

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Estudio de las propiedades
tribológicas y de resistencia a la
corrosión del carburo de tungsteno
recubierto por PVD



Máster Universitario en
Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Alumno: Jorge Compains Zorroza

Director: José Antonio García Lorente

Pamplona, Junio de 2022

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mi familia, por el apoyo recibido siempre, especialmente a mis padres y a mi hermana. También a Andrea, por haber estado a mi lado todo este año.

Agradecer también a José Antonio García, tutor de este trabajo, por haberme dado la oportunidad de incorporarme al equipo de laboratorio de este proyecto, en el que junto a Adrián y Mikel hemos realizado el trabajo experimental, pasando a su vez buenos ratos en el departamento.

Este trabajo está enmarcado en el proyecto nacional de la Agencia Estatal de Investigación titulado “Mejora del rendimiento (corrosión e integridad mecánica) de sustratos de materiales duros mediante recubrimientos PVD AlCrSiN e implantación de iones (Hard Protect)”.

Especial mención a la Asociación de Industria Navarra (AIN), por su colaboración a la hora de realizar aquellos ensayos para los que no se tenía capacidad en los laboratorios de la Universidad Pública de Navarra.

I. ÍNDICE.

I. ÍNDICE.	2
II. ÍNDICE DE FIGURAS.	4
III. ÍNDICE DE TABLAS.	6
IV. RESUMEN.	8
V. ABSTRACT.	9
1. OBJETIVOS.	9
2. ESTADO DEL ARTE.	12
2.1. CARBURO DE TUNGSTENO.	12
2.1.1. PROPIEDADES.	14
2.1.2. CARBURO DE TUNGSTENO P-20.	15
2.2. RECUBRIMIENTOS PVD.	16
2.2.1. PROPIEDADES.	17
2.2.2. TÉCNICAS.	19
2.2.3. CrAlSiN.	25
2.3. TRIBOLOGÍA Y CORROSIÓN.	26
2.3.1. TRIBOLOGÍA. FRICCIÓN Y DESGASTE.	26
2.3.2. CORROSIÓN.	29
3. ENSAYOS DE LABORATORIO.	34
3.1. PROBETAS.	34
3.2. GDOES.	34
3.3. CALOTEST.	37
3.4. NANOINDENTACIÓN.	38
3.5. SCRATCH TEST.	40
3.6. TRIBOLOGÍA.	42
3.7. CORROSIÓN.	47
4. RESULTADOS.	52
4.1. GDOES.	52

4.2.	CALOTEST.....	53
4.3.	SCRATCH TEST.....	54
4.4.	NANOINDENTACIÓN.....	57
4.5.	TRIBOLOGÍA.....	58
4.6.	CORROSIÓN.....	67
5.	<i>CONCLUSIONES</i>	74
6.	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	80

II. ÍNDICE DE FIGURAS.

Ilustración 1: Fases y microestructura del carburo de tungsteno. Fuente: [1].	12
Ilustración 2: Comparativa de dureza y tenacidad. Fuente: [1].	14
Ilustración 3: Microestructura típica (5000x). Fuente: [3].	15
Ilustración 4: Esquema de un equipo de arco catódico. Fuente: [4].	20
Ilustración 5: Ejemplo de gotas en la superficie tratada por PVD. Fuente: [14].	21
Ilustración 6: Esquema del proceso de e-beam. Fuente: [16].	22
Ilustración 7: Esquema del proceso de pulverización catódica. Fuente: [18].	23
Ilustración 8: Cámara de pulverización catódica. Fuente: [20].	24
Ilustración 9: Desgaste en función del mecanismo de desgaste. Fuente: [26].	28
Ilustración 10: Desgaste adhesivo. Fuente: [26].	28
Ilustración 11: Desgaste abrasivo. Fuente: [26].	29
Ilustración 12: Configuración del equipo GDOES. Fuente: [30].	35
Ilustración 13: Sputtering en el proceso de GDOES. Fuente: [30].	36
Ilustración 14: Dispersión de la luz emitida por los átomos en sus componentes espectrales.	36
Ilustración 15: Bola de ensayo calotest junto a una muestra. Fuente: [24].	37
Ilustración 16: Medidas del cráter generado en el calotest. Fuente: [31].	38
Ilustración 17: Curva carga-desplazamiento en la carga y la descarga.	39
Ilustración 18: Esquema scratch test. Fuente: [26].	41
Ilustración 19: Surco obtenido en un scratch test. Fuente: [26].	42
Ilustración 20: Resultados scratch test. Fuente: [26].	42
Ilustración 21: Tribómetro pin on disc MicroTest MT.	43
Ilustración 22: Esquema ensayo de fricción. Fuente: [26].	43
Ilustración 23: Ejemplo de gráfica de resultados del ensayo de tribología.	44
Ilustración 24: Microscopía confocal. Fuente: [36].	45
Ilustración 25: Gráfica GDOES.	52
Ilustración 26: Huella obtenida en el Calotest.	53
Ilustración 27: Scratch test 1.	54
Ilustración 28: Scratch test 2 junto con imagen del surco.	55
Ilustración 29: Scratch test 3.	55
Ilustración 30: Zonas de delaminación del recubrimiento.	56
Ilustración 31: Gráfica coef. Rozamiento probeta sin recubrir radio 8 mm.	59
Ilustración 32: Gráfica coef. Rozamiento probeta sin recubrir radio 12 mm.	59
Ilustración 33: Gráfica coef. Rozamiento probeta sin recubrir radio 16 mm.	60
Ilustración 34: Gráfica coef. Rozamiento probeta recubierta radio 8 mm.	60
Ilustración 35: Gráfica coef. Rozamiento probeta recubierta radio 12 mm.	61
Ilustración 36: Gráfica coef. Rozamiento probeta recubierta radio 16 mm.	61

Ilustración 37: Imágenes del surco de la probeta sin recubrir r8	62
Ilustración 38: Imágenes del surco de la probeta sin recubrir r12.	62
Ilustración 39: Imágenes del surco de la probeta sin recubrir r16.	62
Ilustración 40: Imágenes de los surcos de la probeta recubierta r8.	62
Ilustración 41: Imágenes de los surcos de la probeta recubierta r12.	62
Ilustración 42: Imágenes de los surcos de la probeta recubierta r16.	63
Ilustración 43: Ejemplo toma de medidas en el surco.	63
Ilustración 44: Comparación de k entre probetas recubiertas y sin recubrir para distintos radios (ASTM).	65
Ilustración 45: Comparación de k entre probetas recubiertas y sin recubrir para distintos radios (microscopía).	66
Ilustración 46: Curva Tafel probeta sin recubrir 1.	68
Ilustración 47: Curva Tafel probeta sin recubrir 2.	68
Ilustración 48: Curva Tafel probeta recubierta 1.....	68
Ilustración 49: Curva Tafel probeta recubierta 2.....	69

III. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Composición química del carburo de tungsteno P20. Fuente: [3].	15
Tabla 2: Propiedades carburo de tungsteno P20. Fuente: [3].	15
Tabla 3: Espesores calotest.	53
Tabla 4: Resultados Scratch test.	56
Tabla 5: Resultados del ensayo de nanoindentación.	57
Tabla 6: Resumen condiciones de ensayo.	58
Tabla 7: Resultados coeficientes de rozamiento.	58
Tabla 8: Resultados desgaste según ASTM G99-17 probetas sin recubrir.	64
Tabla 9: Resultados desgaste según ASTM G99-17 probetas recubiertas.	64
Tabla 10: Resultados desgaste obtenidos con microscopía en probetas sin recubrir.	65
Tabla 11: Resultados desgaste obtenidos con microscopía en probetas recubiertas.	66

IV. RESUMEN.

En la actualidad, el carburo de tungsteno (WC), un compuesto cerámico de gran dureza que destaca por sus propiedades frente al desgaste y la corrosión, es ampliamente usado en aplicaciones de alta exigencia como herramientas de corte, brocas, matrices y otras aplicaciones industriales.

Los recubrimientos PVD (Physical Vapour Deposition) también son ampliamente utilizados en la actualidad para la protección de superficies frente a la corrosión y el desgaste, para aportar dureza a una capa fina o con otros muchos fines. En aplicaciones similares a las del carburo de tungsteno, el PVD se emplea para recubrir principalmente piezas fabricadas en acero, acero nitrurado, titanio, etc.

El presente estudio pretende analizar la mejora en las propiedades tribológicas (fricción y desgaste) y de resistencia a la corrosión, que supone el recubrimiento mediante PVD con recubrimientos específicos sobre un sustrato de carburo de tungsteno. Para ello se realizarán distintos experimentos en ambos tipos de probetas.

Este trabajo está enmarcado en el proyecto nacional de la Agencia Estatal de Investigación titulado “Mejora del rendimiento (corrosión e integridad mecánica) de sustratos de materiales duros mediante recubrimientos PVD AlCrSiN e implantación de iones (Hard Protect)”.

Palabras clave: carburo de tungsteno, PVD, tribología, corrosión.

V. ABSTRACT.

Currently, tungsten carbide (WC), a ceramic compound of great hardness with outstanding wear and corrosion properties, is widely used in high-exigency applications such as cutting tools, drills, dies and other industrial applications.

PVD (Physical Vapour Deposition) coatings are also broadly used nowadays to protect surfaces against corrosion and wear, to provide hardness to a thin layer, or for several other purposes. In applications similar to those of tungsten carbide, PVD is utilised to coat mainly parts made of steel, nitrited steel, titanium, etc.

The present study aims to analyse the improvement in the tribological properties (friction and wear) and corrosion resistance of PVD coating with specific coatings on a tungsten carbide substrate. For this purpose, different experiments will be carried out on both types of test tubes.

This work is framed in the national project of the Agencia Estatal de Investigación entitled "Improving the performance (corrosion and mechanical integrity) of hard material substrates by PVD AlCrSiN coatings and ion implantation (Hard Protect)".

Keywords: tungsten carbide, PVD, tribology, corrosion.

CAPÍTULO 1
OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es el de la evaluación de las propiedades del carburo de tungsteno y del carburo de tungsteno recubierto mediante PVD. De esta manera se podrá evaluar el efecto que tienen estos recubrimientos sobre un material que ya presenta unas características sobresalientes en lo que a desgaste y corrosión se refiere. La mejora de las propiedades haría estos recubrimientos sobre carburo de tungsteno aptos para aquellas aplicaciones más extremas en las que la corrosión y el desgaste en conjunto sean muy agresivos para las piezas o herramientas a las que se destinen.

Los objetivos concretos a la hora de realizar los ensayos serán:

- Determinación de la dureza de las probetas.
- Determinación de las propiedades tribológicas: coeficiente de fricción y desgaste.
- Evaluación de la resistencia a la corrosión.
- Evaluación de las propiedades específicas del recubrimiento: composición, espesor de capa y adherencia.

Para la consecución de estos objetivos, se llevarán a cabo distintos ensayos de laboratorio y se tratarán los resultados obtenidos para poder comparar los valores entre las distintas probetas y con otros estudios.

CAPÍTULO 2
ESTADO DEL ARTE

2. ESTADO DEL ARTE.

En este punto se va a introducir el material en el que se centra este trabajo (carburo de tungsteno) así como los recubrimientos con los que se pretende mejorar sus propiedades (PVD), de forma que se ponga en antecedentes acerca de sus propiedades, características y aplicaciones. Además se hará una breve introducción a la tribología y a las propiedades que se han de evaluar con los ensayos.

2.1. CARBURO DE TUNGSTENO.

A finales del siglo XIX se realizan los primeros descubrimientos en el campo de los carburos accidentalmente persiguiendo la obtención artificial de diamantes. En los primeros años tras su descubrimiento se empiezan a conocer algunas de sus propiedades que los hacen interesantes para los investigadores, principalmente destacan por su dureza [1]. Es en 1914 cuando llega el primer gran avance en las herramientas de carburo de tungsteno (WC) ya que Hugo Lohmann y Otto Voigtländer consiguen fabricar piezas resistentes al desgaste. Para ello partían de carburo de tungsteno triturado en un polvo muy fino, el cual era prensado y sinterizado. Las piezas resultantes resultaban muy frágiles y por tanto carecían de aplicación.

Es en 1923 cuando llega un paso decisivo. Karl Schröter consiguió un material duro y con gran resistencia mecánica al combinar el polvo de carburo de tungsteno con un 5-10% de polvo de cobalto (WC-Co), consiguiendo un material pulvimetalúrgico de dos fases, con una fase dura y otra de metal aglutinante. La mezcla era prensada y posteriormente se calentaba, consiguiendo una unión fuerte entre los componentes y una pieza de gran densidad. Esto permitió que este tipo de materiales tuvieran aplicación, principalmente en las herramientas de corte.

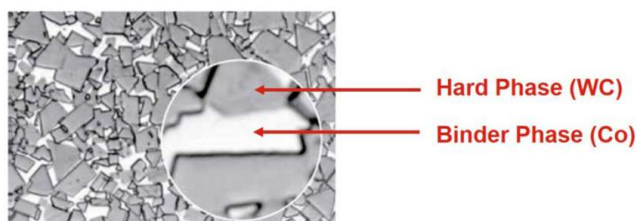


Ilustración 1: Fases y microestructura del carburo de tungsteno. Fuente: [1].

A lo largo del siglo XX se desarrolló el material de carburo de tungsteno con aglutinantes tal y como se conoce hoy en día. Se optimizó el proceso de sinterización. Este en la actualidad consiste en la combinación del carburo, que aporta la dureza, con metales más bien blandos pero que, por el contrario, son tenaces, como el cobalto en níquel o el hierro. El carburo se incorpora en granos que van desde 0,1 hasta 20 μm y se mezcla con el metal seleccionado, posteriormente se compactan a alta temperatura, entre 1300 y 1500°C, esto puede combinarse con altas presiones de hasta 100 bares. Las piezas durante el sinterizado pueden reducir su volumen hasta un 50%. En el proceso, el metal ocupa los huecos entre los granos de carburo y se produce una especie de soldadura.

Pronto este material comenzó a ganar terreno a los demás materiales empleados para herramientas de corte como los aceros rápidos, sobre todo en las aplicaciones más exigentes. Esto se dio principalmente debido a:

- Su elevada dureza.
- Es muy resistente al desgaste.
- Es tenaz.
- Resistencia a altas temperaturas.
- Durabilidad

Existen gran variedad de carburos de tungsteno, más de cien, cuyas composiciones se adaptan a diversas aplicaciones.

Las aplicaciones más habituales para las que da uso a este material se encontrarían en los siguientes ámbitos en los que se busca una sobresaliente resistencia al desgaste [2]:

- Mecanizado, se emplea en la fabricación de fresas o brocas.
- Construcción.
- Procesado de madera.
- Extracción y procesado de mineral.

2.1.1. PROPIEDADES.

Algunas propiedades generales del carburo de tungsteno se recogen en este punto. En primer lugar cabe señalar la comparación entre distintos materiales empleados comúnmente en herramientas de corte en cuanto a dureza y tenacidad, esta comparación queda representada en la Ilustración 2. En ella se ve en la zona roja el amplio espectro de propiedades que se pueden lograr con el carburo de tungsteno, que es el material que mejor combina tenacidad y dureza, siendo menos tenaz que los aceros y menos duro que cerámicas o diamante.

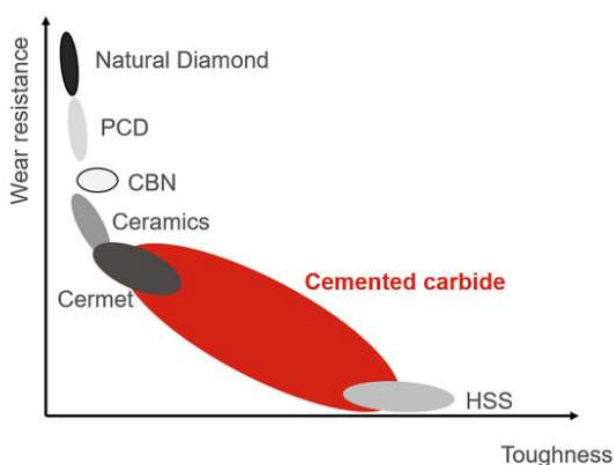


Ilustración 2: Comparativa de dureza y tenacidad. Fuente: [1].

La dureza del carburo de tungsteno normalmente adquiere valores de entre 1500 y 2000 HV, con algunas composiciones concretas por encima y por debajo, según su aplicación [2]. Una de las principales ventajas de este material es que mantiene valores altos de dureza incluso a temperaturas, propias de los procesos de mecanizado o corte.

La densidad del WC por separado es de unos $14,95 \text{ g/cm}^3$, a la hora de fabricar piezas, al combinarse con un metal que actúe como aglutinante y someterse al proceso de sinterizado, el valor de la densidad puede verse afectada y por lo general adquiere valores entre $13 \text{ y } 15 \text{ g/cm}^3$ (exceptuando algunos para aplicaciones concretas en los que se puede obtener densidades de entre $7 \text{ y } 8 \text{ g/cm}^3$).

En gran parte, las propiedades de la pieza comentadas y otras como su resistencia a la corrosión serán dependientes de la composición química (metal

empleado como aglutinante y proporción del mismo) y del tamaño de grano del carburo de tungsteno. También afectará el proceso de fabricación y las condiciones en las que se haya llevado a cabo (temperatura y presión en la compactación y sinterizado).

2.1.2. CARBURO DE TUNGSTENO P-20.

En este estudio en concreto el material evaluado es un carburo de tungsteno en el que el aglutinante empleado es el cobalto, con la composición que se muestra en la Tabla 1.

CHEMICAL COMPOSITION / COMPOSITION CHIMIQUE / COMPOSICIÓN QUÍMICA		
Element		Weight %
Tungsten carbide / Carbure de tungstène / Carburo de Tungsteno	WC	Balance
Binder / Liant / Ligante	Co	9
Tantalum Niobium Carbide	TaNbC	5
Titanium Carbide	TiC	10

Tabla 1: Composición química del carburo de tungsteno P20. Fuente: [3].

Como se puede observar, existen más compuestos que únicamente el carburo de tungsteno y el cobalto. Las cantidades en las que están estos presentes son importantes existiendo más cantidad de carburo de titanio (10%) que de cobalto (9%). El otro componente es el carburo de tántalo y niobio (5%). La microestructura típica de este material es la mostrada en la Ilustración 3.

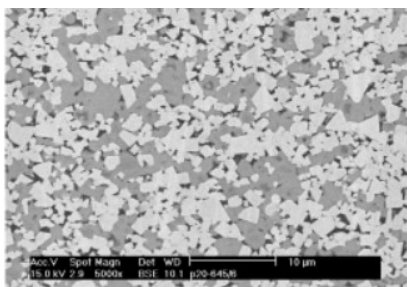


Ilustración 3: Microestructura típica (5000x). Fuente: [3].

Se trata de un material fabricado por la empresa FMD carbide, con una calidad dentro de su catálogo P20. La gama de productos P es la destinada principalmente a herramientas para el mecanizado de aceros con una gran resistencia a las altas temperaturas que se alcanzan en la zona de corte. Sus propiedades concretas se muestran en la Tabla 2.

Grado	Densidad (g/cm ³)	Dureza HV	Dureza HRA	Tamaño de grano
P20	12,2	1550	90,5-92	2 μm

Tabla 2: Propiedades carburo de tungsteno P20. Fuente: [3].

