

EFECTO DE LA NITRURACIÓN POR PLASMA PACVD SOBRE LA ADHERENCIA ENTRE UN SUBSTRATO DE ACERO AISI M2 Y UN RECUBRIMIENTO DE TiN¹

Patricia M. Perillo²
Norma Mingolo³

Resumen

El presente trabajo tiene como objeto contribuir al mejor conocimiento de los métodos de mejora de adherencia basados en la nitruración previa del sustrato para el caso de recubrimientos de TiN producidos por PACVD (plasma assisted chemical vapor deposition). A tal efecto se utilizó un reactor de plasma tanto para los recubrimientos de TiN como los correspondientes pretratamiento del sustrato. Las experiencias se realizaron utilizando sustratos planos de acero para herramientas AISI M2. En el caso del proceso dúplex se analizó en detalle el efecto de la duración del proceso de nitruración sobre la adherencia del recubrimiento. Se analizó el mecanismo responsable de la mejora de la adherencia y las condiciones óptimas para la aplicación del método estudiado.

Palabras claves: TiN; Adherencia; Tratamiento dúplex.

Effect of PACVD plasma nitriding on adhesion between a AISI M2 steel substrate and a TiN coating

Abstract

The aim of the present work is to contribute to better knowledge of the methods for adhesion improvement from the nitriding of substrates previous to the TiN coatings deposition produced by PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). The corresponding nitriding treatment and the TiN coatings depositions on the AISI M2 steels substrates was performed in a plasma reactor. For the duplex-treatment was analyzed the effect of the nitriding process duration on the coating adhesion. The responsible mechanism of the better adhesion and the optimal conditions to studied method application was analyzed.

Key words: TiN; Adhesion; Duplex-treatment

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Comisión Nacional de Energía Atómica, UAMateriales, CAC. Buenos Aires, Argentina. Email : perillo@cnea.gov.ar

³ Comisión Nacional de Energía Atómica, UAMateriales, CAC. Buenos Aires, Argentina.

INTRODUCCIÓN

El proceso de difusión de nitrógeno en aleaciones ferrosas es conocido desde hace décadas para mejorar sus propiedades superficiales y se denomina genéricamente como “nitruración”. Tanto la nitruración como la “carburización” y la “carbo nitruración” corresponden a los denominados procesos de endurecimiento superficial o “case hardening” y tienen un amplio uso industrial.⁽¹⁾ El material nitrurado tiene las siguientes propiedades: 1) alta dureza superficial 2) considerable dureza en caliente hasta ~500°C (temperatura del proceso de nitruración); 3) baja deformabilidad; 4) altas tensiones residuales compresivas en la capa superficial, que incrementan la resistencia a la fatiga y la resistencia al desgaste; 5) resistencia a la corrosión (para aceros al carbono). Un tratamiento dúplex que combina un proceso de difusión y un recubrimiento cerámico ha sido desarrollado en un intento de mejorar el rendimiento tribológico y la resistencia a la corrosión.

OBJETIVOS

Resulta de interés, desde el punto de vista de la vida útil de las herramientas de corte sometidas al desgaste mecánico, el estudio en la mejora de las propiedades superficiales de las mismas. En el presente trabajo, se analiza un acero rápido AISI M2, entre los conocidos de uso para herramientas de corte, a fin de mejorar el endurecimiento superficial. A tal fin, se ha efectuado un tratamiento dúplex de nitruración y deposición de TiN por plasma PACVD considerando que este tratamiento puede mejorar el comportamiento a desgaste de las piezas tratadas.

Se analizan las propiedades de los recubrimientos producidos sobre sustratos del acero nitrurado bajo distintos tiempos de nitruración, manteniendo constantes las otras variables del proceso de nitruración por plasma. A partir de los resultados obtenidos, se determina como se relacionan la microdureza, microestructura, densidad, tensiones residuales y adherencia de los recubrimientos producidos en función de las variables del proceso de plasma.

EXPERIMENTAL

El sustrato está hecho de acero rápido (AISI M2) cuya composición es: 0.95 % C, 0.24 % Si, 4.5% Cr, 0.3% Mn, 4.5% Mo, 4.5 % W, 1.6 % V y el resto Fe. Las muestras planas fueron obtenidas del material laminado, luego rectificadas y sometidas a un tratamiento de templado a 1200° C y dos revenidos a 550° C.

