

# MULTICAPAS DE METAL – CERÁMICO– CARBONO TIPO DIAMANTE (DLC): UN CAMINO PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SUPERDUROS

por

Gustavo Zambrano<sup>1</sup>, Henry Riascos<sup>2</sup>, Pedro Prieto<sup>1</sup>

## Resumen

**Zambrano, G., Riascos, H. & P. Prieto:** Multicapas de metal –cerámico– carbono tipo diamante (DLC): Un camino para la obtención de recubrimientos superduros. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 27(103): 225-231, 2003. ISSN 0370-3908.

El reciente desarrollo de la optimización de las aplicaciones de los recubrimientos duros requiere la producción de multicapas de películas con cambio gradual en su composición, incorporando un metal, un cerámico y carbono tipo diamante (DLC). En este trabajo se presenta una revisión sobre el estado actual del desarrollo de los materiales superduros en forma de multicapa, particularmente multicapas de W/ WC/ DLC o Ti/ TiC/ DLC y se muestran algunos resultados de las propiedades mecánicas y tribológicas de este tipo de multicapas producidas por pulverización catódica.

**Palabras clave:** Recubrimientos de DLC, recubrimientos superduros, multicapas.

## Abstract

The recent development of hard coatings requires a multilayer, functionally gradient approach, with gradually changing composition, incorporating metal, ceramic and diamond-like carbon (DLC). In this work the present development in the field of multilayer superhard materials is reviewed, particularly of W/WC/DLC or Ti/TiC/DLC multilayers obtained by sputtering and we present some results of their mechanical and tribological properties.

**Key words:** DLC coatings, superhard coatings, multilayers.

<sup>1</sup> Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, A. A. 25360, Cali, Colombia.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia.

## Introducción

Por definición los materiales “superduros” son aquellos materiales que tienen una dureza Vickers,  $H_v$ , que excede los 40 GPa. El interés en la búsqueda de materiales superduros pasó de ser una simple curiosidad científica para convertirse en la exploración de la posibilidad de sintetizar materiales que por su dureza se aproximaran o excedieran la del diamante. Desde el punto de vista de su importancia en aplicaciones tecnológicas deben tener además propiedades tales como alta tenacidad, resistencia al desgaste para ser utilizados como recubrimientos antidesgaste (por ejemplo depositándolos sobre aceros para herramientas de corte), resistencia a la oxidación, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción para aplicaciones en maquinado de piezas y una buena adherencia y compatibilidad con el sustrato sobre el cual se depositan. En la Figura 1 se muestra la dureza Vickers de una selección de materiales duros y superduros incluidas las heteroestructuras y los compuestos nanocrystalinos (“nanocomposites”) (Veprek S. 1999). Los materiales superduros pueden ser divididos en: *intrínsecos* tales como el diamante ( $H_v \approx 70 - 100$  GPa), el nitruro de boro cúbico ( $H_v \approx 48$  GPa) y posiblemente algunos compuestos ternarios del triángulo B-N-C (Rogl P. & Schuster J. C. 1992); y los materiales superduros *extrínsecos* tales como las multicapas de diferentes materiales y las superredes (“superlattices”) que son un arreglo periódico epitaxial de películas delgadas de diferentes materiales y que tienen espesores de algunos nanómetros (Kochler J. S. 1970). Más recientemente los compuestos nanocrystalinos tales como nc- $M_nN/a-Si_3N_4$  (donde  $M = Ti, W, V$  y otros nitruros metálicos de transición y a- $Si_3N_4$  es el nitruro de silicio) nc-TiN/BN, nc-TiN/  $TiB_2$  y otros materiales que se desarrollaron con durezas de 50 GPa y en el caso del nc-TiN/ $SiN_x$  con durezas de hasta 105 GPa (Veprek S. 1999).

Ahora bien, en particular los recubrimientos en forma de multicapas constan de dos capas de materiales diferentes que se depositan sobre un sustrato en forma alternada y generalmente de manera periódica. El espesor de las capas varía, pero se pueden llegar a producir capas con espesores de 1 nm o menos. A nivel microestructural el parámetro característico es la *longitud característica* o la también llamada *periodicidad* ( $\lambda$ ) de la multicapa o de la superred, que es igual a la suma de los espesores de los materiales de las dos capas que se alternan en la multicapa o en la superred. Por ejemplo, la capa del material metálico y la del cerámico (Figura 2).