2.2. RECUBRIMIENTOS PVD.

Los recubrimientos son capas finas que se depositan sobre la superficie de otro material, que actúa como sustrato. El objetivo principalmente suele ser el de aportar ciertas propiedades superficiales con distintas finalidades que pueden ser de protección frente a la corrosión, la fatiga o aportar dureza. En este estudio las propiedades que se buscan mejorar con el recubrimiento por ejemplo serían las tribológicas de la superficie y aportar resistencia a la corrosión sobre las piezas. El sustrato queda como responsable de las propiedades mecánicas que presente el conjunto.

Los recubrimientos PVD (deposición física de vapor) surgieron por el desarrollo de los recubrimientos que comenzó tras la obtención de algunos con gran dureza y buena resistencia al desgaste en el siglo XX [4]. En los años 80 aparecen nuevos recubrimientos como TiN o TiAlN. Desde entonces se ha dado un gran salto en la ingeniería de superficies que ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas y compuestos que consiguen mejores resultados. Este tipo de recubrimientos están caracterizados principalmente por su dureza y encontraron aplicación principalmente en las herramientas de corte y otras que precisen de dureza y bajo desgaste como serían troqueles y punzones.

Actualmente se conoce por PVD a todas las técnicas de deposición en vacío por medio de las cuales se utiliza la evaporación de un metal por medios físicos para recubrir una superficie, modificando las propiedades ya comentadas anteriormente. Una de las características del PVD es su espesor, el cual es mínimo teniendo solo micras o nanómetros [5]. Por medio de este tipo de recubrimientos se puede buscar aportar a un material propiedades que pueden ser tanto protectoras como decorativas o funcionales. Los recubrimientos PVD tienen gran importancia en el sector industrial, destacando dentro de este el mecanizado

En este tipo de procesos es crucial la preparación superficial de las piezas previa a la aplicación del recubrimiento. El objetivo de esta es la eliminación de cualquier tipo de residuo, óxidos y tensiones superficiales generadas por el trabajo en frío. De no ser así, la adherencia entre la capa y el sustrato se vería muy afectada. Tal es la importancia de esta preparación previa que en muchas empresas esta pertenece al know how de las

mismas, por encima de muchos otros parámetros del proceso. En ese ámbito han permitido aumentar la productividad y sostenibilidad, esto se debe a que las propiedades superficiales que aportan, posibilitan mayores velocidades de corte (con su consiguiente mayor calidad y acabado superficial) y el empleo de una menor cantidad de lubricante [6 y 7]. El PVD aporta a las herramientas una protección frente al desgaste, tanto abrasivo como adhesivo; y además, protección frente a la oxidación, especialmente a altas temperaturas [8,9 y 10].

Otras aplicaciones posibles en las que utilizar PVD serían:

- Matrices de corte, embutición, laminación o extrusión.
- Moldes de inyección (tanto de polímeros como de aleaciones ligeras).
- Herramientas quirúrgicas.
- Prótesis.
- Sector del automóvil.

Dentro de los recubrimientos PVD se pueden diferenciar dos grandes grupos: recubrimientos duros y tribológicos. Los recubrimientos duros están orientados a la obtención de una gran dureza superficial mientras que los tribológicos buscan mejorar las propiedades las propiedades tribológicas (coeficiente de fricción y resistencia al desgaste). Existen además otros tipos de recubrimientos que buscan dar funcionalidad al sustrato, es el caso de los decorativos o los térmicos.

2.2.1. PROPIEDADES.

A continuación se van a indicar algunas de las principales propiedades que tienen los recubrimientos PVD a modo general. Según la composición de los mismos y del proceso de obtención del recubrimiento estas se pueden controlar para adaptarse a las características deseadas en cada aplicación. Algunas de las propiedades, ventajas y desventajas son las siguientes [11]:

- **Espesor.** Es una de las principales ventajas de este recubrimiento ya que se consiguen espesores mínimos, siendo los más habituales ente 0,5 y 4 μm . En recubrimientos duros este puede ir hasta las 20 micras.

- **Adherencia.** Son recubrimientos con una buena adherencia por lo general, aunque peor que en recubrimientos CVD debido a la menor temperatura de aplicación ya que no se dan de tal manera los fenómenos de difusión. Pueden presentar problemas de desprendimiento del recubrimiento que pueden deberse a una deficiente preparación superficial previa.
- **Temperatura de aplicación.** Se aplican en un amplio rango de temperaturas que pueden ir desde los 70°C hasta los 450°C. Cuanto mayor es esta temperatura más compactas son las capas de recubrimiento.
- **Dureza.** Es una de las propiedades que depende mucho del tipo de recubrimiento, pudiendo alcanzar hasta 4000 HV en recubrimientos duros. En otro tipo de recubrimientos suele situarse alrededor de 700-800 HV.
- **Coefficiente de fricción.** También es muy dependiente del recubrimiento concreto. Se pueden alcanzar valores incluso menores de 0,15 con recubrimientos tribológicos. En otros como los duros, los valores se sitúan entre 0,2 y 0,6.
- **Resistencia a la corrosión.** Puede verse mejorada por el recubrimiento pero no es uno de sus cometidos, existen recubrimientos específicos para ello.

Se pueden considerar como las principales ventajas de esta técnica:

- Proceso limpio que no necesita de precursores ni genera residuos químicos y orgánicos.
- Permite un buen control de las propiedades finales de la pieza.
- Existen variedad de métodos y materiales sobre los que aplicarlo.
- Se puede combinar con otros tratamientos superficiales.
- Al ser una capa tan fina, no son necesarios tantos retoques finales ni modificaciones como en recubrimientos CVD.

Por otro lado, también presenta una serie de desventajas o limitaciones:

- El proceso ha de realizarse en alto vacío, lo cual encarece el equipo para su implantación y lo hace más complejo.
- Puede hacer más romo el filo de las herramientas a las que se aplique ya que añade entre 2 y 3 μm .
- El proceso previo de preparación superficial es muy exigente para lograr buena adherencia. Este puede llevar horas y un control extremo de las operaciones.
- Puede tener problemas de desgaste abrasivo severo.
- Pueden darse desprendimientos.

Este último problema de desprendimientos se debe a que los recubrimientos PVD no presentan una adherencia tan buena como otros (CVD o implantación iónica). Como se trata de una unión física recubrimiento-sustrato, es más complicado lograr tan buena adherencia. Además de los defectos superficiales o contaminación que ya se han comentado anteriormente, otras causas de una mala adherencia pueden ser la diferencia de propiedades mecánicas entre el sustrato y el recubrimiento o los diferentes coeficientes de expansión térmica. Cuanto mayor sea el grosor de la capa más notable será este efecto.

2.2.2. TÉCNICAS.

Para implantar recubrimientos PVD existen multitud de técnicas, en este apartado se van a comentar brevemente algunas de las más extendidas, mostrando algo más en detalle la usada en los recubrimientos de las probetas de este trabajo: HIPIMS (High Impulse Power Magnetron Sputtering) con pulsos positivos.

La primera técnica a comentar es la de arco catódico. Esta consiste básicamente en la aplicación de un arco de alto amperaje y bajo voltaje sobre la superficie de un cátodo. Con esto se consigue que parte de las partículas de este cátodo sublimen y se evaporen en el interior de la cámara, obteniendo así sus iones. El arco en cuestión es guiado gracias a un campo magnético para que la chispa generada por este recorra toda la superficie. Este arco genera un cráter en la superficie, permanece activo durante poco tiempo y posteriormente se auto extingue, formándose de nuevo en una zona próxima al primer cráter. Una vez obtenidos los iones metálicos, estos son dirigidos hacia el

sustrato por la existencia de una diferencia de potencial entre la cámara del reactor y el sustrato. Esto se logra con un plasma altamente ionizado en el vacío del interior de la cámara. Durante esta etapa, los iones se focalizan y aceleran, convirtiéndose finalmente la energía cinética en calorífica en el momento en el que chocan con la pieza que se desea recubrir. La presencia de gas en la cámara hace que los iones reaccionen en la superficie permitiendo que se logre la composición deseada [12].

Algunas de las ventajas de este proceso son que la alta energía del plasma hace que exista nucleación y esto permita el crecimiento de recubrimiento además de lograr una buena adhesión del mismo [13]. También se consiguen capas de espesor considerable en tiempos relativamente cortos, así como evaporar a la vez distintos metales. Por último ofrece la posibilidad de que se introduzcan gases reactivos diferentes de forma alternada. El esquema de un equipo de PVD por arco catódico es el mostrado en la Ilustración 4.

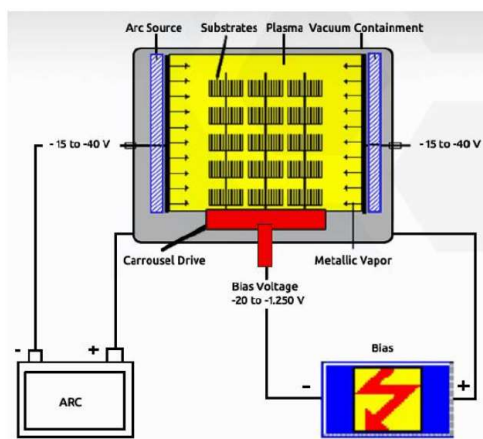


Ilustración 4: Esquema de un equipo de arco catódico. Fuente: [4].

Una de las principales desventajas de esta técnica es que pueden aparecer gotas sobre la superficie, haciendo que la rugosidad sea mayor que la esperada. Para evitarlo se emplean filtros magnéticos que eviten el paso de las partículas más pesadas hacia la superficie, logrando así buen acabado superficial con rugosidades bajas. Por otro lado, estos filtros harán que la velocidad a la que crece la capa sea menor y sus características inferiores.

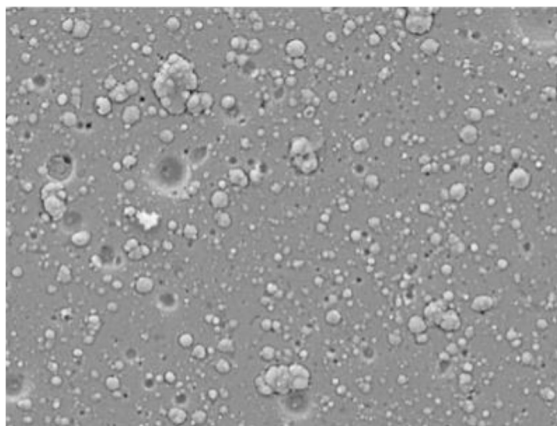


Ilustración 5: Ejemplo de gotas en la superficie tratada por PVD. Fuente: [14].

Algunas características generales de los recubrimientos PVD obtenidos por arco catódico son las siguientes [11]:

- Intensidades alrededor de 100 A.
- Voltajes de entorno a 30V.
- Velocidad de deposición de 2 a 5 micras por hora.
- Presión de gases reactivos de 10^{-3} milibares.
- Temperatura del proceso entre 200 y 600°C.
- Espesores de entre 2 y 5 micras.

El siguiente método a comentar es la evaporación por haz de electrones o e-Beam. Consiste en el bombardeo del material que se desea recubrir con un haz de electrones que provienen de un filamento de tungsteno. El material a recubrir ha de alojarse en un crisol. Para lograr este fenómeno, se hace pasar corriente por el filamento de tungsteno consiguiendo que aumente su temperatura por efecto Joule, esto ha de darse en vacío. Es así como se consigue la emisión de electrones desde el filamento, para acelerarlos se aplica una gran diferencia de voltaje entre el filamento y el crisol que contiene la pieza objetivo. Para orientar los electrones, al igual que en la técnica anterior, se utiliza un campo magnético. Este haz es muy energético y es capaz de evaporar el material de deposición al chocar contra su superficie, de manera que este puede depositarse sobre el sustrato [15].

Una de las ventajas más importante de las que presenta esta técnica es su capacidad para depositar materiales con puntos de fusión muy elevados. Esto es posible gracias a que se da una transferencia directa de energía entre el haz de electrones y el

material con el que se quiere recubrir [16]. Los recubrimientos obtenidos por este método tienen buena adherencia y rugosidad nanométrica, muy por encima de las que se pueden conseguir por arco catódico.

Algunos de los parámetros del proceso más habituales serían [11]:

- Intensidades de 0,5-2 A.
- Voltajes entre 2000 y 5000 V.
- Velocidad de deposición entre 2 y 4 micras/h.
- Gases reactivos introducidos a unos 10^{-3} mbar.
- Temperatura del proceso entre 200 y 600°C.
- Se suelen implementar espesores de 2-4 micras.

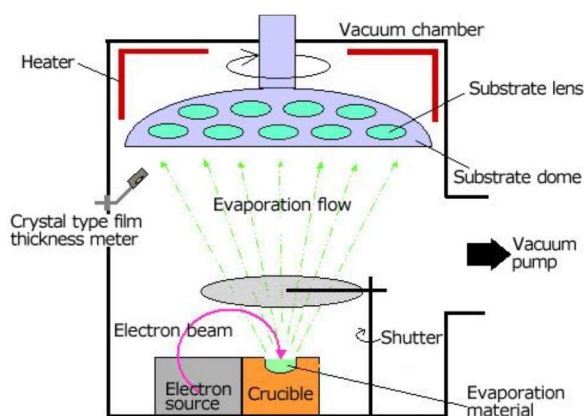


Ilustración 6: Esquema del proceso de e-beam. Fuente: [16].

La última técnica a comentar es la pulverización catódica (Magnetron sputtering). En la actualidad es la que presenta una mayor proyección, más concretamente, la tecnología HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). Esta técnica se va a tratar algo más en profundidad ya que ha sido la empleada para recubrir las probetas que se ensayan en este trabajo.

La técnica consiste en el bombardeo de iones energéticos en una cámara de vacío, en el entorno de un plasma y bajo la influencia de un campo magnético. Así se logra extraer átomos del material que se quiere depositar, este se conoce como blanco o *target*. Los iones condensan sobre el sustrato y forman el recubrimiento [17]. En el proceso de arrancar átomos del blanco, se emiten también electrones secundarios que alimentan el plasma.

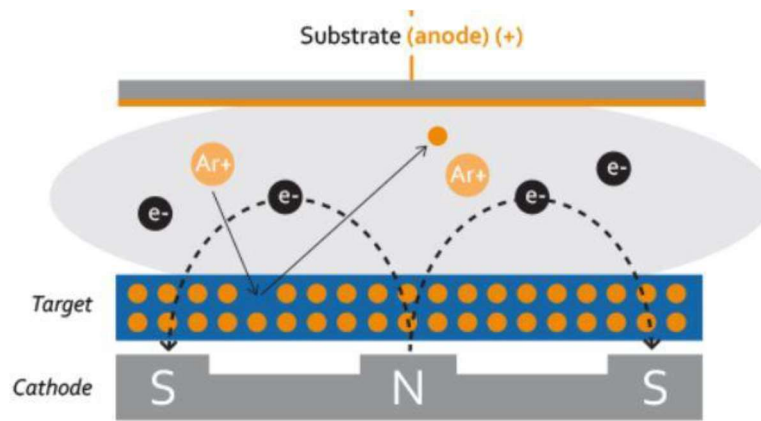


Ilustración 7: Esquema del proceso de pulverización catódica. Fuente: [18].

Se emplea un electrodo negativo para atraer los iones presentes en el plasma, cargados positivamente, hasta el material de deposición. Al chocar estos, arrancan átomos y electrones, que se aceleran por un campo eléctrico. El campo magnético es el responsable de acotar la zona en la que se pueden mover estos electrones secundarios, de manera que aumenta la probabilidad de que choquen contra los átomos del blanco, dando lugar a la ionización. Cuanto mayor es la eficiencia de este proceso de ionización, mayor es la densidad de electrones del plasma en la zona próxima al blanco, así aumenta la intensidad del bombardeo de electrones y por tanto el arranque de átomos, lo cual se traduce en una mayor tasa de deposición [19]. En este proceso, se emite luz en la superficie del cátodo. La última etapa del proceso consiste en la compensación de las ionizaciones y neutralizaciones, de manera que se estabiliza el plasma y los átomos que han sido arrancados se depositan sobre el sustrato. Para que haya adherencia entre la superficie del sustrato y los átomos, estos han de haber conseguido gran cantidad de energía, por lo que gran parte de ellos no quedan adheridos. Para evitar sobrecalentamientos debidos a la energía transformada durante el bombardeo en calor, se ha de refrigerar la cámara de deposición.

En esta técnica, al contrario que en las otras comentadas, los blancos de material de deposición, pueden no ser conductores. Otra gran ventaja, al ser un proceso que se da prácticamente átomo a átomo, no se generan gotas en la superficie recubierta, de manera que se obtienen rugosidades y acabados muy buenos.

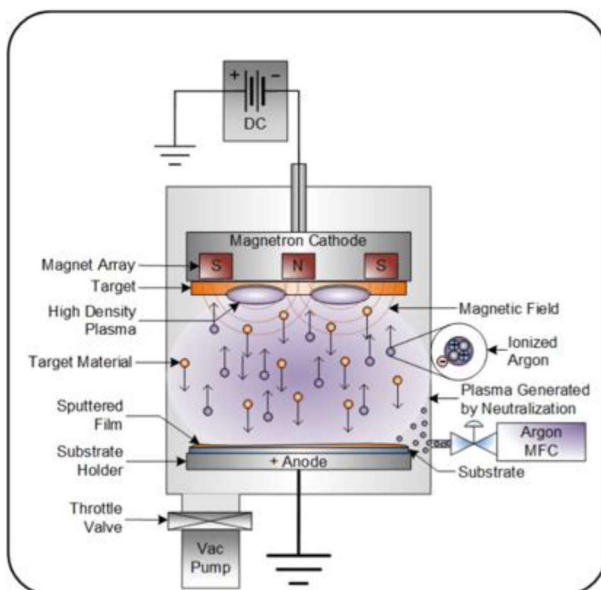


Ilustración 8: Cámara de pulverización catódica. Fuente: [20].

En la Ilustración 8 se ve el esquema de la configuración típica de una cámara para llevar a cabo recubrimientos por pulverización catódica. El soporte de la pieza, que cumple la función de ánodo, se construye en material conductor y se conecta, como la campana de vacío, a tierra por seguridad.

Algunos parámetros típicos en este tipo de procesos son los siguientes [11]:

- Intensidades de 1-2 A.
- Voltajes entre 200 y 600 V.
- Velocidad de deposición alrededor de 1-2 micras/h.
- Gases reactivos introducidos a una presión de 10^{-3} mbar.
- Temperatura del proceso entre 200 y 600 °C.
- Espesores de 2 a 4 micras.

La principal limitación de este proceso es la velocidad de deposición, ya que es más o menos de la mitad que en el proceso de arco catódico. La técnica HIPIMS mejora en este aspecto y permite recubrir piezas en tiempos ligeramente superiores, pero similares, al arco catódico. Esta técnica ha sido desarrollada como evolución de la pulverización catódica como resultado de innovaciones como magnetrones desbalanceados, campos magnéticos o la alimentación pulsada de bombardeo iónico. Gracias a este desarrollo, la pulverización catódica se ha convertido en un proceso interesante desde el punto de vista industrial [21, 22 y 23]. Además se consiguen

recubrimientos más densos, compactos y una mayor adherencia. Esto último es de gran importancia en los recubrimientos PVD ya que suele ser uno de los puntos en los que se quedan atrás frente a otros recubrimientos como el CVD.