El equipo utilizado se ilustra en la Figura 1. Los electrodos principales, separados 70 mm, se conectaron como ánodos y el electrodo portasustrato se conectó como cátodo. El plasma se produjo en base a una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en proporciones de 70 % -30 % a una presión total en la cámara de proceso de 5 Torr. Los flujos de gases se ajustaron a 30 cm³ /min para N₂ y 70 cm³ /min para H₂, tomando como referencia la presión atmosférica. La tensión de operación fue de -450 V y la corriente de 100 mA, que corresponde a una densidad de corriente de 10 mA/ cm². Antes de iniciar la nitruración cada sustrato se precalentó por efectos de bombardeo iónico (Ar-H₂) hasta una temperatura de aproximadamente 500 °C. Al iniciarse dicho proceso se reemplazó el Ar por N₂ manteniendo la misma temperatura. Se obtuvieron muestras nitruradas con tratamientos comprendidos entre 1 y 10 horas de proceso. Se determinó por diferencias de peso que el espesor

de la capa removida por este proceso de pulido era de $0,25 \mu\text{m}$ con una dispersión del 4 %. En todos los casos, se midió el espesor de la capa de difusión de nitrógeno en el acero, utilizándose a tal efecto mediciones del perfil transversal de microdureza, como así también por fractura y observación de la superficie de fractura por SEM.

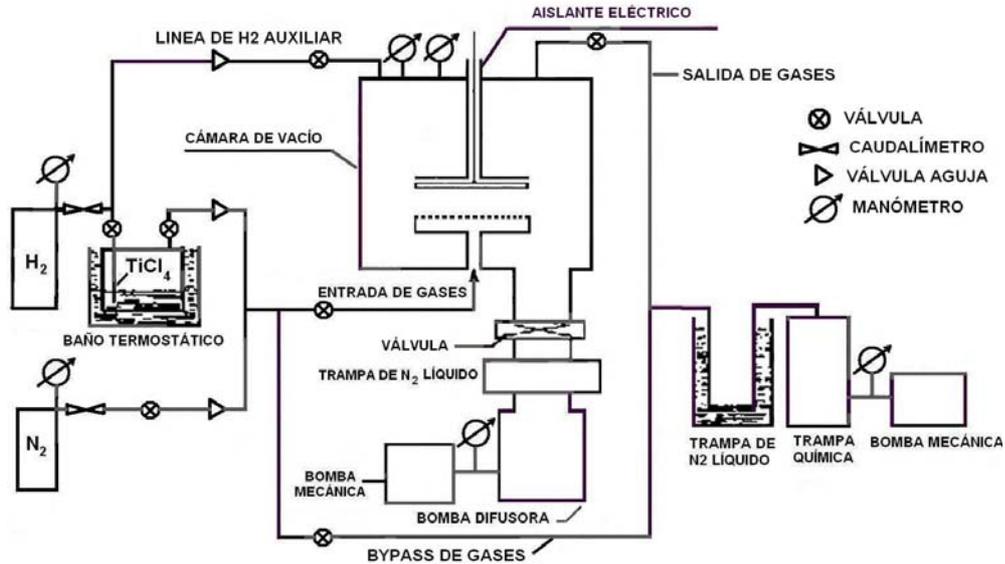


Figura 1. Esquema del reactor utilizado para proceso dúplex.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación del Espesor de la Capa Niturada

En la medición de los perfiles transversales de microdureza se tomaron muestras nitruradas durante 3, 5 y 10 hs. Cada muestra fue seccionada, incluida en resina epoxi y pulida y se midió el perfil transversal correspondiente. En estas condiciones se determinó el espesor efectivo tomando como referencia un valor de microdureza 10 % superior al de la microdureza del material no nitrurado de cada muestra. Los resultados se muestran en la Figura 2.

