

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

MEJORA DE LA ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DUROS SOBRE ACEROS EN BASE A METODOS DE PRETRATAMIENTO DEL SUBTRATO POR PROCESOS DE PLASMA

Patricia María Perillo

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

“Profesor JORGE A. SABATO”

**Mejora de la adherencia de recubrimientos duros sobre
aceros en base a métodos de pretratamiento del substrato
por procesos de plasma***

Lic. Patricia Maria Perillo

**Director: Dr. Adolfo B. Rodrigo
Codirectora: Dra. Cristina Oviedo**

(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1998

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento eterno al Dr. Adolfo Rodrigo y Dra. Cristina Oviedo por la dirección y conducción del presente trabajo.

Al personal profesional y técnico de los grupos de Metalografía, Microscopía Electrónica y Caracterización de Superficies y de los laboratorios de Difracción de Rayos X y Microsonda Electrónica y Recubrimientos y Tratamientos Superficiales de la Unidad Actividad Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por su colaboración y ayuda oportuna en relación con la caracterización del material procesado.

Al Dr. Nestor Fuentes por la ordenación y compaginación final del presente trabajo.

A todas aquellas personas que en forma directa o indirecta participaron en la ejecución de esta tesis.

INDICE

Capítulo I: Introducción

I.1	Antecedentes sobre el presente trabajo.....	1
I.2	Objetivos de la tesis.....	2
I.3	Organización del trabajo de tesis.....	2

Capítulo II: Consideraciones generales

II.1	Sobre la naturaleza de la adherencia	4
II.2	Factores condicionantes de la adherencia.....	5
II.2.1	Interfase película-substrato.....	6
II.2.2	Microestructura del recubrimiento.....	8
II.2.3	Tensiones intrínsecas.....	10
II.2.4	Mecanismos de degradación de adherencia dependientes del tiempo.....	10
II.3	Métodos de mejora de adherencia.....	11
II.3.1	Limpieza superficial del substrato.....	11
II.3.2	Endurecimiento del substrato por nitruración previa.....	12
II.3.3	Deposición de una intercapa de titanio.....	13
II.4	Métodos de medición de adherencia.....	13
II.4.1	Prueba de indentación.....	14
II.4.2	Prueba de rayado.....	15

Capítulo III: Descripción del equipamiento utilizado

III.1	Reactor de plasma CVD.....	17
III.2	Medición de adherencia.....	20
III.3	Medición de microdureza.....	28
III.4	Medición de espesores de recubrimientos.....	30
III.5	Otras técnicas de análisis.....	31
III.5.1	Microscopía electrónica de barrido.....	31
III.5.2	Difracción de rayos X.....	32
III.5.3	Microsonda electrónica.....	34
III.5.4	Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X.....	34

Capítulo IV: Experiencias realizadas

IV.1	Caracterización de los substratos utilizados.....	37
IV.1.1	Análisis químico.....	38
IV.1.2	Análisis metalográfico.....	40

IV.1.3 Microdureza.....	42
IV.1.4 Análisis de fases presentes.....	43
IV.1.5 Tensiones residuales.....	44
IV.2 Proceso de nitruración por plasma.....	45
IV.2.1 Determinación del espesor de la capa nitrurada.....	48
IV.2.2 Dureza del sustrato en función del tiempo de nitruración.....	54
IV.2.3 Efectos de la nitruración sobre las tensiones residuales.....	56
IV.2.4 Estudio de las fases presentes por difracción de rayos X.....	58
IV.3 Proceso dúplex de nitruración-recubrimiento de TiN.....	61
IV.3.1 Determinación de propiedades de los recubrimientos producidos.....	64
IV.3.2 Medición de la adherencia del TiN en función del tiempo de nitrurado.....	71
IV.4 Proceso de recubrimientos de Ti-TiN.....	72
IV.4.1 Medición del espesor y dureza del recubrimiento de Ti.....	73
IV.4.2 Adherencia del TiN en función del espesor de la capa de Ti.....	74

Capítulo V: Discusión de los resultados

V.1 Proceso dúplex de nitruración-recubrimiento.....	76
V.2 Proceso de recubrimientos previo de Ti -TiN.....	80

Capítulo VI: Conclusiones.....86

Referencias.....	89
------------------	----

Capítulo I: Introducción

I.1) Antecedentes sobre el presente trabajo

Este trabajo forma parte de las actividades de investigación y desarrollo asociadas al acuerdo entre la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) sobre producción de recubrimientos duros por técnicas de plasma, para su aplicación a herramientas de corte. Desde este punto de vista, en 1995 se inició un estudio sobre la adherencia de recubrimientos de TiN producidos por plasma CVD sobre sustratos de acero tipo AISI M2, en el que se determinó la adherencia de dichos recubrimientos utilizando un equipo de rayado en función de distintas variables del proceso y propiedades del sustrato. El presente trabajo constituye una extensión de las actividades originales, incluyendo el efecto de nuevos parámetros en la adherencia de dichos recubrimientos.

En su contexto más amplio, la adherencia de un recubrimiento se refiere a la habilidad del conjunto sustrato-recubrimiento, considerado como un sistema mecánico, para resistir sin deterioro deformaciones elasto-plásticas producidas por sollicitaciones externas en condiciones de servicio, sin degradación en el tiempo.

Por su importancia práctica de la adherencia de los recubrimientos, existen numerosos estudios tendientes a determinar los mecanismos básicos que la condicionan [1], [2] y al desarrollo de métodos precisos para su medición [3], [4]. Un importante esfuerzo se ha realizado también en la búsqueda de métodos para mejorarla en base a distintos procedimientos: métodos rigurosos de limpieza del sustrato previo a la deposición [1], nitruración previa del sustrato en lo que ha dado en llamarse "proceso dúplex" de nitruración-recubrimiento [5], deposición de una delgada capa de titanio entre el sustrato y el recubrimiento [6], deposición bajo condiciones de irradiación con iones

energéticos [7] y deposición bajo condiciones de irradiación con fotones [8]. Si bien algunos de estos métodos de mejora de la adherencia son de uso corriente a nivel industrial, existe todavía un conocimiento insuficiente de los mecanismos detallados que promueven la mejora y de las condiciones óptimas de aplicación de dichos métodos.

I.2) Objetivos de la tesis

El presente trabajo tiene por objeto contribuir al mejor conocimiento de los métodos de mejora de adherencia basados en nitruración previa del sustrato y en la deposición de una intercapa de titanio entre el sustrato y el recubrimiento, para el caso de recubrimientos de TiN producidos por plasma CVD (Chemical Vapor Deposition). A tal efecto se utilizó un reactor de plasma CVD para producir tanto los recubrimientos de TiN como los correspondientes pre-tratamientos del sustrato. Las experiencias se realizaron utilizando sustratos planos de acero rápido similar AISI M2.

En el caso del proceso dúplex, se analizó en detalle el efecto de la duración del proceso de nitruración sobre la adherencia del recubrimiento. En el caso de la deposición de una intercapa de titanio, se estudió el efecto del espesor de la intercapa sobre la adherencia del recubrimiento de TiN. En ambos casos, se analizaron los mecanismos responsables de la mejora de la adherencia y las condiciones óptimas para aplicación de los métodos estudiados.

I.3) Organización del trabajo de tesis

La presentación del trabajo se ha estructurado de la siguiente manera:

- En el Capítulo I se presentan la introducción al tema y los objetivos de la tesis.

- En el Capítulo II se discuten la naturaleza de la adherencia y sus factores condicionantes, los métodos de mejora de la adherencia y las técnicas de medición de la misma para el caso de recubrimientos duros.
- En el Capítulo III se describen el equipamiento empleado y las técnicas utilizadas.
- En el Capítulo IV se presentan los resultados de las experiencias realizadas.
- En el Capítulo V se realiza la discusión de los resultados obtenidos.
- En el Capítulo VI se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo II: Consideraciones generales

II.1) Sobre la naturaleza de la adherencia

De acuerdo a las normas ASTM [9] la adherencia se define como la condición en la cual dos superficies están unidas por fuerzas de valencia, por anclajes mecánicos o por ambos. La adherencia de un recubrimiento al sustrato sobre el cual está depositado es una de las propiedades más relevantes del mismo desde el punto de vista funcional, pues condiciona su vida útil. En consecuencia, el diseño integral del sustrato-recubrimiento a efectos de lograr una máxima adherencia es un requisito fundamental cuando lo que se pretende es desarrollar un recubrimiento efectivo desde el punto de vista práctico.

Aún cuando es de importancia crítica, la adherencia es una de las propiedades menos entendidas de un recubrimiento. Esto es, en parte, resultado de la falta de métodos adecuados para medir cuantitativamente la "adherencia", lo que dificulta la verificación de modelos teóricos para su análisis.

En particular, el término "adherencia" se refiere a dicha propiedad a nivel de la interfase entre ambas superficies. No obstante, en la práctica, el conjunto sustrato-recubrimiento se comporta como un sistema mecánico único que reacciona ante deformaciones producidas por solicitaciones externas en condiciones de servicio. Como resultado, pueden existir fallas mecánicas del sistema de tipo cohesivo (fallas en el recubrimiento o en el sustrato) o fallas de tipo adhesivo (fallas en la interfase); ambas llevan a la consecuente pérdida de utilidad de la pieza recubierta. Por tanto, debe tenerse en cuenta que si bien el análisis de la adherencia a nivel interfacial es importante, éste es solamente uno

de los aspectos a considerar desde el punto de vista de la integridad del conjunto recubrimiento-substrato como sistema mecánico en condiciones de servicio.

Cuando se logra un contacto suficientemente íntimo en la interfase entre la película y el substrato, se establecen fuerzas de interacción entre los átomos o moléculas de ambos componentes del sistema que son las responsables de la adherencia. Estas fuerzas son el resultado de interacciones de tipo físico y de tipo químico a nivel atómico. Las primeras son fuerzas de van der Waals, que pueden clasificarse como de tipo London, Debye o Keesom dependiendo respectivamente en si ninguno, uno o ambos de los átomos / moléculas apareados poseen dipolos eléctricos. La energía de unión es débil en este caso, del orden de 0.1 eV. Las fuerzas de tipo químico corresponden a enlaces de tipo covalente, iónico o metálico entre los átomos/moléculas involucrados. Este tipo de interacciones tiene una energía de unión considerablemente más fuerte, del orden de hasta 10 eV. Conociendo la energía de unión y el número y tipo de enlaces por unidad de superficie, es posible calcular la energía superficial de unión (i.e.: Joules/m²). No obstante, a efectos de calcular la correspondiente fuerza de unión, es necesario conocer la ley de variación de la fuerza de interacción con la separación interatómica/molecular ($F = -dU/dr$, donde U es la energía de unión correspondiente a la posición de equilibrio atómico/molecular), que a su vez depende del tipo de unión establecida (i.e.: van del Waals, covalente, etc.) [2].

II.2) Factores condicionantes de la adherencia

Más allá de las consideraciones efectuadas arriba sobre las fuerzas responsables de la adherencia a nivel atómico / molecular, existe un número de efectos macroscópicos que son los que en última instancia determinan la adherencia a nivel práctico. Por ejemplo, es evidente de lo indicado

precedentemente que una mayor cantidad de uniones por unidad de superficie producirá una mejor adherencia interfacial, por lo cual es de importancia una superficie de contacto lo mayor posible entre el recubrimiento y el sustrato. Esto sugiere que una película compacta depositada sobre un sustrato ligeramente rugoso tendrá mejor adherencia que una película porosa sobre un sustrato altamente pulido. En la práctica, los principales factores macroscópicos determinantes de la adherencia son:

- 1) Tipo de interfase establecida entre la película y el sustrato
- 2) Microestructura del recubrimiento
- 3) Tensiones intrínsecas en el recubrimiento
- 4) Efectos de degradación a largo plazo

II.2.1) Interfase película-sustrato

Las características de la región interfacial formada durante la deposición depende de la morfología del sustrato y del tipo de interacción entre los átomos / moléculas que se depositan con los correspondientes del sustrato. De acuerdo a estos factores, es posible distinguir cuatro tipo de interfases [3]:

- interfase abrupta (domina interacción de van der Waals)
- interfase compuesta (dominan reacciones químicas)
- interfase de difusión (dominan efectos de solubilidad)
- interfase de anclaje mecánico (dominan efectos de rugosidad superficial del sustrato)

* **Interfase abrupta.** Si no hay reacciones químicas entre los átomos / moléculas componentes del recubrimiento y del sustrato y hay bajas velocidades de interdifusión entre ellos, ocurren cambios abruptos en las propiedades del material. En estas condiciones, se tiene una interfase abrupta caracterizada por un repentino cambio de propiedades entre la película y el sustrato, dentro de una distancia del orden del espaciado atómico (1-5 Å). De esta forma los defectos quedan confinados en una

interfase plana y delgada, que se caracteriza por altos gradientes de tensiones, lo que promueve una pobre adherencia.

- * **Interfase compuesta.** En este caso la interfase está caracterizada por una capa o estructura multicapa de varias dimensiones atómicas de espesor, creada por reacciones químicas y difusión entre los átomos del sustrato y la película. Los compuestos formados son frágiles, debido a las altas tensiones generadas por los cambios volumétricos que acompañan a la reacción química. La adherencia es generalmente buena si la capa interfacial es delgada, pero es pobre si la capa formada es gruesa [10].
- * **Interfase de difusión.** Si los materiales del recubrimiento y del sustrato tienen una alta solubilidad, los efectos de difusión dominan. Hay un cambio gradual de propiedades entre la composición de la película y el sustrato. La mutua solubilidad de la película y el sustrato impide la formación de compuestos interfaciales. En general, este tipo de interfases promueve una alta adherencia.
- * **Interfase de anclado mecánico.** Una alta rugosidad superficial del sustrato tiende a promover una interfase caracterizada por un trabado mecánico entre el material del recubrimiento y el del sustrato. La fuerza de la adhesión depende primariamente de las propiedades mecánicas de la película, el sustrato y de la geometría interfacial. Este tipo de interfase puede promover una alta adherencia.

La Figura II.1 ilustra esquemáticamente los tipos de interfases discutidos.

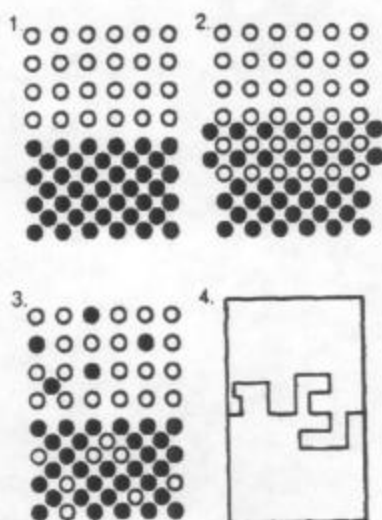


Figura. II.1. Ilustración esquemática de distintos tipos de interfases:

1) abrupta; 2) compuesta; 3) de difusión; 4) mecánica

II.2.2) Microestructura del recubrimiento

La microestructura del recubrimiento está determinada por la nucleación y el crecimiento de la película. La nucleación de los átomos depositados depende de las interacciones átomo-substrato y de la movilidad superficial de los mismos. A su vez, el crecimiento del recubrimiento está determinado por la movilidad superficial de los átomos depositados, por los arreglos atómicos y por el subsecuente reagrupamiento de la estructura [1].

La Figura II.2. ilustra el diagrama de zonas estructurales de Movchan-Demchishin para recubrimientos producidos por técnicas de deposición atomística, de acuerdo a un modelo propuesto por dichos autores [11]. En dicho gráfico, T representa la temperatura del sustrato y T_m la temperatura de fusión del material depositado. En la zona 1 la temperatura de deposición es baja y el desarrollo de la microestructura está controlado por una baja movilidad superficial y por la geometría de la superficie del sustrato. En particular, debido al carácter atomístico de la deposición y a la existencia de crestas y valles en la

topografía superficial del sustrato a nivel microscópico, los átomos incidentes tienden a depositarse en las crestas de la superficie las que a su vez proyectan "sombras" que reducen la deposición de átomos en los valles de la misma. Como resultado, tienden a formarse estructuras columnares delgadas débilmente unidas entre sí. En la zona 2 la temperatura de deposición es mayor y por tanto hay mayor movilidad. Los límites columnares se vuelven como bordes de grano. Finalmente, la zona 3 se caracteriza por recristalización y crecimiento de grano, lo que produce una estructura más equiaxial.

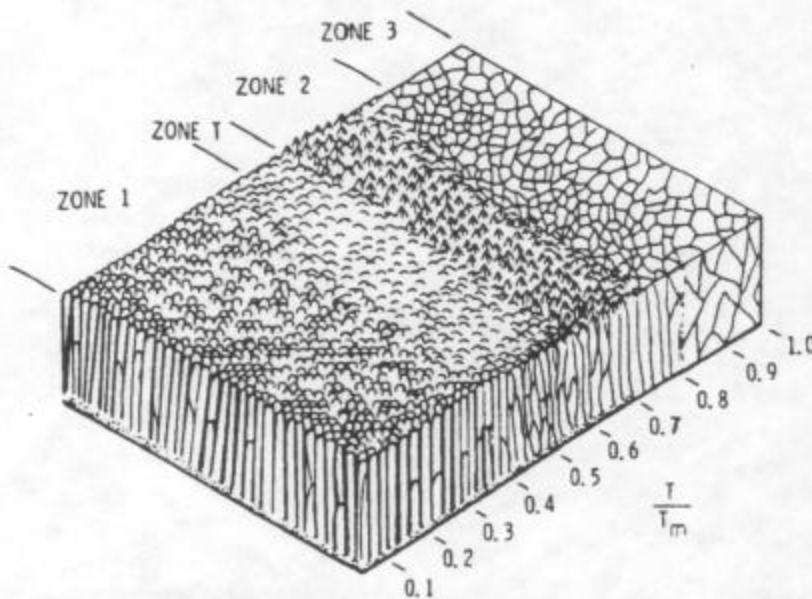


Figura II.2: Diagrama de la microestructura en función de la temperatura de deposición y el punto de fusión

Tanto la temperatura de deposición, como ya se ha indicado, como el bombardeo de la superficie del sustrato por iones positivos ("sputtering") afectan en forma importante la microestructura del recubrimiento. En particular, este último ayuda a eliminar elementos contaminantes de la superficie del sustrato durante la etapa de nucleación y formación del recubrimiento, a producir un recubrimiento con una estructura más densa y permite también controlar las tensiones residuales en la película. Todos estos efectos contribuyen a una mejor adherencia del recubrimiento.

II.2.3) Tensiones intrínsecas

Los recubrimientos producidos por técnicas de deposición por plasma están usualmente sujetos a condiciones de tensiones internas, las cuales afectan su adherencia al sustrato. Estas pueden ser de naturaleza intrínseca, que son las inducidas durante el proceso de deposición, o de naturaleza extrínseca, que están asociadas a la expansión térmica combinada sustrato-recubrimiento. Las tensiones intrínsecas provienen de fuentes tales como incorporación de impurezas, orden estructural incompleto, o reordenamiento estructural.

Las tensiones intrínsecas son de tipo compresivo o de tracción para recubrimientos producidos por técnicas de vacío. En particular, para técnicas de plasma con bombardeo de iones positivos las tensiones son de tipo compresivo y su magnitud puede controlarse regulando el potencial de referencia que produce dicho bombardeo. En general, la adherencia de un recubrimiento decrece al aumentar el valor de sus tensiones intrínsecas y en muchos casos el uso de una estructura distendida puede resolver los problemas de adherencia.

Las tensiones intrínsecas dependen de varios parámetros del proceso de recubrimiento: la velocidad de deposición de la película, el ángulo de incidencia de los átomos que se depositan, la presencia de gases residuales, la temperatura de deposición y la intensidad del bombardeo iónico del sustrato [1].

II.2.4) Mecanismos de degradación de adherencia dependientes del tiempo

Las características de la interfase pueden cambiar con el tiempo si existen mecanismos que permitan una lenta migración de gases o vapores reactivos hacia la misma. En este sentido, la existencia de porosidad y

reactivos hacia la misma. En este sentido, la existencia de porosidad y pequeños agujeros en el recubrimiento son indeseables, pues favorecen este tipo de procesos [1]

II.3) Métodos de mejora de la adherencia

En adición al control de los distintos parámetros del proceso de deposición que promueven una buena adherencia, existen en la práctica procedimientos específicos que permiten incrementar la adherencia de un recubrimiento. A los efectos del presente trabajo, se discuten brevemente tres de los procedimientos más utilizados industrialmente, que son:

- limpieza superficial del sustrato
- endurecimiento del sustrato por nitruración previa
- deposición de una intercapa de Ti entre el sustrato y el recubrimiento de TiN

II.3.1) Limpieza superficial del sustrato

La condición de limpieza de la superficie del sustrato es de fundamental importancia en relación con la adherencia del recubrimiento, por cuanto la presencia de material extraño sobre la misma puede dar lugar a la formación de zonas de baja energía de unión entre el material depositado y el de la superficie, lo que lleva a fallas prematuras de adherencia.

En general, los contaminantes superficiales pueden ser capas formadas por reacción de elementos externos con el material del sustrato (óxidos, compuestos de carbono, etc.), capas de gases adsorbidos (vapor de agua, gases atmosféricos), contaminantes de composición variable y partículas contaminantes (polvo) [1]. Con el objeto de promover una alta adherencia del recubrimiento, es mandatorio realizar una exhaustiva limpieza de la superficie del sustrato de modo de reducir tanto como sea posible la concentración de los contaminantes superficiales. A tal efecto, se utilizan en la práctica distintos métodos de limpieza superficial que consisten, en general, en procesos

químicos desengrasantes en cuba de ultrasonido seguidos de un proceso de limpieza dentro de la misma cámara de vacío. Este último consiste en una limpieza secuencial por plasma (H_2) y por bombardeo con iones positivos (Ar). En el primer caso, el hidrógeno activado por el plasma reacciona con el oxígeno y el carbono adsorbidos en la superficie del sustrato, formando H_2O y CH_4 , que pasan a la fase gaseosa y se eliminan de la cámara de vacío a través del sistema de bombeo de gases. En el segundo caso, se aplica un potencial negativo al sustrato de modo de producir un bombardeo de iones positivos (sputtering) de argón sobre la superficie del sustrato. Este bombardeo produce una limpieza efectiva de contaminantes superficiales tales como capas de óxido, etc.

II.3.2) Endurecimiento del sustrato por nitruración previa

Este es uno de los métodos a estudiar en el presente trabajo y se basa en el hecho de que la carga crítica de adherencia medida por el método de rayado aumenta linealmente con la microdureza del sustrato. Experiencias previas realizadas en el Laboratorio de Recubrimientos de la CNEA demostraron este resultado, como se ilustra en la figura II. 3 [12].

En el método de medición de adherencia por rayado se produce una deformación elasto-plástica del conjunto recubrimiento-sustrato que genera importantes tensiones en el conjunto y que lleva a la pérdida de adherencia por fallas adhesivas o cohesivas del mismo. Al aumentar la microdureza del recubrimiento, se requiere una fuerza mayor para alcanzar la misma deformación que lleva a la falla de adherencia. En consecuencia, la mejora de la adherencia al aumentar la microdureza del sustrato puede interpretarse como un resultado directo del aumento de la capacidad portante del sustrato.

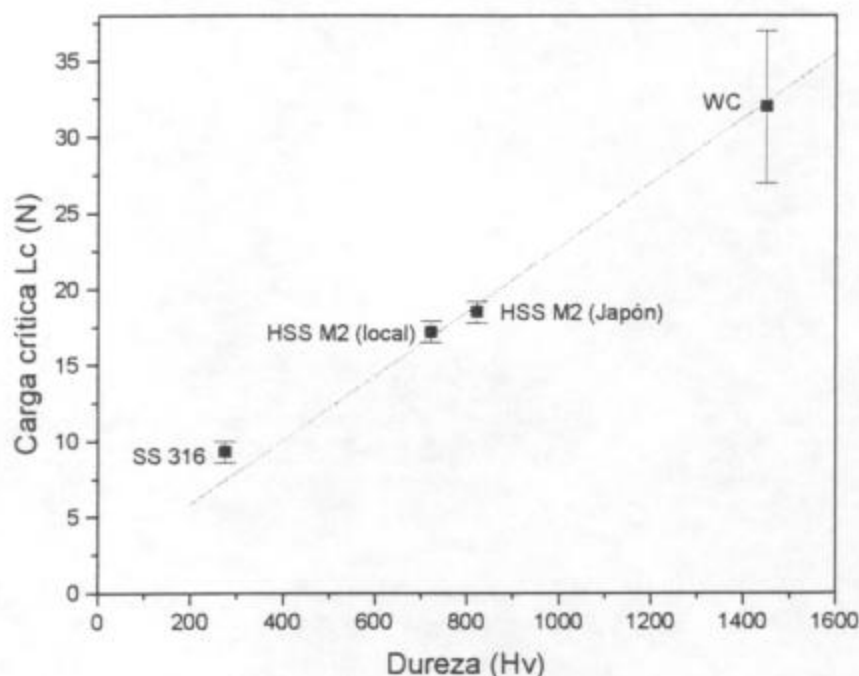


Figura II.3: Variación de la carga crítica de adherencia en función de la dureza del sustrato para recubrimientos de TiN de 4 μm de espesor producidos por plasma-CVD

II.3.3) Deposición de una intercapa de titanio

En este caso, el incremento de la adherencia resulta de una mejora de las propiedades de la interfase que se genera al depositar el Ti sobre el sustrato de acero. Este método permite mejorar significativamente la adherencia en el caso de recubrimientos de TiN.

