_{0,44}\text{O}_{0,01}$ (G_100_0 UP & DOWN) es de $\sim 23 \text{ GPa}$ en ambos casos. Dicho valor se encuentra por debajo de los valores reportados por otros autores para recubrimientos CrAlN depositados por arco (Tabla 8-19).

Tabla 8-19: Valores de dureza de recubrimientos CrAlN por arco reportados por otros autores.

Autores	Referencia	Estequiometría	Dureza (GPa)
Reiter <i>et al.</i>	[REI05]	Al _{0,46} Cr _{0,54} N	39,1
Reiter <i>et al.</i>	[REI05]	Al _{0,71} Cr _{0,29} N	38,5
Endrino <i>et al.</i>	[END06]	Al _{0,7} Cr _{0,38} N	31,2
Franz <i>et al.</i>	[FRA06]	Al _{0,71} Cr _{0,29} N _{0,96}	27,7
Lomello <i>et al.</i>	[LOM13]	Al _{0,46} Cr _{0,54} N	50,0
Nohava <i>et al.</i>	[NOH15]	Al _{0,50} Cr _{0,50} N	33,5

En cuanto a las muestras G_95_5 UP y DOWN, con estequiometría de oxinitruro, las durezas obtenidas son de ~ 29 GPa con independencia de la relación Al/Cr.

Estos valores concuerdan con los esperados para estas estequiometrías. Khatibi *et al.* reportaron valores de entre 27 y 30 GPa para oxinitruros de CrAl depositados en condiciones similares [KHA12b]. Nohava *et al.* reportaron valores ligeramente superiores (34,6 GPa) para un oxinitruro (Cr_{0,49}Al_{0,51})(N_{0,23}O_{0,73}) [NOH15].

En la Figura 8.36 se observa que la dureza y el módulo de Young corregido decrece con la proporción de O₂/N₂ en la cámara, desde los 29 GPa de G_95_5-UP hasta los 18 GPa para G_0_100-UP. La relación Al/Cr parece tener poca influencia en la dureza y el módulo de Young corregido, los valores de ambos parámetros para UP y DOWN van divergiendo para valores altos de O₂/N₂, aunque podría atribuirse al mayor error de la medida debido a una mayor presencia de microgotas en los recubrimientos.

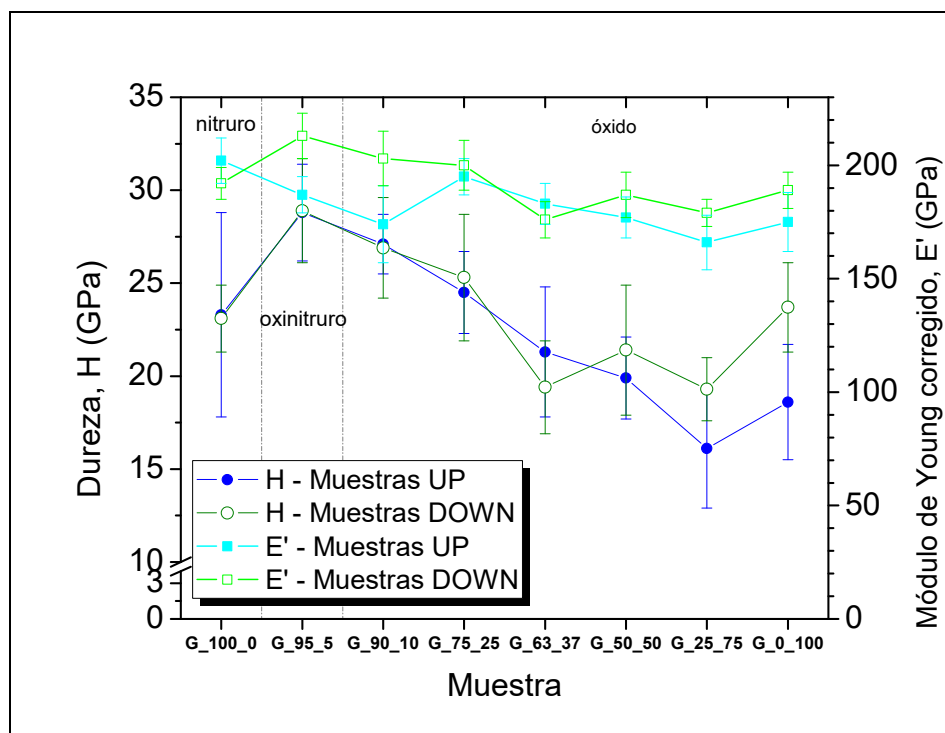


Figura 8.36: Valores de dureza y módulo de Young corregido para las muestras G, depositadas con distinta relación de N₂ y O₂.

Tal y como se ha comentado con anterioridad la relación H/E' es un indicador del comportamiento a desgaste [LEY00, MUS02], por lo que es de esperar que los recubrimientos G_{95_5} y G_{90_10}, en especial los UP, presenten mejor resistencia al desgaste que el resto de recubrimientos de la serie G (Tabla 8-20).

Tabla 8-20: Valores de H/E' y H³/E'² de los recubrimientos de la serie G.

Muestra	H/E'		H ³ /E' ²	
	UP	DOWN	UP	DOWN
G_100_0	0,115	0,120	0,310	0,334
G_95_5	0,154	0,136	0,683	0,532
G_90_10	0,156	0,133	0,657	0,472
G_75_25	0,126	0,127	0,387	0,405
G_63_37	0,116	0,110	0,289	0,236
G_50_50	0,112	0,114	0,252	0,280
G_25_75	0,097	0,108	0,151	0,224
G_0_100	0,106	0,125	0,210	0,373

La relación H^3/E^2 es a su vez, un indicador de la resistencia a la deformación plástica de un material [MUS02, TSU95]. Se puede esperar, por tanto, una mayor resistencia a la deformación plástica por parte de los recubrimientos G_95_5-UP y G_90_10-UP que del resto de recubrimientos de la serie G (Figura 8.37).

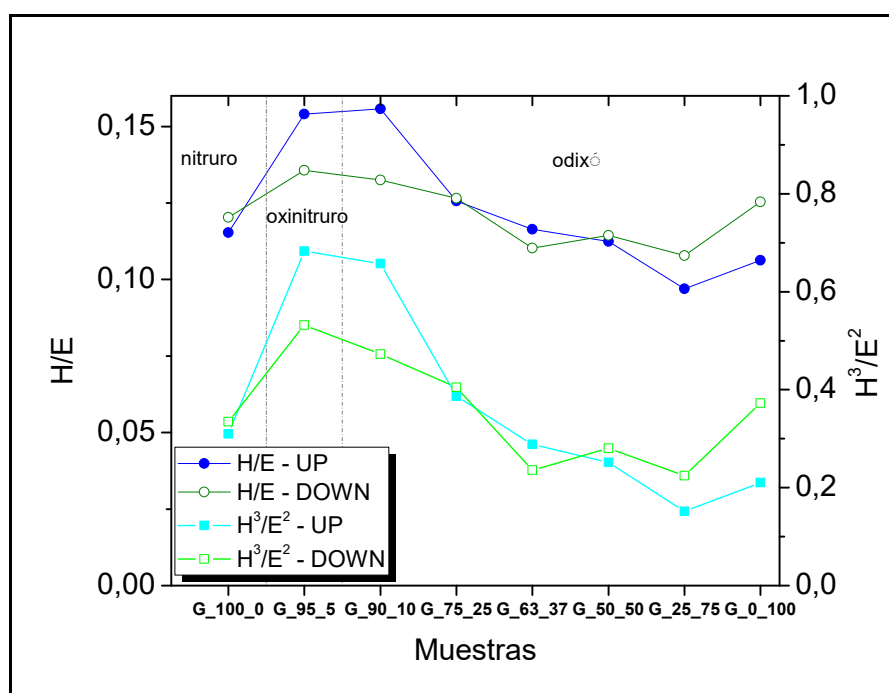


Figura 8.37: Valores de H/E y H^3/E^2 a temperatura ambiente para las series de recubrimientos G UP y DOWN.

Los resultados obtenidos por nanoindentación para la serie de recubrimientos de la serie B se muestran en la Tabla 8-21.

Tabla 8-21: Valores de dureza, H, y módulo elástico corregido, E', de las capas de la serie B.

Muestra	UP		DOWN	
	Dureza (GPa)	Módulo elástico corregido (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo elástico corregido (GPa)
B1	15,3 ± 1,9	162 ± 9	20,6 ± 2,0	184 ± 7
B2	13,5 ± 1,8	154 ± 10	15,8 ± 1,7	168 ± 8
B3	21,3 ± 3,5	183 ± 9	19,4 ± 2,5	176 ± 8
B4	26,8 ± 2,8	201 ± 6	27,0 ± 3,2	202 ± 9

En el caso de las muestras de la serie B se observa, tanto en las UP como en las DOWN, una influencia notable del *bias* aplicado sobre la dureza de las muestras. En los procesos con *bias* DC (procesos B3 y B4) la dureza de los recubrimientos presenta varios puntos por encima que en el caso de los recubrimientos con *bias* pulsado (B1 y B2) (ver Tabla 8-21 y Figura 8.38). Pilkington *et al.* reportaron durezas prácticamente idénticas en procesos con *bias* DC y pulsado para recubrimientos $\text{AlCrO}_x\text{N}_{1-x}$ depositados por arco catódico [PIL13]. Además Koller *et al.* [KOL17] y Pohler *et al.* [POH15] reportaron una dependencia notable de la dureza de recubrimientos $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ y $(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_3$ depositados en ambos casos por arco catódico en función del *duty cycle* del *bias* pulsado, debido a cambios en la microestructura de los recubrimientos $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$. Estos observaron que con un *bias* de -60 V, para valores de $x = 0,5$ y $0,7$ a mayor valor de *duty cycle* mayores valores de dureza obtenían (con un *duty cycle* = 95 %, $H = 25$ y 32 GPa, respectivamente) mientras que para el *bias* DC, la dureza decaía considerablemente ($H = \sim 17$ GPa), atribuyéndolo a su estructura quasi-amorfa (*amorphous-like*). Sin embargo, los resultados para la serie B muestran la tendencia contraria, obteniendo mayores valores de dureza para los procesos con *bias* DC (B3 y B4) que en los procesos con *bias* pulsado (B1 y B2).

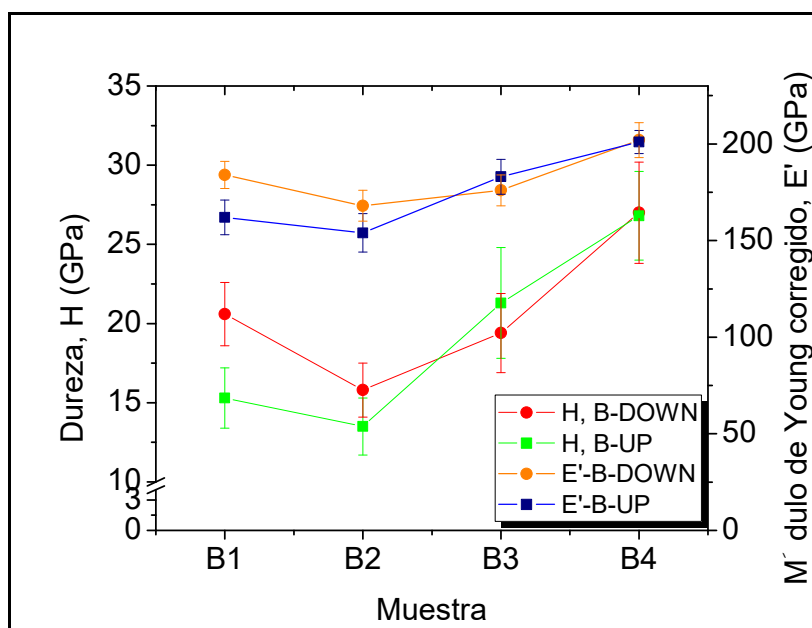


Figura 8.38: Valores de dureza y módulo de Young corregido a temperatura ambiente para las muestras de la B UP y DOWN.

Koller *et al.*, por su parte, estudiaron el efecto del *bias* DC en la dureza de recubrimientos $(Al,Cr)_2O_3$ y $(Al,Cr,Fe)_2O_3$ y observaron un aumento de la dureza (desde 13 y 15 GPa hasta los 23 y 25 GPa) de dichos recubrimientos con valores de *bias* DC más negativos (mayores valores absolutos) en el rango de -60 V a -160 V [KOL17]. La tendencia, así como los valores de dureza presentados por estos autores y los obtenidos en este trabajo para los procesos B3 y B4 (con *bias* DC de -50 V y -200 V, respectivamente) coinciden notablemente.

A partir de los resultados de dureza y módulo de Young corregido se calcularon las relaciones H/E' y H^3/E'^2 para la serie de muestras B (ver Tabla 8-22).

Tabla 8-22: Valores de H/E' y H^3/E'^2 de los recubrimientos de la serie B.

Muestra	H/E'		H^3/E'^2	
	UP	DOWN	UP	DOWN
B1	0,094	0,112	0,136	0,258
B2	0,087	0,094	0,104	0,140
B3	0,116	0,110	0,289	0,236
B4	0,133	0,134	0,476	0,482

En la Figura 8.39 se puede observar que los valores de H/E' de las muestras de la serie B UP y DOWN son muy similares entre sí, salvo en el caso de las muestras B1. Las muestras B4 UP y DOWN son las que presentan valores más elevados, por lo que es de esperar que presenten mejor resistencia al desgaste que el resto de recubrimientos de la serie B [LEY00, MUS02].

En cuanto a la relación H^3/E'^2 , los valores obtenidos presentan un comportamiento muy similar al de la relación H/E' . Los recubrimientos B4, con los valores más altos son susceptibles de presentar una mayor resistencia a la deformación plástica que del resto de recubrimientos de la serie G [MUS02, TSU95].

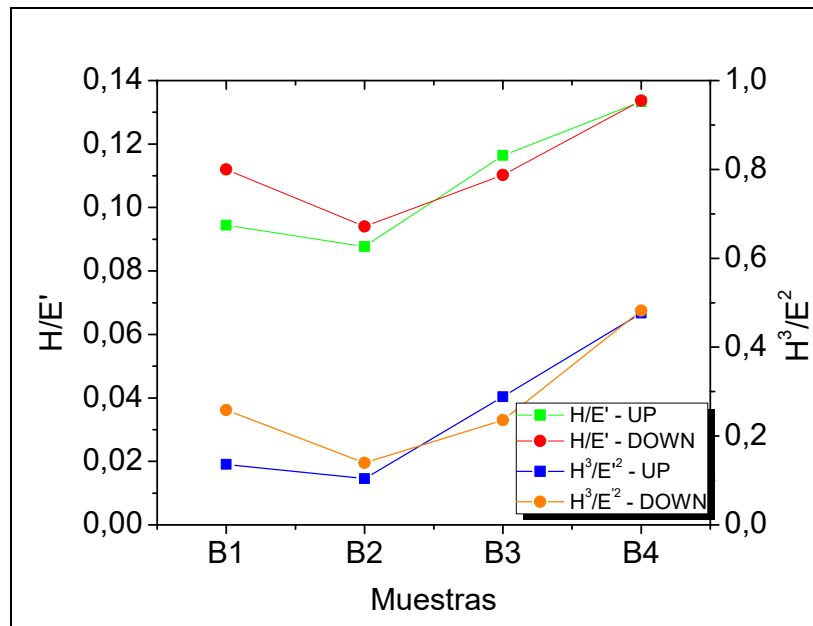


Figura 8.39: Valores de H/E y H^3/E^2 a temperatura ambiente para las series de recubrimientos B UP y DOWN.

8.3.3 Adherencia

La adherencia de un recubrimiento al sustrato es una propiedad de vital importancia en aplicaciones con elevadas sollicitaciones mecánicas, como son las operaciones de mecanizado y/o conformado de metales. Para el estudio de dicha propiedad del conjunto recubrimiento-sustrato para los recubrimientos CrAlON se realizaron ensayos de *Scratch test* sobre probetas de acero de trabajo DIN 1.2344 recubiertas con las capas de los procesos de la serie A. El mismo se efectuó aplicando una carga linealmente creciente sobre el recubrimiento mediante un indentador de tipo Rockwell C.

En este caso se estudiaron los recubrimientos depositados con distintas capas anclaje y distinto *bias* para observar la influencia de ambos parámetros en la adherencia del recubrimiento.

En las Tablas 8-23 y 8-24 se muestran los resultados del *scratch test* realizados. En ellas se muestra el valor promedio de la carga crítica de adherencia, Lc_3 , de los tres ensayos de adherencia realizados en cada muestra CrAlON estudiada.

Tabla 8-23: Valores promedio de la carga crítica de adherencia Lc3 (N) de los recubrimientos CrAlON con distinta capa de anclaje.

Rec	Capa de anclaje	UP	DOWN
A1	Sin capa	67 ± 6	61 ± 3
A2	Cr	87 ± 3	79 ± 3
A3	CrN	64 ± 1	60 ± 1
A4 (R)	CrAlN	73 ± 2	70 ± 1
A5	Coimplant. CrAl +CrAlN	85 ± 2	75 ± 1

Tabla 8-24: Valores promedio de la carga crítica de adherencia Lc3 (N) de los recubrimientos CrAlON depositados con distinto *bias*.

Rec	<i>Bias</i>	UP	DOWN
B1	-50 V a +10 V	72 ± 2	83 ± 1
B2	-50 V a 0 V	74 ± 1	78 ± 1
B3 (R)	-50 V	73 ± 2	70 ± 1
B4	-200 V	60 ± 1	55 ± 1

En la Figura 8.40 se han representado los valores de Lc3 obtenidos para cada una de las muestras. En ella se observa que la capa de anclaje de Cr –serie de muestras A2– presenta la mejor adherencia entre todas las capas de anclajes estudiadas, tanto para las muestras UP como para las DOWN. Las muestras A5 -con capa de anclaje de coimplantación CrAl+ CrAlN- presentan valores similares aunque ligeramente inferiores. Ambas presentan valores de adherencia significativamente superiores a la muestras A1 –sin capa de anclaje–.

En el caso de las muestras depositadas con distinto *bias* se puede observar una mejora de la adherencia al disminuir el *bias* aplicado (valores absolutos) para las muestras DOWN. En el caso de los recubrimientos UP, los valores de Lc3 son muy similares en todos los casos (72–74 N), salvo en el de la muestra B4 (-200 V) cuyo valor es significativamente menor.

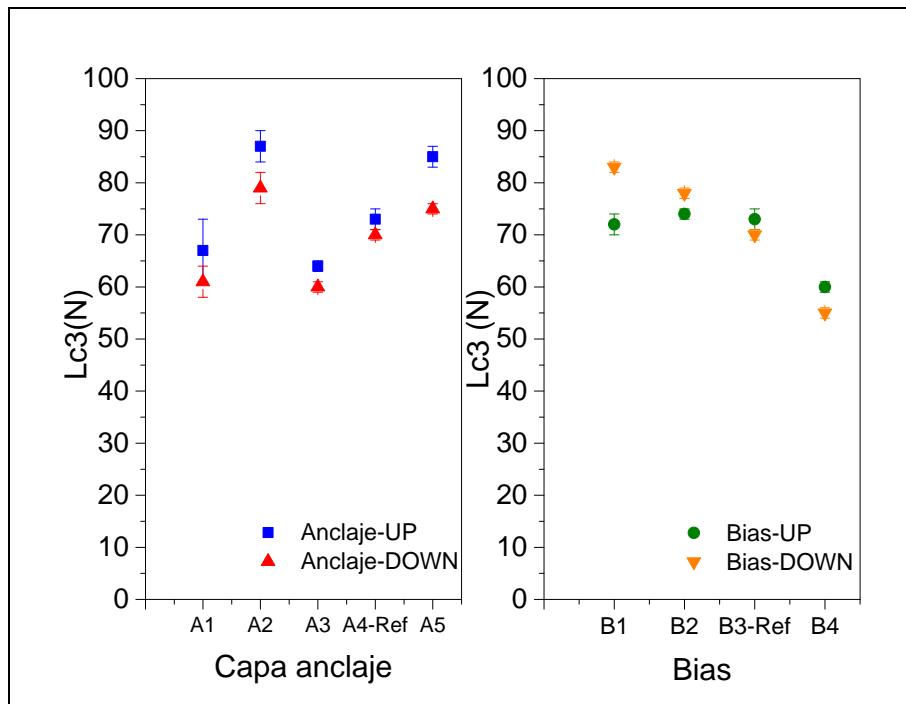


Figura 8.40: Valores promedio de la carga crítica de adherencia L_{c3} de los recubrimientos UP y DOWN de las series depositadas con distinta capa de anclaje (izqda.) y distinto *bias* (dcha.).

8.4 TRIBOLOGÍA

Con el fin de estudiar el comportamiento de los recubrimientos a desgaste se realizaron ensayos tribológicos en configuración *ball-on-disc* a distintas temperaturas para evaluar la resistencia al desgaste de muestras con distintas composiciones. Para ello se seleccionaron las muestras: G_100_0 (nitruro), G_95_5 y G_90_10 (oxinitruros) y G_63_37 y G_0_100 (óxidos) de la serie G-UP.

8.4.1 Tribología a temperatura ambiente

En primer lugar se realizaron ensayos a temperatura ambiente. Las condiciones de ensayo utilizadas se describen en el *Apartado 4.3 Tribología* de la *Parte II: Metodología*. Los ensayos realizados fueron de 400.000 ciclos con el fin de obtener surcos lo suficientemente profundos pero sin llegar al sustrato.

Los valores de la tasa de desgaste, k , se obtuvieron a partir del volumen perdido medido en los surcos de desgaste por perfilometría interferométrica y la Ecuación (5). Los valores de k calculados se muestran en la Tabla 8-25.

Tabla 8-25: Composición y resultados de resistencia al desgaste contra bola de alúmina a temperatura ambiente de los recubrimientos monocapa CrAlON-UP estudiados.

Muestra	Composición por EPMA-WDS	$k_{\text{desgaste}} (\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1})$
G_100_0	$(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})(\text{N}_{0,95}\text{O}_{0,05})_{0,57}$	$(8,34 \pm 2,25) \cdot 10^{-17}$
G_95_5	$(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{0,96}(\text{O}_{0,58}\text{N}_{0,42})_{1,04}$	$(4,55 \pm 0,55) \cdot 10^{-17}$
G_90_10	$(\text{Cr}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{2,07}\text{O}_{2,93}$	$(4,58 \pm 1,80) \cdot 10^{-17}$
G_75_25	$(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{1,96}\text{O}_{3,04}$	$(1,07 \pm 0,38) \cdot 10^{-16}$
G_0_100	$(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{2,11}\text{O}_{2,89}$	$(8,83 \pm 2,67) \cdot 10^{-17}$

La tasa de desgaste a temperatura ambiente de las 5 muestras estudiadas es, en todos los casos, entre uno y dos órdenes de magnitud inferior que la del recubrimiento con mejor resistencia al desgaste del *Capítulo 5*, el TiAlSiN C.

Tabla 8-26: Resistencia al desgaste a temperatura ambiente de recubrimientos nitruros, oxinitruros y óxidos de cromo, aluminio y cromo-aluminio obtenida por otros autores.

Capa y método	Mat. bola	Carga (N)	Veloc. (cm/s)	Ensayo	$k_{\text{desgaste}} (\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1})$	Ref.
AlCrN - arco catódico	Al ₂ O ₃	10	20	Ball-on-disc	$\sim 10^{-16}$	[NOH15]
AlCrN - arco catódico	Si ₃ N ₄	5	10	Ball-on-disc	$4,9 \times 10^{-15}$	[MO07]
AlCr(O _x N _{1-x}) - arco cat.	Si ₃ N ₄	10	10	Ball-on-disc	$\sim 10^{-16}$	[NAJ11]
Cr ₂ O ₃ - DC-MS	Si ₃ N ₄	5	20	No lo indican	Entre 10^{-14} y 10^{-16}	[DIN16]
Cr ₂ O ₃ - DC-MS	Al ₂ O ₃	5	10,5	Ball-on-disc	$5,8 \times 10^{-14}$	[LIN15]
Cr ₂ O ₃ - PDC-MS	Al ₂ O ₃	5	10,5	Ball-on-disc	$7,8 \times 10^{-15}$	[LIN15]
Cr ₂ O ₃ - DO-MS	Al ₂ O ₃	5	10,5	Ball-on-disc	$5,7 \times 10^{-16}$	[LIN15]
Cr ₂ O ₃ - Plasma spray + dry ice blasting	WC-Co	5	10	Ball-on-disc	$6,0 \times 10^{-16}$	[DON13]
Cr ₂ O ₃ - Arc ion plating	Al ₂ O ₃	5	10	Ball-on-disc	$\sim 10^{-15}$	[WAN12]

Al comparar los valores de resistencia al desgaste obtenidos en este trabajo con los de la literatura se observa que los valores obtenidos para la muestra G_100_0-UP, con estequiometría $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})(\text{N}_{0,95}\text{O}_{0,05})_{0,57}$, son ligeramente mejores a los obtenidos por otros autores [M007, NOH15].

La tasa de desgaste a temperatura ambiente del recubrimiento G_95_5-UP con estequiometría $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{0,96}(\text{O}_{0,58}\text{N}_{0,42})_{1,04}$, es un orden de magnitud menor que las obtenidas por Najafi *et al.* para recubrimientos $\text{AlCr}(\text{O}_x\text{N}_{1-x})$ depositados por arco catódico [NAJ11]. A pesar de que dichas capas presentan valores de dureza de 33 GPa, sensiblemente superiores a la de este trabajo, la relación H/E' del oxinitruro $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{0,96}(\text{O}_{0,58}\text{N}_{0,42})_{1,04}$, muestra valores notablemente mayores que las capas desarrolladas por Najafi *et al.* ($H/E' = 0,079$), ésta diferencia en los valores de H/E' explican bien las mejores tasas de desgaste del oxinitruro G_95_5-UP a temperatura ambiente.

Las muestras G_90_10-UP, G_75_25 y G_0_100, con estequiometrías, $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{1,96}\text{O}_{3,04}$ y $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{2,11}\text{O}_{2,89}$ presentan tasas de resistencia al desgaste a temperatura ambiente notablemente mejores que las reportadas para recubrimientos Cr_2O_3 depositados por *magnetron sputtering* convencional y similares a las obtenidas para los mismos recubrimientos depositados por plasma spray y *DO-magnetron sputtering*.

Los surcos obtenidos fueron estudiados también por SEM pudiendo observar surcos homogéneos, debidos a desgaste abrasivo principalmente si bien también se observaban cavidades debidas al arranque de microgotas presentes en los recubrimientos (Figura 8.41).

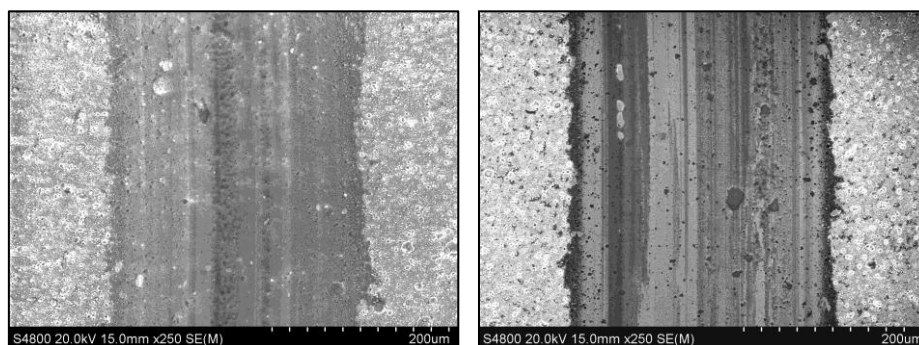


Figura 8.41: Imagen SEM de un surco de desgaste realizado sobre la muestra G_75_25 UP (izqda.) y sobre la muestra G_0_100-UP (dcha).

8.4.2 Tribología a alta temperatura

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de los recubrimientos a temperaturas elevadas se realizaron además ensayos tribológicos a una temperatura a 400 °C, con la misma configuración y condiciones similares a las utilizadas en los ensayos de desgaste realizados a temperatura ambiente.

Las muestras estudiadas presentaron comportamientos tribológicos tan dispares entre sí en los ensayos a 400 °C que fue necesario adaptar el número de ciclos en cada muestra con el fin de obtener un desgaste medible en todos los casos. Si bien el procedimiento habitual suele ser el uso de un único número de ciclos concreto, en ocasiones como esta no es extraño variar el número de ciclos en función de la respuesta tribológica de los recubrimientos [NOH15]. El número de ciclos se indica en cada caso junto el valor de la tasa de desgaste calculado (Tabla 8-27).

Tabla 8-27: Resultados de resistencia al desgaste a 400 °C de los recubrimientos CrAlON – UP estudiados.

Muestra	Composición por EPMA-WDS	$k_{\text{desgaste}} (\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1})$	Ciclos
G_100_0	$\text{Cr}_{0,33}\text{Al}_{0,31}\text{N}_{0,34}\text{O}_{0,02}$	$(3,28 \pm 0,73) \cdot 10^{-16}$	200.000
G_95_5	$(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{0,96}(\text{O}_{0,58}\text{N}_{0,42})_{1,04}$	$(4,28 \pm 0,91) \cdot 10^{-16}$	200.000
G_90_10	$(\text{Cr}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{2,07}\text{O}_{2,93}$	$(1,97 \pm 1,08) \cdot 10^{-14}$	5.000
G_75_25	$(\text{Cr}_{0,57}\text{Al}_{0,43})_2\text{O}_3$	$(1,90 \pm 1,13) \cdot 10^{-14}$	5.000
G_0_100	$(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})\text{O}_{2,89}$	$(5,80 \pm 2,38) \cdot 10^{-15}$	10.000

Los recubrimientos de la serie G-UP estudiados muestran valores de resistencia al desgaste a 400 °C muy dispares. Tanto el recubrimiento G_100_0-UP como el G_95_5-UP presentan un orden de magnitud de tasa de desgaste superior que a temperatura ambiente, manteniendo aun así una buena resistencia, en consonancia con lo reportado por otros autores (Tabla 8-28).

Sin embargo, las otras 3 muestras ven aumentada su tasa de desgaste en dos órdenes de magnitud, obteniendo resistencias al desgaste menores de lo esperado para este tipo de recubrimientos. Esta diferencia puede deberse a la

microestructura de los $(Cr,Al)_2O_3$ formada por columnas no cohesionadas entre sí, tal y como se observaba en la *sección 8.2.4 SEM*.

Tabla 8-28: Resistencia al desgaste de nitruros, oxinitruros y óxidos de cromo, aluminio y cromo-aluminio depositados por arco catódico obtenida por otros autores.

Capa	T (°C)	Mat. bola	Carga (N)	Veloc. (cm/s)	Ensayo	k_{desgaste} (m^3/Nm)	Ref.
AlCrN	400	Al ₂ O ₃	5	5	Ball-on-disc	$\sim 4 \times 10^{-16}$	[POL11a]
AlCrN	600	Al ₂ O ₃	10	20	Ball-on-disc	$\sim 10^{-17}$	[NOH15]
AlCrON	600	Al ₂ O ₃	10	20	Ball-on-disc	$5,0 \times 10^{-16}$	[NOH15]
AlCr(O _x N _{1-x})	600	Si ₃ N ₄	10	10	Ball-on-disc	$\sim 10^{-16}$	[NAJ11]
α -(Al,Cr) ₂ O ₃	600	Al ₂ O ₃	10	20	Ball-on-disc	$4,0 \times 10^{-16}$	[NOH15]
α -(Al,Cr) ₂ O ₃	600	Si ₃ N ₄	10	10	Ball-on-disc	$\sim 10^{-16}$	[NAJ11]

8.5 OXIDACIÓN

El interés en los recubrimientos CrAlON viene dado fundamentalmente por la posibilidad de uso en aplicaciones a temperaturas elevadas.

Con el objetivo de estudiar la resistencia a altas temperaturas de los recubrimientos de la serie G-UP, con distinta relación de gases N₂/O₂ durante la deposición, probetas de Inconel 718 recubiertas fueron tratadas en ambiente oxidante a temperaturas elevadas (desde 700 °C a 1100 °C, a 7 temperaturas) durante 2 h en un horno mufla Nabertherm.