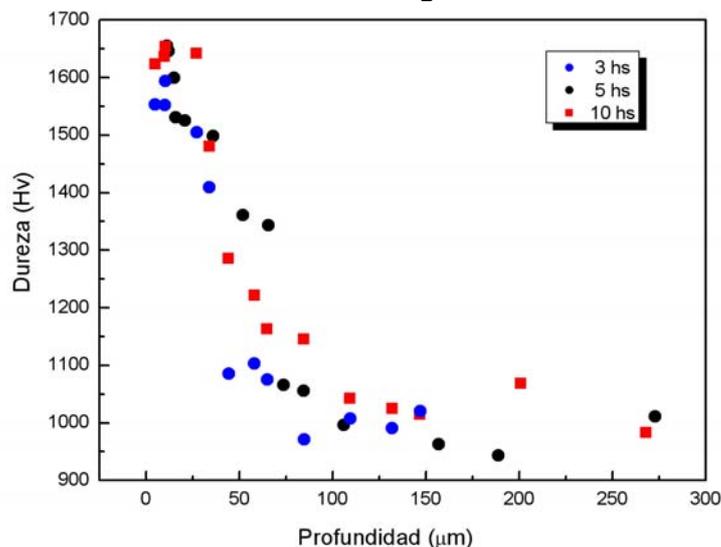


Figura 2. Perfil de dureza luego de 3, 5 y 10 hs de nitrado previo.

Complementariamente se midió el espesor de la zona de difusión por observación de la fractura de muestras nitruradas con distintos tiempos de proceso utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). A las muestras se les practicaron muescas, se sumergieron en N_2 líquido para que fragilicen y luego se fracturaron con un golpe brusco. La Figura 3 ilustra una fotografía obtenida con el microscopio electrónico de barrido con una magnificación de 800X, de un substrato nitrurado durante 5 hs en la que la zona de difusión, de aproximadamente $60 \mu m$ de espesor, se distingue claramente del material no nitrurado.

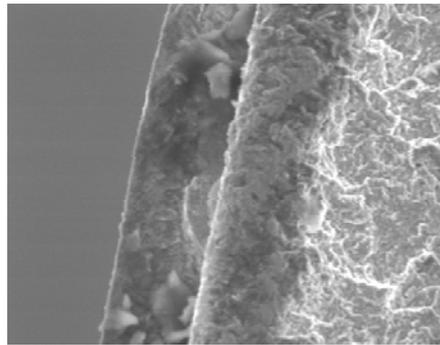


Figura 3. Micrografía de la superficie de fractura de un espécimen con 5 hs de nitrurado.

La Figura 4 muestra la variación del espesor en función de los tiempos de nitruración.

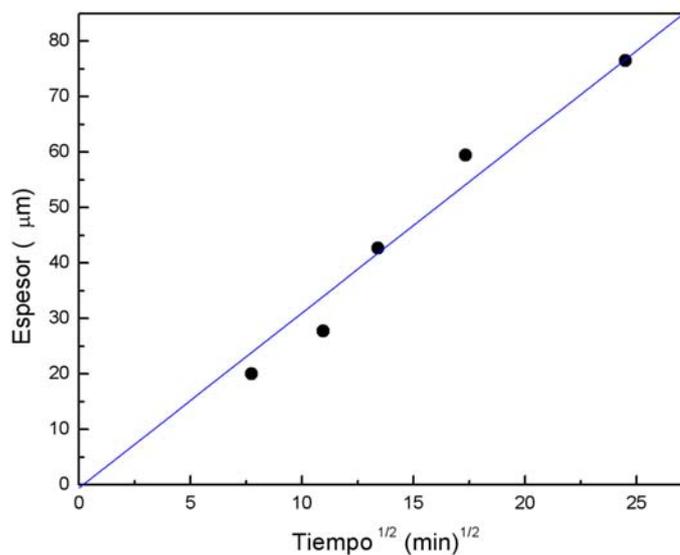


Figura 4. Espesor de la capa nitrurada en función del tiempo de proceso calculado por observación de la superficie de fractura.

Por ambos métodos se constata el aumento en el espesor de la región nitrurada al aumentar el tiempo de proceso. Se obtuvo un acuerdo razonable entre los espesores medidos y el hecho de que el espesor de la capa nitrurada determinado por fractura es inferior al obtenido por mediciones de microdureza es consistente con las referencias existentes al respecto.⁽¹⁾

Se determinó complementariamente el perfil cuantitativo de nitrógeno en substratos con diferentes tiempos de nitrurado con la microsonda electrónica, como se ilustra en la Figura 5. Desde el punto de vista cualitativo⁽²⁾ hay casi un 4% de concentración de nitrógeno en las proximidades de la superficie.

