

Optimización de la adhesión de recubrimientos depositados sobre aceros de interés para la industria del gas y el petróleo

Marco Crivaro Nicolini

Instituto de Física Interdisciplinaria y Aplicada
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Directora:
Dra. Adriana Márquez
Codirector:
Dr. Juan Pablo Quintana

Octubre 2024

Resumen

Los componentes metálicos de los equipos empleados en la industria del Gas y el Petróleo se encuentran expuestos a ambientes sumamente agresivos. Una de las propuestas de mayor aceptación para extender su vida útil es la aplicación de tratamientos superficiales. Tratamientos tales como la nitruración de los aceros o el recubrimiento con materiales cerámicos duros permiten mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste sin realizar cambios en el material a nivel volumen. El recubrimiento de superficies por plasma mediante arco catódico es un método ampliamente utilizado, pero la respuesta de los recubrimientos depende fuertemente del nivel de adhesión de los mismos. En particular el nitruro de cromo es de interés por ser un recubrimiento de alta dureza y el cromo un elemento de alta resistencia a la corrosión, resultando un excelente candidato para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de las superficies.

En este contexto, en el presente trabajo se investigan recubrimientos multicapa Cr – CrN depositados por arco catódico sobre acero AISI 4140 nitrurado buscando optimizar la adhesión. Se estudiaron dos tipos distintos de limpieza *in situ* previa a la deposición de los recubrimientos: por *sputtering* con una descarga *glow* en atmósfera de Ar/H₂ y por bombardeo de iones de Cr empleando la descarga arco en vacío y polarizando el sustrato con tensión negativa respecto del plasma de alrededor de 500V.

Los recubrimientos se caracterizaron con ensayos de calotest, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Para evaluar la adhesión se diseñó y construyó un equipo de rayado automático que permite realizar el ensayo de forma más rápida, precisa y repetible que un equipo manual. En este equipo, a partir de la observación de la huella dejada por un indentador que se desplazó sobre la superficie variando la carga aplicada, se determina la carga máxima que soporta el recubrimiento sin presentar fallas de adhesión (carga crítica de adhesión).

El tiempo total empleado para depositar los recubrimientos con el método de la limpieza por bombardeo iónico es diez veces más corto y la adhesión obtenida fue muy superior comparado con la limpieza por *sputtering*. La carga crítica en el ensayo de adhesión resultó cuatro veces mayor que la obtenida para la limpieza con descarga *glow*.

Agradecimientos

A Ingrid por ser mi compañera en esta carrera y en mi vida, gracias por el amor y la confianza. También a Jerónimo, fuente principal de productividad y distracción en nuestro hogar.

A mis papás, Liliana y Ricardo, por ser ejemplos en la vida, enseñarme a ser quien soy, dejarme ser curioso en todo y además bancarme estos estudios. A mi hermano Franco, por marcar el camino; sé que es más difícil ser el primero en todo.

A mis suegros, Gladys y Oscar, por ser tan acogedores e invitarme a ser parte de su familia.

Al grupo TW por haber sido una amistad tan linda todos estos años y a Tomi por ser mi compañero de labo de siempre.

A Adriana y Juan Pablo, por ser amables y minuciosos, por enseñarme cómo debe ser un profesional de la ciencia y mostrarme cómo se trabaja en colaboración, siempre construyendo comunidad. Por tenerme paciencia con los finales, dejarme ahondar en mis intereses en la tesis y por tener tan presente mi futuro profesional.

A Lio y Maxi, por ayudarme con las muestras y testear el equipo, fue un gusto poder enseñarles todo lo que aprendí en el laboratorio.

A Jorge y Nico, gracias por enseñarme, ayudarme y acompañarme en el taller.

Al Dr. Diego Lamas, ITECA - UNSAM por la colaboración en la caracterización por XRD.

A la Dra. María Claudia Marchi, Centro de Microscopías Avanzadas, por la captura de las imágenes por SEM.

A Esteban Karges y el Dr. Amado Cabo de IONAR por la colaboración en la nitruración de las muestras.

A Guillermo Arnaldo y Ricardo Montero, Gerencia Materiales, GAEN - CNEA por proveer el instrumental para los ensayos Vickers y Rockwell.

Dedicado a mi mamá.

En mi corazón, tu vivirás.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Recubrimientos por descargas de arco catódico	1
1.3. Limpieza de la superficie por plasma	2
1.4. Acero AISI 4140	3
1.5. Adhesión de los recubrimientos	4
1.6. Objetivos	7
2. Descripción experimental	8
2.1. Descripción del equipo	8
2.2. Deposición de recubrimientos	9
2.2.1. Sustrato	9
2.2.2. Protocolos de limpieza	10
2.2.3. Recubrimientos de Cr	10
2.2.4. Recubrimientos multicapa Cr-CrN	11
2.3. Caracterización de recubrimientos	11
2.3.1. Difracción de rayos X	12
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido	13
2.3.3. Ensayo calotest	13
2.3.4. Ensayo de rayado	15
2.3.5. Dureza	16
2.3.6. Ensayo de adhesión Rockwell C	17
3. Resultados	19
3.1. Caracterización del sustrato	19
3.2. Recubrimientos monocapa de Cromo	20
3.2.1. Morfología	21
3.2.2. Estructura	22
3.2.3. Adhesión	23
3.3. Recubrimientos multicapa Cr—CrN	25
3.3.1. Morfología	26
3.3.2. Dureza	27
3.3.3. Adhesión	28
3.3.4. Estructura	30
Conclusiones	32

Referencias	34
A. Equipo de ensayo de rayado	37
A.1. Diseño y fabricación	37
A.2. Electrónica	40
A.3. Programación	42
A.4. Calibración	43
B. Atlas de fallas por rayado	45

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Los tratamientos de superficies basados en la deposición de recubrimientos cerámicos duros han sido propuestos para mejorar la respuesta mecánica, tribológica y a la corrosión de los aceros con el fin de extender su vida útil [1]. Esto es especialmente requerido en los materiales expuestos a ambientes agresivos y con condiciones de trabajo extremas, escenarios que son presentados a diario en la industria del gas y el petróleo [2].

Hoy en día la deposición de recubrimientos duros sobre herramientas de corte mediante procesos de deposición física en base vapor (PVD) es ampliamente usada en la industria. Sin embargo, la extensión de su aplicación a otros tipos de aceros no es directa, ya que la adhesión y otras propiedades dependen de las características de la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato.

La eficacia de un recubrimiento se evalúa según varios factores, como la dureza, la resistencia al desgaste, el coeficiente de fricción y la resistencia a la corrosión, todos ellos dependen de la adecuada adhesión del recubrimiento al sustrato. Por lo tanto, mejorar esta adhesión es esencial para conseguir un buen rendimiento del recubrimiento, lo que implica la necesidad de explorar y caracterizar nuevas estrategias para lograrlo.

1.2. Recubrimientos por descargas de arco catódico

Entre los procesos PVD los arcos catódicos (CA, *cathodic arcs*) resultan muy atractivos en el crecimiento de films duros nanoestructurados debido a su simplicidad comparados con otras tecnologías, a su alta tasa de crecimiento y a las propiedades de los films depositados. Los CA son descargas a baja presión establecidas a baja tensión y en las que circula alta corriente ($\approx 100\text{ A}$, 30 V) entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío [3]. La corriente se concentra en pequeños puntos sobre la superficie del cátodo, denominados spots, donde el material es evaporado e ionizado generando un plasma metálico. Una fracción de los iones es eyectada del cátodo conformando un “jet de plasma” totalmente ionizado. Cuando se expone una muestra al plasma, las especies metálicas se depositan en la superficie, dando lugar a la formación de un film metálico. Al inyectar un gas reactivo en la cámara de descarga los iones metálicos reaccionan con el gas ambiente, posibilitando

el crecimiento de films con distintas composiciones.

La deposición de películas basadas en nitruros de metales de transición como el cromo y el titanio tiene un largo historial de uso por presentar una excelente resistencia al desgaste, a la erosión y a la corrosión [4,5]. En general, el desarrollo comercial tiende a favorecer los recubrimientos de TiN, ya que su color dorado tiene mayor poder de venta frente al color plateado del CrN, aún teniendo un rendimiento inferior en aplicaciones comunes. Sin embargo los recubrimientos de CrN son utilizados en herramientas de corte, engranajes, pistones y en aplicaciones industriales que se benefician del menor coeficiente de fricción [5,6] y mayor resistencia a la corrosión que los recubrimientos de TiN [7].

Uno de los avances recientes en la tecnología de recubrimientos cerámicos duros consiste en combinar distintos materiales en capas, sacando provecho de las interacciones entre ellos. En el caso de los recubrimientos de CrN esto consiste en modular el flujo de nitrógeno para obtener capas duras de CrN y capas dúctiles de Cr. Estas capas dúctiles frenan los quiebres a los que es susceptible el CrN por ser más frágil [8–10]. El resultado final mejora los recubrimientos monocapa, principalmente en sus puntos fuertes: dureza, resistencia a la corrosión y bajo coeficiente de fricción [12].

Existen estudios realizados sobre los efectos que tiene variar el cociente entre el espesor de las capas de cromo sobre el espesor de las capas de CrN. Se reporta un valor óptimo de $Q_{Cr/CrN} = 0,52$ que logra un balance entre dureza superficial y resistencia a las fracturas internas en una indentación [9].

1.3. Limpieza de la superficie por plasma

Gran parte de la performance de cada recubrimiento depende de las condiciones en la que se encuentra la superficie a recubrir. El material ideal está libre de contaminantes orgánicos, óxidos, y cada átomo de la superficie es parte del material del sustrato. Las limpiezas previas a la deposición por métodos químicos tratan de acercar la superficie a esa condición, pero es difícil conseguir una superficie atómicamente limpia con una limpieza externa a la cámara de vacío. Los procesos PVD pueden ser combinados con plasmas generados mediante descargas de baja presión para realizar una limpieza de la superficie *in situ*.

La mayoría de los métodos de limpieza *in situ* por plasma se basan en el bombardeo de la superficie con iones de relativamente alta energía (> 300 eV) que producen el desprendimiento (*sputtering*) de moléculas adheridas por impacto físico, o también inducen reacciones químicas en la superficie que ayudan a la remoción de los contaminantes. Uno de los métodos de limpieza *in situ* más usados es el de la descarga *glow* o luminiscente, que se produce ionizando un gas a baja presión. Una forma de generar la descarga *glow* es aplicar una tensión continua del orden de 1 kV entre dos electrodos colocados en la cámara de vacío en presencia de un gas a presiones del orden del mbar, limitando la corriente de la descarga a decenas de mA [13,14]. En las descargas *glow* DC se establece una caída de potencial entre los electrodos de ≈ 300 V y la densidad iónica es de $\approx 10^{10}$ cm $^{-3}$. Tiene el beneficio de que puede cubrir superficies extensas y no alterar significativamente el sustrato, y por esto es el método mas empleado en los trabajos del INFINA. Los gases más empleados en este tipo de descargas para la limpieza de sustratos metálicos son el Ar y el H₂. El Ar al ser un gas noble no reacciona químicamente con la superficie y resulta muy

efectivo para remover por *sputtering* C, O, contaminantes orgánicos e inorgánicos. El H₂ es muy utilizado para remover óxidos superficiales debido a las propiedades reductoras de los iones de hidrógeno.

Una de las desventajas de la limpieza *glow* es que puede llevar a la suplantación de átomos neutros de Argón en el sustrato. Al ser un gas noble estos no forman enlaces con el sustrato y se difunden lentamente de nuevo hacia la superficie. Eventualmente cuando se calienta la muestra en su uso (por ejemplo en herramientas cortantes), estos átomos de Argón pueden formar burbujas que afectan gravemente la interfaz sustrato-recubrimiento [3].

Otro método de limpieza es el de bombardeo iónico, que utiliza la descarga de arco catódico en vacío con una polarización de las muestras de -500 a -1000V respecto del ánodo [5,14,15]. De esta manera los iones metálicos del jet tienen la suficiente energía para erosionar la superficie por *sputtering* sin depositarse, o más bien, la tasa de *sputtering* es mayor que la tasa de deposición. Por ejemplo, según lo simulado con el programa STRIM [16], en el caso de iones de Ti incidentes sobre una muestra del mismo metal con energía de 300 eV, la tasa de *sputtering* es superior a 2 átomos por cada ion incidente.

En la limpieza por bombardeo la suplantación de átomos del material del recubrimiento aumenta su compatibilidad el sustrato. Por ejemplo, al limpiar por bombardeo iónico con cromo a un sustrato de acero, la interfaz resulta un gradiente de porcentaje de cromo, y así se forman enlaces con otros metales, nitrógeno y oxígeno, mejorando la adhesión del recubrimiento [14].

1.4. Acero AISI 4140

Entre los aceros de interés para la industria del gas y el petróleo se encuentra el acero al carbono AISI 4140. Este se utiliza en forma general en la fabricación de piezas de medianas dimensiones que requieren una combinación de alta resistencia mecánica y tenacidad. Además, puede endurecerse mediante un tratamiento térmico de templado y revenido. Sin embargo, la baja dureza inherente de estos aceros lleva a que requieran de tratamientos de superficies para mejorar sus propiedades mecánicas. Recubrir la superficie con films cerámicos duros no ha resultado una buena opción debido a fallas de adhesión, ya que ante la aplicación de cargas altas la superficie del sustrato se deforma y el recubrimiento se rompe por no tener un buen soporte.

Para evitar este tipo de fallas se han propuesto procesos dúplex que combinan la nitruración iónica de la superficie del sustrato y su posterior recubrimiento, estos procesos actualmente están en plena investigación [17].

El tratamiento de nitruración iónica consiste en realizar una descarga *glow* con una tensión DC-pulsada en una atmósfera de nitrógeno e hidrógeno. Este proceso atrae iones de nitrógeno hacia la superficie del sustrato, permitiendo que el nitrógeno difunda varios cientos de micrones en el material a temperaturas de tratamiento de 400 °C o superiores.

En el acero AISI 4140 nitrurado se forma la llamada capa blanca, una capa superficial hecha de compuestos duros pero quebradizos, junto con otra capa interior donde la mayoría del nitrógeno se encuentra en solución [18–20]. Aunque la dureza de la capa blanca podría mejorar la performance del material, su naturaleza frágil hace que se desprenda fácilmente, afectando la adhesión de los recubrimientos [21,22]. Por lo tanto

es imprescindible eliminar la capa blanca antes de la deposición del recubrimiento.

Otra de las propuestas investigadas para mejorar la adhesión de los recubrimientos es el uso de una intercapa de Cr. Al ser un metal duro y dúctil las cargas aplicadas al recubrimiento pueden ser disipadas sin fractura en esta intercapa, así evitando fallas de delaminación. Los beneficios de esta intercapa se observan en diversos tipos de recubrimientos, pero es más eficaz en los sistemas donde ambos, el sustrato y el recubrimiento, tienen un porcentaje significativo de Cr formando un gradiente continuo de cromo. También se observan estas mejoras en los sistemas que forman aleaciones con el cromo [23].

1.5. Adhesión de los recubrimientos

Evaluar la adhesión de los recubrimientos requiere una adecuada caracterización de esta propiedad. El ensayo de rayado ha sido una técnica ampliamente utilizada para la evaluación de la adhesión del recubrimiento debido a que es un método rápido y efectivo. Consiste en arrastrar una punta de geometría determinada sobre la superficie recubierta aplicando distintas cargas (figura 1.1, a). Esto deja una huella (*scratch*) con fallas características que se observan por microscopía. El daño provocado a una dada carga y el tipo de falla que resulta (figura 1.1, b) caracterizan la adhesión en el sistema sustrato-recubrimiento.

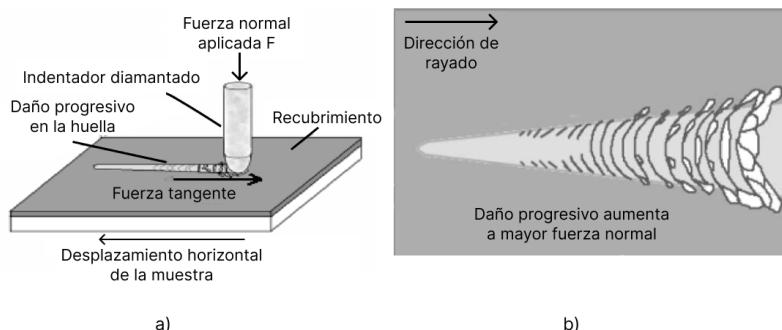


Figura 1.1: Diagrama de un ensayo de rayado (a), junto con una ilustración de una huella típica (b).