II.4) Métodos de medición de adherencia

Una clasificación de los métodos existentes no es simple, ya que la cantidad medida, que representa la adherencia de la película, puede ser completamente diferente dependiendo del método en particular considerado. Algunos de los parámetros cuantitativos seleccionados para la evaluación

práctica de la adherencia son: tensiones de tracción, tensiones de corte, resistencia al astillado, resistencia a la propagación de fisuras y resistencia a la deformación elasto-plástica del conjunto substrato-recubrimiento. Aunque la mayoría de estas técnicas son cuantitativas, ya que proveen un número o factor de mérito para cuantificación de la adherencia, solo pocas dan como resultado una cantidad con una interpretación física directa.

Existen numerosas referencias que describen los distintos tipos de métodos de medición de adherencia [4], [13-17]. No obstante, para recubrimientos duros altamente adherentes, los métodos utilizados son los de indentación y de rayado.

II.4.1) Prueba de Indentación

Se usa un indentador Vickers o Brale para producir una impronta sobre la superficie del recubrimiento. Las indentaciones son repetidas bajo condiciones de cargas crecientes hasta que se observan fracturas laterales sobre la superficie alrededor de la punta indentadora. La carga a la cual la fractura aparece se llama "carga crítica" P_c . Dicha carga crítica provee una medida cuantitativa relativa de la adherencia. Una alternativa a este modo de determinación de la adherencia consiste en la medición de la pendiente del gráfico que representa el diámetro de fractura en función de la carga de indentación aplicada para cargas relativamente altas, para las cuales la tensión compresiva promedio aplicada por el indentador es prácticamente independiente de la carga. En estas condiciones, la pendiente medida en esta zona del gráfico provee una medida de la adherencia relativa, a igualdad de propiedades del recubrimiento [15], [16].

Ventajas:

- 1) simplicidad para implementación
- 2) indentación simple y estática
- 3) resultados relativamente independientes de la dureza del substrato

- 4) útil para recubrimientos duros.

Desventajas: medidas relativas de adherencia.

II.4.2) Prueba de Rayado (Scratch Test)

El método de rayado es el más utilizado para la evaluación de la adherencia de recubrimientos duros. Este método se describirá en detalle en el capítulo III.2. En este caso, se utiliza una punta dura (usualmente diamante) que desliza sobre el recubrimiento con velocidad constante, al mismo tiempo que aumenta la fuerza que ejerce dicha punta sobre la película, según se ilustra en la Figura II.4. El incremento de la fuerza aplicada produce una deformación elasto-plástica creciente del conjunto recubrimiento-substrato, que genera tensiones en el conjunto. La fuerza de carga para la cual se produce la falla, que puede ser de tipo cohesivo/adhesivo, se denomina "carga crítica" de adherencia, L_c .

Ventajas:

- 1) relativa simplicidad para implementación
- 2) útil para recubrimientos duros.

Desventajas:

- 1) los resultados son muy sensibles a las condiciones de la punta indentadora. La punta de diamante se daña fácilmente, por lo que en repetidos ensayos sobre una misma muestra, se obtienen valores de carga crítica decrecientes [16]
- 2) valores relativos de adherencia
- 3) resultados sensibles a la dureza del substrato y espesor de la película.

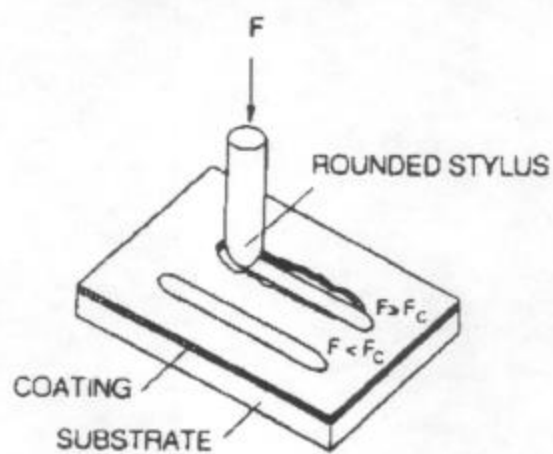


Figura II.4. Esquema del método de rayado

Capítulo III: Descripción del equipamiento utilizado

III.1) Reactor de plasma CVD

Para los procesos de nitruración, deposición de Ti y de TiN se utilizó un reactor de plasma CVD diseñado y construido en la CNEA (Figura III.1.1). El reactor consta de una cámara de vacío, en la que se inyectan los gases para los distintos procesos. La cámara tiene un diámetro de 30 cm y una altura de 40 cm y posee dos sistemas de vacío independientes: uno de alto vacío (10^{-5} Torr) para desgasado de la cámara previo a la deposición, formado por una bomba mecánica y una difusora y otro de vacío intermedio (10^{-3} Torr) constituido por una bomba mecánica para evacuar los gases en condiciones de proceso.

En el caso de la deposición de TiN se utilizan nitrógeno, hidrógeno, y tetracloruro de titanio como gases de trabajo. Los caudales de nitrógeno e hidrógeno se ajustan con controladores automáticos de flujo y las presiones en la cámara de vacío se miden con un vacuómetro Penning en condiciones de alto vacío y con una unidad de tipo capacitivo durante el proceso. El tetracloruro de titanio está contenido en un reservorio controlado termostáticamente de forma tal de ajustar a voluntad su presión de vapor. El vapor es conducido a la cámara de reacción haciendo burbujear una corriente de hidrógeno a través del líquido y el flujo de TiCl_4 se determina sobre la base del flujo de hidrógeno y la relación de presiones parciales de gas y vapor en el reservorio. A fin de evitar que el HCl formado durante el proceso y el TiCl_4 que no ha reaccionado ingresen a la bomba de vacío, se evacuan los gases a través de una trampa de N_2 líquido, la que es cuidadosamente limpiada luego de cada operación del sistema.

El plasma se forma en base a una descarga eléctrica entre 2 electrodos paralelos de 20 cm de diámetro con 5 cm de espacio entre los mismos, alimentado por una fuente de poder de corriente continua (0-2500 V, 5A) en ambos procesos, según se ilustra esquemáticamente en la Figura III.1.2. La

superficie del ánodo tiene perforaciones de 1 mm de diámetro distribuidas uniformemente en toda el área, que permiten el ingreso de los gases de trabajo. El sustrato está montado sobre un electrodo auxiliar insertado diametralmente en el plano medio entre los electrodos principales y está aislado eléctricamente de los mismos. Este electrodo está conectado a una fuente de poder de corriente continua independiente que permite ajustar su potencial entre 0 y -600 V. En adición, este electrodo auxiliar posee un calefactor resistivo y una termocupla, para medir y controlar la temperatura del sustrato independientemente de las condiciones de la descarga. En el proceso de nitruración se utiliza una mezcla gaseosa de hidrógeno y nitrógeno. Durante este proceso, el electrodo auxiliar que soporta el sustrato se conecta como cátodo y ambos electrodos planos paralelos se conectan en paralelo como ánodos de la descarga según se indica en la Figura III.1.3. Por el contrario, durante los procesos de deposición de Ti o de TiN, los 2 electrodos planos paralelos se conectan como cátodo y ánodo de la descarga principal, respectivamente, en tanto que el potencial del electrodo auxiliar portasustrato se ajusta de modo de dar un potencial negativo de referencia al sustrato (típicamente -300 V en condiciones de proceso), de acuerdo a lo indicado en la Figura III.1.2.

Las condiciones de descarga pueden observarse visualmente a través de ventanas de pyrex o cuarzo ubicadas diametralmente sobre dos ejes perpendiculares entre sí. Estas ventanas también permiten el análisis de la radiación emitida por el plasma utilizando espectrometría óptica, a fin de identificar las especies presentes en fase gaseosa y también para insertar sondas de tipo electrostático para medir la temperatura y concentración de electrones del plasma. Mediciones realizadas en condiciones de deposición de TiN indican una temperatura de electrones $T_e \sim 1$ eV y una concentración de $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ para una presión total de la mezcla gaseosa de 1 Torr [19].

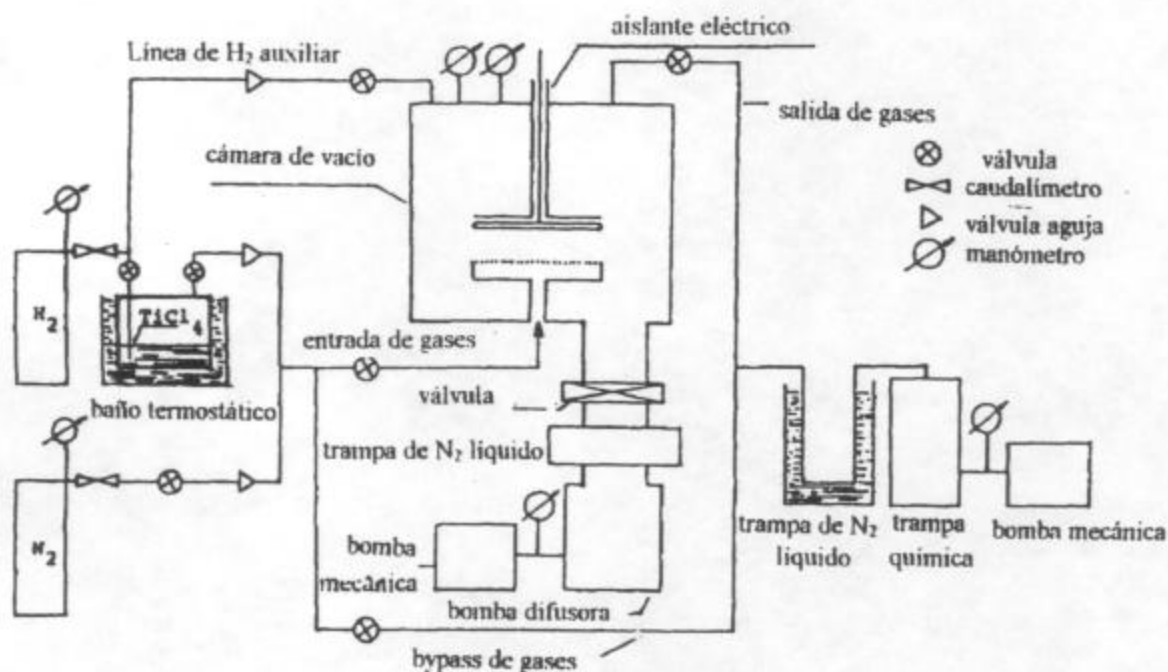


Figura III.1.1 Diagrama del reactor de plasma CVD

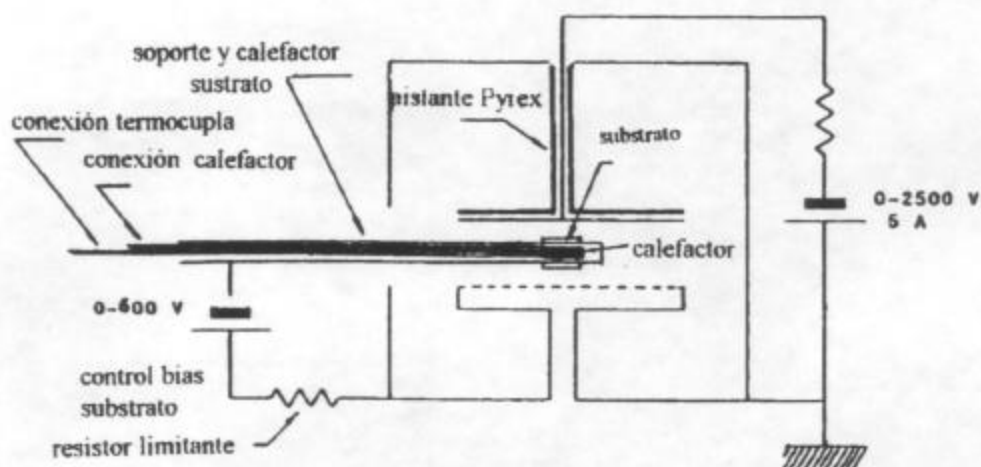


Figura III.1.2 Diagrama eléctrico para deposición de TiN

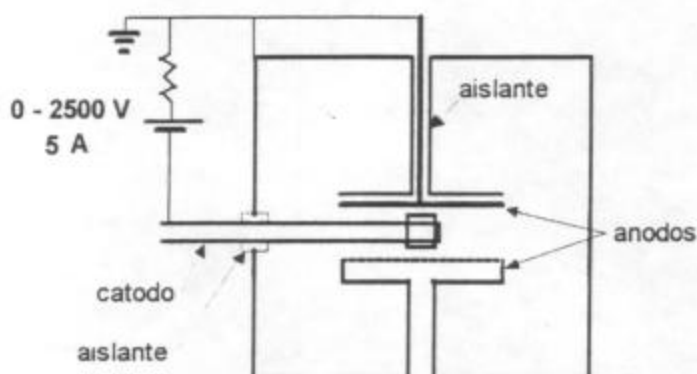


Figura III.1.3 Diagrama eléctrico para nitruado

III.2) Medición de adherencia (Scratch test)

Tal como se discutió en la sección II.4.2, la técnica de rayado es la más utilizada para medición de adherencia de películas delgadas duras. En este trabajo se utilizó un equipo de rayado diseñado y construido en la CNEA. El equipo consta de una punta Rockwell C (radio: 0.2 mm) de diamante, que constituye el indentador. El sustrato recubierto se monta sobre una pequeña morsa que está fija a una plataforma que desliza bajo el indentador, con velocidad fija y constante (0,068 mm/seg). La fuerza aplicada por el indentador sobre la superficie del recubrimiento aumenta linealmente con el tiempo. Ambos movimientos están controlados por motores eléctricos paso a paso y la fuerza aplicada por el indentador sobre el sustrato (0,04 N/seg) se mide utilizando una celda de carga, con lectura digital en el rango 0-60 N.

La determinación de la carga crítica puede hacerse por medios ópticos o por emisión acústica [20]. El proceso de rayado es también acompañado por las señales de emisión acústica que son pequeñas en magnitud cuando la película adhiere a bajas cargas. Las ondas acústicas resultantes del daño del recubrimiento se registran usando un detector de emisión acústica sintonizado a una frecuencia de 100 kHz. La señal resultante da los valores de la raíz cuadrática media de la onda de emisión acústica y es registrada junto con la

señal de la fuerza aplicada. Cuando se produce la falla de adherencia del recubrimiento, la señal acústica muestra un súbito cambio que incluye oscilaciones de alta frecuencia. La fuerza para la cual se produce este cambio en la señal acústica se identifica con la carga crítica de adherencia.

Las rayas producidas por el indentador sobre el recubrimiento se observaron en las experiencias realizadas con un microscopio óptico, con una magnificación de 400X. A efectos de determinar la carga crítica de adherencia se adoptó el criterio de tomar como tal a la correspondiente a la primera falla adhesiva o cohesiva observada en el recubrimiento con pérdida parcial del mismo. En estas condiciones, la carga crítica L_c se determinó en base a la medida de la longitud del trazo producido hasta la primera falla observada en el recubrimiento, conociendo la velocidad de incremento de la carga aplicada. Para cada muestra recubierta se efectuaron sistemáticamente 5 rayas y se tomó el valor promedio de los valores individuales de adherencia obtenidos en cada caso. El error típico en las mediciones realizadas en base a este método es del orden de 20%, de acuerdo a las fluctuaciones estadísticas observadas en los valores registrados.

La técnica de rayado permite, en principio, vincular la carga crítica de adherencia con la tensión de corte o con el trabajo necesario para separar la película del sustrato y existen numerosas referencias sobre este particular [21]. Sin embargo, según lo discutido en II.1, se producen en la práctica modos de falla mucho más complejos que la simple falla adhesiva a nivel de interfase contemplada en las teorías existentes, que involucran también fallas cohesivas, en las que la falla que conduce a la separación de la película se inicia en el propio recubrimiento o en el sustrato, como resultado de las tensiones generadas por la deformación elasto-plástica del conjunto recubrimiento-sustrato. En adición, los resultados de esta prueba están afectados por distintos factores, tanto intrínsecos - *propios del equipo* - como extrínsecos -

propios de las propiedades del conjunto recubrimiento-substrato- cuyos efectos no siempre son predecibles a priori.

Por tanto, si bien en principio la técnica de rayado es sencilla desde el punto de vista de su implementación, la interpretación de los resultados obtenidos en términos de una tensión crítica de falla no lo es y, en general, lo usual en la práctica es tomar el valor de la carga crítica de adherencia como un valor relativo de referencia de la bondad del recubrimiento producido, en relación con su habilidad de resistir la deformación elasto-plástica producida por el indentador, habida cuenta de los factores intrínsecos y extrínsecos de la medición. En particular, en vista de estos factores, no es usualmente posible una comparación directa de resultados obtenidos con distintos equipos de rayado.

A continuación se discuten los factores intrínsecos y extrínsecos más importantes que contribuyen a determinar la carga crítica de adherencia.

Factores intrínsecos

- Velocidad de aplicación de la carga [22]. La velocidad de aplicación de la carga dL/dt y la velocidad de desplazamiento del recubrimiento bajo el indentador dx/dt están íntimamente vinculados y pueden afectar el resultado de la medición de la carga crítica si dL/dx no es una constante en el equipo utilizado. En particular, se observa que la carga crítica aumenta con dL/dx . Esto puede explicarse considerando que cuanto mayor sea la longitud de la raya correspondiente a un incremento de carga dado, tanto mayor será la probabilidad de que el indentador encuentre en su paso una zona propensa a falla por defectos localizados del conjunto recubrimiento-substrato. En la práctica este efecto puede controlarse con operación del equipo en condiciones de $dL/dx = \text{constante}$.
- Radio del indentador [22]. La carga crítica determinada por rayado depende del radio del indentador R , con una ley de escala que varía entre $R^{0.85}$ y $R^{1.10}$ de acuerdo al valor de dL/dx empleado en el ensayo. Conceptualmente, este

efecto puede entenderse considerando que cuanto mayor es la superficie del indentador que produce la impronta, tanto menor es la deformación elasto-plástica del recubrimiento-substrato para una carga dada, lo que reduce la probabilidad de falla adhesiva o cohesiva del sistema. Este efecto es controlable en la práctica manteniendo constante el radio del indentador y usualmente se adopta el radio $R = 0.2 \text{ mm}$, por cuanto corresponde a indentadores de tipo Rockwell C de inmediata accesibilidad comercial.

- Condición de la superficie del indentador [18], [22]. El desgaste y daño de la punta de diamante del indentador es una de las causas más serias de irreproducibilidad en la determinación de la carga crítica de adherencia por rayado. En la práctica, se observa que la carga crítica determinada con un mismo indentador decrece en forma significativa con el número de veces de uso -de rayas producidas- del indentador, lo que limita la vida útil de la punta a unas pocas rayas. Algunos autores han observado una reducción de la carga crítica en un 50% luego de 10 rayas producidas por el indentador [18]. El número de rayas al cabo de las cuales debe descartarse el indentador depende de la dureza del recubrimiento cuya adherencia se busca determinar, y de las características cristalinas del diamante utilizado y no hay criterios que permitan una determinación a priori de la vida útil del indentador. En la práctica, el criterio más utilizado es verificar regularmente el estado del indentador por observación en base a microscopía electrónica u óptica y realizar mediciones sobre muestras con recubrimientos "patrón". Es usual también rotar periódicamente la punta del indentador para verificar variaciones en la carga crítica medida. De acuerdo a la experiencia en las presentes mediciones, la vida útil de un indentador es típicamente del orden de 10-20 rayas, en la práctica.

Factores extrínsecos

- Dureza del substrato: [22] cuanto mayor es la dureza del substrato tanto mayor es su capacidad portante del recubrimiento y, en consecuencia, tanto

mayor es la carga necesaria para producir una deformación del conjunto recubrimiento-substrato que lleve a una falla de adherencia. Como resultado, la carga crítica de adherencia aumenta con la dureza del recubrimiento, con una ley lineal, según lo observado en experiencias previas en el laboratorio de recubrimientos de la CNEA según se ilustra en la Figura II.3 [12] y en experimentos de otros investigadores [17].

- **Espesor del recubrimiento:** experiencias en el laboratorio de recubrimientos de la CNEA [12] y en otros laboratorios [23] indican que la carga crítica de adherencia de recubrimientos duros aumenta en forma lineal con el espesor del recubrimiento. Este resultado puede interpretarse considerando que un recubrimiento de mayor espesor sobre un mismo tipo de substrato requiere una carga mayor para alcanzar el grado de deformación y de tensiones que producen su falla de adherencia.
- **Efectos de fricción:** las tensiones generadas en la interfase recubrimiento-substrato por efecto de las fuerzas de fricción entre el indentador y el material del recubrimiento dependen del coeficiente de fricción entre los materiales involucrados en la prueba de rayado. En la práctica, se utilizan indentadores de diamante, nitruro de boro cúbico (CBN) o acero, entre otros, cuyos coeficientes de fricción difieren entre sí. Experiencias realizadas en distintos laboratorios [14], [24] indican que cuanto mayor es la fricción entre el indentador y el recubrimiento tanto menor es la carga crítica de adherencia medida, lo que indica claramente el efecto de las fuerzas de fricción sobre las tensiones generadas en la interfase.

De la discusión precedente es evidente que una comparación de valores de la carga crítica de adherencia para un conjunto de substratos recubiertos tiene sentido solamente si en los ensayos se mantienen constantes los factores intrínsecos y extrínsecos que condicionan las mediciones. En las experiencias realizadas se ha cumplido con este requisito, por lo que se considera que los resultados obtenidos representan en forma consistente variaciones de adherencia asociadas a los procesos estudiados en este trabajo.

Es oportuno comentar brevemente sobre el modo de falla observado en las experiencias de rayado realizadas. Como se indicó anteriormente, existen diferentes tipos de falla, que incluyen modos de tipo adhesivo o cohesivo, o combinaciones de ambos [25]. El modo específico de falla que se observa para un recubrimiento y sustrato dados depende de la naturaleza y características de estos y del método de deposición utilizado [26]. En las presentes experiencias, en prácticamente la totalidad de los casos, las fallas fueron de tipo cohesivo-adhesivo, resultantes de la acumulación de tensiones en el sistema recubrimiento-sustrato en la región deformada y comprimida por el avance del indentador. Este tipo de falla es muy común en recubrimientos duros y ha sido observada y analizada por distintos investigadores [26]. Una vista general de las rayas producidas se ilustra en la Figura III.2.1. Las Figuras III.2.2 y III.2.3 muestran vistas de detalle y con distinta magnificación de las fallas típicas observadas.