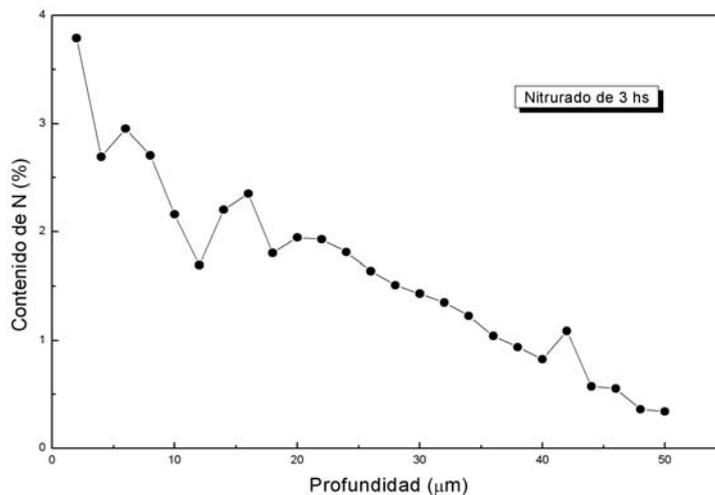


Figura 5. Contenido de nitrógeno en función de la distancia al borde del sustrato.

Se observa una disminución gradual en el contenido de nitrógeno hasta llegar a valores cercanos a 0 cuando la distancia es de 50 μm. Este valor coincide aproximadamente con el espesor de la capa nitrurada, según se desprende de las Figuras 4 y 5.

Dureza del Sustrato en Función del Tiempo de Nitruración

Las mediciones de dureza se realizaron empleando un microdurómetro Vickers marca Akashi MVK-H2. El valor medio de los promedios de microdureza de las muestras es de 880 Hv con una dispersión del 5% y este valor se toma como referencia de la microdureza del sustrato virgen. Se midió la microdureza de los sustratos nitrurados. Las mediciones de la dureza de la superficie se llevaron a cabo después de remover por pulido con papel esmeril de malla 600 la capa superficial de óxido, i.e.: en condiciones similares a las previas al recubrimiento de TiN. Se empleó una carga de 50 g. El valor promedio de dureza en cada caso, tuvo una dispersión del 25 % correspondiente a los tiempos más bajos de nitruración. Los valores medios obtenidos se ilustran en la Figura 6.

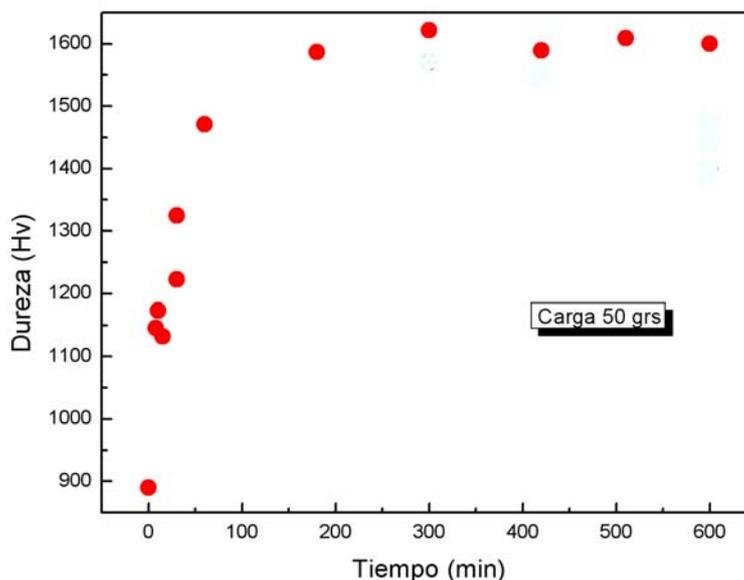


Figura 6. Dureza en función del tiempo de nitrurado.

Para tiempos cortos de nitruración debe considerarse hasta que punto las mediciones están afectadas por el efecto del sustrato. Para una impronta hecha con 50 gs de carga en un sustrato virgen, la diagonal de la misma es del orden de 15 μm , lo que determina una profundidad de la impronta de $\sim 2 \mu\text{m}$. Si se toma una relación de “profundidad impronta” / “espesor capa nitrurada” de 10 a efectos de que no haya influencia de sustrato, puede concluirse que todas las mediciones de microdureza realizadas sobre capas nitruradas de espesor superior a los 20 μm (correspondiente a un tiempo de nitrurado de aproximadamente 25 min) no tendrían efecto del sustrato, pero las mediciones por debajo tenderían a subestimar la dureza de la capa nitrurada, lo que afecta sólo una reducida parte de los resultados de la Figura 6. En consecuencia, los resultados presentados en dicha Figura reflejan en forma correcta, en su mayor parte, el endurecimiento superficial del sustrato con el tiempo de nitrurado e indican que la dureza superficial alcanza un valor máximo a partir de aproximadamente las 3 horas de proceso, manteniéndose luego casi constante. Este resultado es consistente con la observación de la formación de precipitados de CrN a partir de las 3 horas de proceso, los cuales son los responsables del endurecimiento superficial del material.⁽³⁾