En esta técnica es característico el uso de densidades de potencia muy elevadas (kW/cm^2), pulsos muy cortos (del orden de decenas de μs) y ciclos de trabajo bajos ($<10\%$). De esta manera, se consigue una mayor densidad en el plasma al aumentar la ionización en las especies evaporadas.

Si se realiza una comparativa entre las técnicas comentadas, se puede concluir lo siguiente:

- La mejor adherencia se consigue por arco catódico junto con HIPIMS.
- El acabado superficial es notablemente mejor en la técnica de pulverización catódica común, HIPIMS y e-beam que si se realiza el tratamiento por arco.
- La velocidad de deposición es similar en arco, e-beam y HIPIMS. La pulverización catódica común queda por detrás en este aspecto.
- La técnica más empleada industrialmente en los últimos años ha sido la de arco catódico, sin embargo, en la actualidad está siendo sustituida gradualmente por HIPIMS.

2.2.3. *CrAlSiN*.

Dentro de los recubrimientos PVD existen gran variedad de composiciones. Normalmente, dentro de este tipo de recubrimiento, se distinguen dos grandes grupos:

- Duros: buscan gran dureza superficial.
- Tribológicos: buscan mejorar propiedades tribológicas como la resistencia al desgaste o el coeficiente de desgaste.

Estos además aportarían otras propiedades al sustrato, pero esos serían sus objetivos principales. Algunos de los recubrimientos más empleados en la industria serían los basados en aleaciones de Ti o Cr, en el caso de los recubrimientos duros (TiN, TiCN, AlTiN, CrN o ZrN); y otros como MoC, TaC o WC en el caso de los recubrimientos tribológicos.

En este trabajo, el recubrimiento empleado se enmarcaría en los recubrimientos duros, más orientados a aplicaciones como las herramientas de corte u otras en las que una excelente dureza superficial sea necesaria. El recubrimiento concreto es CrAlSiN, este surgió en la búsqueda de mejorar el recubrimiento de CrN y el de CrAlN, este último ya había surgido para mejorar la resistencia a altas temperaturas del CrN y el que concierne este estudio se ha postulado como una mejor opción en términos de dureza. Estos habían sido ampliamente utilizados en piezas industriales con el objetivo de proteger frente al desgaste y la oxidación. En ambientes de alta temperatura, estos recubrimientos disminuían significativamente sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Con los recubrimientos CrAlSiN se ha logrado mayor dureza, estabilidad superficial y resistencia a la corrosión [24].

Con el desarrollo en los últimos años de los recubrimientos CrAlSiN se ha conseguido desarrollar recubrimientos con unas propiedades superiores que los hacen indicados para ciertas aplicaciones como el mecanizado a alta velocidad, en las cuales aumentan la productividad y la eficiencia [25].

2.3. TRIBOLOGÍA Y CORROSIÓN.

2.3.1. TRIBOLOGÍA. FRICCIÓN Y DESGASTE.

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos que se dan cuando dos materiales están en contacto, centrándose en el estudio de la fricción, desgaste y la lubricación. Para investigar lo que ocurre a este nivel, se basa en la ingeniería de materiales, la mecánica y la química.

La fricción puede definirse como la resistencia al movimiento que aparece cuando dos cuerpos en contacto tienen un movimiento relativo entre ellos, ya sea de deslizamiento o de rodamiento. Las características de cada material en contacto que más afectan a la fricción son las superficiales.

El desgaste puede definirse como la pérdida de material a consecuencia de este movimiento relativo entre dos cuerpos en contacto.

Con el estudio de la tribología se busca dar solución a problemas industriales derivados del desgaste de componentes mediante el desarrollo de nuevos componentes

con propiedades superiores en este ámbito. Los componentes que se desgasten menos precisarán de un menor mantenimiento y serán menos veces sustituidos, disminuyendo pérdidas económicas en los recambios y en las paradas que provocan los fallos [26]. Para la evolución de la fricción y el desgaste entre materiales, existen variedad de equipos y técnicas. Algunos están basados en simular las condiciones reales de trabajo de las piezas y en otros se evalúan con equipos universales en probetas, estos consiguen información general de las propiedades tribológicas de cada probeta ensayada. En este trabajo, se van a evaluar probetas mediante equipos universales como ya se indicará más adelante.

No es fácil determinar de qué forma se da el desgaste en cada caso ya que influyen múltiples mecanismos en este fenómeno. Para evaluar el desgaste puede calcularse la pérdida de masa del material ensayado pero es más habitual realizar medidas geométricas para determinar la pérdida de volumen o de forma.

Para definir y realizar comparaciones de desgaste se establece el coeficiente de desgaste (K). Normalmente, el coeficiente de desgaste empleado es el definido por la ecuación de Archard (1), el cual es adimensional. Este expresa la tasa de material perdido en función de la carga de contacto entre ambas superficies y la dureza del material [27]. También existe uno dimensional que se expresa en m²/N (2).

$$\frac{V_{Perdido}}{Longitud} = K \frac{Carga}{Dureza} \quad (1)$$

$$K = \frac{V_{Perdido}}{Carga \text{ normal } x \text{ Longitud de ensayo}} \quad (2)$$

La tasa de material perdido o desgaste dependerá del tipo de mecanismo de desgaste predominante (adhesivo, abrasivo, etc.).

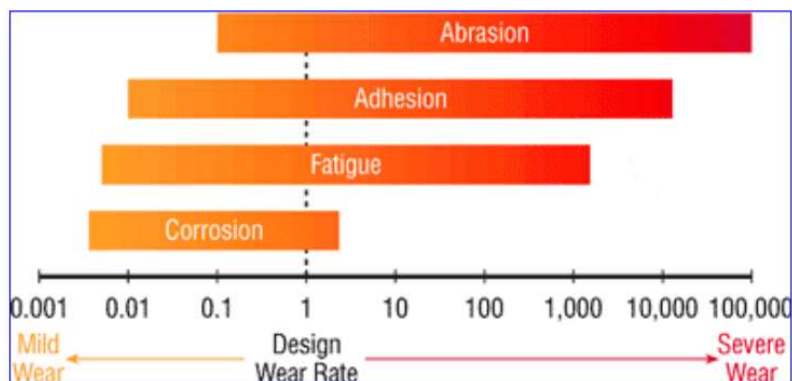


Ilustración 9: Desgaste en función del mecanismo de desgaste. Fuente: [26].

El desgaste también dependerá de los materiales en contacto. A continuación se van a comentar los mecanismos de desgaste más importantes y habituales.

El desgaste adhesivo aparece cuando las partículas de una de las superficies quedan adheridas a la otra. Esto se debe a que se forman nuevas uniones más fuertes que las del material desgastado. Es más habitual entre superficies iguales, suele ser tolerable. Si las superficies son distintas, se arranca material de la constituida por el material más débil que quedará adherido a la superficie del otro material. Es un fenómeno predominante en el desgaste de los metales.

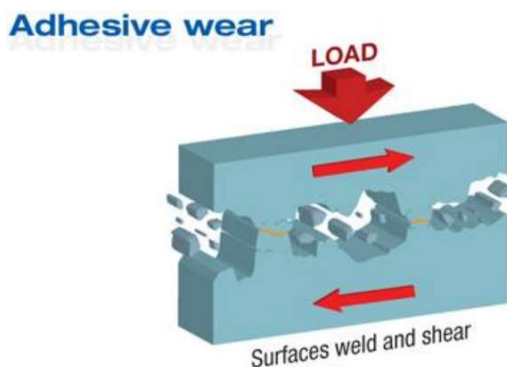


Ilustración 10: Desgaste adhesivo. Fuente: [26].

El desgaste abrasivo se da debido a grandes deformaciones plásticas. Este fenómeno puede darse con 2 cuerpos involucrados, la superficie más dura arranca material de la más blanda; o de tres cuerpos, donde quedan partículas atrapadas entre ambas superficies y arrancan material de la más blanda. Para que exista este tipo de desgaste es necesario que una de las superficies sea, al menos, un 20% más dura [26].

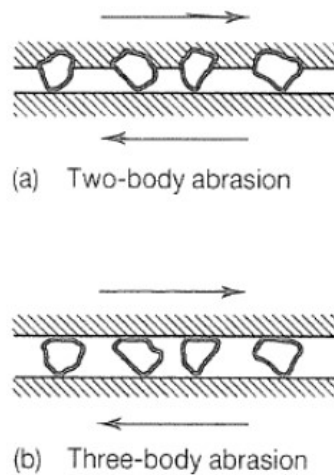


Ilustración 11: Desgaste abrasivo. Fuente: [26].

Este fenómeno depende de diferentes parámetros como: la dureza de las partículas, cuanto más duras mayor será el desgaste; el tamaño de las mismas, a mayor tamaño mayor desgaste habrá; y la angulosidad de las partículas, siendo las más agudas las que mayor desgaste provocarían [26].

Otro mecanismo de desgaste común en piezas industriales es el fretting, el cual se debe a microdeslizamientos debidos a vibraciones. En este fenómeno, quedan partículas entre las dos superficies y la vibración hace que se asevere el desgaste.

Las estrategias para proteger las superficies frente al desgaste son la lubricación y los tratamientos superficiales, esta segunda es una de las mejores alternativas y se va a evaluar con los ensayos realizados en este trabajo.

2.3.2. CORROSIÓN.

La corrosión es el proceso de deterioro de materiales metálicos mediante reacciones químicas y electroquímicas. Este fenómeno ocurre debido a que, con el tiempo, los metales tratan de alcanzar su estado natural, de menor potencial, estabilizándose termodinámicamente [28]. La mayoría de los procesos involucran reacciones de oxidación-reducción (reacciones electroquímicas). Existen distintos tipos de corrosión, algunas de los más importantes son los siguientes:

- Generalizada: ocurre en toda la superficie del material de forma homogénea. Es el tipo que provoca una mayor pérdida de material pero es relativamente

fácil de controlar y predecir. Depende en gran medida del material en cuestión y su resistencia a la corrosión.

- Localizada: Es más difícil de detectar ya que se da en zonas específicas del material. Es dependiente de la naturaleza del material, la geometría de la pieza y las condiciones a las que está sometida. Existen distintos tipos:
 - Por fisuras: zonas estrechas con concentración menor de oxígeno que en el resto del sistema que actúan como ánodo y se corroen.
 - Por picaduras.
 - Por cavitación.
 - Oxidación: se da a altas temperaturas sin existir un electrolito. A estas temperaturas se da difusión hacia el interior del material.

En el caso de la corrosión sobre piezas de carburo de tungsteno, la corrosión es algo más compleja ya que la fracción metálica de la pieza es variable en función de la cantidad de aglutinante. En el caso concreto del material en el que se centra este trabajo, con aglutinante de cobalto el principal problema es la lixiviación del cobalto [1].

En soluciones acuosas ácidas ($\text{pH} < 7$), se da un deterioro de la superficie de la fase aglutinante, pudiendo llegar, en el peor de los casos, a quedar una estructura de un esqueleto de carburo de tungsteno. Esta lixiviación del cobalto provoca una debilitación de la unión de los granos contiguos. Cuanto menor es el valor de pH, más se acentúa la tendencia a la corrosión.

Cuando el contenido de metal aglutinante es bajo, el esqueleto resultante tras la corrosión es más fuerte, dando lugar a una combinación de resistencia combinada a la corrosión y al desgaste algo más alta que en aquellos que tengan mayor contenido en aglutinante. Sin embargo, esto no es suficiente para solucionar el problema y prolongar la vida útil de las piezas. En medios fuertemente alcalinos ($\text{pH} > 11$), la fase de carburo de tungsteno, se desprende uniformemente por los mecanismos de corrosión. Esto provoca un ligero aumento en la tasa de destrucción y esto se traduce en un mayor desgaste.

La pérdida de material puede mitigarse mediante la sustitución del aglutinante por níquel o un compuesto que lo contenga o reduciendo la cantidad de aglutinante [2].

Otro método es el de la implantación de recubrimientos, estos aplicados sobre piezas de carburo de tungsteno muestran importantes mejoras en la resistencia a la corrosión [29]. En este trabajo se evaluará el efecto del recubrimiento CrAlSiN sobre carburo de tungsteno. En el siguiente punto se comentará cuál será el procedimiento experimental.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTOS DE LABORATORIO

3. ENSAYOS DE LABORATORIO.

En este punto se van a comentar los experimentos y ensayos de laboratorio a los que se van a someter las probetas para la evaluación de sus propiedades. Se comentarán para cada uno de ellos el fundamento del ensayo, el equipo en el que se lleva a cabo y los parámetros o condiciones de ensayo.

En algunos casos, se han realizado diversas pruebas para determinar cuáles serían las condiciones de ensayo óptimas para obtener los resultados deseados.

3.1. PROBETAS.

Se cuenta con 5 probetas recubiertas y 5 sin recubrir. Todas muestran una geometría idéntica, siendo cilíndricas con un diámetro de 40 mm y un espesor de 4 mm.

El material de las mismas ya ha sido comentado, siendo de carburo de tungsteno con cobalto como aglutinante, la composición química concreta es la mostrada en la Tabla 1.

El recubrimiento de las 5 probetas recubiertas es un recubrimiento PVD (CrAlSiN) implementado mediante pulverización catódica con la técnica HIPIMS.

3.2. GDOES.

Se conoce como GDOES la técnica de espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente. Esta es empleada para el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales sólidos, ya sean metálicos o no metálicos. Mediante este análisis se obtiene información acerca de la composición elemental, del espesor de capa y de la estructura de capa de la muestra que se esté estudiando. Permite analizar una amplia gama de espesores, que van desde los 50 nm hasta centenas de μm [30]. Actualmente es una de las técnicas más precisas para el análisis elemental de materiales y la medición de espesores de capa.

La forma en la que se lleva a cabo esta técnica es la siguiente [30]:

- Se coloca la muestra en la fuente de descarga junto al cátodo, de esta manera se consigue que la propia muestra cumpla la función de cátodo.

- La fuente de descarga se llena con gas argón a una presión de entre 0,5 y 10 hPa.
- Se aplica un voltaje directo (DC) entre ánodo y cátodo, así se liberan electrones desde la superficie de la muestra y se aceleran en dirección al ánodo, ganando energía cinética, sin embargo se dan choques inelásticos que transfieren esta energía a los átomos de argón. Estos se disocian en cationes y más electrones sueltos.

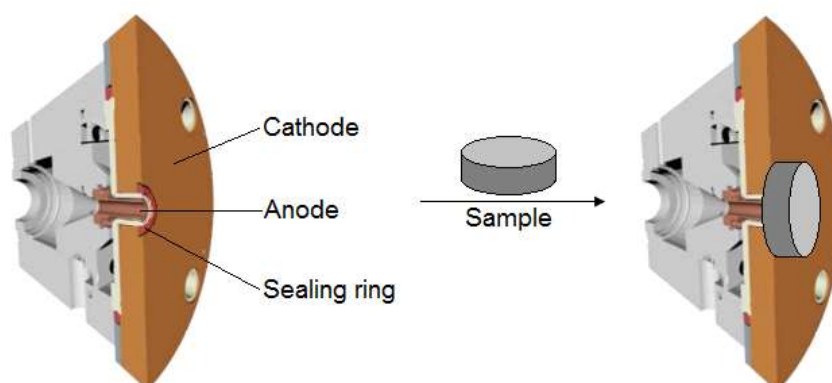


Ilustración 12: Configuración del equipo GDOES. Fuente: [30].

- Con la disociación del argón aumenta la densidad y se consigue que el argón se vuelva conductor. Los cationes y electrones de argón en combinación con los átomos neutros de argón forman un plasma.
- Pulverización (sputtering). La muestra ha de ser conductora para que se dé. Si no lo es se ha de crear un plasma de argón mediante radio frecuencia. Este proceso consiste en que los cationes de argón se aceleran hacia la muestra debido a un alto voltaje negativo, arrancando átomos de la superficie al chocar. Tras eso se da un proceso de difusión en el que los átomos arrancados se difunden en el plasma y chocan con los electrones, dándose una transferencia de energía a los átomos de la superficie excitándolos.

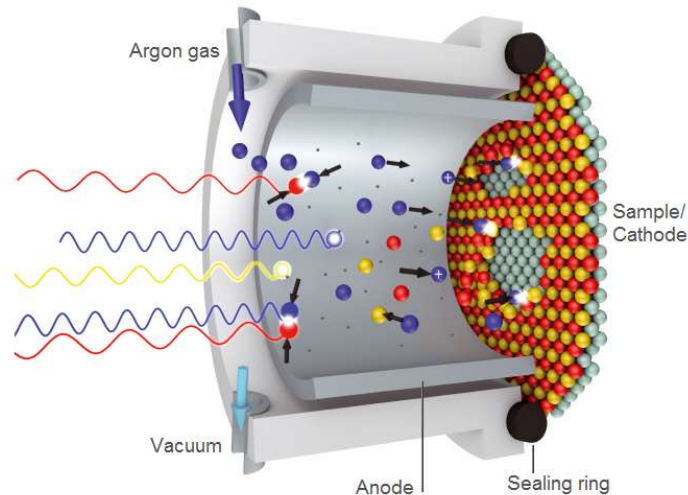


Ilustración 13: Sputtering en el proceso de GDOES. Fuente: [30].

- Los átomos vuelven a un estado de reposo y emiten luz en un espectro de longitud de onda característico.
- La luz se hace pasar por el espectrómetro que determina de qué elemento químico se trata.
- La señal emitida por los átomos se hace pasar por una rendija y va hasta una rejilla cóncava que la dispersa en sus componentes espectrales, estos son registrados por los detectores. La intensidad registrada en cada línea será proporcional a la concentración de cada elemento presente en el plasma.

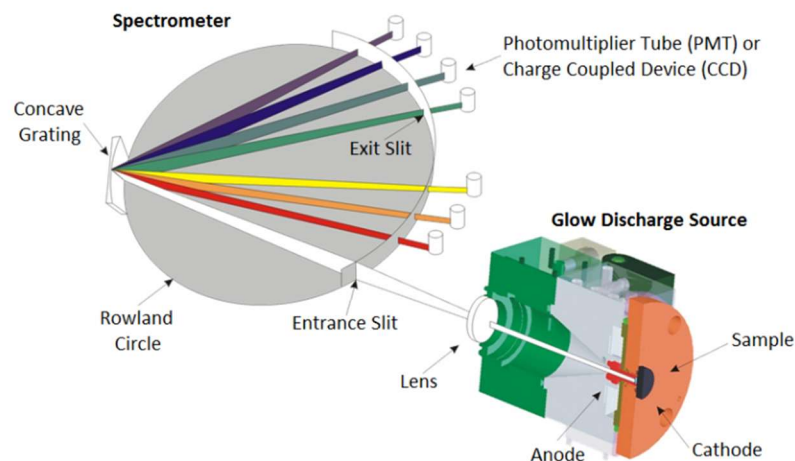


Ilustración 14: Dispersión de la luz emitida por los átomos en sus componentes espectrales.

Fuente: [30].

Para llevar a cabo esta técnica son necesarios tantos detectores como longitudes de onda se quieran detectar, por lo que hay que conocer previamente qué se está

analizando. Cabe destacar que esta técnica sirve para obtener perfiles de composición, no mapas de composición de una superficie.