Dos tipos de ensayos de rayado se utilizan en la práctica y difieren en el modo de aplicación de la carga. En el ensayo de carga constante, la fuerza aplicada por el indentador se mantiene en el mismo valor a lo largo de toda la huella, esto tiene la ventaja de poder ser realizado con equipos simples, que solo requieren un brazo con pesas ajustables y una plataforma móvil. Para investigar el nivel de adhesión presente en una muestra se deben realizar varias rayas aumentando la carga hasta llegar a la carga de ruptura y separación del recubrimiento.

Por otro lado, en el ensayo de carga progresiva se realiza la raya aumentando linealmente la carga desde un valor inicial hasta una carga máxima. Eligiendo un rango de cargas adecuado para el recubrimiento se pueden analizar las diferentes fallas de adhesión en una misma raya. Los ensayos progresivos requieren de un alto grado de precisión en la medición de fuerza aplicada y la distancia recorrida, por lo que deben realizarse con equipos de medición computarizados. Las huellas resultantes se estudian por microscopía óptica o SEM. Para el ensayo progresivo lo más usual es tomar una imagen panorámica

uniendo fotos de secciones de la raya.

La física de la interfaz sustrato-recubrimiento es compleja, en gran parte complicada por la distribución no uniforme de las tensiones internas del recubrimiento propias del proceso de deposición. La adhesión del recubrimiento también es afectada por diversos factores del crecimiento de la muestra, como ser el grado de limpieza, la rugosidad del sustrato, entre otros. Además, los métodos de medición también afectan el valor de la carga crítica obtenida. Factores como la tasa de carga o velocidad del indentador, así como la geometría y el estado del indentador son determinantes para la medición. Estos parámetros tan importantes para el resultado del ensayo deben ser abstraídos en lo más posible de la realización del rayado, de manera que el equipo de scratch sea práctico de usar por cualquier usuario.

Por este motivo desde el año 2000 existe un estándar [24] de la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) que detalla la metodología del ensayo de rayado y codifica estos parámetros para además facilitar la colaboración y la interpretación de resultados de otros laboratorios. En la tabla 1.1 se citan de estos parámetros estándar.

Tabla 1.1: Algunos parámetros estándar en los ensayos de rayado.

Descripción	Estándar
Geometría del indentador	Rockwell, radio 200 μm
Velocidad de rayado	10 – 100 mm/mín
Tasa de aplicación de carga	10 N/mm

La determinación de las cargas críticas de ruptura es la etapa más sensible del ensayo. Los distintos modos de falla dependen de cada sustrato y recubrimiento, y pueden ocurrir varios en un mismo lugar, haciendo difícil una clara identificación de la carga de ruptura. Por esto determinar el resultado del ensayo a menudo es una tarea subjetiva y que requiere criterios claros de evaluación. El sistema propuesto por Bull (1997) [25], estandarizado en la norma vigente, identifica de forma clara los mecanismos de ruptura con descripciones generales y los vincula a las características del sistema. Según la dureza del sustrato y la del recubrimiento se tienen entonces 4 categorías de falla esperables (figura 1.2): deformación plástica, rotura del recubrimiento en el espesor, pandeo (*buckling*) o fragmentación (*spallation*) y por último astillado (*chipping*).

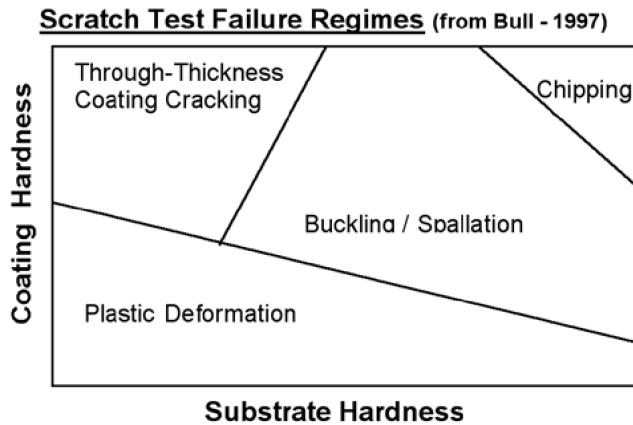


Figura 1.2: Categorías de fallas en rayado según Bull.

La deformación plástica no es un mecanismos que se observe en los recubrimientos cerámicos, que se caracterizan por ser duros y quebradizos.

La rotura en el espesor es una falla de cohesión del recubrimiento, normalmente se da a cargas menores que las fallas de adhesión. Estas suceden cuando la unión entre el sustrato-recubrimiento es mas fuerte que el recubrimiento o el sustrato en sí mismos, o cuando el punto de esfuerzo máximo aplicado está en el recubrimiento o en el sustrato, y no en la interfaz.

Las fallas de adhesión ocurren entre el sustrato y el recubrimiento y se manifiestan como los otros dos tipos de rotura, pandeo y astillado, que se dan principalmente por esfuerzos de compresión. Como resultan en la separación del recubrimiento son los únicos tipos de falla relevantes en la determinación del grado de adhesión.

En la vida útil del producto recubierto las fallas de cohesión pueden ser aceptables hasta cierto punto, mientras que las fallas de adhesión requieren del cambio de la pieza. Sin embargo, todos los tipos de fallas sirven para evaluar el comportamiento del recubrimiento en sus aplicaciones, por lo que en cada ensayo de rayado se reporta la carga mínima en la cual ocurre un tipo de falla, y esa se denomina carga crítica. Como las fallas de cohesión ocurren a cargas menores que las de adhesión, se nota L_{C1} a la carga crítica de las fallas de cohesión y L_{C2} a las de adhesión.

En la práctica, dentro de cada categoría aparecen distintos subtipos de fallas dependiendo del sistema sustrato-recubrimiento. Además de su descripción, la norma incluye un “atlas de rayas” con imágenes ilustrativas para facilitar la correcta identificación de cada falla. A modo de ejemplo en la figura 1.3 se ilustran tres tipos de fallas de adhesión que suelen ocurrir en los recubrimientos duros. El atlas completo se reproduce en el apéndice B.

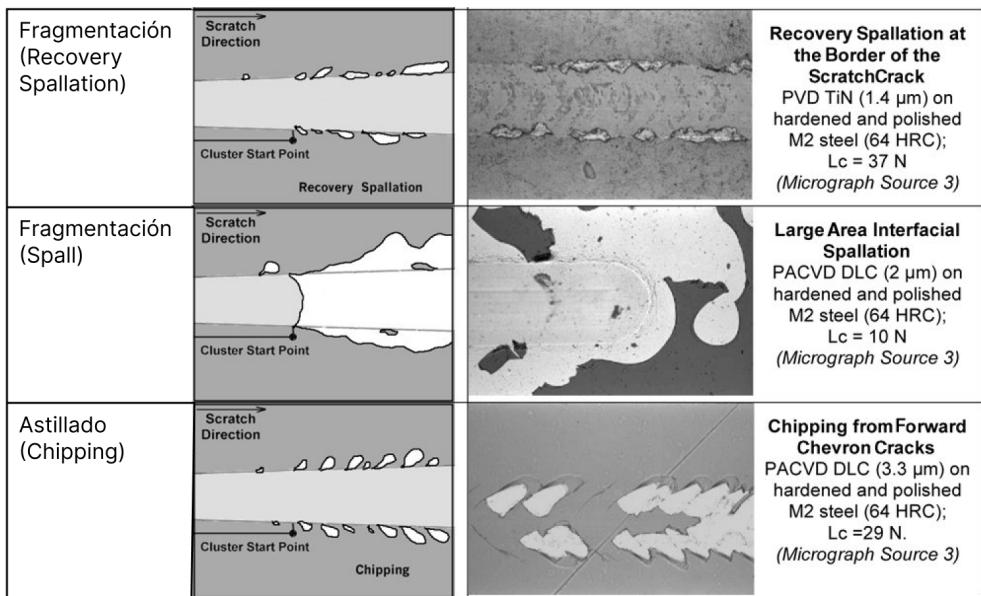


Figura 1.3: Tipos de fallas de adhesión comunes: fragmentación y astillado.

1.6. Objetivos

El trabajo forma parte de un proyecto que tiene por objetivo general el desarrollo, estudio y aplicación de tratamientos de superficies mediante plasmas generados por descargas eléctricas a baja presión, buscando la optimización de los procesos y dispositivos para lograr aumentar la vida útil de materiales empleados en distintos componentes de la industria del gas y el petróleo.

El objetivo del presente trabajo es analizar y optimizar las condiciones de crecimiento de procesos dúplex que permitan mejorar la adhesión de recubrimientos duros en base cromo sobre aceros utilizados en la industria. Para ello se investigará la adhesión de recubrimientos duros multicapa de cromo sobre sustratos de acero AISI 4140, entendiendo que una buena adhesión de estos recubrimientos es una base fundamental para su rendimiento. Además se analizará la influencia de la preparación de las muestras, de las características superficiales posnitrucción, y de los distintos parámetros del proceso de deposición sobre la adhesión de los recubrimientos. Como parte de este análisis se caracterizará la morfología, composición y estructura de las superficies en cada etapa del tratamiento, a fin de vincular las propiedades de las superficies con la adhesión de los recubrimientos para controlar y optimizar las condiciones del proceso.

A partir de la necesidad de evaluar y comparar la adhesión de los recubrimientos se planteó como objetivo específico el diseño y construcción de un equipo de rayado automático bajo el estándar de la norma ASTM, con un foco en la facilidad de uso y mantenimiento, con un costo total inferior a las alternativas comerciales.

Capítulo 2

Descripción experimental

2.1. Descripción del equipo

Los recubrimientos realizados en este trabajo se crecieron en el equipo de descarga de arco catódico perteneciente al INFINA. Un esquema de sus partes se muestra en la figura 2.1. El equipo está compuesto por una cámara de tratamiento donde se ubican los electrodos y el sustrato enfrentando al cátodo, un sistema de alto vacío con control de flujo de gases y un circuito eléctrico de alta potencia que se emplea para alimentar la descarga.

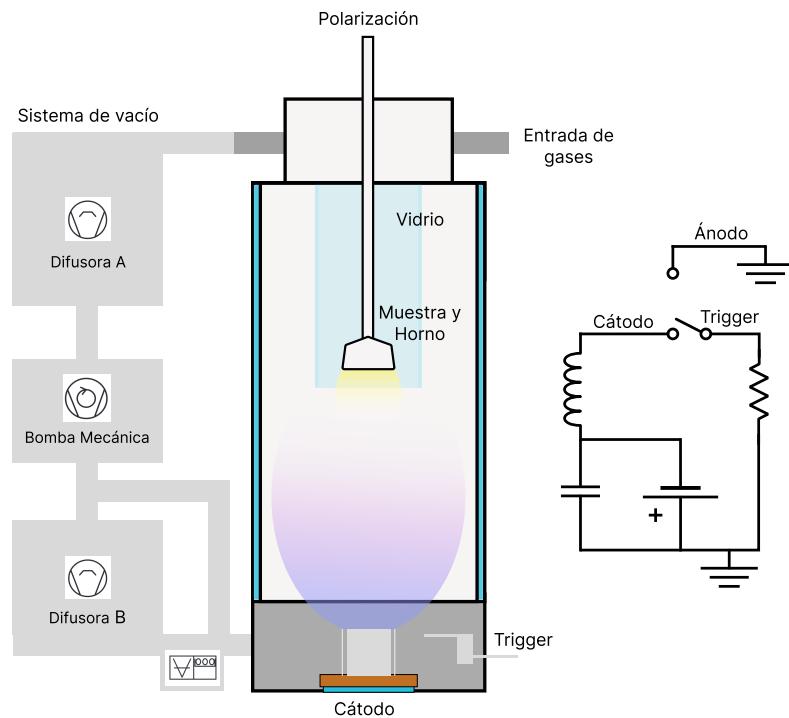


Figura 2.1: Esquema del equipo de deposición por arco catódico.

La descarga de arco se produce entre un sistema de electrodos dentro de una cámara de vacío. El cátodo es una pieza cilíndrica de Cromo (99,99 % pureza) de 2 pulgadas de diámetro y 40 mm de espesor roscada en una base de cobre refrigerada por agua.

Concéntrico con el cátodo se ubica un tubo de acero inoxidable de 2mm de espesor que se encuentra eléctricamente flotante, su función es evitar que el spot se desplace sobre las paredes laterales del cátodo y se apague la descarga.

El ánodo es parte de la cámara de tratamiento, un tubo de doble pared de acero inoxidable de 50 cm de altura conectado a tierra. Entre las paredes circula agua para refrigerar la cámara durante la descarga. En la parte superior de la cámara se coloca el porta muestras con la tapa, de manera que las muestras queden a 28 cm del cátodo. Para mejorar la aislación de las muestras con respecto a la cámara se coloca un tubo de vidrio concéntrico al porta muestras.

El circuito de descarga está formado por una fuente de corriente continua (Altatec, 150 A, 18 kW), en paralelo con un banco de capacitores de 165 mF, que se conecta a los electrodos a través de una inductancia en serie de 2,8 mH. Este filtro LC estabiliza la descarga y protegen al sistema de los picos de tensión que genera la dinámica del arco catódico.

La descarga se inicia con un electrodo auxiliar o trigger, una barra de tungsteno de 1mm de diámetro conectada a la fuente a través de una resistencia de 5Ω para limitar la corriente inicial a $\approx 30\text{ A}$. De forma manual se pone en contacto el trigger con el cátodo y rápidamente se lo retira. El flujo de plasma que se genera cierra el circuito principal estableciendo la corriente entre los electrodos. En todas las muestras se utilizó una corriente de 100 A.

El sistema de vacío consta de dos bombas difusoras asistidas por una bomba mecánica. Una de las difusoras se encuentra conectada cercana a la zona del cátodo y la otra a la parte superior de la cámara de vacío. La presión de base en la cámara es inferior a 10^{-2}Pa y la presión durante la descarga es monitoreada con un medidor Pirani (APG-L Edwards). El sistema de gases permite la entrada de un flujo de hidrógeno (calidad 4,8), argón (calidad 4,8) y nitrógeno (calidad 5,0). El ingreso del Ar se regula por medio de una válvula de aguja (LV10K Edwards), el N₂ se regula con un controlador de flujo en el rango 0 – 50 sccm (Mass Flow Controller, Edwards Model 825) y el flujo de H₂ con un controlador entre 0 – 200 sccm (Aalborg). En la cámara de tratamiento se coloca el porta muestras en el cual se pueden montar muestras cilíndricas de hasta 70 mm de diámetro. El porta muestras tiene adosada una lámpara dicroica que se utiliza para calentar las muestras. Con una lámpara de 50 W se alcanza sobre la muestra una temperatura de 250 °C. El porta muestras puede ser mantenido aislado eléctricamente quedando flotante, o ser polarizado para realizar tratamientos de limpieza *in situ*.

2.2. Deposición de recubrimientos

2.2.1. Sustrato

Los recubrimientos de este trabajo son todos crecidos sobre acero AISI 4140 que fueron provistas por la empresa Y-Tec. Su composición es 0,38 %C, 0,86 %Mn, 0,25 %Si, 0,013 %P, 1,00 %Cr y 0,20 %Mo de barra redonda de 1 pulgada de diámetro, laminada en caliente, luego templada y revenida y por último cortada en muestras de 25 mm de espesor.

El proceso de nitruración fue realizado por la empresa [IONAR](#). Se inició con una limpieza glow de 2 h a 450 °C de temperatura en una atmósfera Ar/H₂ (50/50) a una presión de 1 mbar. Luego se realizó la nitruración iónica a 420 °C de temperatura durante 20 h, con

una tensión de 600V, en una mezcla de N₂/H₂ (20/80) a una presión de 5 mbar, La superficie al terminar el tratamiento presenta un aspecto gris no homogéneo como se observa en la figura 2.2.



Figura 2.2: Superficie de un sustrato AISI 4140 antes (a) y después (b) de un tratamiento de nitruración.