Análisis de Fases y Tensiones Residuales por Difracción de Rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para la determinación de fases y tensiones residuales del acero AISI M2 previo y posterior al tratamiento de nitruración. Los difractogramas para la determinación de las fases presentes se realizaron con un equipo Philips PW3710 y utilizando radiaciones de $\text{CoK}\alpha$ y $\text{CuK}\alpha$ a fin de analizar las distintas profundidades en la capa nitrurada. Las mediciones de las tensiones residuales se realizaron con un equipo Rigaku Strainflex con radiación de $\text{CrK}\alpha$ y utilizando el método del $\sin^2 \psi$.

Evolución de las fases durante la nitruración

En la Figura 7 se muestran los difractogramas obtenidos con radiación de $\text{CoK}\alpha$ y correspondientes al acero AISI M2 previo y posterior a la nitruración para distintos tiempos. En el estado inicial, se observan las fases características del acero que consisten en una fase mayoritaria de $\text{Fe-}\alpha$ y carburos del tipo $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ y VC.

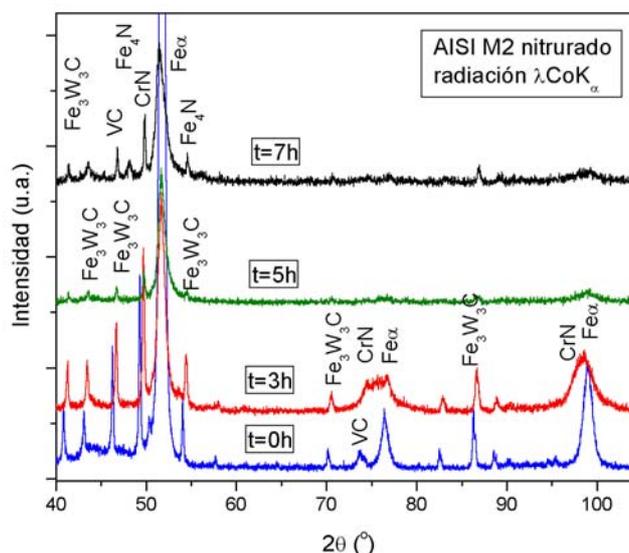


Figura 7. Difractogramas del acero AISI M2 nitrurado en distintos tiempos

Para tiempos iguales o mayores de 3 h también se detecta la fase CrN y la formación de este compuesto es el responsable de la marcada diferencia en los valores de dureza del material nitrurado y del sustrato base.⁽³⁾ La aparición del nitruro de cromo a las 3 h coincide aproximadamente con el tiempo para el cual se alcanza el máximo de dureza del material, según los resultados presentados en la Figura 6, lo que sugiere que ese máximo de dureza está asociado a la aparición de nitruro de cromo.

Para tiempos de nitruración superiores a 5-7 h se detecta la fase (γ' -Fe₄N) correspondiente a la formación de la “capa blanca” superficial, tal como se observa en la Figura 7. Esta fase es indeseable desde el punto de vista de la adherencia de un recubrimiento al sustrato nitrurado, por su fragilidad y tendencia al desprendimiento de la película. Este resultado es consistente con lo observado por otros investigadores, ya que la capa blanca tiene un tiempo característico de formación y recién aparece cuando la concentración de nitrógeno en solución sólida alcanza un equilibrio con la fase γ' .⁽⁴⁾ El tiempo de incubación para la formación de la fase (γ' -Fe₄N) sobre la superficie es función de la temperatura de nitruración, el potencial de nitrógeno (esencialmente la relación de concentraciones N₂/H₂) y la composición química del sustrato.⁽⁵⁾

Considerando que la fase (γ' -Fe₄N) se localiza en una capa blanca superficial, se determinaron también los difractogramas con radiación de CuK α , la cual presenta una menor profundidad de penetración en el material respecto a la radiación de CoK α . En el difractograma obtenido con radiación de CuK α (Figura 8) para la muestra nitrurada 10h, se puede apreciar con mayor detalle la presencia de la fase (γ' -Fe₄N) en la superficie del material nitrurado.