Este ensayo se utilizará en este estudio para determinar el espesor de recubrimiento PVD que se obtenga y para observar los porcentajes de cada uno de los elementos en la superficie y su perfil en profundidad hasta llegar al sustrato.

3.3. CALOTEST.

Es una técnica sencilla y rápida que se emplea para obtener el espesor de recubrimientos. Consiste en generar un cráter mediante el desgaste, provocado por una esfera de radio conocido, impregnada en pasta abrasiva que se hace girar en contacto con el recubrimiento [26].



Ilustración 15: Bola de ensayo calotest junto a una muestra. Fuente: [24].

Se emplean bolas de gran diámetro en comparación con el espesor para que de esta manera, el diámetro del cráter generado sea mucho mayor que su profundidad. Una vez generado el cráter, se obtiene una visión en planta de dos círculos concéntricos que permiten medir el espesor (E) mediante una sencilla fórmula que lo relaciona con los diámetros y el diámetro de la bola. Las medidas del cráter necesarias se toman mediante microscopía óptica.

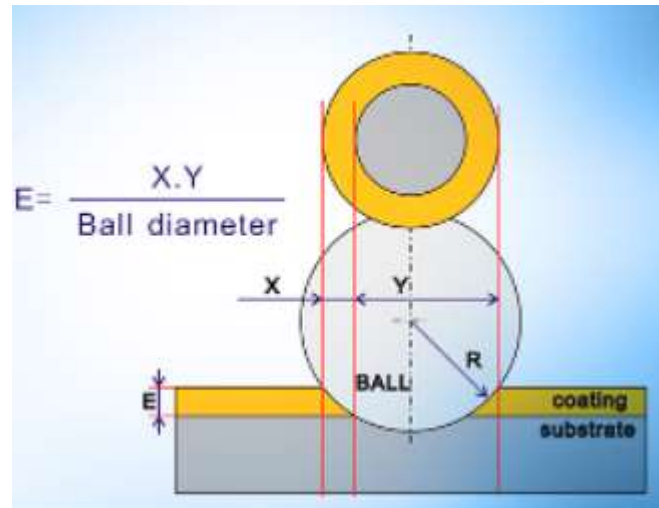


Ilustración 16: Medidas del cráter generado en el calotest. Fuente: [31].

Esta medida puede compararse con la obtenida del espesor por medio del ensayo GDOES.

3.4. NANOINDENTACIÓN.

En primer lugar se ha de describir en qué consisten los ensayos de indentación. Estos son los métodos más habituales para la obtención de la dureza de un material, consisten básicamente en la aplicación de una fuerza normal sobre una muestra de manera que se produzca una deformación plástica que deje una huella. Esta huella se mide por microscopía óptica. Existen gran cantidad de materiales y geometrías para los indentadores que dan lugar a distintas escalas de dureza. Para el cálculo de la dureza, se divide la carga aplicada por el área de la huella [26].

En el caso de que las huellas que quedan en la superficie sean demasiado pequeñas para ser medidas con precisión se han de emplear otras técnicas. Ya sea por extrema dureza o por el hecho de querer medir la dureza de un recubrimiento y por tanto la profundidad del indentador durante el ensayo no pueda superar 1/10 del espesor de la capa, se han de emplear técnicas como la nanoindentación. Esta consiste en la utilización de cargas bajas, evitando así que las propiedades del sustrato influyan en la medición. En lugar de medirse la huella resultante, el método consiste en el registro continuo de la posición del indentador y de la carga aplicada, con esto se obtiene una curva carga-desplazamiento [32].

Otros motivos por los que resulta interesante la nanoindentación en la caracterización de recubrimientos son los siguientes [26]:

- El tiempo de permanencia de la carga puede afectar a la medición en el caso de sustratos con tendencia a la fluencia.
- En los ensayos habituales en los que se mide la huella, se ignora la deformación plástica del material.
- En ensayos de recubrimientos de altísima dureza es necesario que se tenga en cuenta la deformación del indentador durante el ensayo.

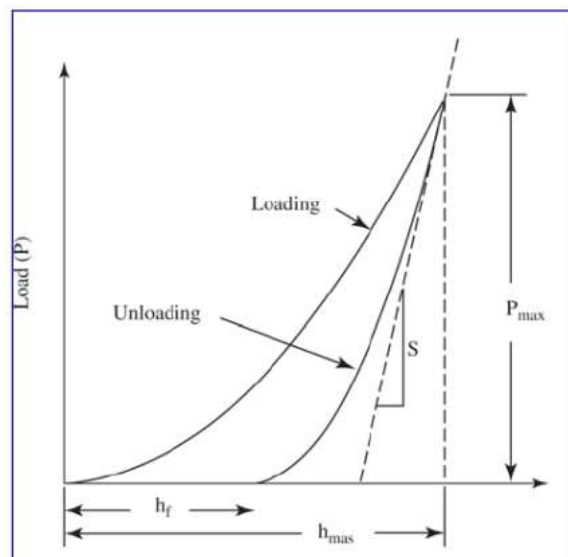


Ilustración 17: Curva carga-desplazamiento en la carga y la descarga.

Fuente: [26].

La Ilustración 17 muestra el funcionamiento del ensayo de nanoindentación. Existe una curva que corresponde a la aplicación de carga por parte del indentador hasta llegar a la carga máxima (curva loading), se mantiene esa carga máxima durante un instante para controlar la fluencia del material y posteriormente se ve una nueva curva (unloading) que corresponde a la descarga del indentador. Esta última curva permite calcular también valores de módulo de Young. La posición inicial y final del indentador no es la misma, esto se debe al comportamiento plástico de la superficie.

La penetración máxima se da con la carga máxima y esta dependerá de la dureza de la superficie. La dureza se calcula al igual que en la indentación, obteniendo el

cociente entre la carga máxima y el área de contacto. El área encerrada entre las curvas representará a la energía que se disipa en el recubrimiento debido a la deformación plástica. El área que queda bajo la curva de descarga corresponderá a la energía elástica [32].

Los ensayos de nanoindentación resultan de gran interés, como ya se ha comentado, resultan de gran interés en la actualidad por el aumento de aplicaciones en las que se utilizan recubrimientos (con espesores micro o nanométricos) y componentes de tamaños cada vez más pequeños. En este estudio resulta interesante a la hora de caracterizar los recubrimientos ya que esta técnica está ampliamente utilizada en trabajos similares [33 y 34].

3.5. SCRATCH TEST.

Es un ensayo que se emplea para poder determinar cómo es la adherencia de los recubrimientos al sustrato, la cual es clave en la caracterización de estos y en su funcionalidad. Para que un recubrimiento cumpla con su cometido, es imprescindible que presente una buena adherencia y se evite así agrietamientos y desprendimientos. En el caso de los recubrimientos PVD, la limpieza superficial, las diferencias en las propiedades recubrimiento-sustrato o los defectos superficiales pueden provocar problemas en la adherencia [11]. El ensayo también puede ser empleado para calcular dureza.

Para la caracterización, esta técnica determina cuantitativamente el grado de adhesión mediante un ensayo de rayado. El resultado que se obtiene son las cargas críticas para la adhesión del recubrimiento. La forma de proceder del ensayo es aplicar una carga progresiva sobre la superficie mediante un indentador de diamante. Conforme va aumentando la carga, se van registrando los valores de la fuerza normal y tangencial, la profundidad que alcanza el indentador, el ancho del surco de rayado y las emisiones acústicas que se generan. Por último, se analizan imágenes obtenidas con microscopio del surco de rayado [26].

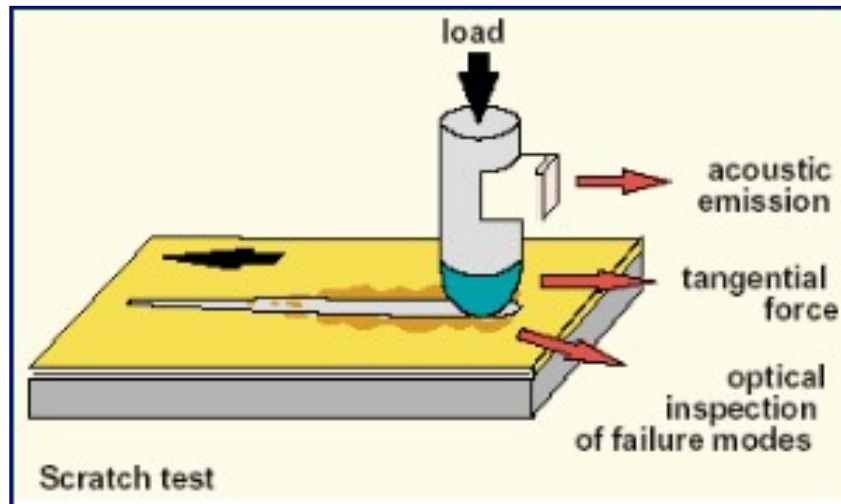


Ilustración 18: Esquema scratch test. Fuente: [26].

Para detectar las emisiones acústicas, se emplea un sensor que capta las ondas de alta frecuencia que son emitidas al producirse fisuras, delaminaciones, etc. Se emplea otro sensor que detecta los cambios en la fricción que se dan mediante la medición de la fuerza tangencial. Al aumentar la carga, irán surgiendo fisuras y marcas en la superficie debidas a las tensiones que se alcancen en la interfase. Combinando todos los datos obtenidos se puede obtener información sobre la adherencia. Se podrán distinguir tres puntos críticos para cuantificar la adherencia, existirán entonces tres fases marcadas por las cargas críticas para las que se empleará la letra L. Los factores que intervienen son:

- Radio de la punta del indentador.
- Velocidad de aplicación de carga.
- Adhesión del recubrimiento al sustrato.
- Propiedades mecánicas del sustrato y el recubrimiento.
- Tensiones internas.
- Distribución del tamaño del fallo en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento.
- Fricción entre sustrato y recubrimiento.

De las imágenes observadas a microscopio se han de evaluar los mecanismos de fallo que se dan durante el ensayo a lo largo del surco. Estos mecanismos de fallo serán dependientes de la combinación recubrimiento-sustrato, si el recubrimiento es más blando que el sustrato, sufrirá una deformación plástica importante y la carga crítica

llegará a rayar el sustrato dejándolo expuesto. Si el sustrato es más duro, se dará pandeo debido a desprendimientos entre el recubrimiento y el sustrato, apareciendo grietas y zonas deformadas [35]. Otros fallos que pueden darse son el fallo cohesivo, adhesivo, agrietamiento, astillamiento, etc.

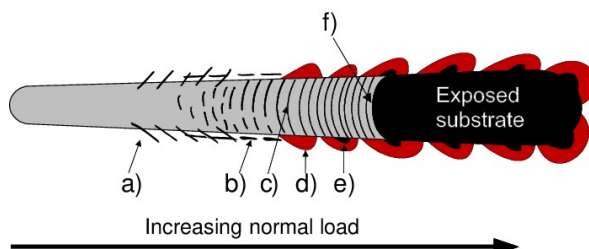


Ilustración 19: Surco obtenido en un scratch test. Fuente: [26].

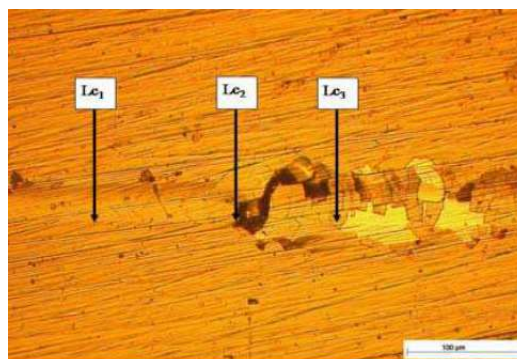
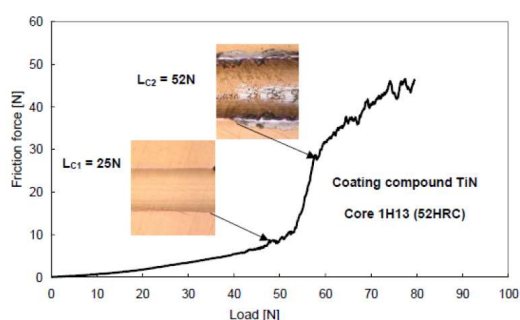


Ilustración 20: Resultados scratch test. Fuente: [26].

Los resultados serán una gráfica similar a la mostrada en la Ilustración 20. Se distinguen las tres zonas diferenciadas por las cargas críticas:

- LC1: carga crítica a la que parece una grieta cohesiva en el surco.
- LC2: carga crítica en la que comienza a aparecer el sustrato.
- LC3: carga crítica en la que se da una delaminación mayor al 50%.

Se considera indispensable para la justificación de los recubrimientos PVD sobre carburo de tungsteno que, además de presentar unas propiedades por encima de las del sustrato, presente una buena adherencia que evite que se produzcan fallos por agrietamientos, desprendimientos, etc.

3.6. TRIBOLOGÍA.

Para la determinación de la fricción y el desgaste, en este trabajo se va a emplear un equipo universal. Estos equipos son conocidos como tribómetros. Este tribómetro universal

sirve para obtener datos generales acerca de las propiedades tribológicas del material ensayado. Se trata de un equipo del tipo pin on disc de la empresa MicroTest, más concretamente de la serie MT.



Ilustración 21: Tribómetro pin on disc MicroTest MT.

Este tipo de equipos constan de una punta y un disco, la muestra es colocada en el disco y en la punta se coloca un material de referencia que será el que estará en contacto con la muestra. Existirá fricción entre ambos. Para que exista fricción es necesario crear la fuerza tangencial mediante la aplicación de una fuerza normal sobre la punta, la fuerza tangencial aparecerá debida al rozamiento que se generará al girar el disco.

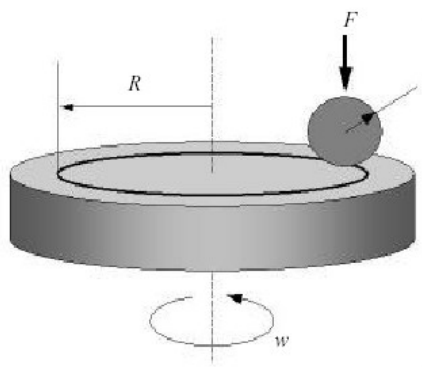


Ilustración 22: Esquema ensayo de fricción. Fuente: [26].

Según la teoría, el coeficiente de fricción (μ) entre las dos superficies será proporcional a la fuerza tangencial (F_t) y a la fuerza normal (F_N), se expresa de la siguiente manera [26]:

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \quad (3)$$

La fuerza tangencial aumentará si aumenta la fuerza normal. Existen dentro de la teoría que explica la fricción, existen unas leyes de la fricción que serían las siguientes [26]:

1. Existe una fuerza de fricción que se opone al movimiento y es proporcional a la fuerza normal que existe entre las superficies en contacto.
2. La fuerza de fricción es independiente del área de contacto.
3. La fuerza de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento.

Se ha de destacar que el estudio de la fricción se hace sobre un sistema y no sobre un material. Esto se debe a que el ensayo se ve afectado no solo por los materiales en contacto sino también por el entorno, cuando se obtiene el valor de un coeficiente de fricción no es concreto para un material en todas las condiciones posibles.

Durante el ensayo se registran la fuerza de rozamiento y otros parámetros como el coeficiente de rozamiento en función de los datos introducidos. Para el procesado de los datos recogidos por el equipo se emplea un ordenador con el programa de control de ensayos Tribotester. Los resultados se obtienen en una gráfica como la de la Ilustración 23.

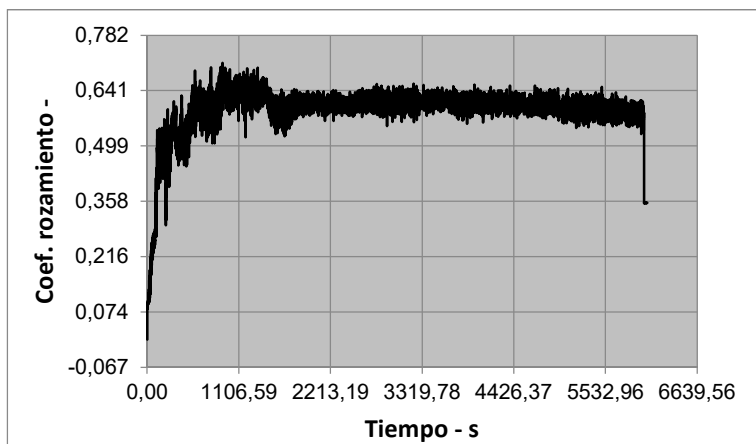


Ilustración 23: Ejemplo de gráfica de resultados del ensayo de tribología.

Obtenidos los resultados acerca de la fricción, se ha de utilizar las muestras para evaluar el desgaste que han sufrido. El desgaste en las probetas tras este ensayo se mostrará como un surco circular caracterizado por su radio y su profundidad.

Para calcular el desgaste se emplearán dos métodos diferentes, en primer lugar se calculará el volumen de desgaste según se establece en la norma ASTM G99-17. También se realizará este mismo cálculo a partir de la información obtenida de la microscopía. Los surcos se observarán mediante microscopía confocal a través del software SensoView [4].

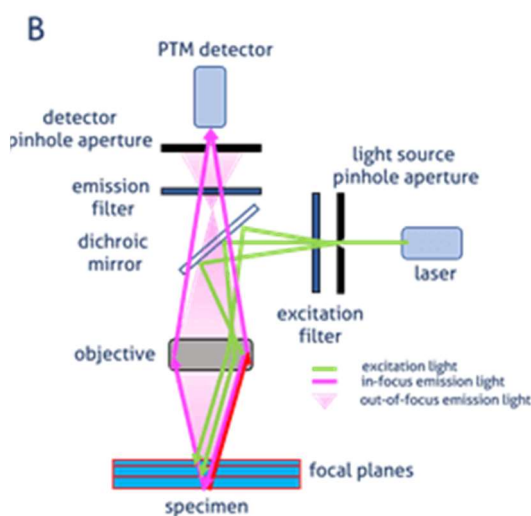


Ilustración 24: Microscopía confocal. Fuente: [36].

Este tipo de microscopía permite obtener unas imágenes con mayor calidad ya que elimina la luz que proviene de planos que están fuera de foco, mediante un diafragma que funciona a modo de filtro óptico espacial. La fuente de luz es un láser que al iluminar la muestra a diferentes alturas genera secciones ópticas [37]. La radiación del área iluminada es recogida por un detector y se genera una imagen al sincronizar el barrido de la fuente láser y el detector punto a punto.

La lente refracta la luz de todos los planos pero únicamente atraviesa el pinhole la que procede del plano central, es decir, el plano que está en el foco. La imagen obtenida es nítida y con muy buena definición de la parte situada en el foco evitando que los demás planos interfieran. Esta técnica permite obtener secciones ópticas en profundidad con las que se pueden construir imágenes tridimensionales.

El microscopio empleado en este trabajo es el perfilómetro óptico 3D S mart Sensofar. Este se combina con el software Sensoview para el procesado de imágenes. Los objetivos empleados para la localización del surco y para la toma de imágenes fueron:

- 5X / 0,15A.
- 10X / 0,30 A.
- 20X / 0,50 A.