Las muestras seleccionadas para dicho estudio fueron 5: G_100_0, G_95_5, G_90_10, G_75_25 y G_0_100. Tras cada tratamiento las muestras fueron caracterizadas por medio de nanoindentación, *Calotest* y GI-XRD, y con EPMA tras los ensayos a 1050 °C (Tabla 8-29).

Tabla 8-29: Resumen de ensayos realizados sobre las muestras de la serie G para el estudio de su comportamiento a altas temperaturas.

Muestras	Trat. horno	Calotest	Dureza	XRD	EPMA
G-UP	De 700 a 1100 °C	De 700 a 1100 °C	De 700 a 1100 °C	De 700 a 1100 °C	1050 °C

Tras los tratamientos en el horno de las muestras de la serie G-UP se analizó en primer lugar la dureza de los recubrimientos por nanoindentación. En la Tabla 8-30 se muestran los valores de dureza y en la Tabla 8-31 los valores de módulo de Young corregido obtenidos para las muestras de la serie G-UP.

Tabla 8-30: Dureza de los recubrimientos CrAlON – UP GASES tras los ensayos a altas temperaturas.

Muestra	H (GPa)						
	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
G_100_0	26,9 ± 2,3	26,8 ± 2,2	23,4 ± 2,4	22,9 ± 3,1	26,8 ± 3,8	26,8 ± 3,8	25,6 ± 4,8
G_95_5	32,7 ± 2,6	32,9 ± 2,2	27,4 ± 4,6	25,6 ± 3,8	19,9 ± 2,7	21,1 ± 2,5	24,5 ± 3,7
G_90_10	29,6 ± 1,7	29,4 ± 2,3	29,3 ± 1,8	28,5 ± 2,1	26,4 ± 2,5	27,4 ± 4,3	30,7 ± 3,6
G_75_25	25,0 ± 2,5	23,9 ± 3,3	26,4 ± 2,6	26,5 ± 3,4	29,8 ± 3,8	28,8 ± 3,0	30,9 ± 4,1
G_0_100	20,5 ± 2,7	21,6 ± 3,2	22,1 ± 4,7	23,2 ± 3,5	25,8 ± 5,3	28,3 ± 5,2	18,6 ± 5,0

Tabla 8-31: Módulo elástico corregido de los recubrimientos CrAlON – UP GASES tras los ensayos a altas temperaturas.

Muestra	E' (GPa)						
	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
G_100_0	216 ± 12	221 ± 10	214 ± 9	212 ± 12	200 ± 16	215 ± 25	209 ± 20
G_95_5	226 ± 9	229 ± 7	211 ± 12	203 ± 14	187 ± 9	200 ± 8	215 ± 9
G_90_10	206 ± 5	201 ± 8	199 ± 5	200 ± 7	200 ± 9	209 ± 12	222 ± 9
G_75_25	198 ± 13	190 ± 10	201 ± 9	204 ± 12	221 ± 9	168 ± 30	225 ± 12
G_0_100	179 ± 10	184 ± 11	191 ± 16	191 ± 11	215 ± 17	216 ± 16	193 ± 19

La muestra G_100_0-UP mantiene valores constantes de dureza a lo largo del rango de temperaturas estudiadas. En el caso de la muestra G_95_5-UP la dureza aumenta hasta valores máximos de 33 GPa a 700 °C y se mantiene así hasta los 800 °C. A partir de esa temperatura se observa un descenso de dureza hasta los 20 GPa a 1000 °C, temperatura a partir de la cual recupera algo de dureza.

En el caso de las muestras G_90_10-UP, G_75_25-UP y G_0_100-UP la dureza inicial se mantiene estable hasta los 950 °C, temperatura a partir de la cual cada una de las muestras evoluciona de manera distinta. Mientras que la muestra G_90_20-UP mantiene constante su dureza, la muestra G_75_25-UP tiende a aumentarla a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. La muestra G_0_100-UP incrementa su dureza hasta los 1100 °C, sufriendo una caída aproximadamente de 28 GPa hasta los 18,5 GPa a 1100 °C, lo que podría indicar la degradación de la capa.

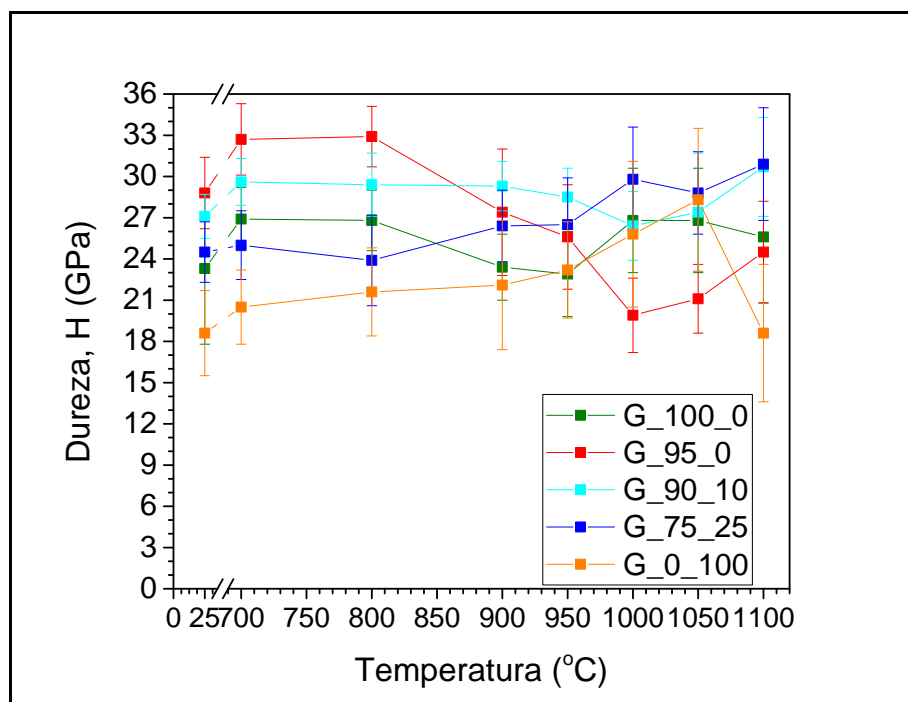


Figura 8.42: Dureza *as deposited* y tras los tratamientos en el horno de las 5 muestras de la serie G-UP.

Tras los tratamientos a altas temperaturas, los espesores de los recubrimientos de la serie G-UP evolucionan de forma dispar (Tabla 8-32 y Figura 8.43). Por un lado

cabe comentar que los espesores de los recubrimientos disminuyen ligeramente tras el tratamiento a 700 °C, salvo en el caso de la muestra G_0_100-UP. El espesor del recubrimiento G_100_0-UP decrece hasta los 950 °C, momento a partir del cual comienza a incrementarse. El espesor de la muestra G_95_5-UP tras disminuir a 700 °C se mantiene constante hasta los 900 °C, a partir de los cuales comienza a crecer su espesor, lo que coincide con una bajada de la dureza del recubrimiento.

Tabla 8-32: Espesores (μm) de los recubrimientos CrAlON GASES UP tras los ensayos a altas temperaturas.

Muestra	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
G_100_0	2,46 $\pm 0,05$	2,25 $\pm 0,19$	2,35 $\pm 0,11$	2,14 $\pm 0,21$	2,37 $\pm 0,11$	2,43 $\pm 0,09$	2,48 $\pm 0,08$
G_95_5	2,11 $\pm 0,03$	2,18 $\pm 0,04$	2,12 $\pm 0,06$	2,23 $\pm 0,06$	2,43 $\pm 0,04$	2,55 $\pm 0,05$	2,17 $\pm 0,05$
G_90_10	1,98 $\pm 0,02$	1,99 $\pm 0,15$	1,89 $\pm 0,05$	1,87 $\pm 0,04$	1,90 $\pm 0,06$	2,09 $\pm 0,13$	2,16 $\pm 0,08$
G_75_25	2,28 $\pm 0,09$	2,41 $\pm 0,18$	2,36 $\pm 0,04$	2,09 $\pm 0,18$	2,03 $\pm 0,07$	2,15 $\pm 0,10$	2,24 $\pm 0,18$
G_0_100	2,13 $\pm 0,14$	2,05 $\pm 0,08$	1,76 $\pm 0,08$	1,72 $\pm 0,09$	1,66 $\pm 0,07$	1,73 $\pm 0,16$	1,94 $\pm 0,02$

A 1100 °C se observa una caída brusca del espesor, que conlleva un aumento en la dureza del recubrimiento G_95_5-UP. El espesor de la muestra G_90_10-UP, presenta una caída a 700 °C, manteniéndose constante hasta los 1000 °C y volviendo a incrementar a 1050 y 1100 °C. El espesor de la muestra G_75_25-UP se mantienen estable hasta los 900 °C y sufre una caída brusca a 950 °C. Por último, el espesor de la muestra G_0_100-UP, se mantiene constante hasta los 800 °C, temperatura a partir de la cual decae, salvo a 1100 °C que crece considerablemente, coincidiendo con una bajada de dureza considerable.

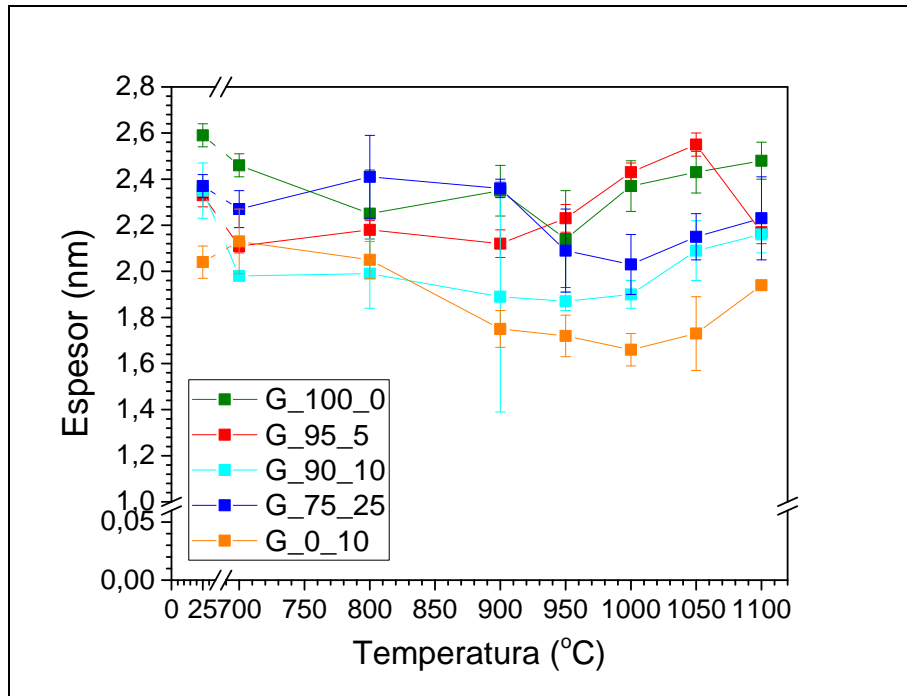


Figura 8.43: Evolución de los espesores de las muestras G-UP con la temperatura.

La relación H/E' (Tabla 8-33 y Figura 8.44) se mantiene relativamente constante tras los tratamientos a temperaturas elevadas, con la excepción de la muestra G_75_25-UP tras el tratamiento a 1050 °C, que aumenta de manera puntual, debido a una disminución significativa del módulo de Young de dicha muestra.

Tabla 8-33: Relación H/E' de los recubrimientos CrAlON - UP GASES tras los ensayos a altas temperaturas.

Muestra	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
G_100_0	0,125	0,121	0,109	0,108	0,134	0,125	0,122
G_95_5	0,145	0,144	0,130	0,126	0,106	0,106	0,114
G_90_10	0,144	0,146	0,147	0,143	0,132	0,131	0,138
G_75_25	0,126	0,126	0,131	0,130	0,135	0,231	0,137
G_0_100	0,115	0,117	0,116	0,121	0,120	0,121	0,096

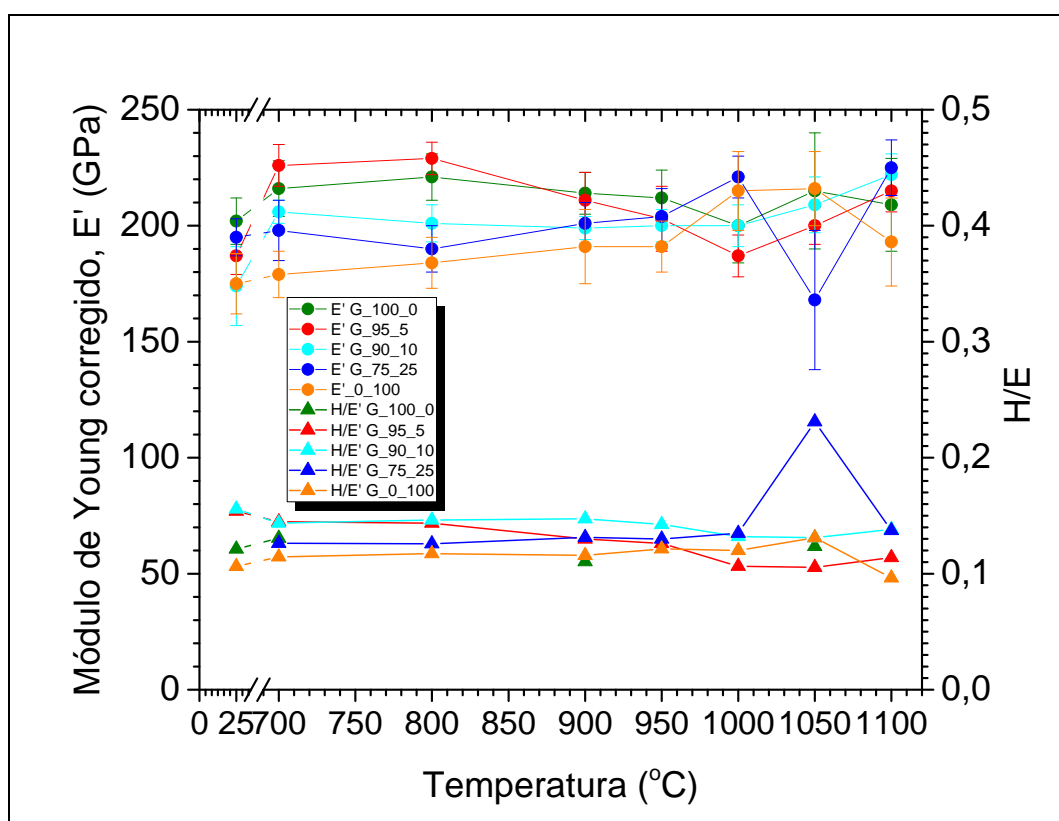


Figura 8.44: Módulo de Young corregido y H/E' de las 5 muestras de la serie G-UP *as deposited* y tras los tratamientos en el horno.

Al estudiar los difractogramas de las muestras G-UP tras los tratamientos a temperaturas elevadas se observa una evolución en la estructura cristalina de las mismas.

En la Figura 8.45 se puede observar la evolución de la muestra G_100_0-UP, con estequiometría $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})(\text{N}_{0,95}\text{O}_{0,05})_{0,57}$, en función de la temperatura del tratamiento en el horno. En ella se puede observar a temperatura ambiente los picos de los planos (111), (200) y (202) del fcc-(Cr,Al)N desplazados hacia la derecha ($58,1^\circ$, $68,2^\circ$ y $105,1^\circ$) posiblemente debido a la sustitución del aluminio en la red [BOB16c, LOM13].

A 800°C se observa la formación de $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ cuya presencia (picos a $57,2^\circ$, $65,7^\circ$ y $89,4^\circ$ correspondientes a los planos (110), (111) y (112)) perdura hasta los 1000°C [CAS08]. A 800°C y 900°C se comienza a observar la señal de los planos de la $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente a aproximadamente $2\theta = 36,7^\circ$, $50,9^\circ$, $54,9^\circ$, $63,5^\circ$, $68,0^\circ$ y $86,4^\circ$ para la $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y a aproximadamente $2\theta = 38,4^\circ$, $53,3^\circ$,

57,6°, 66,9°, 82,4° y 109,4° para la α -Al₂O₃. Dichas señales van en aumento, indicando un aumento de la cristalinidad de las muestras, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. A 1100 °C, se observa la formación de nuevos picos y el ensanchamiento de los existentes indicando la presencia de nuevos compuestos en el recubrimiento. Esto, unido a la disminución de dureza observada para esta muestra a 1100 °C, hace pensar en una posible degradación del recubrimiento.

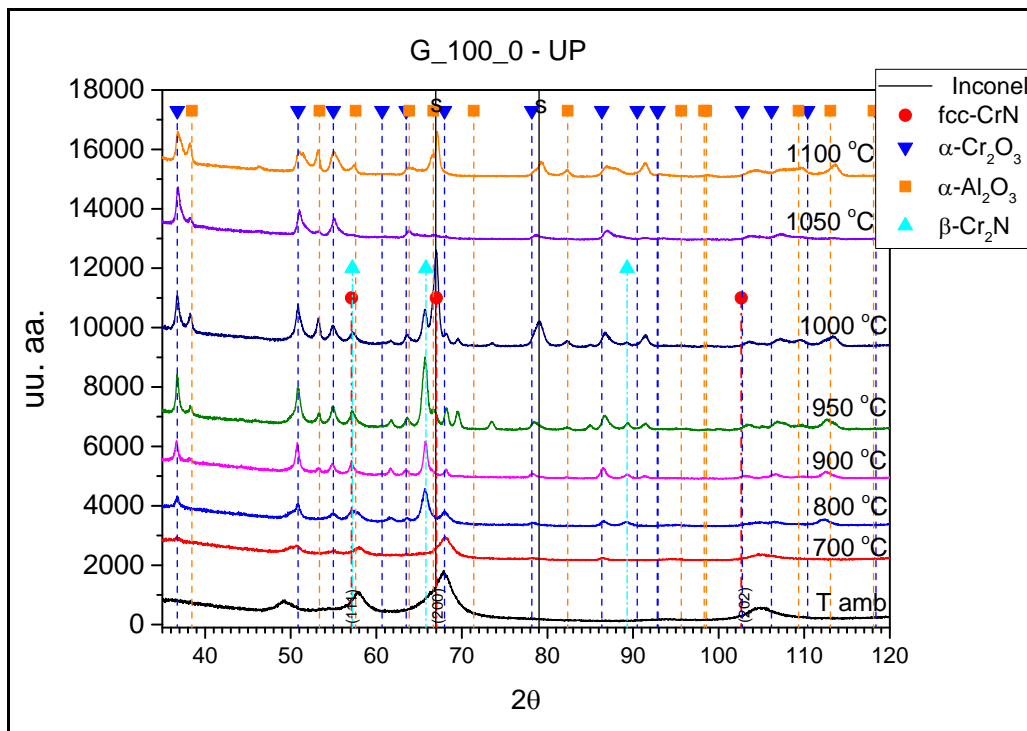


Figura 8.45: Evolución de los difractogramas del recubrimiento G_100_0-UP tras los tratamientos de 2h en el horno.

En el caso de la capa G_95_5-UP (Figura 8.46), con estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})_{0,96}(O_{0,58}N_{0,42})_{1,04}$, se observa presencia de fcc-CrN en la muestra *as-deposited*, y, al igual que en la muestra anterior, la señal de los planos (111), (200) y (202) del fcc-CrN aparecen desplazados hacia la derecha (58,1°, 68,2° y 105,1°) posiblemente debido a la sustitución del cromo por aluminio en la red. Al comparar la intensidad relativa de los picos con los de la muestra G_100_0-UP, se observa un favorecimiento del plano (202) que podría deberse a la presencia de oxígeno en la muestra G_95_5-UP [WAR17].

A 800 °C se observa la formación de β -Cr₂N cuya presencia (picos a 57,2°, 65,7° y 89,4° correspondientes a los planos (110), (111) y (112)) perdura hasta los 1050 °C. A 1000 °C se comienza a observar la señal de varios planos de la α -Cr₂O₃ y α -Al₂O₃. Dichas señales van en aumento, y a 1100 °C parecen converger hacia una única solución sólida α -(Cr,Al)₂O₃.

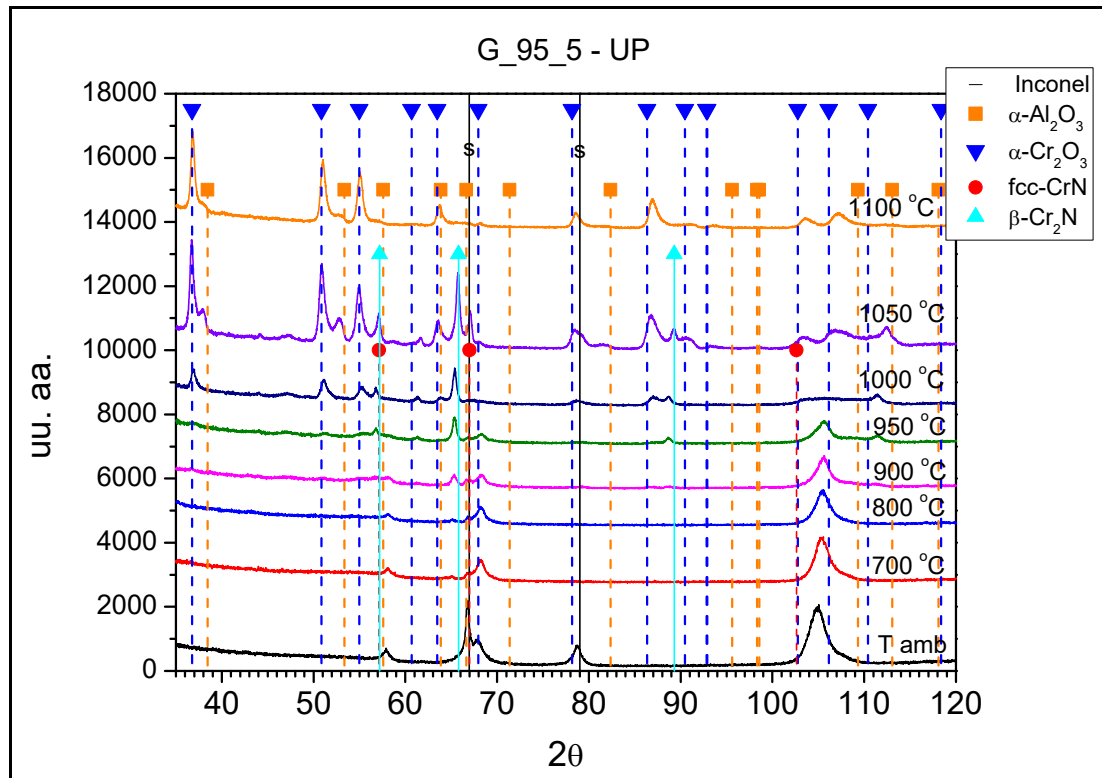


Figura 8.46: Evolución de los difractogramas del recubrimiento G_95_5-UP tras los tratamientos de 2h en el horno.

La Figura 8.47 muestra los espectros obtenidos para el recubrimiento G_90-10-UP. En ella se observan, hasta los 1050 °C, picos a 68,3°-68,8° y 106,6°-106,8°, correspondientes a los planos (040) y (404) de la fcc-Al₂O₃. Dichos picos aparecen desplazados hacia ángulos menores respecto a su posición teórica (70,5° y 109,5°), pudiendo deberse a la sustitución de Cr en la red cristalina de la alúmina cúbica. A partir de 900 °C y hasta los 1100 °C se observa señal de una solución sólida de α -(Cr,Al)₂O₃,

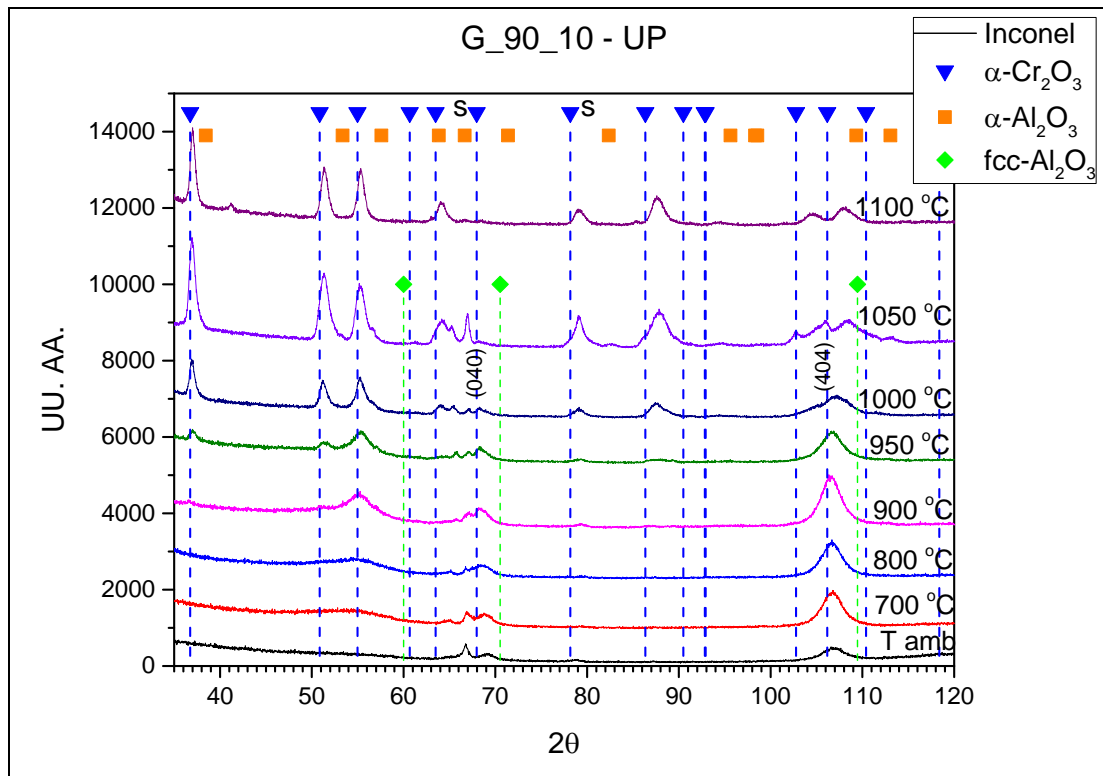


Figura 8.47: Evolución de los difractogramas del recubrimiento G_90_10-UP tras los tratamientos de 2h en el horno.

Los recubrimientos G_75_25-UP y G_0_100-UP (Figuras 8.48 y 8.49). muestran una evolución muy similar a la de la muestra G_90_10-UP. Se observan los planos (040) y (404) de la fcc-Al₂O₃ desplazados hacia ángulos menores respecto a su posición teórica (70,5° y 109,5°) *as-deposited* y a partir de los 900 °C y hasta los 1100 °C se observa señal de una solución sólida de α-(Cr,Al)₂O₃, cuya cristalinidad va en aumento.

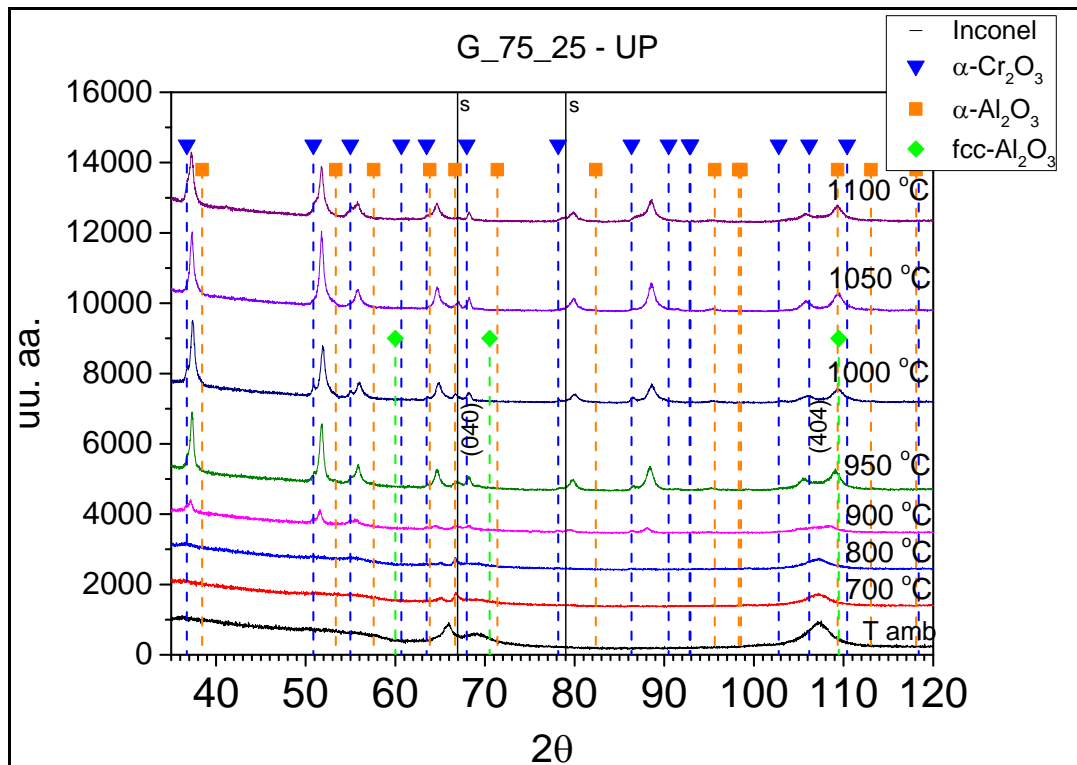


Figura 8.48: Evolución de los difractogramas del recubrimiento G_75_25-UP tras los tratamientos de 2h en el horno.

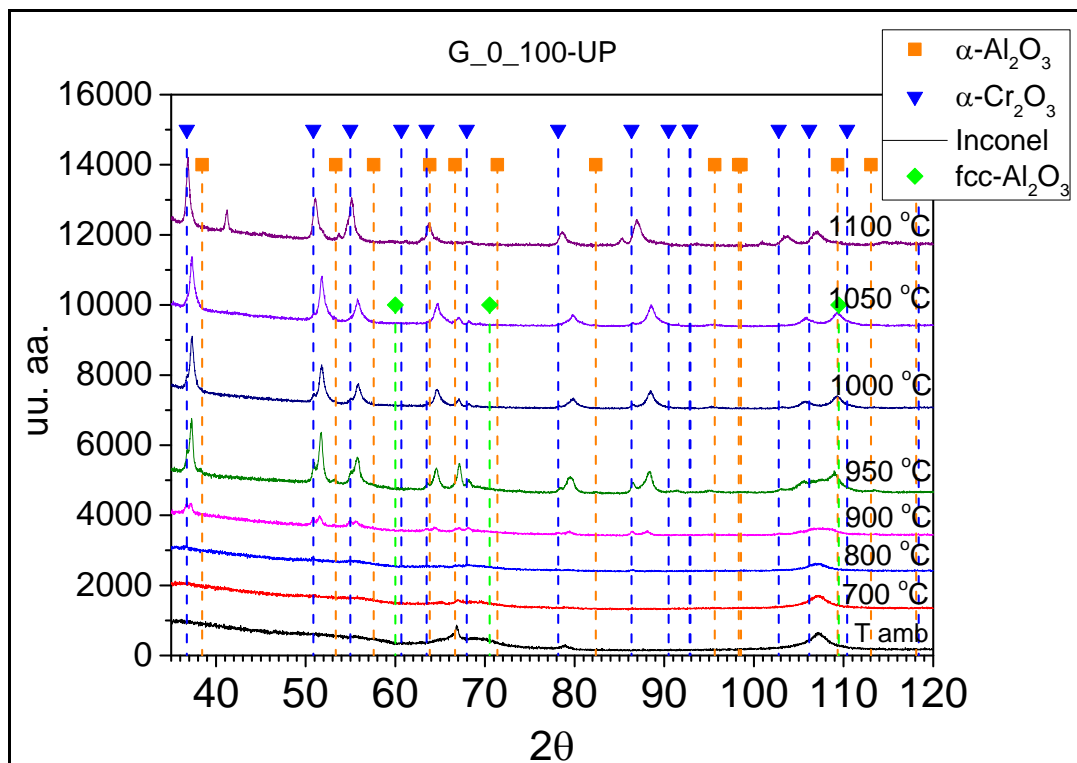


Figura 8.49: Evolución de los difractogramas del recubrimiento G_0_100-UP tras los tratamientos de 2h en el horno.