Considerando que se pueden depositar multicapas amorfas o policristalinas que consten de una capa metálica y otra cerámica, y si le llamamos  $T_m$  al espesor de la capa

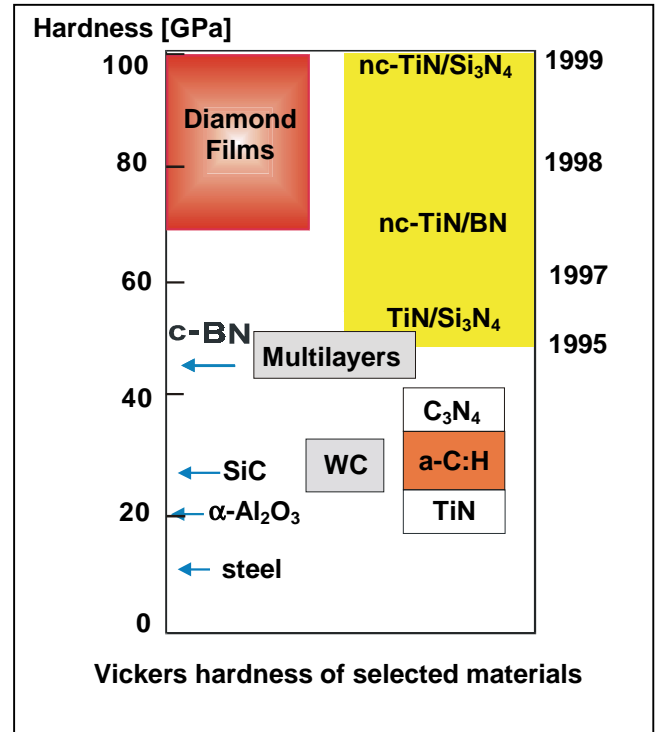


Figura 1. Dureza Vickers de una selección de materiales duros y superduros.

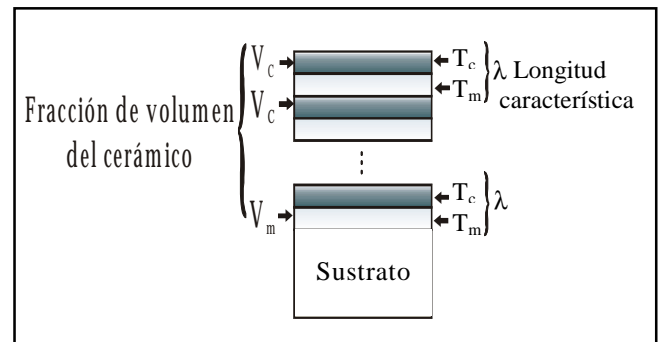


Figura 2. Parámetros de un recubrimiento en forma de multicapa.

metálica y  $T_c$  al espesor de la capa cerámica, entonces  $\lambda$  será igual a  $T_m + T_c$ . Podemos en consecuencia definir la fracción de volumen relativo de la capa cerámica ( $V_c$ ) como la razón entre el espesor de la capa cerámica y el período  $\lambda$  de la multicapa (Vales Silva M. F., et al. 2000):

$$V_c = \frac{T_c}{(T_c + T_m)} \quad (1)$$

Estos dos parámetros se ajustan de tal manera que el espesor de la capa cerámica sea menor que el tamaño del