La norma ASTM G99-17 establece el método para la medición del desgaste mediante el ensayo llevado a cabo en un tribómetro pin on disc [38]. El volumen perdido debe medirse a partir del ancho del surco que se genera, este ancho de surco se medirá también en el microscopio. Se aplica la siguiente fórmula:

$$V_{perdido}(m^3) = \frac{\pi * \text{radio de ensayo} * \text{ancho de surco}^3}{6 * \text{radio de esfera del pin}} \quad (4)$$

Una vez calculado el volumen perdido, se podría calcular el valor del coeficiente de desgaste (k) aplicando otra fórmula:

$$K = \frac{V_{perdido}}{2 * \pi * R * N * P} \quad (5)$$

- K: coeficiente de desgaste (m³/Nm).
- R: radio de ensayo (m).
- N: número de ciclos de ensayo.
- P: carga aplicada al ensayo (N).

Para calcular el volumen perdido y el coeficiente de desgaste por medio de la microscopía confocal, se ha de obtener una imagen de una zona del surco y se calculará mediante el software el volumen perdido en la zona. Esto podrá extrapolarse a todo el surco mediante la ecuación:

$$V_{perdido total} = \frac{V_{perdido zona} * 2 * \pi * \text{radio de ensayo}}{\text{Longitud de la zona medida}} \quad (6)$$

Obtenido el volumen perdido de todo el surco, se calculará el coeficiente de desgaste por medio de la ecuación (5).

Las condiciones bajo las que se realizaron los ensayos de las muestras fueron las siguientes:

- 40 N de carga.
- Radios de ensayo de: 8, 12 y 16 mm.
- Velocidad de ensayo de 200 rpm.
- 20000 revoluciones.
- Bola de rubí de 6mm de diámetro.

Para la elección de los parámetros se ha empleado la experiencia y varias pruebas realizadas. Estas pruebas se comenzaron a hacer con menos carga y durante menos ciclos pero los surcos que se obtenían no eran medibles con el microscopio.

3.7. CORROSIÓN.

La resistencia a la corrosión de las muestras se ha evaluado mediante ensayos electroquímicos de polarización lineal o Tafel. Este ensayo consiste en la polarización de la muestra, esto significa para un electrodo que el potencial es forzado a alejarse de su valor en circuito abierto (Open Circuit Potential OCP) o potencial de corrosión (E_{corr}). Al polarizar un electrodo, se hace que la corriente fluya debido a las reacciones electroquímicas que induce en la superficie. Tras el ensayo se busca obtener la intensidad de corriente de corrosión.

En el ensayo de polarización lineal, se aplica una diferencia de potencial con respecto al OCP de manera que el equipo registra la intensidad de corriente que está fluyendo. De esta manera se obtienen curvas de potencial frente a intensidad de corriente, las cuales representan la tendencia a la corrosión en función del impacto del entorno. A partir de las curvas, se pueden obtener los siguientes parámetros cinéticos: pendiente de la rama catódica (b_c) y pendiente de la rama anódica (b_a), llamadas pendientes de Tafel; y la i_{corr} mediante el método de intersección, es decir, donde se cortan la prolongación de las pendientes anódica y catódica.

Se trata de un ensayo que fuerza la corrosión por lo que es destructivo y deja una capa corroída en la superficie de la muestra [39].

Se han realizado los ensayos a temperatura ambiente y empleando como medio electrolítico solución de Hank (NaCl) con una concentración 1 M. Para el ensayo se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como contra-electrodo uno de platino.

Los parámetros empleados para la realización del ensayo han sido los siguientes:

- Para las muestras no recubiertas:
 - Tiempo de estabilización de 6 minutos.
 - Rango -150 mV a 750-1000 mV.
 - Scan rate 0,001 V/s.
- Para muestras recubiertas:
 - Tiempo de estabilización de 6 minutos.
 - Rango -150 mV a 500 mV.
 - Scan rate 0,003 V/s.

Estos parámetros se han ajustado en algunos ensayos al considerarse que el rango de la prueba era demasiado amplio y no aportaba ya datos de interés. Los valores para la realización de ensayos se han tomado de trabajos similares realizando algún ajuste que se adaptara mejor a los objetivos de este estudio [39, 40 y 41].

CAPÍTULO 4
RESULTADOS

4. RESULTADOS.

En el presente apartado se van a mostrar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos, aportando las imágenes, gráficas o tablas necesarias para la comparación y comprensión de la información obtenida. Además se comentarán los resultados obtenidos y se emitirán conclusiones de los comportamientos observados en las distintas probetas.

4.1. GDOES.

Los resultados obtenidos del ensayo GDOES se plasman en una gráfica en la que se representa la composición, en porcentaje atómico, de cada elemento frente a la profundidad en micras. La gráfica obtenida es la mostrada en la Ilustración 25.

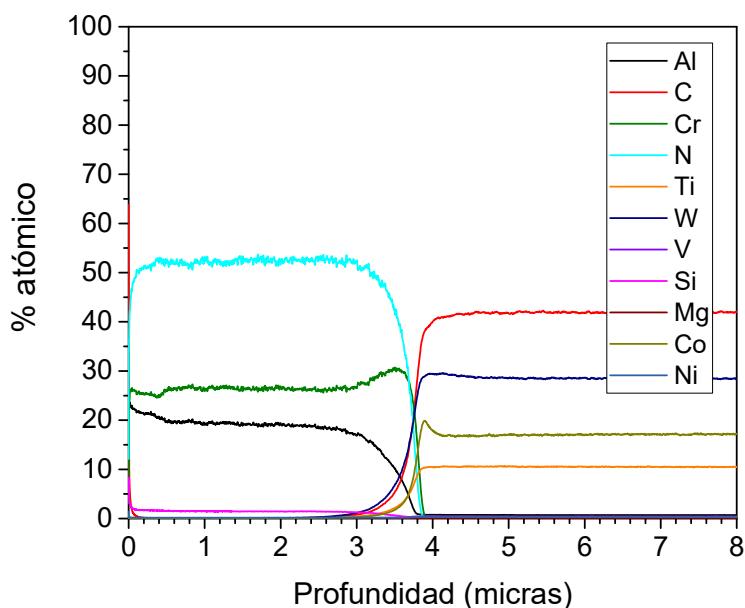


Ilustración 25: Gráfica GDOES.

Se puede comentar de los resultados obtenidos que el espesor del recubrimiento es de alrededor de 3,5-3,6 micras. Este recubrimiento es rico en nitrógeno principalmente, teniendo alrededor de un 50%, seguido de los contenidos en cromo y aluminio. Por último, el menor porcentaje de los elementos que componen el recubrimiento es el que corresponde al silicio, que supone alrededor de un 2%. En la zona más profunda del recubrimiento, se observa un pequeño pico en el cromo que se

corresponde a la capa de transición y a la capa de anclaje de CrN, para mejorar la afinidad sustrato-recubrimiento.

Hacia el interior se encuentra ya el sustrato, en el que se observa claramente que los componentes principales son carbono, tungsteno, cobalto y titanio. Este último aparece en una cantidad superior a lo esperado, esto se debe a que tanto niobio como tántalo no están representados, el titanio se ha podido ver suprarrepresentado.

4.2. CALOTEST.

Del ensayo Calotest, los resultados obtenidos son los mostrados a continuación. En primer lugar, se muestra la imagen de la huella resultante de la realización del ensayo, en forma de cráter circular (Ilustración 26).

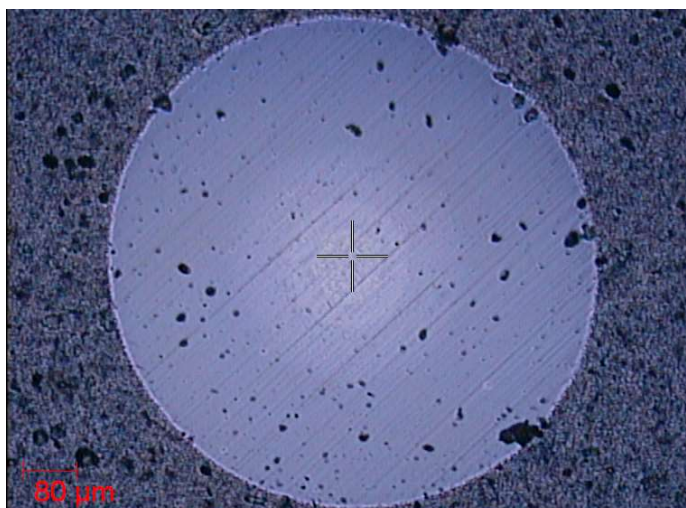


Ilustración 26: Huella obtenida en el Calotest.

Del ensayo se obtienen también los datos de espesores recogidos en la Tabla 3.

Capa anclaje	$0,165 \pm 0,058 \mu\text{m}$
Capa transición	$0,719 \pm 0,056 \mu\text{m}$
Capa final	$3,689 \pm 0,062 \mu\text{m}$
Total capas	$4,572 \pm 0,023 \mu\text{m}$

Tabla 3: Espesores calotest.

De los resultados obtenidos se puede comentar que en primer lugar, sobre el sustrato, existe una capa de anclaje, en este caso de CrN. La función de esta es la de

mejorar la afinidad entre el sustrato y el recubrimiento con la finalidad de mejorar la adherencia. Su espesor es de 0,165 micras. Sobre esta, se encuentra la capa de transición, en la que se va reduciendo el contenido en los elementos del recubrimiento, se establece que su espesor según el ensayo es de 0,719 micras. Finalmente, ya hasta la superficie, se encuentra la capa funcional del recubrimiento, cuyo espesor es de 3,689 micras. Estos datos concuerdan con lo observado en el ensayo GDOES.

4.3. SCRATCH TEST.

Se han realizado tres ensayos sobre probetas recubiertas para medir la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato. El resultado se obtendrá de la media de los tres ensayos, siendo este las tres cargas críticas, LC1, LC2 y LC3 que se han descrito en el capítulo anterior. De los datos obtenidos, se combinan en gráficas como las mostradas a continuación, representando frente a la carga aplicada, la emisión acústica y la fuerza tangencial. Estas gráficas se observan de forma conjunta con las imágenes obtenidas por microscopía y se evalúan los efectos de la carga sobre el recubrimiento. Las gráficas son las siguientes:

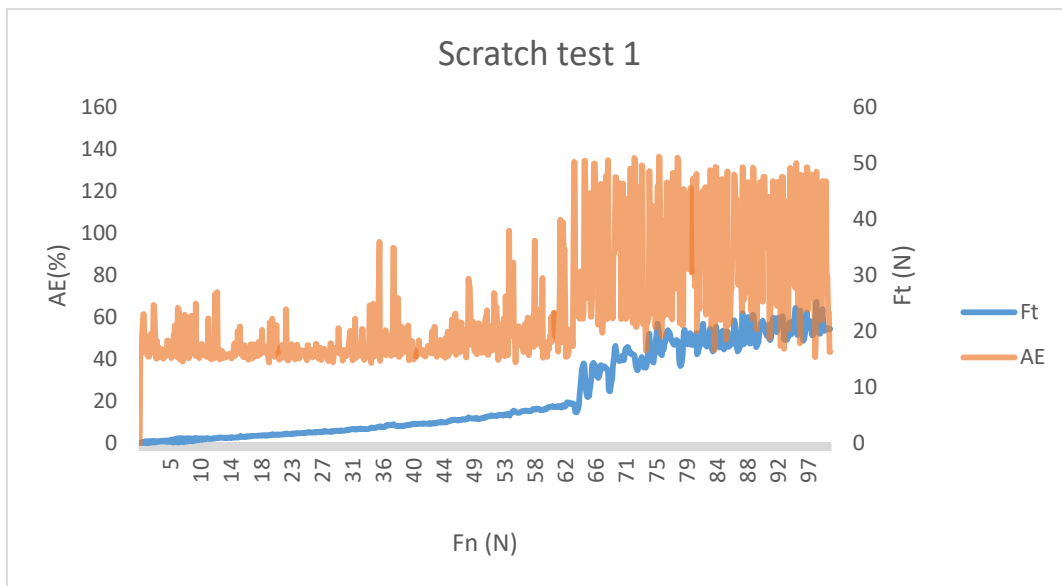


Ilustración 27: Scratch test 1.

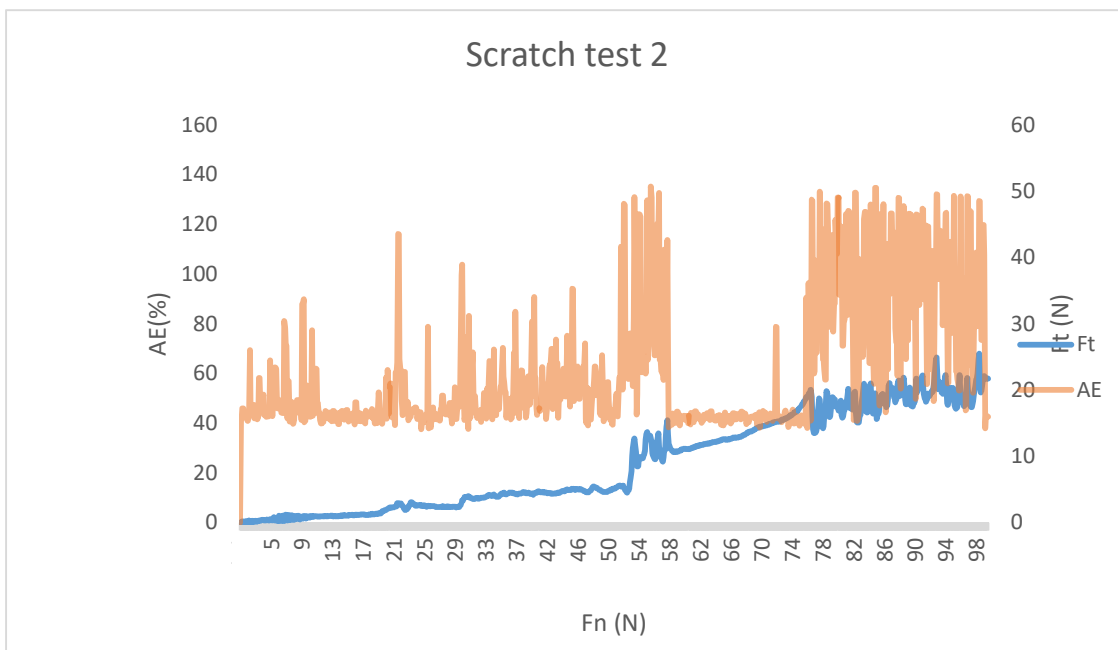


Ilustración 28: Scratch test 2 junto con imagen del surco.

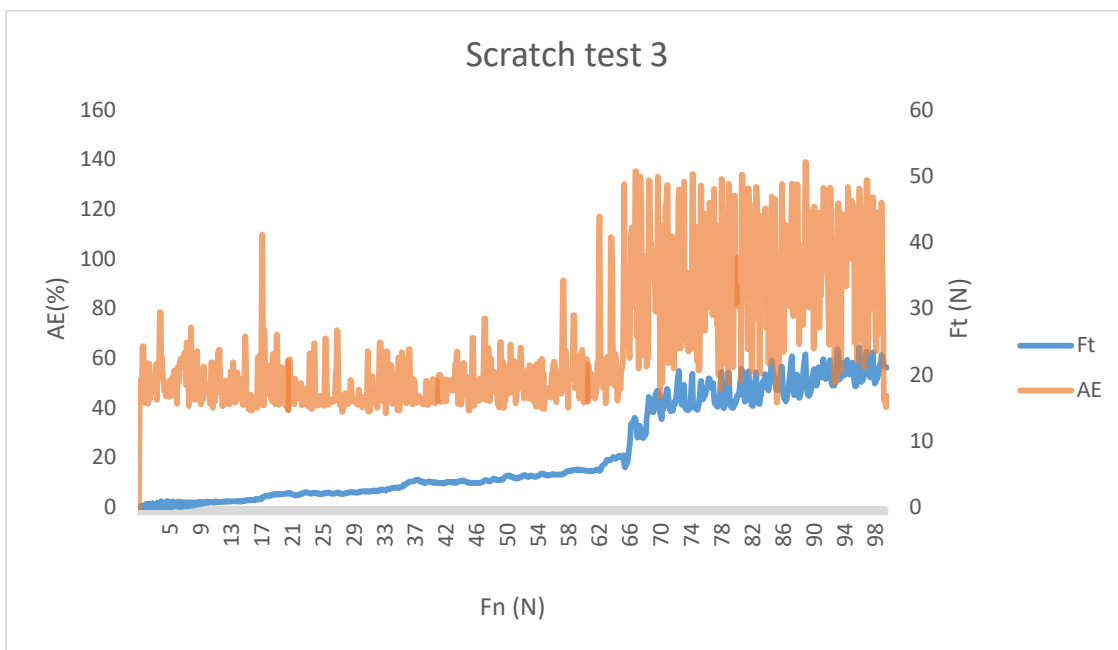


Ilustración 29: Scratch test 3.

Se han obtenido imágenes de forma general de un surco (Ilustración 28) y de las zonas en las que se han dado los fenómenos que se identifican con las cargas críticas (Ilustración 30).

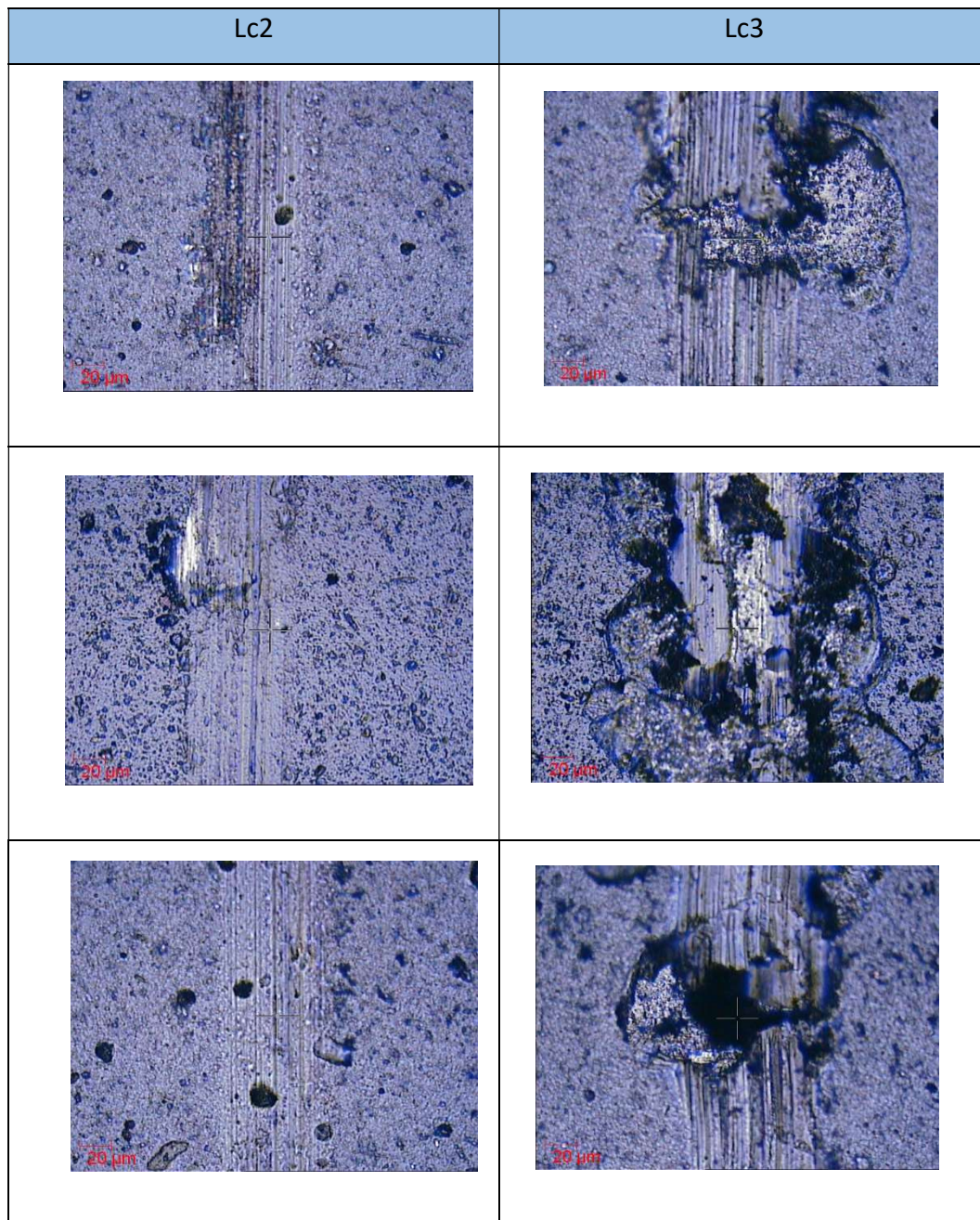


Ilustración 30: Zonas de delaminación del recubrimiento.