La composición de las muestras tras los tratamientos a 1050 °C fue medida por EPMA. La Tabla 8-34 muestra las composiciones obtenidas.

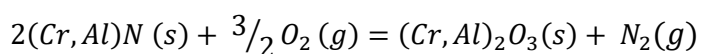
Tabla 8-34: Resultados de composición química obtenidos por EPMA-WDS de los recubrimientos de las serie G-UP tras los tratamientos a 1050 °C.

Muestra	% at. Cr	% at. Al	% at. N	% at. O
G_100_0	14,28 ± 0,33	30,36 ± 0,72	-	55,37 ± 0,72
G_95_5	20,13 ± 0,92	19,57 ± 0,79	-	60,30 ± 0,84
G_90_10	23,35 ± 0,48	15,19 ± 0,74	-	61,47 ± 0,55
G_75_25	21,07 ± 0,49	18,56 ± 0,46	-	60,37 ± 0,77
G_0_100	19,26 ± 0,71	19,45 ± 0,48	-	61,29 ± 1,07

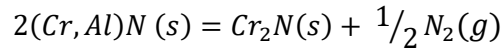
Tabla 8-35: Estequiometría de los recubrimientos G-UP tras el tratamiento de 2h a 1050 °C.

Muestra	Al/Cr	(Al+Cr)/O	(Cr _{1-x} Al _x) _{2+y} O _{3-y}		Composición
			x	y	
G_100	2,13	0,81	68,0	0,23	(Cr _{0,32} Al _{0,68}) _{2,23} O _{2,77}
G_95_5	0,97	0,66	49,3	-0,02	(Cr _{0,51} Al _{0,49}) _{1,98} O _{3,02}
G_90_10	0,65	0,63	39,4	-0,07	(Cr _{0,61} Al _{0,39}) _{1,93} O _{3,07}
G_75_25	0,88	0,66	46,8	-0,02	(Cr _{0,53} Al _{0,47}) _{1,98} O _{3,02}
G_0_100	1,01	0,63	50,2	-0,06	(Cr _{0,50} Al _{0,50}) _{1,94} O _{3,06}

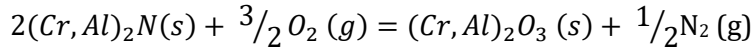
Tras los tratamientos de 2h en el horno mufla a 1050 °C, no se detecta nitrógeno en las muestras G_100_0-UP y G_95_5-UP. Esto se debe a que a temperaturas elevadas y presencia de O₂, el CrAlN reacciona con el O₂ para formar un óxido, liberando N₂ (Reacción 1). En los difractogramas además se ha observado la formación del compuesto β-(Cr,Al)₂N, el cual puede proceder de la descomposición del nitruro fcc, liberando N₂ (Reacción 2), el cual, a su vez, reacciona con el O₂ formando un óxido (Reacción 3); tal y como describen Lu y Chen [LU01].



Reacción 1



Reacción 2



Reacción 3

La relación Al/Cr tras los tratamientos a 1050 °C se mantiene relativamente estable, lo que indica que no habría segregación de cromo desde el sustrato. La excepción se encuentra en el nitruro G_100_0-UP, el cual presenta una relación Al/Cr aproximadamente el doble que *as deposited*.

Las Figuras 8.50 y 8.51 muestran el aspecto superficial de la muestra G_75_25-UP antes y después del tratamiento de 2 h a 1050 °C junto con un mapa de elementos cuya escala de colores indica con el color negro ausencia del elemento bajo estudio y con el rojo la señal máxima recogida.

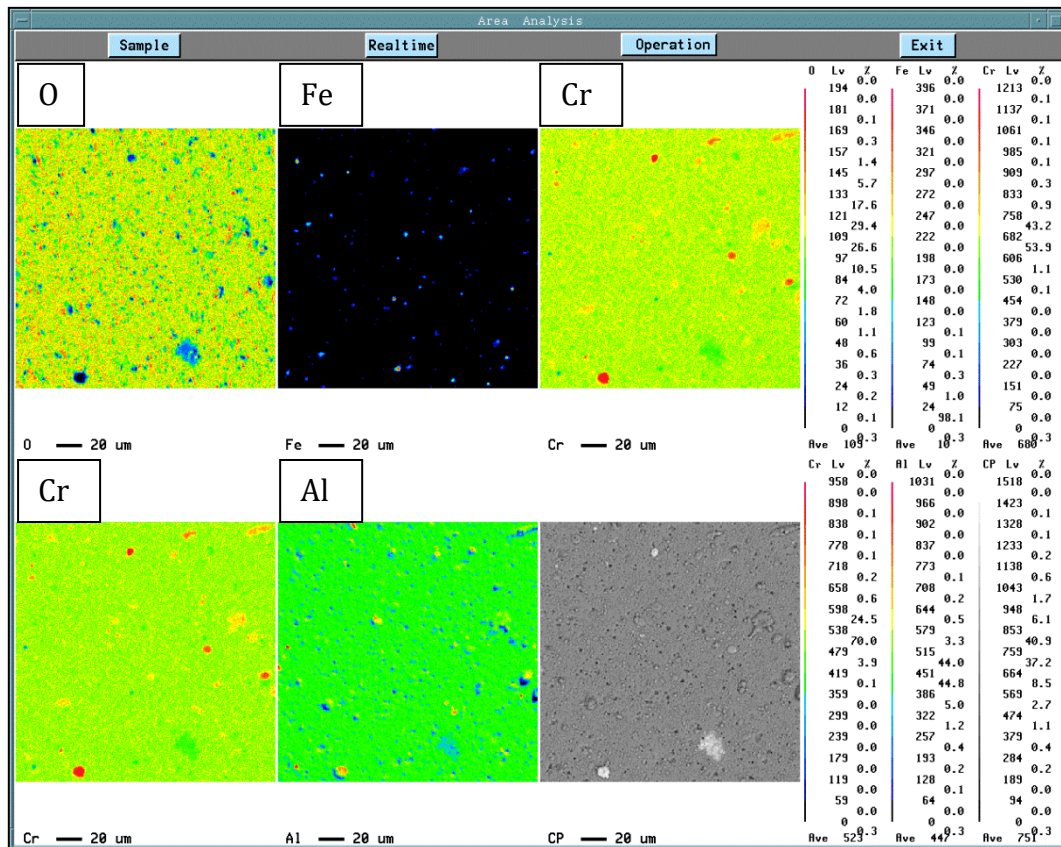


Figura 8.50: Mapa elemental de la muestra G_75_25-UP *as deposited* .

En ellas se observa un aumento del número y tamaño de los defectos superficiales tras el tratamiento a 1050 °C. Se observa además que el recubrimiento se mantiene intacto, sin presencia de zonas en las que se detecte sustrato y no capa.

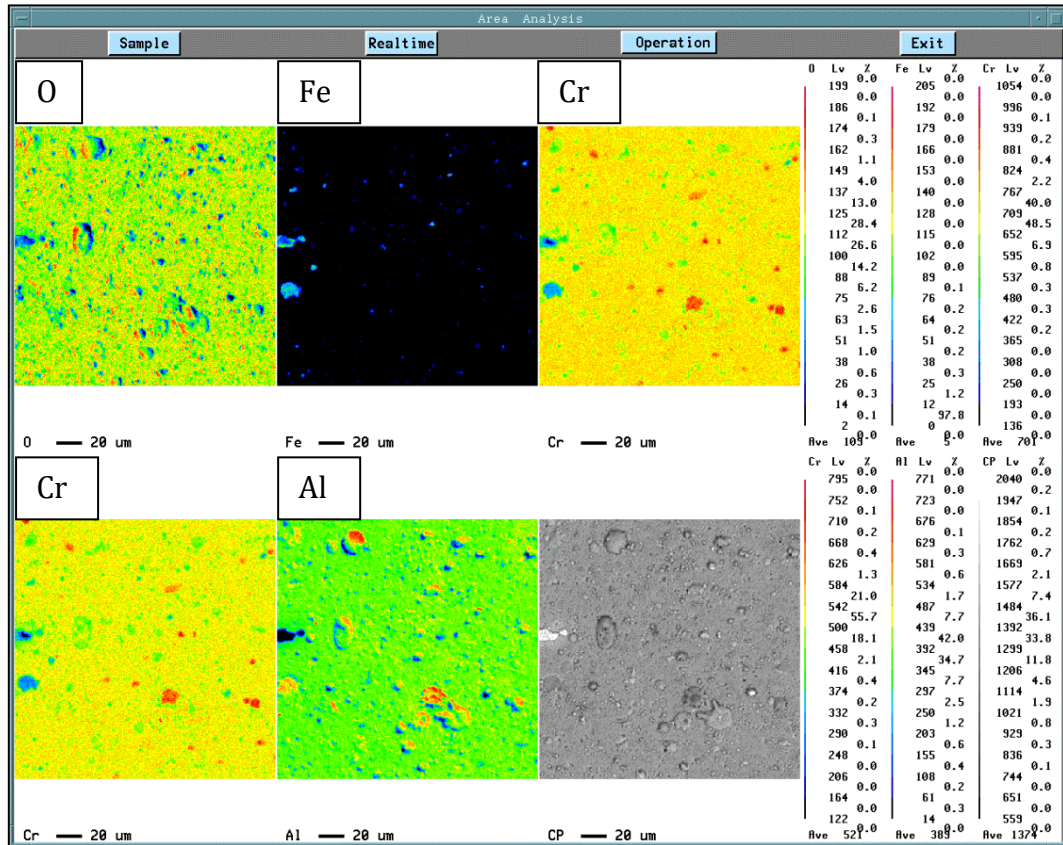


Figura 8.51: Mapa elemental de la muestra G_75_25-UP tras el tratamiento de 2h a 1050 °C.

8.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se han depositado recubrimientos CrAlON mediante procesos de deposición por arco catódico en atmósfera reactiva de nitrógeno y oxígeno variando tres parámetros principales: la relación de gases N₂ y O₂, el bias y la capa de anclaje. El uso de cátodos con dos composiciones distintas (CrAl 50/50 y CrAl 30/70) en zonas separadas de la cámara ha permitido obtener recubrimientos en idénticas condiciones de deposición y con distinta composición.

Relación de gases

Los análisis por EPMA han mostrado que los recubrimientos CrAlON así preparados presentan tres tipos de composiciones en función de la relación de gases introducida durante la deposición: nitruros MeN sub-estequiométricos (para 100 % N₂), oxinitruros MeON (para 5 % O₂) y óxidos estequiométricos Me₂O₃ (para ≥ 10 % O₂). El hecho de que a partir de un 10 % de oxígeno ya no reaccione el nitrógeno, tiene su explicación en una mayor reactividad del oxígeno con los metales que el nitrógeno. Esto se debe a que la formación de los óxidos de Cr y Al (fase hexagonal) presenta una energía libre de Gibbs de formación (ΔG) del sistema entre 7 y 10 veces mayor que la de los nitruros de Al y Cr [KHA12b, MIN14] (Tabla 8-36).

Tabla 8-36: ΔG de reacciones de formación a 298,15 K y 1 bar de presión [KHA12b].

Reacción	ΔG (kJ/mol)
$2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3$	-1582
$2Cr + 3O \rightarrow Cr_2O_3$	-1053
$Al + N \rightarrow AlN$	-287
$Cr + N \rightarrow CrN$	-93

Otros autores han descrito comportamientos similares a los observados en este trabajo [KHA12b, KUB08, MIN14, NGA04]. Es el caso de Khatibi *et al.*, que reportaron que se obtenían óxidos de cromo-aluminio a partir de un 37 % O₂ en la mezcla de gases O₂+N₂. La discrepancia entre los resultados de Khatibi *et al.* y los de este trabajo podrían deberse a trabajar con presiones totales distintas durante la deposición. Otra alternativa es suponer que las medidas de cuantificación de nitrógeno y oxígeno realizadas por ellos –por SEM + ToF-E ERDA– o bien las de este trabajo –por EPMA– no sean totalmente precisas a la hora de cuantificar elementos ligeros como el oxígeno y el nitrógeno.

Los resultados de EPMA muestran también que la relación Al/Cr de los recubrimientos obtenidos es ligeramente inferior a la de los cátodos de partida (CrAl 50/50 y CrAl 30/70), lo que coincide con lo observado por otros autores al evaporar por arco Cr y Al a partir de cátodos pulvimetalúrgicos [REI05, SAB14].

Las muestras G_100_0 (nitruros) UP y DOWN, con estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})(N_{0,95}O_{0,05})_{0,57}$ y $(Cr_{0,35}Al_{0,65})(N_{0,97}O_{0,03})_{0,84}$ respectivamente, presentan una microestructura columnar compacta y formada por fcc-(Cr,Al)N, en el caso de la muestra UP, y fcc-(Cr,Al)N y h-(Al,Cr)N, en el caso de la DOWN. La dureza de ambos recubrimientos es aproximadamente de 23 GPa, por debajo de los valores habitualmente reportados para este tipo de recubrimientos. Sin embargo, el recubrimiento G_100_0-UP presenta, a temperatura ambiente, una tasa de desgaste menor que la reportada por otros autores (Tabla 8-26). El comportamiento mecánico del recubrimiento G_100_0-UP se mantiene estable tras los tratamientos a altas temperaturas, incluso tras el de 1100 °C ($H = 25,6$ GPa, $E' = 209$ GPa). Sin embargo, su microestructura sufre ciertos cambios; el fcc-(Cr,Al)N del recubrimiento *as-deposited* se transforma en parte en β -(Cr,Al)₂N a partir de los 800 °C y su presencia perdura hasta los 1000 °C [CAS08]. En los tratamientos a 800 °C y 900 °C se comienza a observar la señal de los compuestos α -Cr₂O₃ y α -Al₂O₃, aumentando la cristalinidad de las muestras a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Comportamientos similares de descomposición a altas temperaturas han sido reportados con anterioridad para recubrimientos CrAlN depositados por arco [WIL06, POL11b].

Las muestras G_95_5 (oxinitruros) UP y DOWN, con estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})_{0,96}(O_{0,58}N_{0,42})_{1,04}$ y $(Cr_{0,38}Al_{0,62})_{0,92}(O_{0,95}N_{0,05})_{1,08}$ respectivamente, presentan una microestructura columnar formada por lo que parece fcc-(Cr,Al)N, en el caso de la muestra UP, y por fcc-(Cr,Al)N y h-AlN, en el del recubrimiento DOWN. La dureza de ambos es cercana a los 29 GPa, y está de acuerdo con lo reportado por Khatibi et al. (valores de dureza entre 27 y 30 GPa) para estequiometrías similares [KHA12b]. El aumento de dureza respecto a sus nitruros correspondientes (muestras G_100_0 UP y DOWN) podría deberse a un efecto de *solid solution hardening* debido a la introducción del oxígeno en la estructura fcc-(Cr,Al)N sustituyendo parcialmente al nitrógeno [BÖT13, HE16] o a la formación de enlaces de naturaleza iónica, pasando de un compuesto totalmente covalente a una combinación de ambos tipos de enlace, lo que da lugar a una estructura combinada (*ionocovalent structure*) [KHA12b].

Ambos recubrimientos presentan valores de rugosidad superficial, $R_a \sim 50-55$ nm, que están dentro de los valores habituales de los recubrimientos PVD por arco. En cuanto a la resistencia al desgaste, cabe resaltar el buen comportamiento presentado por el recubrimiento G_95-5-UP, tanto a temperatura ambiente como a 400 °C. En ambos casos la tasa de desgaste calculada a partir de los surcos de ensayo fue muy similar a la del nitruro G_100_0 ($\sim 10^{-17}$ m³/(Nm) a temperatura ambiente y $\sim 10^{-16}$ m³/(Nm) a 400 °C).

En cuanto al comportamiento a temperaturas elevadas, la muestra G_95_5-UP evoluciona de una forma similar al de la muestra G_100_0, pero manteniendo la presencia de β -Cr₂N a temperaturas ligeramente superiores (1050 °C frente a 1000 °C).

El resto de muestras (de la G_90_10 a la G_0_100) presentan una estequiometría muy cercana a la de óxidos Me₂O₃, con una composición cercana a (Cr_{0,52}Al_{0,48})₂O₃, las muestras UP, y a (Cr_{0,34}Al_{0,66})₂O₃, las DOWN. Además, parece apreciarse una tendencia a que las muestras UP presenten un porcentaje de oxígeno ligeramente superior al de las muestras DOWN.

Como en el caso de los óxidos de cromo-aluminio del capítulo 7, se observa una disminución de la velocidad de deposición de los recubrimientos a medida que aumenta el porcentaje de O₂. Esto se debe a una evaporación menos efectiva de los cátodos en presencia de oxígeno, debido al envenenamiento de los mismos con óxidos aislantes, lo que constriñe el arco a zonas reducidas y dificulta la evaporación [KHA12b, KHA13, RAM10]. Se ha observado también que la velocidad de deposición de los recubrimientos DOWN es ligeramente inferior a la de sus homónimos UP, lo que podría deberse a la diferencia de conductividad de la alúmina y la cromia (la alúmina es más aislante) y la diferencia de composición de los cátodos UP y DOWN (UP: CrAl 50/50 y DOWN: CrAl 30/70). Esto también explicaría la diferencia de rugosidad existente entre las muestras UP y DOWN.

El envenenamiento de los cátodos, y como consecuencia, un arranque más agresivo e inestable de material de los cátodos, aumenta el número de microgotas generadas y que terminan formando parte del recubrimiento, tal y como se ha podido constatar en las imágenes de SEM obtenidas de la sección transversal de los

recubrimientos. En dichas micrografías se observa que los recubrimientos UP y DOWN depositados con un 10 % y 25 % de oxígeno –muestras G_90_10 y G_75_25– presentan microestructuras compactas y de grano fino a diferencia del resto de óxidos –depositados con $O_2 \geq 37\%$, los cuales presentan una microestructura claramente columnar a lo largo de todo su espesor, interrumpida por microgotas.

Un número elevado de microgotas, como en el caso de las muestras depositadas con $O_2 \geq 37\%$, da lugar a recubrimientos heterogéneos y con peores propiedades mecánicas. Al estudiar la dureza de los óxidos UP y DOWN en función del porcentaje de oxígeno introducido durante su deposición se observa que la dureza de éstos tiende a disminuir a medida que aumenta el porcentaje de oxígeno utilizado.

El estudio de las muestras por GI-XRD ha mostrado que tanto los óxidos UP como los DOWN parecen estar formados por una mezcla de fcc-(Al,Cr) $_2$ O $_3$ y α -(Cr,Al) $_2$ O $_3$. Los ensayos de TEM muestran, por un lado, que los recubrimientos presentan estructura multicapa en la zona más cercana al sustrato, debido a la rotación de las muestras en la cámara [MIN14, SJÖ07] y que, además, los recubrimientos presentan pequeños nano-precipitados cristalinos en una matriz amorfa.

En cuanto al comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos óxidos UP, cabe destacar que las muestras G_90_10, G_75_25 y G_0_100 presentan una evolución muy similar. Presentan señal de la fcc-(Al,Cr) $_2$ O $_3$ y α -(Cr,Al) $_2$ O $_3$ a temperatura ambiente y, a partir de los 900 °C y hasta los 1100 °C, se observa tan solo señal de una solución sólida de α -(Cr,Al) $_2$ O $_3$, cuya cristalinidad va en aumento.

Bias

La serie de recubrimientos B, a los que se les aplicó distinto *bias*, presentan una composición cercana a un óxido estequiométrico Me $_2$ O $_3$. En el caso de los recubrimientos UP, con estequiometrías cercanas a (Cr $_{0,52}$ Al $_{0,48}$) $_{1,96}$ O $_{3,04}$, no se observa ninguna influencia del *bias*, en la composición en el rango estudiado. En los recubrimientos DOWN, con estequiometrías cercanas a (Cr $_{0,42}$ Al $_{0,58}$) $_{2,03}$ O $_{2,97}$, se observa un descenso de la relación Al/Cr a medida que aumenta, en valor absoluto, el voltaje aplicado sobre las muestras.

Al estudiar la sección transversal de los recubrimientos de la serie B, se observa una estructura columnar bien marcada, salvo en el caso de las muestras B4-UP y B4-DOWN, a las que se les aplicaron -200 V. Estos dos recubrimientos muestran una estructura mucho más compacta en la que no se distingue un crecimiento columnar. Esta densificación podría deberse a un aumento de la re-nucleación durante el crecimiento de la capa, asociado a un aumento de energía cinética de los iones atraídos [PET03]. Por GI-XRD se observó que los recubrimientos B-UP estaban compuestos por lo que parece ser una mezcla de fcc-(Al,Cr)₂O₃ y α-(Al,Cr)₂O₃, mientras que las muestras DOWN presentaban además señal del compuesto h-AlN. Las muestras B4 UP y DOWN presentan señales sensiblemente más intensas que el resto de recubrimientos, lo que podría indicar una mayor cristalinidad de éstos. Los datos de dureza obtenidos por nanoindentación muestran que las muestra UP presentan valores de dureza superiores al aplicarles un *bias* DC, B3 y B4, mientras que las muestras DOWN no muestran una tendencia clara. A pesar de todo, ambas muestra B4 presentan los valores de dureza más elevados de su serie (~27 GPa), lo que podría deberse a su estructura de grano cristalino.

En cuanto a la adherencia que presentan estos recubrimientos, cabe resaltar que las muestras B4-UP y B4-DOWN han mostrado los peores valores de Lc3 en los ensayos de *Scratch test*.

En resumen, las muestras B1 a B3 UP y DOWN presentan unas propiedades muy similares, en las que parece no haber influido los distintos *bias* utilizados. Las muestras B4 UP y DOWN, en cambio, presentan propiedades significativamente diferentes en cuanto a microestructura, adherencia y dureza. Si bien los valores de dureza de estas dos muestras son notablemente mayores que las del resto de la serie B, probablemente debido a una microestructura más refinada, éstas presentan peor adherencia al acero DIN 1.2344, lo que podría suponer un problema para su uso en aplicaciones con grandes requerimientos mecánicos.

Capa de anclaje

Al estudiar la influencia de la capa de anclaje en la adherencia se ha observado que la capa de anclaje que presenta mayor valor de Lc3 es la de Cr, seguida de cerca por

la capa de coimplantación de CrAl + CrAlN, tanto en los recubrimientos UP como en los DOWN.

En el caso de los recubrimientos de la serie B, las muestras UP presentan valores de adherencia muy similares entre sí, salvo en el caso de la muestra B4 (-200 V). Las DOWN presentan una tendencia a mejorar su adherencia al disminuir el *bias* aplicado (valores absolutos). El recubrimiento B1-DOWN presenta los mejores valores de adherencia de entre las muestras aquí estudiadas.

Si observamos los resultados de las muestras de ambas series, A y B, en global, cabe señalar que dentro de las muestras de la serie A, las muestras UP presentan valores de Lc3 ligeramente superiores a los de sus homónimas DOWN. En el caso de los recubrimientos de la serie B, en cambio, no siempre es así ya que las muestras B1-DOWN y B2-DOWN presentan valores mayores que sus respectivas UP, por lo que no se puede atribuir una tendencia de mejora en la adherencia con la relación Al/Cr de los recubrimientos. Para encontrar una explicación a las diferencias de adherencia entre las muestras estudiadas, un parámetro a tener en cuenta es H^3/E'^2 , el cual es un indicador de la resistencia a la deformación plástica de un material [MUS02, TSU95], de tal forma que, a mayor H^3/E'^2 , mayor es la resistencia a la deformación plástica ante un estrés aplicado [MUS02, TSU95] mayor es su resistencia a la formación de grietas y, por tanto, mejor es su adherencia. [KAB17, LAC11, WAN15, WAN16].

En la Tabla 8-37 se comparan los resultados del *Scratch test* con los valores de H^3/E'^2 de las muestras de ambas series. Para ello se ha supuesto que las muestras de la serie A, con distinta capa de anclaje, poseen todas ellas la misma relación H^3/E'^2 , siendo el valor del recubrimiento G_63_37 el asignado a todas ellas.

Al comparar la adherencia de los recubrimientos UP y DOWN entre sí se observa que aquel con mayor valor de H^3/E'^2 es el que presenta mayor valor de Lc3, con la excepción del recubrimiento B4.

Tabla 8-37: Comparativa de la relación H^3/E'^2 y Lc3 de los recubrimientos óxidos de las series A y B.

Recubrimiento	UP		DOWN	
	H^3/E'^2	Lc3 (N)	H^3/E'^2	Lc3 (N)
A1	0,289	67 ± 6	0,236	61 ± 3
A2	0,289	87 ± 3	0,236	79 ± 3
A3	0,289	64 ± 1	0,236	60 ± 1
A4	0,289	73 ± 2	0,236	70 ± 1
A5	0,289	85 ± 2	0,236	75 ± 1
B1	0,136	72 ± 2	0,258	83 ± 1
B2	0,104	74 ± 1	0,140	78 ± 1
B3	0,289	73 ± 2	0,236	70 ± 1
B4	0,476	60 ± 1	0,482	55 ± 1

Al comparar los valores las muestras B4-UP y B4-DOWN con el resto, se observa que presentan valores de H significativamente por encima y valores de H^3/E'^2 entre 1,7 y 4,6 veces mayores, pero valores de Lc3 sensiblemente por debajo de los del resto de muestras estudiadas. Esto *a priori* podría parecer contradictorio a todo lo anteriormente mencionado. Sin embargo, está ampliamente reportado que recubrimientos con elevada dureza y elevado H^3/E'^2 , a pesar de poseer una mayor capacidad para soportar cargas, presentan plasticidad limitada [VIS15], lo que suele traducirse en fallos de adherencia más tempranos y severos [BEA06].

CAPÍTULO 9. RECUBRIMIENTOS CrAlON MULTICAPA

La deposición alternada de recubrimientos con distinta composición química permite la obtención de estructuras multicapa con propiedades diferenciadas respecto de las de los recubrimientos monocapa de partida [DIN17, LI09, WEN93] permitiendo obtener recubrimientos con propiedades adaptadas para cada aplicación concreta. Un caso habitual es el empleo de un metal y un nitruro de metal de transición de tal forma que el primero aporta ductilidad y el segundo dureza, como en los recubrimientos Cr/CrN [LOU01] o Mo/NbN [MAD96]. Otro caso es la deposición de recubrimientos multicapa alternando un nitruro y un óxido, como en los recubrimientos TiN/Al₂O₃ para mejorar la corrosión [ZYK10], o alternando dos nitruros, como el TiN y el AlN para mejorar las prestaciones de mecanizado [YA005].

En este apartado se ha abordado la deposición de recubrimientos multicapa alternando capas de nitruro de cromo aluminio y capas de óxido de cromo aluminio con el fin de obtener recubrimientos con propiedades superiores en cuanto a resistencia a desgaste y resistencia a la oxidación para aplicaciones de trabajo en caliente. Mediante la alternancia durante la deposición del uso de oxígeno se espera además minimizar el envenenamiento de los cátodos y, por tanto, conseguir una evaporación más homogénea y controlada que en un proceso en el que se introdujera oxígeno de manera continua.

Si bien hay varias referencias en la literatura a sistemas multicapa en los que se alternan óxidos y nitruros [H007, WEL96, SHI14], solo se ha encontrado una referencia, reciente, al sistema CrAlN/CrAlO concreto, de Raab *et al.* [RAA17].

9.1 PARÁMETROS DE LOS PROCESOS DE DEPOSICIÓN. SERIES DE RECUBRIMIENTOS.

Los recubrimientos CrAlON multicapa se han depositado alternando capas de CrAlO, como las desarrolladas en el capítulo anterior, con capas de CrAlN. En todos

los casos la primera de las capas alternas fue de CrAlN (haciendo las veces de capa de anclaje) y la más externa de CrAlO.

Los recubrimientos se depositaron bajo dos configuraciones distintas. En primer lugar, se realizó un proceso con la misma configuración del equipo que en el capítulo anterior para el estudio de la influencia de la relación Al/Cr. Para ello se utilizaron cátodos de CrAl con dos composiciones atómicas distintas durante la deposición de los mismos: de 50 % Cr y 50 % Al (en la parte superior de la cámara, cátodos 1 y 2), en adelante denominados CrAl 50/50, y de 30 % Cr y 70 % Al (en la parte inferior de la cámara, cátodos 5 y 6), en adelante denominados CrAl 30/70 (ver Figura 9.1 izqda.) y se colocaron muestras tanto en la parte superior como inferior de la cámara, con el fin de obtener muestras con composiciones químicas distintas en cada posición. Las muestras enfrentadas a los cátodos de CrAl 50/50 se denominaron M_Cr50Al50 y las enfrentadas a los cátodos de CrAl 30/70 se denominaron M_Cr30_Al70. Estas multicapas constan de cuatro bicapas de un espesor correspondiente a 36 Amperios·hora (A·h) de material evaporado (18 A·h de subcapa CrAlN y 18 A·h de subcapa CrAlO).

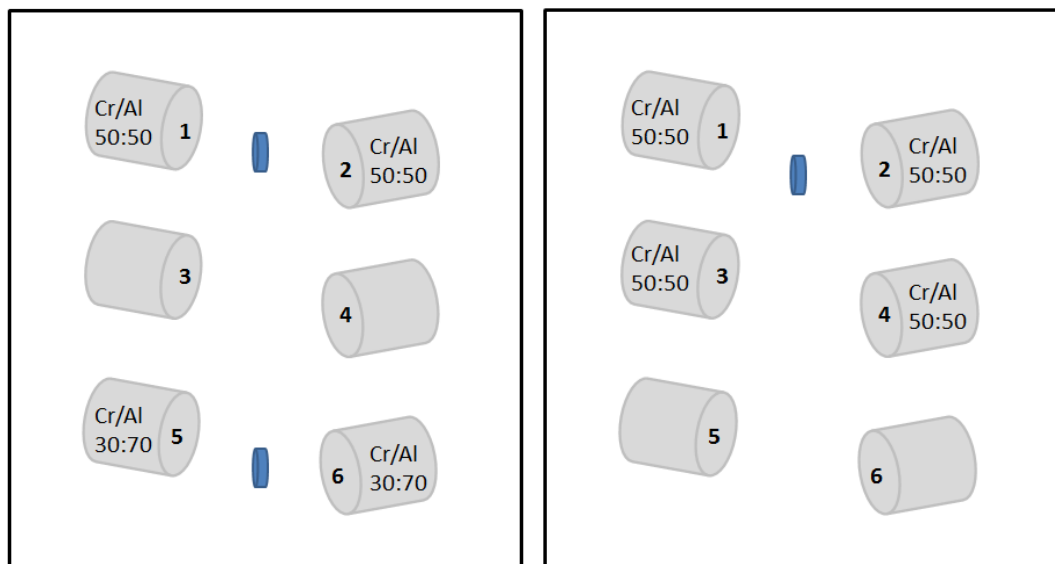


Figura 9.1: Disposición y composición de los cátodos durante los procesos de deposición de los recubrimientos CrAlN/CrAlO, para la serie M1 (izqda.) para el resto de muestras (dcha).

En segundo lugar se realizaron seis procesos multicapa con una configuración de cátodos distinta (ver Figura 9.1 dcha.). Los cátodos utilizados, con una composición atómica de 50 % Cr y 50 % Al, fueron situados en la parte superior y central (cátodos 1 a 4). Las muestras se colocaron en la parte superior.

Dichos procesos se pueden clasificar en dos grupos:

- 1) un primer grupo de tres procesos en los que se estudió la influencia del espesor bicapa, λ , en las propiedades de los recubrimientos, modificando para ello el número total de Amperios-hora depositados por bicapa,
- 2) un segundo grupo de tres procesos en los que se modificó la relación de espesor entre las capas de CrAlN y de CrAlO, para un λ fijo, variando el porcentaje de Amperios-hora depositando nitruro durante la bicapa (o lo que es lo mismo, el porcentaje de tiempo de deposición de nitruro en cada bicapa).

La Tabla 9-1 recoge los parámetros de control comunes a todos los procesos multicapa CrAlN/CrAlO durante las etapas de deposición. En ella se detallan por separado, los parámetros de las subcapas de nitruro y de óxido. La Tabla 9-2 se detallan todos los recubrimientos multicapa depositados junto con información de los parámetros modificados en cada caso.

Tabla 9-1: Parámetros de deposición comunes a todos los procesos CrAlN/CrAlO multicapa.