2.2.2. Protocolos de limpieza

Las muestras crecidas para este trabajo se crecieron con el siguiente protocolo. Primero se lijaron en la cara a recubrir utilizando una pulidora metalográfica usando lija de grano 800 y 1200. Luego se nitruraron y se lijaron nuevamente con grano 800 en todas sus caras, incluyendo el canto, para remover el escamado resultante del laminado en caliente. La superficie a recubrir tuvo un pulido final con lija de grano 1200 y se corroboró en algunas muestras que no presentó restos de la capa blanca utilizando el reactivo de Heyn (20 g/L NH₄Cl y 70 g/L CuCl₂). Inmediatamente se lavaron todas sus caras con polvo limpiador (Ódex) para remover los restos del pulido y se escurrieron sin secar. Se pasaron por un baño de ultrasonido primero sumergidas en alcohol y luego en acetona por intervalos de diez minutos. El tiempo entre la última limpieza y la entrada en vacío debe ser mínimo para disminuir el contacto con el aire cargado de aceite y evitar la oxidación de la superficie. Una vez colocadas en la cámara de deposición fueron tratadas con plasma para realizar una limpieza *in situ*. Se emplearon dos tipos de tratamientos.

La limpieza *glow* se realizó durante una hora con un flujo de H₂ de 33 sccm fijo, complementado con Ar para mantener una presión de limpieza de 1 mbar. Las muestras se polarizaron con respecto a la cámara de vacío con una fuente de tensión que se ajustó para tener 10 mA circulando en la descarga.

La limpieza por bombardeo iónico tuvo una duración de seis minutos. Para esto se utilizó una fuente de tensión Altatec que otorga una polarización de 500V negativa respecto de tierra, soportando una corriente máxima de 10 A. Esta se activa en conjunto con la fuente de descarga para bombardear con los iones de cromo. Al finalizar los seis minutos se apaga la fuente de polarización para dar comienzo a la deposición.

2.2.3. Recubrimientos de Cr

Se depositaron recubrimientos de Cr exponiendo las muestras a descargas en vacío durante 3 minutos, durante la descarga se establece una presión de trabajo de aproximadamente 5×10^{-3} mbar. Algunas de las muestras fueron recubiertas sin la limpieza *in situ*, en otras

dos series se empleó los dos tipos de limpieza *in situ*.

Todas las muestras fueron calentadas por la lámpara del porta muestras por ~ 40 minutos hasta alcanzar una temperatura estable de 240°C . Este valor se midió colocando la punta de una termocupla tipo K entre las muestras y el porta muestras. Su extremo opuesto eran dos terminales en una tapa apta para vacío, y de esta manera se puede medir la temperatura mientras se prepara la descarga. En la figura 2.3 se grafica en rojo la temperatura durante el calentado previo a la limpieza y descarga, y en azul el enfriado posterior.

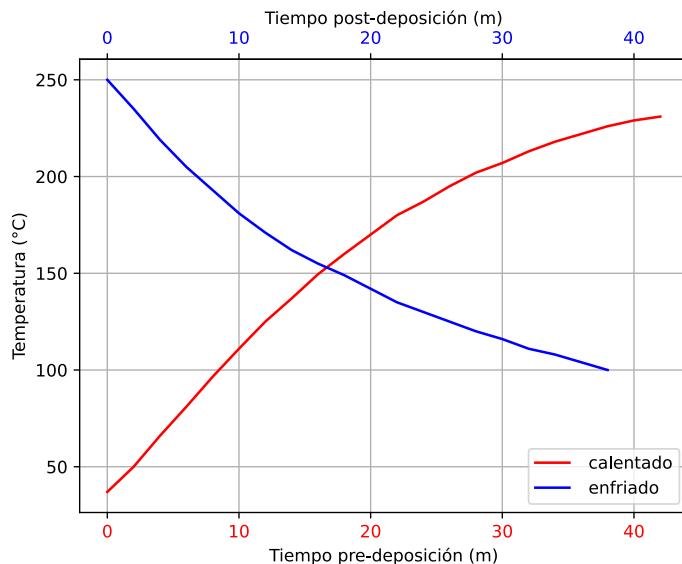


Figura 2.3: Curva de temperatura de las muestras en el tiempo para el calentamiento y el enfriado, en este caso para una tanda con limpieza por bombardeo.

La temperatura durante la deposición aumenta una decena de grados ya que el principio de la curva de enfriado es más caliente que la temperatura al iniciar la deposición. Este aumento es debido a la energía transmitida a la muestra por impacto de iones en la superficie durante el proceso.

2.2.4. Recubrimientos multicapa Cr-CrN

Los recubrimientos multicapa siguen el mismo protocolo que los recubrimientos de Cr, con la diferencia que al momento de la deposición se crecen 8 capas en total que siguen el siguiente orden: 3 minutos de intercapa de Cr, luego 3 tandas de 3 minutos CrN intercaladas con un minuto de Cr, y por último una capa más gruesa de 4 minutos de CrN. Para depositar el CrN se introduce un flujo de nitrógeno que se varió entre 10 y 40 sccm.

2.3. Caracterización de recubrimientos

Los métodos usados para estudiar la estructura y composición de los recubrimientos, su espesor, su dureza y su nivel de adhesión al sustrato se describen a continuación.

2.3.1. Difracción de rayos X

La difracción por rayos X (XRD) es una de las herramientas más importantes para estudiar la estructura de un cristal [26]. Al tener energías de orden 12,7 eV las longitudes de onda de estos rayos son comparables a las distancias interatómicas del sólido, del orden de 1 Å. En consecuencia la red cristalina difracta los rayos X. Como sucede en el caso de luz visible, la posición de los picos de difracción depende del ángulo que forma la radiación con el sólido, y los ángulos que producen los picos están dados por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos del cristal y θ es el ángulo entre el rayo incidente y la superficie. Como un cristal es un arreglo periódico de átomos, los planos que pueden hacer una interferencia constructiva en cierto θ son infinitos si la red es infinita, y en cada ángulo de difracción participa un grupo de planos distintos. Entonces se habla de familias de planos, notados como $\{hkl\}$, donde cada letra indica una dirección cristalográfica.

La posición de los picos de difracción depende entonces de los planos cristalográficos, que a su vez dependen de la estructura cristalina del mismo, por lo tanto las posiciones de los picos reflejan la estructura del cristal. Cuando la muestra se compone de varios materiales o estructuras cristalinas diferentes, denominadas fases del material, es posible identificarlas comparando el patrón de picos de cada fase, ya tabulados en bases de datos, con el difractograma de la muestra.

Existen distintos métodos y geometrías para realizar este estudio, que difieren en si se mueve la muestra o la fuente de radiación, o si se usa luz monocromática o un espectro más amplio. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de radiación se gira alrededor de la muestra en ángulo θ (figura 2.4) y el mismo ángulo es desplazado en el detector, de forma tal que la prolongación del haz incidente y el haz detectado forman un ángulo 2θ . Este método es el utilizado para estudiar la estructura de los recubrimientos duros con espesores mayores a 1 μm.

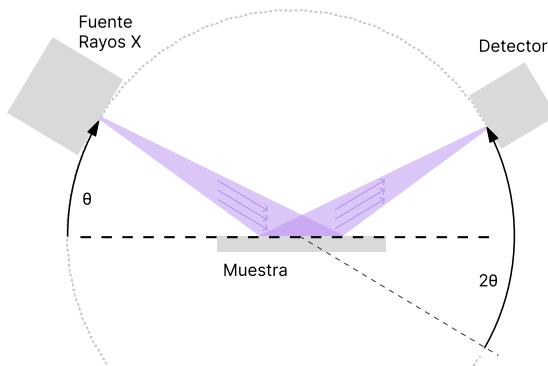


Figura 2.4: Esquema de la geometría Bragg-Brentano.

Para las mediciones de XRD se utilizó el difractómetro PANalytical (Empyrean, detector PIXcel3D) del laboratorio de difracción de rayos X perteneciente al Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA - UNSAM. Se midió empleando la geometría Bragg-Brentano,

variando el ángulo 2θ entre 30° y 90° con pasos de $0,026^\circ$. La fuente de radiación fue CuK α con una longitud de onda promedio de $1,5418\text{\AA}$.

Los difractogramas resultantes fueron estudiados con el programa X'Pert Highscore Plus con la base de datos PDF-2. Se les removió la señal de fondo experimental y se realizó un suavizado para encontrar los picos. El programa toma la posición de los picos y recomienda una lista de patrones ordenada por el nivel de coincidencia de picos. Evaluando cada patrón de la lista se identifican todas las fases que componen el recubrimiento. Los patrones elegidos están mencionados en la literatura para este tipo de recubrimientos.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas más utilizadas para estudiar de cerca la topografía de los recubrimientos superficiales. En esta técnica se barre un haz de electrones sobre la superficie a estudiar. Al impactar con la superficie estos generan varios tipos de señales detectables como los electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X característicos, entre otros. El haz esta en constante movimiento, escaneando la superficie para obtener una imagen completa. Ya que el control del haz se hace de forma electrónica, la magnificación alcanzable por el equipo entonces depende del área barrida.

La geometría que se forma entre la fuente, la muestra y el detector influye en el contraste y en cómo se observan los atributos de la superficie. En particular, el equipo SEM del Centro de Microscopías Avanzadas del Departamento de Física cuenta con un detector en el lente (inLens) que provee una vista axial y el detector SE2 que esta ubicado al costado del equipo, dando una visión en ángulo de la superficie. Ambos detectores son de electrones secundarios.

El SEM tiene varias ventajas por sobre la microscopía óptica, en particular para el estudio de recubrimientos cerámicos duros. Con el alto contraste y definición que se logra al enfocar el haz se pueden distinguir todas las fracturas de un ensayo de rayado. Diferenciando así un borde de huella con apilamiento de material de un *spalling* del recubrimiento.

En conjunto se utiliza también la técnica de la crio fractura: se realiza un corte al sustrato desde la cara inversa al recubrimiento, dejando este intacto. Luego se sumerge toda la muestra en nitrógeno líquido para que el poco material que quedó de ese corte se vuelva mucho mas frágil. Un golpe seco a la muestra logra entonces fracturar el recubrimiento de manera limpia, manteniendo intacta la estructura de crecimiento del recubrimiento. El perfil lateral del recubrimiento se obtiene observando el corte por SEM.

2.3.3. Ensayo calotest

Este ensayo es el utilizado para estudiar el espesor de los recubrimientos. El procedimiento consiste en hacer rodar una bolilla de acero de rodamiento de tamaño conocido sobre la muestra, utilizando una pasta diamantada para que con el peso mismo del rodamiento se produzca la abrasión de la superficie de forma controlada. La huella dejada por el rodamiento se estudia en un microscopio óptico. La figura 2.5 esquematiza el tipo de impronta obtenida en el ensayo.

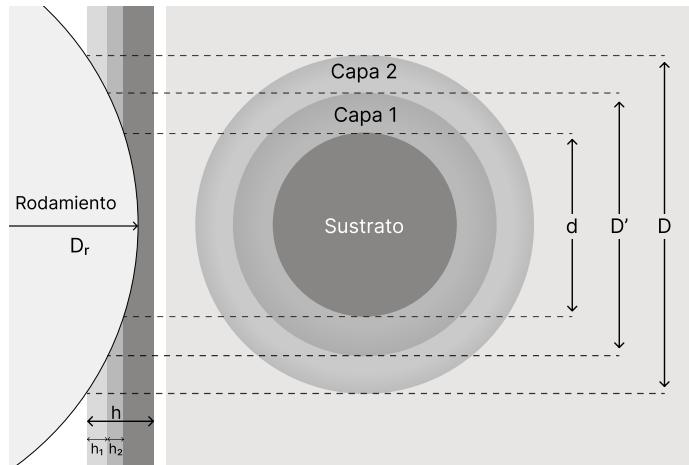


Figura 2.5: Esquema del funcionamiento del ensayo calotest.

A medida que avanza el tiempo del ensayo, la huella que deja el rodamiento se hace más ancha y más profunda hasta llegar al sustrato, siguiendo un perfil esférico. Considerando la geometría del recubrimiento, en el microscopio se observa uno o múltiples anillos concéntricos si se estudia un recubrimiento monocapa o multicapa, respectivamente. Luego, midiendo en la imagen el diámetro externo e interno del anillo se puede obtener el espesor total h del recubrimiento según la ecuación

$$h = \frac{D^2 - d^2}{4D_R} \quad (2.2)$$

donde D y d son los diámetros externo e interno respectivamente, y D_R es el diámetro del rodamiento. En recubrimientos multicapa, la misma ecuación se puede usar para saber el espesor de una capa (cambiando D por D') o de todo el recubrimiento.

La precisión alcanzable para el valor del espesor total depende de la resolución disponible para diferenciar las interfaces de cada capa en la imagen de microscopio. Además, al ser una diferencia de cantidades con incertezas, si los diámetros tienen valores muy cercanos el error relativo puede ser muy alto. Por lo tanto existe un balance entre el espesor del recubrimiento a estudiar y el tiempo que se deja correr el rodamiento. Si éste gira poco tiempo no se llegan a remover todas las capas del recubrimiento y exponer el sustrato, invalidando el ensayo. Si al contrario se lo deja mucho tiempo, la imagen resultante muestra anillos demasiado finos que aumentan el error final. Una buena regla general es apuntar a que el diámetro externo sea el doble del diámetro interno.

Para este trabajo se utilizó pasta diamantada con granos de $0,25 \mu\text{m}$ (Prazis) diluida en agua y un rodamiento de $31,75 \pm 0,01\text{mm}$ girando a 175rpm por tiempos de $5 - 30$ segundos dependiendo del espesor estimado de la muestra. Las huellas obtenidas se capturaron con el microscopio óptico (Olympus BX60M, cámara Photometrics, CoolSnap CF) de la sala de muestras del departamento de física, que con un objetivo $5X$ logra $0,88 \mu\text{m}/\text{pixel}$. Los diámetros se midieron dibujando un círculo sobre cada uno con el programa Fiji [27], y se reporta el promedio de todos los espesores de una condición de muestras con su desvío estándar.

2.3.4. Ensayo de rayado

Gran parte del trabajo realizado estuvo enfocado en el diseño, fabricación y caracterización de un equipo de ensayo de rayado automático para rayas de carga variable y carga constante. Fue diseñado para ser fácil de operar, tener gran flexibilidad en tamaño y forma de muestras a estudiar, manteniendo un costo moderado de fabricación. Además se consideró la posibilidad de en el futuro se acoplen accesorios para expandir los tipos de ensayos a realizar, por ejemplo ensayos de pin on disc, microdureza, rugosidad, etc.

Como se ve en la figura 2.6 el equipo consiste de una columna que tiene el eje vertical donde se mueve la el indentador y la celda de carga. Las muestras se colocan en una platina ajustable y motorizada. El control del movimiento es automático y se controla todo el equipo desde un gabinete con pantalla.

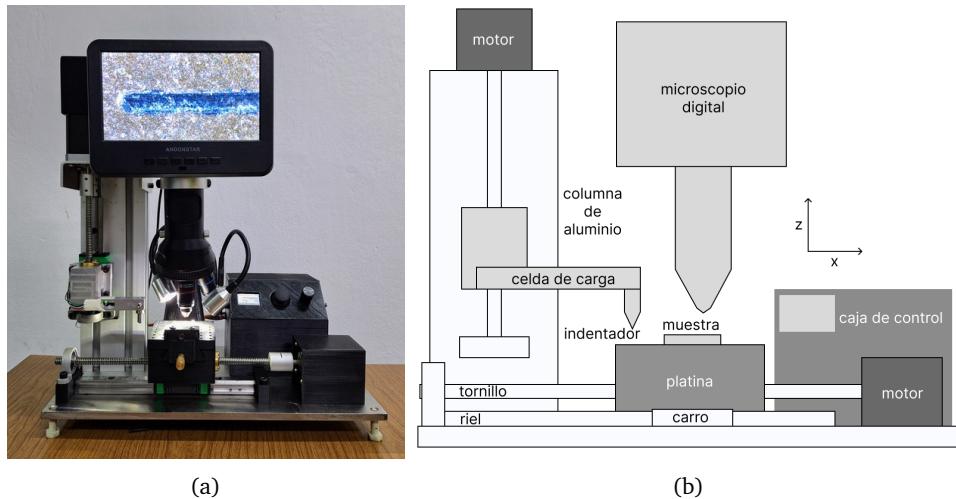


Figura 2.6: a) Imagen del equipo de rayado construido. b) Esquema de sus componentes.

Los datos registrados durante el ensayo, que incluyen la posición de la muestra y la carga aplicada en función de la posición, luego se sincronizan con una foto panorámica de la huella. Esto se hace mediante una aplicación desarrollada para este dispositivo y denominada scratch-view. El programa muestra la imagen completa de la huella y la carga en función de la posición en escalas equivalentes como muestra la figura 2.7. De esta manera el usuario puede identificar fácilmente las cargas críticas asociadas a cada falla en la huella de rayado.