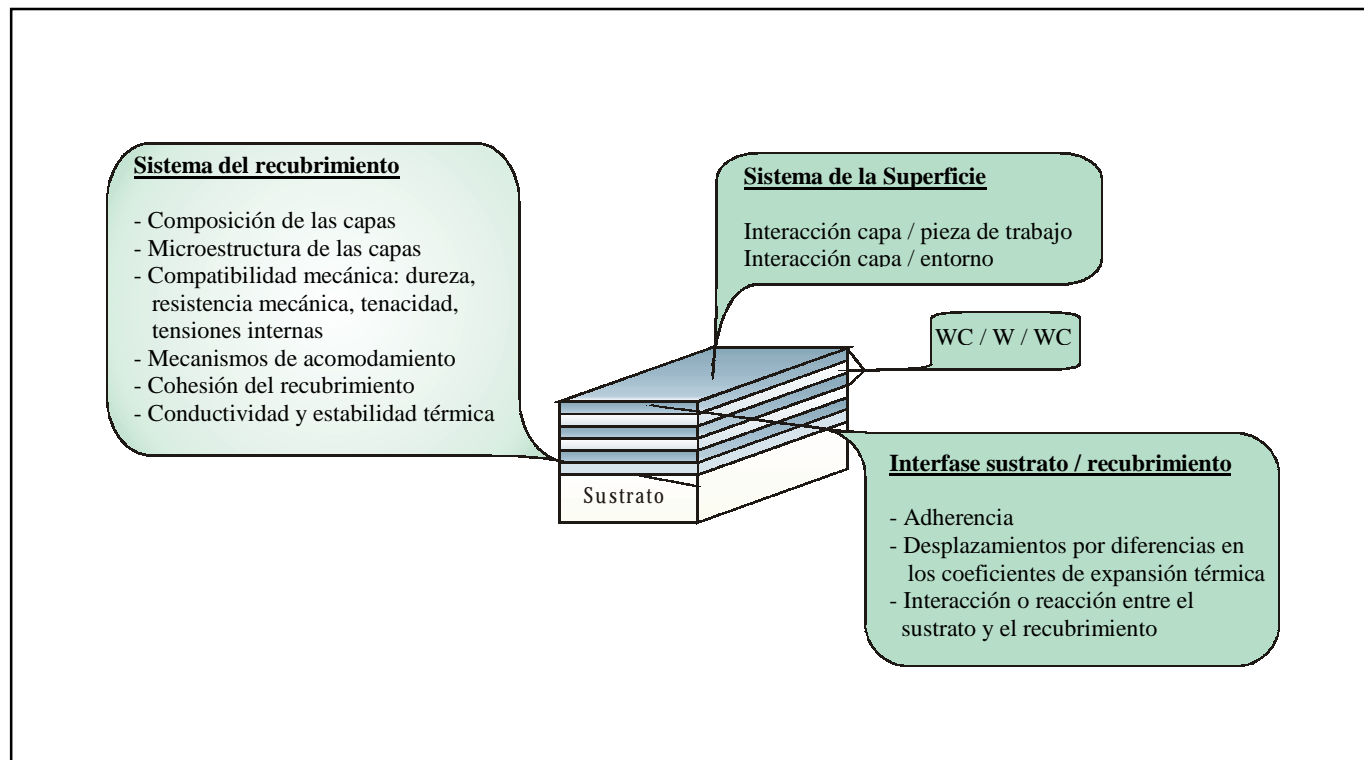


Figura 3. Características principales de un sistema compuesto sustrato / recubrimiento.

defecto crítico para que se produzca la fractura de la capa cerámica y además se ha determinado que el aumento en la fracción del volumen de la capa cerámica  $V_c$  lleva a un aumento de la dureza ( $H$ ) y del módulo de elasticidad ( $E$ ) de la multicapa. El mismo efecto se obtiene cuando se disminuye el valor de la periodicidad  $\lambda$  de la multicapa. Sin embargo, los valores más altos de  $H$  y  $E$  para una multicapa dada se obtienen para unos valores determinados de  $\lambda$  y de  $V_c$  (Vales Silva M. E., *et al.* 2000).