Los resultados finales obtenidos mediante la evaluación de datos e imágenes son:

Lc2	$33,3 \pm 1,5$ N
Lc3	$63,7 \pm 4,9$ N

Tabla 4: Resultados Scratch test.

LC2 se corresponde a la carga en la que se empieza a ver el sustrato y LC3 se corresponde a la carga con la que se da una delaminación mayor del 50%. Las cargas críticas obtenidas son más bajas que en estudios en los que se valoraban las propiedades del recubrimiento de CrAlSiN sobre carburo de tungsteno, en los que LC2 se situaba en torno a 50 N [42]. Los resultados obtenidos para la carga crítica LC3 también resultan inferiores que los del estudio, que se sitúan en torno a los 80 N. Esto puede deberse a que en ese estudio la implantación se ha realizado con otra tecnología (MAIP), sería necesario realizar una comparativa directa para determinar si esa podría ser una solución para obtener mejores adherencias y evaluar si se mantienen el resto de propiedades.

Esta peor adherencia resulta clave a la hora de valorar el efecto del recubrimiento, ya que la mejora de las propiedades no supondrá el comportamiento esperado si se producen delaminaciones y grietas en el recubrimiento.

4.4. NANOINDENTACIÓN.

De la nanoindentación, a partir de las curvas de carga y descarga, se han obtenido los valores de dureza y de módulo de Young de una probeta recubierta y una sin recubrir. Los resultados se muestran en la Tabla 5. Se incluye también el valor de H/E y H³/E².

	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)	H/E	H ³ /E ²
Recubierta	34,4 ± 6,7	303 ± 36	0,113	0,443
Sin recubrir	15,2	320 ± 14	0,0475	0,034

Tabla 5: Resultados del ensayo de nanoindentación.

Se observa que la dureza es notablemente superior en el caso de la probeta recubierta, sin embargo, el módulo de Young es inferior. Se evalúan también los valores de H³/E² y H/E, los cuales se consideran indicadores de la resistencia a la deformación plástica en contacto cargado y el índice de elasticidad, respectivamente. Se utilizan para determinar la tenacidad y la resistencia al desgaste de los recubrimientos. H³/E² está relacionado con el límite elástico del material, por lo que un aumento de este valor supone una mejora en la recuperación elástica del recubrimiento [4], siendo mucho mejor en el caso de la probeta recubierta. El valor de H/E también resulta superior en el

caso de la probeta recubierta. Diferentes estudios concluyen que estos dos parámetros son más importantes que la dureza a la hora de determinar la resistencia al desgaste de un material [43 y 44], lo que hace esperar que el comportamiento frente al desgaste será mejor en el caso de la probeta recubierta.

4.5. TRIBOLOGÍA.

Los resultados de fricción se han obtenido en forma de gráficas en las que se representa el coeficiente de fricción frente a los ciclos. Las condiciones de ensayo son las siguientes:

Carga (N)	Nº de revoluciones	Velocidad (rpm)	Material esfera del pin	Diámetro pin (mm)	Radios de ensayo (mm)
40	20000	200	Rubí	6	8, 12, 16

Tabla 6: Resumen condiciones de ensayo.

La tabla resumen de los resultados obtenidos para el coeficiente de rozamiento en cada ensayo sería la Tabla 7:

Muestra	Radio	Coef. Rozamiento
Sin recubrir	8	0,6274
	12	0,5211
	16	0,5895
Recubierta	8	0,6933
	12	0,5528
	16	0,6472

Tabla 7: Resultados coeficientes de rozamiento.

Las gráficas obtenidas de las probetas sin recubrimiento son las siguientes:

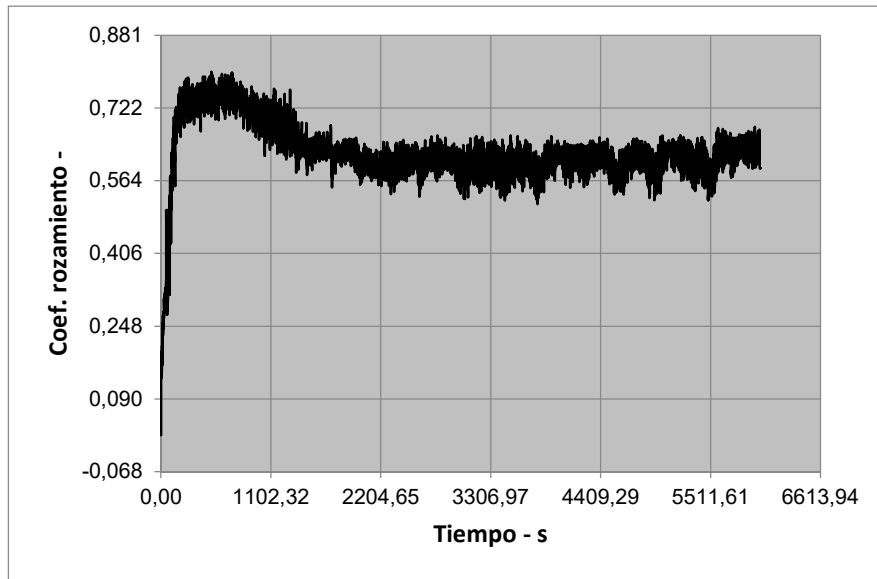


Ilustración 31: Gráfica coef. Rozamiento probeta sin recubrir radio 8 mm.

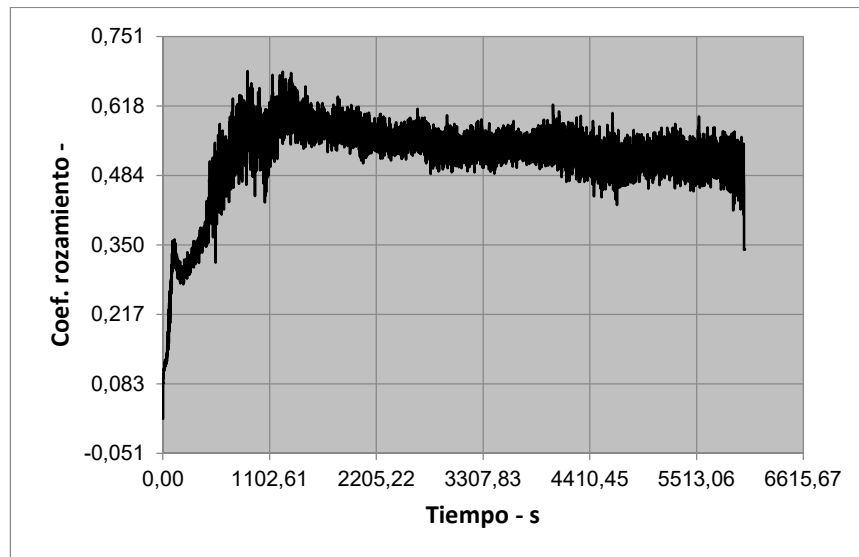


Ilustración 32: Gráfica coef. Rozamiento probeta sin recubrir radio 12 mm.

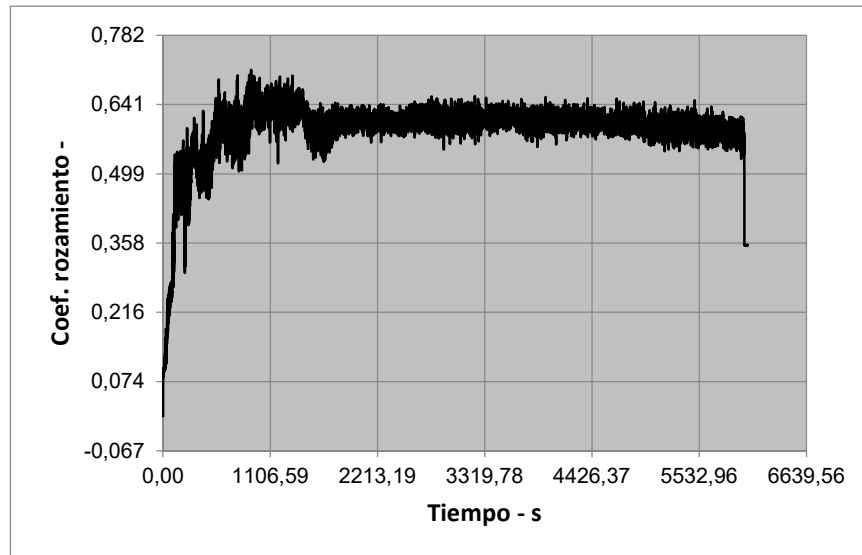


Ilustración 33: Gráfica coef. Rozamiento probeta sin recubrir radio 16 mm.

Para las probetas recubiertas los resultados obtenidos son los mostrados a continuación:

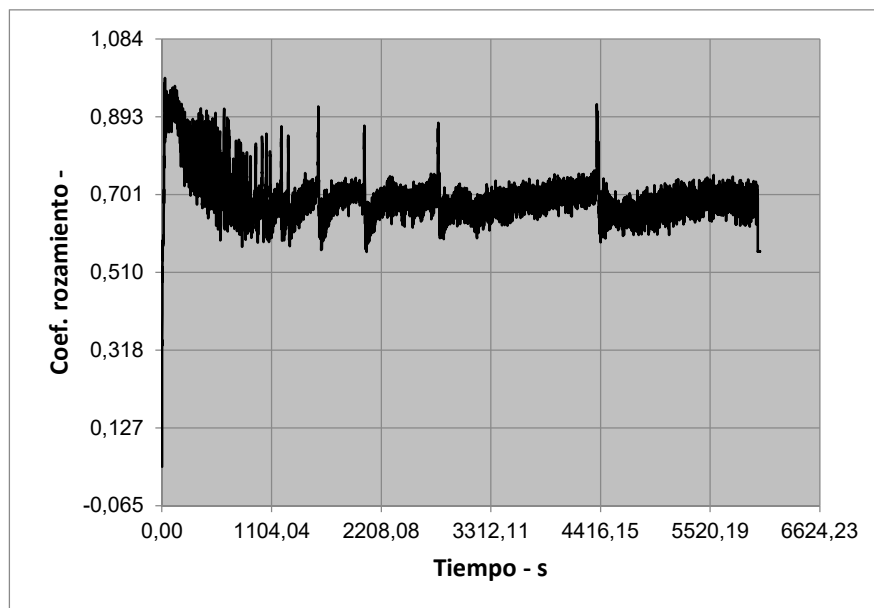


Ilustración 34: Gráfica coef. Rozamiento probeta recubierta radio 8 mm.

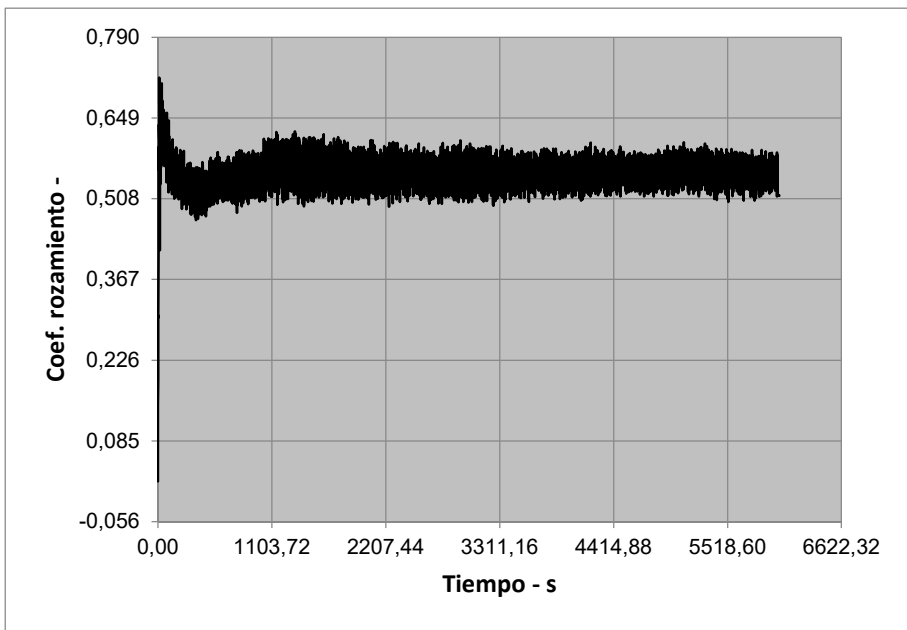


Ilustración 35: Gráfica coef. Rozamiento probeta recubierta radio 12 mm.

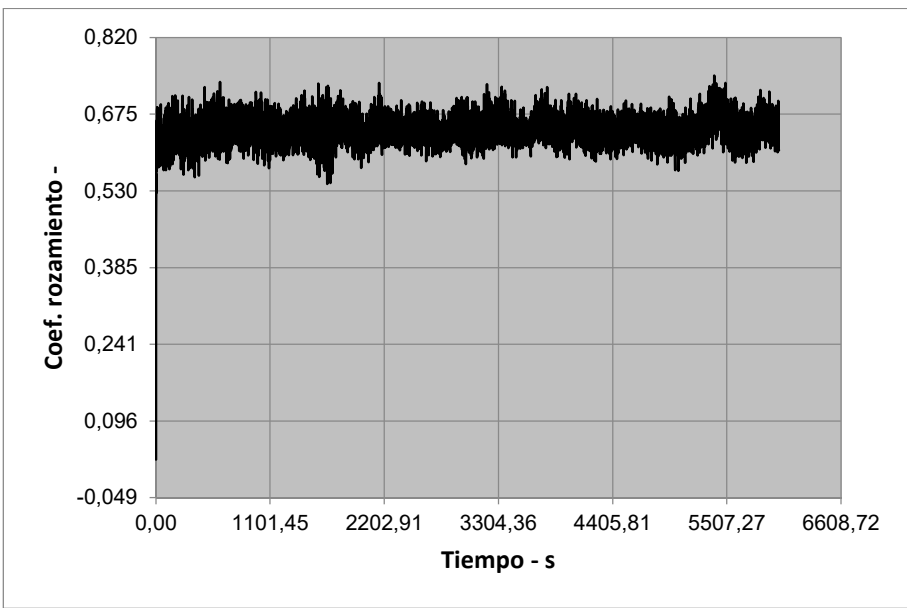


Ilustración 36: Gráfica coef. Rozamiento probeta recubierta radio 16 mm.

Dentro del ensayo de tribología, resulta más interesante la evaluación del desgaste que han sufrido las probetas en el ensayo. Como ya se ha comentado en el procedimiento experimental, se ha estudiado la fricción en un tribómetro universal pero el desgaste se ha calculado por dos métodos distintos a partir de los datos obtenidos en el análisis de los surcos generados en el microscopio confocal.

Las imágenes obtenidas con el microscopio y procesadas por el software de los surcos en la probeta sin recubrir serían las siguientes:

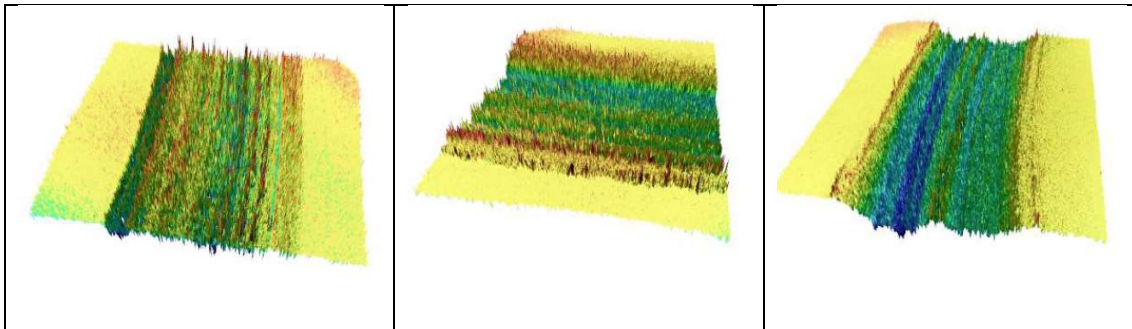


Ilustración 37: Imágenes del surco de la probeta sin recubrir r8.

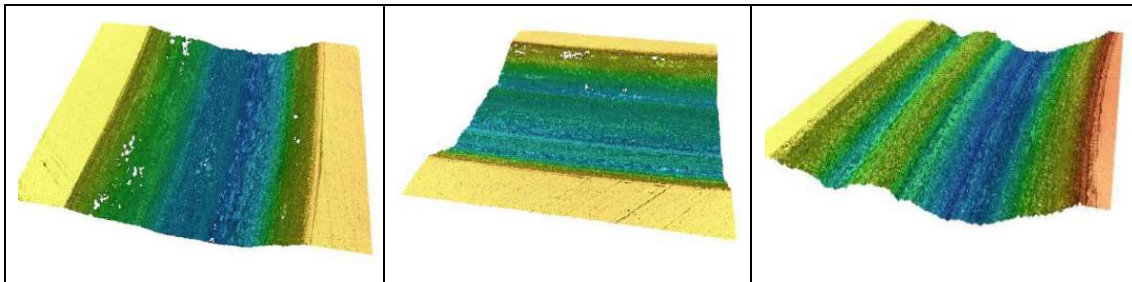


Ilustración 38: Imágenes del surco de la probeta sin recubrir r12.