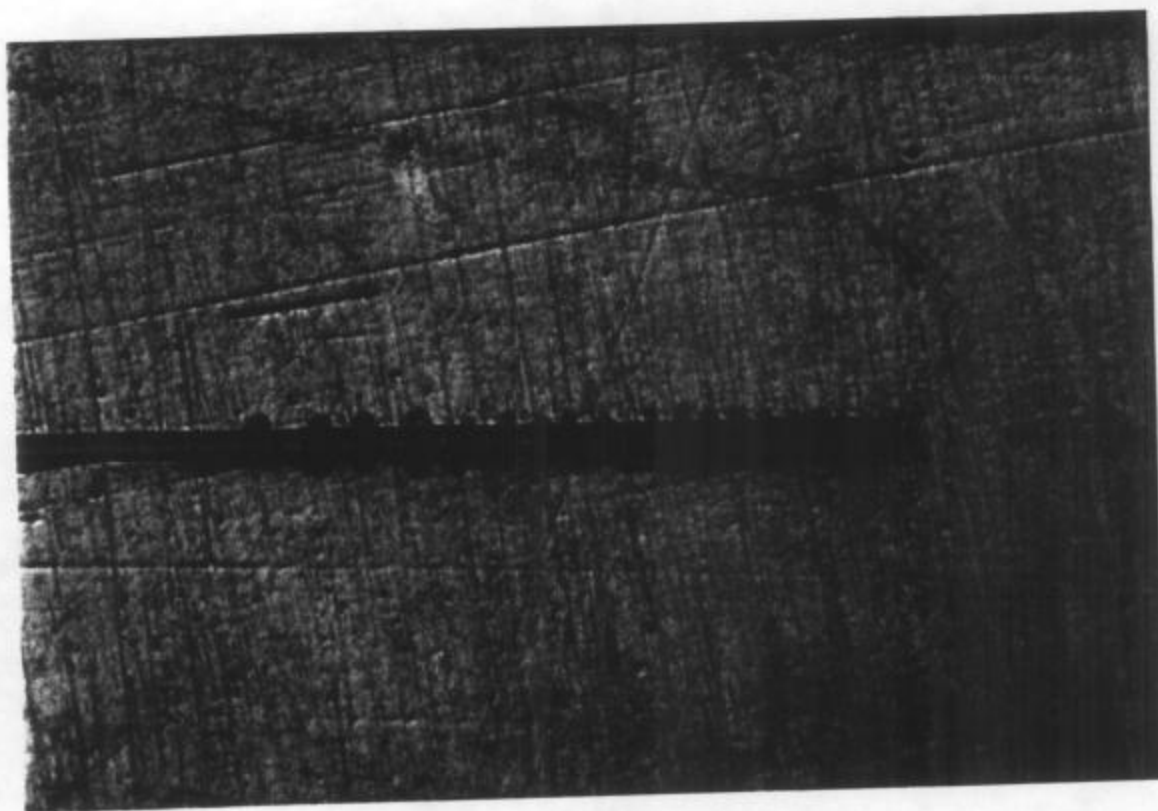


Figura III.2.1 Micrografía óptica del canal producido durante la prueba de rayado para Ti más TiN. Vista general

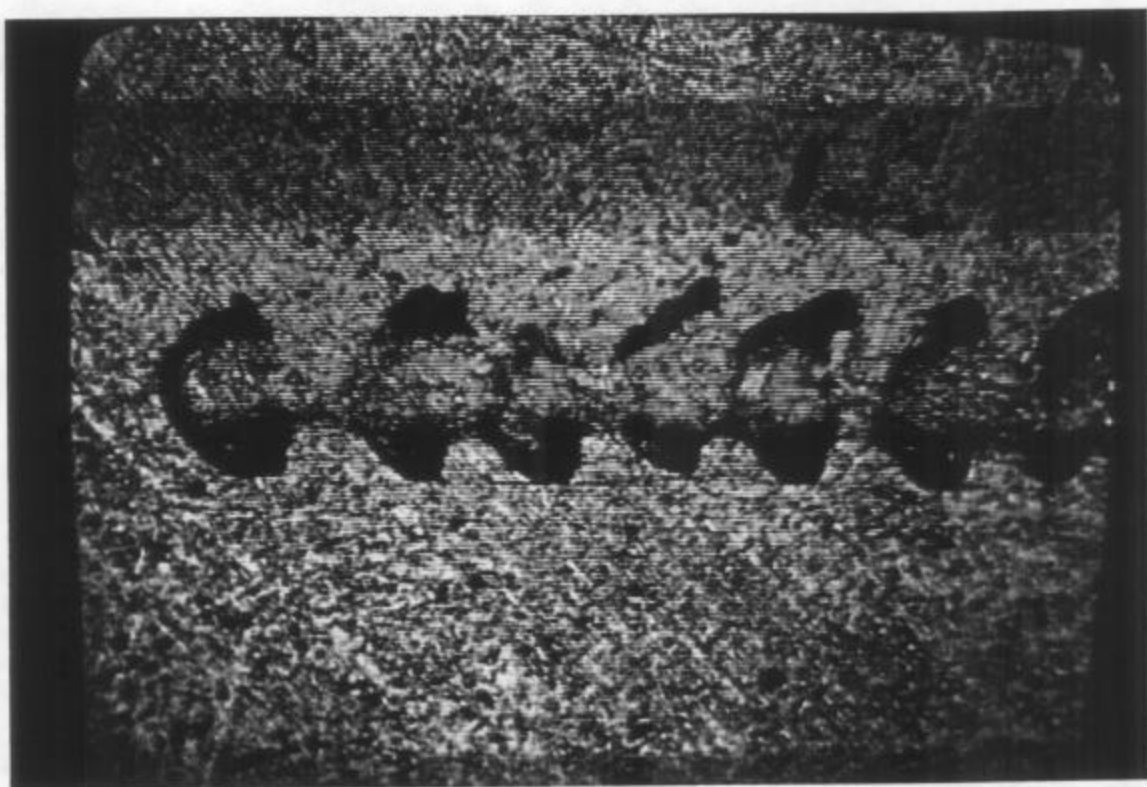


Figura III.2.2. Micrografía óptica del canal producido durante la prueba de rayado
(Ti más TiN. Aumento 250 X)

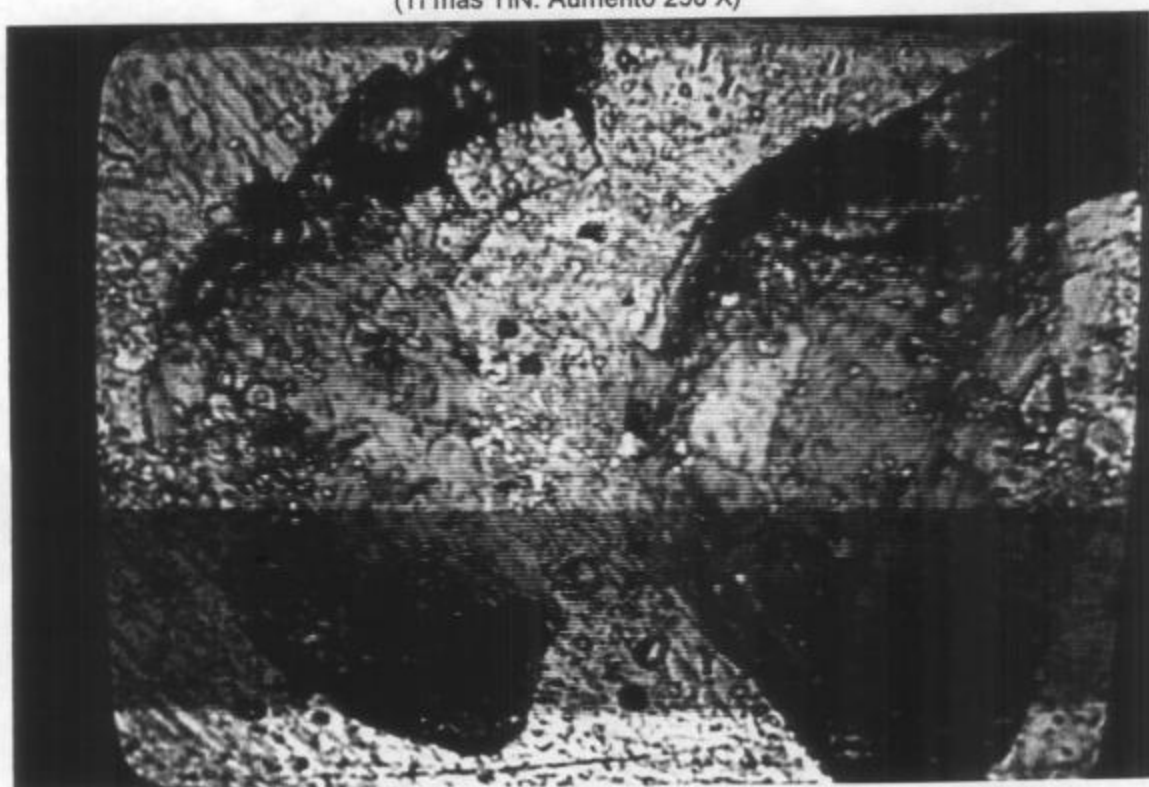


Figura III.2.3. Micrografía óptica del canal producido durante la prueba de rayado
(TiN sobre sustrato nitrurado 5 hs. Aumento 1000 X)

Los mecanismos responsables por este modo de falla han sido discutidos por Je y colaboradores [26]. Como resultado del avance del indentador y de la deformación elasto-plástica del conjunto recubrimiento-substrato producida por el mismo, se produce una acumulación de tensiones en material deformado en el borde frontal del indentador. La energía elástica de deformación acumulada en el material produce una falla adhesiva del recubrimiento frente al indentador y luego una falla cohesiva en el recubrimiento en la dirección perpendicular a la dirección de movimiento del indentador, que se propaga en el límite entre las regiones adheridas y no adheridas del recubrimiento frente al indentador, en forma de arco. Este comportamiento está indicado esquemáticamente en la Figura III.2.5.



Figura III.2.5. Representación esquemática del modo de fractura en la prueba de rayado para el Ti

Cada fractura produce una liberación de la energía de deformación elástica acumulada en el material como resultado del avance del indentador. Al continuar avanzando el indentador, se produce una nueva acumulación de energía elástica hasta que se produce una nueva falla. Esto explica conceptualmente la periodicidad de las fallas observadas en las Figuras. III.2.1 y III.2.2. A su vez, como resultado del avance del indentador, el recubrimiento separado del substrato frente al indentador es apisonado por el mismo y experimenta múltiples fracturas, quedando en el fondo del surco indentado, como se indica en la Figura. III.2.5.

Como se indicó anteriormente, en las experiencias realizadas se ha definido la carga crítica como aquella para la cual se observa la primera falla que lleva a la pérdida -o saltado- del recubrimiento, considerando que esta

situación corresponde a una falla neta de un elemento recubierto en condiciones de servicio. En la práctica, existen distintos criterios para la definición de la carga crítica. En las experiencias pioneras de Heavens [27], la carga crítica se definía como aquella para la cual la película era removida completamente del substrato, dejando un canal libre de recubrimiento. Investigaciones posteriores indicaron que un recubrimiento podía experimentar fallas cohesivas o adhesivas mucho antes de que se observara su desprendimiento total del substrato y que en muchos casos la película podía quedar en el surco producido por el indentador fracturada y apisonada por el mismo sin ser removida. Desde este punto de vista, se ha definido la carga crítica como aquella asociada a la falla inicial, adhesiva o cohesiva, que lleva a la pérdida parcial del recubrimiento. [28]. En particular, para películas muy delgadas, puede ocurrir la falla cohesiva del recubrimiento bajo la forma de microfracturas sin que se observe una pérdida del recubrimiento. Esta consideración permite una definición adicional de la carga crítica, como aquella para la cual se produce la falla del recubrimiento por fracturas sin que ocurra necesariamente pérdida o remoción del recubrimiento del canal [25].

III.3) Medición de microdureza

La dureza de un material puede definirse cualitativamente como su resistencia a la deformación superficial elasto-plástica producida en base a un indentador de un material más duro, de forma y dimensiones definidas. Cuantitativamente, la dureza se define como el cociente entre la carga aplicada y el área total de la impronta formada una vez retirado el indentador.

En este caso, se utilizó un indentador Vickers, que posee una punta de diamante de forma de pirámide con base cuadrada. La dureza Vickers se define [29]:

$$H_v = \frac{P}{A} = 2 \operatorname{sen}(\alpha / 2) \frac{P}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

P = carga aplicada [kgf]
 A = superficie de la indentación [mm^2]
 d = diagonal del indentador [mm]
 $\alpha = 136^\circ$ ángulo entre caras opuestas del indentador

Si $P > 1$ kgf el ensayo se denomina de "macro dureza"; entre 1 kgf y 1 gf el ensayo se denomina de micro dureza. A diferencia con lo que ocurre en la macro dureza, donde la dureza es independiente de la carga aplicada, en el intervalo de la micro dureza se produce un aumento del valor medido con disminución de la carga aplicada, efecto que se conoce como "efecto ISE" (indentation size effect) [30].

Sea h la profundidad de impronta Vickers ($h \sim d/7$) y t el espesor de la película superficial :

- Si $h/t \leq 0,1 \Rightarrow$ valor de micro dureza característico del film, sin influencia del substrato.
- Si $h/t > 0,1$ (film delgado) $\Rightarrow$ valor de micro dureza compuesto, que está influenciado por la dureza del substrato y por lo tanto no representa exactamente la micro dureza de la película.

Lo indicado está ilustrado en la Figura III.3, en donde se muestra la variación del valor de micro dureza medido para recubrimientos de TiN sobre 2 substratos de acero de diferente dureza (simil M2 y AISI 316) en función de la carga del indentador. Puede observarse que para cargas del orden de los 10 g los valores de dureza medidos en ambos casos son prácticamente coincidentes y representativos de la micro dureza del recubrimiento de TiN ($h/t \cong 0,067$, ver cap IV.3.1.b) Para cargas mayores, domina el efecto del substrato y los valores medidos se alejan de los correspondientes al recubrimiento.

Las mediciones de dureza se realizaron empleando un microdurómetro Vickers marca Akashi MVK-H2 ; cuyo rango de carga es de 1 g a 2 kgs, con un tiempo de aplicación de la carga de 15 seg; tiene 3 objetivos de 10 X, 40 X y 100 X y posee una cámara de video CCD con un monitor de 9 pulgadas monocromo CRT. La magnificación determinada por la cámara de video es 250

X, 1000 X y 2500 X y, respectivamente, con una resolución dada por la menor división de escala de $0,01 \mu\text{m}$.

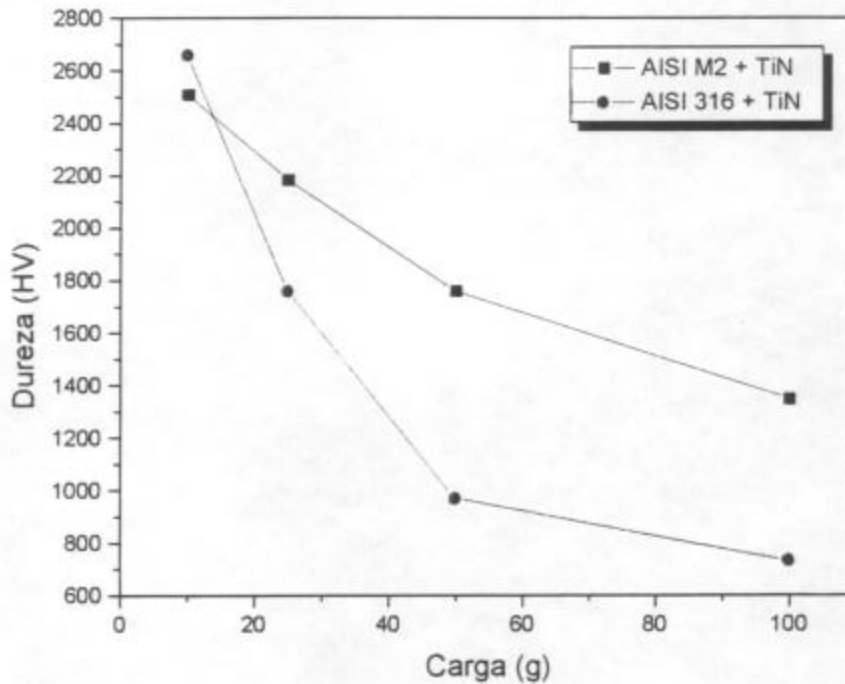


Figura III.3 Variación de la dureza de recubrimientos de TiN en función de la carga aplicada para substratos de acero AISI 316 y símil M2 nitrurado

III.4) Medición de espesores de recubrimientos

Se utilizó un equipo Calotest construido en la CNEA. En este dispositivo, una esfera de acero gira sin deslizar sobre la película cuyo espesor se quiere medir. La esfera se recubre con una delgada capa de pasta de diamante ($1 \mu\text{m}$) y como resultado del rodamiento deja una impronta cóncava sobre el substrato recubierto, con la forma de un pequeño casquete esférico, como se indica en la Figura III.4

Como el diámetro de la esfera es conocido, es posible calcular el espesor de la película midiendo los diámetros mayor y menor de la impronta con un microscopio óptico y con un ocular graduado. El espesor de la película E resulta:

[31]

$$E = \frac{D^2 - d^2}{4\phi}$$

donde:

ϕ = diámetro de la esfera de acero (28,5 mm en nuestro caso)

D = diámetro externo de la corona

d = diámetro interno de la corona

Este equipo permite medir el espesor de recubrimientos mayores de 1 μm , por cuanto para espesores muy delgados es prácticamente imposible distinguir la diferencia entre los diámetros interno y externo de la corona.

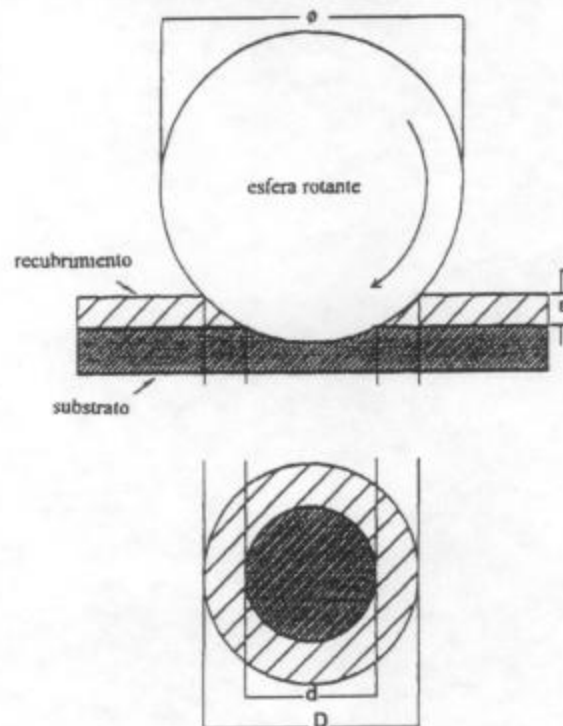


Figura III.4 Esquema del equipo Calotest para determinar espesores delgados

III.5) Otras técnicas de análisis

III.5.1) Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó microscopía electrónica de barrido tanto para medir el espesor de la capa nitrurada como para observar la microestructura del recubrimiento de TiN. En ambos casos, a las muestras se le practicaron muescas con una

herramienta de corte, se las enfrió durante 5 minutos por debajo de la temperatura de transición dúctil-frágil en nitrógeno líquido ($T = -195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se las fracturó con un golpe. De este modo, al producirse la fractura frágil, el material no se deforma y puede observarse sin distorsión la sección transversal del mismo.

Se observaron las superficies de fractura utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips PSEM-500 con magnificación entre 400X-1600X, calculándose en base al ancho observado en la fotografía el espesor de la capa de difusión para distintos tiempos de nitrurado. La capa nitrurada pudo distinguirse por diferencia en la forma de fractura con respecto a la matriz.

III.5.2) Difracción de rayos X

El método de difracción de Rayos X (cuya penetración es de 10-100 μm) es una técnica no destructiva de amplio uso en el estudio de materiales procesados superficialmente para la determinación de las fases presentes, las proporciones relativas de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura), tensiones residuales y microdeformaciones [32].

En el presente trabajo se utilizó esta técnica para la determinación de las tensiones residuales y para la identificación de las fases presentes, tanto en el material virgen del sustrato como del material nitrurado y recubierto con TiN.

Las mediciones correspondientes se hicieron utilizando un equipo marca RIGAKU STRAINFLEX-PSF. Para la medición de las tensiones residuales se utilizó radiación $\text{Cr K}\alpha$ con filtro de V. Se ajustó una geometría de haces paralelos mediante el uso de ventanas Soler de 1° , tanto en el tubo como en el detector. El rango angular del equipo para el ángulo de difracción de 2θ de conteo es de 140° a 170° y de 0° a $+45^{\circ}$ para las posiciones del ángulo de incidencia Ψ_0 entre la normal al plano difractante y la normal a la muestra. La tensión de aceleración de los electrones en el tubo es de 30 kV y la corriente

máxima es de 10 mA. La profundidad de la capa analizada fue de aproximadamente 5 μm en este caso.

Las condiciones de adquisición de los picos de difracción correspondientes al plano se indican en las tablas III.5.1 y III.5.2

Tabla III.5.1. Condiciones de adquisición para medición de macro tensiones

Plano	(211)
Rango 2θ	140° a 170°
Paso 2θ	0.30°/seg
Tiempo	1 seg.
Ángulos de incidencia ψ_0	0°, 10°, 20°, 25° y 30°

Tabla III.5.2 Condiciones de adquisición para ancho integral, ancho a la altura mitad, dominio y microdeformaciones

Plano	(211)
Rango 2θ	140° a 170°
Paso 2θ	0.20°/seg
Tiempo	6 seg.
Ángulos de incidencia ψ_0	0° y 30°

Para el análisis de las fases presentes en las región superficial de los substratos se utilizaron radiaciones Cu $K\alpha$ y Co $K\alpha$. La radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha}$: 1,542 Å) tiene menor poder de penetración en el hierro que la de Co $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha}$: 1,790 Å).

III.5.3) Microsonda electrónica

En este trabajo se utilizó una microsonda electrónica para determinar la distribución de nitrógeno en solución sólida en el material nitrurado en dirección perpendicular a la superficie del sustrato [33]. El principio de la técnica de microanálisis radica en la obtención y análisis de radiación X característica de los elementos presentes en el volumen sobre el cual incide el haz de electrones, que tiene aproximadamente $1\ \mu\text{m}^3$.

Se utilizó un equipo marca CAMECA-SX50, con una corriente de haz de 10 ó 20 nA a una tensión de aceleración de 20 kV. Las radiaciones utilizadas fueron N $K\alpha$ y Ti $K\alpha$. Se hicieron perfiles cuali y cuantitativos de los elementos de interés.

Las muestras que se observaron en la microsonda fueron incluidas en una resina endurecible de fraguado lento, pulidas hasta malla 600 y luego con pasta de diamante de 7 y $1\ \mu\text{m}$ de tamaño de grano, respectivamente, para poder reducir los escalones formados a causa de las distintas durezas de las partes metálicas y acrílicas. En las mediciones de composición en la microsonda esto es un requisito fundamental para obtener buenos resultados. A las muestras incluidas se les depositó una capa de grafito para hacerlas más conductoras y así obtener imágenes de electrones retrodifundidos con mejor definición.

III.5.4) Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS)

Esta técnica provee información del estado de combinación química de los elementos superficiales. La sensibilidad superficial de XPS es de fracción de monocapa. Se basa en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia cuando es irradiada por rayos X [34]. Permite detectar todos los elementos de la tabla periódica a partir del Li. Dado que se utiliza radiación incidente de baja energía (Mg $K\alpha=1253,6\ \text{eV}$), los electrones emitidos son

frenados en su trayectoria hacia el exterior y sólo alcanzan a salir y ser detectados los que provienen de las capas más externas de la muestra ($\sim 30 \text{ \AA}$). Los picos netos que se obtienen, montados sobre un fondo continuo (espectros), permiten identificar al elemento emisor y establecer su estado de combinación química.

El equipo utilizado es un espectrómetro de electrones marca Vacuum Generator modelo ESCA 3 MARK II. Posee dos cámaras que funcionan en ultra alto vacío ($\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr). Las energías de ligadura se calibraron tomando el pico Au $4f_{7/2}$ en 84 eV con respecto al nivel de Fermi. Se utilizó un cañón de iones de argón para remover controladamente las capas superficiales o para limpieza final de las muestras. Las condiciones del cañón de iones fueron: energía = 5,2 kV, focus = 4,6 kV e intensidad = $10 \mu\text{A}$.

Capítulo IV: Experiencias Realizadas

En este capítulo se discuten las experiencias realizadas en relación con los dos procesos de pretratamiento del sustrato estudiados para mejorar la adherencia de recubrimientos de TiN depositados sobre el mismo. Estos dos procesos, como se indicara anteriormente, son el endurecimiento superficial del sustrato en base a un tratamiento de nitruración por plasma y la deposición de una delgada capa de titanio entre el sustrato y el recubrimiento.

En el caso del proceso de nitruración, se tomaron como referencias valores estándar de las variables del mismo [35]. En estas condiciones, se nitruraron los sustratos a ser recubiertos tomando como única variable el tiempo de nitruración, entre $t = 0$ y $t = 10$ horas. Sobre los sustratos nitrurados se depositó un recubrimiento de TiN de $4 \mu\text{m}$ de espesor, en idénticas condiciones de proceso en todos los casos y se midió su adherencia. Sobre esta base se analizaron los mecanismos responsables de las variaciones observadas en dicha propiedad.

En el caso de la deposición de una intercapa de titanio, se realizaron recubrimientos previos del sustrato con películas de distintos espesores de Ti ($0,1 - 1 \mu\text{m}$). Para ello se varió el tiempo de deposición de Ti sobre el sustrato manteniendo constantes las condiciones del proceso, siendo el mayor tiempo empleado de 2 hs. Posteriormente se aplicó en cada caso una película de TiN con iguales condiciones de proceso a las empleadas en el caso de la nitruración. Se midió la adherencia de los recubrimientos obtenidos y se analizaron los mecanismos responsables de las variaciones de adherencia observadas.

Complementariamente a las experiencias de procesamiento por plasma, se llevaron a cabo numerosas experiencias de caracterización de los materiales utilizados antes y después de los procesos de interés.

IV.1) Caracterización de los sustratos utilizados

En virtud del acuerdo CNEA-JICA (Agencia de Cooperación Internacional del Japón) para producción de recubrimientos duros sobre herramientas de corte, el laboratorio de recubrimientos de la CNEA obtuvo en 1994, por donación de la firma Herramar S.A., una partida de 500 sustratos de 10 x 20 x 1,5 mm de tamaño de acero rápido similar AISI M2. De acuerdo a la información del proveedor, las muestras fueron cortadas de material laminado de diferentes procedencias e igual tipo, luego rectificadas y sometidas a un tratamiento térmico de templado y dos revenidos.

Teniendo en cuenta la existencia de estudios de adherencia de películas de TiN realizadas en el laboratorio de recubrimientos de la CNEA en 1995 en base a estos sustratos, se consideró oportuno realizar este trabajo utilizando los mismos sustratos, a fin de aprovechar la experiencia previa y tomar los resultados obtenidos para sustratos sin pretratamiento como referencia para la presente tesis.