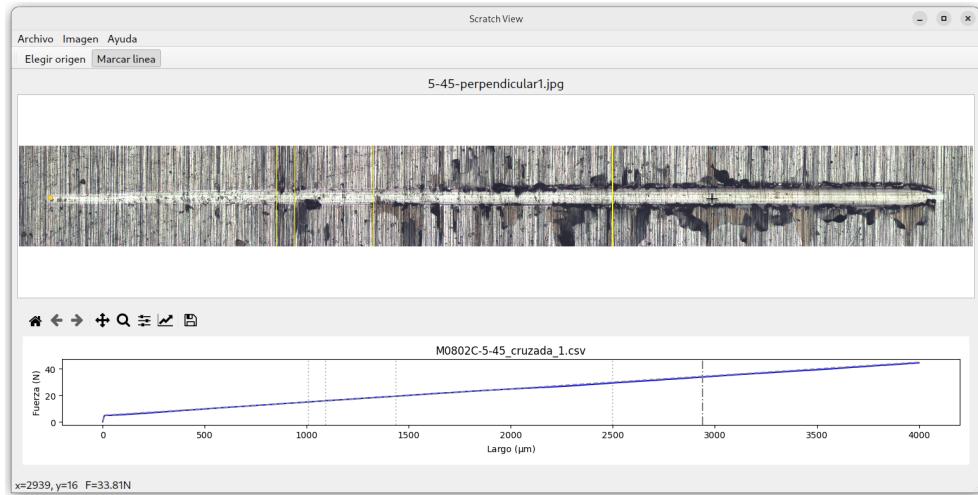


Figura 2.7: Ventana del programa scratch-view en funcionamiento, se estudia un ensayo dinámico colocando el cursor sobre los puntos de interés, y la fuerza realizada en ese punto se muestra en la parte inferior.

En el apéndice A se detalla el diseño y la fabricación del equipo, junto con su programación y manual de uso.

2.3.5. Dureza

La dureza es una de las propiedades mecánicas fundamentales que influye en la respuesta tribológica de un material recubierto porque se relaciona con su tenacidad [28]. Este valor se determina con ensayos de indentación cuasiestática, que someten la muestra a una deformación controlada usando un indentador más duro que la muestra, con una geometría definida. La dureza H entonces se define como

$$H = F/A$$

con F la fuerza aplicada y A el área de la impronta, observada con microscopía óptica.

Un aspecto importante de estos ensayos es que la carga aplicada define la cantidad de material deformado. Como regla general el material que influye sobre la respuesta de la superficie a la indentación abarca una profundidad que es del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Por lo tanto para medir la dureza del recubrimiento la profundidad de la impronta debería ser menor a un décimo del espesor, esto es posible de obtener con ensayos de nanodureza. En los ensayos de microdureza, donde la impronta tiene mayor profundidad, se estará determinando en cambio la dureza superficial del conjunto recubrimiento-sustrato donde la contribución de cada material en el valor de la dureza depende de la relación entre la profundidad de la impronta y el espesor del recubrimiento.

Existen distintos tipos de ensayos de dureza que difieren en la geometría del indentador y la carga. La geometría Rockwell es de punta cónica con el radio en el rango de los $20 - 200 \mu\text{m}$. El ensayo mide indirectamente el área de la impronta, ya que cuenta la diferencia en profundidad a la que llega la punta aplicando una fuerza máxima luego de definir el cero de profundidad aplicando una carga menor. Como se utilizan cargas

mayores a 10 kg, este ensayo sirve para medir la dureza de materiales en volumen o macrodureza.

El ensayo Vickers tiene una geometría piramidal de base cuadrada, con un ángulo entre caras opuestas de 136°. Para medir el área de la impronta se toma el promedio de las dos diagonales d . Por geometría se obtiene el área en función de las diagonales y el ángulo de la pirámide, entonces la dureza Vickers es

$$HV = \frac{1854,4F}{d^2} \quad [\text{kfg/mm}^2]$$

Esta geometría es muy aplicada en ensayos de microdureza donde en general se aplican cargas de 0,1 – 100g. La profundidad de la indentación suele ser mayor al espesor de los recubrimientos, pero resulta útil para evaluar la dureza de la capa nitrurada y del conjunto recubrimiento-sustrato.

Las dureza Vickers se obtuvo a partir de el valor medio obtenido realizando dos improntas sobre una muestra de cada condición estudiada.

2.3.6. Ensayo de adhesión Rockwell C

El ensayo de dureza Rockwell C estándar se utiliza para investigar la dureza de muestras en bulk. Consiste en realizar una impronta sobre la superficie con un indentador de diamante cónico esférico tipo Rockwell. Aplicando una carga estática inicial para definir una profundidad de indentación base, y luego una carga de 150kg durante tiempo suficiente para que la indentación llegue al equilibrio. Al retirar la carga el valor de dureza se muestra en el equipo [29].

Este ensayo de dureza también puede ser utilizado para evaluar la adhesión del recubrimiento siguiendo la norma VDI 3198 [29]. Las grandes deformaciones y los esfuerzos ejercidos a medida que la punta se adentra en la muestra pueden hacer que ocurra una fractura o agrietamiento del recubrimiento si este logra adaptarse a esta deformación, o un decapamiento macroscópico si la adhesión es mala. Las indentaciones se observan por microscopía óptica o SEM para evaluar los modos de falla, comparando el resultado del ensayo con el esquema provisto por la norma (figura 2.8) se identifica el nivel de adhesión y se clasifica el daño según las categorías HF 1-6.

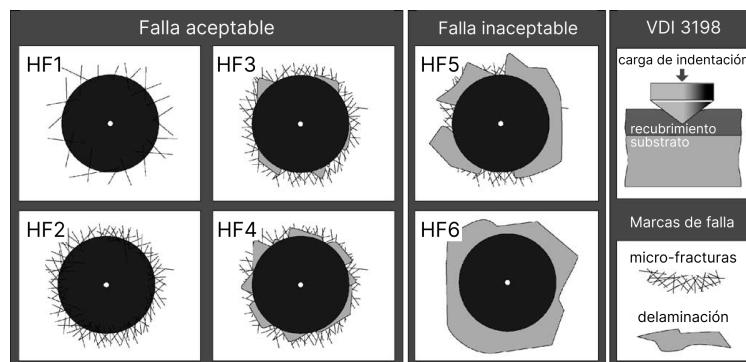


Figura 2.8: Tipos de fallas esperables para una indentación Rockwell C en recubrimientos.

Las categorías HF1 y 2 indican fallas del tipo micro-fractura. A partir de HF3 se agregan los

decapamientos producidos por el indentador, de grado cada vez más severo. Los últimos dos niveles tienen una cantidad de superficie decapada lo suficientemente grande como para considerar como fallida la adhesión del recubrimiento.

En este trabajo se realizaron al menos cuatro indentaciones en distintas muestras por cada condición estudiada con el durómetro analógico de la Gerencia Materiales, GAEN, CNEA y las improntas fueron estudiadas por microscopía óptica.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Caracterización del sustrato

Una vez removida la capa blanca de las muestras de acero AISI 4140 nitruradas, la estructura y la dureza fueron caracterizadas.

Un análisis XRD de la estructura de los sustratos antes y después del proceso de nitruración muestra la difusión del nitrógeno en el metal. En la figura 3.1 se observa el difractograma del acero AISI 4140 sin nitrurar comparado con el de dos sustratos nitrurados en tandas distintas. En la figura se indican las posiciones los picos correspondientes al Fe extraídos de la ficha de referencia 01-087-0721, también se indican FeN (00-003-1179), Fe₂N (01-072-2126), Fe₃N (01-072-2125) y Fe₄N (01-077-2006). Se observa que el acero tiene un solo pico principal pronunciado correspondiente al hierro. En contraste a esto, los picos principales en el acero nitrurado corresponden al hierro y a combinaciones de nitruro de hierro con distintas estequiométrías, siendo el FeN y Fe₄N mas predominante que el Fe₃N y Fe₂N. Por otro lado se nota que ocurre un corrimiento de los picos del hierro hacia ángulos menores al realizar la nitruración. Midiendo la diferencia de ángulo entre los picos principales de cada difractograma se tiene un corrimiento en 2θ de $(0.24 \pm 0.01)^\circ$. En ambos difractogramas no se detectaron picos correspondientes a óxidos del hierro (Fe₂O₃).

La medición de dureza Vickers de los sustratos nitrurados después de la remoción de la capa blanca arrojó un valor de $(810 \pm 60) \text{ kgf/mm}^2$. Al comparar con la dureza del sustrato sin nitrurar $(389 \pm 32) \text{ kgf/mm}^2$ se observa que el proceso de nitruración más que duplica la dureza del acero AISI 4140 original. No se encontraron diferencias significativas entre los sustratos de distintas tandas de nitruración.

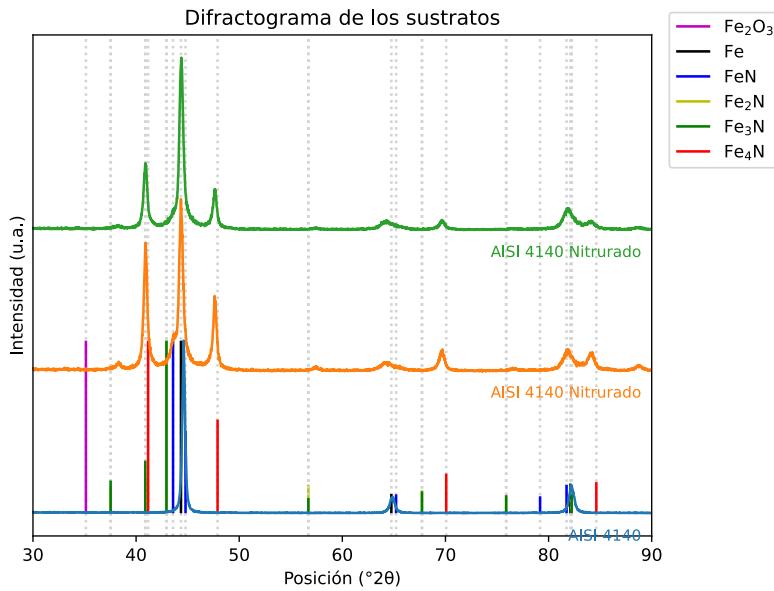


Figura 3.1: Diffractogramas de dos sustratos nitrurados y lijados comparados con un sustrato lijado sin nitrurar.

También se midió la dureza de sustratos que fueron recubiertos y posteriormente pulidos nuevamente para ser reutilizados siguiendo el mismo protocolo. La dureza de superficies que fueron pulidas más de una vez no presentaron diferencias significativas respecto de los sustratos pulidos sólo una vez.

3.2. Recubrimientos monocapa de Cromo

Se crecieron los recubrimientos de Cr para investigar la morfología de la intercapa de cromo. Estos recubrimientos tienen un aspecto metálico brillante que deja ver las marcas de pulido del sustrato.

Para evaluar el efecto de la limpieza en la intercapa de cromo se estudiaron tandas de muestras con una descarga de tres minutos de cromo, pero con distintos métodos de limpieza: sólo con limpieza química (CS), con limpieza *in situ* por descarga glow (CG), y por bombardeo iónico (CB). Todos los recubrimientos fueron crecidos con una temperatura de 240 °C según el procedimiento explicado en la sección sec. 2.2.3. En la tabla 3.1 se detallan los parámetros de crecimiento de cada muestra. Un punto a tener en cuenta es que al ser un proceso de deposición tan energético, las presiones de deposición no son constantes sino que tienen fluctuaciones que dependen de la performance del equipo de vacío y la fuente de descarga en el momento de la deposición. Por este motivo las presiones reportadas son un promedio cualitativo del valor medido y sirven de referencia del orden de magnitud de la presión, que además resultó similar para todas las condiciones.

Tabla 3.1: Parámetros de crecimiento y resultados de ensayos para muestras de cromo.

Muestra	T. limpieza (min)	P limpieza (mbar)	P deposición (mbar)	Espesor (μm)
CS	-	-	$4 \cdot 10^{-3}$	$0,51 \pm 0,08$
CG	60	1 (50 %Ar/50 %H ₂)	$3 \cdot 10^{-3}$	$0,36 \pm 0,03$
CB	6	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$0,44 \pm 0,04$

3.2.1. Morfología

En todos los recubrimientos la morfología de la superficie es similar como muestra la figura 3.2 donde se aprecian principalmente las líneas dejadas por la lija de grano 1200 y una poca cantidad de macropartículas y hendiduras dejadas por su desprendimiento. Las macropartículas tienen un tamaño de hasta $5 \mu\text{m}$ mientras que las hendiduras tienen un tamaño mayor que las micropartículas llegando a valores de $30 \mu\text{m}$.

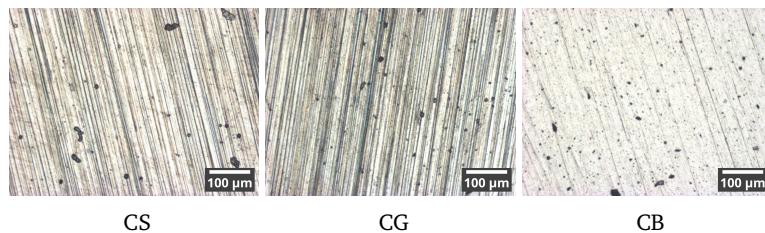


Figura 3.2: Microscopía de la superficie depositada de las muestras. El recubrimiento es parejo, con algunas imperfecciones en la superficie.

Una de las cuestiones principales de la limpieza por bombardeo es entender cómo modifica la superficie. Como se vio en la introducción, dependiendo la energía de los iones estos pueden pulverizar la superficie realizando *sputtering* o bien pueden depositarse. Al tener fijo el tiempo de descarga se puede estudiar entonces si el proceso de bombardeo deposita o no material en la muestra. En la figura 3.3 se muestra el detalle de una impronta característica y en la tabla 3.1 se listan los espesores resultado del ensayo de calotest.

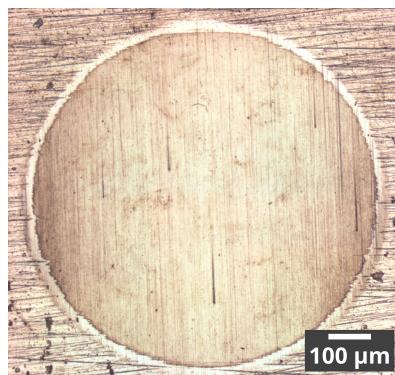


Figura 3.3: Microscopía de huella de calotest en recubrimiento monocapa Cr.

El espesor es similar para todas las muestras, tienen un promedio de $0,44 \pm 0,13 \mu\text{m}$.

El hecho que los recubrimientos con limpieza por bombardeo tengan un espesor comparable al limpiado con *glow* e incluso a la muestra sin limpieza permite afirmar que el proceso de limpieza por bombardeo con los parámetros utilizados no deposita una cantidad significativa de material.

3.2.2. Estructura

En la figura 3.4 se observan los difractogramas típicos obtenidos para recubrimientos correspondientes a las tres condiciones estudiadas, también se señalan los picos de difracción de Cr (00-006-0694) y nitruros de cromo CrN (01-076-2494) y Cr₂N (00-035-0803). Además se grafica el difractograma del sustrato nitrurado a modo de comparación. En la figura 3.5 se muestra un detalle de los picos ubicados en 2θ entre 40° y 50° . Esta zona abarca los picos principales del cromo y el nitruro de cromo y permite diferenciar las contribuciones de cada uno.