Deposición	Gas	Rel. N ₂ :O ₂	Bias (V)	Cátodos (A)	Presión total (mbar)	Veloc. de giro (rpm)
Subcapa CrAlN	N ₂	1:0	-50	60	$1,8 \times 10^{-2}$	5
Subcapa CrAlO	N ₂ +O ₂	63:37	-50	60	$1,8 \times 10^{-2}$	5

Dichos parámetros de deposición son los correspondientes a los de las monocapas G_100_0-UP y G_63_37-UP del capítulo anterior, siendo la estequiometría de los recubrimientos monocapa así obtenidos $(Cr_{0,52}Al_{0,48})(N_{0,95}O_{0,05})_{0,57}$ y $(Cr_{0,57}Al_{0,43})_{1,92}O_{3,08}$ respectivamente.

Tabla 9-2: Listado de procesos CrAlON/CrAlN multicapa realizados, Ah depositados en capa subcapa, bicapa y en total.

Recubrimiento	A·h CrAlN	A·h CrAlO	A·h bicapa	A·h totales	Nº de bicapas
M_Cr50Al50	18	18	36	144	4
M_Cr30Al70	18	18	36	144	4
M_λ27	13	14	27	135	5
M_λ19	9	10	19	152	8
M_λ8	4	4	8	144	18
M_80/20	4	1	5	120	24
M_67/33	4	2	6	144	24
M_33/67	2	4	6	144	24

La temperatura de deposición alcanzada en cada uno de los procesos, calculada a través de las medidas de dureza HRC de probetas de acero 100Cr6, se muestra en la Tabla 9-3. La temperatura de los procesos estuvo en todos los casos entre los 405 °C y los 443 °C.

Tabla 9-3: Valores de dureza Rockwell (HRC) de las probetas de 100Cr6 tras los procesos de deposición y las temperaturas (°C) con ellas calculadas para los procesos de deposición de los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlON.

Recubrimiento	Dureza (HRC)	Temperatura (°C)
M_Cr50Al50	51,5 ± 0,2	412 ± 3
M_Cr30Al70	49,3 ± 0,2	443 ± 3
M_λ27	51,4 ± 0,2	414 ± 4
M_λ19	51,1 ± 0,1	417 ± 2
M_λ8	51,2 ± 0,1	417 ± 2
M_80/20	52,0 ± 0,2	405 ± 3
M_67/33	51,9 ± 0,3	406 ± 4
M_33/67	51,9 ± 0,2	407 ± 3

Las muestras se colocaron equidistantes a 30 cm de los cátodos y se hicieron rotar a 5 rpm para obtener una mayor homogeneidad de los recubrimientos. Todos los recubrimientos fueron depositados sobre probetas de acero DIN 1.2344 de trabajo en caliente templado y revenido a 53 HRc, Inconel 718 y obleas de silicio.

En las siguientes secciones se comentan los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización.

9.2 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

9.2.1 GD-OES

Con el fin de conocer la composición química y la estructura de los recubrimientos multicapa se realizaron ensayos GD-OES sobre las muestras. Los resultados obtenidos son de carácter semi-cuantitativo debido a la naturaleza aislante de los recubrimientos [SHI03].

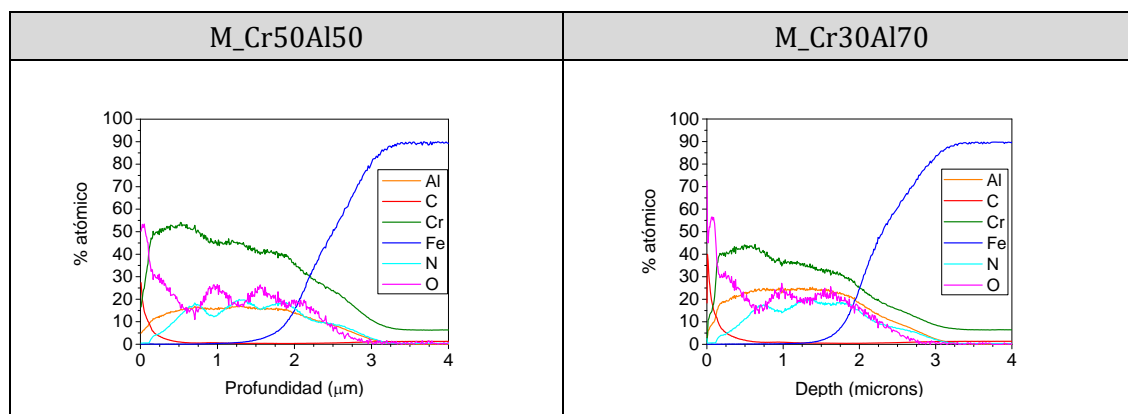


Figura 9.2: Resultados GD-OES de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

El GD-OES de la muestra M_Cr50Al50 (Figura 9.2 izqda.) permite observar las 4 bicapas presentes en el recubrimiento mediante la oscilación en los valores de nitrógeno y oxígeno. En el caso de la muestra M_Cr30Al70 el GD-OES está algo menos definido (dicha muestra tiene mayor porcentaje de aluminio, cuyo óxido es

más aislante que el del cromo) y solo se observan 3 bicapas (Figura 9.2 dcha.). En ambos casos el espesor aproximado es de 2,1 μm .

En el caso de las muestras con distinto espesor de bicapa (Figura 9.3), los GD-OES muestran espesores aproximados de entre 2,4 y 2,8 μm . En los GD-OES de dichas muestras se puede observar cómo empeora la capacidad de resolución de la técnica para resolver la estructura multicapa a medida que disminuye la cantidad de A·h depositados por bicapa (27, 19 y 8, respectivamente).

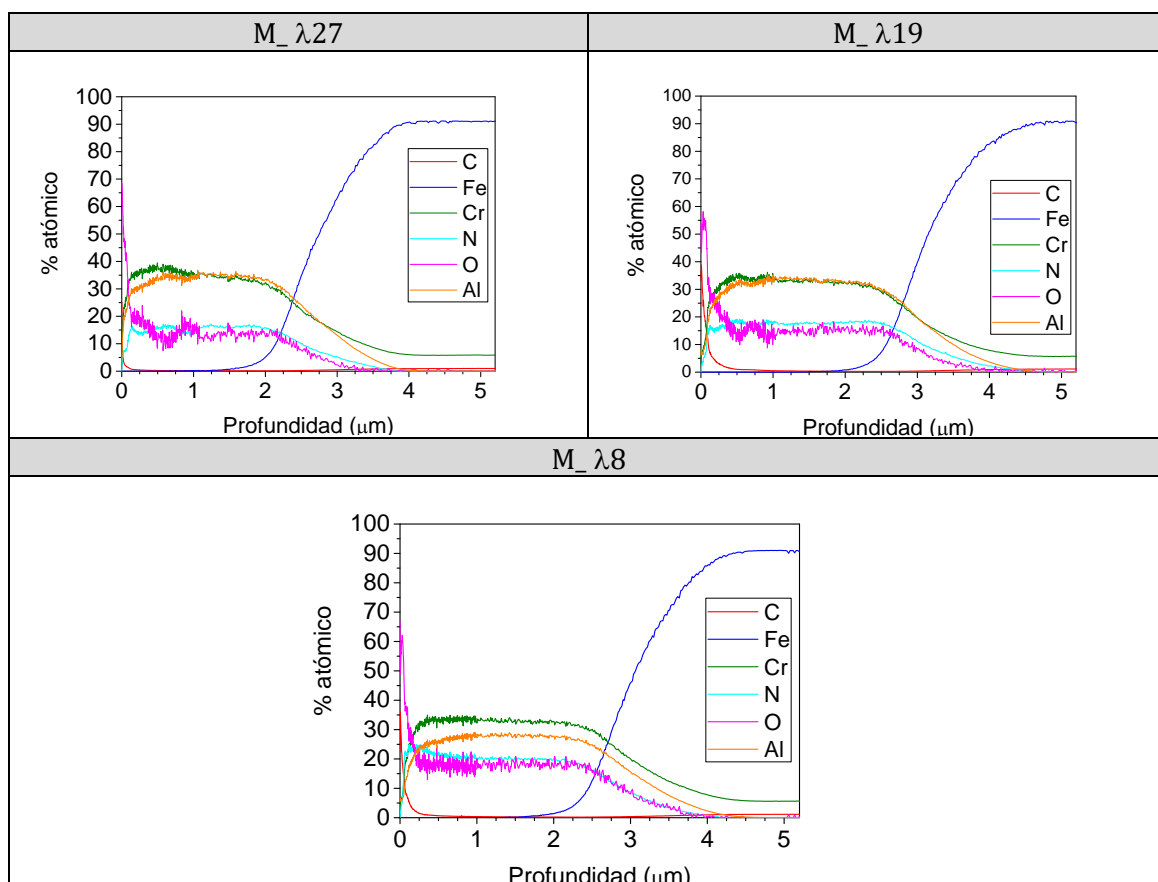


Figura 9.3: Resultados GD-OES de los recubrimientos multicapa con distinto espesor de bicapa, λ .

Finalmente, en la Figura 9.4 no se observa en ningún caso la estructura multicapa en los GD-OES de las muestras con distinta porcentaje de Amperios·hora depositando nitruro durante la deposición de la bicapa. Los espesores oscilan entre las 2,1 y 2,6 μm aproximadamente.

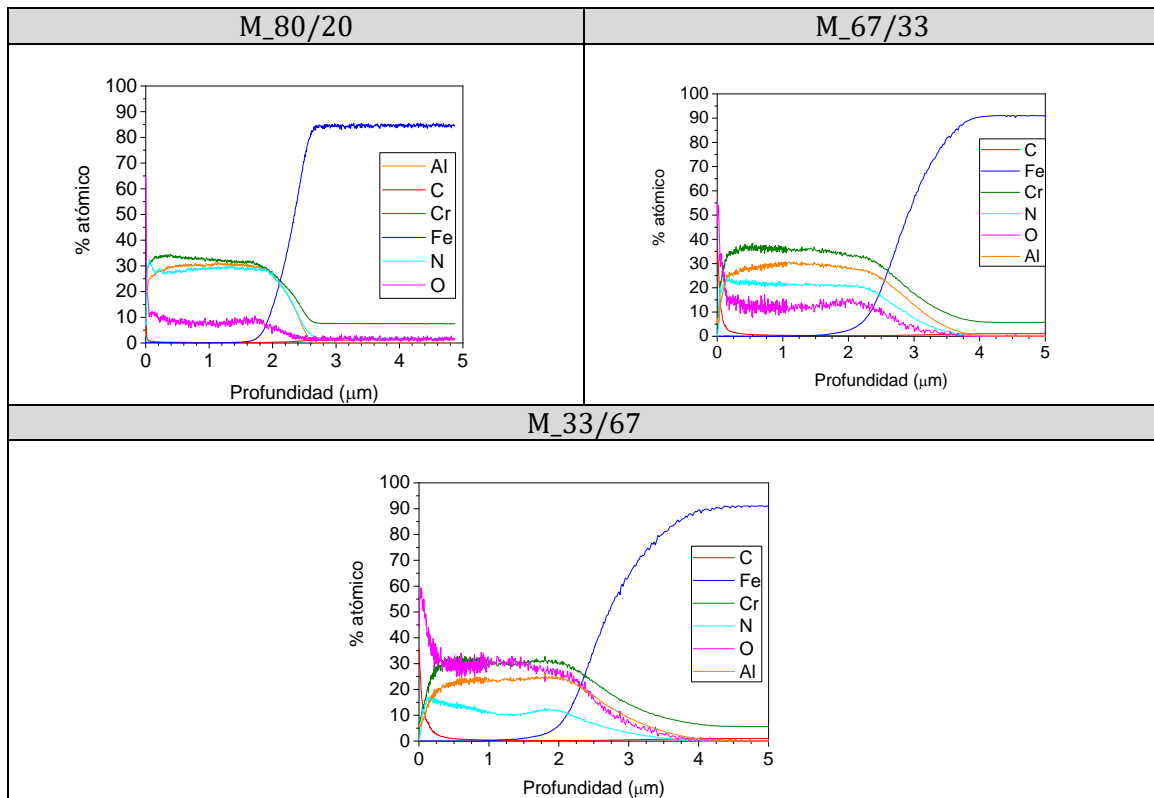


Figura 9.4: Resultados GD-OES de los recubrimientos multicapa con distinta relación de espesor entre las capas de CrAlN y de CrAlO.

9.2.2 Calotest

Para obtener una medida directa del espesor de los recubrimientos, que permita precisar la obtenida por el GD-OES, se realizaron ensayos *Calotest* sobre las muestras de acero DIN 1.2344 recubiertas.

Tabla 9-4: Espesores de los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlON obtenidos por *Calotest*.

Recubrimiento	Espesor (μm)
M_Cr50Al50	$2,10 \pm 0,07$
M_Cr30Al70	$2,36 \pm 0,03$
M_λ27	$3,23 \pm 0,04$
M_λ19	$3,45 \pm 0,04$
M_λ8	$3,55 \pm 0,04$
M_80/20	$3,23 \pm 0,06$
M_67/33	$3,62 \pm 0,02$
M_33/67	$3,13 \pm 0,03$

La Tabla 9-4 muestra los espesores obtenidos para los tres grupos de recubrimientos CrAlN/CrAlO multicapa.

9.2.3 SEM

Las muestras de silicio recubiertas con las multicapas se fracturaron para analizar por SEM su sección transversal y estudiar así la microestructura de los recubrimientos multicapa. En la Figura 9.5 se muestran las imágenes obtenidas por electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE) para las muestras con distinta relación Al/Cr. En ellas se puede observar nítidamente la estructura multicapa de las mismas, formada por cuatro bicapas. La muestra M_Cr30Al70 muestra una estructura menos ordenada y con mayor número de microgotas.

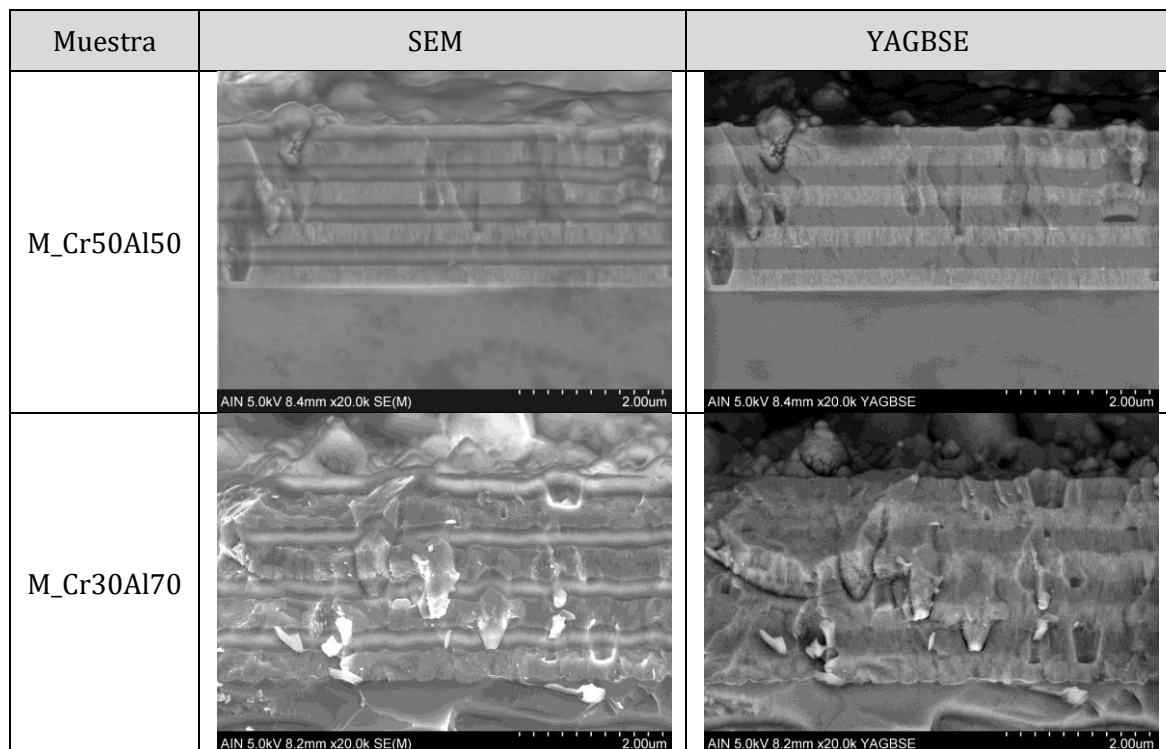


Figura 9.5: Imágenes SEM y YAGBSE de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

En el caso de los recubrimientos con distinto espesor de bicapa (Figura 9.6) se observa claramente también en todos los casos la estructura multicapa de los mismos y como el espesor bicapa disminuye al hacerlo el número de A h

evaporados por bicapa. Parece observarse una tendencia a disminuir el número de defectos a medida que disminuye el espesor bicapa.

Al observar por SEM las capas con distinto porcentaje de A·h de nitruro depositados por bicapa (Figura 9.7), a pesar de alternarse capas muy finas de nitruro y de óxido se sigue observando la estructura multicapa tanto por electrones secundarios como por electrones retrodispersados. Se observa una microestructura densa, compacta, con relativamente pocos defectos.

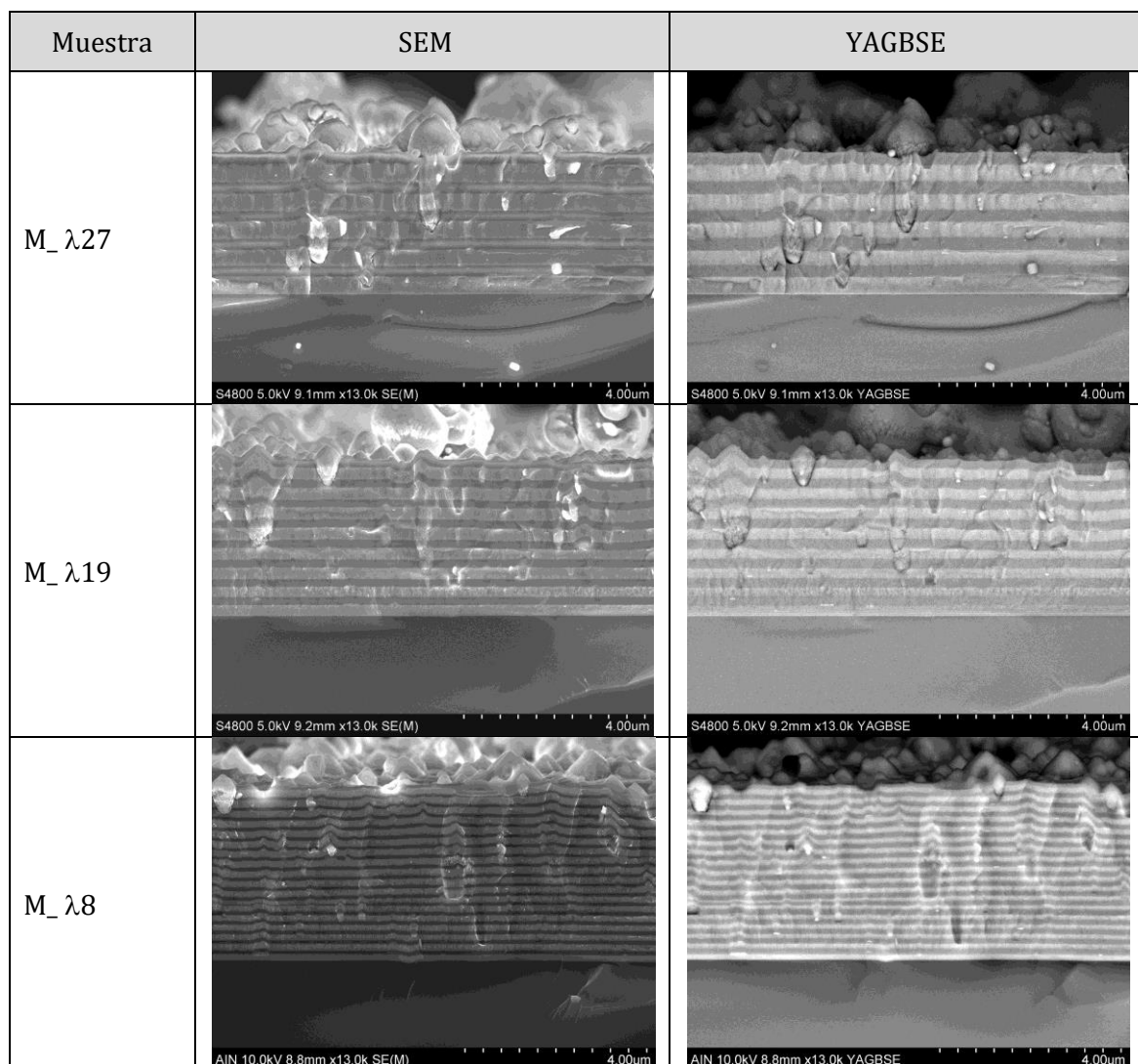


Figura 9.6: Imágenes SEM y YAGBSE de los recubrimientos multicapa con distinto espesor de bicapa, λ .

En las imágenes YAGBSE las subcapas óxido son las oscuras, mientras que las subcapas nitruro son las claras. A pesar de la pequeña diferencia de número atómico entre el nitrógeno y el oxígeno (7 vs. 8), en caso de observarse diferencias por YAGBSE, sería de esperar el comportamiento contrario, es decir, que las subcapas óxido fueran más claras que las de nitruro. Esta anomalía puede deberse a dos razones principalmente: que el óxido de cromo-aluminio sea más denso que el nitruro de cromo-aluminio, o que la relación Al/Cr sea menor en las subcapas nitruro que en las subcapas óxido.

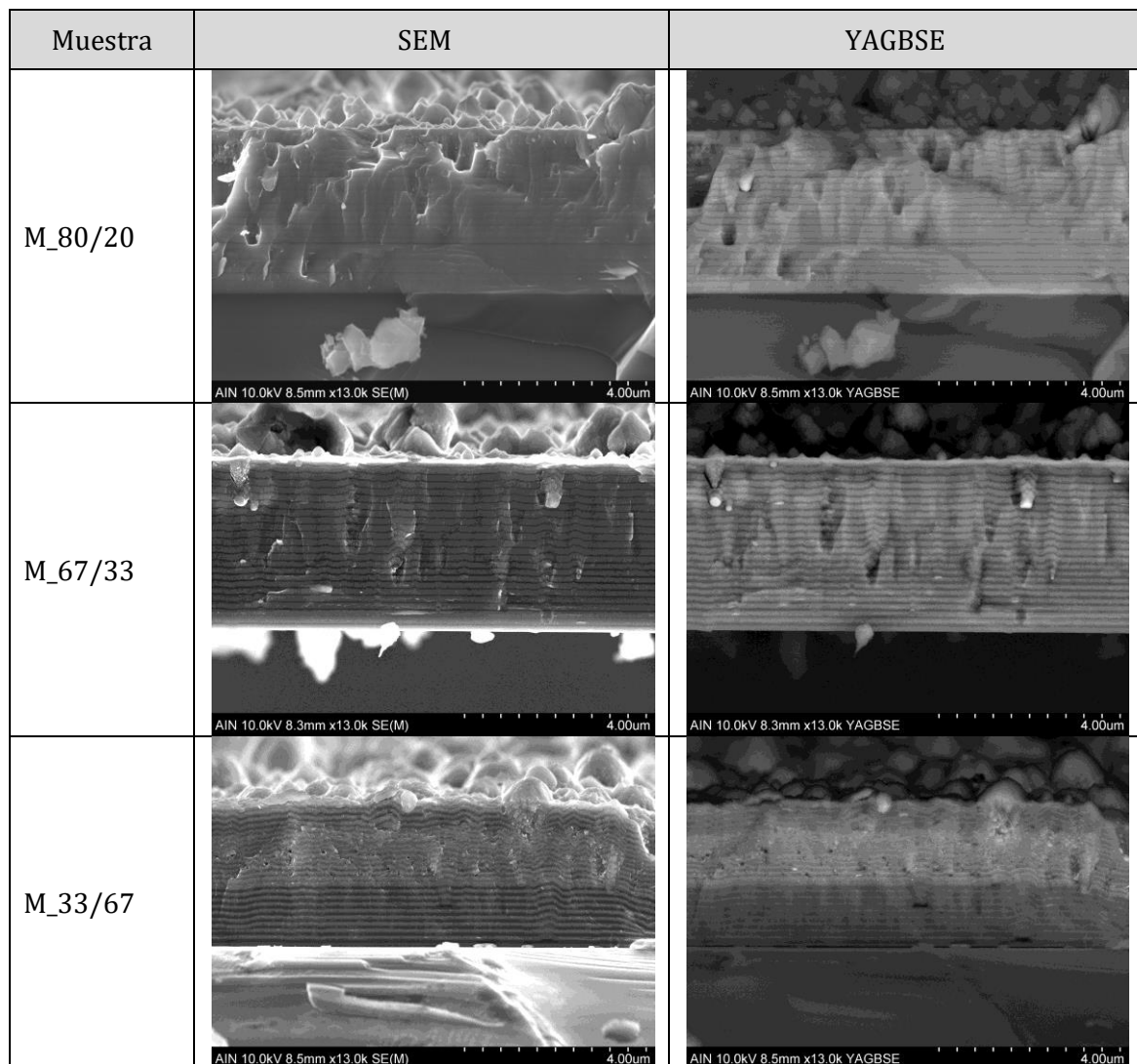


Figura 9.7: Imágenes SEM y YAGBSE de los recubrimientos multicapa con distinto % de espesor CrAlN/bicapa.

Midiendo los espesores de las subcapas en imágenes SEM se ha calculado el espesor bicapa de los recubrimientos multicapa y el porcentaje de espesor de la capa nitruro en la bicapa (Tabla 9-5, Tabla 9-6 y Tabla 9-7).

Al comparar las muestras M_Cr50Al50 y M_Cr30Al70 (Tabla 9-5), con igual cantidad de Amperios hora depositados en ambos casos y en el mismo tiempo, el recubrimiento multicapa M_Cr30Al70 presenta un mayor porcentaje de nitruro por bicapa. Esto podría indicar que CrAlN rico en aluminio (depositado a partir de cátodos 30 % Cr – 70 % Al) tiene una mayor velocidad de crecimiento que el CrAlN con misma cantidad de aluminio que cromo (depositado a partir de cátodos 50 % Cr – 50 % Al).

Tabla 9-5: Espesor bicapa, λ , espesor de las subcapas de nitruro y óxido, % subcapa de nitruro y espesor total de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr sobre silicio.

Proceso	Espesor bicapa, λ (nm)	Espesor de la subcapa de nitruro (nm)	Espesor de la subcapa de óxido (nm)	% subcapa de nitruro	Espesor total (μm)
M_Cr50Al50	579 \pm 29	323 \pm 9	256 \pm 20	55,7	2,27 \pm 0,02
M_Cr30Al70	723 \pm 50	430 \pm 32	293 \pm 18	59,4	2,88 \pm 0,08

Los recubrimientos M_ λ 27, M_ λ 19 y M_ λ 8 presentan espesores bicapa que disminuyen a medida que disminuye la cantidad de Amperios·hora depositados por bicapa, y que oscilan entre los 478 nm de la M_ λ 27 a los 215 nm de la M_ λ 8.

Tabla 9-6: Espesor bicapa, λ , espesor de las subcapas de nitruro y óxido, % subcapa de nitruro y espesor total de los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa, λ , sobre silicio.

Proceso	Espesor bicapa, λ (nm)	Espesor de la subcapa de nitruro (nm)	Espesor de la subcapa de óxido (nm)	% subcapa de nitruro	Espesor total (μm)
M_ λ 27	478 \pm 31	274 \pm 21	204 \pm 10	57,3	3,50 \pm 0,18
M_ λ 19	407 \pm 34	235 \pm 21	172 \pm 13	57,7	3,34 \pm 0,07
M_ λ 8	215 \pm 16	135 \pm 9	80 \pm 7	62,7	3,92 \pm 0,04

En el caso de las muestras M_80/20, M_67/33 y M_33/67 en las que se varió el porcentaje de Amperios-hora de nitruro por bicapa, se han obtenido recubrimientos con bicapas que tienen porcentaje de espesor de nitruro que van desde el 81,8 % de la M_80/20 al 51,0 % de la M_33/67, por lo que se puede deducir que la velocidad de crecimiento de los nitruros de cromo-aluminio es mayor que la de los óxidos de cromo-aluminio. Además la diferencia entre ambas velocidades aumenta al disminuir el porcentaje de Amperios hora depositados de nitruro por bicapa.

Tabla 9-7: Espesor bicapa, λ , espesor de las subcapas de nitruro y óxido, % subcapa de nitruro y espesor total de los recubrimientos multicapa con distinta % de espesor CrAlN/bicapa sobre silicio.

Proceso	Espesor bicapa, λ (nm)	Espesor de la subcapa de nitruro (nm)	Espesor de la subcapa de óxido (nm)	% subcapa de nitruro	Espesor total (μm)
M_80/20	154 \pm 8	126 \pm 5	28 \pm 3	81,8	3,48 \pm 0,10
M_67/33	167 \pm 12	128 \pm 8	39 \pm 4	76,6	3,81 \pm 0,08
M_33/67	155 \pm 13	79 \pm 8	76 \pm 5	51,0	3,27 \pm 0,04

9.2.4 Difracción de rayos X, GI-XRD

Para el análisis de la estructura cristalina de las muestras se realizaron ensayos de difracción de rayos X con una fuente de Cr, $\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$, en configuración de incidencia rasante a $1,5^\circ$ sobre obleas de silicio recubiertas, con el fin de evitar la presencia de picos debidos al sustrato.

En la Figura 9.8 se muestran los difractogramas obtenidos para los recubrimientos depositados a partir de cátodos con distinta relación de Al/Cr.

En el caso de la muestra M_Cr50Al50 se observan en las posiciones $58,1^\circ$, $68,2^\circ$ y $105,0^\circ$ las señales de los planos (111), (200) y (220) de una solución sólida fcc-(Cr,Al)N correspondiente a las subcapas de nitruro. En el caso de la muestra M_Cr30Al70, con mayor contenido en aluminio, se observan, los picos de los planos (100), (002), (101), (012), (110), (112) y (201) del AlN hexagonal y una señal a

69,4° que podría atribuirse a los planos (040) de la fcc- Al_2O_3 desplazados a ángulos menores que su posición teórica (70,8°) debido a la sustitución de átomos de aluminio por cromo. La fase fcc-alúmina ve favorecida su formación en recubrimientos CrAlO con contenidos elevados de aluminio [KHA12b], lo que explicaría la aparición de dicha señal para la muestra M_Cr30Al70 y su ausencia en la muestra M_Cr50Al50. En ambos casos, se observa además la señal de los planos (113) y (214) de una solución sólida $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ correspondiente a las subcapas de óxido.

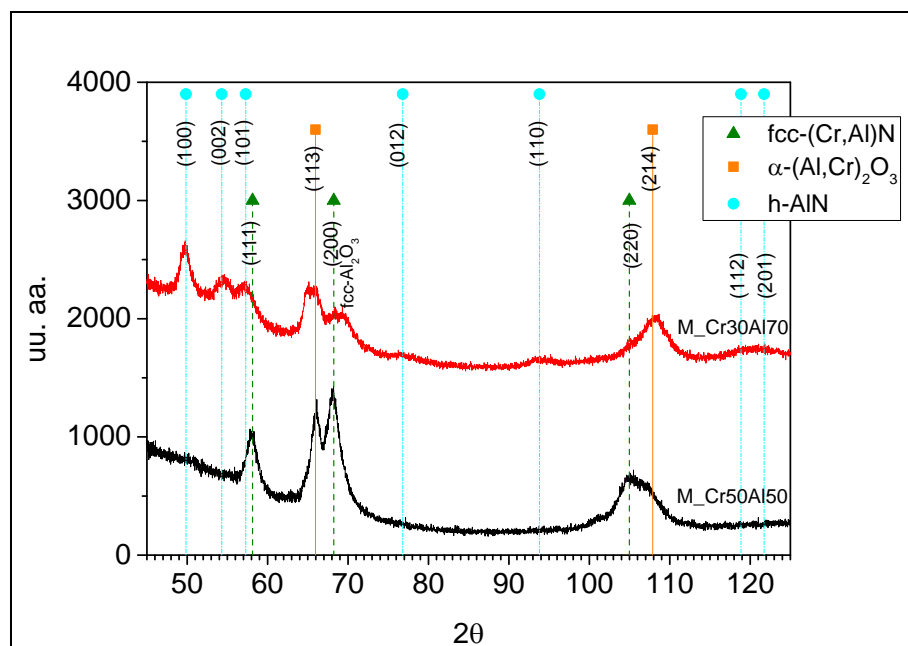


Figura 9.8: Difractogramas de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

En el caso de los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa (Figura 9.10) se observan perfiles muy similares a los de la muestra M_Cr50Al50, en los que aparecen las señales de los picos (111), (200) y (220) de una solución sólida fcc-(Cr,Al)N y las de los picos (113) y (214) de una solución sólida $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$. Si bien sería de esperar que la relación en intensidades entre los picos de ambos compuestos se mantuviera más o menos constante en las tres muestras (por tener en todos los casos porcentajes de nitruro y óxido similares en las bicapas), este no es el caso. La muestra M_λ8 muestra inversa relación que las otras dos muestras, probablemente debido que el haz no atravesase todo el recubrimiento, y se recoja

más señal de un tipo de subcapa que del otro, efecto que se difumina en la muestra M_λ8 al tener menor espesor bicapa (Figura 9.9).