En estas condiciones, un aspecto que se consideró fundamental como base para el trabajo fue determinar la homogeneidad de las propiedades de los sustratos utilizados, a fin de asegurar que los resultados de adherencia obtenidos en base a distintos sustratos no estuvieran afectados por diferencias significativas en las propiedades de los mismos. A tal efecto se hicieron ensayos de caracterización de las propiedades de los sustratos, tomando como base - en general - un número mínimo de 5 muestras tomadas al azar del total del lote disponible. Como resultado de estos ensayos, que se discuten en detalle en los párrafos siguientes, se puede afirmar que todas las verificaciones realizadas sobre muestras elegidas aleatoriamente han confirmado propiedades muy similares de composición química, microestructura, microdureza, fases y tensiones residuales entre las mismas. Sobre esta base, se concluye que las muestras procesadas constituyen un lote homogéneo a los efectos de este estudio.

Se discuten los ensayos de caracterización realizados:

IV.1.1) Análisis químico

Los aceros rápidos se utilizan principalmente en herramientas de corte, en condiciones de alta velocidad de corte. Estos aceros son aleaciones complejas de base hierro-carbono con 4 o más aleantes principales (Cr, Mo, V, W, Co). El acero AISI M2, en particular, pertenece al grupo de los aceros al molibdeno-tungsteno (grupo M) y es uno de los más utilizados para herramientas de corte.

Los elementos tungsteno, molibdeno y vanadio son los que más influyen en las dos propiedades más importantes a conseguir en estos aceros, que son la dureza en caliente y la resistencia al desgaste, debido a que ellos forman los carburos que producen el endurecimiento secundario durante los revenidos y también forman los carburos masivos que no se disuelven durante el austenitizado y otorgan la necesaria resistencia al desgaste.

A fin de determinar la composición química de los substratos utilizados se hicieron los siguientes análisis :

- a) Análisis cuantitativo de virutas pertenecientes a 20 substratos (aproximadamente 30 g) en base a volumetría (Cr), espectrometría de absorción atómica (Mo y Mn), fluorescencia de rayos X (W, V) y combustión/espectrometría infrarroja (C). Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica de la CNEA.
- b) Análisis cuantitativo de cinco substratos realizados en forma individual en base a espectroscopía de emisión/espectrometría de absorción atómica (Mn, Mo, Cr, V, W) en el laboratorio LABTESA S.A. El método de ensayo se efectuó de acuerdo a las normas ASTM E 350 - E 663 - E 415.

Los resultados obtenidos en estos análisis fueron comparados con las normas estadounidenses (AISI, SAE y la unificada UNS) y con la alemana (DIN 17350), resumiéndose todo en la Tabla IV.1

%	LABTESA S.A.					CNEA	AISI M2	DIN
	1	2	3	4	5	Virutas	SAE M2	17350
C	0,95	0,96	0,93	0,95	0,94	0,95	0,78- 0,88 0,95- 1,09	0,86-0,94 0,95-1,05
Mn	0,28	0,28	0,29	0,28	0,28	0,27	0,2-0,4	≤ 0,4
Cr	3,7	3,8	3,8	3,8	3,7	4,44	3,75-4,5	3,8-4,5
Mo	5,5	5,4	5,5	5,5	5,4	4,35	4,5-5,5	4,7-5,2
W	5,3	5,5	5,2	5,6	5,3	4,3	5,5-6,75	6,0-6,7
V	1,5	1,6	1,5	1,6	1,5	1,5	1,6-2,2	1,7-2,2

TABLA IV.1 : Contenido de aleantes principales en los substratos utilizados

Del análisis de la Tabla IV.1 se observa lo siguiente:

- En general, el contenido de los principales aleantes del acero utilizado no cumplen estrictamente con las normas SAE o DIN para un acero M2. Las diferencias observadas no exceden el 6 % con respecto a los valores de normas, excepto en el caso del contenido de tungsteno medido en la CNEA, que difiere en un 22 %. Para el mismo elemento, el análisis de LABTESA da una diferencia de tan sólo 5,5% con respecto a normas, lo que puede interpretarse como resultado de las distintas técnicas empleadas en ambos laboratorios para la medición de dicho elemento.
- Los resultados obtenidos para las cinco muestras analizadas por LABTESA indican fluctuaciones en la concentración de los distintos aleantes que no

superan el 4%, lo que sugiere una buena homogeneidad química entre las muestras analizadas.

Se concluye que se trata un acero similar M2 y que en su conjunto las muestras analizadas tienen una homogeneidad aceptable en su composición química a los efectos del presente trabajo. Por simplicidad de redacción nos referiremos a este material como acero AISI M2 en toda la extensión de este trabajo.

IV.1.2) Análisis metalográfico

Se utilizaron técnicas metalográficas para determinar la homogeneidad de la distribución de carburos e inclusiones presentes en los substratos. Estos fueron pulidos con papeles de carburo de silicio (mallas 220, 320, 400 y 600) y luego con paños con polvo de diamante de 7 y 1 μm , respectivamente. Posteriormente fueron atacados con nital (10% HNO_3 en alcohol etílico al 96%) durante 5 segundos, lavados con agua, etanol, secados y finalmente observados al microscopio óptico.

La técnica utilizada para determinación del porcentaje de carburos e inclusiones en las muestras observadas fue la de intersección de puntos, mediante una grilla de 100 puntos. En estas condiciones, se observaron los substratos a ser utilizados en las experiencias con una magnificación de 1000 x empleando un microscopio óptico provisto con un monitor de video.

Se tomaron 10 zonas elegidas arbitrariamente en la superficie de cada substrato y para cada zona se determinó el correspondiente porcentaje de carburos e inclusiones, tomándose el valor promedio de las 10 zonas como valor representativo del porcentaje de las fases indicadas en la muestra considerada.

La Figura IV.1.1 muestra una fotografía representativa de las micrografías obtenidas. Dichas micrografías se realizaron sobre la base de 5 muestras

tomadas al azar del lote de sustratos de acero disponibles. Como resultado de las mediciones realizadas, se concluye que el porcentaje de carburos promedio de las 5 muestras es de $13,4 \pm 3,2$ %. Los carburos observados tienen en promedio un tamaño característico del orden de $1 \mu\text{m}$, si bien se observan carburos aislados al azar de mayor tamaño que pueden llegar a $20 \mu\text{m}$ de longitud característica. En general, la distribución de carburos no es estadísticamente uniforme y se observan aleatoriamente regiones con aglomeraciones de carburos en todas las muestras. Por otra parte, la concentración observada de inclusiones es inferior a 1 %.

De las mediciones realizadas se concluye, en consecuencia, que las muestras observadas presentan un grado de homogeneidad satisfactorio entre sí con respecto a la distribución y tamaño de las fases presentes.

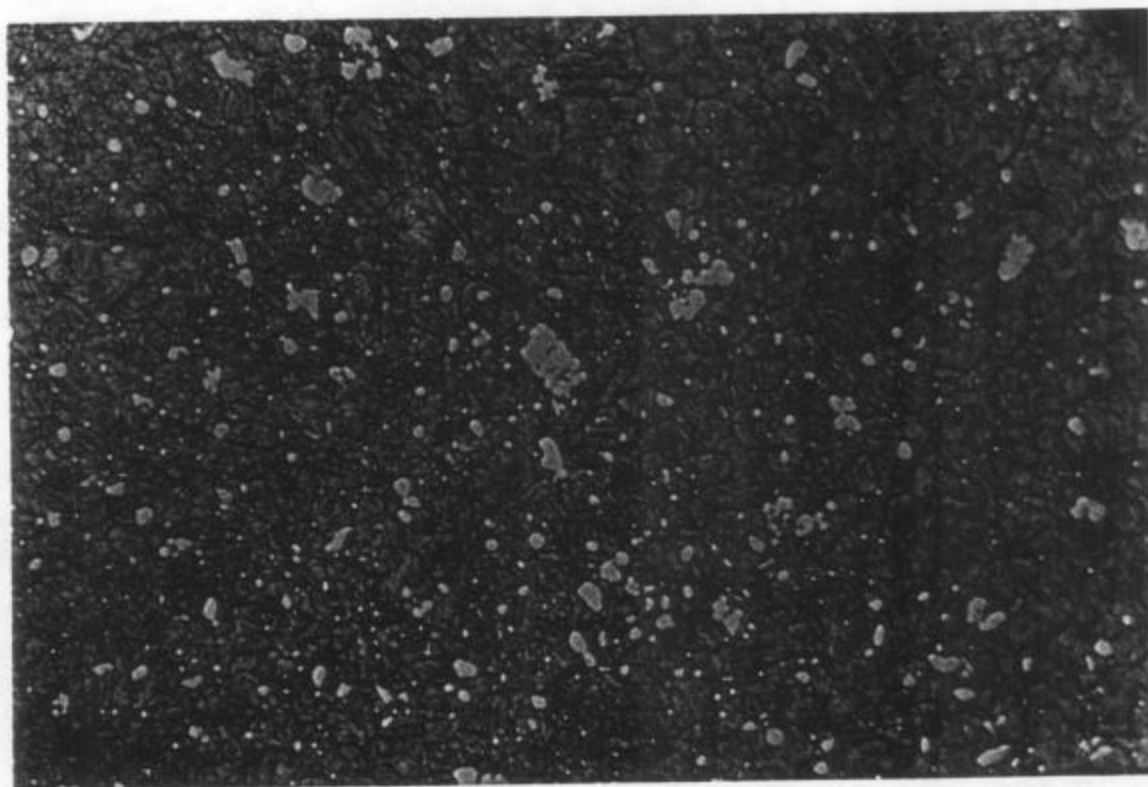


Figura IV.1.1 Micrografía de la superficie del acero AISI M2. Aumento 1000 x

IV.1.3) Microdureza

Se midió la microdureza de cinco sustratos elegidos al azar. En cada muestra se hicieron mediciones sobre seis puntos distintos de la superficie con 100 g de carga. Se verificó que cargas superiores no alteraban los resultados obtenidos. La dispersión de valores para las seis mediciones en cada muestra fue del orden de 5 %. Esta dispersión resulta de errores propios de lectura de las diagonales de las improntas, que típicamente es de 5 % para nuestras condiciones experimentales, y de variaciones intrínsecas de la microdureza del sustrato según que el indentador se aplique sobre el material de la matriz o en forma parcial o total sobre un carburo. De hecho, se han observado diferencias de hasta un 30 % en el valor de la microdureza medida cuando el indentador incide sobre un carburo o fuera de él, según se ilustra en la Figura IV.1.2

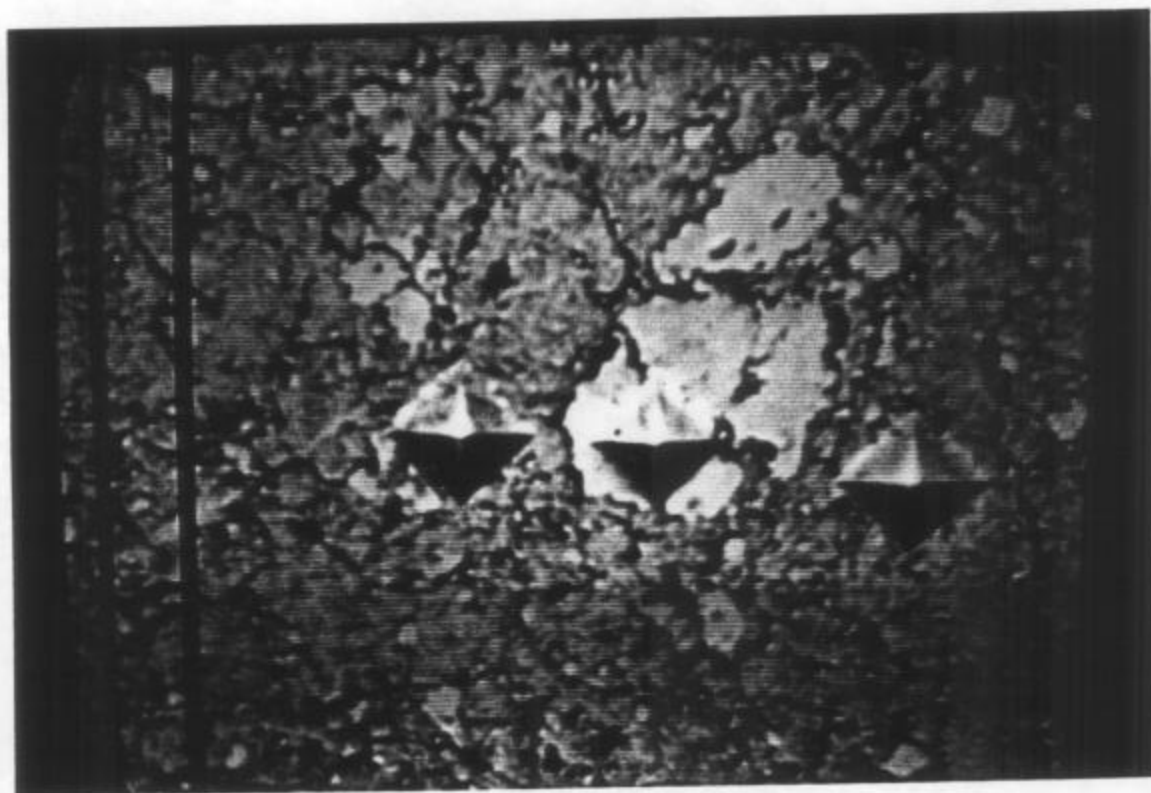


Figura IV.1.2 Improntas del indentador Vickers (sobre carburo: 1200 Hv y sobre matriz : 900 Hv)
(Aumento 2500 X. Escala entre rayas verticales a un costado de la imagen: 5 μm)

El valor medio de los promedios de microdureza obtenidos en las seis muestras es de 880 Hv con una dispersión del orden de 5 % según se indica en la Figura IV.1.3 y este valor se toma como referencia de la microdureza del sustrato virgen.

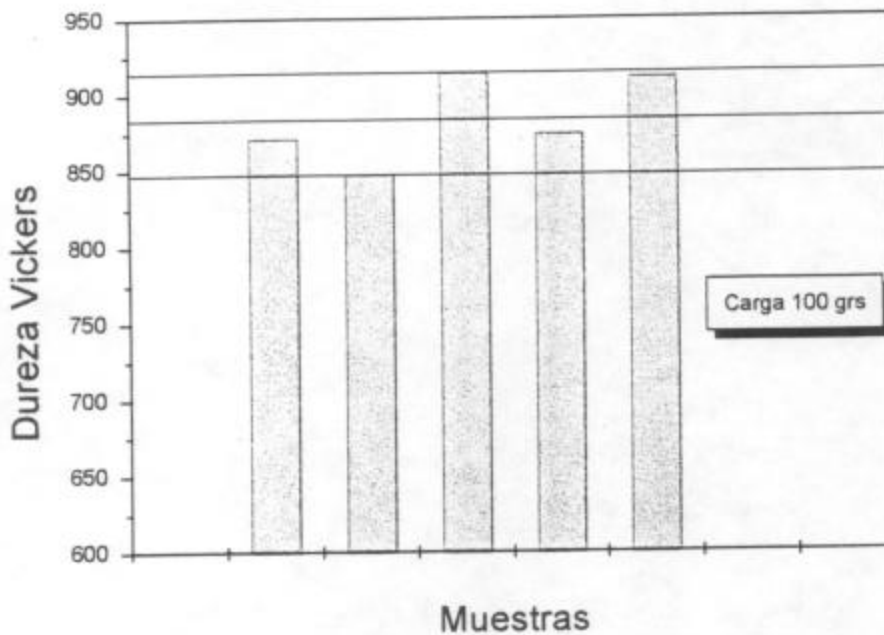


Figura IV.1.3 Dureza de sustratos sin tratamiento previo

Las mediciones realizadas también confirman, en líneas generales, la homogeneidad de las muestras utilizadas en este trabajo.

IV.1.4) Análisis de fases presentes

Se utilizó difracción de rayos X para analizar las fases presentes en el material base [36], realizándose los correspondientes difractogramas de la superficie en base a tres diferentes muestras tomadas al azar, utilizando radiación $\text{Co K}\alpha$.

Se observaron las siguientes fases:

- a) Fase Fe- α de estructura cúbica centrada en el cuerpo
- b) Fase CFe_3W_3 correspondiente al carburo tipo M_6C
- c) Fase CV correspondiente al carburo tipo MC

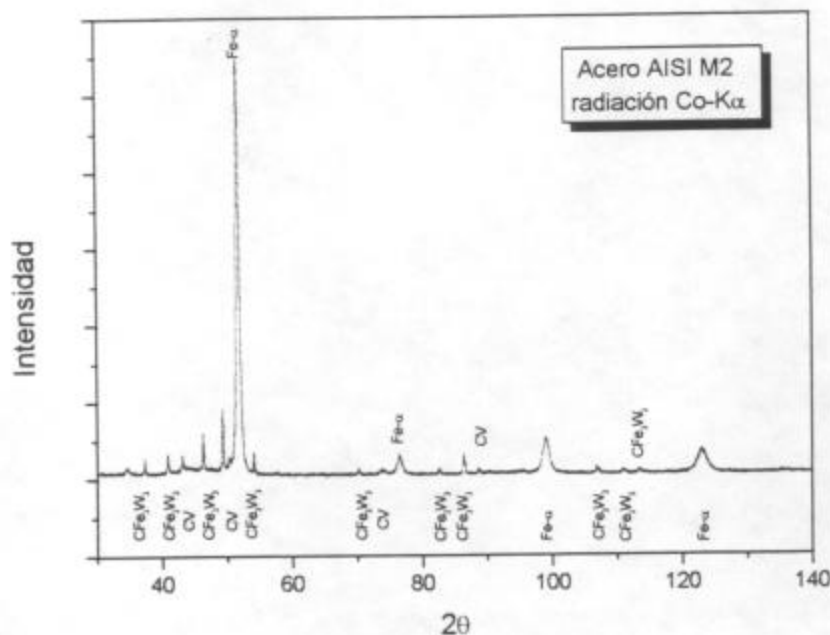


Figura IV.1.4 Difractograma para el acero AISI M2

En las tres muestras analizadas se observan las mismas fases presentes, igual ancho, altura relativa y posición de los picos, con lo que podemos concluir que hay homogeneidad en las mismas.

IV.1.5) Tensiones residuales

Se determinaron las macro tensiones residuales superficiales en 24 substratos vírgenes con pulido mecánico (hasta malla 600) utilizando la técnica de difracción de rayos X en las condiciones indicadas en la sección II.5.2, a fin de caracterizar la homogeneidad de las macro tensiones en condiciones previas a cualquier tratamiento. También se realizaron medidas para comparar las macro tensiones residuales en 4 muestras sin pulido mecánico tal como fueron entregadas por el proveedor.

Se midieron macrotensiones residuales compresivas en ambas caras de cada muestra según la direcciones transversal o longitudinal (según ancho y largo de cada substrato respectivamente). Para las muestras en las condiciones en que fueron entregadas por el proveedor (sin pulido mecánico) las macrotensiones longitudinales promedio son $\sigma_L \sim (-614 \pm 116)$ MPa y las transversales son $\sigma_T \sim (-539 \pm 112)$ MPa. Después de pulirlas las macrotensiones longitudinales promedio son $\sigma_L \sim (-500 \pm 130)$ MPa y las transversales son $\sigma_T \sim (-480 \pm 125)$ MPa.

Se observa que el pulido superficial produce un descenso en los valores promedio de las macrotensiones, en valores comparables al error de las mediciones. En líneas generales, en ambos casos se observan macrotensiones comparables en los substratos analizados y desviaciones promedio que indican una razonable homogeneidad entre las muestras en relación a su estado de macrotensiones residuales.

IV.2) Proceso de nitruración por plasma

El proceso de difusión de nitrógeno en aleaciones ferrosas para mejorar sus propiedades superficiales se conoce desde las primeras décadas del siglo y se denomina genéricamente como "nitruración". Tanto la nitruración como la "carburización" y la "carbo nitruración" corresponden a los denominados procesos de endurecimiento superficial o "case hardening" y tienen un amplio uso industrial [37]. El material nitrurado tiene las siguientes propiedades: 1) alta dureza superficial 2) considerable dureza en caliente hasta $\sim 500^\circ\text{C}$ (temperatura del proceso de nitruración); 3) baja deformabilidad; 4) altas tensiones residuales compresivas en la capa superficial, que incrementan la resistencia a la fatiga y la resistencia al desgaste; 5) resistencia a la corrosión (para aceros al carbono). [38]

Los métodos tradicionales de nitruración comenzaron a utilizarse industrialmente desde aproximadamente 1930 bajo la forma de nitruración

gaseosa y también nitruración en sales fundidas [37]. La nitruración por plasma - también llamada nitruración iónica o nitruración asistida por plasma- representa una variante moderna del método y comenzó a aplicarse en forma intensiva a partir de la década de 1970. Esta técnica constituye una mejora significativa con respecto a los métodos convencionales, al reducir el tiempo del proceso, permitir un mejor control de las propiedades del material nitrurado, permitir el control de las áreas a ser tratadas en base a máscaras reusables y al producir un material nitrurado más resistente a la fatiga [39]. El gran número de parámetros de ajuste en las descargas por plasma permite controlar de cerca el tratamiento superficial de forma de obtener propiedades y microestructura definidas. En particular, las características de la fase nitrurada dependen fuertemente de la mezcla de gases, de la temperatura del proceso y de la duración del mismo.

En el proceso de nitruración por plasma, se utiliza una mezcla gaseosa de H_2 y N_2 , o bien alternativamente de H_2 y NH_3 , que se ioniza en base a una descarga eléctrica continua o repetitivamente pulsada. La descarga eléctrica produce especies químicamente activadas en el plasma, parte de las cuales son adsorbidas superficialmente en el material tratado, que constituye parte del cátodo de la descarga eléctrica tal como se indica en la Figura III.1.1. Debido al potencial negativo (~ -500 V) de la pieza tratada, su superficie está sujeta a un intenso bombardeo de iones positivos energéticos. Es precisamente el bombardeo iónico el que transfiere a la pieza tratada la energía necesaria para alcanzar la temperatura de proceso, que es del orden de los $500^\circ C$. Si bien los detalles específicos del proceso de nitruración son complejos y no están suficientemente clarificados, está ampliamente demostrado que la difusión de nitrógeno atómico en el material es la responsable del mismo. Sobre la superficie, cuando la concentración de nitrógeno en solución alcanza un valor umbral de equilibrio para la formación de la fase $\gamma'-Fe_4N$, se forma una delgada capa de nitruro de hierro, llamada "capa blanca" o "capa compuesta" [40]. Esta capa es frágil y determina principalmente el comportamiento al desgaste y a la corrosión del material tratado. Debajo de la capa blanca yace la capa de difusión, en la que el nitrógeno se encuentra en solución sólida y en parte

formando precipitados. La capa de difusión determina esencialmente la dureza y el comportamiento a la fatiga del material nitrurado [41].

En muchos casos y en particular si se desea depositar un recubrimiento sobre un material nitrurado, la formación de la capa blanca es indeseable. La formación de esta capa puede evitarse controlando las proporciones de la mezcla gaseosa, la temperatura del proceso y el tiempo de nitruración. El proceso de nitruración sin capa blanca se denomina usualmente "nitruración brillante" (bright nitriding). Otro aspecto indeseable en muchos casos es la formación de una importante rugosidad superficial, bajo la forma de micro-conos producida por el bombardeo iónico. Este efecto es particularmente importante para tiempos de nitruración ≥ 3 horas [42] y es prácticamente inevitable para la nitruración clásica por plasma. Solamente en el caso de nitruración por radicales [43] que es una variante del proceso clásico, este efecto puede evitarse al no hacer uso de bombardeo iónico intenso en el proceso. En este caso el calentamiento se produce utilizando un horno que calefacciona la totalidad de la cámara del proceso.

En nuestras experiencias de nitruración por plasma, los electrodos principales, separados en 70 mm, se conectaron como ánodos en tanto que el electrodo portasubstrato se conectó como cátodo, como se ilustra en la Figura III.1.3. El plasma se produjo en base a una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

Las condiciones experimentales se fijaron en base a datos de experiencias similares de otros investigadores [35]. Sobre esta base se trabajó con una mezcla de $H_2:N_2$ en proporciones de 70 % - 30 % a una presión total en la cámara de proceso de 5 Torr. Los flujos de gases se ajustaron a $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ para N_2 y $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ para H_2 , tomando como referencia la presión atmosférica. En todos los casos la tensión de operación fue de -450 V y la corriente de 100 mA, que corresponde a una densidad de corriente de $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Los substratos a ser nitrurados se limpiaron previamente con acetona y luego alcohol isopropílico en una cubeta de ultrasonido y luego en base a un proceso de limpieza por plasma y por bombardeo iónico (ver II.3.1) en H_2 y Ar durante 20 minutos, ya dentro del reactor de plasma. Antes de iniciar la nitruración cada substrato se precalentó por efectos de bombardeo iónico (Ar- H_2) hasta una temperatura de aproximadamente 500 °C. Las limitaciones en el control de dicha temperatura determinaron que la misma fluctuara dentro de un intervalo de 500-550 °C durante el proceso de nitruración. Al iniciarse dicho proceso se reemplazó el Ar por N_2 manteniendo la misma temperatura. De esta manera, se obtuvieron muestras nitruradas con tratamientos comprendidos entre 1 y 10 horas de proceso. Con posterioridad, cada muestra fue cuidadosamente pulida de modo de dejar una superficie limpia y brillante, libre de óxidos. Se determinó por diferencias de peso que el espesor de la capa removida por este proceso de pulido era de 0,25 μm con una dispersión del 4 %. En todos los casos, se midió el espesor de la capa de difusión de nitrógeno en el acero, utilizándose a tal efecto mediciones del perfil transversal de microdureza, como así también por fractura y observación de la superficie de fractura por SEM.