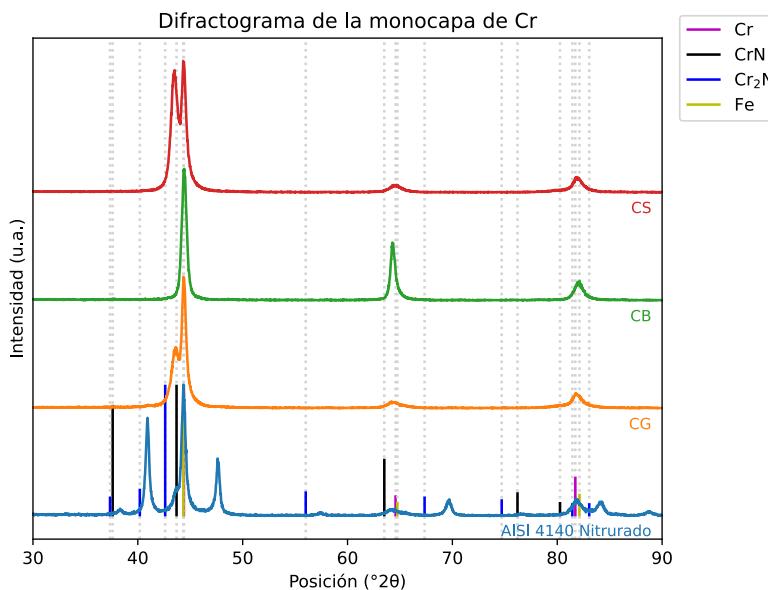


Figura 3.4: Patrones de difracción de las muestras de cromo, comparadas con el sustrato.

En todas las muestras recubiertas se observan los picos asociados al Cr con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En las muestras CS y CG también se detecta la presencia de picos que pueden ser asociados a nitruros de cromo. Si bien su posición coincide con picos asociados al FeN del sustrato la altura relativa de estos picos en el sustrato es muy pequeña comparada con los detectados sobre las muestras recubiertas, por lo tanto se puede descartar que correspondan a estos compuestos.

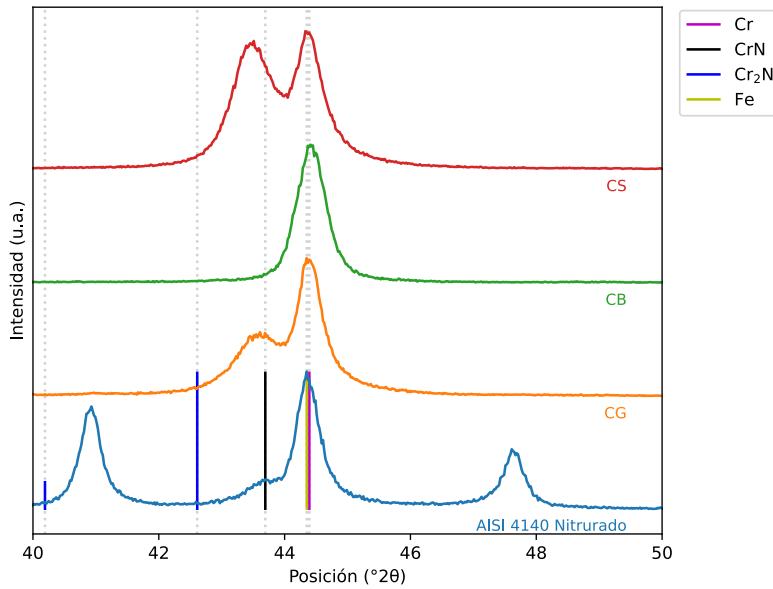


Figura 3.5: Detalle de los picos principales de difracción de las muestras de cromo, comparadas con el sustrato.

En los difractogramas correspondientes a los recubrimientos CB, en todos los casos estudiados, la presencia de nitruro de cromo no se detecta o es apenas perceptible ensanchando la caída del pico de cromo en los ángulos menores. La presencia del nitruro de Cr en las muestras CS y CG puede atribuirse a contaminación del cátodo de Cr con nitrógeno, en el caso de las muestras CB la descarga se inicia con una descarga en vacío con 6 minutos de duración durante la cual se produce el bombardeo del sustrato con iones de Cr para su limpieza, esta descarga contribuye a liberar simultáneamente la contaminación de nitrógeno del cátodo. Al iniciar la deposición de Cr sobre el sustrato la presencia de nitrógeno en el cátodo disminuyó significativamente.

3.2.3. Adhesión

A cada tanda de muestras se le realizó al menos tres veces un ensayo de rayado y con el programa scratch-view se exploraron los mecanismos de ruptura y se midieron las cargas críticas. Estos valores se promediaron para tener un valor de cada tanda. Los ensayos realizados pueden variar en longitud o en rango de fuerza aplicada, pero siempre se mantuvo constante la velocidad y la tasa de carga.

Las rayas sobre la muestra sin limpieza *in situ* tienen levantamientos laterales comenzando en cargas de (9 ± 1) N, sin fallas de cohesión apreciables como se ve en la figura 3.6. A cargas mayores las grietas se profundizan hasta lograr decapamientos más grandes comenzando a los (20 ± 1) N. De acuerdo con la definición de carga crítica de adhesión en este caso se determinó $L_{C2} = (10 \pm 1)$ N.

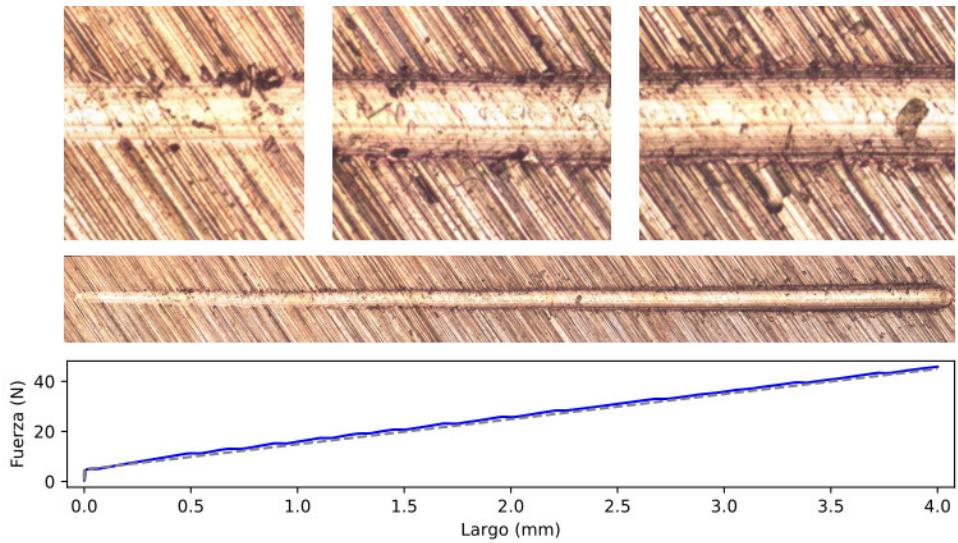


Figura 3.6: Ensayo de rayado sobre intercapa de cromo sin limpieza *in situ* con el valor de fuerza aplicada sincronizado a la huella.

Una huella característica de las obtenidas sobre muestras con limpieza de la superficie por *glow* se muestra en la figura 3.7. En estas muestras se observan fallas tempranas de cohesión a bajas cargas $L_{C1} = (8 \pm 1)$ N. Las fallas se presentan en forma de grietas conformales que se vuelve astillado o *recovery spall* pasando el valor $L_{C2} = (21 \pm 1)$ N. A los (25 ± 1) N = L_{C3} el indentador ya atraviesa todo el recubrimiento. En esta raya se pueden observar entonces las tres cargas críticas definidas: carga crítica de cohesión, de adhesión y de contacto con el sustrato.



Figura 3.7: Ensayo de rayado sobre intercapa de cromo con limpieza por *glow*. Se observan las tres cargas críticas definidas.

En contraste a las dos anteriores, los ensayos de rayado sobre las muestras limpiadas por bombardeo no muestran signos de fallas de adhesión en el rango medido de 5 – 60 N como se observa en la figura 3.8. Sin embargo se presentan fallas de cohesión de tipo grietas conformales a lo largo de toda la raya, que suceden cuando el indentador presiona el recubrimiento hacia adelante y este no se levanta.



Figura 3.8: Ensayo de rayado sobre intercapa de cromo con limpieza por bombardeo.

De forma complementaria se analizó la adhesión usando el ensayo Rockwell C, realizando dos improntas por muestra para comparar. En la figura 3.9 se muestra una impronta de este ensayo en la intercapa de Cr. En todos los casos se observa una ausencia de delaminación

y según la norma vigente [29] esto corresponde a una adhesión de grado HF1 para todas las muestras.

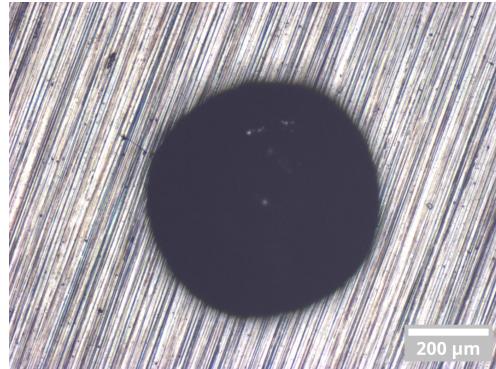


Figura 3.9: Huella típica del ensayo de adhesión Rockwell C en la intercapa de Cr.

3.3. Recubrimientos multicapa Cr – CrN

Se crecieron recubrimientos multicapa Cr – CrN con limpieza por descarga *glow* y con limpieza por bombardeo iónico, con tres flujos de nitrógeno distintos, según el procedimiento detallado en la sección sec. 2.2.4. En la tabla 3.2 se detallan los parámetros de crecimiento.

Las muestras tienen un aspecto generalmente similar a las de monocapa de cromo como se observa en figura 3.10. Tienen un acabado brillante que se observa menos transparente, dejando ver menos la textura pulida del sustrato.



Figura 3.10: Muestra típica recubierta de multicapa Cr – CrN

Las tandas se dividen por el flujo de nitrógeno utilizado: bajo (10 sccm), medio (20) y alto (≥ 40). También se reporta la presión media de trabajo que se establece durante la deposición, este valor está determinado por el flujo de nitrógeno y las condiciones del vacío del sistema. Una presión baja es del orden de 5×10^{-4} mbar mientras que una presión alta es del orden de 5×10^{-3} mbar.

Tabla 3.2: Parámetros de crecimiento y resultados de ensayos para cada tipo de recubrimiento multicapa Cr – CrN.

Limpieza	Flujo N ₂ (sccm)	P deposición (mbar)	Espesor (μm)
glow	20	$5 * 10^{-3}$	$2,9 \pm 0,2$
glow	40	$1 * 10^{-3}$	$2,3 \pm 0,1$
glow	45	$4 * 10^{-4}$	$3,2 \pm 0,1$
Bombardeo	10	$7 * 10^{-4}$	$3,8 \pm 0,1$
Bombardeo	20	$3 * 10^{-3}$	$3,2 \pm 0,1$
Bombardeo	40	$2 * 10^{-3}$	$2,3 \pm 0,2$

3.3.1. Morfología

La morfología de los recubrimientos es similar para todas las muestras, en la figura 3.11 se muestra una selección de imágenes de la superficie del recubrimiento. Se nota un cambio marcado con respecto a las muestras de monocapa de Cr, con un incremento en la cantidad y tamaño de deplecciones del recubrimiento. Sin embargo no se observa una tendencia particular dependiente de la limpieza en la cantidad de deplecciones o macropartículas.

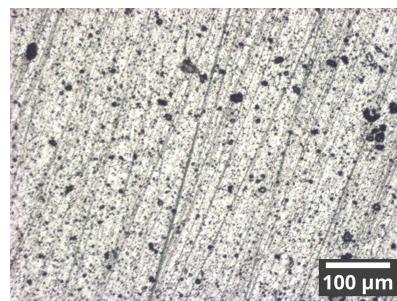


Figura 3.11: Microscopía de la superficie depositada de las muestras multicapa. Se observan muchos más vacíos que en las muestras de intercapa de Cr.

Los espesores estudiados con el ensayo calotest se muestran en la tabla 3.2. Algunas huellas típicas se muestran en la figura 3.12. Un acercamiento a la parte desbastada de las capas permite corroborar que tengan la cantidad correcta y que son uniformes en tamaño. En todos los casos el espesor de las muestras resultó de aproximadamente 3 μm.

Además se analizaron los espesores de las capas intermedias con las imágenes de las huellas de calotest. Como la tasa de deposición del Cr es ligeramente mayor a la del CrN (mayormente debido al aumento de presión que implican las reacciones con nitrógeno) de esta manera se logró un $Q_{Cr/CrN} = 0,5$ similar al reportado en la literatura como óptimo [9].

Por último se estudió la morfología de crecimiento con la técnica de criofractura capturada por SEM. En la figura 3.13 se observa que el canto expuesto por la fractura tiene un estructura columnar, con poco contraste entre las capas metálicas y las de nitruros. Con el mismo microscopio se corroboró además un espesor de 2,357 μm para la línea que se muestra superpuesta.

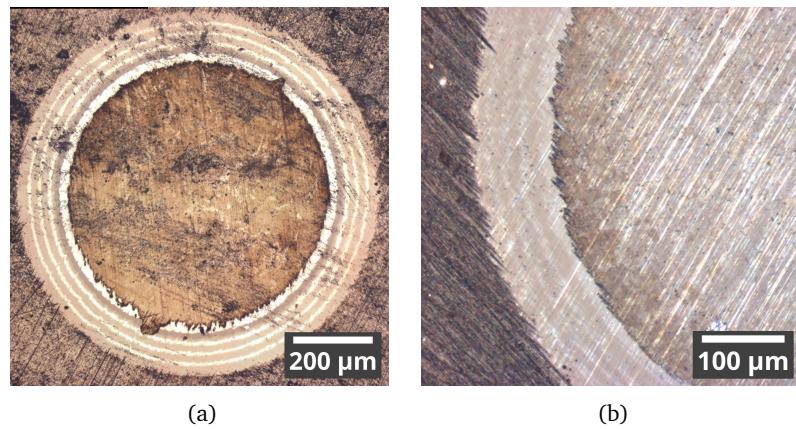


Figura 3.12: a) Huella típica de calotest en los recubrimientos multicapa Cr – CrN. b) Un acercamiento al borde de la huella muestra los espesores relativos de las capas intermedias.

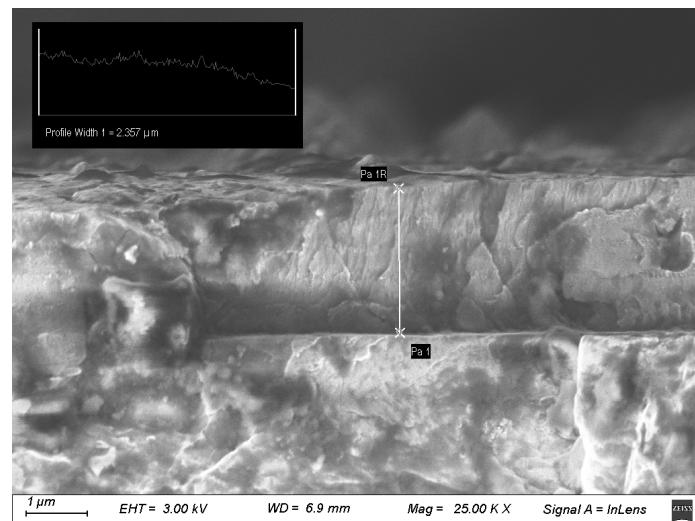


Figura 3.13: Imagen SEM de la sección transversal de un recubrimiento multicapa expuesto mediante criofractura. Se grafica una línea tomada para medir el espesor local.

3.3.2. Dureza

Se realizaron ensayos de microdureza Vickers para conocer la dureza del sistema sustrato nitrurado + recubrimiento. Las indentaciones se realizaron sobre muestras con limpieza por bombardeo y por glow, todas de flujo de nitrógeno de 20 sccm. Los valores de dureza obtenidos son de (1210 ± 82) HV para las muestras limpiadas por bombardeo y (1249 ± 72) HV para las limpiadas por glow. No se apreciaron diferencias significativas entre los dos métodos de limpieza, por lo tanto el sistema sustrato-recubrimiento posee una dureza (1230 ± 55) HV.

3.3.3. Adhesión

Se estudió el nivel de adhesión con el ensayo de rayado y el ensayo Rockwell C. Los tipos de fallas encontradas no variaron con el flujo de nitrógeno, pero sí son distintas según los tipos de limpieza *in situ*, por lo que se puede tomar una raya característica de cada grupo a modo de ejemplo.

En la figura 3.14 se muestra una raya característica de los recubrimientos con limpieza por *glow*. Todos los ensayos de este grupo resultaron en decapamientos graves producidos a cargas bajas de $(13,6 \pm 1,0)$ N. Los decapamientos en general abarcan un ancho mucho mayor (10 veces más grande) que el de la huella. Como consecuencia de los decapamientos a baja carga no se llegan a observar fallas de cohesión.