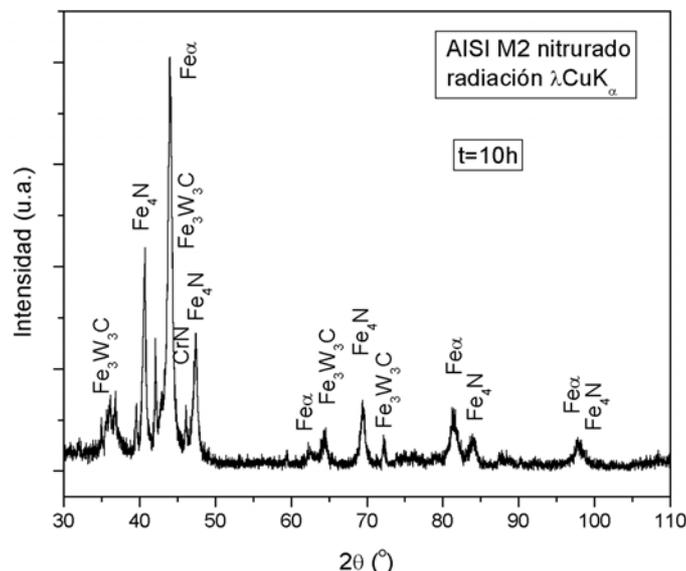


Figura 8. Difractograma del acero AISI M2 nitrurado durante 10 h.

Efectos de la nitruración sobre las tensiones residuales

Se determinaron las tensiones residuales biaxiales en las diferentes muestras del acero M2 previo y posterior al tratamiento de nitrurado por plasma. Se observó que el calentamiento inicial asociado al proceso de nitruración a una temperatura de ~500°C, produce una importante relajación de tensiones residuales en el acero AISI M2 sin nitrurar (0h) con valores del orden de $\sigma \sim -216$ MPa. Posteriormente, durante la nitruración la incorporación de nitrógeno al material produce un notable aumento

de las tensiones compresivas que depende del tiempo de nitrurado, según se muestra en la Figura 9.

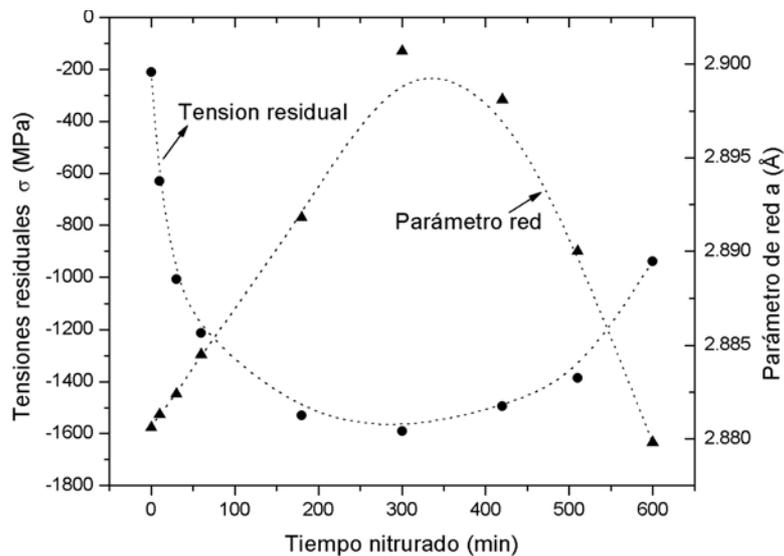


Figura 9. Tensiones residuales y parámetro de red en función del tiempo de nitrurado para la mezcla 70 H₂-30 N₂

Durante la nitruración se producen diferentes cambios microestructurales (microdeformaciones, tamaño de grano) en la capa nitrurada. A medida que el nitrógeno difunde en el material se produce la expansión del parámetro (a) de la red de Fe- α (Figura 9) y consecuentemente las capas superficiales del material se dilatan con respecto al centro del mismo.⁽⁶⁾ En consecuencia, se generan tensiones residuales compresivas, las cuales se incrementan notablemente con un máximo para un tiempo de nitrurado de 5h. A mayores tiempos, se observa una relajación de las tensiones por efecto de la precipitación de nitruros.

A partir de los difractogramas obtenidos para distintos tiempos de nitruración (Figuras 7 y 8), se detecta un incremento en la presencia de nitruros del tipo Fe₄N y que coinciden con la disminución del parámetro de red del Fe- α y las tensiones residuales (Figura 9). Este comportamiento para tiempos de nitruración superiores a 5h, se puede relacionar con la disminución en la incorporación del nitrógeno en la red de Fe- α , favoreciendo la formación de nitruros Fe₄N y una relajación de las tensiones residuales para acomodar las tensiones entre la matriz de Fe y los precipitados.