IV.2.1) Determinación del espesor de la capa nitrurada

Se define el "espesor efectivo" de la capa nitrurada como la distancia perpendicular a la superficie comprendida entre dicha superficie y un punto de dureza prefijada [37]. Es usual definir este punto como el correspondiente a una dureza 10 % superior a la del material de base no afectado por la nitruración [44]. Por el contrario se define como "espesor total" al medido hasta el punto en que la dureza del material nitrurado decae hasta igualar la dureza del material de base [37].

Si bien existen diferentes métodos de medición del espesor del material nitrurado, el más utilizado y confiable se basa en medir el perfil transversal de dureza en una muestra cortada perpendicularmente a la superficie de la pieza tratada.

En las experiencias de medición de los perfiles transversales de microdureza se tomaron muestras nitruradas durante 3, 5 y 10 hs. Cada muestra fue seccionada, incluida en resina epoxi y pulida y se midió el perfil transversal correspondiente. En estas condiciones se determinó el espesor efectivo tomando como referencia un valor de microdureza 10 % superior al de la microdureza del material no nitrurado de cada muestra. Los resultados se muestran en las Figuras IV.2.1-IV.2.3. En la Figura IV.2.4 se muestra que la variación del "espesor efectivo" determinado en función del tiempo de nitrurado se aproxima a una dependencia $t^{1/2}$, asociable a un proceso de difusión.

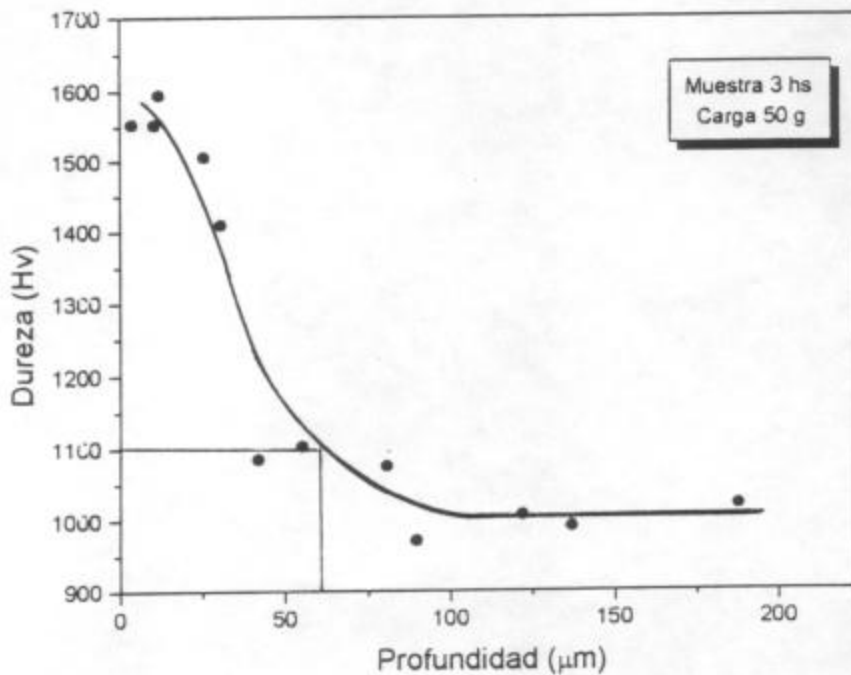


Figura IV.2.1 Perfil de dureza luego de 3 hs de nitrurado previo

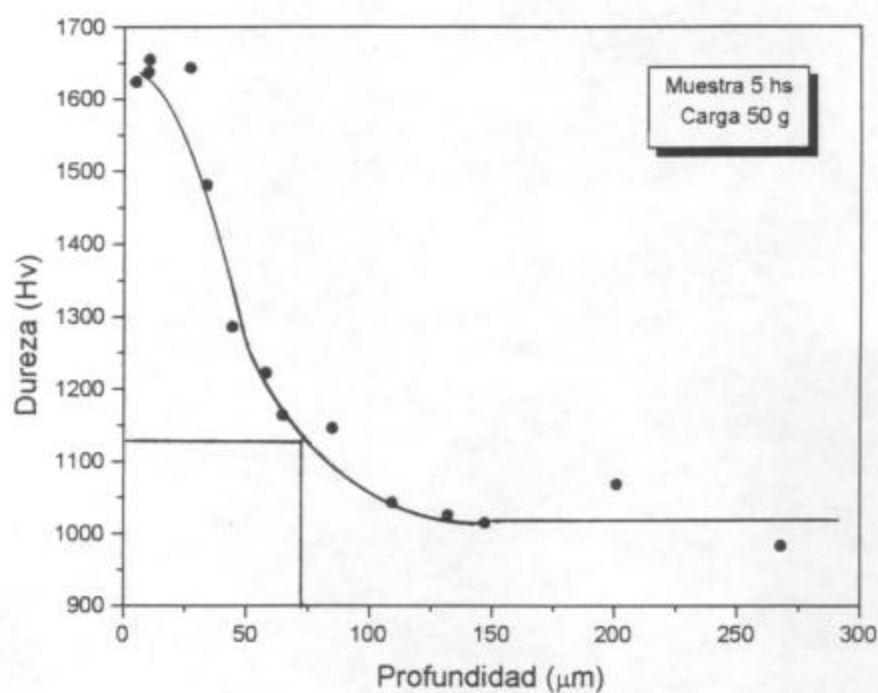


Figura IV.2.2 Perfil de dureza luego de 5 hs de nitrado previo

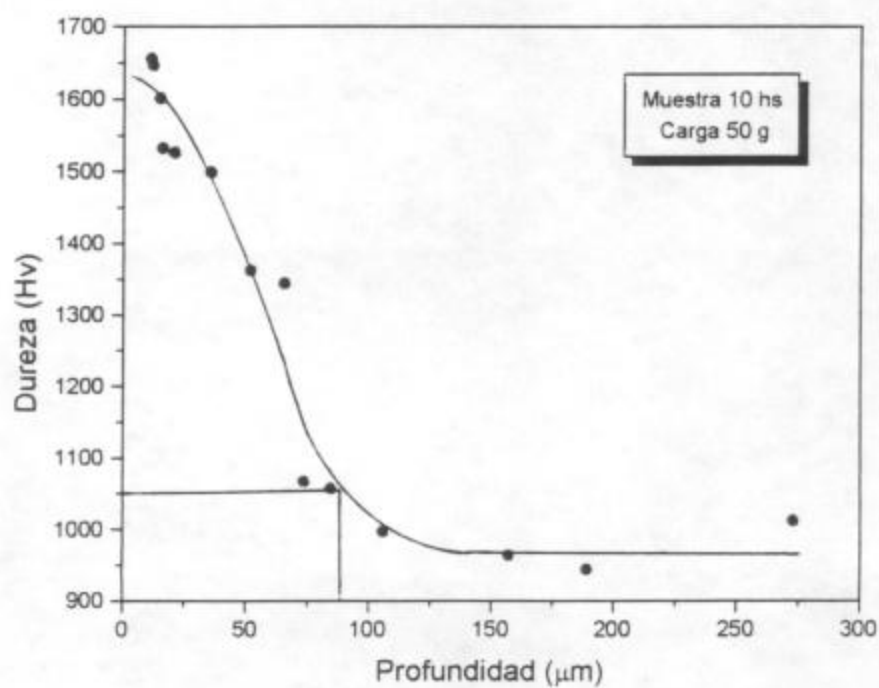


Figura IV.2.3 Perfil de dureza luego de 10 hs de nitrado previo

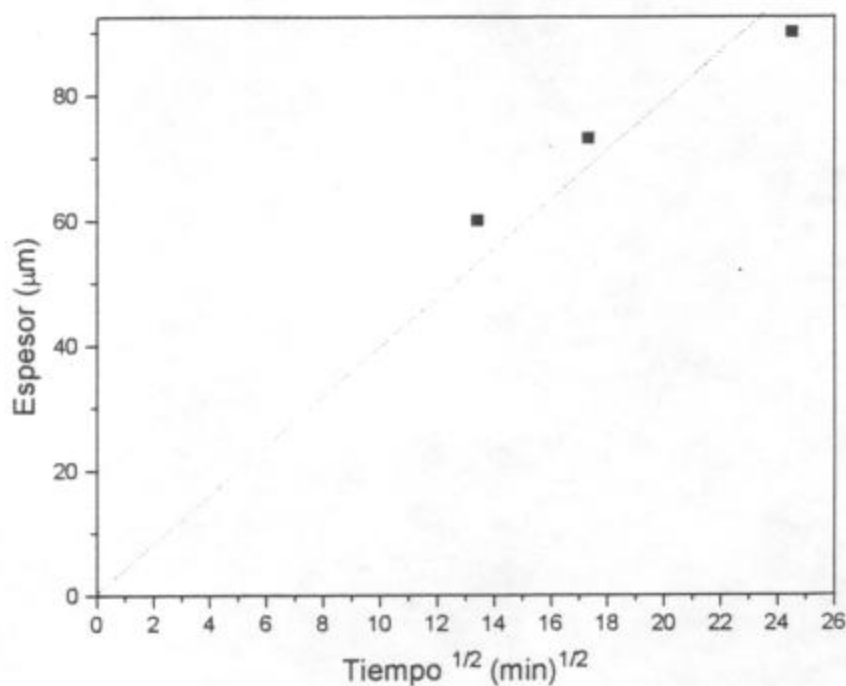


Figura IV.2.4 Espesor de la capa nitrurada en función del tiempo de proceso calculado por medición de la microdureza

Complementariamente se midió el espesor de la zona de difusión por observación de la fractura de muestras nitruradas con distintos tiempos de proceso utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). A las muestras se les practicaron muescas, se sumergieron en N_2 líquido para que fragilicen y luego se fracturaron con un golpe brusco. La Figura IV.2.5 ilustra una fotografía obtenida con el microscopio electrónico de barrido con una magnificación de 800X, de un sustrato nitrurado durante 5 hs en la que la zona de difusión, de aproximadamente $60 \mu\text{m}$ de espesor, se distingue claramente del material no nitrurado.

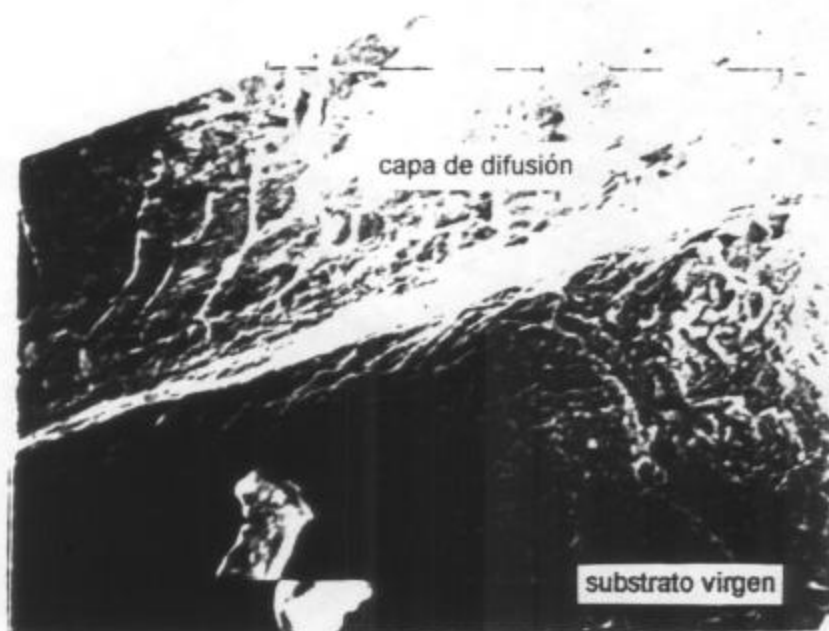


Figura IV.2.5 Micrografía de la superficie de fractura de un espécimen con 5 hs de nitrurado. Escala 10 μm

La Figura IV.2.6 muestra la variación del espesor en función de los tiempos de nitruración.

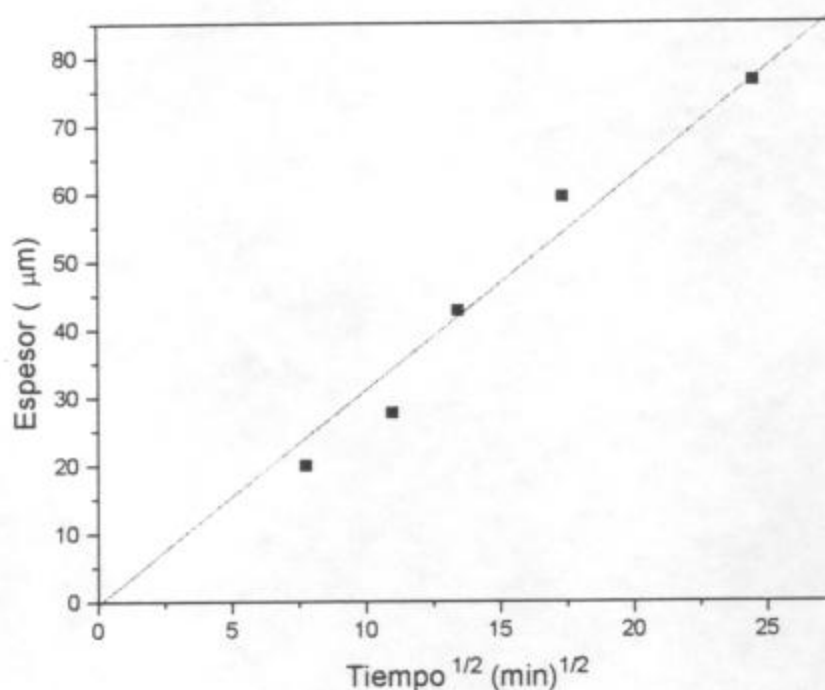


Figura IV.2.6 Espesor de la capa nitrurada en función del tiempo de proceso calculado por observación de la superficie de fractura

Por ambos métodos se constata el aumento en el espesor de la región nitrurada al aumentar el tiempo de proceso. Se obtuvo un acuerdo razonable entre los espesores medidos y el hecho de que el espesor de la capa nitrurada determinado por fractura es inferior al obtenido por mediciones de microdureza es consistente con las referencias existentes al respecto [37].

Se determinó complementariamente el perfil cuantitativo de nitrógeno en substratos con diferentes tiempos de nitrurado con la microsonda electrónica, como se ilustra en la Figura IV.2.7. Desde el punto de vista cualitativo la variación observada coincide con la de otros investigadores [45] e indica casi un 4% de concentración de nitrógeno en las proximidades de la superficie.

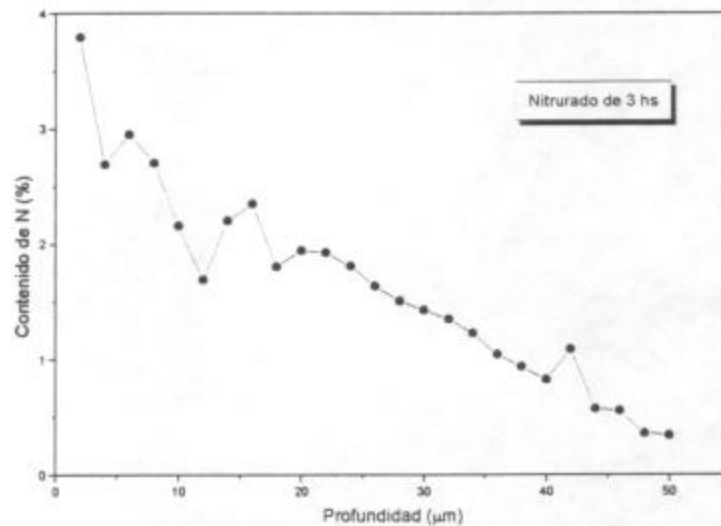


Figura IV.2.7 Contenido de nitrógeno en función de la distancia al borde del sustrato

Se observa una disminución gradual en el contenido de nitrógeno hasta llegar a valores cercanos a 0 cuando la distancia es de 50 μm . Este valor coincide aproximadamente con el espesor de la capa nitrurada, según se desprende de las Figuras IV.2.5 y IV.2.6.

IV.2.2) Dureza del sustrato en función del tiempo de nitruración

Se midió la microdureza de los sustratos nitrurados. Las mediciones de la dureza de la superficie se llevaron a cabo después de remover por pulido con papel esmeril de malla 600 la capa superficial de óxido, i.e.: en condiciones similares a las previas al recubrimiento de TiN. Se empleó una carga de 50 g. En cada muestra se hicieron seis improntas sobre diferentes lugares, obteniéndose un valor promedio en cada caso, con una máxima dispersión de 25 % correspondiente a los tiempos más bajos de nitruración. Los valores medios obtenidos se ilustran en la Figura IV.2.8.

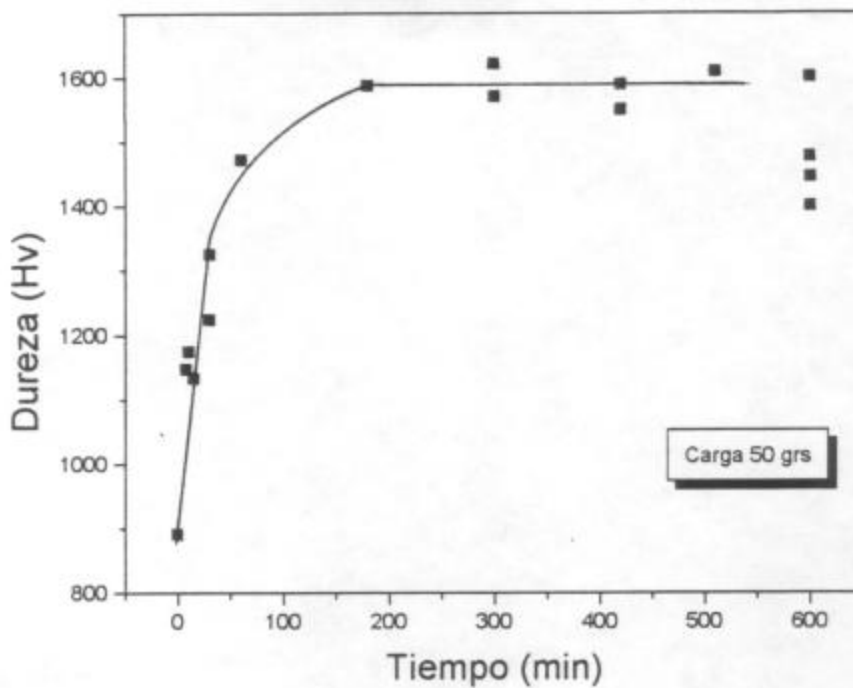


Figura IV.2.8 Dureza en función del tiempo de nitrado

Para tiempos cortos de nitración debe considerarse hasta que punto las mediciones están afectadas por el efecto del sustrato. Para una impronta hecha con 50 gs de carga en un sustrato virgen, la diagonal de la misma es del orden de 15 μm , lo que determina una profundidad de la impronta de $\sim 2 \mu\text{m}$. Si se toma una relación de "profundidad impronta" / "espesor capa nitrurada" de 10 a efectos de que no haya influencia de sustrato, puede concluirse que todas las mediciones de microdureza realizadas sobre capas nitruradas de espesor superior a los 20 μm (correspondiente a un tiempo de nitrado de aproximadamente 25 min) no tendrían efecto del sustrato, pero las mediciones por debajo tenderían a subestimar la dureza de la capa nitrurada, lo que afecta solamente una reducida parte de los resultados de la Figura IV.2.8.

En consecuencia, los resultados presentados en dicha figura reflejan en forma correcta, en su mayor parte, el endurecimiento superficial del sustrato con el tiempo de nitrado e indican que la dureza superficial alcanza un valor máximo a partir de aproximadamente las 3 horas de proceso, en las presentes

condiciones, manteniéndose luego casi constante. Este resultado es consistente con la observación de la formación de precipitados de CrN a partir de las 3 horas de proceso, según se discute en la sección IV.2.4 , los cuales son los responsables del endurecimiento superficial del material [46].

En el caso de las mediciones de microdureza presentadas en la Figura IV.2.8 para 10 horas de nitruración, se utilizaron 4 muestras diferentes sometidas a un proceso similar, debido a la gran dispersión en los valores obtenidos. No es clara la razón de la diferencia entre dichos valores, pero este hecho no afecta el análisis general realizado sobre el proceso de endurecimiento superficial del sustrato para tiempos inferiores.

IV.2.3) Efectos de la nitruración sobre las tensiones residuales

Se determinaron las macrotensiones residuales superficiales en las diferentes muestras del acero M2 luego del tratamiento de nitrurado por plasma. Se observó que el calentamiento inicial asociado al proceso de nitruración -y consecuentemente al de deposición de titanio- que tiene lugar a una temperatura de $\sim 500^{\circ}\text{C}$, produce una importante relajación de tensiones residuales con valores típicos $\sigma_L \sim (-216,73 \pm 8,73) \text{ MPa}$ y $\sigma_T \sim (-215,76 \pm 25,17) \text{ MPa}$ según se determinó en estas mediciones. Posteriormente, la incorporación de nitrógeno al material produce un aumento de las tensiones que depende del tiempo de nitrurado, según se muestra en la Figura IV.2.9.

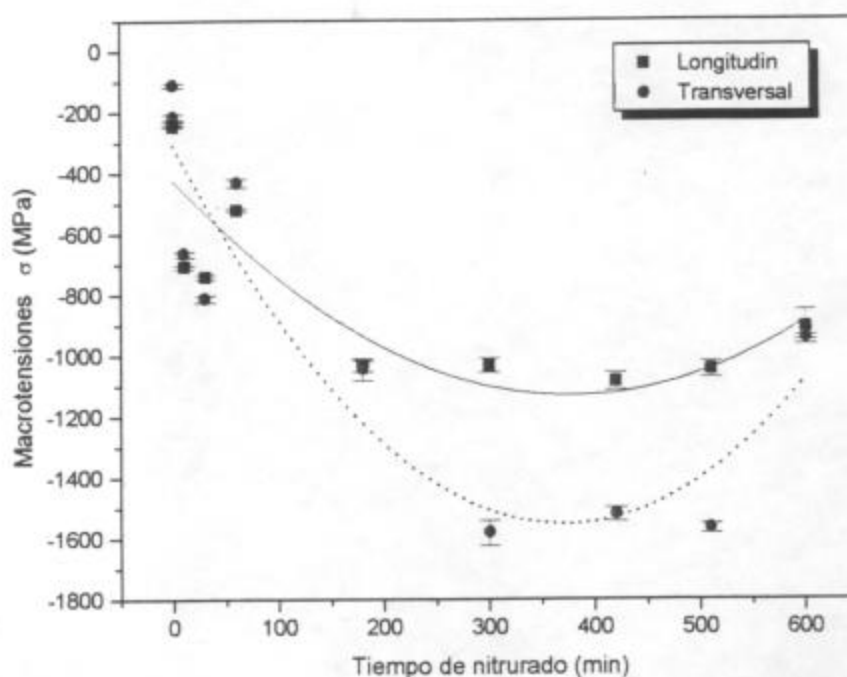


Figura IV.2.9: Macrotensiones en función del tiempo de nitrurado para la mezcla 70 H₂ / 30 N₂

A medida que el nitrógeno difunde, se producen diferentes tipos de modificaciones en el material. Durante la nitruración se producen dislocaciones para acomodar el nitrógeno que difunde. La zona de difusión se satura y aumenta el volumen de las capas superficiales del material con respecto al núcleo del mismo [36] produciendo una dilatación de la red cristalina y, como resultado, macrotensiones, ilustradas en la Figura IV.2.9. Las macrotensiones compresivas aumentan notablemente hasta tiempos de nitrurado de 5 a 7 hs, pero a mayores tiempos se observa una tendencia hacia la relajación de macrotensiones que se puede relacionar con microdeformaciones y cambios microestructurales originados en el proceso [45].

En base a los diagramas de difracción de rayos X se calculó el parámetro de red usando el programa de refinamiento de Rietveld. La Figura IV.2.10 ilustra la variación del parámetro de red en función del tiempo de nitrurado. Esta variación está asociada a la difusión de nitrógeno en el material y a la formación de precipitados [45].