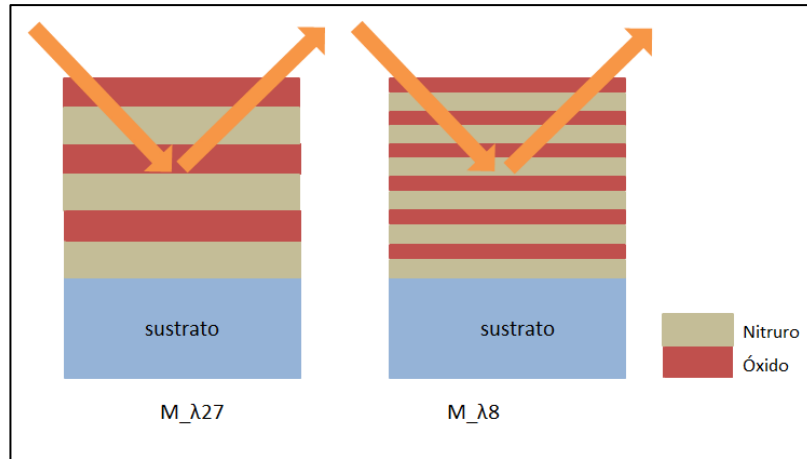


Figura 9.9: Representación del haz de Cr incidiendo en los recubrimientos multicapa M_{λ27} y M_{λ8}.

Al comparar los difractogramas de las muestras M_{λ27} y M_{λ19} con los de la muestra M_{λ8}, a la derecha de la señal de los planos (200) de la fcc-(Cr,Al)N se intuye cierta contribución de lo que podría ser la señal de los planos (040) de la fcc-Al₂O₃, ya que la señal decae con menor pendiente en las muestras M_{λ27} y M_{λ19}.

En los difractogramas de ambas muestras aparece a $\sim 49,5^\circ$ un pico que podría atribuirse a los planos (100) del h-Al(Cr)N, sin embargo su formación no vendría sustentada por la composición de los cátodos de partida (CrAl 50/50) ya que la formación de la fase wurtzita se da para contenidos de aluminio por encima de $x = 0,7$ [MAY08, REI15].

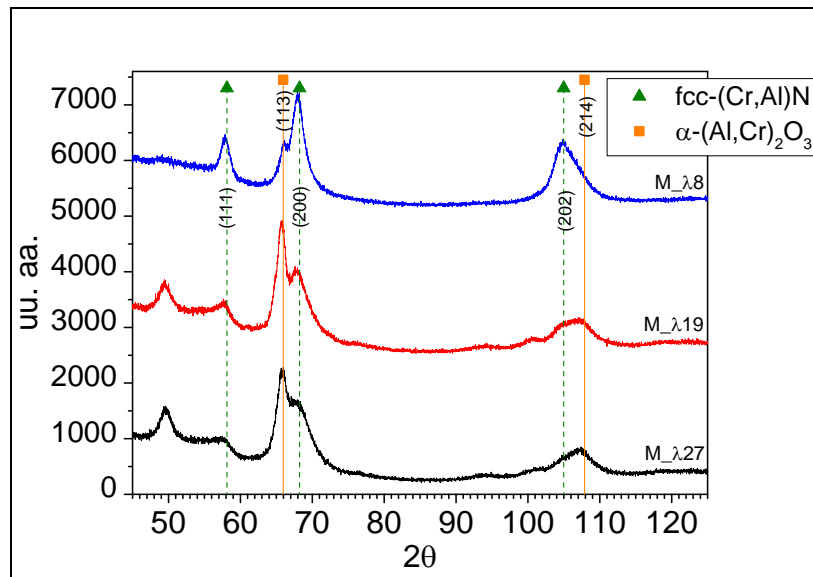


Figura 9.10: Difractogramas de los recubrimientos multicapa con distinto espesor de bicapa, λ .

Al estudiar los difractogramas de los recubrimientos multicapa con distinto porcentaje de espesor CrAlN por bicapa, en la Figura 9.11, se puede observar también en estos recubrimientos las señales de los compuestos fcc-(Cr,Al)N y α -(Al,Cr) $_2$ O $_3$.

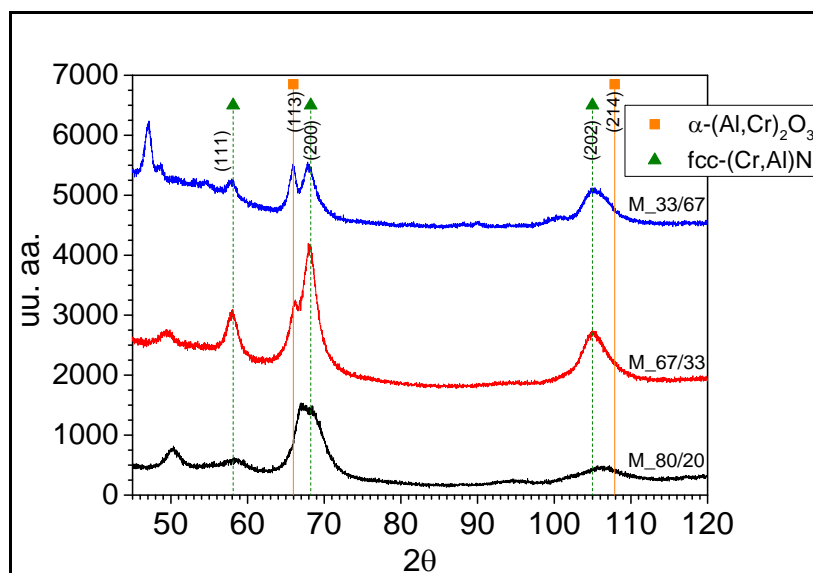


Figura 9.11: Difractogramas de los recubrimientos multicapa con distinto % de espesor CrAlN/bicapa.

Al igual que en las muestras M_λ27 y M_λ19, en los difractogramas de las muestras M_67/33 y M_80/20 aparece un pico atribuible a los planos (100) del h-Al(Cr)N a ~49,5°-50,2°. En el caso de la muestra M_33/67 aparecen además varios picos por debajo de 56° que no han podido ser identificados.

9.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MECÁNICA

9.3.1 Rugosidad

La rugosidad de los recubrimientos multicapa fue analizada mediante perfilometría interferométrica. La Tabla 9-8 muestra los datos obtenidos (Ra y Rq) para los recubrimientos multicapa depositados sobre acero DIN 1.2344.

Tabla 9-8: Rugosidad media, Ra, y rugosidad cuadrática media, Rq, de los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlON depositados sobre acero DIN 1.2344.

Muestra	Ra (nm)	Rq (nm)
M_Cr50Al50	76 ± 4	185 ± 42
M_Cr30Al70	79 ± 3	177 ± 17
M_λ27	120 ± 7	290 ± 29
M_λ19	123 ± 6	301 ± 28
M_λ8	122 ± 5	261 ± 16
M_80/20	83 ± 6	179 ± 31
M_67/33	117 ± 6	250 ± 24
M_33/67	228 ± 1	357 ± 9

Las muestras M_Cr50Al50 y M_Cr30Al70 presentan una rugosidad menor que el resto de recubrimientos multicapa. Esto es atribuible a la configuración de la cámara durante su deposición, ya que mientras estas muestras recibieron material procedente de dos cátodos, el resto de multicapas recibieron material de cuatro cátodos, lo que explica que presenten en general valores de rugosidad superiores.

Al graficar los resultados obtenidos para cada serie de multicapas, se puede observar que la rugosidad de los recubrimientos con distinta relación Al/Cr presentan valores muy similares de rugosidad muy similares entre sí (Figura 9.12).

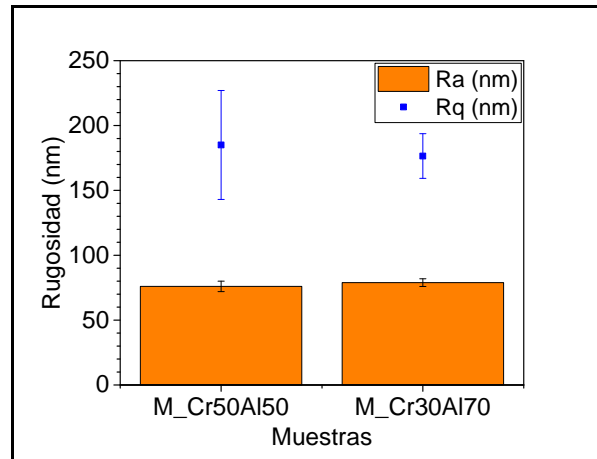


Figura 9.12: Rugosidad de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

Lo mismo ocurre en el caso de las muestras con distinta cantidad de A·h depositados por bicapa (Figura 9.14 izqda.). Raab *et al.*, sin embargo, han reportado recientemente un aumento de la rugosidad superficial al incrementar el espesor bicapa de recubrimientos multicapa Cr-Al-N/Cr-Al-O evaporados por arco [RAA17]. La discrepancia entre los resultados de este trabajo con los de Raab *et al.* podría proceder del uso de equipos con distintas distribuciones de entrada de gases y/o del hecho de alternar o no los cátodos a evaporar en cada subcapa.

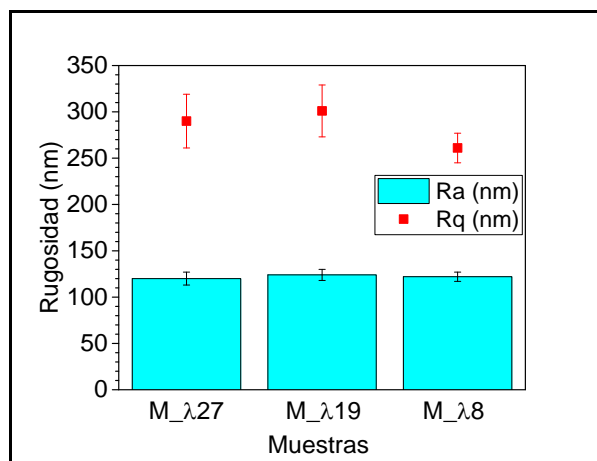


Figura 9.13: Rugosidad de los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa, λ .

Los recubrimientos multicapa con distinto porcentaje de CrAlN por bicapa presentan una tendencia a aumentar la rugosidad a medida que aumenta el porcentaje de óxido con respecto del nitruro en la bicapa. Esto se debe a que la evaporación de metal por arco en presencia de oxígeno provoca la inestabilidad del arco a causa de los compuestos aislantes que se forman en la superficie de los cátodos, dando lugar a un mayor número de microgotas en comparación con la evaporación en presencia de solo nitrógeno [PAU14, POH11, ZUK10].

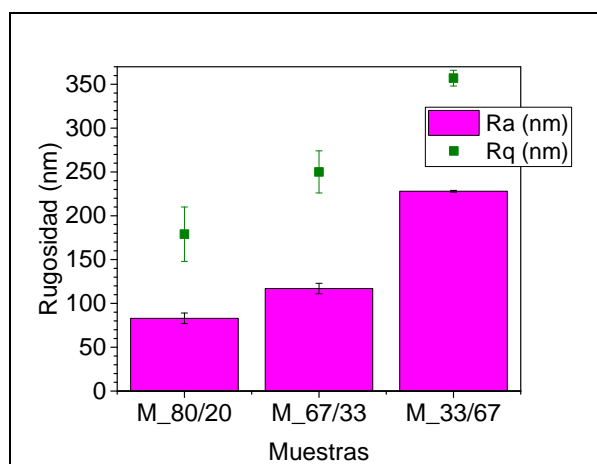


Figura 9.14: Rugosidad de los recubrimientos con distinto % de espesor CrAlN en la bicapa.

9.3.2 Nanoindentación

Con el fin de analizar la dureza y módulo elástico de los recubrimientos se realizaron ensayos de nanoindentación sobre muestras de acero DIN 1.2344 recubiertas. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las 3 series de muestras multicapa.

Tabla 9-9: Dureza, H, y módulo elástico de los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlON con distinta relación Al/Cr depositados sobre acero DIN 1.2344.

Muestra	H (GPa)	E' (GPa)
M_Cr50Al50	25,4 ± 3,9	212 ± 18
M_Cr30Al70	23,7 ± 2,3	196 ± 8

Los valores de dureza y de módulo de Young corregido del recubrimiento multicapa M_Cr50Al50 son ligeramente superiores a los valores de dureza y módulo de Young corregido de los recubrimientos G_100_0-UP (21,3 GPa y 202 GPa) y G_63_37-UP (21,3 GPa y 183 GPa), recubrimientos monocapa que se corresponden con los alternados para obtener las multicapas. Esto puede deberse a la formación de una microestructura con mayor refinado de grano. La muestra M_Cr30Al70 por su parte presenta valores similares a las del recubrimiento G_100_0-DOWN (21,1 GPa y 192 GPa) y ligeramente superiores a las del recubrimiento G_63_37-DOWN (19,4 GPa y 176 GPa).

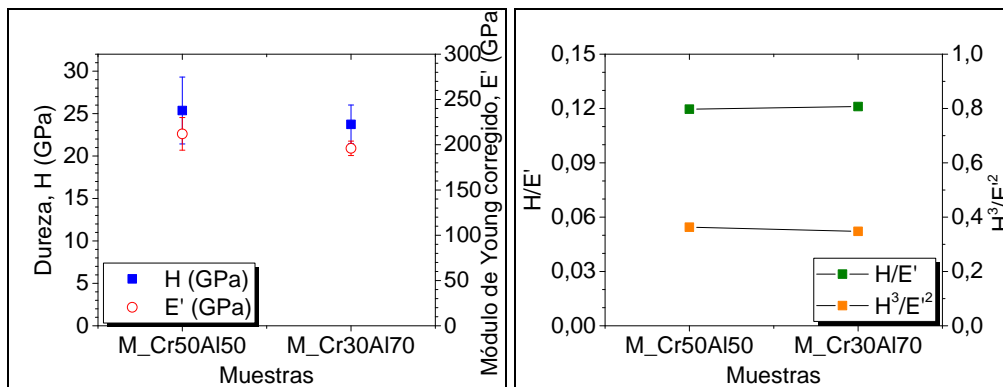


Figura 9.15: Valores de dureza y módulo de Young corregido (izqda.) y H/E' y H^3/E'^2 (dcha.) de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

Los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa presentan valores muy similares de dureza independientemente del espesor bicapa (Tabla 9-10). Sin embargo, sí que se observan diferencias significativas al comparar sus H/E' lo que induce a pensar que presentarían distinto comportamiento frente al desgaste.

Tabla 9-10: Dureza, H, y módulo elástico corregido, E', de los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlON con distinto espesor de bicapa, λ , sobre acero DIN 1.2344.

Muestra	H (GPa)	E' (GPa)
M_ λ 27	23,98 ± 1,56	191 ± 6
M_ λ 19	23,80 ± 1,81	187 ± 7
M_ λ 8	22,73 ± 1,93	158 ± 8

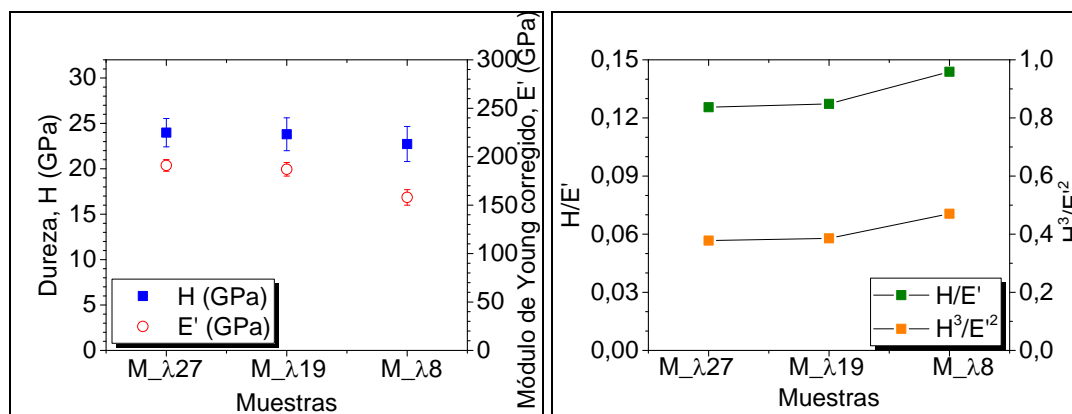


Figura 9.16: Valores de dureza y módulo de Young corregido (izqda.) y H/E' y H^3/E'^2 (dcha.) de los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa, λ .

Las muestras con distinta proporción de espesor de nitruro de cromo-aluminio por bicapa presentan también valores de dureza y módulo de Young corregido muy similares entre sí (Tabla 9-11).

Tabla 9-11: Dureza, H, y módulo elástico de los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlON con distinto % de AlCrN/bicapa depositados sobre acero DIN 1.2344.

Muestra	Dureza (GPa)	E' (GPa)
M_80/20	22,58 ± 1,85	187 ± 8
M_67/33	23,69 ± 2,96	196 ± 12
M_33/67	21,66 ± 4,82*	183 ± 20

*La muestra M_33/67 muestra dos grupos de valores de dureza: en torno a 15-17 GPa y 23-24 GPa.

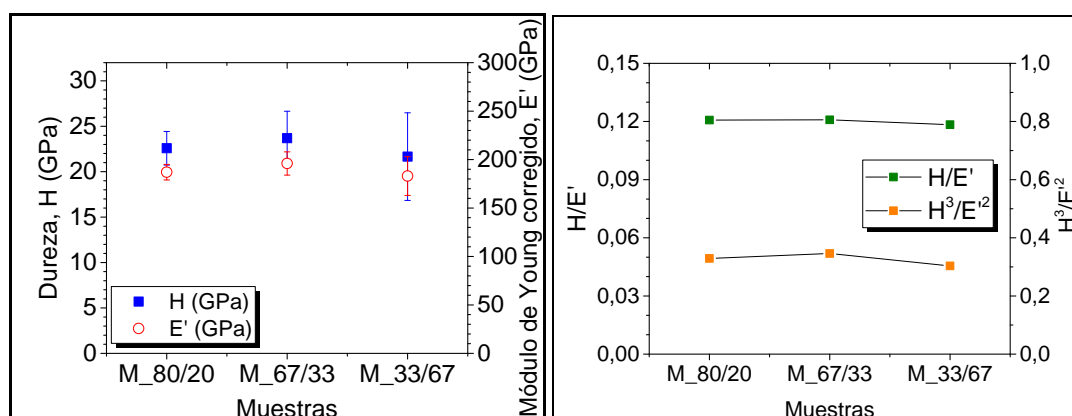


Figura 9.17: Valores de dureza y módulo de Young corregido (izqda.) y H/E' y H^3/E'^2 (dcha.) de los recubrimientos multicapa con distinta proporción de espesor CrAlN/bicapa.

9.4 TRIBOLOGÍA

Con el fin de estudiar el comportamiento de los recubrimientos multicapa desgaste se realizaron ensayos tribológicos en configuración *ball-on-disc*.

9.4.1 Tribología a temperatura ambiente

En primer lugar se realizaron ensayos a temperatura ambiente. Las condiciones de ensayo utilizadas se describen en el *Apartado 4.3 Tribología* de la *Parte II: Metodología*. Los ensayos realizados fueron de 400.000 ciclos con el fin de obtener surcos lo suficientemente profundos pero sin llegar al sustrato.

Los valores de la tasa de desgaste, k , se obtuvieron a partir del volumen perdido medido en los surcos de desgaste por perfilometría interferométrica y la Ecuación (5). Los valores de k calculados se muestran en la Tabla 9-12.

Tabla 9-12: Resultados de resistencia al desgaste a temperatura ambiente de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

Muestra	$k_{\text{desgaste}} \text{ (m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}\text{)}$
M_Cr50Al50	$(5,61 \pm 1,06) \cdot 10^{-17}$
M_Cr30Al70	$(1,72 \pm 0,98) \cdot 10^{-16}$

La tasa de desgaste a temperatura ambiente de ambos recubrimientos es muy baja y similar a la de los recubrimientos monocapa de partida.

9.4.2 Tribología a alta temperatura

A continuación se realizaron ensayos tribológicos a 400 °C con la misma configuración y condiciones similares a las utilizadas en los ensayos de desgaste realizados a temperatura ambiente.

Como en el Capítulo 8, fue necesario adaptar el número de ciclos en cada muestra con el fin de obtener una tasa de desgaste en todos los casos. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada grupo de recubrimientos.

Tabla 9-13: Resultados de resistencia al desgaste a 400 °C de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

Muestra	$k_{\text{desgaste}} (\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1})$	Nº de ciclos
M_Cr50Al50	$(2,63 \pm 2,33) \cdot 10^{-14}$ Alcanza el sustrato	5.000
M_Cr30Al70	$(4,55 \pm 0,95) \cdot 10^{-14}$ Alcanza el sustrato	5.000

Tanto el recubrimiento M_Cr50Al50 como el M_Cr30Al70 presentan mal comportamiento a desgaste a 400 °C.

Al estudiar las muestras con distinto espesor bicapa (y 60 % \pm 3 % de nitruro en la bicapa), se observa que la muestra M_λ8, con un espesor de bicapa $\lambda = 215$ nm, es aquella con mejor resistencia al desgaste a 400 °C, con hasta dos órdenes de magnitud de diferencia con la muestra M_λ27. El recubrimiento M_λ8, con el menor espesor de bicapa, consigue igualar la resistencia al desgaste del nitruro monocapa G_100_0-UP.

Tabla 9-14: Resultados de resistencia al desgaste a 400 °C de los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa.

Muestra	$k_{\text{desgaste}} (\text{m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1})$	Nº de ciclos
M_λ27	$(1,24 \pm 0,46) \cdot 10^{-14}$	20.000
M_λ19	$(1,58 \pm 0,10) \cdot 10^{-15}$	200.000
M_λ8	$(3,05 \pm 1,10) \cdot 10^{-16}$	200.000

Al estudiar los recubrimientos multicapa con distinta proporción de espesor CrAlN/bicapa (y $\lambda \sim 159$ nm \pm 7 nm) se observa que las multicapas con porcentajes superiores al 76,6 % de nitruro en la bicapa (M_67/33 y M_80/20) presentan tasas de desgaste bajas, mientras que al aumentar el porcentaje de óxido (muestra M_33/67) la tasa de desgaste aumenta. Al finalizar los ensayos a 400 °C se observó para estas muestras que los surcos eran más anchos que en los casos anteriores (multicapas con distinta relación Al/Cr y distinto espesor de bicapa)

debido a un mayor desgaste en la bola, lo que incrementa el área de contacto de la bola con la muestra y, por tanto, el ancho del surco creado (Figura 9.18).

Tabla 9-15: Resultados de resistencia al desgaste a 400 °C de los recubrimientos multicapa con distinta proporción de espesor CrAlN/bicapa.

Muestra	$k_{\text{desgaste}} \text{ (m}^3 \times \text{N}^{-1} \times \text{m}^{-1}\text{)}$	Nº de ciclos
M_80/20	$(3,25 \pm 0,33) \cdot 10^{-15}$	100.000
M_67/33	$(3,38 \pm 1,73) \cdot 10^{-15}$	100.000
M_33/67	Alcanza el sustrato $(6,03 \pm 0,94) \cdot 10^{-14}$	5.000

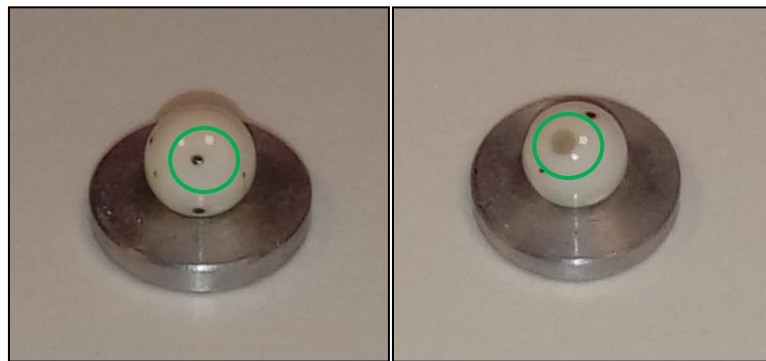


Figura 9.18: Marca en la bola de alúmina tras ensayo de desgaste a 400 °C contra la muestra M_Cr30Al70 (izqda.) y contra la muestra M_80/20 (dcha.).

9.5 OXIDACIÓN

Con el objetivo de estudiar la resistencia a altas temperaturas de los recubrimientos multicapa con distinta relación de Al/Cr, se trataron probetas de Inconel 718 recubiertas en ambiente oxidante a temperaturas elevadas (700 °C, 900 °C y 1050 °C) en un horno mufla Nabertherm. Tras dichos tratamientos se les realizaron ensayos de nanoindentación, *Calotest* y XRD con el fin de estudiar la dureza, espesor y microestructura.

Los valores de dureza de ambos recubrimientos presentan valores similares y mantenidos en el rango de temperatura estudiado (Tabla 9-16 y Figura 9.19), si bien a 700 °C presentan un repunte.

Tabla 9-16: Dureza y módulo de Young corregido de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr tras los tratamientos a alta temperatura.

	Muestra	As dep.	700 °C	900 °C	1050 °C
H (GPa)	M_Cr50Al50	25,4 ± 3,9	28,1 ± 2,8	23,5 ± 3,0	23,8 ± 4,0
	M_Cr30Al70	23,7 ± 2,3	26,1 ± 2,2	23,1 ± 2,7	22,9 ± 3,6
E' (GPa)	M_Cr50Al50	212 ± 18	216 ± 12	198 ± 12	209 ± 12
	M_Cr30Al70	196 ± 8	201 ± 8	194 ± 10	204 ± 17

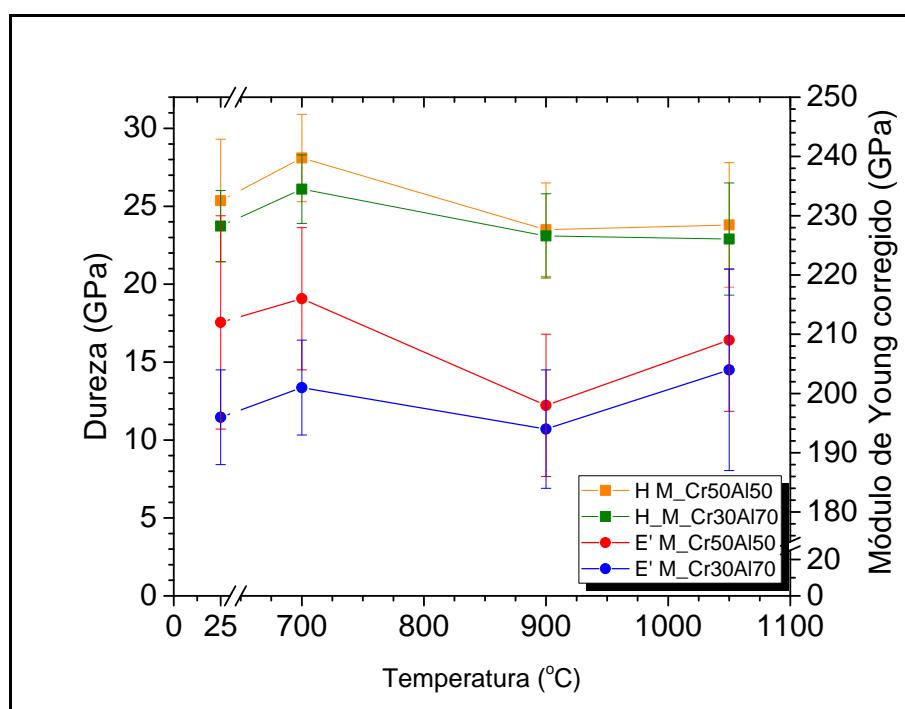


Figura 9.19: Dureza y módulo de Young corregido de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr.

En la Tabla 9-17 se muestran los valores de H/E' y la H^3/E'^2 de ambos recubrimientos multicapa. Estos presentan una tendencia a disminuir ligeramente a medida que aumenta la temperatura de los tratamientos a los que han sido sometidos.

Tabla 9-17: H/E' y H³/E'² de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr tras los tratamientos a alta temperatura.

	Muestra	700 °C	900 °C	1050 °C
H/E'	M_Cr50Al50	0,130	0,119	0,114
	M_Cr30Al70	0,130	0,119	0,112
H ³ /E' ²	M_Cr50Al50	0,476	0,331	0,309
	M_Cr30Al70	0,440	0,328	0,289

La Tabla 9-18 muestra los espesores de los recubrimientos multicapa tras los tratamientos a temperaturas elevadas. El espesor del recubrimiento M_Cr50Al50 se mantiene constante mientras que el del recubrimiento M_Cr30Al70 disminuye ligeramente con la temperatura.

Tabla 9-18: Espesor (µm) medidos por Calotest de los recubrimientos multicapa con distinta relación Al/Cr *as deposited* y tras los tratamientos a alta temperatura.

Muestra	As dep.	700 °C	900 °C	1050 °C
M_Cr50Al50	2,10 ± 0,07	1,95 ± 0,02	1,91 ± 0,06	1,96 ± 0,04
M_Cr30Al70	2,36 ± 0,03	2,41 ± 0,03	2,28 ± 0,02	2,07 ± 0,03

Al observar la evolución con la temperatura de los difractogramas del recubrimiento multicapa M_Cr50Al50 en la Figura 9.20 se observa como la señal de la solución sólida fcc-(Cr,Al)N va desapareciendo mientras que las señales de la α -Al₂O₃ y la α -Cr₂O₃ aumentan al aumentar la temperatura.

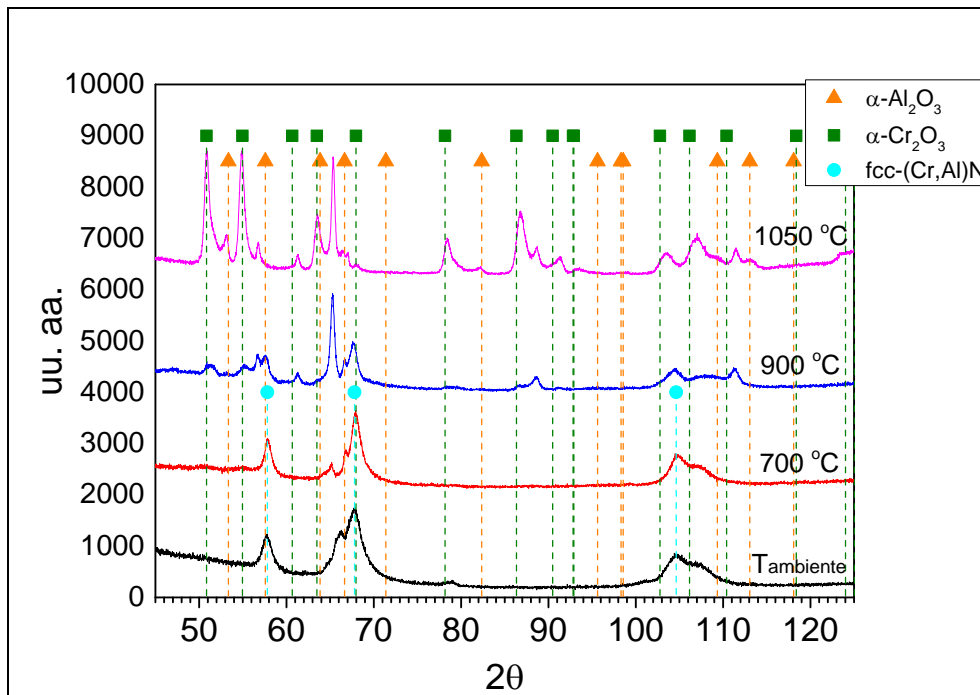


Figura 9.20: Difractogramas de la muestra M_Cr50Al50 a temperatura ambiente y tras los tratamientos a temperaturas elevadas.