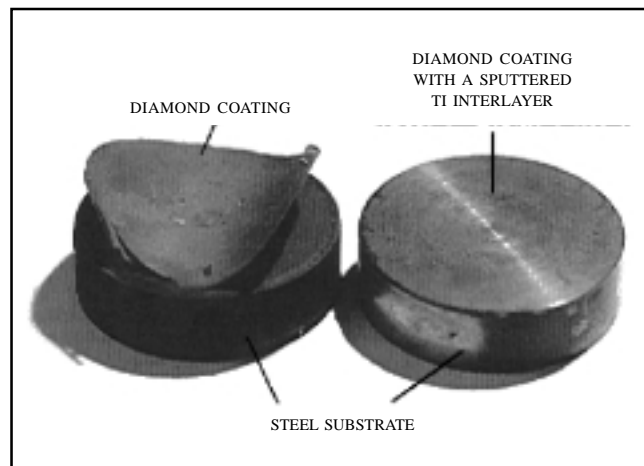
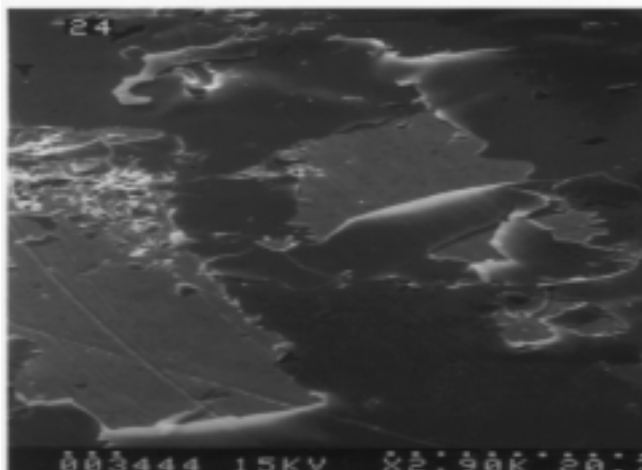
De otro lado, la selección de los materiales que componen la multicapa es muy compleja. Los requerimientos de un sistema sustrato / recubrimiento se muestran en la Figura 3, donde se identifican tres subsistemas que tienen cada uno unas exigencias muy específicas (Holleck H. 1986, Subramanian C., *et al.* 1996).

La estructura de cada subsistema de la multicapa permite obtener por separado determinadas propiedades sobre la superficie del recubrimiento, en el recubrimiento y en la interfase recubrimiento /sustrato. Las propiedades del sustrato, de la interfase del recubrimiento / sustrato y de la interfase de la multicapa, influyen de manera drástica en el desempeño del recubrimiento.

### ¿Por qué multicapas de metal –cerámico– carbono tipo diamante?

La motivación de producir multicapas de un material metálico y uno cerámico está relacionada con la necesidad de obtener recubrimientos duros que presenten alta dureza, baja fragilidad, que mejoren la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, y además tengan baja reactividad química y bajo coeficiente de fricción; para su utilización como películas protectoras antidesgaste.

En particular, la tecnología de producción del carbono tipo diamante (DLC) es un área de amplias investigaciones aplicadas por el interés que este tipo de material presenta debido a la combinación única de propiedades que posee (Tsai H. C. & Bogy D. B. 1987) y que lo hace un material ideal para un gran número de aplicaciones. Por ejemplo, su baja rugosidad superficial, alta dureza, el hecho de ser químicamente inerte, además de tener un bajo coeficiente de fricción al entrar en contacto con la mayoría de los metales (Tsai H. C. & Bogy D. B. 1987); hace que las películas de DLC sean interesantes para su utilización como capas protectoras contra el desgaste en aplicaciones ópticas (Savvides N. & Window B. 1985),



**Figura 4.** a) Capa de DLC depositada directamente sobre sustrato de acero. b) Capa de diamante depositada directamente sobre sustrato de acero (izquierda) y con capa intermedia de Ti (derecha).

en los dispositivos de grabación magnética (Tsai H. C. & Bogy D. B. 1987) y como recubrimientos duros para ser depositados sobre metal duro o aceros endurecidos para herramientas de corte (Drory M. D. 1995).

Sin embargo, además de la compatibilidad que debe existir entre el sustrato y la capa que se va a depositar en lo referente a sus parámetros de red y orientaciones cristalográficas, su uso se ha visto limitado debido a las altas tensiones compresivas internas que tiene el DLC, la baja interacción química entre la película y el sustrato y los defectos microestructurales que estas películas exhiben en la interfase capa-sustrato (Angus J. C. & Wang Y. 1991). Por ejemplo, al depositar películas de DLC o diamante directamente sobre sustratos de acero, muchas de sus potenciales aplicaciones se ven reducidas por la baja adherencia al sustrato de acero debido a las altas tensiones compresivas internas que presenta la capa y que hacen que la película de DLC o de diamante se resquebraje o se delamine (Figura 4a). Estas tensiones internas se logran reducir al colocar una capa intermedia entre el sustrato y la película (Figura 4b) (Drory M. D. 1995, Vandierendonck K. *et al.* 1995).