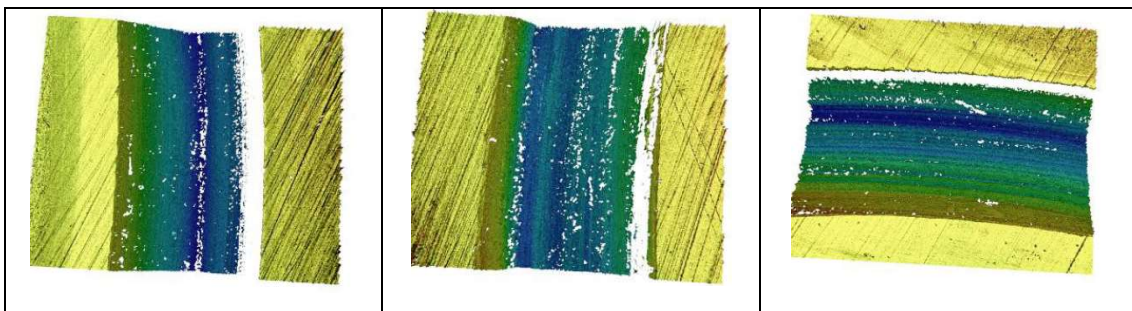


Ilustración 39: Imágenes del surco de la probeta sin recubrir r16.

Las de los surcos de la probeta recubierta serían:

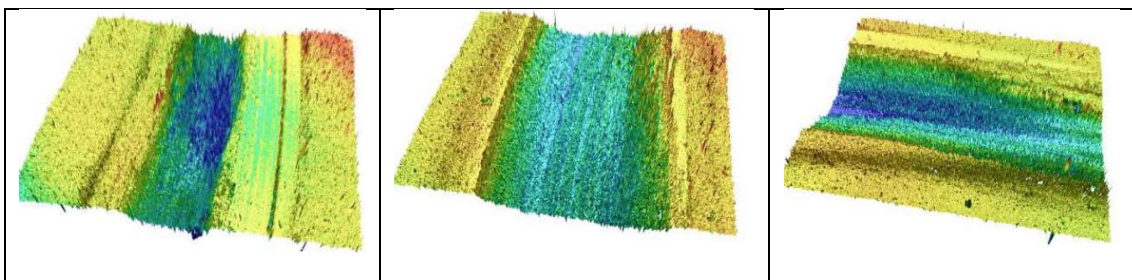


Ilustración 40: Imágenes de los surcos de la probeta recubierta r8.

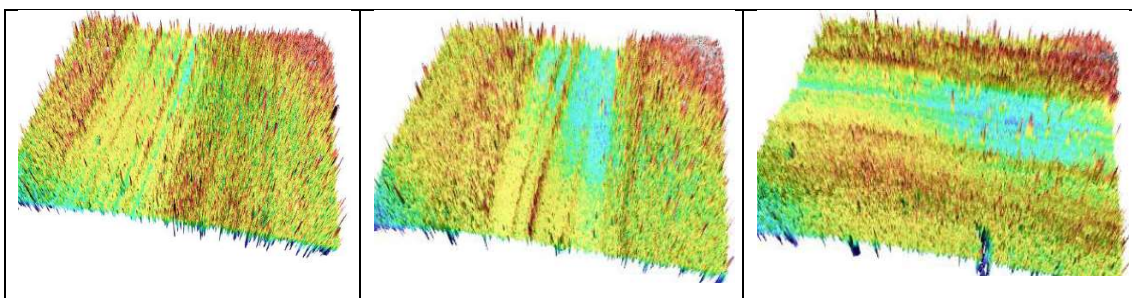


Ilustración 41: Imágenes de los surcos de la probeta recubierta r12.

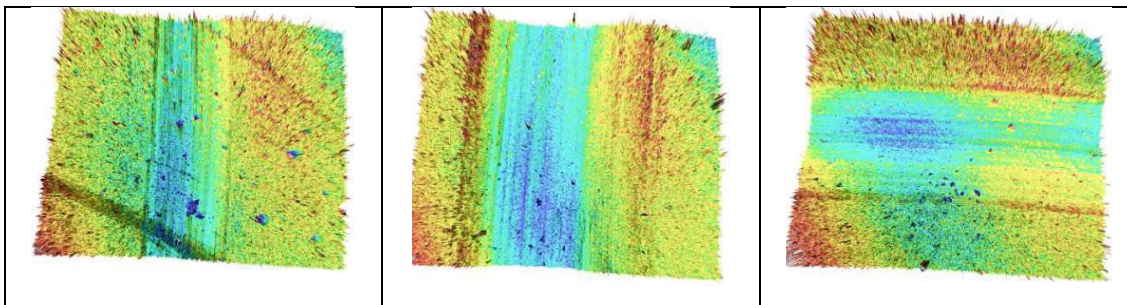


Ilustración 42: Imágenes de los surcos de la probeta recubierta r16.

Con el primer método, ASTM G99-17, se emplea el microscopio para obtener el valor del ancho del surco. Conociendo este valor y otros parámetros del ensayo, como son el radio de ensayo y el radio de la esfera del pin. Se emplea la ecuación (4) para el cálculo del volumen perdido y con ese valor se calcula el coeficiente de desgaste con la fórmula (5) utilizando también la carga, el radio de ensayo y el número de ciclos. Los resultados obtenidos para los distintos radios de ensayo en las probetas sin recubrir se muestran en la Tabla 8. Se calcula la media del volumen perdido y el coeficiente de desgaste según los datos tomados de las tres zonas de un mismo surco.

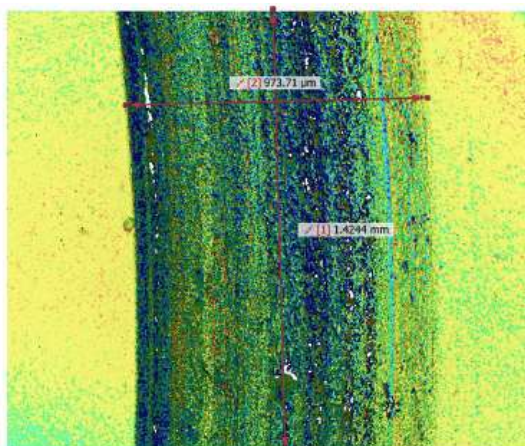


Ilustración 43: Ejemplo toma de medidas en el surco.

rubi_sin								
	V perdido (mm ³)	Coefficiente de desgaste k (m ³ /Nm)	radio de ensayo (mm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	carga (N)	Nº ciclos	MEDIAS
R8 20000 rev 40 N	0,74	1,85E-14	8	810,05	3	40	20000	MEDIA V perdido:
	2,61	6,50E-14	8	1232,2	3	40	20000	1,54780 mm³
	1,29	3,21E-14	8	973,71	3	40	20000	MEDIA k:
								3,85E-14 m³/Nm
R12 20000 rev 40 N	3,70	6,13E-14	12	1208,4	3	40	20000	MEDIA V perdido:
	4,31	7,15E-14	12	1272	3	40	20000	3,72493 mm³
	3,17	5,25E-14	12	1148	3	40	20000	MEDIA k:
								6,18E-14 m³/Nm
R16 20000 rev 40N	15,09	1,88E-13	16	1754,90	3	40	20000	MEDIA V perdido:
	19,27	2,40E-13	16	1903,80	3	40	20000	15,83762 mm³
	13,15	1,64E-13	16	1676,20	3	40	20000	MEDIA k:
								1,97E-13 m³/Nm

Tabla 8: Resultados desgaste según ASTM G99-17 probetas sin recubrir.

Los resultados del ensayo en las probetas recubiertas son los mostrados en la Tabla 9. De igual manera que en la anterior, se calcula la media del volumen perdido y el coeficiente de desgaste según los datos obtenidos en las tres zonas medidas.

rubi_rec								
	V perido (1) (mm ³)	Coefficiente de desgaste k (m ³ /Nm)	radio d ensayo (mm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	carga (N)	Nº ciclos	MEDIAS
R8 20000 rev 40 N	1,98	4,93E-14	8	1124,2	3	40	20000	MEDIA V perdido:
	1,95	4,84E-14	8	1116,9	3	40	20000	1,75901 mm³
	1,35	3,35E-14	8	988,3	3	40	20000	MEDIA k:
								4,37E-14 m³/Nm
R12 20000 rev 40 N	2,84	4,71E-14	12	1106,7	3	40	20000	MEDIA V perdido:
	1,38	2,29E-14	12	870,18	3	40	20000	2,20253 mm³
	2,39	3,96E-14	12	1044,8	3	40	20000	MEDIA k:
								3,65E-14 m³/Nm
R16 20000 rev 40 N	0,92	1,14E-14	16	690,17	3	40	20000	MEDIA V perdido:
	1,10	1,37E-14	16	734,02	3	40	20000	0,88576 mm³
	0,63	7,89E-15	16	610,32	3	40	20000	MEDIA k:
								1,10E-14 m³/Nm

Tabla 9: Resultados desgaste según ASTM G99-17 probetas recubiertas.

Los resultados obtenidos se representan en una gráfica (Ilustración 44) en la que se comparará el coeficiente de desgaste de las probetas recubiertas y las sin recubrir.

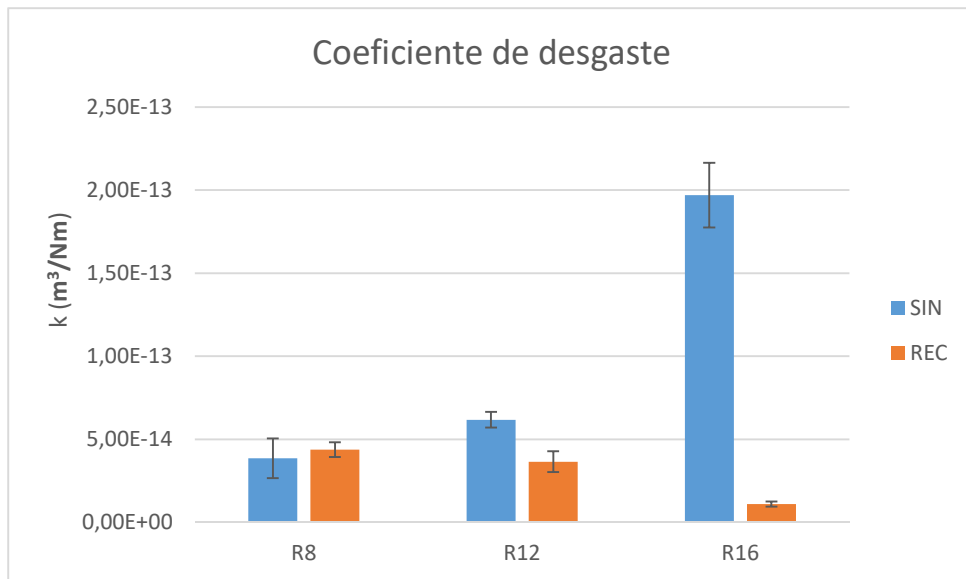


Ilustración 44: Comparación de k entre probetas recubiertas y sin recubrir para distintos radios (ASTM).

A continuación se calculan los resultados en función de las imágenes obtenidas en el confocal procesadas por el software. Se obtiene directamente el volumen perdido y a partir de este dato el coeficiente de desgaste siguiendo la misma fórmula que anteriormente. Los resultados obtenidos para las probetas sin recubrir se muestran en la Tabla 10.

Referencia	Radio de ensayo (mm)	Volumen medido (μm^3)	longitud medida (μm)	Volumen perdido (m^3)	nºciclos	Carga (N)	Coeficiente de desgaste	Valor medio
Rubi_sin	8	1598000	1699,9	4,7252E-11	20000	40	1,1751E-15	
	8	1020000	1425,5	3,5967E-11	20000	40	8,9442E-16	8,3536E-16
	8	497500	1424,4	1,7556E-11	20000	40	4,3659E-16	
	12	14310000	1702	6,3393E-10	20000	40	1,051E-14	
	12	12310000	1425,7	6,5102E-10	20000	40	1,0793E-14	1,0245E-14
	12	10750000	1424,4	5,6903E-10	20000	40	9,4338E-15	
	16	69120000	3403,7	2,04E-09	20000	40	2,5384E-14	
	16	54920000	2847,8	1,94E-09	20000	40	2,4106E-14	2,6959E-14
	16	71280000	2838,7	2,52E-09	20000	40	3,1388E-14	

Tabla 10: Resultados desgaste obtenidos con microscopía en probetas sin recubrir.

Se calculan los valores medios entre las tres zonas de medida sobre un mismo surco. De igual forma se hace con los resultados de las probetas recubiertas mostrados en la Tabla 11.

Referencia	Radio de ensayo (mm)	Volumen medido (μm^3)	longitud medida (μm)	Volumen perdido (m^3)	nºciclos	Carga (N)	Coefficiente de desgaste	Valor medio
Rubi_rec	8	2922000	1699	8,6448E-11	20000	40	2,1498E-15	
	8	2609000	1416,9	9,2556E-11	20000	40	2,3017E-15	1,7778E-15
	8	1007000	1427,5	3,5459E-11	20000	40	8,8179E-16	
	12	290800	1697	1,292E-11	20000	40	2,142E-16	
	12	250800	1427,6	1,3246E-11	20000	40	2,196E-16	2,0308E-16
	12	200300	1427,1	1,0582E-11	20000	40	1,7544E-16	
	16	200300	1703,6	1,182E-11	20000	40	1,4697E-16	
	16	200300	1420,2	1,4179E-11	20000	40	1,763E-16	1,6613E-16
	16	200300	1429,6	1,4085E-11	20000	40	1,7514E-16	

Tabla 11: Resultados desgaste obtenidos con microscopía en probetas recubiertas.

Al igual que en el método ASTM, se representan los resultados en una gráfica recogida en la Ilustración 45.

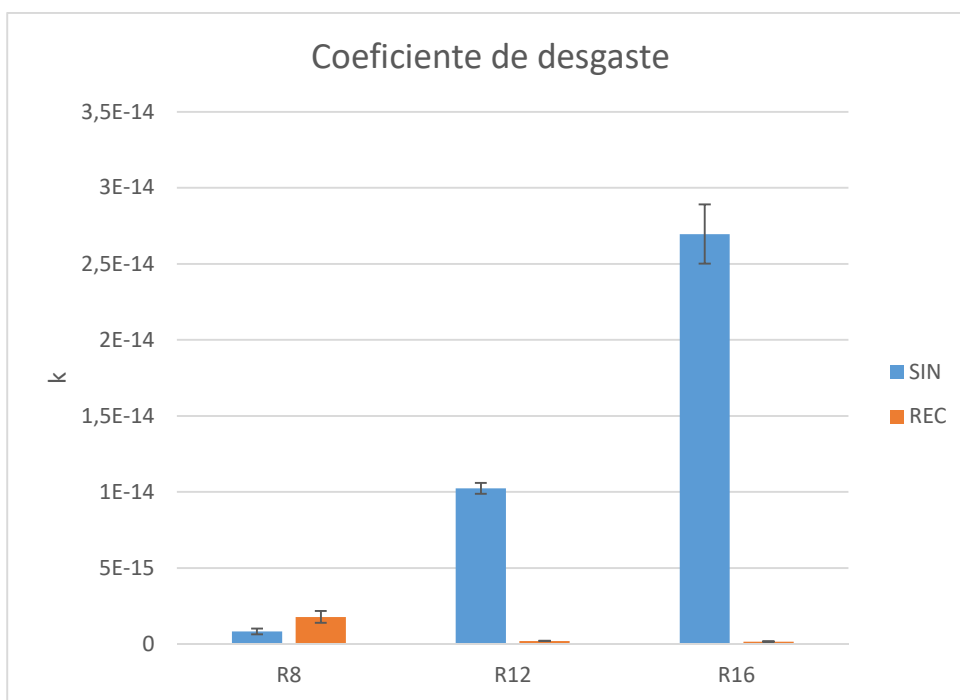


Ilustración 45: Comparación de k entre probetas recubiertas y sin recubrir para distintos radios (microscopía).

Los resultados obtenidos en el caso del cálculo mediante el estándar ASTM G99-17 para el coeficiente de desgaste muestran lo siguiente:

- Para el radio de 8 mm, se obtienen resultados del mismo orden de magnitud y valores similares.

- Para el radio 12 mm, los resultados también son del mismo orden, resultando superior el coeficiente el desgaste en el caso de la probeta recubierta.
- En el caso del radio de 16 mm, los valores presentan una diferencia más clara, siendo el coeficiente de desgaste un orden de magnitud superior en el caso de la probeta sin recubrir.

Se considera el cálculo realizado a partir de microscopía como más preciso debido a que, en el caso del cálculo empleando el estándar ASTM, se realiza la medida suponiendo una geometría perfecta del surco, es decir, que es igual a la parte de la esfera que ha penetrado. En realidad, la forma que tendrá el surco no será la de esa porción perfecta de esfera. También se supone un valor de ancho de surco con el que es posible que se esté considerando parte del surco zonas que se han visto ligeramente afectadas durante el ensayo pero que en realidad no forman parte de él, siendo los volúmenes perdidos calculados mayores que los reales [4].

Con el confocal se puede medir el volumen real que se ha perdido en la zona del surco y diferenciar las zonas del surco donde el desgaste es real de una manera más precisa [4].

4.6. CORROSIÓN.

De los ensayos de corrosión realizados mediante el método electroquímico de polarización lineal, se obtienen las curvas de intensidad de corriente frente a la diferencia de potencial aplicado. Se realizan dos ensayos para la muestra recubierta y la no recubierta.

De las curvas se obtendrán como resultado un valor de intensidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

Las curvas de polarización obtenidas son las siguientes:

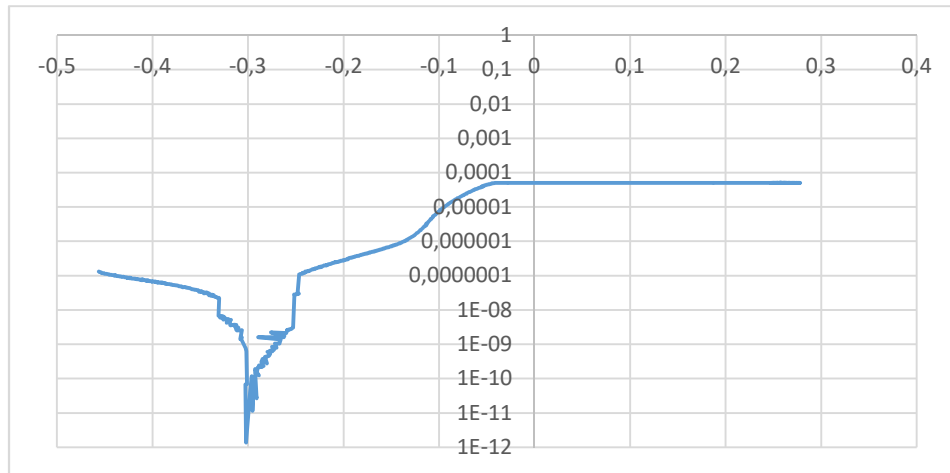


Ilustración 46: Curva Tafel probeta sin recubrir 1.

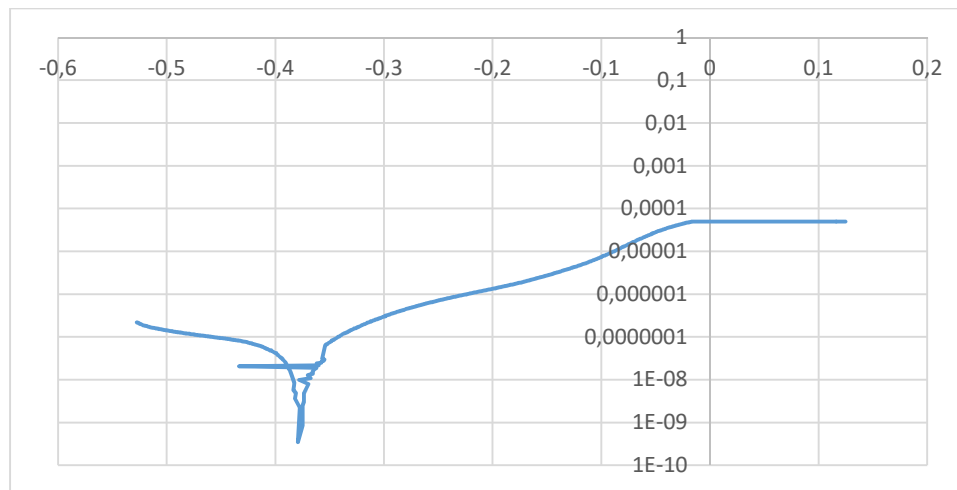


Ilustración 47: Curva Tafel probeta sin recubrir 2.