Figura 3.14: Huella de scratch sobre una muestra con limpieza por *glow*.

Otro ejemplo de esta condición de limpieza se puede ver en la figura 3.15, la raya capturada con SEM muestra claramente el desprendimiento en masa de gran parte del recubrimiento a cargas bajas.

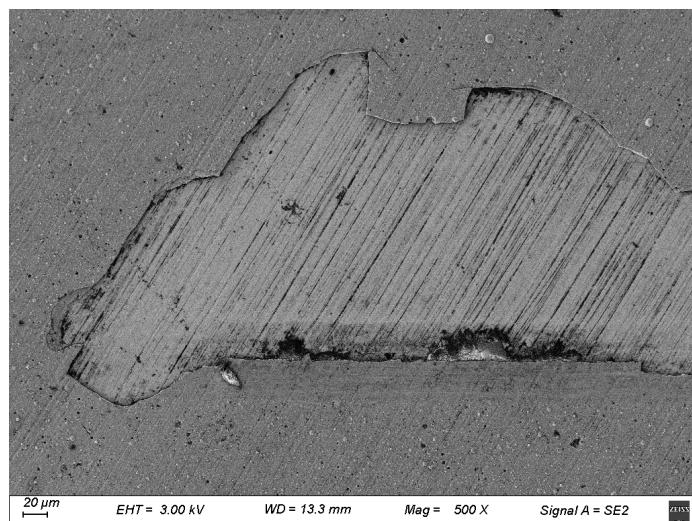


Figura 3.15: Imagen SEM del principio de una raya para una muestra con limpieza por *glow*.

En contraste a esto, la limpieza por bombardeo resultó generalmente en recubrimientos sin decapamiento macroscópico en ensayos de rayado. La figura 3.16 muestra una raya típica de este grupo de ensayos. Se observan detalles de fallas de cohesión a cargas medias ((27 ± 1) N en este caso) con astillamiento al borde de la huella pasando los (40 ± 1) N. Este tipo de falla de adhesión es progresiva, es decir que puede estar presente a cargas bajas pero que se hace notable recién a cargas altas. Por lo tanto es difícil definir una carga exacta a la que se produce el astillamiento. Se tomó como criterio para el valor de L_{C2} la carga donde sucede un astillamiento de 1/4 del ancho de la huella en ese punto, y en promedio para estas muestras se obtuvo un $L_{C2} = (42,5 \pm 2,4)$ N.



Figura 3.16: Huella de scratch sobre una muestra con limpieza por bombardeo.

Nuevamente se estudió con SEM una muestra de esta condición. En la figura 3.17 se observa una huella con un *spall* pequeño a cargas altas de 33 N.

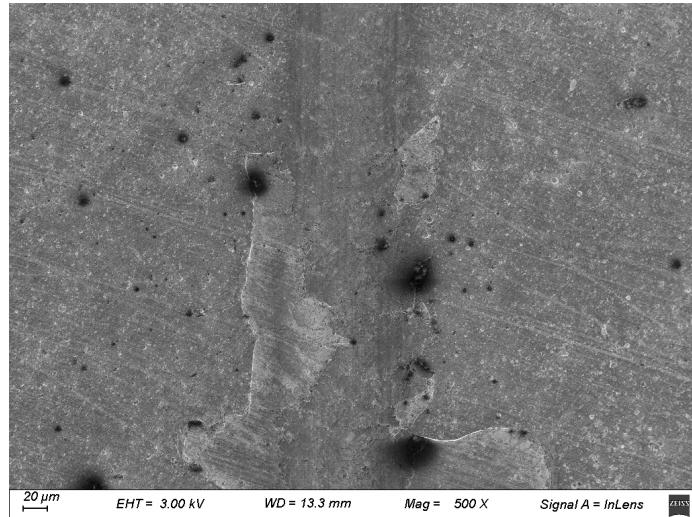


Figura 3.17: Imagen SEM de un *spall* en un recubrimiento limpiado por bombardeo.

Por otro lado, las improntas dejadas por el ensayo de adhesión Rockwell C resultan uniformemente en huellas sin decapamiento, con un grado de adhesión aceptable HF1. Una imagen de ejemplo se muestra en la figura 3.18.

Estos resultados, sumados a los ensayo de Rockwell en la intercapa de cromo, evidencian que el ensayo de adhesión Rockwell C no ve las sutilezas en el grado de adhesión que sí capta el ensayo de rayado. Como este ensayo busca deformar el sustrato para exponer la adhesión del recubrimiento, puede que no sea tan relevante como el ensayo de rayado en sustratos duros como es el acero nitrurado. En todo caso, se lo puede considerar como un estudio complementario al de rayado, en el que se evalúa una adhesión frente a cargas que causan una deformación más severa.

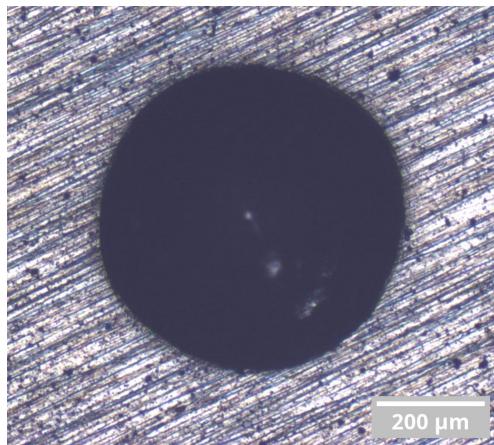


Figura 3.18: Huella típicas del ensayo de adhesión Rockwell C.

3.3.4. Estructura

Difractogramas típicos de las muestras con recubrimiento multicapa Cr – CrN se presentan en la figura 3.19 para diferentes condiciones de limpieza con distintos flujos de nitrógeno. En la misma figura se indican los picos extraídos de las fichas de referencia para el Cr, el CrN y el Cr₂N. Como se observa al comparar los difractogramas, la estructura de los nitruros de Cr detectada en cada recubrimiento dependió del flujo de nitrógeno empleado, aunque para un mismo flujo resultaron similares para ambos tipos de limpieza.

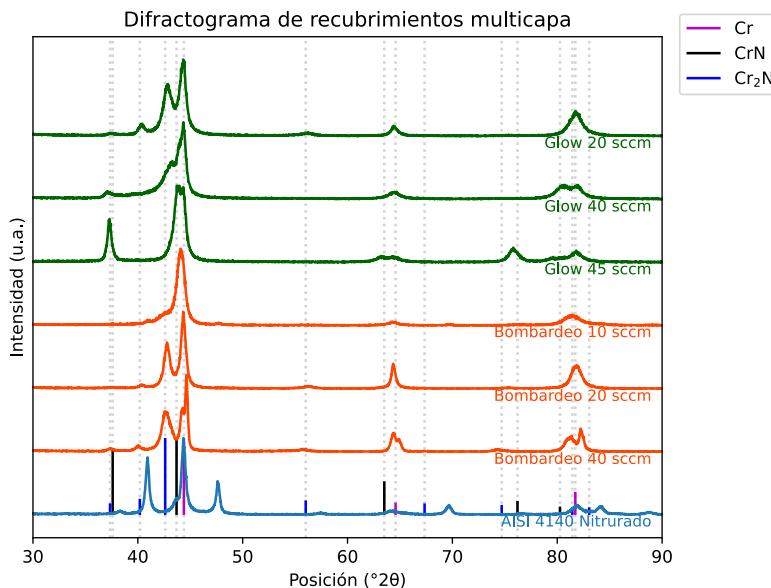


Figura 3.19: Diffractogramas representativos de las muestras multicapa. Las muestras de glow se muestran en color verde y las de bombardeo en naranja.

Los picos secundarios del sustrato (mayormente Fe₄N y Fe₃N) no son detectados en los difractogramas de los recubrimientos debido a que el espesor de 3 μm supera la profundidad de penetración de los rayos X. La identificación de cada fase se realizó en forma cualitativa por comparación con la posición de los picos de referencia. En todos los difractogramas se

observaron los picos asociados con el Cr. Para la identificación de los nitruros de Cr se emplearon los picos más intensos del CrN ubicado en $2\theta = 37,6^\circ$ y en $43,7^\circ$, mientras que para el Cr_2N se comparó con la posición del pico principal ubicado en $2\theta = 42,6^\circ$.

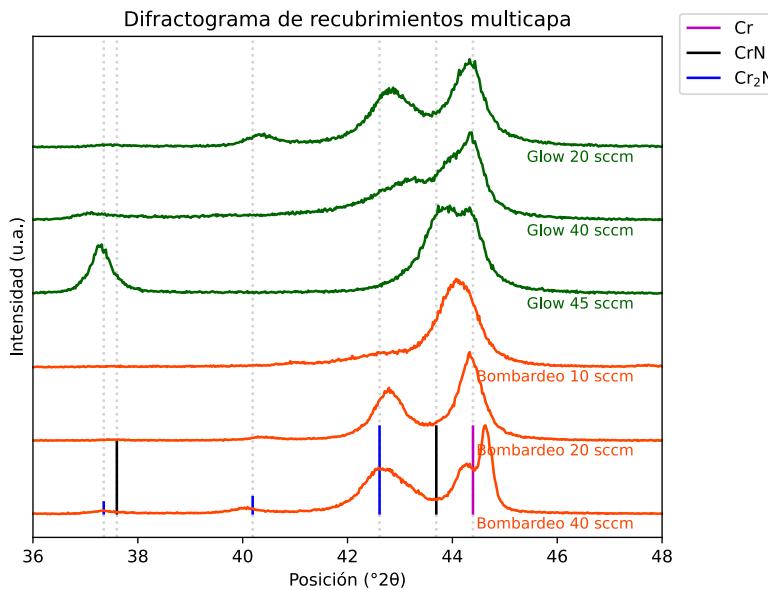


Figura 3.20: Acercamiento a los picos principales de los difractogramas.

En la figura 3.20 se presenta un detalle alrededor de los valores de 2θ de interés para las comparaciones. De acuerdo con esto, en los recubrimientos depositados empleando el flujo de nitrógeno más alto (45 sccm) se distinguen los picos correspondientes al CrN y no se detectan los de Cr_2N . En los recubrimientos depositados con flujo medio (20 sccm) se ve lo opuesto, una marcada presencia de Cr_2N y una mucho menor presencia de CrN. En la muestra de bajo flujo de nitrógeno (10 sccm) sólo se distingue claramente el pico asociado al Cr levemente ensanchado hacia ángulos menores, probablemente por la incorporación de nitrógeno.

Ya que la única condición que no presentó una componente de Cr_2N fue la de flujo de nitrógeno alto, se requiere una alta disponibilidad de nitrógeno para formar un recubrimiento donde predomine la estructura CrN. En ese mismo difractograma se observa que los picos secundarios del CrN tienen un corrimiento hacia ángulos menores, y esta desviación es más pronunciada a ángulos mayores. Entonces, como los parámetros de la red del material depositado no coinciden con los reportados en la ficha de referencia, el corrimiento hacia ángulos menores indica un aumento del parámetro de red. Esto muestra la acumulación de tensiones residuales de compresión en el recubrimiento. Las tensiones de este grupo de muestras se observaron al momento de realizar el ensayo de rayado, donde en general sufrieron los peores decapamientos catastróficos.

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los efectos que tienen distintas limpiezas *in situ* sobre la performance de recubrimientos multicapa Cr – CrN. La limpieza *glow* y la limpieza por bombardeo iónico toman importancia principalmente en la adhesión de los recubrimientos.

La evaluación comenzó con la caracterización de los sustratos, tanto en su dureza como en la estructura cristalina. Se corroboró que la microdureza se duplica al nitrurar el acero AISI 4140, y que en el proceso la estructura cristalina del hierro se comprime por la presencia de átomos de nitrógeno intersticiales.

Al caracterizar la capa de Cr, equivalente a la primera capa del recubrimiento multicapa, se observaron diferencias en la adhesión dependiendo del método de limpieza empleado para la superficie del sustrato. Las muestras que fueron expuestas a una descarga *glow in situ* presentaron deficiencias de adhesión, comparables con las muestras que sólo fueron limpiadas químicamente. En contraste las muestras limpiadas por bombardeo no mostraron signos de fallas de adhesión, tolerando el test de indentación Rockwell y no presentaron desprendimiento del recubrimiento dentro del rango de fuerzas estudiado con el test de rayado (hasta 60 N). El estudio de la estructura de esta capa reveló que varias muestras tenían presencia de CrN, aún sin la presencia del gas.

Las muestras multicapa se pudieron crecer para distintos rangos de flujo de nitrógeno para estudiar su efecto en la estructura. La estructura cristalina de la multicapa fue en mayor medida una mezcla de fases de Cr y Cr₂N, con algunas muestras presentando picos de CrN. No se observó una diferencia en la estructura que dependa del método de limpieza. Las variaciones de fases dependen de la atmósfera presente en la descarga, del flujo de nitrógeno que afecta la presión de trabajo del equipo y el rendimiento general del equipo. Por esto las pocas muestras de flujo alto estudiadas tienen una estructura distinta dependiendo de la presión establecida durante la descarga.

Los recubrimientos multicapa resultaron de un espesor de alrededor de 3 µm y tuvieron una microdureza 50% mayor a la dureza del sustrato nitrurado, independientemente del tipo de limpieza *in situ*. La adhesión de los recubrimientos tuvo una remarcada dependencia con el tipo de limpieza empleada. Todos los recubrimientos limpiados por *glow* resultaron en fallas catastróficas de adhesión a cargas bajas de $(13,6 \pm 1,0)$ N mientras que las limpiadas por bombardeo tuvieron fallas tipo astillado, detectables a cargas mayores de $(42,5 \pm 2,4)$ N.

En síntesis, eligiendo una limpieza previa con un tiempo de tratamiento diez veces menor, y que no requiere gases adicionales se obtuvieron recubrimientos cuatro veces mejor adheridos, y con un tipo de falla más progresiva y no catastrófica al aumentar la carga aplicada.

Una parte importante de este trabajo fue el diseño y construcción de un equipo de rayado según la norma internacional vigente. Con este se estudió el nivel de adhesión de todas las muestras del trabajo. Se aprovecharon las tecnologías de prototipado rápido y la disponibilidad de componentes de alta calidad de la industria de la impresión 3D. El dispositivo terminado consigue una gran precisión y flexibilidad a la hora de realizar los ensayos de rayado. El desarrollo de este equipo fue en paralelo al crecimiento y estudio de los recubrimientos, así se logró diseñar el equipo mejor adaptado a los requerimientos que permitan obtener una adecuada evaluación de la adhesión de los recubrimientos.