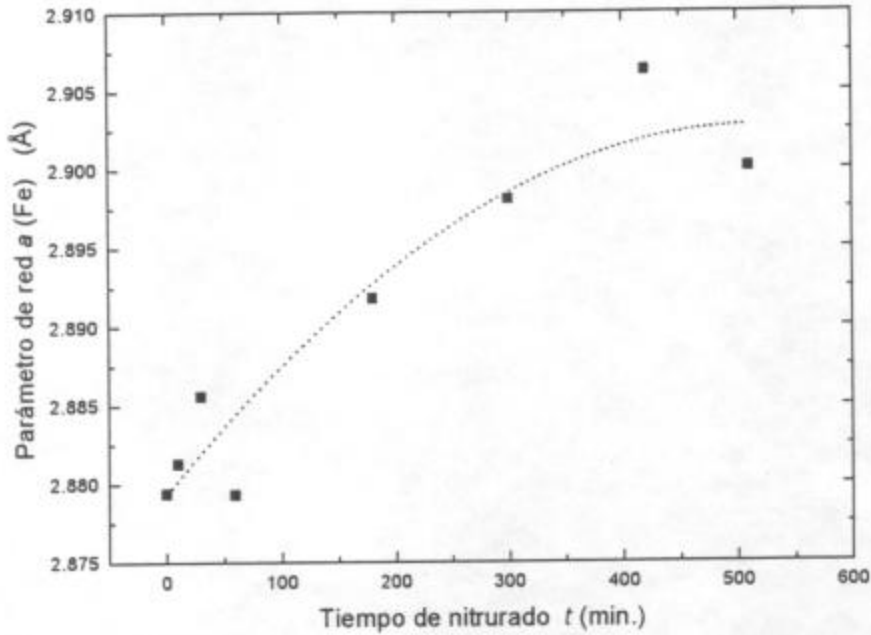


Figura IV.2.10 . Variación del parámetro de red del Fe con el tiempo de nitrurado

En vista de la menor precisión de medida para tiempos largos de nitrurado, como resultado del mayor espesor de la capa nitrurada para esas condiciones, se hace difícil determinar exactamente el comportamiento del parámetro de red. Puede concluirse estimativamente, no obstante, que éste alcanza un valor límite a partir de las 5-7 hs, lo que coincide con el hecho de que las macrotensiones alcanzan un valor máximo en ese tiempo. El mecanismo por el cual decaen las macrotensiones para mayores tiempos de nitrurado no resulta claro, habiéndose especulado que este efecto es resultado de una posible conversión de CrN a Cr_2N , dando lugar a una reducción de volumen [45].

IV.2.4) Estudio de las fases presentes por difracción de rayos X

En lo que respecta a las fases presentes, en las muestras nitruradas con tiempos menores a 3 hs se observaron las mismas fases que en el sustrato (Figura IV.1.4). Para tiempos iguales o mayores de 3 hs también se forma la fase CrN , como se detecta en la Figura IV.2.11. La formación de este compuesto es el responsable de la marcada diferencia en los valores de dureza del material nitrurado y del sustrato base [46]. La aparición del nitruro de cromo a las 3 hs

coincide aproximadamente con el tiempo para el cual se alcanza el máximo de dureza del material, según los resultados presentados en la Figura IV.2.8, lo que sugiere que ese máximo de dureza está asociado a la aparición de nitruro de cromo.

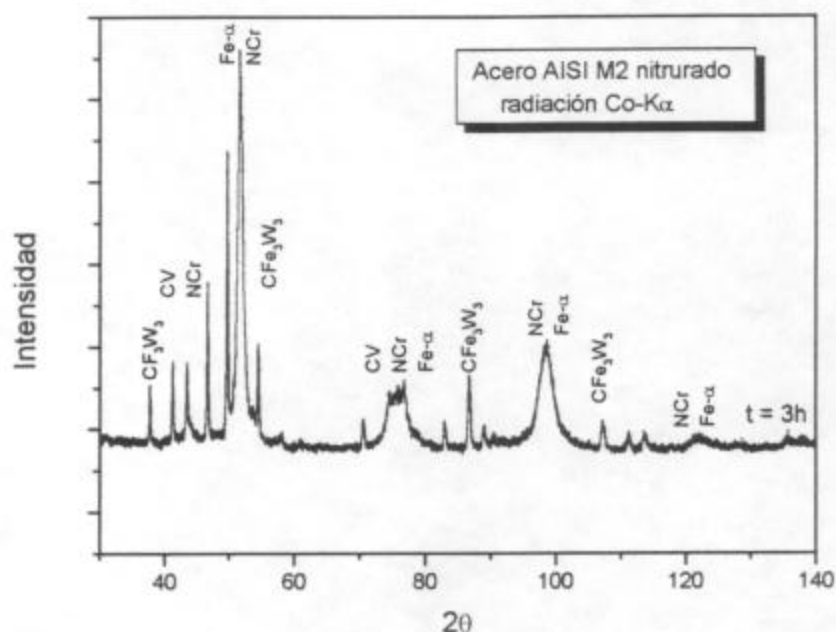


Figura IV.2.11 Difractograma para el acero AISI M2 nitrurado para tiempos de 3 hs

Finalmente, cuando el tiempo de nitruración es superior a 5-7 hs aparece la fase γ' Fe_4N correspondiente a la formación de la "capa blanca", como se ilustra en la Figura IV.2.12. Esta fase es indeseable desde el punto de vista de la adherencia de un recubrimiento al sustrato nitrurado, por su fragilidad y tendencia al desprendimiento de la película. Este resultado es consistente con lo observado por otros investigadores, ya que la capa blanca tiene un tiempo característico de formación y recién aparece cuando la concentración de nitrógeno en solución sólida alcanza un equilibrio con la fase γ' [47].

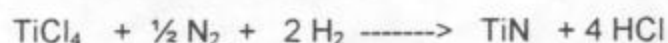
El tiempo de incubación para la formación de la fase γ' Fe_4N sobre la superficie es función de la temperatura de nitruración, el potencial de nitrógeno (esencialmente la relación de concentraciones N_2/H_2) y la composición química del sustrato. Bell [48] desarrolló un modelo numérico para el cálculo de la

IV.3) Proceso dúplex de nitruración-recubrimiento de TiN

El proceso dúplex consiste en una nitruración por plasma de la pieza a ser recubierta, seguido por una deposición de TiN asistida por plasma. Es esencial que al término del proceso de nitruración la superficie de la pieza a ser recubierta esté perfectamente limpia, sin capas de óxido ni capa blanca. La deposición puede tener lugar en forma secuencial en un mismo reactor de plasma o bien en dos procesos separados que pueden tener lugar en el mismo reactor o en diferentes reactores de plasma. El proceso dúplex es de interés industrial para obtener recubrimientos con una mejor adherencia y con mayor resistencia al desgaste y está adquiriendo una creciente importancia al momento [5].

Dado que ya se ha descrito en detalle el proceso de nitruración, describiremos en particular el proceso de deposición de TiN utilizado. En el presente trabajo este proceso es del tipo plasma CVD (plasma Chemical Vapor Deposition), también denominado PACVD (plasma assisted Chemical Vapor Deposition) y pertenece a la familia general de métodos de recubrimiento asistidos por plasma. Tiene como antecedentes el proceso clásico de CVD térmico en el cual la activación de las reacciones químicas que llevan a la producción del recubrimiento se realiza en base al calentamiento del sustrato en un horno con los gases de trabajo. El proceso térmico clásico requiere una temperatura del orden o superior a los 1000 °C, lo que limita significativamente el número de materiales que pueden ser tratados. En particular el método de CVD térmico es adecuado para herramientas de corte de tipo WC pero no así para aceros rápidos, por cuanto estos aceros pierden sus propiedades mecánicas como resultado de la transición isotérmica que tiene lugar a una temperatura de 723 °C. Por sus características, el proceso de plasma CVD tiene la ventaja de permitir operar con temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 500°C lo que amplía significativamente el rango de materiales que pueden ser tratados.

El proceso CVD por plasma se realiza en una mezcla gaseosa a baja presión que se ioniza en base a una descarga eléctrica. El plasma resultante es un medio fluido compuesto por electrones libres de alta energía cinética media (típicamente 1 eV) que están energizados por el campo eléctrico de la descarga, y especies pesadas (moléculas, átomos, iones positivos atómicos y moleculares) de baja energía cinética media (típicamente 0,03 - 0,06 eV). Los electrones libres del plasma transfieren su energía por colisiones inelásticas a las especies pesadas con el resultado de que dichas especies quedan activadas y pueden reaccionar químicamente. En consecuencia, los electrones actúan como catalizadores de reacciones químicas, en un medio esencialmente frío compuesto por las especies pesadas. Si bien ocurren reacciones químicas volumétricas, está aceptado que las reacciones que llevan a la formación del recubrimiento ocurren sobre la superficie del sustrato, produciendo la formación de centros de nucleación y el posterior desarrollo del recubrimiento. Las velocidades de crecimiento de las películas en base a esta técnica son típicamente del orden de 1 $\mu\text{m/h}$. Las características y la velocidad de deposición dependen de numerosas variables del proceso: presión de trabajo, flujo y geometría de circulación de los gases de trabajo, proporción de la mezcla de gases, potencial eléctrico de referencia del sustrato, temperatura del sustrato y factores asociados a la geometría del reactor de plasma. Las condiciones de deposición tienen lugar con un potencial de referencia negativo lo que produce un bombardeo de iones positivos en la superficie que es muy importante por cuanto ayuda a mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento, reducir la concentración de impurezas y en particular, mejorar la adherencia de los recubrimientos. Si bien las reacciones que dan lugar a la formación del recubrimiento sobre el sustrato son complejas y no suficientemente entendidas, desde un punto de vista global se puede interpretar que la reacción que forma el recubrimiento :



En el plasma el TiCl_4 se disocia en forma prácticamente completa sobre el sustrato [19]. El titanio reacciona con el nitrógeno dando lugar a la formación

de TiN y el hidrógeno reacciona con el cloro el cual es eliminado del sistema como HCl. Desde este punto de vista, a efectos de que la eliminación del HCl del sustrato sea efectiva, es necesario calentar el sustrato hasta temperaturas del orden de los 500°C lo que favorece el proceso de eliminación del HCl del recubrimiento. El bombardeo del sustrato con iones positivos también influye al mismo efecto y en la práctica se ha observado que con potenciales del orden de -300 V se obtienen concentraciones de HCl del orden del 1 % . [49]

El TiN es usado extensamente como recubrimiento por su resistencia al desgaste y a la corrosión, junto con un bajo coeficiente de fricción. Tiene una estructura cúbica (fcc) y un punto de fusión de 2950°C, una densidad de 5,4 g/cm³, una dureza Vickers (TiN por aleación metalúrgica) de 2100 kg/mm². Es un material químicamente estable. Constituye una excelente barrera de difusión especialmente para el hidrógeno. Tiene una expansión térmica de 9,5 ppm/°C entre 0-1100°C, una conductividad térmica de 0,33 W/cm °C a 25 °C y una resistividad de 135 μ ohm-cm a 20°C.

En nuestras experiencias todas las muestras a ser recubiertas fueron sometidas a una rigurosa limpieza. Cada muestra fue cuidadosamente pulida de modo de dejar una superficie limpia y brillante, libre de óxidos, y posteriormente sometida a una limpieza química (baño en acetona seguido de otro en alcohol isopropílico en cuba de ultrasonido). Previo a la deposición de TiN, las muestras se limpiaron en la cámara de proceso en base a bombardeo iónico (sputtering) con una mezcla de argón e hidrógeno durante 20 minutos, para remover óxidos y contaminantes superficiales. Para el proceso de recubrimiento se utilizó una mezcla de H₂, N₂ y TiCl₄ a una presión total de 1 Torr y flujos de 500 cm³/min de H₂, 20 cm³/min de N₂ y 5 cm³/min de TiCl₄, tomando como referencia la presión atmosférica. El sustrato se mantuvo a 550 °C utilizando un calefactor resistivo insertado en el electrodo auxiliar de soporte y se ajustó el potencial del sustrato durante la deposición a -300 V.

IV.3.1) Determinación de propiedades de los recubrimientos producidos

Con el objeto de determinar las propiedades de los recubrimientos obtenidos en las experiencias realizadas se efectuaron los análisis que se detallan a continuación:

a) Se determinó el espesor de los recubrimientos utilizando el equipo Calotest (descrito en la sección III.4). Se utilizó un tiempo de 2 horas de procesamiento, obteniéndose recubrimientos de 4 μm de espesor, cuya desviación promedio es de 12,5%. La velocidad de deposición, en consecuencia, es de $\sim 2 \mu\text{m/h}$.

b) Se midió la microdureza de los recubrimientos de TiN. A fin de tener en cuenta el efecto del sustrato sobre los valores obtenidos, se utilizaron distintas cargas en las mediciones de microdureza (10, 25, 50 y 100 g). En cada muestra se hicieron cuatro improntas sobre diferentes lugares, para cada carga, y se tomó el valor promedio de los mismos como representativo de la microdureza de los recubrimientos. A fin de tener una referencia adicional, se repitieron las mediciones para recubrimientos hechos sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 316. Puede verse que cuando se reduce la carga aplicada a valores del orden de los 10 g los resultados para ambos sustratos son coincidentes, obteniéndose una microdureza de 2600-2500 Hv, que se toma en nuestro caso como representativo de la microdureza del recubrimiento producido. Los valores obtenidos se ilustran en la Figura IV.3.1. También se verificó que los valores de microdureza medidos para 10 g de carga no incluyen efectos del sustrato midiendo la longitud de la diagonal de la impronta ($\sim 2.0 \mu\text{m}$), de donde resulta que su profundidad es de $\sim 0.27 \mu\text{m}$, lo que da una relación espesor sustrato/profundidad impronta ≈ 15 , para la cual el efecto del sustrato en la medición de la microdureza del recubrimiento es prácticamente nula.

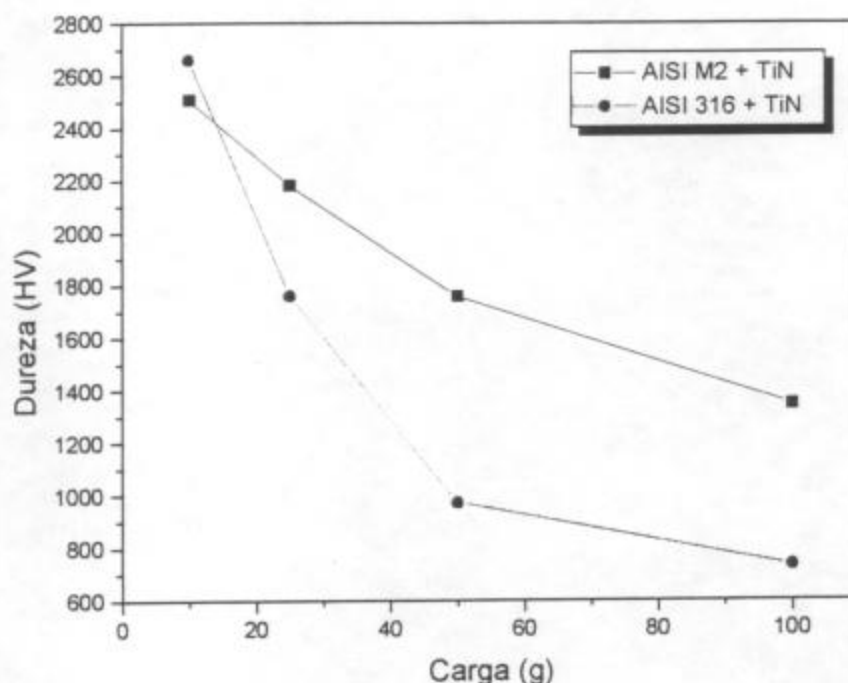


Figura IV.3.1 Variación de la dureza de TiN en función de la carga aplicada para sustratos de acero AISI 316 y simil M2 nitrurado

En adición, se determinó la microdureza de recubrimientos de TiN de 4 μm de espesor depositados sobre sustratos nitrurados y sobre sustratos no nitrurados recubiertos con una delgada intercapa de Ti. Estas mediciones se efectuaron para distintas cargas del indentador, de modo de determinar la microdureza real de las películas independientemente del efecto sustrato. Los resultados se presentan en la Figura IV.3.2., en donde puede apreciarse que, para una carga de 10 g, las microdurezas medidas son muy próximas en ambos casos (2500-2600 Hv) y coincidentes con la indicada en la Figura IV 3.1. Estos valores son representativos del recubrimiento de TiN.

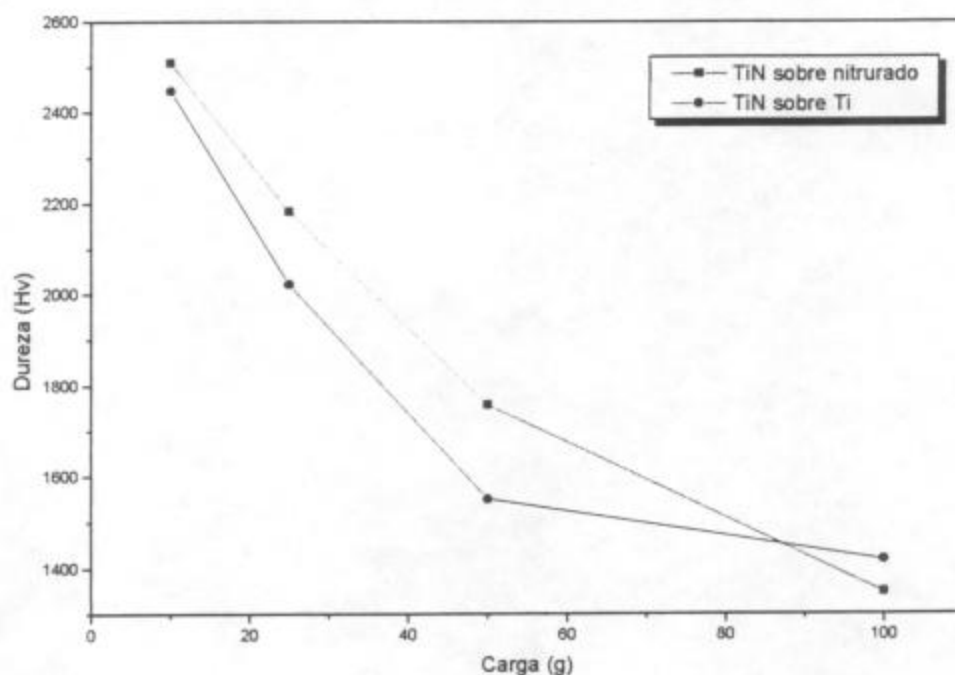


Figura IV.3.2 Variación de la dureza de TiN en función de la carga aplicada para sustratos de acero similar M2 nitrurado y similar M2 más Ti

c) La sección transversal de la superficie de fractura de la muestra recubierta con TiN fue examinada con el microscopio electrónico de barrido (SEM). La interfase entre la película del nitruro de titanio y el sustrato está claramente definida. Una microestructura típica de recubrimiento de TiN con una estructura columnar densa puede verse en la Figura IV.3.3. Esta estructura coincide con la estructura que se observa en la literatura corriente [50].

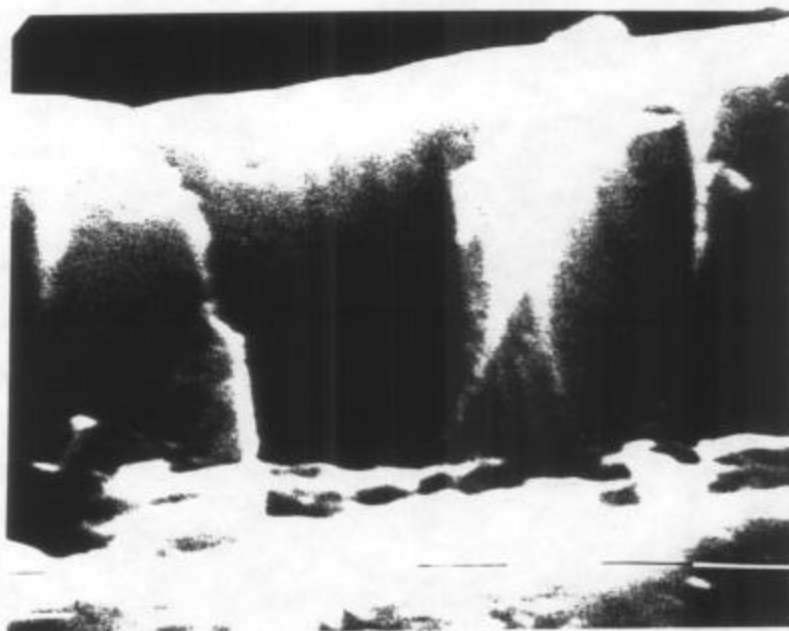


Figura IV.3.3 Micrografía de la estructura columnar del TiN. Aumento 12500X

d) Se analizaron las fases presentes en el material nitrurado y recubierto con una película de TiN, realizándose los correspondientes difractogramas de la superficie. Se observaron las mismas fases que en el material nitrurado y también la fase TiN de estructura cúbica centrada en el cuerpo. Los difractogramas correspondientes se ilustran en la Figura IV.3.4. En ella puede observarse que a pesar de haberse pulido la superficie de los sustratos nitrurados, no se eliminó completamente la capa de Fe_4N formada durante la nitruración para tiempos de proceso mayores a las 5 horas.

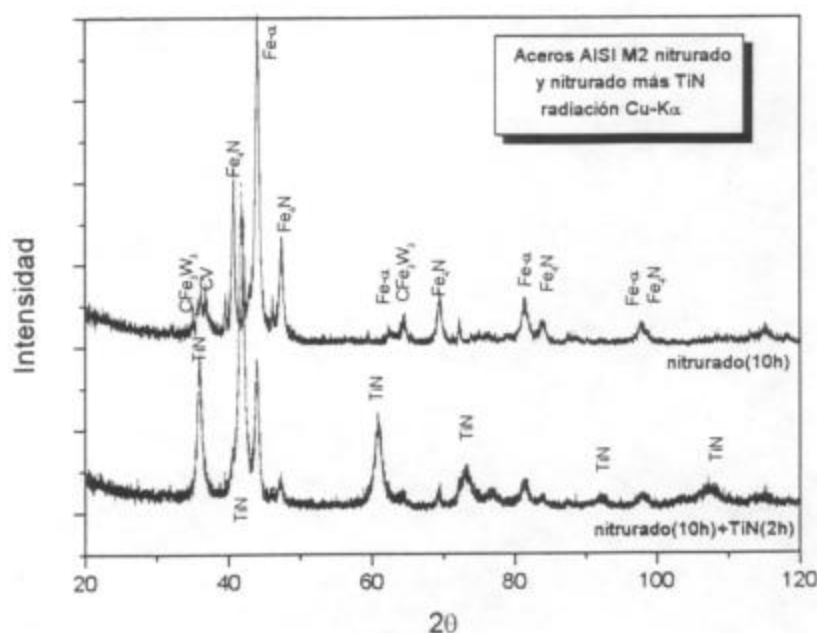


Figura IV.3.4 Difractograma para el acero AISI M2 nitruado para tiempo de 10 hs y nitruado más recubierto con TiN

e) Se realizó la caracterización química de los recubrimientos de TiN mediante la técnica de XPS con el objeto de establecer la composición química de los mismos y la presencia de contaminantes indeseados provenientes del proceso de deposición. Las muestras presentaban una importante contaminación superficial con C y O, que fue prácticamente eliminada con un barrido de limpieza diez minutos con iones Ar^+ , realizado en la misma cámara de análisis.

Se determinó la composición atómica porcentual en el recubrimiento, midiéndose una proporción de 41% de N, 11% de O y 48 % de Ti. Dado el correcto color del recubrimiento y el hecho de haberse detectado la presencia de óxidos de titanio, como se discute más adelante, cabe esperar un compuesto de TiN razonablemente estequiométrico, con el exceso de titanio combinado con oxígeno. El contenido de otras impurezas observables, tales como C y Cl, es despreciable (< 1%).

El espectro amplio ("wide") obtenido se muestra en la Figura IV.3.5. Se observa una pequeña contaminación con carbono y cloro e importantes señales de N, Ti y O. Los picos Auger de Ti y O están designados con el subíndice A. El oxígeno presenta un pico importante. Del cálculo cuantitativo se estima que hay un 10 % de oxígeno incorporado al recubrimiento.

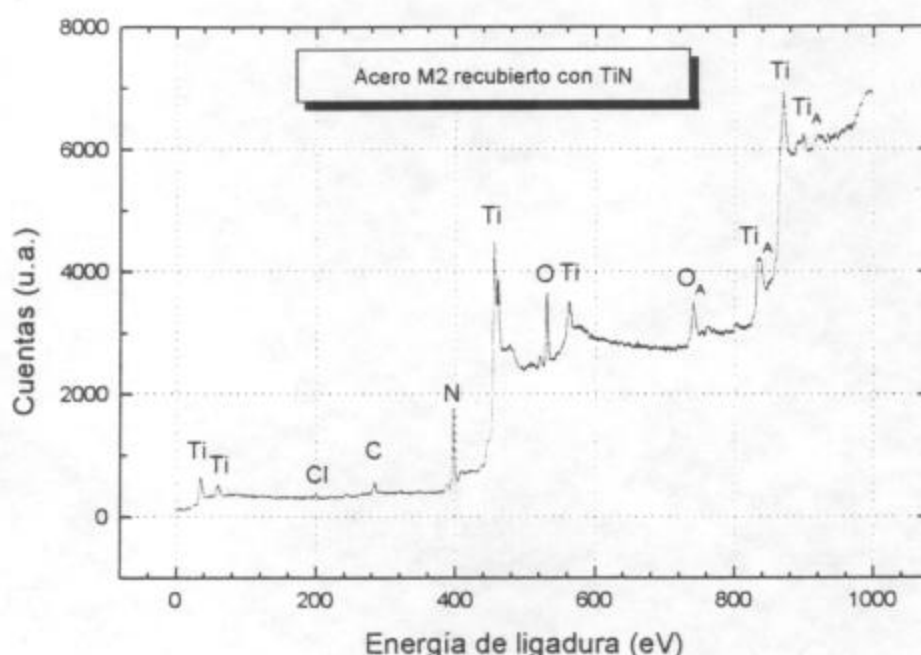


Figura IV.3.5 Espectro amplio XPS del recubrimiento de TiN sobre acero M2

Los espectros "angostos" ("narrow") de N, Ti y O están representados en las Figuras IV.3.6, IV.3.7 y IV.3.8. La energía de ligadura del pico N1s ($396,5 \pm 0,1$ eV) indica que el nitrógeno está combinado formando nitruros.