Proceso Dúplex de Nitruración-recubrimiento de TiN

El proceso dúplex consiste en una nitruración por plasma seguido por una deposición de TiN asistida por plasma. El proceso dúplex es de interés industrial para obtener recubrimientos con una mejor adherencia y con mayor resistencia al desgaste y está adquiriendo una creciente importancia al momento.⁽⁷⁾

En el presente trabajo este proceso es del tipo PACVD (plasma assisted Chemical Vapor Deposition).

Todas las muestras a ser recubiertas fueron sometidas a una rigurosa limpieza superficial. Para el proceso de deposición del TiN se utilizó una mezcla de H₂, N₂ y TiCl₄ a una presión total de 1 Torr y flujos de 500 cm³/min de H₂, 20 cm³/min de N₂ y 5 cm³/min de TiCl₄, tomando como referencia la presión atmosférica. El

substrato se mantuvo a 550 °C utilizando un calefactor resistivo insertado en el electrodo auxiliar de soporte y se ajustó el potencial del sustrato durante la deposición a -300 V. Se determinó el espesor de los recubrimientos utilizando el método del Calotest.⁽⁸⁾ Se obtuvieron películas de 4µm de espesor con una desviación promedio del 12,5%.

En la Figura 10 se comparan los difractogramas correspondientes a distintos tiempos del tratamiento de pre-nitrurado del acero. En todos los casos se puede identificar la fase TiN cúbica del tipo NaCl. Los parámetros de red (a) del TiN obtenidos en todas las muestras presentan un grado de expansión notable comparados con datos del TiN libre de tensiones ($a_0=4.2392\text{Å}$), lo cual explica la presencia de elevadas tensiones residuales compresivas (Figura 11) del orden de varios GPa.

Los picos de difracción de TiN correspondientes al tiempo de prenitruado de 5h se encuentran menos desplazados hacia la izquierda en las posiciones 2θ con respecto a otros tiempos. Este efecto queda reflejado en un mínimo de las tensiones residuales compresivas para un tiempo de 5h, tal como se observa en la Figura 11. La intercapa nitrurada contribuye a disminuir las tensiones residuales compresivas del recubrimiento de TiN para un tiempo de pre-nitrurado de 5h (Figuras 9 y 11) y de ésta manera se favorece la adherencia del TiN al sustrato.

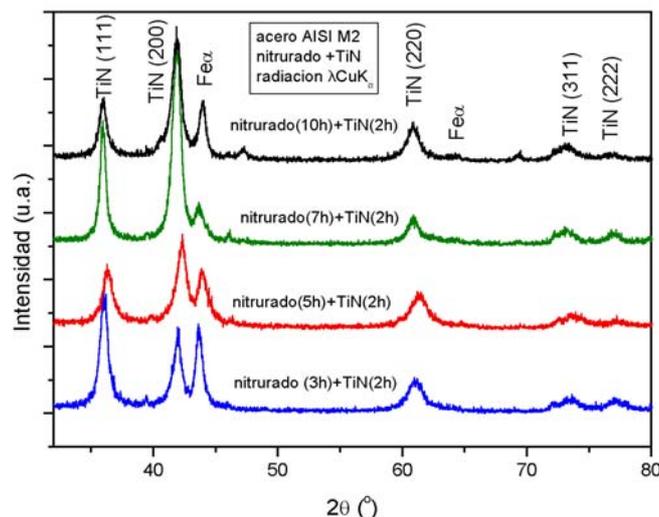


Figura 10. Difractogramas del acero AISI M2 con recubrimientos de TiN y pre-tratamiento de nitruración a distintos tiempos.