Referencias

- [1] Krella A 2020 *Resistance of PVD coatings to erosive and wear processes: A review* *Coatings* **10** 921
- [2] Javaherdashti R, Nwaoha C and Tan H 2016 *Corrosion and materials in the oil and gas industries* (CRC Press)
- [3] Anders A 2008 *Cathodic arcs, from fractal spots to energetic condensation* (Springer New York)
- [4] Deng Y, Chen W, Li B, Wang C, Kuang T and Li Y 2020 *Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review* *Ceramics International* **46** 18373–90
- [5] Kasprzycka E 2023 *Properties of tool steel with cr/CrN type hybrid coatings, obtained by PVD method* *Archives of Metallurgy and Materials*
- [6] Grant W K, Loomis C, Moore J J, Olson D L, Mishra B and Perry A J 1996 *Characterization of hard chromium nitride coatings deposited by cathodic arc vapor deposition* *Surface and Coatings Technology* **86–87** 788–96
- [7] Aharonov R R, Coll B F and Fontana R P 1993 *Properties of chromium nitride coatings deposited by cathodic arc evaporation* *Surface and Coatings Technology* **61** 223–6
- [8] Berger M, Wiklund U, Eriksson M, Engqvist H and Jacobson S 1999 *The multilayer effect in abrasion — optimising the combination of hard and tough phases* *Surface and Coatings Technology* **116–119** 1138–44
- [9] Wieciński P, Smolik J, Garbacz H and Kurzydłowski K J 2014 *Failure and deformation mechanisms during indentation in nanostructured cr/CrN multilayer coatings* *Surface and Coatings Technology* **240** 23–31
- [10] Ecker W, Keckes J, Krobath M, Zalesak J, Daniel R, Rosenthal M and Todt J 2020 *Nanoscale evolution of stress concentrations and crack morphology in multilayered CrN coating during indentation: Experiment and simulation* *Materials & Design* **188** 108478

- [11] Imbeni V, Martini C, Lanzoni E, Poli G and Hutchings I M 2001 [Tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings](#) *Wear* **251** 997–1002
- [12] Jehn H A 2000 [Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating–substrate systems](#) *Surface and Coatings Technology* **125** 212–7
- [13] Barshilia H C, Ananth A, Khan J and Srinivas G 2012 [Ar + H₂ plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates](#) *Vacuum* **86** 1165–73
- [14] Schönjahn C, Lewis D B and and I P 2000 [Shortlisted substrate ion etching in combined steered cathodic arc–ubm deposition system: Effects on interface architecture, adhesion, and tool performance](#) *Surface Engineering* **16** 176–80
- [15] Mazuco F S, Araujo J A and Souza R M 2021 [Effect of long carbon bombardment step on the adhesion of thick amorphous carbon coating deposited by cathodic arc evaporation](#) *Diamond and Related Materials* **116** 108434
- [16] Ziegler J F, Ziegler M D and Biersack J P 2010 [SRIM - The stopping and range of ions in matter \(2010\)](#) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268** 1818–23
- [17] Escalada L, Lutz J, Brühl S P, Fazio M, Márquez A, Mändl S, Manova D and Simison S N 2013 [Microstructure and corrosion behavior of AISI 316L duplex treated by means of ion nitriding and plasma based ion implantation and deposition](#) *Surface and Coatings Technology* **223** 41–6
- [18] Zdravecká E, Slota J, Solfronk P and Kolnerová M 2017 [Evaluation of the effect of different plasma-nitriding parameters on the properties of low-alloy steel](#) *Journal of Materials Engineering and Performance* **26** 3588–96
- [19] Dossett J L and Totten G E 2013 *Steel heat treating fundamentals and processes* (ASM International)
- [20] Reddy C A K, Srinivasan T and Venkatesh B 2022 [Effect of plasma nitriding on M50 NiL steel – a review](#) *Materials Today: Proceedings* **52** 1073–7
- [21] Vaca L S, Quintana J P, Guitar M A, Vega D, Brühl S P and Márquez A 2019 [Influence of the pre-treatments and process temperature on the adhesion of TiN films deposited by PBIID over nitrided austenitic stainless steel](#) *Materials Research* **22**
- [22] Alkan S and Gök M S 2021 [Influence of plasma nitriding pre-treatment on the corrosion and tribocorrosion behaviours of PVD CrN, TiN and AlTiN coated AISI 4140 steel in seawater](#) *Lubrication Science* **34** 67–83

- [23] Chen C-C and Hong F C-N 2005 *Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel* *Applied Surface Science* **243** 296–303
- [24] ASTM C1624–05 2005 *Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing* (ASTM International)
- [25] Bull S J 1997 *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test* *Tribology International* **30** 491–8
- [26] Anon 1986 *ASM handbook: Volume 10 materials characterization* (ASM International)
- [27] Schindelin J, Arganda-Carreras I, Frise E, Kaynig V, Longair M, Pietzsch T, Preibisch S, Rueden C, Saalfeld S, Schmid B, Tinevez J-Y, White D J, Hartenstein V, Eliceiri K, Tomancak P and Cardona A 2012 *Fiji: An open-source platform for biological-image analysis* *Nature Methods* **9** 676–82
- [28] Bunshah R F 2001 *Handbook of hard coatings: Deposition technologies, properties and applications* (Elsevier Science)
- [29] Vidakis N, Antoniadis A and Bilalis N 2003 *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds* *Journal of Materials Processing Technology* **143-144** 481–5
- [30] Preibisch S, Saalfeld S and Tomancak P 2009 *Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions* *Bioinformatics* **25** 1463–5
- [31] Steinmann P A, Tardy Y and Hintermann H E 1987 *Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load* *Thin Solid Films* **154** 333–49
- [32] Nledengvist P and Hogmark S 1997 *Experiences from scratch testing of tribological PVD coatings* *Tribology International* **30** 507–16

Apéndice A

Equipo de ensayo de rayado

A.1. Diseño y fabricación

El equipo de rayado (figura A.1) se diseñó teniendo en cuenta la norma estándar [24] que detalla las capacidades que se deben tener para realizar el ensayo de forma eficaz y repetible. Para esto el equipo cuenta con tres grados de libertad, dos de ellos son motorizados con control numérico en los ejes \hat{x} , \hat{z} . La muestra se puede desplazar lateralmente en el eje \hat{x} y manualmente con una platina móvil en el eje \hat{y} . El eje \hat{z} acciona la punta diamantada para realizar el ensayo.

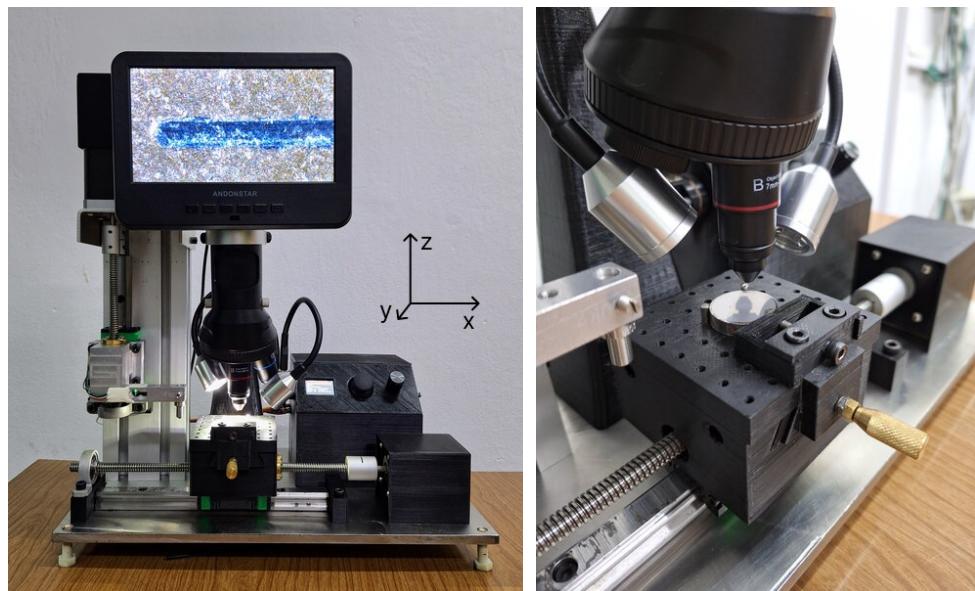


Figura A.1: Imagen del equipo de rayado construido y detalle de la morsa sosteniendo una muestra.

Todo el dispositivo está montado sobre una placa de acero inoxidable de 8mm de espesor, con pies regulables en altura para poder nivelar el equipo. El eje \hat{z} está montado en una columna de extrusión de aluminio, atornillada en los centros de cada modulo con bulones M8, y dos ángulos de aluminio atornillados en la parte trasera. Con este agarre se asegura

una fundación sólida que pueda sostener las cargas de los ensayos.

En su construcción, los dos ejes motorizados son idénticos. Cada uno se compone de un motor paso a paso NEMA 17 (Ingia, SC42STH60-1684 9,1 kg cm 1,7A 1,8°) acoplado a un tornillo de rosca ACME (8 mm de diámetro, 2 mm de paso) mediante un acople rígido. El otro extremo del tornillo es soportado por un bloque con rodamiento KFL08. Los tornillos trasladan a los carros de cada eje mediante rosas anti-juego de bronce, y estos están montados sobre carros de bolas recirculantes tipo Hiwin (HGW15CC, es un modelo con una base mas ancha que soporta un torque mayor) que deslizan por rieles alineados con los tornillos.

Los ejes se diferencian en los vagones que se montan al carro de bolas recirculantes. El del eje \hat{z} es el más simple. Consiste de una parte maquinada en aluminio a la que se atornilló la celda de carga, que en el otro extremo se sostiene la punta Rockwell C con un tornillo prisionero. Al ser la pieza más débil en la cadena de partes que transmite la fuerza del motor a la muestra, el vagón se diseñó prestando atención de minimizar las fuerzas de presión y torque que se dan porque la carga está aplicada a una distancia de la guía. Por esto el agarre de la celda de carga está lo más cerca posible del tornillo.

Para el eje \hat{x} se diseño e imprimió en 3D una plataforma con guía trapezoidal y tornillo interior, de forma que se puede trasladar la parte superior en dirección perpendicular al eje \hat{x} , completando el tercer eje del equipo (eje \hat{y}). Sobre la plataforma porta muestra hay una cuadricula de agujeros de 3 mm de diámetro que, junto con varillas de acero del mismo diámetro, permite sujetar la muestra de distintas formas. Para muestras circulares se utiliza un agarre de tres puntos de contacto: dos varillas fijas y una pieza extra que se agarra a la plataforma con dos tornillos más y tiene un tornillo que al roscarlo realiza la presión sobre la muestra que la mantiene inmóvil.

El diseño de la plataforma es práctico en cuanto a la posibilidad de sujetar muestras de distinta geometría con combinaciones de varillas y tornillos. Además es útil como una interfaz para realizar nuevos ensayos, como por ejemplo un accesorio para ensayo pin-on-disk podría tener una base con varillas que encastre en la plataforma, y sobre ella tener otra plataforma giratoria con un motor incluido que haga girar las muestras.

Originalmente ambos vagones iban a ser mecanizados en acero inoxidable cuando se hubiera verificado el diseño con los prototipos impresos en 3D. Este tipo de piezas usualmente se imprime con un relleno no sólido, como un panal de abejas. En este caso en cambio se las imprimió con un relleno sólido, y en el uso del prototipo se observó que resisten las cargas impuestas por el ensayo sin romperse. Por esto se decidió conservar estas piezas y modificar los diseños cuando surja alguna falla o fractura en los vagones.

El equipo se controla desde la caja de electrónica que tiene como interfaz una pantalla LCD, un encoder rotativo para interactuar con el menú que se muestra en la pantalla, y un joystick que controla el movimiento de los motores y permite elegir el origen del ensayo. En la parte trasera se ubica la entrada y el interruptor de corriente y en el lateral la salida de USB. Para realizar un ensayo el usuario debe prender el equipo con el interruptor y luego conectar el cable USB a la computadora. Los datos de la medición se obtienen con algún programa que lea serial mediante USB, por ejemplo el [SerialPlot](#), que además grafica los datos en tiempo real.

Antes insertar la muestra a medir se verifica que la punta diamantada está a una distancia

prudente de la plataforma. Una vez sujeta la muestra en la plataforma, con la perilla selectora se elige la función **Definir origen** para mover con el joystick los vagones y dejar la punta diamantada sobre la muestra, a un par de milímetros de la superficie. Si se toca la superficie en este proceso la punta se eleva automáticamente de forma de no quedar en contacto con la muestra. Haciendo click con la perilla selectora se acepta esa posición como origen del ensayo. Luego se elige la función **Medir**, y se muestra un menú con las opciones del ensayo: fuerza inicial y final, largo de la raya y velocidad de medición. Habiendo modificado estos parámetros según el ensayo a realizar se hace click en **Medir** para iniciar el rayado.

En la computadora se grafica automáticamente la fuerza medida, la fuerza deseada y la desviación entre esas dos. Además se graban el tiempo, la posición de los motores, y los parámetros de medición. Una vez terminado el ensayo se traslada la muestra una distancia calibrada que la posiciona debajo del objetivo para sacarle fotos a la raya con el microscopio.

La foto de la raya se hace de manera ‘panorámica’: el usuario saca la primera foto desde la computadora, y luego presiona **Siguiente** en la pantalla del equipo. La muestra se desplaza una distancia calibrada para que haya un porcentaje de solapamiento con la foto anterior. El usuario entonces repite el procedimiento anterior hasta el fin de la raya, donde puede elegir terminar la operación o seguir investigando el ensayo. En cada paso se puede volver a la posición anterior presionando la opción **Anterior**.

Al finalizar la medición el equipo vuelve a la posición de origen, solo que esta vez a 0,2 mm de la superficie de la muestra, y así está listo para que se mueva la plataforma en la dirección \hat{y} para realizar otro ensayo.

Cuando se realizan todos los ensayos requeridos se elige la opción **Despejar muestra** del menú principal para que la punta diamantada se retraiga una distancia cómoda para sacar la muestra de la plataforma.

Terminadas las mediciones se puede pasar a analizarlas en la computadora. Para esto se creó un programa **scratch-view** que permite sincronizar la fuerza medida en cada raya con la foto panorámica.

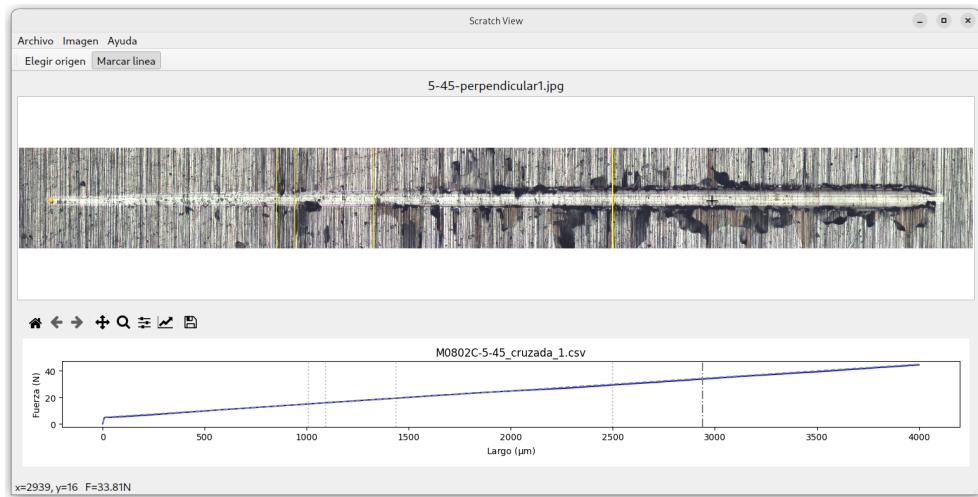


Figura A.2: Ventana del programa scratch-view en funcionamiento. Se estudia un ensayo dinámico leyendo del gráfico inferior la fuerza realizada en cada punto de la raya.

El funcionamiento es simple: primero se usa una macro de Fiji (ImageJ) para hacer la foto panorámica utilizando el plugin Image Stitching [30], basta con darle la carpeta donde están todas las fotos de una raya para que guarde el resultado de la imagen panorámica en la carpeta superior a esa.

Luego se importa la panorámica y el .csv de la medición a scratch-view con el menú Abrir o arrastrando los archivos a la ventana del programa. En la sección superior aparece la foto y en la inferior un gráfico de la medición (figura A.2). La ventana de fotos tiene controles normales para explorar imágenes, arrastrar el cursor haciendo click mueve la imagen, y la rueda del mouse controla el zoom. Para sincronizar ambas ventanas se pulsa el botón Definir origen y se hace click derecho en el comienzo de la raya ¹. Automáticamente se muestran en la parte inferior la posición del cursor en μm y la fuerza ejercida para esa posición. Seleccionando el botón Marcar líneas se pueden marcar las fracturas de interés con el click derecho.

Finalizado el estudio de una raya se pueden exportar la imagen con las líneas grabadas y un archivo de texto con la información del ensayo, junto con las posiciones y fuerzas de las líneas marcadas.

En resumen, esta interfaz gráfica agiliza considerablemente la determinación de las cargas críticas en los ensayos de rayado y permite compartir y archivar los resultados de cada estudio.

A.2. Electrónica

El equipo de rayado se controla con un microcontrolador ESP32 programado en Arduino/C++. Este está conectado mediante SPI a la pantalla LCD y a los controladores de los motores que son los encargados de traducir los pulsos digitales del microcontrolador

¹Aunque el equipo está calibrado para que el principio de la raya siempre ocurra en el mismo lugar de la primera foto, se recomienda usar una carga inicial que deje una marca visible para reconocer el inicio de la raya (5N es apropiado).

a pulsos específicos para el motor con el voltaje de la fuente de 24V (figura A.3). Este modelo en particular se eligió por ser el mejor del mercado en cuanto a lo silencioso del movimiento y la precisión de los comandos entregados al motor.

La celda de carga mide la fuerza ejercida usando *strain gauges*, resistencias especiales que cambian de valor cuando se deforman. Están conectadas en forma de puente de Wheatstone para poder medir los pequeños cambios en resistencia. Los cuatro cables de salida se conectan a un módulo Hx711 que consiste de un amplificador seguido de un ADC. La fuerza realizada se lee con el ESP32 directamente del modulo Hx711.