Actualmente la forma más comúnmente usada para resolver este problema de adherencia es usar una capa metálica intermedia de W, Ti o Cr y después un carburo (por ejemplo WC, TiC) (Drory M. D. 1995, Vandierendonck K. *et al.* 1998) entre el sustrato y la película de DLC que sirva como una forma de enlace entre los dos materiales (Sjöström H. *et al.* 1993), debido a la propiedad de estos metales de adherirse a los aceros al formar carburos (con enlaces fuertes entre la capa intermedia y la película de

DLC) y por sus propiedades mecánicas tales como su alta tenacidad frente al esfuerzo de corte por cizallamiento que evita la delaminación y la deformación plástica de la capa intermedia.

En particular, multicapas de W / WC / DLC o Ti / TiC / DLC con un gradiente funcional hacen posible que las capas intermedias de soporte produzcan un cambio gradual de la dureza (primera función) desde el acero hasta la capa de DLC y un mejoramiento de la adherencia al sustrato (segunda función). Además la capa superior de DLC juega un papel lubricante debido al bajo coeficiente de fricción que éste presenta.

### ¿Cómo producir las multicapas?

Para la deposición de las multicapas sobre diferentes sustratos (por ejemplo acero), se utilizan diferentes técnicas. Una de las más utilizadas es la de pulverización catódica (magnetron sputtering) con **multiblancos** (p. e. W y C, Ti y C) introduciendo con el primer blanco un gas inerte (p. e. Ar) y posteriormente una mezcla del gas inerte y de uno reactivo, en este caso un hidrocarburo (p. e. Ar / CH<sub>4</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) y finalmente con el blanco de carbono, introduciendo nuevamente el gas inerte argón (Sjöström H. *et al.* 1993). También es común utilizar para la deposición *in situ* de las multicapas un esquema **multifuente** compuesto por ejemplo por un sistema híbrido de magnetron sputtering (para depositar la capa metálica y la de carburo de ese metal) y deposición por láser pulsado (para depositar la capa de DLC) (Voevodin A. A. *et al.* 1997). Estas técnicas producen excelentes resultados en cuanto a dureza y adherencia y permiten, dependiendo de las condi-

ciones de deposición, obtener sobre la capa superior un composite de carburo metálico (por ejemplo WC y DLC o carbono amorfo hidrogenado a-C:H) (Sjöström H. *et al.* 1993); pero son costosas ya que exigen partes móviles y sofisticados equipos.

Ahora bien, para la deposición de una multicapa metal –cerámico– carbono tipo diamante también se puede usar un sistema de “co-sputtering” que es menos costoso. Por ejemplo, se pueden obtener multicapas de W / WC / DLC por el método PVD (Physical Vapor Deposition) de pulverización catódica reactiva asistida por campo magnético (magnetron sputtering), a partir de un único **blanco binario** de forma circular compuesto de mitad tungsteno (99.99%) y mitad carbono (99.99%). El blanco se puede observar en la Figura 5. También se podrían obtener multicapas de Ti / TiN / DLC utilizando un blanco binario compuesto de mitad titanio, mitad carbono. Las multicapas se depositarían mediante la variación gradual del porcentaje de CH<sub>4</sub> (Metano) en la mezcla Ar / CH<sub>4</sub> (Argón / Metano) que se introduce en la cámara donde se genera el plasma de la descarga luminiscente que da lugar a la deposición de las multicapas.

La secuencia de tiempo de deposición para las diferentes capas es importante ya que la contaminación de la multicapa a partir del ambiente del sistema puede afectar las propiedades del recubrimiento (Sundgren J. E. *et al.* 1990). Además las condiciones de deposición tales como la tasa de deposición, la temperatura del sustrato, etc; influyen en el espesor de la película, en la microestructura de la misma y en lo abrupto de las interfaces entre las capas (Basu S. N. 1990). Todo esto finalmente es decisivo