La muestra M_Cr30Al70 (Figura 9.21), con mayor contenido en aluminio, presenta señal de h-AlN y fcc-(Cr,Al)N de la subcapa de nitruro y señal de una solución sólida α -(Al,Cr) $_2$ O $_3$, correspondiente a las subcapas de óxido, que conserva hasta los 700 °C. A 900 °C aumenta considerablemente la señal de los planos (113) de una solución sólida de α -(Al,Cr) $_2$ O $_3$ indicando una recristalización de la misma. A 1050 °C la señal de los compuestos h-AlN y fcc-(Cr,Al)N desaparece y se observan picos anchos y poco definidos de lo que podría ser una solución sólida de α -(Al,Cr) $_2$ O $_3$ con composición heterogénea.

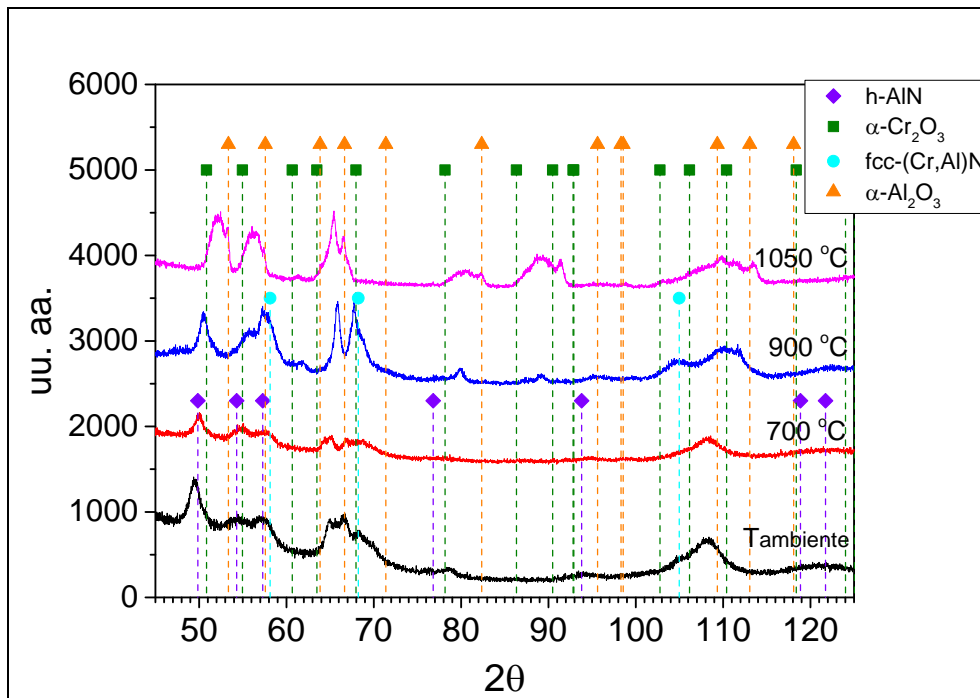


Figura 9.21: Difractogramas de la muestra M_Cr30Al70 a temperatura ambiente y tras los tratamientos a temperaturas elevadas.

9.6 PRUEBAS DE CAMPO

En esta sección se describen los resultados obtenidos tras la realización de pruebas de campo en dos procesos de fabricación distintos para validar los recubrimientos desarrollados en este capítulo como protección frente al desgaste y a la oxidación en aplicaciones de trabajo en caliente. Por un lado, las realizadas con herramientas de un proceso de inyección de aluminio a alta presión y, por otro, pruebas realizadas con punzones de electrosinterizado.

9.6.1 Inyección de aluminio

Como validación de los recubrimientos desarrollados como protección de herramientas para aplicaciones de trabajo en caliente se realizaron pruebas con utillaje recubierto en un proceso de inyección de aluminio a alta presión (HPDC).

9.6.1.1 Selección de utillaje y tratamientos

La pieza de utillaje utilizada en las pruebas se denomina macho o inserto móvil (Figura 9.22).



Figura 9.22: Insertos móviles utilizados para las pruebas de campo de inyección de aluminio con los recubrimientos CrAlON.

Esta pieza presenta una geometría sencilla (cilíndrica) y un tamaño relativamente pequeño ($\varnothing = 15$ mm y 350 mm de largo) facilitando el escalado de los recubrimientos a piezas tridimensionales. Para las pruebas se utilizaron 8 unidades, 2 por recubrimiento estudiado, las cuales fueron previamente nitruradas.

Se seleccionó el recubrimiento monocapa CrAlON G_63_37-UP y el recubrimiento multicapa CrAlN/CrAlO M_λ8 para tratar cuatro insertos. Otros dos insertos fueron recubiertos con un recubrimiento CrAlON gradiente -compuesto por la siguiente secuencia de subcapas: Cr+CrN+CrAlN+CrAlNO+CrAlO- y otros dos con un recubrimiento AlTiSiN comercial como referencia. En la Figura 9.23 se pueden observar los dos insertos recubiertos con el recubrimiento multicapa CrAlN/CrAlO M_λ8. Se introdujeron probetas testigo de acero DIN 1.2344 y de silicio para poder caracterizar los recubrimientos depositados. La multicapa CrAlN/CrAlO obtenida presentó un espesor bicapa, λ, de $228 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$, y un 67,1 % de nitruro/bicapa; valores muy parecidos a los del recubrimiento M_λ8 ($\lambda = 215 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$ y 62,7 % de nitruro/bicapa).

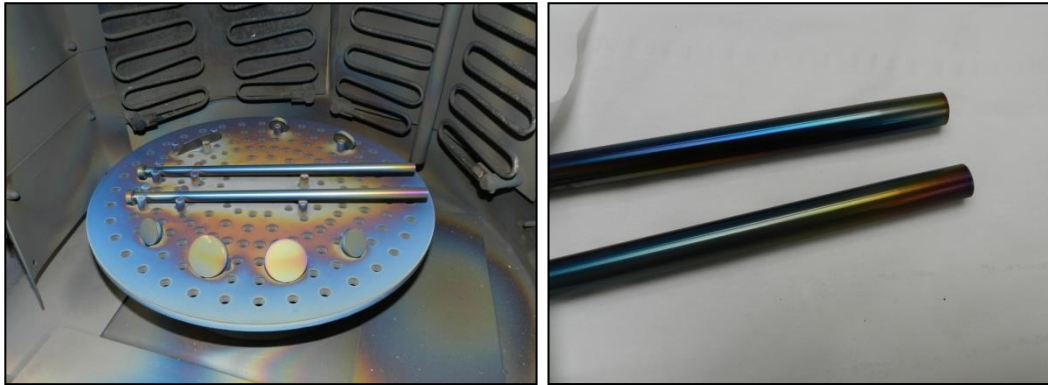


Figura 9.23: Insertos móviles recubiertos con la multicapa CrAlN/CrAlN M_{λ19} en la cámara de PVD (izqda.) y detalle de la parte que trabaja (dcha.).

9.6.1.2 Realización de las pruebas de inyección

Los insertos recubiertos se instalaron en un molde de inyección con cuatro cavidades, ubicando cada uno de ellos en posiciones equiparables de cada una de las cuatro cavidades, tal y como se puede observar en la Figura 9.24.

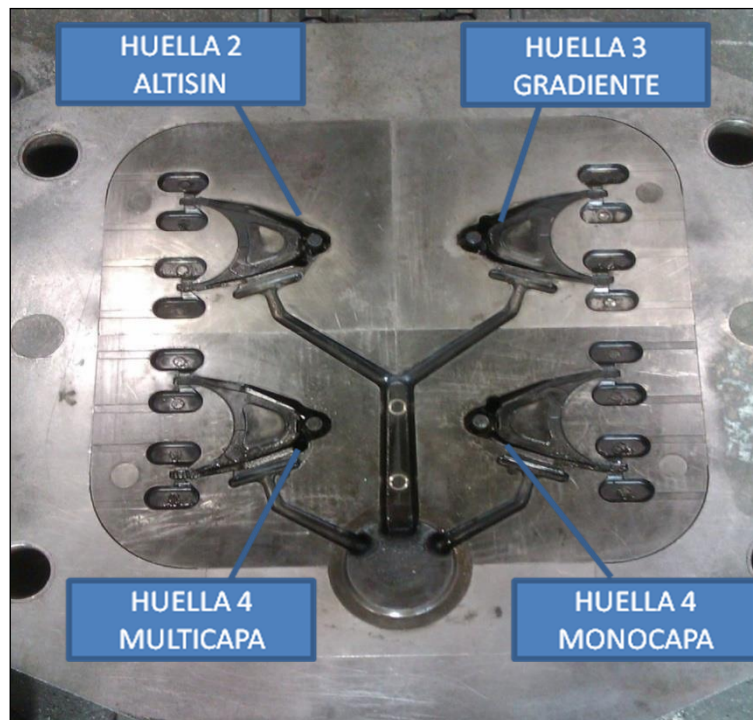






Figura 9.24: Disposición de los insertos tratados en el molde.

Se realizaron paradas tras 50.000 y 100.000 ciclos de inyección y se estudió el aspecto de los insertos móviles. Tanto el inserto recubierto con el recubrimiento CrAlON monocapa como el inserto con el recubrimiento CrAlON gradiente tuvieron que ser sustituidos tras 50.000 ciclos ya que presentaban signos de desgaste, pegado y fatiga térmica. En cambio, los insertos con el recubrimiento CrAlN/CrAlO multicapa y el TiAlSiN comercial estaban en buen estado por lo que se volvieron a instalar en los moldes.

Tras otros 50.000 ciclos, se observaron los insertos con el recubrimiento CrAlN/CrAlO multicapa y el TiAlSiN comercial. Esta vez ambos presentaban pequeños defectos superficiales, si bien su estado general era bueno y permitía seguir usándolos.

Tabla 9-19: Resultados de las pruebas con los insertos recubiertos.

Tras 50.000 ciclos		
Monocapa G_63_37-UP		Se observa erosión por fatiga térmica
Gradiente		Presenta deformaciones por abrasión
Tras 100.000 ciclos		
Multicapa M_λ19		Inserto prácticamente intacto. Solo presenta una pequeña adhesión de aluminio
TiAlSiN comercial (Ref.)		Prácticamente intacto. Presenta unas pequeñas líneas por fricción

A la vista de estos resultados se puede afirmar que el recubrimiento multicapa CrAlN/CrAlO M_λ8 presenta buenas prestaciones para su uso como recubrimiento protector de moldes y utillaje de procesos de inyección de aluminio.

9.6.2 Sinterizado

Se realizaron pruebas de electrosinterizado en una máquina Gleeble-3800 de simulación térmica. Los polvos utilizados para las mismas fueron dos: Al₂O₃ (99,9 %) y Ti90Sn10 (99,9 %) con un tamaño medio de partícula, respectivamente, de 0,18 μm y 10-45 μm. La pieza a sinterizar fue un cilindro de 4 mm de diámetro y 4 mm de altura.

9.6.2.1 Selección de utillaje y tratamientos

El utillaje utilizado consistió en un molde cilíndrico de grafito y dos punzones de la aleación de Titanio-Zirconio-Molibdeno (TZM). Los punzones fueron recubiertos por PVD con un CrAlSiN monocapa y la multicapa CrAlN/CrAlO (M_λ8 utilizada también para las pruebas de campo de inyección de aluminio) respectivamente, con el fin de evitar la oxidación y el desgaste de los mismos.

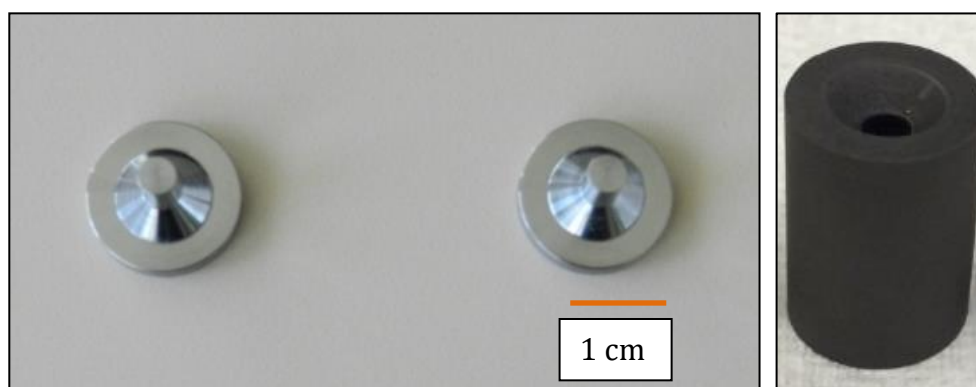


Figura 9.25: Punzones de la aleación de molibdeno TZM (izqda.) y molde de grafito (dcha.) utilizados para las pruebas de sinterizado.

9.6.2.2 Realización de las pruebas de sinterizado

Se utilizó una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y la temperatura final se mantuvo durante 240 s para sinterizar el polvo a 750 MPa en vacío (45 Pa). Las temperaturas de sinterizado utilizadas para los polvos de Ti90Sn10 fueron 900 °C y 1100 °C, y de 1200 °C y 1300 °C para los polvos de Al₂O₃. Se realizó un único ciclo con cada temperatura.

Previo a las pruebas con los punzones recubiertos se realizaron los mismos procesos con punzones de TZM sin recubrir. En ellas las piezas sinterizadas quedaban totalmente pegadas a los punzones imposibilitando la expulsión de la pieza por medio del sistema de eyección del equipo.



Figura 9.26: Molde de grafito y punzones de TZM recubiertos tras sinterizar Ti90Sn10 a 1100 °C (izqda.) y tras sinterizar Al₂O₃ a 1300 °C (dcha.). En ambas imágenes el punzón de la izquierda es el recubierto con la multicapa CrAlN/CrAlO y el punzón de la derecha es el recubierto con el CrAlSiN monocapa.

Tras las dos pruebas de sinterizado de Ti90Sn10 el punzón recubierto con la monocapa CrAlSiN se pudo sacar del molde de grafito sin problemas de pegado. El punzón recubierto con la multicapa CrAlN/CrAlO también pudo sacarse sin problema, aunque la pieza de Ti90Sn (con una densidad relativa del 95 %) se quedaba ligeramente pegada a dicho punzón, sin embargo, se pudo separar con facilidad.

En las pruebas para sinterizar los polvos de Al₂O₃ a 1200 °C y 1300 °C se obtuvieron piezas con una densidad relativa de aproximadamente el 90 %, que se pudieron sacar del molde por el método estándar de eyección. El punzón con el recubrimiento multicapa CrAlN/CrAlO se pudo sacar sin problemas del molde de

grafito. El punzón con el recubrimiento monocapa CrAlSiN se pudo sacar también aunque con ligera dificultad. Tras estas pruebas se inspeccionaron los punzones. El punzón con el recubrimiento monocapa CrAlSiN presentaba una superficie mucho más rugosa que al inicio de las pruebas, lo que podría indicar una degradación del mismo. Al observar los cortes transversales de los punzones por SEM y EDX se pudo observar cierto pegado a los mismos de carbono, probablemente proveniente del molde de grafito, y de polvos de Al_2O_3 . El recubrimiento CrAlSiN monocapa presentaba además daños en su estructura.

9.7 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este Capítulo se ha desarrollado una serie de recubrimientos multicapa alternando nitruros y óxidos de cromo-aluminio mediante procesos de deposición por arco catódico.

Se realizaron tres grupos de muestras:

- un primer grupo (M_Cr50Al50 y M_Cr30Al70) cuya única diferencia es la composición de los cátodos de partida,
- un segundo grupo variando el espesor bicapa, λ (M_λ27, M_λ19 y M_λ8)
- y un tercer grupo modificando la relación CrAlO/CrAlN en las bicapas (M_80/20, M_67/33 y M_33/67).

Las muestras M_Cr50Al50 y M_Cr30Al70 presentan una estructura multicapa con un espesor bicapa, λ , de aproximadamente 579 y 723 nm respectivamente. La diferencia entre ambos espesores podría deberse a una mayor velocidad de evaporación producida en los cátodos con mayor contenido en aluminio.

Los valores de dureza y de módulo de Young corregido de ambos recubrimientos multicapa son ligeramente superiores a los de los recubrimientos monocapa del *Capítulo 8* que se han alternado para obtener las multicapas (recubrimientos CrAlON G_100_0 y G_63_37), lo que podría deberse a un efecto de refinamiento de grano causado por la estructura multicapa [WEN93]. También la tasa de desgaste a temperatura ambiente de estos recubrimientos es similar a la de las monocapas de

partida (10^{-16} - 10^{-17} $m^3N^{-1}m^{-1}$). En cambio, a 400 °C ambas muestras presentan una tasa de desgaste elevada. En cuanto al comportamiento tras los tratamientos a temperaturas elevadas, cabe mencionar que ambas muestras sufren un pequeño incremento de dureza a 700 °C que a temperaturas mayores se revierte volviendo a su dureza inicial el resto de temperaturas estudiado (900 °C y 1050 °C). Los espesores se mantienen relativamente constantes. Por GI-XRD se ha observado como los compuestos fcc-(Al,Cr)₂O₃ y de la solución sólida fcc-(Cr,Al)N va desapareciendo a medida que aumenta la temperatura mientras las señales de la α -Al₂O₃ y la α -Cr₂O₃ aumentan.

Las muestras, M_λ8, M_λ19 y M_λ27, con distinto espesor bicapa, presentan espesores bicapa de entre 215 nm y 478 nm aproximadamente y 60 % de nitruro en la bicapa. Al observar sus fracturas al SEM, parece observarse una tendencia a disminuir el número de defectos presentes a lo largo de la muestra al disminuir el espesor bicapa, λ. Esto podría deberse a que espesores bicapa pequeños suponen tiempos de deposición de las subcapas de óxido menores, por lo que el tiempo para que se favorezcan condiciones de envenenamiento es también menor. Al observar los difractogramas de las muestras con distinto espesor bicapa, a medida que el espesor bicapa aumenta y, por tanto, aumenta el espesor de la subcapa de óxido, se intuye más claramente cierta contribución de lo que podría ser la señal de la fcc-Al₂O₃. Esto podría deberse a que a medida que la subcapa de óxido crece el efecto *template* de la subcapa anterior de CrAlN cúbico vaya disminuyendo.

Las tres multicapas presentan valores de rugosidad, dureza y módulo de Young corregido muy similares entre sí. Sin embargo, presentan grandes diferencias en cuanto a resistencia al desgaste a 400 °C. La muestra M_λ8 es el recubrimiento que menor tasa de desgaste presenta ($3,1 \times 10^{-16}$ $m^3N^{-1}m^{-1}$) a 400 °C de entre las multicapas CrAlN/CrAlO y de entre resto de recubrimientos estudiados en este trabajo.

El tercer grupo de recubrimientos multicapa estudiados, aquellos con distinto porcentaje de nitruro en la bicapa (con valores que van entre el 51,0 % y el 81,8 % de nitruro en la bicapa) y espesor bicapa, λ, ~ 159 nm \pm 7 nm, permite observar

que la velocidad de deposición del nitruro de cromo-aluminio es mayor que la del óxido de cromo-aluminio. Al observar las multicapas con el detector de electrones retrodispersados las subcapas de óxido se ven oscuras y las de nitruro claras, debido probablemente a que el nitruro es más denso que el óxido formado.

La rugosidad de estos recubrimientos tiende a aumentar a medida que el porcentaje de nitruro en la bicapa disminuye, o lo que es lo mismo, el porcentaje de óxido aumenta, ya que aumenta el tiempo de evaporación de los metales en presencia de oxígeno.

Los resultados de tribología a alta temperatura indican que las multicapas con porcentajes superiores al 76,6 % de nitruro en la bicapa (M_67/33 y M_80/20) presentan una tasa de desgaste un orden de magnitud menor que el recubrimiento M_33/67, con un 51 % de nitruro en la bicapa.

Las pruebas de campo realizadas en un proceso de inyección a alta presión de aluminio han mostrado que el recubrimiento multicapa CrAlN/CrAlO con espesor bicapa, λ , de $228 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$, y un 67,1 % de nitruro/bicapa, presenta buenas prestaciones para su uso como recubrimiento protector de moldes y utillaje de procesos de inyección de aluminio.

Finalmente, las pruebas preliminares realizadas en procesos de electrosinterizado de TiSn y alúmina han permitido observar que los recubrimientos CrAlSiN monocapa y el CrAlN/CrAlO multicapa protegen los punzones de TZM de la oxidación y permitiendo realizar el sinterizado de ambos materiales sin problemas de eyección de las muestras. Mientras que el recubrimiento CrAlSiN vio alterado su rugosidad superficial tras las pruebas, el recubrimiento multicapa CrAlN/CrAlO permaneció sin alterar tras las mismas.

PARTE IV

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS

10.1 CONCLUSIONES DE CADA SERIE DE RECUBRIMIENTOS

10.1.1 Recubrimientos cuaternarios TiAlSiN

Se han preparado y caracterizado 3 recubrimientos TiAlSiN con distinta relación Ti/Al (Ti/Al = 2,86 para el TiAlSiN A, Ti/Al = 1,77 para el TiAlSiN B y Ti/Al = 0,26 para el TiAlSiN C) como *benchmarking* para las propiedades de los recubrimientos óxidos de base cromo y aluminio desarrollados en capítulos posteriores.

El estudio de la topografía superficial por perfilometría óptica de los recubrimientos TiAlSiN reveló un aumento de la rugosidad al aumentar la cantidad de aluminio evaporado debido a la presencia de un mayor número de defectos superficiales (microgotas y *pinholes*) y también a un mayor tamaño de los mismos [TAK99].

Al estudiar la microestructura de los recubrimientos por difracción de rayos X cabe resaltar los siguientes aspectos principales de los resultados:

- los recubrimientos TiAlSiN A y B, con estequiometrías $Ti_{0,38}Al_{0,13}Si_{0,01}N_{0,48}$ y $Ti_{0,24}Al_{0,14}Si_{0,02}N_{0,58}$ respectivamente, presentan señal del TiN y de una solución sólida (Ti, Al)N o (Ti, Al, Si)N en la que átomos de Al y Si habrían reemplazado al Ti [CAR04a, CAR04b]. Si bien ambos recubrimientos muestran una misma microestructura, el recubrimiento TiAlSiN A presenta una mayor cristalinidad. Esto podría deberse al mayor contenido en Si del recubrimiento TiAlSiN B con respecto al recubrimiento A. En ese sentido hay varios estudios sobre recubrimientos TiAlSiN (con Ti/Al > 1) depositados por CAE que avalan una menor cristalinidad a medida que la cantidad de silicio en la red aumenta. Ejemplo de ellos son los estudios de Fager *et al.* [FAG13] y Flink *et al.* [FLI08] los cuales observaron que el Si actúa como afinador de grano para recubrimientos $(Ti_{0,33}Al_{0,67})_{1-x}Si_xN$ depositados por CAE con $x \geq 0,002$.

- la capa TiAlSiN C con estequiometría $Ti_{0,09}Al_{0,34}Si_{0,02}N_{0,55}$, presenta un difractograma en el que se puede observar la señal de la wurtzita o h-AlN, lo que encaja con los estudios que reportan la formación de dicho compuesto en $Ti_{1-x}Al_xN$ con $x \geq 0,59$ [MUS00] para capas depositadas por *magnetron sputtering* y $x \geq 0,60$ -0,70 para recubrimientos depositados por arco [HÖR05, KIM99].

Los valores de dureza obtenidos para los recubrimientos TiAlSiN A y B (34,8 y 24,7 GPa), si bien presentan diferencias notables entre los mismos, concuerdan con los obtenidos por otros autores para estequiometrias similares [HE16].

Por su parte el recubrimiento TiAlSiN C presenta una dureza mucho menor, ~11 GPa, y un módulo elástico corregido de 264 GPa. Dichos valores se corresponden con los de un recubrimiento h-AlN depositado por *magnetron sputtering* [SHU04] y por arco catódico [TAK99], cuya estructura ha sido observada además por XRD.

La resistencia al desgaste a temperatura ambiente de los recubrimientos TiAlSiN A y B es prácticamente idéntica pese a tener durezas significativamente distintas. Esto se debe a que la relación H/E' de ambos recubrimientos es muy similar por lo que es de esperar obtener resistencias al desgaste muy parecidas [LEY00, MUS02]. El recubrimiento TiAlSiN C por su parte presenta una tasa un orden de magnitud menor que la de los dos recubrimientos anteriores. En este caso parece haber primado el efecto de la aparición de un óxido protector en la superficie del surco durante los ensayos, que compensa su menor dureza y relación H/E' .

Al estudiar la resistencia al desgaste a temperaturas elevadas se ha observado que los recubrimientos TiAlSiN A y B muestran tasas de desgaste un orden de magnitud menores que a temperatura ambiente, lo que vendría a indicar un mejor funcionamiento de estas capas en aplicaciones a temperaturas elevadas que en aplicaciones a temperatura ambiente. En el caso del TiAlSiN C no fue posible calcular dicha tasa ya que los recubrimientos fallaban de manera prematura,

presumiblemente debido a la elevada cantidad de aluminio presente en la capa y a la baja resistencia mecánica de las fases wurtzita [HOL00].

Por todo ello se decidió seleccionar el recubrimiento TiAlSiN A para la realización de pruebas de campo en un proceso industrial de inyección de aluminio a alta presión (HPDC) junto con un AlTiN comercial como recubrimiento *benchmarking*. En dichas pruebas se obtuvieron mejoras significativas en la vida útil de insertos móviles mediante la utilización del recubrimiento TiAlSiN (tratamiento dúplex de nitruración + PVD) como protección para dichos insertos frente al uso de un TiAlN comercial (también en combinación con un proceso de nitruración), pasando de 175.000 ciclos del TiAlN a 375.000 ciclos del TiAlSiN A.

Los recubrimientos TiAlSiN desarrollados en este trabajo presentan un notable comportamiento tribológico en los rangos de temperatura interesantes tecnológicamente para la inyección de aluminio, tal y como se ha podido comprobar en el laboratorio y en las pruebas de campo realizadas. Permitiendo obtener así una referencia con la que comparar los recubrimientos óxidos y oxinitruros desarrollados en este trabajo.

10.1.2 Recubrimientos cuaternarios CrAlSiN

Se ha estudiado un conjunto de recubrimientos cuaternarios CrAlSiN formado por un recubrimiento con estructura monobloque y tres con estructura multicapa, modificando la distribución de los cátodos en la cámara y la velocidad de giro.

El recubrimiento CrAlSiN monocapa presenta una composición cercana a 43,1 % Cr, 9,6 % Al, 3,3 % Si y 44,0 % N.

El recubrimiento CrAlSiN-2 rpm, presenta un espesor bicapa aproximado $\lambda = 50$ nm. En el caso de las otras dos muestras multicapa no ha sido posible medir su espesor bicapa aunque se ha estimado a partir del espesor bicapa del recubrimiento CrAlSiN-2 rpm y la velocidad de giro. El espesor bicapa de los

recubrimientos CrAlSiN-6 rpm y CrAlSiN-10 rpm está en torno a 17 nm y 10 nm, respectivamente.

El recubrimiento CrAlSiN-monocapa muestra un valor dureza de 36 GPa. Los tres recubrimientos multicapa muestran valores muy similares entre sí y cercanos a 21-24 GPa, sensiblemente menores al de la monocapa.

La muestra CrAlSiN 2- rpm presenta la mejor adherencia (mayor valor de Lc3), si bien las cuatro muestras presentan valores muy similares. Las muestras CrAlSiN – monocapa y CrAlSiN-10 rpm presentan valores de H^3/E'^2 más elevados que los otros dos recubrimientos, es decir, presentan mayor resistencia a la deformación plástica ante un estrés aplicado, lo que se traduce en valores de Lc2 sensiblemente mayores que los otros dos recubrimientos.

Los cuatro recubrimientos CrAlSiN presentan una tasa de desgaste a temperatura ambiente muy similar ($\sim 10^{-16} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$) y entre uno y dos órdenes de magnitud menor que la de los recubrimientos TiAlSiN del Capítulo 5. La tasa de desgaste a 200 °C es prácticamente la misma que a temperatura ambiente, $\sim 10^{-16} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ y a 400 °C, dicha tasa aumenta hasta alcanzar valores cercanos a $10^{-15} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ similares a los obtenidos por otros autores y a la del recubrimiento TiAlSiN B del Capítulo 5.

En este segundo capítulo de resultados se han obtenido y caracterizado recubrimientos CrAlSiN con un muy buen comportamiento tribológico en los rangos de temperatura interesantes tecnológicamente para la inyección de aluminio, tal y como se ha podido comprobar en el laboratorio.

10.1.3 Recubrimientos ternarios CrAlO

Se han desarrollado recubrimientos óxidos de cromo-aluminio mediante procesos de deposición por arco en atmósfera de argón y oxígeno. Durante dicho desarrollo se ha estudiado la influencia de dos parámetros del proceso sobre los recubrimientos depositados: la presión total del proceso y la relación de caudal de argón y oxígeno, expresada como fracción molar de oxígeno introducido.

Los análisis de composición química realizados han mostrado que los recubrimientos CrAlO así depositados presentan composiciones cercanas a las de un óxido de tipo $(\text{Cr}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_2\text{O}_3$, en especial a presiones totales y fracciones molares de oxígeno altas, salvo por dos excepciones: las muestras A1 y A4 (con estequiometría $(\text{Cr}_{0,32}\text{Al}_{0,68})_{2,82}\text{O}_{2,12}$ y $(\text{Cr}_{0,34}\text{Al}_{0,66})_{3,03}\text{O}_{1,97}$ respectivamente). Dichos recubrimientos presentan desviaciones significativas respecto la estequiometría $(\text{Cr}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_2\text{O}_3$. Esta desviación es atribuible a una deficiencia de oxígeno en los procesos, debida a un menor aporte de oxígeno en la cámara por el uso de presiones bajas.

Los recubrimientos depositados presentan espesores entre 2,0 μm y 3,2 μm y presentan una menor velocidad de deposición a mayor presencia de oxígeno en la cámara, al igual que han reportado otros autores con anterioridad [DEA10]. Muy probablemente esto sea debido a que el oxígeno reacciona con los metales del *target* formando compuestos aislantes que provocan la inestabilidad del arco, dando lugar a una menor tasa de evaporación de los metales del cátodo [PAU14, POH11, ZUK10].

Por XRD se ha observado la presencia de cromo cúbico fcc en las muestras además de un hombro que posiblemente se corresponda a la señal del plano (113) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual aparecería ligeramente desplazado de su posición teórica ($66,58^\circ$) a ángulos menores. A partir de dicha suposición y conocido el sistema cristalográfico de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la relación de sus parámetros de celda a y c, se calcularon los parámetros de red modificados debidos a la sustitución de aluminio por cromo ($a = 4,798$ y $c = 13,097$).

Dado que el corindón, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y la eskolaite, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, poseen la misma estructura cristalina, según la ley empírica de Vegard se puede calcular de manera teórica el parámetro de celda de una solución sólida binaria compuesta por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, conocida la concentración de Al y Cr, y viceversa, tal y como demostraron Rossi y Lawrence [ROS70]. Suponiendo que el desplazamiento del pico (113) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ observado por GI-XRD se deba únicamente a la sustitución de aluminio por cromo y no a otros factores (tensiones residuales,...), utilizando los trabajos

experimentales de Chatterjee *et al.* [CHA82] y Bondioli *et al.* [BON00] como base se ha podido establecer que dicho desplazamiento se correspondería con una fracción molar de Cr_2O_3 , $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ de entre 0,1 y 0,2. Dicho valor sería además compatible con los resultados de composición obtenidos por EPMA ($\text{Al}_{0,65-0,69}\text{Cr}_{0,35-0,31}$) si se tiene en cuenta que parte del cromo se encuentra en forma de cromo metálico y no formando parte del óxido.