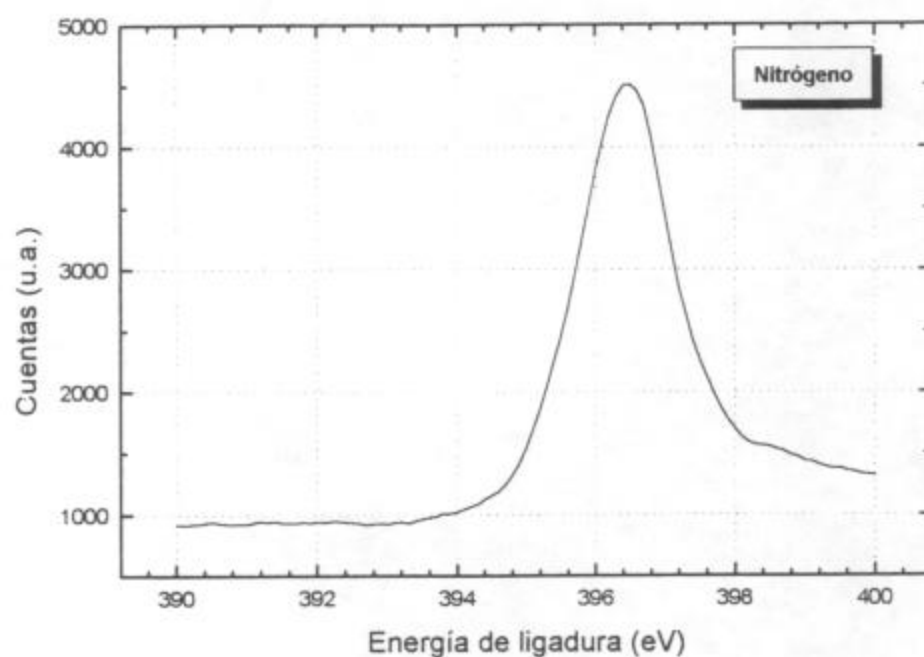


Figura IV.3.6 Espectro angosto XPS del nitrógeno

El oxígeno presenta un pico ancho con un máximo en $530,4 \pm 0,2$ eV, atribuible a óxidos, en tanto que el pico del Ti (doblete 2p) está formado por más de un compuesto: nitruros y óxidos (TiO). No se observa TiO_2 .

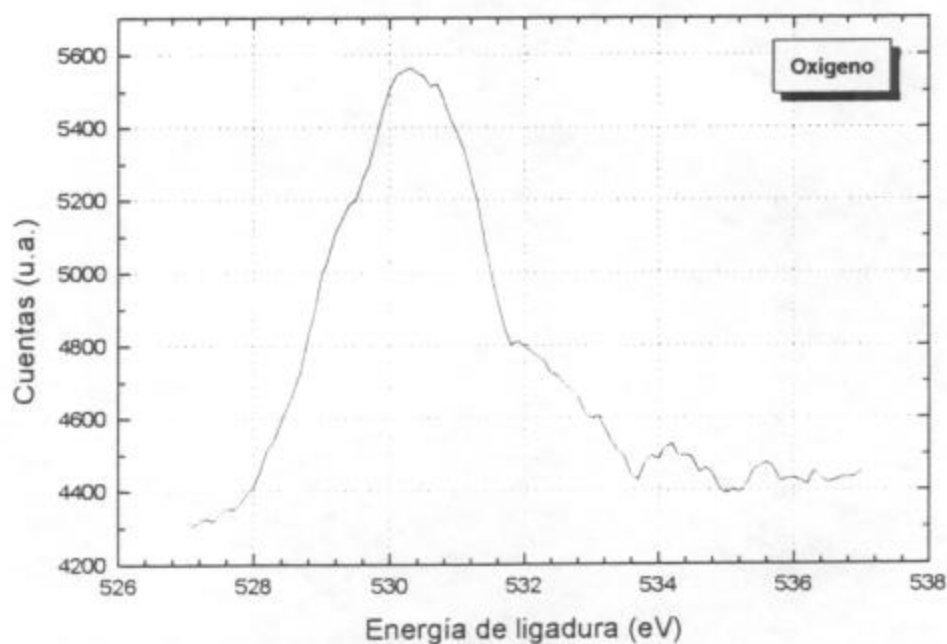


Figura IV.3.7 Espectro angosto XPS del oxígeno

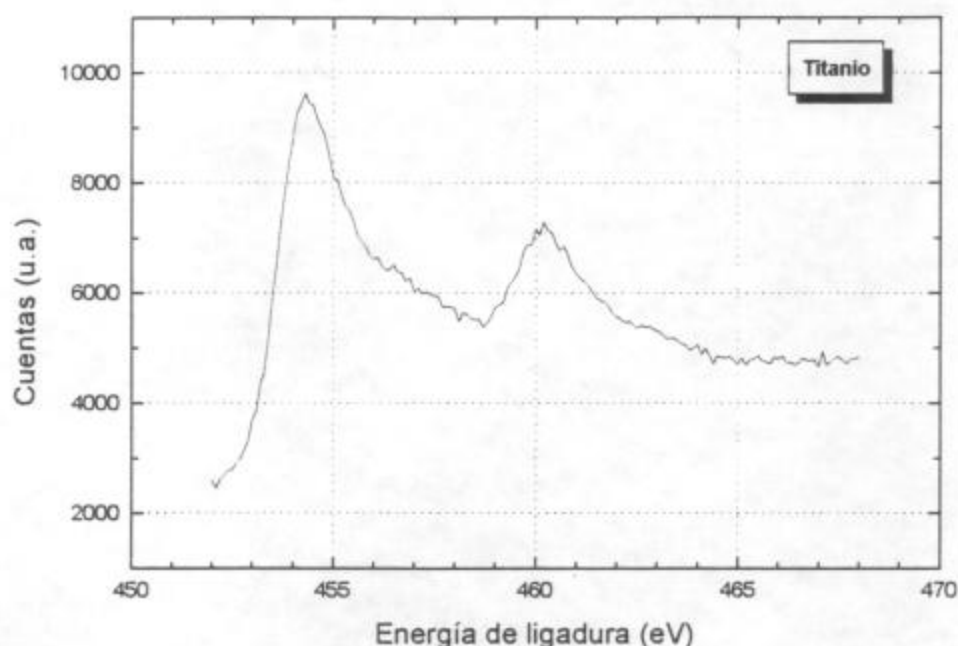


Figura IV.3.8 Espectro angosto XPS del titanio

IV.3.2) Medición de la adherencia del TiN en función del tiempo de nitrurado

Se realizaron las mediciones de adherencia de los recubrimientos de TiN sobre sustratos con distintos tiempos de nitruración previa. En la Figura IV.3.9 se muestran los diferentes valores obtenidos, observándose que la mayor carga crítica corresponde a un tiempo de nitruración del orden de 300 minutos. Este aumento en los valores de la carga crítica de la adherencia puede atribuirse principalmente al endurecimiento del sustrato por nitrurado. Para tiempos de nitrurado mayores a las 5 hs se observa una brusca caída en la carga crítica de adherencia. Este resultado puede atribuirse a la formación de la capa blanca de Fe_4N (sección IV.2.4) que produce fragilidad, ya que según lo discutido en el punto IV.3.1.d esta capa no fue removida completamente al realizar el pulido previo a la deposición del TiN.

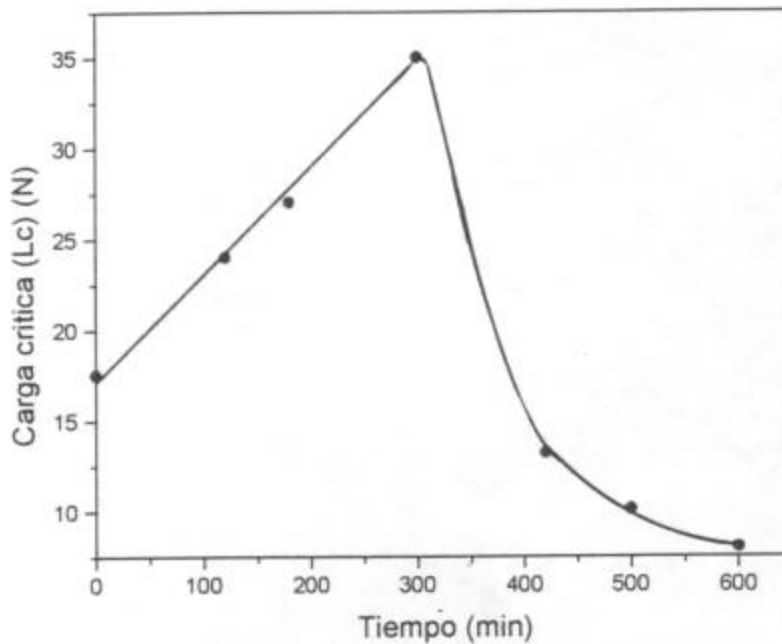


Figura IV.3.9 Adherencia de TiN en función del tiempo de nitrurado previo

IV.4) Proceso de recubrimientos de Ti -TiN

La adherencia de los recubrimientos de TiN puede ser mejorada por la deposición de una delgada capa de titanio con anterioridad a la deposición del nitruro. Esa mejora en la adherencia ha sido atribuida a la combinación de dos factores:

a) *Efectos de "gettering" químico* : el titanio reacciona químicamente en la superficie del sustrato, disolviendo óxidos superficiales y otros contaminantes que no favorecen la adherencia del TiN, dando lugar a una redistribución de los mismos de modo de reducir su concentración superficial e incrementar el volumen sobre el cual están distribuidos y produciendo, en adición, una capa relativamente dura de titanio sobre el sustrato que limita la propagación de fisuras interfaciales.

b) *Efectos mecánicos* : la intercapa de titanio actúa como una capa resistente elástica que se deforma de modo de reducir las tensiones cortantes a través de

la interfase substrato-recubrimiento y dificulta la propagación de fisuras en la región interfacial.

Al igual que en el caso de la deposición de TiN, en el presente proceso todas las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento. Para la deposición de Ti se usó una mezcla de H_2 , Ar y $TiCl_4$ a una presión total de 1 Torr y flujos de $500\text{ cm}^3/\text{min}$ para H_2 , $20\text{ cm}^3/\text{min}$ para Ar y $5\text{ cm}^3/\text{min}$ para $TiCl_4$. El substrato se mantuvo a $550\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el calefactor resistivo insertado en el electrodo auxiliar de soporte y se ajustó el potencial del substrato durante la deposición a -300 V . Se varió el tiempo de procesamiento, hasta un máximo de 2 horas de deposición de Ti, con una velocidad de $0.4\text{ }\mu\text{m}/\text{hora}$. Para la posterior deposición de TiN se repitieron las condiciones del proceso anterior.

IV.4.1) Medición del espesor y dureza del recubrimiento de Ti

Se realizaron numerosos intentos para depositar una capa de titanio sobre el acero AISI M2. Las primeras experiencias se llevaron a cabo utilizando una mezcla de $TiCl_4$ de $5\text{ cm}^3/\text{min}$ y de H_2 de $500\text{ cm}^3/\text{min}$ a una presión de 1 Torr, con un potencial de referencia de -300 V , una corriente de 300 mA y una temperatura del substrato de $550\text{ }^\circ\text{C}$. En estas condiciones se obtuvo un espesor muy delgado para el recubrimiento de Ti. El proceso fue posteriormente mejorado con la adición de Ar ($20\text{ cm}^3/\text{min}$), que permitió obtener espesores mayores de la intercapa. Las experiencias se realizaron en esas condiciones, con tiempos de proceso de 15 minutos hasta 2 hs. El espesor de la capa de Ti producida fue calculado por diferencia de peso, obteniéndose un espesor de $0,83\text{ }\mu\text{m}$ para 2 hs de proceso, lo que determina una velocidad de deposición de $\sim 0,4\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$. La microdureza medida de la intercapa de Ti fue de menos de 400 Hv , según se desprende de la Figura IV.4.1. Los valores indicados son el promedio de 3 medidas, ya sea de la misma impronta o de improntas diferentes. El valor de 400 Hv incluye efectos del substrato, por cuanto de la medida de la diagonal de la impronta ($\sim 2\text{ }\mu\text{m}$) resulta una relación espesor substrato/profundidad impronta ~ 3 . Este resultado debe compararse con el valor de 235 Hv para la microdureza de titanio sólido, determinado en

base a mediciones realizadas sobre un sustrato macizo de titanio (1 cm de espesor) con una carga de 25 g.

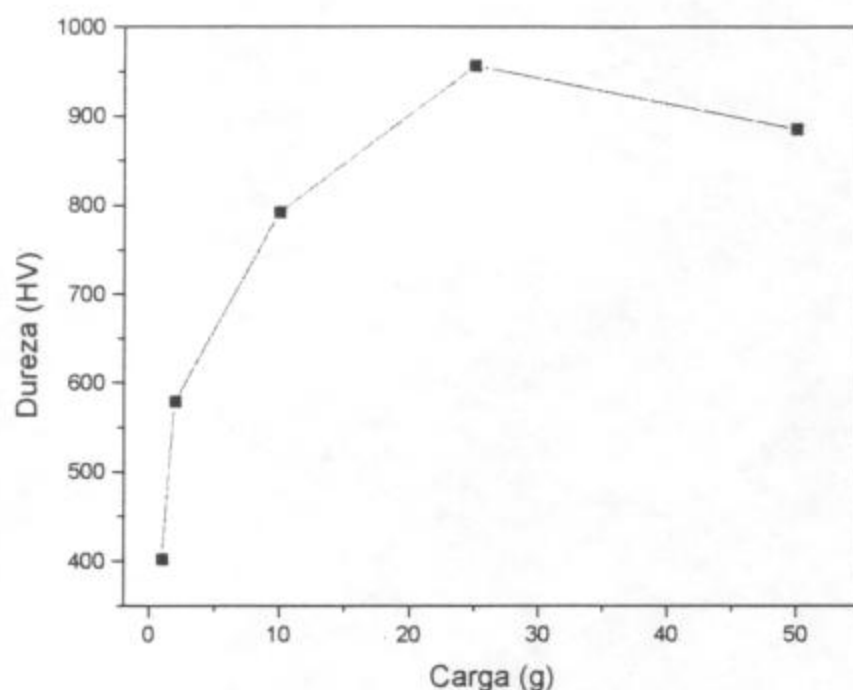


Figura IV.4.1 Variación de la dureza de Ti en función de la carga aplicada para un recubrimiento de 0,8 μm de espesor

La presente medición demuestra que el recubrimiento de titanio producido es una película relativamente blanda (microdureza < 400 Hv), aún cuando tenga incorporado oxígeno como resultado de la apreciable concentración de dicho elemento en la cámara de reacción, tal como lo demuestra el contenido de un 10 % de O_2 en el recubrimiento de TiN de acuerdo a lo discutido en IV.3.1.e.

IV.4.2) Adherencia del recubrimiento de TiN en función del espesor de la capa de Ti

La Figura IV.4.2. presenta los resultados de las mediciones de adherencia del recubrimiento de TiN para distintos tiempos de deposición (espesores) de la intercapa de Ti. Cada uno de los puntos experimentales de la Figura IV.4.2 es el promedio de 5 mediciones de la carga crítica para las muestras producidas y los

distintos resultados para un tiempo dado corresponden a diferentes muestras recubiertas, a igualdad de condiciones de proceso. Puede observarse que la adherencia aumenta con el espesor de la intercapa de Ti hasta alcanzar un valor superior en un factor cercano a 2 al obtenido para recubrimientos de TiN depositados sin pretratamiento del sustrato. El valor máximo se alcanza para un espesor de la intercapa de aproximadamente $0.4\ \mu\text{m}$. A partir de dicho espesor, la adherencia del recubrimiento de TiN decrece. Estos resultados son iguales cualitativamente a los obtenidos por otros investigadores para recubrimientos de TiN producidos por PAPVD con una intercapa de Ti [51]. El modo de ruptura del recubrimiento de acuerdo a las características de la raya producida en la medición de adherencia es similar al observado para los recubrimientos de TiN producidos sobre sustratos nitrurados en este mismo trabajo.

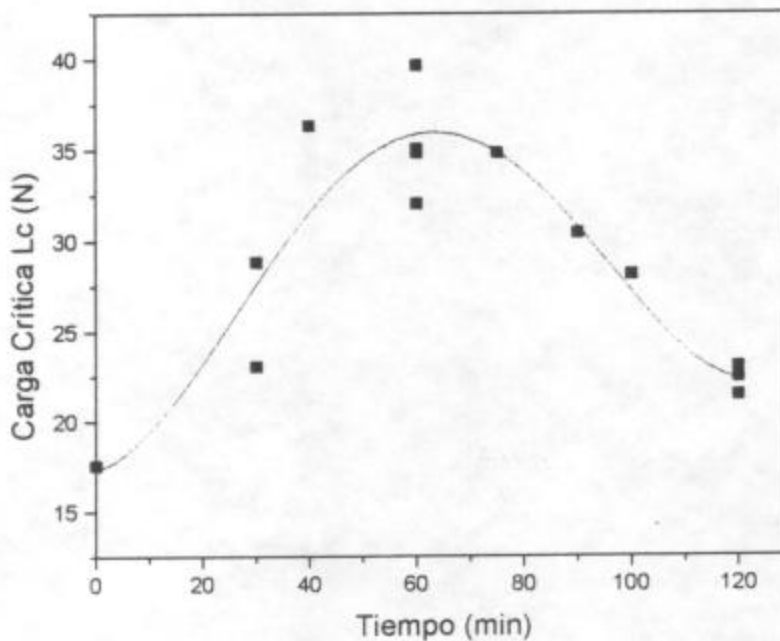


Figura IV.4.2 Adherencia en función del tiempo de deposición de Ti previo

Capítulo V: Discusión de los resultados

V.1) Proceso dúplex de nitruración-recubrimiento

Numerosas experiencias han demostrado que la carga crítica de adherencia medida en base a pruebas de rayado aumenta en forma proporcional a la microdureza del sustrato [12], [52]. Este resultado se ha atribuido al incremento de la capacidad portante del sustrato con su microdureza, que reduce la deformación elasto-plástica del sistema sustrato-recubrimiento para una carga dada y, por tanto, las deformaciones que llevan a las fallas de tipo adhesivo o cohesivo del conjunto. Si bien este efecto es propio de la técnica utilizada para la medición de la adherencia, por cuanto estrictamente la adhesión a nivel interfacial no debería estar afectada por la microdureza del sustrato en tanto las tensiones sean coplanares con la superficie, no es menos cierto que en la práctica el conjunto sustrato-recubrimiento estará normalmente sujeto a deformaciones y sollicitaciones complejas en condiciones de servicio. Por tanto, el aumento de la adherencia con la dureza del sustrato observado en las pruebas de rayado, si bien es particular para las mismas, constituye un efecto real y de plena relevancia desde el punto de vista práctico.

Por esta razón, el endurecimiento superficial resultante de un proceso de nitruración es de interés industrial como método para incrementar la adherencia de recubrimientos delgados depositados sobre un sustrato nitrurado. En adición, este tratamiento dúplex mejora el comportamiento al desgaste de las piezas tratadas y produce resultados superiores a los que pueden alcanzarse con cualquiera de los dos procesos aplicados en forma individual [40].

Experiencias de deposición de recubrimientos de TiN sobre sustratos de acero nitrurado han demostrado que el procesamiento previo del sustrato condiciona las propiedades del recubrimiento producido [40], [53], [54]. En particular, se ha observado que la nitruración previa, en adición a su efecto

sobre el endurecimiento del sustrato, condiciona también la microdureza, densidad y tensiones residuales de los recubrimientos producidos, que tienen una relación directa con la adherencia de los mismos [53]. Por tanto, es de interés determinar hasta qué punto el aumento de la microdureza del sustrato es realmente el factor dominante en la mejora observada en la adherencia de los recubrimientos producidos sobre sustratos nitrurados, o si existen otros factores que también influyen en forma importante en este resultado.

Los resultados obtenidos en este trabajo amplían la información existente en relación específica con la adherencia de los recubrimientos y, en particular, apuntan a dilucidar los aspectos indicados precedentemente.

Hemos analizado los resultados obtenidos sobre la variación de la carga crítica de adherencia en función del tiempo de nitrurado, presentados en la Figura IV.3.9, junto con los resultados obtenidos sobre la variación de la microdureza del sustrato con el tiempo de nitruración, presentados en la Figura IV.2.8. A tal efecto, hemos correlacionado ambos resultados entre tiempos de nitruración de 0-300 min, graficando los valores de la carga crítica de adherencia normalizados con respecto al valor de la microdureza medida para $t = 0$ (880 Hv). Esta correlación se grafica en la Figura V.1, en la que se han tomado los valores promedio de microdureza, en el caso de haber dos mediciones independientes para un mismo tiempo.

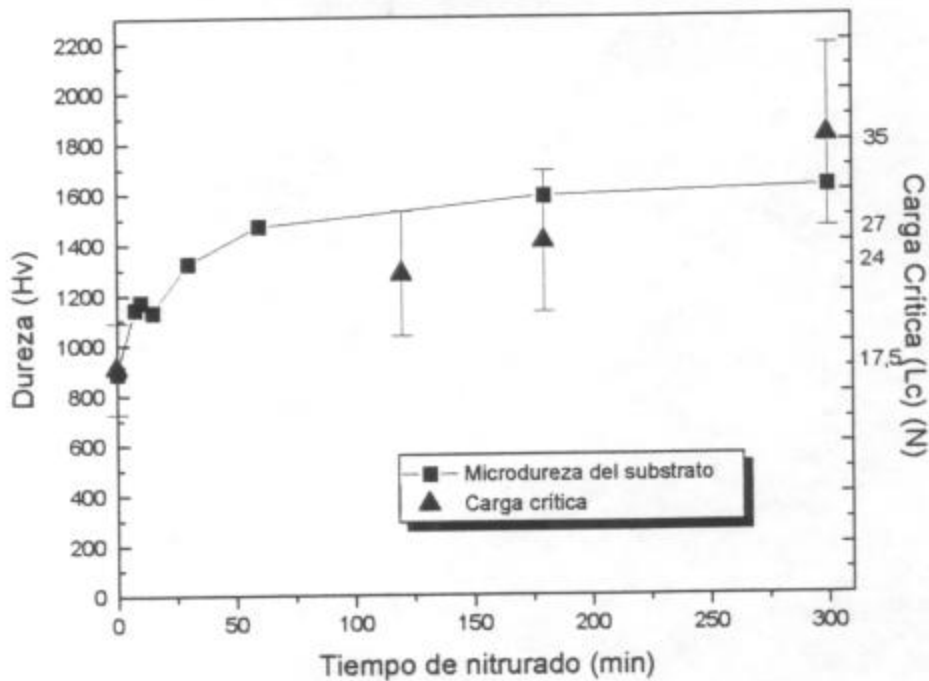


Figura V.1 Correlación entre las leyes de escala de variación de la microdureza del sustrato y la carga crítica de adherencia en función del tiempo del proceso de nitruración

Puede observarse que existe una correlación aproximada en la variación de ambos valores, con desviaciones del orden de 16% que son del orden de los errores experimentales asociados a la medición de la carga crítica de adherencia y a la microdureza del recubrimiento. Esta correlación sugiere que el aumento inicial de la adherencia, hasta un tiempo de nitruración de 3 horas, resulta principalmente del aumento de la microdureza de los sustratos en dicho tiempo, según lo discutido anteriormente. De acuerdo a esta interpretación, puede pensarse que la adherencia de un recubrimiento de TiN depositado sobre un sustrato nitrurado debería aumentar rápidamente inicialmente hasta un valor máximo en coincidencia con el tiempo en que se alcanza la máxima microdureza del sustrato, a partir del cual debería mantenerse aproximadamente constante e independiente del tiempo de nitruración, en tanto la incorporación adicional de nitrógeno en el sustrato no produzca modificaciones significativas en sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, se realizaron mediciones complementarias de microdureza en los recubrimientos de TiN producidos sobre sustratos nitrurados con tiempos de hasta 5 horas, sin que se notaran diferencias significativas en los valores obtenidos. Por razones técnicas y ante la imposibilidad de acceder en tiempo a un equipo de medición de tensiones residuales en base a rayos X rasantes, no pudieron realizarse las mediciones de tensiones residuales en recubrimientos de TiN depositados sobre sustratos con distintos tiempos de nitrurado. Vistos los resultados de la Figura V.1, no obstante, se considera que eventuales diferencias en las tensiones residuales tendrían un efecto secundario sobre la adherencia con respecto al producido por el endurecimiento del sustrato resultante del proceso de nitrurado. Finalmente, cabe especular que la modificación superficial asociada a la fase inicial de formación de la capa blanca, a partir de las 5 horas de iniciado el proceso de nitrurado, pudiera crear condiciones diferentes a nivel de la interfase que promovieran, en dicha fase inicial, un eventual aumento de la adherencia. De hecho, se ha demostrado que la formación de nitruros del tipo Fe_2N produce un aumento importante de la adherencia en recubrimientos de TiN depositados sobre acero M2 [55]. Nuevamente, a juzgar por los resultados de la Figura V.1, este efecto -de existir- no produciría cambios significativos en la adherencia del recubrimiento en las presentes condiciones experimentales.