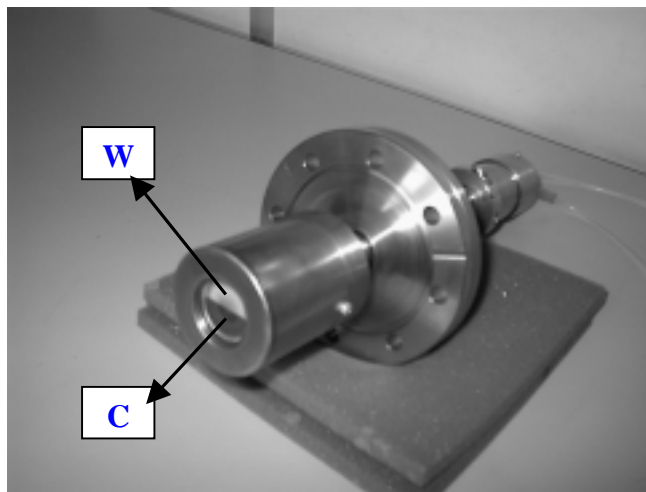


Figura 5. Fuente magnetron sputtering con blanco binario de W y C.

para que las multicapas presenten las mejores características de dureza y adherencia tan importantes para su posterior desempeño en aplicaciones industriales.

### Propiedades mecánicas y tribológicas de las multicapas

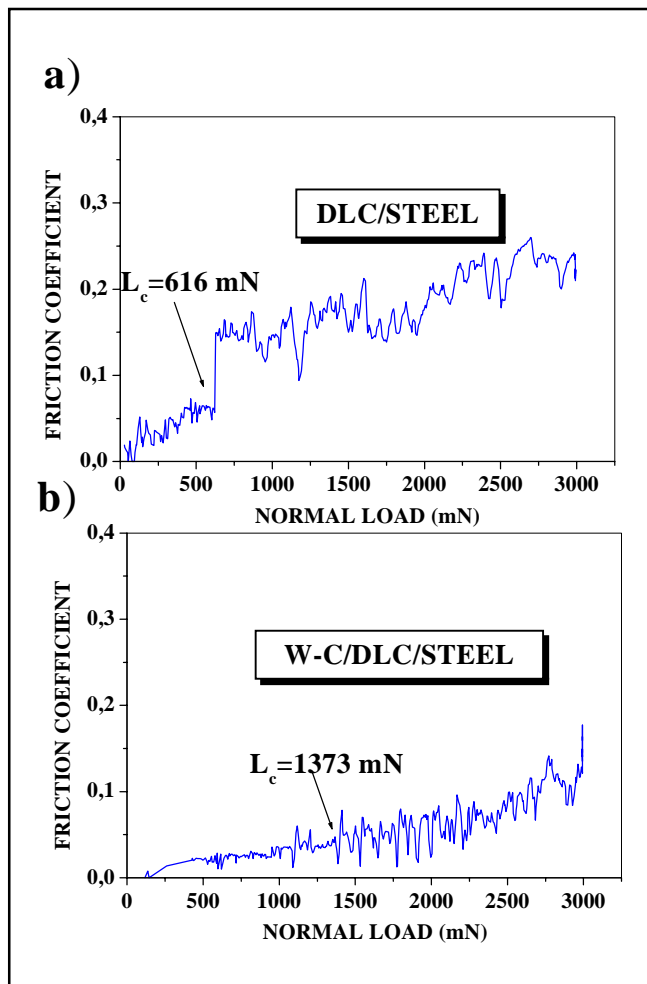
Actualmente en la literatura se reportan durezas entre 60 y 70 GPa para multicapas de Ti/ TiC/ DLC producidas por el método multifuente de Magnetron Sputtering Pulsed Laser Deposition–MSPLD (Voevodin A. A. *et al.* 1997) y durezas de hasta aproximadamente 30 GPa para recubrimientos compuestos de WC/ DLC producidos también por el método de MSPLD (Voevodin A. A. *et al.* 1999). De otro lado, al depositar las capas intermedias se relajan las tensiones residuales internas en la interfase capa-sustrato y se produce un mejoramiento de la adherencia. Esto va acompañado además con un bajo coeficiente de fricción de la multicapa debido a la capa superior de DLC que juega un papel lubricante.

La adherencia de la multicapa depositada se determina mediante diferentes métodos. Uno de estos métodos es el de rayado o “scratch test”. En la Figura 6 se presentan los resultados del test de rayado para una sola capa de DLC y para una multicapa de WC/ DLC depositadas sobre sustratos de acero endurecido (Zambrano G. *et al.* 2001, Esteve J. *et al.* 2000). En la figura se puede observar un claro mejoramiento de la adherencia de la multicapa en comparación con la adherencia de la capa de DLC depositada directamente sobre el acero; ya que la carga crítica para la cual se desprende la capa de DLC depositada directamente sobre el acero fue de 616 mN, mientras que la carga crítica para el desprendimiento de la multicapa fue de 1373 mN.