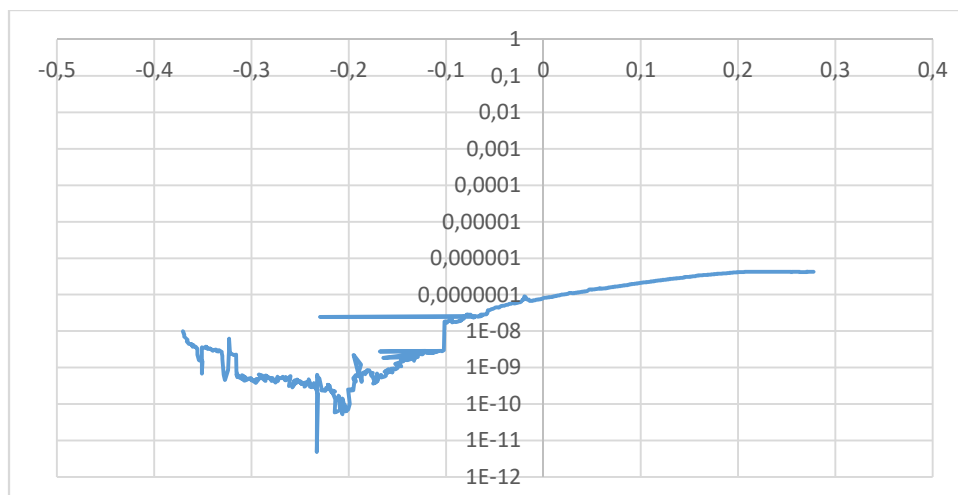


Ilustración 48: Curva Tafel probeta recubierta 1.

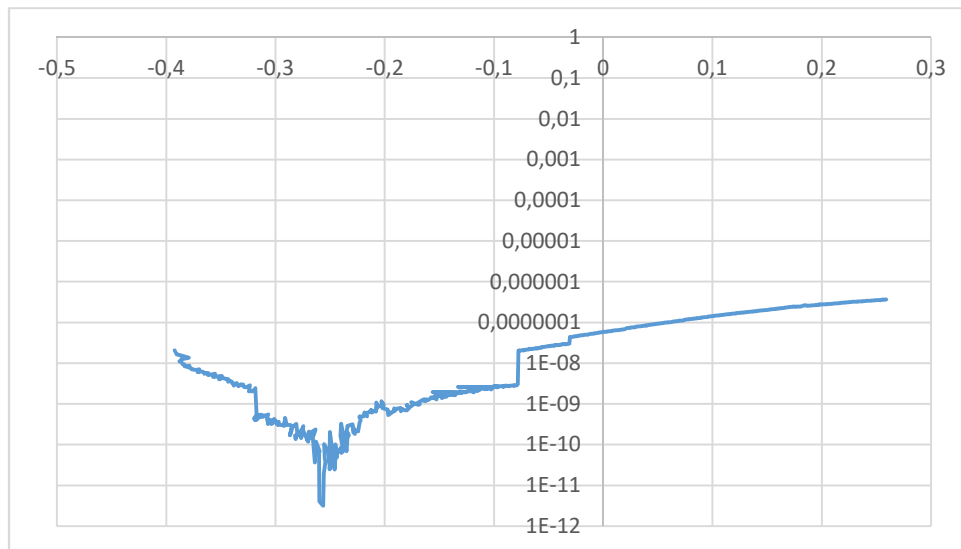


Ilustración 49: Curva Tafel probeta recubierta 2.

Como se puede observar en las curvas de polarización obtenidas, en el caso de las probetas sin recubrir, existe bastante diferencia entre los valores de E_{corr} de los dos ensayos. Esto puede deberse a la variabilidad del proceso experimental y a la dificultad de trabajo con probetas tan pequeñas a la hora de hacer el ensayo con el material y equipo disponible. Para poder seleccionar como bueno uno de los valores se ha realizado la comparación con otros estudios similares sobre carburo de tungsteno. Se determina que el ensayo de la probeta sin recubrir número 2 es más preciso al obtenerse un valor casi idéntico al obtenido en el artículo que trata la corrosión de distintos tipos de carburo de tungsteno de P. Pereira et al. [45].

Se considera entonces que el resultado obtenido en el ensayo ha sido una intensidad de corrosión (i_{corr}) de $-0,3787$ V y un potencial de corrosión (E_{corr}) de $3,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En el caso de las probetas recubiertas, en el primer ensayo se observa claramente que existe mucha dispersión en la gráfica y no se aprecia claramente el potencial de corrosión ni se puede extraer ningún dato. Esto provoca que no se puedan obtener resultados más que del segundo ensayo, en el que se aprecia una menor dispersión y se pueden extraer como valores de intensidad de corrosión y de potencial de corrosión de $0,0062 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $-0,2597$ V, respectivamente.

Se puede considerar entonces que las probetas recubiertas presentan una mejor resistencia a la corrosión, debido a que:

- El valor de la intensidad de corrosión es notablemente menor, lo cual denota una mejor resistencia a la corrosión.
- El potencial de corrosión es más positivo, lo cual indica que la tendencia a iniciarse la corrosión es menor.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES.

En este trabajo se han estudiado las propiedades del recubrimiento de CrAlSiN implantado por PVD sobre carburo de tungsteno, en concreto con cobalto como metal aglomerante. Se compararan los resultados con los obtenidos en otras probetas del mismo sustrato sin ningún tipo de recubrimiento. Principalmente se valorará la resistencia al desgaste y a la corrosión, principales propiedades que se buscan en aquellas aplicaciones en las que se usa el carburo de tungsteno y los recubrimientos PVD duros, como es el mecanizado en condiciones extremas. El objetivo del recubrimiento será el de reducir el desgaste que sufre la pieza y el de sufrir menos corrosión, protegiendo a la pieza de los distintos fenómenos que afectan, en lo que a corrosión se refiere, al carburo de tungsteno. En concreto, se trataba de un carburo de tungsteno calidad P20, orientado principalmente al mecanizado y a las resistencias a altas temperaturas, en el que se empleó cobalto como aglutinante; y un recubrimiento de CrAlSiN implantado por PVD mediante la tecnología de HIPIMS.

Se han realizado una serie de ensayos con el objetivo de evaluar las propiedades comentadas y otras propias del recubrimiento. También se han comparado los resultados con los obtenidos en estudios similares. Parte de los mismos se han podido llevar a cabo en los laboratorios de los que dispone la Universidad Pública de Navarra, mientras que los restantes han sido realizados por la Asociación de Industria Navarra (AIN).

De los resultados obtenidos se pueden puntualizar los siguientes aspectos acerca del recubrimiento:

- La composición del recubrimiento es la esperada, según los elementos que se encuentran en él y la cantidad en la que se encuentran los mismos. Esto ha podido ser observado en el ensayo GDOES. También se puede estimar un espesor aproximado de 3,5 micras.
- El ensayo calotest pudo confirmar que el espesor del recubrimiento era de casi 3,7 micras, que junto a la capa de transición y la de anclaje se iba hasta las más de 4,5 micras. En este caso, como capa de anclaje fue empleado CrN, con la finalidad de mejorar la adherencia.

- En el scratch test, que tiene por objetivo evaluar la adherencia del recubrimiento, se han obtenido valores de LC2 de 33,3 N y de LC3 de 63,7 N. Estos valores, en comparación con la adherencia de este mismo recubrimiento sobre el mismo sustrato mostrada en otros estudios, son más bajos.

El resto de ensayos, en los cuales se comparaban las propiedades de las probetas recubiertas con las de las no recubiertas, han mostrado lo siguiente:

- El ensayo de nanoindentación mostró que la dureza era mucho mayor en el caso de la probeta recubierta, con un valor de 34,4 GPa frente a los 15,2 de la probeta sin recubrir. Mediante la evaluación del módulo elástico y las distintas relaciones H/E y H^3/E^2 también se pudo determinar que la resistencia al desgaste iba a ser mayor en el caso de la probeta recubierta.
- En el ensayo de tribología se evaluó la resistencia al desgaste y se obtuvo como resultado, por el método de microscopía, que las probetas recubiertas presentaban un valor de coeficiente de desgaste hasta dos órdenes de magnitud inferior que en las no recubiertas. Esto era más claro en los dos radios de ensayo mayores.
- La resistencia a la corrosión resultó a su vez superior en el caso de las probetas recubiertas, presentando un potencial de corrosión más positivo y una intensidad de corrosión más baja.

Se puede concluir entonces que la implantación de este tipo de recubrimientos PVD estaría justificada sobre piezas de carburo de tungsteno para la mejora de su resistencia al desgaste, a la corrosión y su dureza. Principalmente sería de aplicación para aquellas condiciones más extremas, ya sean por un desgaste severo o por un entorno agresivo de corrosión o de corrosión en caliente.

Sin embargo, se considera que se debería investigar con el objetivo de obtener adherencias superiores del recubrimiento, ya que la mejora de propiedades no tendrá demasiado impacto si la adherencia del recubrimiento no es buena y este sufre delaminaciones.

Habría que determinar si esta baja adherencia proviene de una mala implantación, caso en el que se debería realizar ensayos de adherencia sobre otras probetas implantadas revisando los parámetros del proceso y el proceso de limpieza exhaustivo que se debe llevar a cabo de forma previa.

En el caso de no ser por una mala implantación, se debería tratar de mejorar la adherencia, ya que se considera insuficiente. Esto podría llevarse a cabo mediante el uso de otra capa de anclaje, mediante una mejor preparación superficial previa o por el cambio en el modo de implantación. Existen estudios en los que se mejora la adherencia de estos recubrimientos mediante su implantación empleando la tecnología HPPMS y el incremento del flujo de nitrógeno y argón desde la activación previa durante la limpieza de la superficie, durante la implantación de la capa de anclaje y de la capa en sí [46].

También se debería realizar, como ya se ha comentado, una comparativa entre muestras recubiertas por HIPIMS y MAIP, para evaluar si los resultados obtenidos en el estudio [42] podrían obtenerse para la aplicación del recubrimiento en piezas. En ese estudio comparativo deberían compararse también el resto de propiedades para ver si sigue siendo apto para algunas de las aplicaciones. Sin embargo, debería darse prioridad a la mejora de la adherencia.

CAPÍTULO 6
BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. Ceratizit.com, “Carburo de tungsteno”, [En línea]. Disponible en: <https://www.ceratizit.com/int/es/company/blog/2021/blogposting-cemented-carbide.html>
- [2]. A. J. Gant, M. G. Gee y A.T. May, “The evaluation of tribo-corrosion synergy for WC–Co hardmetals in low stress abrasion”, *Wear*, Vol. 256, 2004, pp. 500-516.
- [3]. FMD carbide, “Carburo de tungsteno. Calidades”, [En línea]. Disponible en: <https://www.fmd-hm.com/calidades/>
- [4]. Adrián Claver Alba, “Estudio comparativo de las propiedades tribomecánicas de recubrimientos DLC depositados mediante HIPIMS con pulsos positivos sobre aceros de herramientas”. Trabajo fin de máster. Universidad Pública de Navarra, 2020.
- [5]. Tekniker, “Recubrimientos PVD”, [En línea]. Disponible en: <https://www.tekniker.es/es/pvd>
- [6]. K. Gupta, R.F. Laubscher, J. Paulo Davim y N.K. Jain, “Recent developments in sustainable manufacturing of gears: a review”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 112, part 4, pp. 3320-3330, 2016.
- [7]. A. K. Sharma, A. K. Tiwari y A. Rai Dixit, “Effects of Minimum Quantity Lubrication (MQL) in machining processes using conventional and nanofluid based cutting fluids: A comprehensive review”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 127, pp. 1-18, 2016.
- [8]. A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Miguez, G. Pinto y L. Fernandes, “On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications”, *Procedia Manufacturing*, Vol. 17, pp. 746-757, 2018.

- [9]. A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Miguez, G. Pinto y L. Fernandes, "On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications", *Procedia Manufacturing*, Vol. 17, pp. 746-757, 2018.
- [10]. K. Bobzin, "High-performance coatings for cutting tools", *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Vol. 18, pp. 1-9, Alemania, 2017.
- [11]. J.A. Garcia, R. Rodriguez, *Recubrimientos por PVD*.
- [12]. D. M. Sanders y A. Anders, "Review of Cathodic Arc Deposition Technology at the Start of the New Millennium", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, pp. 78-90, 2000.
- [13]. B. K. Tay, Z. W. Zhao y D. H. C. Chua, "Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique", *Materials Science and Engineering*, R 52, pp. 1-48, 2006.
- [14]. M. Ali, E. Hamzah, I.A. Qazi y M.R.M. Toff, "Effect of cathodic arc PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate", *Current Applied Physics*, Vol. 10, pp. 471-474, 2010.
- [15]. www.jeol.co.jp, "Electron Beam Source for Electron Beam Deposition", Jeol products.
- [16]. E. Almandoz, "Desarrollo de recubrimientos PVD cuaternarios de tipo nitruro, óxido y oxinitruro para aplicaciones de trabajo en caliente", Tesis doctoral, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2017.
- [17]. www.photonexport.com, "Blancos de Pulverización Catódica: Usos y proceso de fabricación", products.
- [18]. www.dentonvacuum.com, "Productos y tecnologías", [En línea]. Disponible en: <https://www.dentonvacuum.com/products/>
- [19]. P. J. Kelly y R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, Vol. 56, pp. 159-172, 2000.

- [20]. www.semicore.com, “Sistemas de pulverización catódica”, [En línea]. Disponible: <http://www.semicore.com/sputtering-systems>
- [21]. T. Konishi, K. Yukimura y K. Takaki, “Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS”, *Surface and coatings technology*, Vol. 286, pp. 239-245, 2016.
- [22]. L. Wang, J. Jin, C. Zhu, G. Li, X. Kuang y K. Huang, “Effects of HiPIMS pulse-length on plasma discharge and on the properties of WC-DLC coatings”, *Applied surface science*, Vol. 487, pp. 526-538, 2019.
- [23]. J.A. Santiago, I. Fernandez-Martinez, et al., “Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HIPIMS metal ion etching pretreatment”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 349, pp. 787-796, 2018.
- [24]. Xuehui Hao, Qixiang Fan et al., “Structural, mechanical and corrosion behaviors of the homogeneous and gradient CrAlSiN coatings in 3.5% NaCl solution”. *Journal of materials research and technology*. Vol. 15, 2021 , pp. 2781-2791.
- [25]. Chi Lung Chang, Chun-Hong Huan et al., “Propiedades mecánicas de recubrimientos multicapa amorfos y cristalinos de CrN/CrAlSiN fabricados con HPPMS”. *Surfaces and interfaces*, Vol. 31, 2022.
- [26]. Rafael Rodríguez Trias, “Ingeniería de superficies. Fricción y desgaste”. Universidad Pública de Navarra.
- [27]. I. Hutchings, “Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials”, Elsevier Science, 1992.
- [28]. José Alberto Salazar, “Introducción a los Fenómenos de Corrosión: tipos, factores influyentes y control para la protección del material”, [En línea]. Disponible en: https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0379-39822015000300127

- [29]. Sümran Bilgin, Onur Güler et al., “Effect of TiN, TiAlCN, AlCrN, and AlTiN ceramic coatings on corrosion behavior of tungsten carbide tool”. *Journal of the Australian Ceramic Society*, Vol. 57, 2021, pp. 263–273.
- [30]. [www.spectrumba.de](https://www.spectrumba.de/en/gdoes-theory.html), “GDOES theory”, [En línea]. Disponible en: <https://www.spectrumba.de/en/gdoes-theory.html>
- [31]. [www.tribotechnic.com](https://www.tribotechnic.com/index.php), “Calotest”, [En línea]. Disponible en: <https://www.tribotechnic.com/index.php>
- [32]. R. Lucchini, “Nanoindentación de capas finas de ZrW”, Trabajo final de carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2009.
- [33]. F. Ye y X. Sun, “Nanoindentation response analysis of TiN-Cu coating deposited by magnetron sputtering”, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 28, pp. 40-44, 2018.
- [34]. S. Sabooni, E. Galinmoghaddam, et al., “Microstructure and adhesion strength quantification of PVD bi-layered ZnMg-Zn coatings on DP800 steel”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 359, pp. 227-238, 2019.
- [35]. M. Varga, M. Flasch y E. Badisch, “ Introduction of a novel tribometer especially designed for scratch, adhesion and hardness investigation up to 1000°C”, *The Journal of Engineering Tribology*, Vol. 231, issue: 4, pp.469-478, Austria, junio, 2015.
- [36]. [www.labclinics.com](https://www.labclinics.com/2019/04/30/inmunofluorescencia-campo-amplio-versus-confocal/), “Microscopía confocal”, [En línea]. Disponible en: <https://www.labclinics.com/2019/04/30/inmunofluorescencia-campo-amplio-versus-confocal/>
- [37]. Instituto de Ingeniería Eléctrica (Universidad de la República), “Microscopio Láser Confocal”, Uruguay.
- [38]. ASTM G99-17, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org.

[39]. Sonia García Rodríguez, “Nuevas tecnologías de recubrimiento y modificación microestructural de aleaciones de magnesio para el transporte”. Tesis doctoral, 2019, Universidad Rey Juan Carlos.

[40]. Bernat Bosch Romà, “Resistència a la corrosió dels carburs cimentats en medi salí”. Trabajo fin de grado, 2015, Universitat politècnica de Catalunya.

[41]. Josep Ramón i Marín, “Evaluación del daño producido por corrosión en medio salino en las propiedades mecánicas de los carburos cementados”. Trabajo fin de grado, 2016, Universitat politècnica de Catalunya.

[42]. Shihong Zhang, Lei Wang et al., “A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by multi-arc ion plating: Microstructure and mechanical properties”. Surface & Coatings technology. Vol. 214, 2013, pp. 160-167.

[43]. A. Leyland y A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour” Wear, Vol. 246, pp. 1-11, 2000.

[44]. D. Galvan, Y.T. Pei y J.Th.M. De Hosson, “Deformation and failure mechanism of nano-composite coatings under nano-indentation”, Surf. Coat. Technol., Vol. 200, pp. 6718-6726, 2006.

[45]. P. Pereira, A.M. Ferrero Rocha, et al., “Corrosion resistance of WC hardmetals with different Co and Ni-based binders”. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 104, 2022.

[46]. Chi-Lung Chang, Chun-Hong Huang et al., “Mechanical properties of amorphous and crystalline CrN/CrAlSiN multilayer coating fabricated using HPPMS”. Surfaces and interfaces, Vol. 31, 2022.