Se han reportado casos de desvío y errores en la señal de salida de los módulos Hx711, centrados en cambios de temperatura entre la celda y el módulo, o efectos termoeléctricos parasitarios. Aunque los efectos no son mayores considerando las cargas medidas (decenas de mN), para aliviar estos problemas la celda de carga se resetea cuando se prende el equipo, y además se incluyó una rutina para hacer práctica la recalibración del equipo.

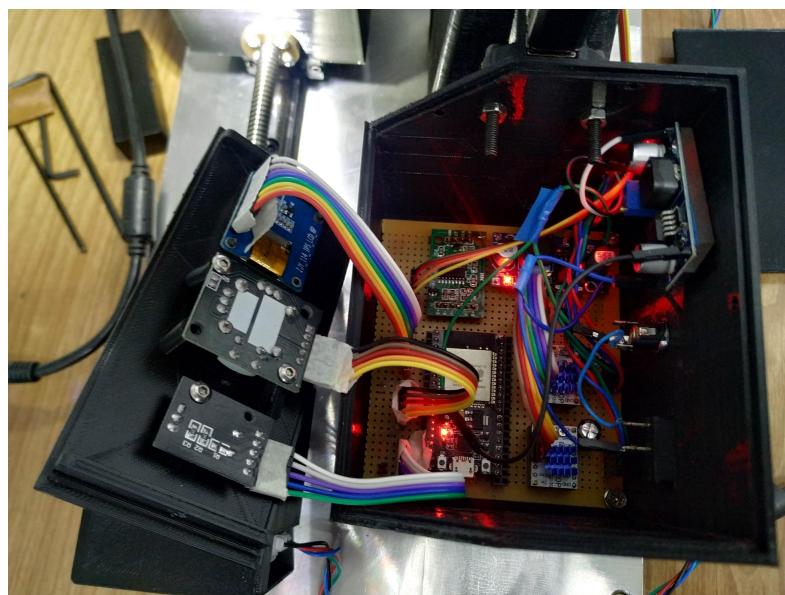


Figura A.3: Interior de la caja de control. Se observan la pantalla y controles del lado izquierdo, están conectados a la electrónica en una placa perforada.

Toda la electrónica está montada sobre conectores rectos a una placa perforada (figura A.3). De forma similar los periféricos están montados en el frente de la caja de control y están conectados por cables a pines machos en la placa perforada. Esto hace mas fácil el ensamblado y reparación del equipo en el futuro.

La fuente de potencia utilizada es de 24V y 4A, la mayor parte de esa corriente la consumen los motores. Esos 24V se convierten a 5V mediante un módulo *step down*, y este voltaje se usa para alimentar las luces LED del microscopio y el ESP32. El microcontrolador en sí tiene otro conversor incorporado para trabajar a 3,3V, y a esa tensión se conectan el resto de los periféricos. Un segundo *step down* brinda 5V para alimentar las luces del microscopio que están conectadas por fichas USB en la parte izquierda de la caja de electronica.

A.3. Programación

El código Arduino escrito para controlar el equipo saca provecho de varias librerías de código abierto: `TFT_eSPI` para el uso de la pantalla, `ArduinoMenu` para la funcionalidad del menú, `FastAccelStepper` para el control de los motores, `HX711` para la lectura de la celda de carga, y `PID` para la implementación del PID.

El programa está escrito en secciones: la primera son definiciones globales, la segunda es la definición de los menús, estos llaman a funciones definidas al final. La tercera sección tiene la función principal de todo el programa `medir()` que toma los parámetros de la medición (definidos como variables globales ²) y dirige de principio a fin toda la medición. Cada medición está separada en 3 etapas:

- 1) Acercamiento: la punta se acerca a la muestra a una velocidad proporcional a la fuerza inicial. Se utiliza el mismo sensor de fuerza para saber el momento en el que la punta toca la muestra. La velocidad se define proporcional a la fuerza inicial para que se llegue mas rápidamente a la fuerza inicial. Si esto no fuera así se debe esperar mucho más hasta que la punta ejerza la fuerza inicial de la medición.
- 2) Estabilización: el siguiente 10% de la fuerza inicial se consigue en esta etapa, moviendo la punta a 1/4 de la velocidad de acercamiento. Cuando se consigue una fuerza 0,5 N menor que la fuerza inicial se pasa a la siguiente etapa.
- 3) Medición: se pone en movimiento el motor del eje x y se mide la fuerza aplicada.³ Esta señal de fuerza la usa la librería PID para calcular el output necesario para llegar al setpoint que elegimos. Si la fuerza es mayor al valor requerido se retrae la punta con una velocidad igual al output del PID, y si es menor se avanza la punta con la misma velocidad. El setpoint es constante e igual a la fuerza inicial en el caso de una medición estática. Para una medición dinámica se calcula como el valor que le corresponde a la posición actual en x en una interpolación lineal entre la fuerzas inicial y final.

En cada etapa se comunica con la computadora mediante `serial` el tiempo, las posiciones, la fuerza ejercida, el `setpoint`, el `output` del PID, y la diferencia absoluta entre el `setpoint` y la fuerza ejercida.

Uno de los parámetros que define y caracteriza el ensayo es la tasa de carga, definida como fuerza aplicada por distancia

$$T = \frac{\partial L}{\partial x} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}} \right]$$

donde L es la carga instantánea, por defecto igual a 10N/mm según el valor estándar. Esta definición es importante porque de este valor depende la carga crítica obtenida, y se pueden cambiar la velocidad de la muestra y la velocidad de la carga si la tasa de carga se mantiene constante [32].

La frecuencia de adquisición de la carga durante el ensayo está limitada por el módulo `HX711` a 10 Hz y brinda buenos resultados en cuanto a resolución de la fuerza instantánea. El mismo tiene un modo de lectura rápido que introduce mas ruido en las mediciones,

²Esto aunque no es ideal, es una limitación que impone la librería que construye el menú.

³Esto es posible gracias a que la librería de control de motores funciona de forma esencialmente asíncrona: envía los pulsos a los motores con `timers` de interrupción.

pero que puede servir en una modificación a futuro donde se usen más celdas de carga para medir la fuerza tangente, por ejemplo.

El código fuente del equipo se encuentra bajo licencia GPLv3 en un [repositorio](#) de github junto a los planos y archivos 3D de piezas fabricadas.

A.4. Calibración

El movimiento mínimo que pueden realizar los ejes determina la precisión con la que se realiza todo el ensayo. Esto es particularmente sensible en el caso del eje y, ya que el control automático de fuerza requiere de un control preciso del movimiento. Los motores, tornillos y controladores (siguiente sección) especifican automáticamente la definición espacial del equipo del siguiente modo: el número de pasos del motor es la cantidad de posiciones angulares en los que puede estar el eje. Para este modelo de motor son $N = 200$ pasos y los tornillos tienen un paso de $p = 1$ mm. Los controladores además pueden subdividir cada paso del motor en pulsos más chicos (*microsteps*) y así consiguen un movimiento más suave. En este caso se usa un *microstepping* de $M = 256$, entonces cada pulso que manda el controlador será un $\frac{1}{200*256}$ avo de revolución, es decir 0,007 grados por lo que el movimiento lineal producido es de 7,031 μ m.

Por otro lado se caracterizó la señal de respuesta de celda de carga. En primer lugar se comprobó que la orientación de la celda no afecta la medición colocando pesas patrón sobre la celda en cada orientación. En general, al prenderse el equipo el programa toma 20 mediciones del peso para definir un cero. Las mediciones de carga luego de hacer este 'tare' tienen un valor promedio de (6 ± 28) u.a.. Para comprender el nivel de ruido en la señal y como afecta los valores medidos primero se debe pasar ese valor a unidades de carga. La calibración de la celda se realizó cargandole pesas de 100g a 4kg. En la figura A.4 se muestra la respuesta de la señal frente a esas cargas. Un ajuste lineal a esa recta resulta en un $R^2 = 1,00$. La pendiente del ajuste dividido por g es el coeficiente de calibración que debe aplicar el programa para entregar resultados en Newton como se ve en el eje derecho de la figura.

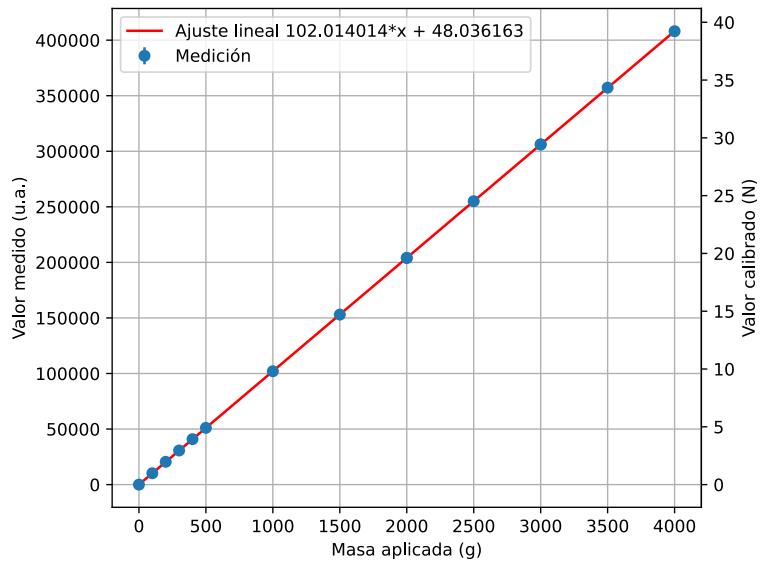


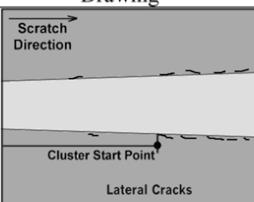
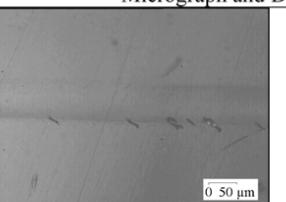
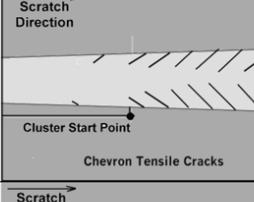
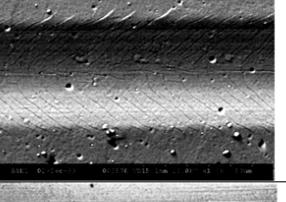
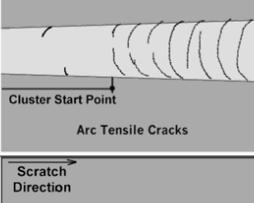
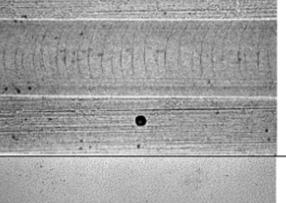
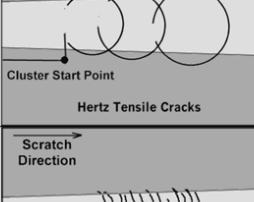
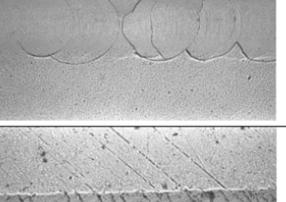
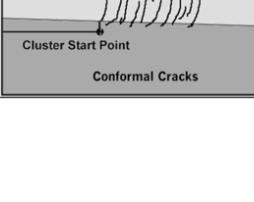
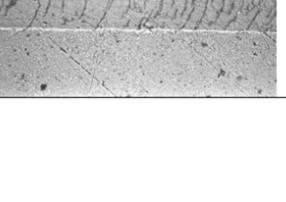
Figura A.4: Calibración de la celda de carga con pesas patrón.

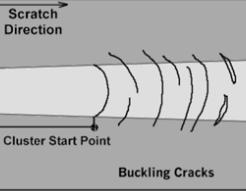
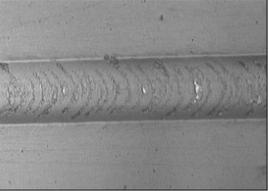
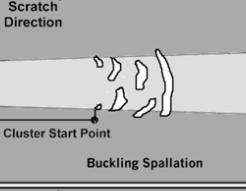
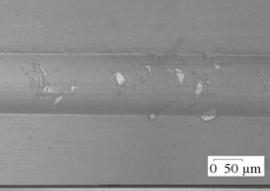
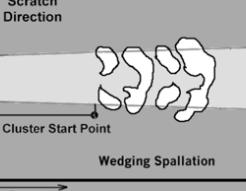
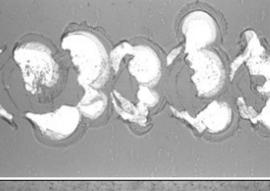
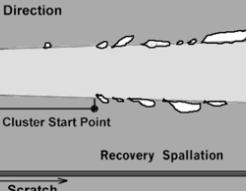
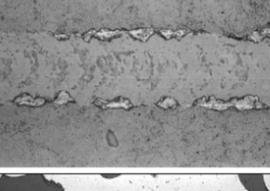
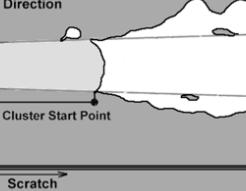
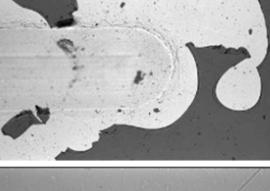
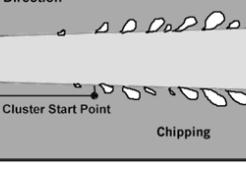
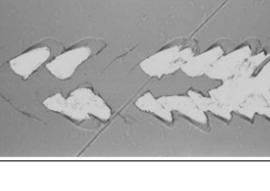
Con esta calibración el valor para carga cero es anterior es de $(0,5 \pm 2,7)$ mN. Para las cargas utilizadas en el ensayo (5 – 70 N) esta incerteza se encuentra entre 0,05 – 0,004 %.

Apéndice B

Atlas de fallas por rayado

En este apéndice se reproducen los ejemplos ilustrativos recopilados en la norma ASTM C1624 [24].

Term	Drawing	Micrograph and Description
Lateral Cracks		 <p>Lateral Cracks PACVD DLC (2.3 μm) on hardened and polished M42 steel (66 HRC); Lc = 17 N (Micrograph Source 1)</p>
Forward Chevron Tensile Cracks		 <p>Forward Chevron Tensile Cracks PVD CrN coating (1.9 μm thick) on polished tool steel (HV 720). Lc = 2 N (Micrograph Source 2)</p>
Arc Tensile Cracks		 <p>Arc Tensile Cracks PVD Cr-0.5% C (5 μm) on hardened and ground M2 Steel (64 HRC); Lc = 15 N (Micrograph Source 3)</p>
Hertz Tensile Cracks		 <p>Hertz Type Circular Cracks PVD AISI 316 - 10% N (10 μm) on polished 316 steel (155 HB); Lc = 28 N (Micrograph Source 3)</p>
Conformal Cracks		 <p>Conformal Cracks Arc-discharge DLC (0.4 μm) on annealed and polished 440B steel (260 HB); Lc = 8 N (Micrograph Source 1)</p>

Buckling Cracks			Buckling Cracks PVD DLC (2.0 μm) on hardened and polished M42 steel (66 HRC); $L_c = 54 \text{ N}$ (<i>Micrograph Source 1</i>)
Buckling Spallation			Buckling Spallation PVD DLC (2.0 μm) on hardened and polished M42 steel (66 HRC); $L_c = 57 \text{ N}$ (<i>Micrograph Source 1</i>)
Wedging Spallation			Wedging Spallation Along the Scratch Crack PACVD DLC (3.3 μm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); $L_c = 43 \text{ N}$ (<i>Micrograph Source 3</i>)
Recovery Spallation			Recovery Spallation at the Border of the Scratch Crack PVD TiN (1.4 μm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); $L_c = 37 \text{ N}$ (<i>Micrograph Source 3</i>)
Gross Spallation			Large Area Interfacial Spallation PACVD DLC (2 μm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); $L_c = 10 \text{ N}$ (<i>Micrograph Source 3</i>)
Chipping			Chipping from Forward Chevron Cracks PACVD DLC (3.3 μm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); $L_c = 29 \text{ N}$. (<i>Micrograph Source 3</i>)

Tesis disponible bajo Licencia Creative Commons

Atribución – No Comercial – Compartir Igual (BY-NC-SA) 4.0

Buenos Aires, Argentina

2024