Los resultados experimentales presentados en la Figura IV.3.5 muestran una brusca disminución de la carga crítica de adherencia a partir de aproximadamente las 5 horas de iniciado el proceso de nitruración lo que sugiere, precisamente, un cambio en las propiedades mecánicas del sustrato a partir de ese tiempo. Este cambio puede asociarse con la formación de la capa compuesta para tiempos del orden o superiores a las 5 horas de iniciada la nitruración, según lo discutido en la Sección IV.2.3, la que modifica marcadamente las propiedades superficiales del sustrato en virtud de su fragilidad y propensión a fallas de adherencia. Este mismo efecto ha sido observado por Van Stappen y colaboradores [54], quienes indican claramente la necesidad de evitar la formación de la capa compuesta -o bien eliminarla

completamente entre ambos pasos del proceso dúplex- a efectos de obtener una alta adherencia del recubrimiento.

De estas experiencias puede concluirse que la mejora de la adherencia de un recubrimiento duro producido en un proceso dúplex de nitruración-recubrimiento resulta fundamentalmente del aumento de la microdureza del sustrato producida por el proceso de nitruración. En particular, se desprende de lo discutido que existe un tiempo óptimo de nitruración para alcanzar un máximo de adherencia del recubrimiento. Ese tiempo debe ser necesariamente inferior al tiempo de formación de la capa compuesta y no debería ser mayor que el necesario para alcanzar la máxima microdureza del sustrato.

V.2) Proceso de recubrimientos de Ti - TiN

Existen numerosas referencias sobre la posibilidad de mejorar la adherencia de recubrimientos de TiN utilizando una delgada intercapa de Ti entre el sustrato y el recubrimiento [51], [56]. De acuerdo a los estudios realizados, la adherencia mejora al aumentar el espesor de la intercapa de Ti; para procesos PAPVD, se ha observado que esta mejora se produce hasta un cierto espesor crítico, a partir del cual la adherencia decrece. Para procesos PACVD, en cambio, no se ha observado un decrecimiento de la adherencia para los espesores máximos de la película de Ti producida ($\sim 0,4 \mu\text{m}$). [51]

El incremento de la adherencia ha sido atribuido a mejoras en las propiedades de la interfase sustrato-intercapa de titanio resultante de distintos efectos:

- i. efectos químicos, producidos por reacciones químicas entre compuestos superficiales (óxidos, carbono, incluyendo carbono del acero) y el titanio que dan lugar a una interfase relativamente dura y altamente adherente. Mediciones de la concentración superficial de oxígeno han demostrado que la presencia de óxidos superficiales (TiO_x , FeO , $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}$) subsiste aún después

del procedimiento convencional de limpieza del sustrato por bombardeo iónico en la cámara de proceso [56].

- ii. efectos mecánicos resultantes de la capacidad de la intercapa de Ti de deformarse y reducir las tensiones a nivel de la interfase, lo que ayuda a evitar la propagación de fisuras en la misma.

Estos efectos han sido evaluados por otros investigadores tanto para los casos de deposición de TiN por técnicas PVD y CVD asistidas por plasma. En el caso de técnicas PAPVD [57] se ha observado que el Ti depositado reacciona químicamente con óxidos a nivel de la interfase, dando lugar a la formación de una película compuesta relativamente dura y con buena resistencia a la propagación de fisuras interfaciales. Sobre esta base se ha explicado la mejora observada en la adherencia en el caso PAPVD, habiéndose obtenido valores de carga crítica de adherencia por rayado superiores en un $\sim 30\%$ para un acero M2 a los obtenidos para sustratos sin recubrimiento de Ti [57]. Para el caso de deposición de TiN por PACVD, por el contrario, el estudio del perfil de oxígeno en base a espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS - Secondary-ion mass spectrometry) no permitió observar una difusión importante de oxígeno superficial en la intercapa de titanio depositada en los primeros 5 minutos de la deposición [51]. En este tiempo, no obstante, se observó que la alta incorporación de oxígeno en la intercapa proveniente del plasma alcanza niveles de concentración superiores a los existentes a nivel superficial, razón por la que se considera que no existe en este caso un efecto importante de transformación de las capas de óxido superficiales. Otro aspecto a tener en cuenta en el caso de PACVD es el de las reacciones químicas del titanio con el cloro proveniente de la descomposición del TiCl_4 . En general, la presencia de Cl a nivel de interfase deteriora la adherencia del recubrimiento y es la razón principal para mantener en dicho proceso una alta temperatura del sustrato a fin de favorecer su eliminación del recubrimiento. El bombardeo de iones positivos, que da un potencial negativo al sustrato durante el proceso, también ayuda a la reducción de la concentración de Cl en la película [51]. El efecto del Cl en el caso de deposición de una intercapa de titanio no es claro y se ha argumentado que la afinidad del Ti libre por el Cl podría favorecer la remoción del Cl -bajo la forma

de compuestos clorados- de la interfase incorporándolo a la intercapa, lo que podría contribuir a la mejora de la adherencia del recubrimiento. No existen experiencias que confirmen este resultado.

En consecuencia, para el caso de PACVD, se considera que los efectos mecánicos pueden jugar un papel más importante que los efectos químicos en la mejora de la adherencia [51].

Otro efecto importante que ha sido considerado es el de las reacciones del titanio con el carbono del sustrato, que dan lugar a la formación de TiC como resultado de procesos de la descarburización del sustrato por difusión de carbono a través de la interfase [56], [57]. En particular, se ha observado que la formación de TiC a nivel de la interfase mejora la adherencia interfacial. Este efecto depende de la temperatura del sustrato y del tipo de acero. En particular, para aceros tipo M2, se ha observado que la carga crítica de adherencia para recubrimientos de TiN producidos por PAPVD aumenta con la temperatura como resultado de este efecto hasta aproximadamente 400 °C, a partir de lo cual decrece marcadamente [56]. Este comportamiento puede estar vinculado con la fragilidad del compuesto de TiC. No se han encontrado referencias sobre este tipo de reacciones en procesos PACVD.

Para el método de deposición por PAPVD, de acuerdo a lo observado por los investigadores citados en las referencias precedentes [56] y [57], a medida que crece la intercapa de titanio, las impurezas de oxígeno y carbono removidas de la interfase difunden en la misma y, de acuerdo a su concentración inicial y condiciones de temperatura, alcanzan un perfil de concentración aproximadamente estable. A partir de este momento la incorporación adicional de titanio da lugar al crecimiento de una zona relativamente libre de impurezas en la intercapa. Las propiedades mecánicas de la intercapa de titanio libre de impurezas difiere de las de la región adyacente a la interfase y se establece así un recubrimiento de menor dureza, y por tanto con menor capacidad portante, que puede promover fallas de tipo cohesivo tanto en la intercapa como en el recubrimiento de TiN. Este efecto explica la existencia de un espesor óptimo de

la intercapa de titanio en relación con la adherencia de un posterior recubrimiento de TiN.

La Figura IV.4.2 confirma que también en el caso de PACVD existe un espesor óptimo de la intercapa de titanio que es del orden de $0.4\ \mu\text{m}$ (60 min) en nuestro caso. A partir de este espesor se produce una neta disminución de la adherencia. En estas condiciones, puede pensarse que para espesores pequeños de la intercapa de Ti la mejora de la adherencia resulta fundamentalmente del efecto mecánico asociado a la capacidad de la intercapa de deformarse en el plano de la interfase y reducir las tensiones generadas por el indentador en dicho plano. En esas condiciones, cabe esperar también que las deformaciones en dirección perpendicular a la interfase estén limitadas por el efecto combinado del escaso espesor la intercapa y el efecto portante del sustrato de acero, lo que previene la ocurrencia de fallas cohesivas tanto en el sustrato como en la intercapa. En adición, cabe considerar la posibilidad de una mejora complementaria de la adherencia por efectos químicos interfaciales, si bien no se cuenta con información que permita corroborar la importancia de este efecto. Por el contrario, al aumentar el espesor de la capa de Ti, amplitud de la deformación elasto-plástica en dirección perpendicular al plano de la interfase aumenta por la baja dureza de la intercapa, lo que favorece el desarrollo de fallas cohesivas, igual que en el caso PACVD discutido anteriormente. El incremento observado con respecto a sustratos sin intercapa de titanio es del orden de 2 en este caso.

Este resultado establece una diferencia con las experiencias realizadas por Bull y colaboradores [51] en donde no se observó un decrecimiento de la adherencia al aumentar el espesor, ya que en dichas experiencias sólo se realizó el depósito durante 5 minutos mientras que en nuestro caso se alcanzó un tiempo de 2 horas. En el presente trabajo se demuestra claramente que el mismo comportamiento se manifiesta tanto para recubrimientos producidos por PAPVD como por PACVD. Esto constituye un aporte importante de este trabajo, por cuanto no se tiene conocimiento de resultados similares sobre este aspecto particular.

El espesor crítico de la intercapa de Ti determinado en estas experiencias es similar al valor máximo alcanzado por Bull y colaboradores [51] para PACVD, pero es superior al observado por dichos investigadores para el caso de PAPVD ($0,15\ \mu\text{m}$)

Esta diferencia puede atribuirse, entre otros factores, a las disímiles propiedades mecánicas de la intercapa de titanio producidas por ambas técnicas, debido a la mayor concentración de oxígeno en el caso de PACVD con respecto al PAPVD, según lo discutido anteriormente. En este sentido, si bien no se determinó la concentración ni la distribución de oxígeno en la intercapa de Ti, la existencia de una concentración de 10 % de oxígeno en el recubrimiento de TiN, según lo discutido en la sección IV.3.1.e, indica que en el proceso PACVD utilizado en estas experiencias existió un aporte relativamente importante de oxígeno a las películas producidas, lo que apoya el argumento presentado. Esta relativamente alta concentración, si bien es compatible con el aumento del espesor de la intercapa de Ti que promueve máxima adherencia con respecto al caso de PAPVD, no contradice la idea de la formación de una intercapa relativamente blanda que promueve fallas cohesivas de adhesión a partir de un cierto espesor. En este sentido, el valor menor a 400 Hv determinado para la microdureza de la intercapa de Ti (ver figura IV.4.1) corrobora este carácter para dicha capa.

Estas experiencias han confirmado, en consecuencia, el efecto importante de una intercapa de titanio a efectos de incrementar la adherencia de recubrimientos de TiN y que el efecto de la intercapa de Ti es cualitativamente el mismo para los procesos de deposición por PAPVD y PACVD.

En particular, los resultados obtenidos son compatibles con el comportamiento general observado previamente para películas producidas por PAPVD y con la mayor concentración de oxígeno presente en intercapas producidas en experiencias de PACVD. Sobre esta base, la variación de la adherencia al aumentar el espesor de la intercapa puede atribuirse

tentativamente a efectos predominantemente mecánicos, en tanto que el mayor espesor de la intercapa para máxima adherencia con respecto al determinado para PAPVD puede atribuirse, tentativamente, a las diferentes propiedades mecánicas de la intercapa asociadas a la mayor incorporación de oxígeno en el caso PACVD.

Capítulo VI: Conclusiones

Se ha realizado un conjunto de experiencias tendientes a determinar el efecto de distintos métodos de pretratamiento del sustrato sobre la adherencia de películas de nitruro de titanio. En particular, se han analizado los efectos de un proceso de nitruración previa del sustrato y de la incorporación de una delgada intercapa de titanio entre el sustrato y el recubrimiento, respectivamente, como procesos tendientes a mejorar la adherencia de recubrimientos de TiN producidos por plasma CVD.

Nitruración

Con respecto al proceso dúplex de nitruración-recubrimiento se concluye que:

- Se ha demostrado que un proceso dúplex de nitruración-recubrimiento de TiN por plasma CVD permite incrementar la carga crítica de adherencia del recubrimiento medida por rayado en un factor ~ 2 con respecto a recubrimientos similares producidos sobre sustratos sin pretratamiento.
- La mejora de la adherencia observada resulta principalmente del aumento de la microdureza del sustrato producida por el proceso de nitruración.
- Existe un tiempo óptimo de nitruración para alcanzar un máximo de adherencia del recubrimiento. Ese tiempo debe ser necesariamente inferior al tiempo de formación de la capa blanca y no debería ser mayor que el necesario para alcanzar la máxima microdureza del sustrato. Para las presentes condiciones experimentales, dicho tiempo es de 2-3 hs, por cuanto se alcanza para el mismo la mayor dureza del sustrato, que se mantiene constante en tiempos superiores.

- La formación de una capa compuesta (γ' -Fe₄N) debe ser evitada rigurosamente en los procesos dúplex de nitruración-recubrimiento por cuanto reduce significativamente la adherencia del recubrimiento.
- Se determinó que la capa nitrurada crece inicialmente a un velocidad del orden de 15 $\mu\text{m/h}$ para las presentes condiciones experimentales.
- Se constató que el espesor de la capa de difusión de nitrógeno en el acero crece con $t^{1/2}$ y que la máxima microdureza alcanzada en la superficie del sustrato es prácticamente independiente del tiempo de nitruración a partir de las ~ 3 hs de proceso, alcanzando un valor típico de 1500-1600 Hv, que representa un aumento del ~ 80 % con respecto a la microdureza del acero no tratado.

Ti-TiN

En cuanto al proceso de deposición de la intercapa de titanio, se concluye que:

- Se ha demostrado que la utilización de una delgada intercapa de titanio depositada entre el sustrato y un recubrimiento de TiN producido por plasma CVD permite incrementar la adherencia del recubrimiento en un factor ~ 2 , medida en base a la técnica de rayado.
- Se ha comprobado que el efecto de una intercapa de Ti sobre la adherencia del recubrimiento de TiN es cualitativamente el mismo en los casos de deposición por PAPVD y PACVD: inicialmente la adherencia aumenta al incrementarse el espesor de la intercapa y luego decrece para valores mayores de la misma.
- El incremento de adherencia observado puede atribuirse a efectos predominantemente mecánicos asociados a la capacidad de la intercapa de Ti de deformarse y reducir así las tensiones en la interfase.

- La disminución observada de la adherencia puede atribuirse a la menor capacidad portante de la intercapa de Ti, de baja dureza, cuando su espesor supera un cierto valor umbral.
- El valor del espesor umbral de la intercapa de Ti a partir del cual se reduce la adherencia del recubrimiento de TiN es superior en un factor ~ 3 al determinado en experiencias similares en donde el recubrimiento se produce en base a la técnica PAPVD. Esta diferencia puede atribuirse tentativamente a las diferentes propiedades mecánicas de la intercapa en ambas técnicas de deposición, considerando el mayor aporte de oxígeno a la misma en el caso PACVD.

Referencias

- [1] D.M.Mattox "Adhesion and Surface Preparation" en Deposition Technologies for Films and Coatings, Editores R.F.Bunshah y Asociados, Noyes Publications (1982).
- [2] M.Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press (1992).
- [3] B.N. Chapman, "Thin Film Adhesion", J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 106-113.
- [4] P. Laeng, P. A.Steinmann, H.E.Hintermann "La mesure de l'adherence des couches minces fortement adhérentes" Oberflaeche- Surface, 23 (1982) 108-117.
- [5] Y.Sun, T.Bell "Plasma surface engineering of low alloy steel" Mats. Sci. and Engineering a140 (1991) 419-434.
- [6] S.J.Bull, P.R.Chalker "The role of titanium interlayers in the adhesion of titanium nitride films" Proc. Conf. On Surface Modification Technologies V, Birmingham, UK (Sept. 1991) 205-215.
- [7] S.Sugden, C.J.Sofield, M.P.Murrell "Radiaton enhanced adhesion by MeV ions" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B67 (1992) 452-457.
- [8] A.J.Kellock, G.L.Nyberg, J.S.Williams "Thin film adhesion improvement under photon irradiation" Vacuum, 35 (1985) 625-628.
- [9] American Society for Testing Materials, D907-70, Philadelphia, USA (1970).

- [10] J.A. Thornton, "Coatings Deposition by Sputtering", Ch.5 (ver Ref. [3]).
- [11] B.A. Movchan, A.V. Demchisin, Phys. Metal. Metallogr., 28 (1969) 83.
- [12] G. Fernandez comunicación privada (1995).
- [13] D.S.Lin, "The adhesion of metal films to glass and magnesium oxide in tangential shear", J. Phys.D: Applied Physics, 4 (1971) 1977-1990/
- [14] J.Valli, "A review of adhesion test methods for thin hard coatings" J.Vac.Sci.Technol .A4 (1986), 3007-3014.
- [15] P.R.Chalker, S.J.Bull, D.S.Rickerby "A Review of the methods for evaluation of coating-substrate adhesion" Mats.Sci. and Engineering A140, (1991) 583-592.
- [16] P.C.Jindal, D.T.Quinto, G.J.Wolfe, "Adhesion measurements of CVD and PVD hard coatings on WC-Co substrates" Thin Solid Films 154 (1987) 361-375.
- [17] A.J.Perry "Scratch adhesion testings of hard coatings" Thin Solid Films 107 (1983) 167-180.
- [18] R.Arnell, I.Efeoglu. "The effect of the conditions of the scratch diamond on measured critical loads" Vacuum 44, 8 (1993) 805-807.
- [19] A.B.Rodrigo, C.Lasorsa, M.Shimozuma, F.Alvarez and P.Perillo "Dominant plasma species for TiN film formation by plasma CVD" J.Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997) 2397-2402.
- [20] P.G. Fernandez, M. Ipohorski, A. Rodrigo, S.Ohtani y C. Lasorsa "Parametric Study of Adherence and Hardness of TiN films produces by plasma CVD" Anales AQA, vol 83, 6 (1995) 369-372.

- [21] P.Benjamin, C.Weaver, Proc. Royal Soc. London Ser.A254 (1960) 177-
- [22] P.A.Steinmann, Y. Tardy, H.E.Hintermann " Adhesion testing by the scratch test method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load", Thin Solid Films, 154 (1987) 333-349.
- [23] P.A.Steinmann, H.E.Hintermann "Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel" J.Vac.Sci.Technol. A3(6) (1985) 2394-2400.
- [24] P.A.Steinmann, H.E.Hintermann "A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion" J.Vac.Sci.Technol. A 7(3) (1989) 2267-2272.
- [25] P. J.Burnett and D.S.Rickerby "The relationship between Hardness and Scratch Adhesion" Thin Solid Films, 154 (1987) 403-416.
- [26] J.H.Je, E. Gyarmati and A. Naoumidis "Scratch Adhesion Test of Reactively Sputtered TiN Coatings on a Soft Substrate" Thin Solid Films, 153 (1986) 56-57
- [27] O.S.Heavens, J.Phys. Radium, 11 (1050) 355 y de Benjamin y Weaver P.Benjamin, C.Weaver, "Measurement of adhesion of thin films" Proc. Royal Soc. London A254 (1960) 163-176.
- [28] A.J.Perry " The adhesion of chemically vapour-deposited hard coatings to steel- The scratch test" Thin Solid Films, 78 (1981) 77-93.
- [29] H.K.Pulker "Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD" Expert verlag (1989) 124-125.

[30] A. Ansaldi "Aplicación de la técnica de microdureza al estudio de propiedades mecánicas de materiales". Seminario sobre procesamiento de materiales por plasma. 4-8 agosto (1997) 6.1-6.6. Buenos Aires.

[31] Catálogo CSEM RLa/JBé/ dry 210 Rue Breguet 2 CH-2007 Neufchatel, Suiza.

[32] N. Mingolo y M. Ortiz "Caraterización de recubrimientos y supreficies por difracción de Rayos X". Seminario sobre procesamiento de materiales por plasma. 4-8 agosto (1997) 9.1-9.13. Buenos Aires.

[33] G.L. Vigna "Caracterización puntual de los materiales por microsonda electrónica" IT-47/95.

[34] C. Oviedo "Análisis químico de superficies". Seminario sobre procesamiento de materiales por plasma. 4-8 agosto (1997) 8.1-8.11. Buenos Aires.

[35] R. Urao, comunicación privada (1996).

[36] S.R. Strangis "Determinación de macrotensiones residuales y microdeformaciones por difracción de rayos X. Efecto de los tratamientos termomecánicos y superficiales en aceros". Tesis de licenciatura en ciencias físicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. U. de Bs.As. 1997.

[37] Metals Handbook Vol 2 "Heat treating Cleaning and Finishing". The American Society for Metals, 8th Edition (1975) 93-166.

[38] D.A. Dashfield "Nitriding: some problems and their solutions" Proc. Conf. Heat Treatment (1973) 67-70. The Metals Soc, London (1975).

[39] C.K. Jones, S.W. Martin, D.J. Sturges. M. Hudis "Ion Nitriding", Proc. Conf. Heat treatment (1973) 71-77, The Metals Soc, London (1975).

- [40] Y. Sun y T.Bell " Plasma surface engineering of low alloy steel" Mat. Sci. Eng. A 140 (1991) 419-434.
- [41] A. Cabo "Nitruración iónica" informe interno IONAR S.A. (1990)
- [42] Y. Sun, N. Luo y T.Bell " Three-dimensional characterisation of plasma nitrided surface topography" Surface Eng. 10 (1994) 279-286.
- [43] Y. Ishii "Radical Nitriding and duplex coating" Sumitomo Kisoku Kouzan, Tyuukun Syoho, 10 (1995) 51-57.
- [44] S-C.Lee, W-Y. Ho y W-L. Pao "Process and properties of CrN coating deposited on plasma nitrided high-speed steel" Surf. and C. Technol. 73 (1995) 34-38.
- [45] E.J.Mittermeijer, A.B.P.Vogels and P.J.Van der Schaaf "Morphology and lattice distortions of nitrided iron and iron-chromium alloys and steels"J.of M. science 15 (1980) 3129-3140.
- [46] K.H.Jack "Nitriding" Proc. Conf. on Heat Treatment '73, The Metals Society, London (1975).
- [47] Y. Hanada, T. Bell and Y. Sun "Plasma nitriding of high strength low alloy bainitic steels" Surface Eng. 11 (1995) 149-151.
- [48] T. Bell and Y. Sun "Modelling of plasma nitriding of low alloy steels" Surface Eng. 11 (1995) 146-148.
- [49] C. Lasorsa, M. Shimosuma y A. Rodrigo "Effects of selected process parameters on TiN film properties in plasma CVD deposition" Proc. IEEE Int. Conf. on Plasma Science, (paper IP 34), Santa fe, NM, USA, (1994).

[50] K.J.Ma and A.Bloyce "Observations of deformation and failure mechanisms in TiN coatings after hardness indentation and scratch testing" Surface Eng. 11 (1995) 71-74.

[51] S.J. Bull, P.R. Chalker, C.F.Ayres, D.S.Rickerby, "The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assited chemical vapour deposition", Mats. Sci. and Engineering A139 (1991) 71-78.

[52] J.C.Knight, T.F.Page and I.M Hutchings " The influence of substrate hardness on the response os TiN-coated steels to surfaces deformation" Thin Solid Films, 177 (1989) 117-132.

[53] M.Zlatanovic, T.Gredic, A.Kunosic, N.Backovic, N. Whittle "Substrate induced changes of TiN and (Ti,Al)N coatings due to plasma nitriding" Surface Coatings and Technology 63 (1994) 35-41.

[54] M.Van Stappen, B.Malliet, L.Stals, L.DeSchepper, J.R.Ross, J.P.Celis "Characterization of TiN coatings deposited on plasma nitrided tool steel surfaces" Mats. Science and Engineering A140 (1991) 554-562.

[55] F.H.M. Sanders, "On the adhesion of plasma deposited TiN on M2 steel" Mats. Sci. and Engineering A139 (1991) 85-90.

[56] S.J.Bull, P.R.Chalker "The role ot titanium interlayers in the adhesion of titanium nitride layers", Proc. Conf. On surface Modification Technologies V, Birmingham 2-4 Sept. 1991, The Institute of Materials (1992).

[57] C.C.Cheng, A.Erdemir, R.Fenske, "Correlation of interface structure with adhesive strength of ion plated TiN hard coatings" Surface and Coatings Technology, 39/40 (1989) 365-376.