Medición de la Adherencia del TiN en Función del Tiempo de Nitrurado

La adherencia se midió usando un instrumento automático de rayado marca CSEM- Revetest. Se realizaron las mediciones de adherencia de los recubrimientos de TiN sobre sustratos con distintos tiempos de nitruración previa. En la Figura 11 se muestran los diferentes valores obtenidos, observándose que la mayor carga crítica corresponde a un tiempo de nitruración del orden de 5h. Este aumento en los valores de la carga crítica de la adherencia puede atribuirse principalmente al endurecimiento del sustrato por nitrurado. Para tiempos de nitrurado mayores a las 5 h se observa una brusca caída en la carga crítica de adherencia. Este resultado puede atribuirse a la formación de la capa blanca de Fe_4N que produce fragilidad, ya que esta capa no fue removida completamente al realizar el pulido previo a la deposición del TiN. Por otra parte, la mejor adherencia del TiN al sustrato observada para un tiempo de pre-nitrurado de 5h se relaciona con el menor valor obtenido de

tensiones residuales compresivas (Figura 11). Aunque las tensiones compresivas son deseables para retardar la propagación de fisuras producidas en el recubrimiento de TiN (6), la presencia de elevadas tensiones causan una pobre adherencia.

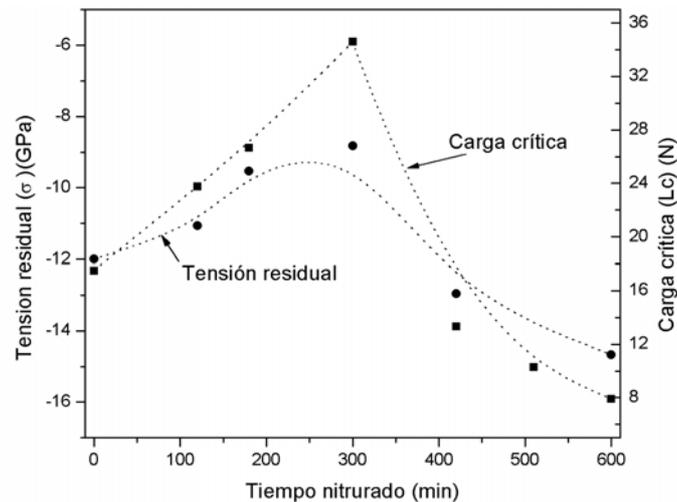


Figura 11. Adherencia y tensiones residuales del TiN en función del tiempo de nitrado previo

CONCLUSIONES

- La capa nitrurada crece inicialmente a un velocidad del orden de $15 \mu\text{m/h}$ para las presentes condiciones experimentales. El espesor de la capa de difusión de nitrógeno crece con $t^{1/2}$.
- La máxima microdureza alcanzada (1500-1600 Hv) que representa un aumento del $\sim 80\%$ es prácticamente independiente del tiempo de nitruración a partir de las ~ 3 hs de proceso.
- La formación de la capa blanca (γ' - Fe_4N) debe ser evitada por cuanto reduce significativamente la adherencia del recubrimiento.
- El proceso dúplex de nitruración-recubrimiento de TiN por plasma CVD permite incrementar la carga crítica de adherencia del recubrimiento en un factor ~ 2 con respecto a recubrimientos similares producidos sobre sustratos sin pretratamiento.
- La mejora de la adherencia observada está relacionada con el aumento de la microdureza del sustrato y la disminución de las tensiones residuales compresivas en el TiN.
- Existe un tiempo óptimo de nitruración (5h) para alcanzar un máximo de adherencia del recubrimiento, por cuanto se alcanza para el mismo la mayor dureza del sustrato, que se mantiene constante en tiempos superiores.

REFERENCIAS

- 1 Metals Handbook Vol 2 "Heat treating Cleaning and Finishing". The American Society for Metals, 8th Edition 93-166, 1975.
- 2 Mittemeijer E.J, Vogels A.B.P.and Van der Schaaf P.J. "Morphology and lattice distortions of nitrided iron and iron-chromium alloys and steels" J.of M. Science, v. 15 , p.3129-3140, 1980.
- 3 Jack K.H. "Nitriding" Proc. Conf. on Heat Treatment '73, The Metals Society, London, 1975.
- 4 Hanada Y., Bell, T. and Sun, Y. "Plasma nitriding of high strength low alloy bainitic steels" Surface Eng. v. 11,p.149-151, 1995.
- 5 Bell, T. and Sun, Y. "Modelling of plasma nitriding of low alloy steels" Surface Eng. v 11, p. 146-148, 1995.
- 6 Pal Dey S., Deevi S.C. "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N a review". Materials Science and Engineering, v. A342 , n 1-2 ,p. 58-79, febr. 2003.
- 7 Alsaran A, "Structural, mechanical and tribological properties of duplex-treated AISI 5140 steel Materials Characterization v. 54, n.1, p. 85– 92, jan. 2005.
- 8 H.Pulker. Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD. Expert Verlag, (1989).