Mediante TEM se ha observado la presencia de inclusiones de cromo cúbico fcc y de multicapas a escala nanométrica. La formación de las nano-multicapas, no se corresponde con el diseño experimental propuesto; sin embargo, otros autores han encontrado fenómenos similares que pueden relacionarse con la rotación de las muestras en la cámara y/o al fenómeno *ion splitting* curvilíneo [DEA10, SJÖ07].

Asimismo, se ha observado una elevada presencia de microgotas formando parte de los recubrimientos CrAlO debida en parte a la técnica de deposición pero principalmente a la presencia del oxígeno durante la deposición de los mismos [RAM07]. Dichas microgotas presentan dos tipologías distintas: microgotas esféricas (*ball-shaped droplets*) y gotas semiesféricas (*hemispherical-shaped droplets*) en función de su composición [EDL13, POH11].

Los recubrimientos monocapa CrAlO aquí obtenidos presentan durezas de entre 10 y 17 GPa. Dichos valores son significativamente menores que los obtenidos para los recubrimientos TiAlSiN A y B del *Capítulo 5*.

10.1.4 Recubrimientos cuaternarios CrAlON

Se han depositado recubrimientos CrAlON mediante procesos de deposición por arco catódico en atmósfera reactiva de nitrógeno y oxígeno variando 3 parámetros principales: la relación de gases N_2 y O_2 , el bias y la capa de anclaje. El uso de cátodos con dos composiciones distintas (CrAl 50/50 y CrAl 30/70) en zonas separadas de la cámara ha permitido obtener recubrimientos en idénticas condiciones de deposición y con distinta composición.

Influencia de la relación de gases en los recubrimientos

Los análisis por EPMA han mostrado que los recubrimientos CrAlON estudiados presentan tres tipos de composiciones en función de la relación de gases introducida durante la deposición: nitruros MeN sub-estequiométricos (para 100 % N₂), oxinitruros MeON (para 5 % O₂) y óxidos estequiométricos Me₂O₃ (para ≥ 10 % O₂). El hecho de que a partir de un 10 % de oxígeno ya no reaccione el nitrógeno, se explica por la mayor reactividad del oxígeno con los metales que el nitrógeno y porque los óxidos de cromo y aluminio presentan energías libres de Gibbs de formación (ΔG) entre 7 y 10 veces más favorables que la de los nitruros (Tabla 8-36).

Las muestras G_100_0 (nitruros) UP y DOWN con estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})(N_{0,95}O_{0,05})_{0,57}$ y $(Cr_{0,35}Al_{0,65})(N_{0,97}O_{0,03})_{0,84}$ respectivamente, presentan una microestructura columnar compacta y formada por fcc-(Cr,Al)N, en el caso de la muestra UP, y fcc-(Cr,Al)N y h-(Al,Cr)N, en el caso de la DOWN. La dureza de ambos recubrimientos es aproximadamente de 23 GPa, por debajo de los valores habitualmente reportados para este tipo de recubrimientos (que están en torno a 30-40 GPa). A pesar de ello, la muestra G_100_0-UP presenta una tasa de desgaste menor que la reportada por otros autores (Tabla 8-26). El comportamiento mecánico del recubrimiento G_100_0-UP se mantiene estable tras los tratamientos a altas temperaturas, incluso tras el de 1100 °C ($H = 25,6$ GPa, $E' = 209$ GPa). Sin embargo, su microestructura sufre ciertos cambios; el fcc-(Cr,Al)N del recubrimiento *as-deposited* se transforma parcialmente en β -(Cr,Al)₂N a partir de los 800 °C y finalmente en los compuestos α -Cr₂O₃ y α -Al₂O₃, aumentando la cristalinidad de las muestras a medida que la temperatura en los ensayos aumenta hasta los 1100 °C.

Las muestras G_95_5 (oxinitruros) UP y DOWN, con estequiometría $(Cr_{0,52}Al_{0,48})_{0,96}(O_{0,58}N_{0,42})_{1,04}$ y $(Cr_{0,38}Al_{0,62})_{0,92}(O_{0,95}N_{0,05})_{1,08}$, respectivamente, presentan una microestructura columnar y formada por lo que parece fcc-(Cr,Al)N, en el caso de la muestra UP y de fcc-(Cr,Al)N y h-AlN, en el del recubrimiento DOWN. La dureza de ambos es cercana a los 29 GPa, y está de acuerdo con lo

reportado por otros autores. El aumento de dureza respecto a la de sus nitruros correspondientes (muestras G_100_0 UP y DOWN) podría deberse un efecto de endurecimiento por solución sólida debido a la introducción del oxígeno en la estructura fcc-(Cr,Al)N sustituyendo parcialmente al nitrógeno [BÖT13, HE16] o a la formación de enlaces de naturaleza iónica, pasando de un compuesto totalmente covalente a una combinación de ambos tipos de enlace lo que da lugar a una estructura combinada (*ionocovalent structure*) [KHA12b].

Ambos recubrimientos presentan valores de rugosidad superficial, $R_a \sim 50-55$ nm, que están dentro de los valores habituales de los recubrimientos PVD por arco. En cuanto a resistencia al desgaste cabe resaltar el buen comportamiento presentado por el recubrimiento G_95-5-UP, tanto a temperatura ambiente como a 400 °C. En ambos casos, la tasa de desgaste calculada a partir de los surcos de ensayo fue similar a la del nitruro G_100_0-UP ($\sim 10^{-17}$ m³N⁻¹m⁻¹ a temperatura ambiente y $\sim 10^{-16}$ m³N⁻¹m⁻¹ a 400 °C).

En cuanto al comportamiento a temperaturas elevadas, la muestra G_95_5-UP evoluciona de una forma similar al de la muestra G_100_0, pero manteniendo la presencia de β -Cr₂N a temperaturas ligeramente superiores (1050 °C frente a 1000 °C).

Los óxidos –muestras de la G_90_10 a la G_0_100– presentan una estequiometría muy cercana a la de óxidos Me₂O₃, con una composición cercana a (Cr_{0,52}Al_{0,48})₂O₃, las muestras UP, y a (Cr_{0,34}Al_{0,66})₂O₃, las DOWN. Además, parece apreciarse una tendencia a que las muestras UP presenten un porcentaje de oxígeno ligeramente superior al de las muestras DOWN.

La presencia de oxígeno durante la evaporación da lugar a la formación de compuestos aislantes en la superficie de los cátodos dando lugar a una evaporación más lenta y un mayor número de microgotas lo que influye en varios aspectos de los recubrimientos:

- aumenta la rugosidad de los recubrimientos.
- reduce la velocidad de deposición de los mismos (ya que se reduce la cantidad de material evaporado).
- aumenta el número de microgotas a lo largo del recubrimiento.

Este último factor influye en gran medida en las propiedades mecánicas de los recubrimientos disminuyendo su dureza.

Los óxidos UP y DOWN están compuestos por una mezcla de fcc-(Al,Cr)₂O₃ y α-(Cr,Al)₂O₃ en forma de pequeños nano-precipitados cristalinos embebidos en una matriz amorfa.

Los recubrimientos aguantan en buen estado tras los tratamientos de 2 h realizados a temperaturas de hasta 1100 °C, evolucionando hacia una única solución sólida de α-(Cr,Al)₂O₃, cuya cristalinidad va en aumento con la temperatura.

Influencia del bias en los recubrimientos

La serie de recubrimientos B, a los que se les aplicó distinto *bias*, presentan una composición cercana a un óxido estequiométrico Me₂O₃, y están formados por una mezcla de fcc-(Al,Cr)₂O₃ y α-(Al,Cr)₂O₃ los UP y de h-AlN los DOWN.

En las muestras DOWN la aplicación de un mayor *bias* (en valor absoluto) da lugar a descenso de la relación Al/Cr, mientras que no parece influir en la composición de las muestras UP.

Las muestras B1 a B3 UP y DOWN presentan unas propiedades mecánicas muy similares entre sí, no observándose influencia del *bias* en el rango estudiado. Las muestras B4 UP y DOWN, en cambio, presentan propiedades significativamente diferentes. Los valores de dureza de estas dos muestras son notablemente mayores que las del resto de la serie B, probablemente debido a una microestructura más refinada. Éstas presentan peor adherencia al acero DIN 1.2344, lo que podría suponer un problema para su uso en aplicaciones con grandes requerimientos mecánicos.

Influencia de la capa de anclaje en los recubrimientos

Al estudiar la influencia de la capa de anclaje en la adherencia, se ha observado que la capa de anclaje que presenta mayor valor de Lc3 es la de Cr, seguida de cerca por

la capa de coimplantación de CrAl + CrAlN, tanto en los recubrimientos UP como en los DOWN.

En el caso de los recubrimientos de la serie B, las muestras UP presentan valores de adherencia muy similares entre sí, salvo en el caso de la muestra B4 (-200 V), y las DOWN presentan una tendencia a mejorar su adherencia al disminuir el *bias* aplicado (valores absolutos). El recubrimiento B1-DOWN presenta los mejores valores de adherencia de entre las muestras aquí estudiadas.

Al estudiar la adherencia de los recubrimientos con distinta relación Al/Cr – muestras UP y DOWN- de las series A y B y se observa que a mayor valor de H^3/E^2 aumenta el valor de Lc3, con la única excepción del recubrimiento B4.

10.1.5 Recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlO

Se ha desarrollado una serie de recubrimientos multicapa alternando nitruros y óxidos de cromo-aluminio mediante procesos de deposición por arco catódico.

Se realizaron para ello tres grupos de muestras:

- un primer grupo (M_Cr50Al50 y M_Cr30Al70) cuya única diferencia es la composición de los cátodos de partida,
- un segundo grupo variando el espesor bicapa, λ (M_ λ 27, M_ λ 19 y M_ λ 8)
- y un tercer grupo modificando la relación CrAlO/CrAlN en las bicapas (M_80/20, M_67/33 y M_33/67).

Los recubrimientos M_Cr50Al50 y M_Cr30Al70 presentan comportamientos mecánicos y tribológicos muy similares entre sí. Los valores de dureza y módulo de Young corregido de estas muestras son ligeramente superiores a las de sus monocapas de partida probablemente debido a un efecto de refinamiento de grano debido a la estructura multicapa. Ambas muestras presentan a temperatura ambiente una tasa de desgaste muy baja y similar a la de las monocapas de partida. Sin embargo, a 400 °C su tasa de desgaste es elevada.

En el caso de los recubrimientos multicapa con distinto espesor bicapa, λ , se han podido observar varias tendencias en el rango de espesores estudiado (215 nm – 478 nm):

- a menor espesor bicapa, menor número de defectos presentes en el recubrimiento.
- a mayor espesor bicapa, mayor señal de la fcc- Al_2O_3 .
- a menor espesor bicapa, menor tasa de desgaste.

Sin embargo, no se ha visto ninguna dependencia de la dureza, el módulo de Young corregido o la rugosidad con el espesor bicapa de los recubrimientos, en el rango de espesores bicapa estudiado.

Al estudiar los recubrimientos multicapa CrAlN/CrAlO con distinta proporción de nitruro y óxido en la bicapa (con $\lambda \sim 160$ nm) se ha constatado que, en las condiciones de evaporación utilizadas, la velocidad de deposición del nitruro de cromo-aluminio es mayor que la del óxido.

Se han observado además las siguientes tendencias:

- al aumentar el porcentaje de óxido en la bicapa, aumenta la rugosidad de los recubrimientos.
- porcentajes elevados de nitruro en la bicapa favorecen un buen comportamiento a desgaste a temperaturas elevadas (400 °C).

La pruebas de campo realizadas en un proceso de inyección de aluminio a alta presión y en un sistema de electrosinterizado (a temperaturas de hasta 1300 °C) han mostrado un comportamiento prometedor por parte de la multicapa cuaternaria CrAlN/CrAlO con un espesor bicapa $\lambda \sim 230$ nm y aproximadamente un 67 % de nitruro por bicapa.

10.2 CONCLUSIONES GENERALES

Esta tesis ha abordado en el estudio y desarrollo de recubrimientos PVD para aplicaciones a medias y altas temperaturas (HPDC y sinterizado, respectivamente). Para ello se han seguido dos estrategias distintas. Por un lado, se han estudiado recubrimientos cuaternarios de tipo nitruro añadiendo Si para mejorar sus prestaciones a alta temperatura; por otro, recubrimientos cuaternarios de tipo óxido y oxinitruro de cromo-aluminio.

Se puede afirmar que la investigación ha conducido al desarrollo de recubrimientos que destacan por aunar propiedades tales como alta dureza, resistencia al desgaste (tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura) así como estabilidad térmica en atmósfera oxidante. Este conjunto de propiedades permiten a estos recubrimientos ofrecer una adecuada respuesta en un amplio espectro de aplicaciones prácticas.

En relación a los nitruros cuaternarios con silicio, se han estudiado dos familias basadas en formulaciones químicas diferentes: TiAlSiN y CrAlSiN. De estos recubrimientos cabe destacar los valores de dureza obtenidos para los recubrimientos monocapa TiAlSiN y CrAlSiN, 34,8 y 36,0 GPa respectivamente. Dichos recubrimientos presentan además una más que notable resistencia al desgaste a 400 °C.

Los nitruros, óxidos y oxinitruros de cromo-aluminio presentan resultados entre los que destacan, por un lado, los oxinitruros con estequiometría $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})_{0,96}(\text{O}_{0,58}\text{N}_{0,42})_{1,04}$ y $(\text{Cr}_{0,38}\text{Al}_{0,62})_{0,92}(\text{O}_{0,95}\text{N}_{0,05})_{1,08}$ por sus valores de dureza (28,8 GPa), y, por otro lado, el nitruro $(\text{Cr}_{0,52}\text{Al}_{0,48})(\text{N}_{0,95}\text{O}_{0,05})_{0,57}$, por presentar, de entre los recubrimientos de este grupo, la menor tasa de desgaste a 400 °C ($\sim 10^{-16} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$). Los óxidos desarrollados aquí sobresalen por su estabilidad a alta temperatura, manteniendo sus propiedades mecánicas prácticamente intactas.

Al combinar los recubrimientos CrAlN y CrAlO en una estructura en forma de multicapas, se han obtenido recubrimientos con dureza similar a las de las monocapas de partida, una resistencia al desgaste a temperatura ambiente superior y una buena respuesta al someterlos a elevadas temperaturas.

De entre todas, la multicapa CrAlN/CrAlO con periodo bicapa $\lambda = 215 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$ y 62,7 % de nitruro/bicapa, presenta una excelente resistencia al desgaste a 400 °C ($\sim 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$) a pesar de no contar con una dureza especialmente elevada ($\sim 23 \text{ GPa}$).

Se ha realizado la validación de los resultados de laboratorio mediante pruebas a escala industrial, para lo que se han empleado diferentes recubrimientos expresamente seleccionados para ello. Así, se ha demostrado la potencial aplicabilidad del $\text{Ti}_{0,38}\text{Al}_{0,13}\text{Si}_{0,01}\text{N}_{0,48}$ como protección en moldes y herramientas de inyección de aluminio a alta presión (HPDC), así como la del recubrimiento AlCrN/AlCrO multicapa, con $\lambda = 215 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$ y 62,7 % de nitruro/bicapa, tanto como recubrimiento protector de moldes y herramientas de procesos de inyección de aluminio como recubrimiento protector de punzones de TZM en procesos de electrosinterizado de polvo de TiSn y alúmina.

10.3 TRABAJOS FUTUROS

Actualmente hay dos trabajos adicionales ya completados que han dado lugar a dos nuevos artículos enviados para su publicación en revistas científicas internacionales. El primero versa sobre recubrimientos CrAlON para la protección frente al desgaste y la oxidación de aleaciones TZM en aplicaciones de sinterizado. El segundo es un estudio del comportamiento en atmósfera de vapor de recubrimientos CrAlSiN monocapa y multicapa.

- 1) CrAlON CAE-PVD coatings for oxidation and wear protection of TZM alloys in sintering applications. En Materials Chemistry and Physics.

- 2) Comparative study of monolayer and multilayer CrAlSiN PVD coatings: behavior at high temperature in steam atmosphere. En 44th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.

Adicionalmente, como trabajo futuro se plantea el desarrollo de recubrimientos CrAlON gradiente en los que el paso de metal a nitruro y finalmente a óxido (Cr-CrN-CrAlN-CrAlON-CrAlO) sea lo más gradual posible con el fin de mejorar la adherencia de los recubrimientos así como su cohesión interna.

Una línea de estudio surgida durante este trabajo, pero fuera de sus objetivos iniciales, es el desarrollo y optimización de recubrimientos CrAlN/CrAlO multicapa en combinación con capas metálicas (Mo, Al o Ag) con el fin de obtener recubrimientos selectivos solares con buena resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas ($T > 600$ °C) con el fin de posibilitar una mejora en la eficiencia *Carnot* del sistema de generación de energía [CHU12]

Hay estudios recientes de recubrimientos nano-composites y multicapa de naturaleza similar a los estudiados en este trabajo que han mostrado resultados alentadores, obteniendo recubrimientos con absorbancias solares de 0,918-0,924 [LIU14, LIU15] y 0,958 [ZOU15, ZOU16] que resisten tratamientos a temperaturas de hasta entre 500 °C y 700 °C.

Dado que los recubrimientos de los capítulos 8 y 9 presentan buena resistencia a temperaturas elevadas se realizaron medidas de reflectancia total de algunas de las muestras CrAlON estudiadas en este trabajo. Los valores de absorbancia solar de los recubrimientos, calculados a partir de los resultados experimentales obtenidos, se muestran en las Tablas 10-1 a 10-3. Dichos valores son cercanos a los reportados por otros autores [LIU14, LIU15].

Tabla 10-1: Absorbancia solar de los recubrimientos CrAlON monocapa.

Muestra	Absorbancia solar
G_100_0-UP	0,76756
G_63_37-UP	0,91743

Tabla 10-2: Absorbancia solar de los recubrimientos CrAlN/CrAlO multicapa con distinto espesor bicapa.

Muestra	Absorbancia solar
M_λ27	0,91917
M_λ19	0,91026
M_λ8	0,90733

Tabla 10-3: Absorbancia solar de los recubrimientos CrAlN/CrAlO multicapa con distinta proporción de espesor CrAlN/bicapa.

Muestra	Absorbancia solar
M_80/20	0,92395
M_67/33	0,88772
M_33/67	0,91193

Finalmente, otra línea de estudio surgida a partir de este trabajo, más orientada al análisis fundamental, es el estudio de las tensiones residuales de los óxidos y oxinitruros de cromo-aluminio y su influencia sobre las propiedades mecánicas de los mismos.

REFERENCIAS

- [AIH12] L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyuan, Z. Jun, Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31 (2012) 82-88.
- [AND14] A. Anders, A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), *Surface & Coatings Technology* 257 (2014) 308-325.
- [ANT09] M. Antonov, I. Hussainova, F. Sergejev, P. Kulu, A. Gregor, Assessment of gradient and nanogradient PVD coatings behaviour under erosive, abrasive and impact wear conditions, *Wear* 267 (2009) 898-906.
- [ARC53] J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *Journal of Applied Physics* 24 (1953) 981.
- [BAG14] N. Bagcivan, K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, Development of (Cr,Al)ON coatings using middle frequency magnetron sputtering and investigations on tribological behaviour against polymers, *Surface & Coatings Technology* 260 (2014) 347-361.
- [BEA06] B. D. Beake, V. M. Vishnyakov, R. Valizadeh, J. S. Colligon, Influence of mechanical properties on the nanoscratch behaviour of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 1392.
- [BES06] T. M. Besmann, N. S. Kulkarni, K. E. Spear, Thermochemical analysis and modeling of the Al₂O₃-Cr₂O₃, Cr₂O₃-SiO₂, and Al₂O₃-Cr₂O₃-SiO₂ systems relevant to refractories, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 638-644.
- [BJÖ01] Thomas Björk, Richard Westergård, Sture Hogmark, Wear of surface treated dies for aluminium extrusion – a case study, *Wear* 249 (2001) 316-323.
- [BOB16a] K. Bobzin, High-performance coatings for cutting tools, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* (2016), In press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.004>.

- [BOB16b] K. Bobzin, T. Brögelmann, U. Hartmann, N.C. Kruppe, Analysis of CrN/AlN/Al₂O₃ and two industrially used coatings deposited on die casting cores after application in an aluminum die casting machine, *Surface & Coatings Technology* 308 (2016) 374-382.
- [BOB16c] K. Bob, T. Brögelmann, C. Karscheuer, M. Naderi, Hybrid dcMS/HPPMS PVD nitride and oxynitride hard coatings for adhesion and abrasion reduction in plastics processing, *Surface & Coatings Technology* 308 (2016) 349-359.
- [BON00] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, Reaction mechanism in alumina/chromia (Al₂O₃-Cr₂O₃) solid solutions obtained by coprecipitation, *Journal of American Ceramic Society* 83 (2000) 2036-2040.
- [BOR09] T. Borowski, A. Brojanowska, M. Kost, H. Garbacz, T. Wierzchoń, Modifying the properties of the Inconel 625 nickel alloy by glow discharge assisted nitriding, *Vacuum* 83 (2009) 1489-1493.
- [BOU09] K.-D. Bouzakis, G. Skordaris, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, S. Makrimalakis, M. Pappa, Ambient and elevated temperature properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD films and their impact on the cutting performance of coated carbide tools, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 1061-1065.
- [BÖT13] P. H. M. Böttger, . Lewin, J.Patscheider, V. Shklover, D. G. Cahill, R. Ghisleni, M. Sobiech, Thermal conductivity of hard oxynitride coatings, *Thin Solid Films* 549 (2013) 232-238.
- [BRI03] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt, Crystal structure characterisation of filtered arc deposited alumina coatings: temperature and bias voltage, *Surface and Coatings Technology* 174 -175 (2003) 606-610.
- [BUL97] S. J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribology International* 30 (1997) 491-498.
- [CAR04a] S. Carvalho, L. Rebouta, E. Ribeiro, F. Vaz, M.F. Denannot, J. Pacaud, J.P. Rivière, F. Paumier, R.J. Gaboriaud, E. Alves, Microstructure of

- (Ti,Si,Al)N nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 177-178 (2004) 369-375.
- [CAR04b] S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, C. Tavares, J.P. Mendonça, A. Caetano Monteiro, N.J.M. Carvalho, J.Th.M. de Hosson, A. Cavaleiro, Microstructure, mechanical properties and cutting performance of superhard (Ti,Si,Al)N nanocomposite films grown by d.c. reactive magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 177-178 (2004) 459-468.
- [CAS08] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Patscheider, Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr-O-N coatings, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 545-549.
- [CHA82] N. D. Chatterjee, H. Leistner, L. Terhart, K. Abraham, R. Klaska, Thermodynamic mixing properties of corundum-eskolaite, α -(Al,Cr⁺³)₂O₃, crystalline solutions at high temperatures and pressures, *American Mineralogist* 67 (1982) 725-735.
- [CHA08] C.-L. Chang, C.-T. Lin, P.-C. Tsai, W.-Y. Ho, W.-J. Liu, D.-Y. Wang, Mechanical and corrosion properties of (Ti,Si)N coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5516-5520.
- [CHA09] C.-L. Chang, J.-W. Lee, M.-D. Tseng, Microstructure, corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5231-5236.
- [CHA13] Y.-C. Chan, H.-W. Chen, Y.-Z. Tsai, J.-G. Duh, J.-W. Lee, Texture, microstructure and anti-wear characteristics in isostructural CrAlSiN/W₂N multilayer coatings, *Thin Solid Films* 544 (2013) 265-269.
- [CHA17] D. Chaliampalias, N. Pliatsikas, E. Pavlidou, K. Kolaklieva, R. Kakanakov, N. Vouroutzis, P. Patsalas, E. K. Polychroniadis, K. Chrissafis, G. Vourlias, Compositionally gradient PVD CrAlSiN films: structural examination and oxidation resistance, *Surface Engineering* 33 (2017) 612-618.

- [CHE10] H.-W. Chen, Y.-C. Chan, J.-W. Lee, J.-G. Duh, Oxidation behavior of Si-doped nanocomposite CrAlSiN coatings, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1189–1194.
- [CHE15] L. Chen, Z. Q. Liu, Y. X. Xu, Y. Du, Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Cr–Al–N coatings, *Surface & Coatings Technology* 275 (2015) 289-295.
- [CHE16] C. Chen, X. Feng, Y. Shen, Effects of annealing treatment and pre-refinement of raw material on microstructures and properties of mechanically alloyed Cr–Al composite coatings on Ti–6Al–4V alloy, *Materials Characterization* 120 (2016) 97–108.
- [CHI09] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4845-4849.
- [CHI13] H. Chien, C. Diaz-Jimenez, G. S. Rohrer, Z. Ban, P. Prichard, Y. Liu, The influence of residual thermal stresses on the mechanical properties of multilayer α -Al₂O₃/TiC_xN_{1-x} coatings on WC/Co cutting tools, *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) 119-126.
- [CHO99] S.-A. Cho, I.B. de Arenas, F. J. Arenas, J. Ochoa, J.L. Ochoa, Porosity; microhardness correlation of sintered (Al_{1-y}Cr_y)₂O₃ solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 211-216.
- [CHU12] S. Chu, A. Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature* (2012) 294-303.
- [CLA08] F. Clarysse, W. Lauwerens, M. Vermeulen, Tribological properties of PVD tool coatings in forming operations of steel sheet, *Wear* 264 (2008) 400-404.
- [CLE09] Ed. by W. Clegg, A. J. Blake, J.M. Cole, J.S.O. Evans, P. Main, S. Parsons, D.J. Watkin, *Crystal Structure Analysis* (2009), 2nd edition. Oxford University Press.
- [COO04] K. E. Cooke, S. Yang, C. Selcuk, A. Kennedy, D. G. Teer, D. Beale, Development of duplex nitrided and closed field unbalanced magnetron sputter ion plated CrTiAlN-based coatings for H13

- aluminium extrusion dies, *Surface & Coatings Technology* 188-189 (2004) 697-702.
- [COR10] S. Corujeira Gallo, Carlos A. Figueroa, I. J. R. Baumvol, Premature thermal fatigue failure of aluminium injection dies with duplex surface treatment, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 7764-7769.
- [DEA10] L. de Abreu Vieira, M. Döbeli, A. Dommann, E. Kalchbrenner, A. Neels, J. Ramm, H. Rudigier, J. Thomas, B. Widrig, Approaches to influence the microstructure and the properties of Al-Cr-O layers synthesized by cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1722-1728.
- [DHO12] B. P. Dhonge, T. Mathews, N. Kumar, P. K. Ajikumar, I. Manna, S. Dash, A. K. Tyagi, Wear and oxidation resistance of combustion CVD grown alumina films, *Surface & Coatings Technology* 22 (2012) 4574-4579.
- [DIE10] D. Diechle, M. Stueber, H. Leiste, S. Ulrich, V. Schier, Combinatorial approach to the growth of α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3258-3264.
- [DIE11] D. Diechle, M. Stueber, H. Leiste, S. Ulrich, Combinatorial approach to the growth of α -(Al_{1-x}Cr_x)_{2+δ}(O_{1-y}N_y)₃ solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1545-1551.
- [DIN11] X.-Z. Ding, X. T. Zeng, Y. C. Liu, Structure and properties of CrAlSiN Nanocomposite coatings deposited by lateral rotating cathod arc, *Thin Solid Films* 519 (2011) 1894-1900.
- [DIN16] X. Ding, Y. Wu, L. Yang, C. Xu, S. Mao, Y. Wang, D. Zheng, Z. Song, The properties of chromium oxide coatings on NdFeB magnets by magnetron sputtering with ion beam assisted deposition, *Vacuum* 131 (2016) 127-134.
- [DIN17] D. Dinesh Kumar, N. Kumar, S. Kalaiselvam, S. Dash, R. Jayavel, Wear resistant super-hard multilayer transition metal-nitride coatings, *Surfaces & Interfaces* 7 (2017) 74-82.

- [DIS99] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN_x physical-vapor-deposited thin films, *Surface & Coatings Technology* 120-121 (1999) 158-165.
- [DON13] S. Dong, B. Song, B. Hansz, H. Liao, C. Coddet, Microstructure and properties of Cr₂O₃ coating deposited by plasma spraying and dry-ice blasting, *Surface & Coatings Technology* 225 (2013) 58-65.
- [EDI92] T.A. Edison, US Patent 484,582 (18 de octubre de 1892).
- [EDL13] V. Edlmayr, M. Pohler, I. Letofsky-Papst, C. Mitterer, Microstructure and thermal stability of corundum-type (Al_{0.5}Cr_{0.5})₂O₃ solid solution coatings grown by cathodic arc evaporation, *Thin Solid Films* 534 (2013) 373-379.
- [EKL08] P. Eklund, M. Sridharan, M. Sillasen, J. Bøttiger, α -Cr₂O₃ template-texture effect on α -Al₂O₃ thin-film growth, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7447-7450.
- [END06] J.L. Endrino, G.S. Fox-Rabinovich, C. Gey, Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6840-6845.
- [FAG13] H. Fager, J.M. Andersson, J. Lu, M.P. Johansson Jöesaar, M. Odén, L. Hultman, Growth of hard amorphous Ti-Al-Si-N thin films by cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 235 (2013) 376-382.
- [FEL86] L.C. Feldman, J.W. Mayer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (1986). Elsevier Science Publishing Co. New York.
- [FER04] J. Fernandez-Palacio, I. Arce-Garcia, S. J. Bull, Indentation response of fullerene-like CN_x, *Tribology International* 37 (2004) 929-940.
- [FER14] J. Fernández de Ara, E. Almandoz, J.F. Palacio, G.G. Fuentes, R.J. Rodríguez, J.A. García, Influence of temperature in arc-activated plasma nitriding of maraging steel in solution annealed and aged conditions, *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 754-762.

- [FLI08] A. Flink, J.M. Andersson, B. Alling, R. Daniel, J. Sjöln, L. Karlsson, L. Hultman, Structure and thermal stability of arc evaporated $(\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.67})_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ thin films, *Thin Solid Films* 517 (2008) 714-721.
- [FRA06] R Franz, J Neidhardt, B Sartory, R Kaindl, R Tessadri, P Polcik, VH Derflinger, C Mitterer, High-temperature low-friction properties of vanadium-alloyed AlCrN coatings, *Tribology Letters* 23 (2006) 101-107.
- [FRA13] R Franz, P Polcik, A. Anders, Ion Charge State Distributions of Al and Cr in Cathodic Arc Plasmas from Composite Cathodes in Vacuum, Argon, Nitrogen, and Oxygen, *IEEE Transactions on Plasma Science* 41 (2013) 1929-1937.
- [FUE10] G. G. Fuentes, E. Almandoz, R. Pierrugues, R. Martínez, R. J. Rodríguez, J. Caro, M. Vilaseca, High temperature tribological characterisation of TiAlSiN coatings produced by cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1368–1373.
- [FUE14] G. G. Fuentes, E. Almandoz, R. J. Rodríguez, H. Dong, Y. Qin, S. Mato, F.J. Pérez-Trujillo, Vapour deposition technologies for the fabrication of hot-forming tools: a review, *Manufacturing Review* 1 (2014) 20.
- [FUK09] N. Fukumoto, H. Ezura, T. Suzuki, Synthesis and oxidation resistance of TiAlSiN and multilayer TiAlSiN/CrAlN coating, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 902-906.
- [GEO17] A. Georgiadis, G. G. Fuentes, E. Almandoz, A. Medrano, J.F. Palacio, A. Miguel, Characterisation of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings: Tribological response at room temperature and at 400 °C, *Materials Chemistry and Physics* 190 (2017) 194-201.
- [GRA60] J. Graham, Lattice spacings and color in the system alumina-chromic oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 17 (1960) 18-25.
- [GUP16] K. Gupta, R. F. Laubscher, J. P. Davim, N. K. Jain, Recent developments in sustainable manufacturing of gears: A review, *Journal of Cleaner Production*, 112 (2016) 3320-3330.

- [HAR17] M. Haršáni, M. Sahul, P. Zacková, L. Caplovic, Study of cathode current effect on the properties of CrAlSiN coatings prepared by LARC, *Vacuum* 139 (2017) 1-8.
- [HE16] N. He, H. Li, L. Ji, X. LIU, h. Zhou, J. Chen, High temperature tribological properties of TiAlSiN coatings produced by hybrid PVD technology, *Tribology International* 98 (2016) 133-143.
- [HET17] S. Hettler, M. Dries, P. Hermann, M. Obermair, D. Gerthsen, M. Malac, Carbon contamination in scanning transmission electron microscopy and its impact on phase-plate applications, *Micron* 96 (2017) 38-47.
- [HO05] W.-Y. Ho, C.-H. Hsu, D.-H. Huang, Y.-C. Lin, C.-L. Chang, D.-Y. Wang, Corrosion behaviours of Cr(N,O)/CrN double-layered coatings by cathodic arc deposition, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1303-1309.
- [HO07] W.-Y. Ho, C.-H. Shen, C.-L. Chang, D.-Y. Wang, Corrosion behaviours of Cr(N,O)/CrN multi-layered coatings by cathodic arc deposition, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 745-749.
- [HOL88] H. Holleck, Metastable coatings – Prediction of composition and structure, *Surface & Coatings Technology* 36 (1988) 151-159.
- [HOL00] P. Holubar, M. Jilek, M. Sima, Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 145-151.
- [HOL03] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated steel surfaces, *Wear* 254 (2003) 278-291.
- [HOL09] K. Holmberg, A. Matthews, in: *Coatings Tribology – Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 2nd Edition by B. Briscoe, Elsevier.
- [HOL11] D. Holec, R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, P. H. Mayrhofer, Phase stability and alloy-related trends in Ti–Al–N, Zr–Al–N and Hf–Al–N systems from first principles, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1698–1704.

- [HON99] P. Hones, M. Diserens, F. Lévy, Characterization os sputter-deposited chromium oxide thin films, *Surface & Coatings Technology* 120-121 (1999) 277-283.
- [HÖR05] A. Hörling, Thermal stability and age hardening of TiN-based thin films. (Ph.D. thesis) *Thin Film Physics*, Linköping University, Sweden, 2005.
- [HSA17] Z. Hsain, G. Zeng, N. C. Strandwitz, B. A. Krick, Wear behavior of annealed atomic layer deposited alumina, *Wear* 372-373 (2017) 139-144.
- [HSU06] C.-H. Hsu, D.-H. Huang, W.-Y. Ho, L.-T. Huang, C.-L. Chang, Characteristics and performance of Cr₂O₃/CrN double-layered coatings deposited by cathodic arc plasma deposition, *Materials Science and Engineering A* 429 (2006) 212-218.
- [HSU10] C.-H. Hsu, K.-L. Chen, Z.-H. Lin, C.-Y. Su, C.-K. Lin, Bias effects on the tribological behavior of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings on AISI 304 stainless steel, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3825-3829.
- [IKE91] T. Ikeda, H. Satoh, Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti_{1-x}Al_xN system prepared by hte cathodic arc ion plating method, *Thin Solid Films* 195 (1991) 99-110.
- [INS14] A. Inspektor, P. A. Salvador, Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, *Surface & Coatings Technology* 257 (2014) 138-153.
- [JAK15] D. Jakubéczyova, M. Hagarová, P. Hvizdoš, J. Cernová, M. Frenák, Tribological tests of modern coatings, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 7803-7810.
- [JIN02] P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, D. Music, J. Alami, U. Helmersson, Low temperature deposition of α -Al₂O₃ thin films by sputtering using α -Cr₂O₃ template, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 20 (2002) 2134-2136.
- [KAB17] M. S. Kabir, P. Munroe, Z. Zhou, Z. Xie, Scratch adhesion and tribological behaviour of graded Cr/CrN/CrTiN coatings synthesized

- by closed-field unbalanced magnetron sputtering, *Wear* 380-381 (2017) 163–175.
- [KAF13] A. Kafizas, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, Review: CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides, *Coordination Chemistry Reviews* 257 (2013) 2073–2119.
- [KEL00] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.
- [KHA12a] S. Khamlich, O. Nemraoui, N. Mongwaketsi, R. McCrindle, N. Cingo, M. Maaza, Black Cr/ α -Cr₂O₃ nanoparticles based solar absorbers, *Physica B* 407 (2012) 1509-1512.
- [KHA12b] A. Khatibi, J. Sjölen, G. Greczynski, J. Jensen, P. Eklund, L. Hultman, Structural and mechanical properties of Cr-Al-O-N thin films grown by cathodic arc deposition, *Acta Materialia* 60 (2012) 6494-6507.
- [KHA13] A. Khatibi, A. Genvad, E. Göthelid, J. Jensen, P. Eklund, L. Hultman, Structural and mechanical properties of corundum and cubic (Al_xCr_{1-x})_{2+y}O_{3-y} coatings grown by reactive cathodic arc evaporation in as-deposited and annealed states, *Acta Materialia* 61 (2013) 4811-4822.
- [KIM99] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti_{1-x}Al_xN films, *Surface & Coatings Technology*, 120-121 (1999) 438-441.
- [KIM00] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, Metastable Ti_{1-x}Al_xN films with different Al content, *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000) 601-602.
- [KIM05] S.K. Kim, P.V. Vinh, J.H. Kim, T. Ngoc, Deposition of superhard TiAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1391-1394.
- [KLO08] D. Klobčar, J. Tušek, B. Taljat, Thermal fatigue of materials for die-casting tooling, *Materials Science and Engineering A* 472 (2008) 198-207.
- [KLO12] D. Klobčar, L. Kosec, B. Kosec, J. Tušek, Thermo fatigue cracking of die casting dies, *Engineering Failure Analysis* 20 (2012) 43-53.

- [KNO87] O. Knotek, W.D. Münz, T. Leyendecker, Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum, *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum Surfaces and Films* 5 (1987) 2173.
- [KNO93] O. Knotek, F. Löffler, B. Bosserhoff, PVD coatings for diecasting moulds, *Surface & Coatings Technology* 62 (1993) 630-634.
- [KOL15a] M. Koller, J. Ramm, S. Kolozsvári, F. Munnik, J. Paulitsch, P. H. Mayrhofer, Corundum-type Fe-doped cathodic arc evaporated Al-Cr-O coatings, *Scripta Materialia* 97 (2015) 49-52.
- [KOL15b] C. M. Koller, J. Ramm, S. Kolozsvári, J. Paulitsch, P. H. Mayrhofer, Role of droplets and iron on the phase formation of arc evaporated Al-Cr-oxide coatings, *Surface & Coatings Technology* 276 (2015) 735-742.
- [KOL17] C. M. Koller, S. A. Glatz, S. Kolozsvári, J. Ramm, P. H. Mayrhofer, Influence of substrate bias on structure and mechanical properties of arc evaporated $(Al,Cr)_2O_3$ and $(Al,Cr,Fe)_2O_3$ coatings, *Surface and Coatings Technology* 319 (2017) 386-393.
- [KUB08] T. Kubart, D. H. Trinh, L. Liljeholm, L. Hultman, H. Högberg, T. Nyberg, S. Berg, Experiments and modeling of dual reactive magnetron sputtering using two reactive gases, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 26 (2008) 565.
- [KUO09] C.-M. Kuo, Y.-T. Yang, H.-Y. Bor, C.-N. Wei, C.-C. Tai, Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy, *Materials Science and Engineering A* 510-511 (2009) 289-294.
- [KUT05] K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2358 – 2365.
- [LAC11] J. Lackner, L. Major, M. Kot, Microscale interpretation of tribological phenomena in Ti/TiN soft-hard multilayer coatings on soft austenite steel substrates, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 59 (2011) 343–355.

- [LAI03] F. D. Lai, C. Y. Huang, C. M. Chang, L. A. Wang, W. C. Cheng, Ultra-thin Cr₂O₃ well-crystallized films for high transmittance APSM in ArF line, *Microelectronic Engineering* 67-68 (2003) 17-23.
- [LEB09] E. Le Bourhis, P. Goudeau, M. H. Staia, E. Carrasquero, E. S. Puchi-Cabrera, Mechanical properties of hard AlCrN-based coated substrates, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2961–2968.
- [LEE09] D. B. Lee, T. D. Nguyen, S. K. Kim, Air-oxidation of nano-multilayered CrAlSiN thin films between 800 and 1000 °C, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1199-1204.
- [LEV08] D. Levchuk, H. Bolt, M. Döbeli, S. Eggenberger, B. Widrig, J. Ramm, Al-Cr-O thin films as an efficient hydrogen barrier, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5043-5047.
- [LEY91] T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Osser, J. Ebberrink, The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools, *Surface & Coatings Technology* 48 (1991) 175-178.
- [LEY00] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour, *Wear* 246 (2000) 1-11.
- [LEY04] A. Leyland, A. Matthews, Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings, *Surface & Coatings Technology* 177, 317-324.
- [LI09] C.-L. Li, F.-B. Wu, J.-W. Lee, Y.-Z. Tsai, L.-C. Chang, Characteristics of Cr₂N/Cu multilayered thin films with different bilayer thickness, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 941–946.
- [LIA15] C. Liang, W.-S. Hwanga, W.-L. Wang, Effects of growth temperature and target material on the growth behavior and electro-optical properties of ZnO:Al films deposited by high-rate steered cathodic arc plasma evaporation, *Applied Surface Science* 333 (2015) 1–12.
- [LIA15] C.H. Liang, C.-F. Huang, H.-Y. Tsai, The influence of substrate bias voltages on structure, mechanical properties and anti-corrosion performance of Cr doped diamond-like carbon films deposited by steered cathodic arc evaporation, *Thin Solid Films* 597 (2015) 88-96.

- [LID99] D. R. Lide, editor. CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- [LIN86] P.A. Lindfors, W.M. Mularie, G.K. Wehner, Cathodic arc deposition technology, *Surface & Coatings Technology* 29 (1986) 275-290.
- [LIN15] J. Lin, W.D. Sproul, Structure and properties of Cr₂O₃ coatings deposited using DCMS, PDCMS, and DOMS, *Surface & Coatings Technology* 276 (2015) 70-76.
- [LIU14] H.D. Liu, Q. Wan, B.Z. Lin, L.L. Wang, X.F. Yang, R.Y. Wang, D.Q. Gong, Y.B. Wang, F. Ren, Y.M. Chen, X.D. Cheng, B. Yang, The spectral properties and thermal stability of CrAlO-based solar selective absorbing nanocomposite coating, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 122 (2014) 226-232.
- [LIU15] H.D. Liu, Q. Wan, Y.R. Xu, C. Iou, Y.M. Chen, D.J. Fu, F. Ren, G. Luo, X.D. Cheng, X.J. Hu, B. Yang, Long-term thermal stability of CrAlO-based solar selective absorbing coating in elevated temperature air, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 134 (2015) 261-267.
- [LOM13] F. Lomello, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard, Influence of bias voltage on properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc deposition, *Surface & Coatings Technology* 224 (2013) 77-81.
- [LOU01] A. Lousa, J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, F. Montalà, L. Carreras, Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting, *Surface and Coatings Technology* 146 - 147 (2001) 268-273.
- [LU01] F.-H. Lu, H.-Y. Chen, Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphere, *Thin Solid Films* 398 - 399 (2001) 368-373.
- [MA16] Q. Ma, L. Li, Y. Xu, X. Ma, Y. Xu, H. Liu, Effect of Ti content on the microstructure and mechanical properties of TiAlSiN nanocomposite coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 59 (2016) 114-120.

- [MAD96] A. Madan, X. Chu, S. A. Barnett, Growth and characterization of epitaxial Mo/NbN superlattices, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 2198.
- [MAT85] A. Matthews, Titanium nitride PVD coating technology, *Surface Engineering* 1-2 (1985) 93-104.
- [MAY03] P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 2049-2051.
- [MAY08] P. H. Mayrhofer, D. Music, T. Reeswinkel, H. G. Fuß, J. M. Schneider, Structure, elastic properties and phase stability of Cr_{1-x}Al_xN, *Acta Materialia* 56 (2008) 2469-2475.
- [MAY14] P. H. Mayrhofer, R. Rauchbauer, D. Holec, F. Rovere, J. M. Schneider, Chapter 4.14: Protective transition metal nitride coatings, *Comprehensive Materials Processing*, vol. 4: Films and coatings: Technology and recent development, Ed. D. Cameron (2014) 325-353, Elsevier.
- [MEL17] C.B. Mello, R.A.F. Mansur, N.M. Santos, W.E.S.S. Viana, M. Ueda, Experimental study of mechanical and tribological behavior of nitrogen ion-implanted chromium thin films, *Surface & Coatings Technology* 312 (2017) 123-127.
- [MIN14] T. Minami, S. Nishio, Y. Murata, Periodic microstructures of Cr-O-N coatings deposited by arc ion plating, *Surface & Coatings Technology* 254 (2014) 402-409.
- [MO07] J. L. Mo, M. H. Zhu, B. Lei, Y. X. Leng, N. Huang, Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings - Deposited by physical vapor deposition, *Wear* 263 (2007) 1423-1429.
- [MUS00] J. Musil, H. Hrubý, Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 365 (2000) 104-109.
- [MUS02] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková, Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 154 (2002) 304-313.

- [MUA12] J. Musil, M. Meissner, R. Jilek, T. Tolg, R. Cerstvy, Two-phase single layer Al-O-N nanocomposite films with enhanced resistance to cracking, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4230-4234.
- [MUS14] J. Musil, P. Zeman, P. Baroch, Chapter 4.13: Hard nanocomposite coatings, *Comprehensive Materials Processing*, vol. 4: Films and coatings: Technology and recent development, Ed. D. Cameron (2014) 325-353, Elsevier.
- [MÜN86] W.-D. Münz, Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *J. of Vacuum Science & Technology A* 4 (6) (1986) 2717.
- [MÜN97] W.-D. Münz, I. J. Smith, D.B. Lewis, S. Creasey, Droplet formation on steel substrates during cathodic steered arc metal ion etching, *Vacuum* 48 (1997) 473-481.
- [NAJ11] H. Najafi, A. Karimi, P. Dessarzin, M. Morstein, Correlation between anionic substitution and structural properties in AlCr(O_xN_{1-x}) coatings deposited by lateral rotating cathode arc PVD, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1597-1602.
- [NAJ13] H. Najafi, A. Karimi, P. Dessarzin, M. Morstein, Formation of cubic structured (Al_{1-x}Cr_x)_{2+δ}O₃ and its dynamic transition to corundum phase during cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 214 (2013) 46-52.
- [NAK04] O. Nakonechna, T. Cselle, M. Morstein, A. Karimi, On the indentation fracture in TiAlSiN hard thin film, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 406-412.
- [NAV93] B. Navinšek, P. Panjan, Oxidation resistance of PVD Cr, Cr-N and Cr-N-O hard coatings, *Surface & Coatings Technology* 59 (1993) 244-248.
- [NAV01] B. Navinšek, P. Panjan, I. Urankar, P. Cvahte, F. Gorenjak, Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatment, *Surface & Coatings Technology* 142-144 (2001) 1148-1154.
- [NGA04] J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, C. Liesch, P. Müller, R. Dronskowski, M. Wuttig, Composition and formation mechanism of zirconium

- oxynitride films produced by reactive magnetron sputtering, *Physica Status Solidi (a)* 201 (2004) 967.
- [NOH15] J. Nohava, P. Dessarzin, P. Karvankova, M. Morstein, Characterization of tribological behavior and wear mechanisms of novel oxynitride PVD coatings designed for applications at high temperatures, *Tribology International* 81 (2015) 231–239.
- [OLI92] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583.
- [OLI04] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 3-20.
- [PAN04] P. Panjan, M. Čekada, R. Kirn, M. Soković, Improvement of die-casting tools with duplex treatment, *Surface & Coatings Technology* 180 – 181 (2004) 561–565.
- [PAN10] P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, Growth defects in PVD hard coatings, *Vacuum* 84 (2010) 209-214.
- [PAN13] P. Panjan, P. Gselman, D. Kek-Merl, M. Čekada, M. Panjana, G. Dražić, T. Bončina, F. Zupanič, Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques, *Surface & Coatings Technology* 237 (2013) 349–356.
- [PAS16] R. M. Pasquarelli, M. Waleczek, K. Nielsch, G. A. Schneider, Stability of alpha-alumina photonic structures formed at low temperatures utilizing chromia-seeding, *Advanced and Refractory Ceramics for Energy Conservation and Efficiency*. Hoboken: Wiley (2016) 177-186.
- [PAU14] J. Paulitsch, R. Rachbauer, J. Ramm, P. Polcik, Influence of Si on the target oxide poisoning during reactive arc evaporation of $(Al,Cr)_2O_3$ coatings, *Vacuum* 100 (2014) 29-32.

- [PAY97] R. Payling, D. Jones, A. Bengtson, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, Ed. Wiley (1997) 309-318.
- [PAY01] R. Payling, M. Aeberhard, D. Delfosse, Improved quantitative analysis of hard coatings by radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES), *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 50-55.
- [PED10] K. Pedersen, J. Bøttiger, M. Sridharan, M. Sillassen, P. Eklund, Texture and microstructure of Cr₂O₃ and (Cr,Al)₂O₃ thin films deposited by reactive inductively coupled plasma magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4294-4298.
- [PEL01] M. Pellizzari, A. Molinari, G. Straffelini, Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel, *Surface & Coatings Technology* 142-144 (2001) 1109-1115.
- [PEL03] M. Pellizzari, A. Molinari, G. Straffelini, Thermal fatigue resistance of gas and plasma nitride 41CrAlMo7 steel, *Materials Science and Engineering A* 352 (2003) 186-194.
- [PER04] A. Persson, S. Hogmark, J. Bergström, Simulation and evaluation of thermal fatigue cracking of hot work tool steels 26 (2004) 1095-1107.
- [PET13] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 21 (2003) S117.
- [PIL13] A. Pilkington, S.J. Dowey, J. T. Toton, E. D. Doyle, Machining with AlCr-oxinitride PVD coated cutting tools, *Tribology International* 65 (2013) 303-313.
- [POH11] M. Pohler, R. Franz, J. Ramm, P. Polcik, C. Mitterer, Cathodic arc deposition of (Al,Cr)₂O₃: Macroparticles and cathode surface modifications, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1454-1460.
- [POH15] M. Pohler, R. Franz, J. Ramm, P. Polcik, C. Mitterer, Influence of pulsed bias duty cycle variations on structural and mechanical properties of arc evaporated (Al,Cr)₂O₃ coatings, *Surface & Coatings Technology* 282 (2015) 43-51.

- [POL11a] T. Polcar, A. Cavaleiro, High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1244–1251.
- [POL11b] T. Polcar, A. Cavaleiro, Hightemperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings – Structure and oxidation, *Materials Chemistry & Physics* 129 (2011) 195-201.
- [PRA00] R. Prange, R. Cremer, D. Neuschütz, Plasma-enhanced CVD of (Ti,Al)N films from chloridic precursors in a DC glow discharge, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 208-214.
- [QIU15] Y. Qiu, S. Zhang, J.-W. Lee, B. Li, Y. Wang, D. Zhao, D. Sun, Towards hard yet self-lubricious CrAlSiN coatings, *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 132-138.
- [RAA17] R. Raab, C. M. Koller, S. Kolozsvári, J. Ramm, P. H. Myahorfer, Interfaces in arc evaporated Al-Cr-N/Al-Cr-O multialyers and their impact on hardness, *Surface & Coatings Technology* (2017), In press – doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.039.
- [RAF07] D. Rafaja, A. Poklad, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, M. Šíma, Microstructure and hardness of nanocrystalline $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ thin films, *Materials Science and Engineering A* 462 (2007) 279–282.
- [RAH15] M.L. Rahaman, L. Zhang, M. Liu, W. Liu, Surface roughness effect on the friction and wear of bulk metallic glasses, *Wear* 332-333 (2015) 1231-1237.
- [RAM07] J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widrig, H. Brändle, M. Döbeli, Pulse enhanced electron emission (P3e™) arc evaporation and the synthesis of wear resistant Al-Cr-O coatings in corundum structure, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 876-883.
- [RAM10] J. Ramm, A. Neels, B. Widrig, M. Döbeli, L. de Abreu Vieira, A. Dommann, H. Rudigier, Correlation between target surface and layer nucleation in the synthesis of Al–Cr–O coatings deposited by reactive cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1356-1361.

- [REI05] A. E. Reiter, V. H. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, B. Sartory, Investigation of the properties of $Al_{1-x}Cr_xN$ coatings prepared by cathodic arc evaporation *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2114-2122.
- [ROD02] R.J. Rodríguez *et al.*, Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD, *Vacuum* 67 (2002) 559-566.
- [ROD07] R. Rodriguez-Baracaldo, J.A. Benito, E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, High temperature wear resistance of (TiAl)N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments, *Wear* 262 (2007) 380.
- [ROS70] L. R. Rossi and W. G. Lawrence, Elastic properties of oxide solid solutions: The system $Al_2O_3-Cr_2O_3$, *Journal of The American Ceramic Society* 53 (1970) 604-608.
- [RUP01] S. Rупpi, Advances in chemically vapour deposited wear resistant coatings, *Journal de Physique IV France* 11 (2001) 847-859.
- [SAB14] C. Sabitzer, J. Paulitsch, S. Kolozsvári, R. Rachbauer, P. H. Mayrhofer, Influence of bias potential and layer arrangement on structure and mechanical properties of arc evaporated Al-Cr-N coatings, *Vacuum* 106 (2014) 49-52.
- [SAM82] G. V. Samsonov, *The Oxide handbook*, 2nd edition, IFI/Plenum, New York, 1982, p. 192, 195.
- [SAN00] D.M. Sanders, A. Anders, Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, *Surface & Coatings Technology* 133-134 (2000) 78-90.
- [SAR10] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surface & Coatings Tehcnology* 204 (2010) 1661-1684.
- [SCH84] J. C. Schuster, J. Bauer, The ternary system titanium-aluminum-nitrogen, *Journal of Solid State Chemistry* 53 (1984) 260-265.
- [SHA16] A. K. Sharma, A. K. Tiwari, A. R. Dixit, Effects of Minimum Quantity Lubrication (MQL) in machining processes using conventional and

- nanofluid based cutting fluids: a comprehensive review, *Journal of Cleaner Production* 127 (2016) 1-18.
- [SHI03] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Review: Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis, *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 1573–1583.
- [SHI14] C.-M. Shi, T.-G. Wang, Z.-L. Pei, J. Gong, C. Sun, Microstructure, Interface, and Properties of Multilayered CrN/Cr₂O₃ Coatings Prepared by Arc Ion Plating, *Journal of Materials Science & Technology* 30 (2014) 1193–1201.
- [SHU04] P.W. Shum, W.C. Tam, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Mechanical and tribological properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering, *Wear* 257 (2004) 1030-1040.
- [SJO07] J. Sjölen, L. Karlsson, S. Braun, R. Murdey, A. Hörling, L. Hultiman, Structure and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-O-N thin films, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6392-6403.
- [SPR93] W.D. Sproul, M.E. Graham, M.S. Wong, P.J. Rudnik, Reactive unbalanced magnetron sputtering of the nitrides of Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Ti-Al, Ti-Zr and Ti-Al-V, *Surface & Coatings Technology* 61 (1993) 139-143.
- [SOL08] J. Soldán, J. Neidhardt, B. Sartory, R. Kaindl, R. Čerstvý, P.H. Mayrhofer, R. Tessadri, P. Polcik, M. Lechthaler, C. Mitterer, Structure–property relations of arc-evaporated Al-Cr-Si-N coatings, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3555-3562.
- [SON16] Y. Song, Q. Lu, X. Gong, Mechanism and model of atomic hydrogen cleaning for different types of carbon contamination on extreme ultraviolet multilayers, *Thin Solid Films* 612 (2016) 96-100.
- [SPR62] R. M. Spriggs, S. L. Bender, Vegard’s law and the system alumina-chromia, *Journal of The American Ceramic Society* 45 [10] (1962) 506.

- [SRI03] A. Srivastava, V. Joshi, R. Shivpuri, R. Bhattacharya, S. Dixit, A multilayer coating architecture to reduce heat checking of die surfaces, *Surface & Coatings Technology* 163-164 (2003) 631-636.
- [STU08] M. Stueber, U. Albers, H. Leiste, K. Seemann, C. Ziebert, S. Ulrich, Magnetron sputtering of hard Cr-Al-N-O thin films, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 661-665.
- [STU11] M. Stueber, D. Diechle, H. Leiste, S. Ulrich, Synthesis of Al-Cr-O-N thin films in corundum and f.c.c. structure by reactive r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4025-4031.
- [SUN06] J. Sun, T. Stirner, A. Matthews, Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4205-4208.
- [SUR99] C. Suryanarayana, *Non-equilibrium Processing of Materials*, Pergamon Materials Series (1999).
- [SVE13] S. Sveen, J.M. Andersson, R. M'Saoubi, M. Olsson, Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates, *Wear* 308 (2013) 133-141.
- [TAK99] H. Takikawa, N. Kawakami, T. Sakakibara, Synthesis of a-axis-oriented AlN film by a shielded reactive vacuum arc deposition method, *Surface & Coatings Technology* 120-121 (1999) 383-387.
- [TAY06] B. K. Tay, Z. W. Zhao, D. H. C. Chua, Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique, *Materials Science and Engineering R* 52 (2006) 1-48.
- [TER16] P. Terek, L. Kovačević, A. Miletić, P. Panjan, S. Baloš, B. Škorić, D. Kakaš, Effects of die core treatments and surface finishes on the sticking and galling tendency of Al-Si alloy casting during ejection, *Wear* 356-357 (2016) 122-134.
- [THO06] A. Thomas, M. El-Wahabi, J.M. Cabrera, J.M. Prado, High temperature deformation of Inconel 718, *Journal of Materials Processing Technology* 177 (2006) 469-472.

- [TRU05] M. Trueba, S. P. Trasatti, γ -Alumina as support for catalyts: A review of fundamental aspects, *European Journal of Inorganic Chemistry* 17 (2005) 3393-3403.
- [VAN95] M. Van Stappen, L.M. Stals, M. Kerkhofs, C. Quaeyhaegens, State of the art of the industrial use of ceramic PVD coatings, *Surface & Coatings Technology* 74-75 (1995) 629-633.
- [VEP97] S. Veprek, Conventional and new approaches towards the design of novel superhard Materials, *Surface & Coatings Technology* 97 (1997) 15-22.
- [VEP02] S. Veprek, M. Jilek, Super- and ultrahard nanocomposite coatings: generic concept for their preparation, properties and industrial applications, *Vacuum* 67 (2002) 443-449.
- [VEP04] S. Veprek, H.-D. Männling, M. Jilek, P. Holubar, Avoiding the high-temperature decomposition and softening of $(Al_{1-x}Ti_x)N$ coatings by the formation of stable superhard nc- $(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si_3N_4$ nanocomposite, *Materials Science and Engineering A366* (2004) 202-205.
- [VEP08] S. Veprek, M. J.G. Veprek-Heijman, Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5063-5073.
- [VER00] K. D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Review* 13 (2000) 40-44.
- [VET93a] J. Vetter, W. Burgmer, A.J. Perry, Arc-enhanced glow discharge in vacuum arc machines, *Surface & Coatings Technology* 59 (1993) 152-155.
- [VET93b] J. Vetter, A.J. Perry, Advances in cathodic arc technology using electrons extracted from the vacuum arc, *Surface & Coatings Technology* 61 (1993) 305-309.
- [VET95] J. Vetter, Vacuum arc coatings for tools: potential and application, *Surface & Coatings Technology* 76-77 (1995) 719-724.
- [VIS15] V. M. Vishnyakov, B. D. Beake, S. V. Chornobuk, O. J. Popov, Crack resistance in ceramics – from thin films to bulk materials, in:

- Proceedings of the 58th Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, 2015.
- [WAL97] J. Walkowicz, J. Smolik, K. Miernik, J. Bujak, Duplex surface treatments of moulds for pressure casting of aluminium, *Surface & Coatings Technology* 97 (1997) 453-464.
- [WAN97] Y. Wang, A study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life, *Surface & Coatings Technology* 94-95 (1997) 60-63.
- [WAN01] D.-Y. Wang, M.-C. Chiu, Characterization of Cr O rCrN duplex coatings for injection molding applicationsq
- [WAN10] S.Q. Wang, L. Chen, B. Yang, K.K. Chnag, Y. Du, J. Li, T. Gang, Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti-aL-N coating, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28 (2010) 593-596.
- [WAN12] T.-G. Wang, D. Jeong, Y. Liu, Q. Wang, S. Iyengar, S. Melin, K. H. Kim, Study on nanocrystalline Cr₂O₃ films deposited by arc ion plating: II. Mechanical and tribological properties, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2638-2644.
- [WAN13] X. Wang, P. Y. Kwon, D. Schrock, Dave (Dae-Wook) Kim, Friction coefficient and sliding wear of AlTiN coating under various lubrication conditions, *Wear* 304 (2013) 67–76.
- [WAN15] Q. Wang, Z. Wu, F. Zhou, H. Huang, K. Niitsu, J. Yan, Evaluation of crack resistance of CrSiCN coatings as a function of Si concentration via nanoindentation, *Surface & Coatings Technology* 272 (2015) 239–245.
- [WAN16] Q. Wang, F. Zhou, J. Yan, Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests, *Surface & Coatings Technology* 285 (2016) 203–213.
- [WAR17] B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka, A.S. Kuprin, G. N. Tolmachova, V. D. Ovcharenko, I. V. Kolodiy, M. Sawczak, A. E. Kochmanska, P. Kochmanski, T. A. Kuznetsova, T. I. Zubar, A. L. Khudoley, S. A. Chizhik, Structure of CrON coatings formed in vacuum

- arc plasma fluxes, *Surface & Coatings Technology* 309 (2017) 920–930.
- [WEF87] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh, (1987) p. 47.
- [WEL96] R. A. Weller, K. McDonald, D. Pedersen, J. A. Keenan, Analysis of a thin, silicon-oxide, silicon-nitride multilayer target by time-of-flight medium energy backscattering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 118 (1996) 556-559.
- [WEN93] L. S. Wen, R.F. Huang, L. P. Guo, T. Y. Wei, Y. Z. Chuang, Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 126 (1993) 200-202.
- [WIL06] H. Willmann, P. H. Mayrhofer, P. O. Å. Persson, A. E. Reiter, L. Hultman, C. Mitterer, Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1847-1851.
- [WÜS10] Ch. Wüstefeld, D. Rafaja, V. Klemm, C. Michotte, M. Kathrein, Effect of the aluminium content and the bias voltage on the microstructure formation in $Ti_{1-x}Al_xN$ protective coatings grown by cathodic arc evaporation, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1345–1349.
- [YAO05] S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, T.H. Liu, On the micro-drilling and turning performance of TiN/AlN nano-multilayer films, *Materials Science and Engineering A* 392 (2005) 340–347.
- [YOO08] Y.H. Yoo, D.P. Le, J.G. Kim, S.K. Kim, P.V. Vinh, Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt. % NaCl solution, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3544-3548.
- [ZHA13a] H. Zhang, L. Wang, Q. Wang, M. Li, A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by a multi-arc ion plating: II. Thermal stability and oxidation resistance, *Surface & Coatings Technology* 214 (2013) 153-159.
- [ZHA13b] S. Zhang, L. Wang, Q. Wang, M. Li, A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by a multi-arc ion plating: I. Microstructure and

- mechanical properties, *Surface & Coatings Technology* 214 (2013) 160-167.
- [ZHI08] V. N. Zhitomirsky, E. Çetinörgü, R. L. Boxman, S. Goldsmith, Properties of SnO₂ films fabricated using a rectangular filtered vacuum arc plasma source, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5079-5086.
- [ZHO00] Y. M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W. H. Soe, R. Yamamoto, Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball, *Surface & Coatings Technology* 130 (2000) 9-14.
- [ZOU15] C. Zou, L. Huang, J. Wang, S. Xue, Effects of antireflection layers on the optical and termal stability properties of aspectrally selective CrAlN-CrAlON based tandem absorber, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 137 (2015) 243-252.
- [ZOU16] C. Zou, W. Xie, L. Shao, Functional multi-layer solar spectral selective absorbing coatings of AlCrSiN/AlCrSiON/AlCrO for high temperature applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 153 (2016) 9-17.
- [ZUK10] I. Zukerman, V. N. Zhitomirsky, G. Beit-Ya'akov, R. L. Boxman, A. Raveh, S. K. Kim, Vacuum arc deposition of Al₂O₃-ZrO₂ coatings: arc behaviour and coatings characteristics, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 6379-6388.
- [ZYK10] A. Zykova, V. Safonov, J. Walkowich, R. Rogowska, S. Yakovin, Corrosion properties of nitride, oxide and multilayer coatings on stainless steel and titanium-based substrates, *Journal of Physics: Conference Series* 223 (2010) 012024.