Para determinar el coeficiente de fricción de los recubrimientos y el tiempo de vida del mismo se lleva a cabo el test de desgaste por deslizamiento llamado ball-on-disc. En este test se utilizan esferas por ejemplo de acero y alúmina que se colocan en contacto con la multicapa del recubrimiento a diferentes revoluciones de rotación, para así determinar el coeficiente de fricción entre la esfera y el recubrimiento y además para determinar el tiempo de vida de este último.

En la Figura 7 se muestran los resultados de este tipo de test de desgaste para una multicapa de W-C/ DLC (Zambrano G. *et al.* 2001, Esteve J. *et al.* 2000).

La Figura 7a muestra que el valor del coeficiente de fricción en función del número de revoluciones entre la multicapa de W-C/ DLC y las esferas de acero y alúmina



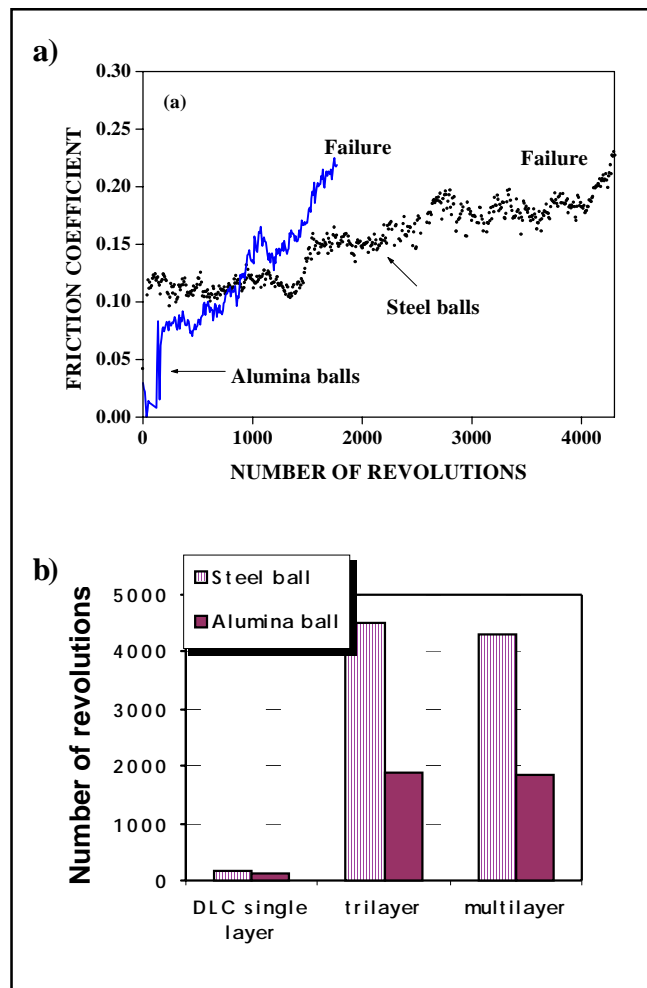
**Figura 6.** Test de rayado para análisis de adherencia: a) Capa de DLC sobre acero. b) Multicapa de W-C / DLC sobre acero.

fue de 0.12 y 0.08 respectivamente; presentándose el desprendimiento del recubrimiento para un número de revoluciones mucho menores cuando se utiliza la esfera de alúmina que cuando se utiliza la de acero.

Finalmente, en la Figura 7b se observa el notable aumento del tiempo de vida de una tricapa y una multicapa de WC/DLC, en comparación con el de una capa de DLC depositada directamente sobre el sustrato de acero.

### Conclusiones

En conclusión, el crecimiento de multicapas intermedias de metal /carburo de metal (por ejemplo W / WC), es uno de los caminos a seguir para relajar las tensiones internas en la interfase capa de DLC-sustrato de acero, para así



**Figura 7.** a) Coeficiente de fricción para una multicapa de W-C/DLC. b) Tiempo de vida de tres diferentes capas depositadas sobre sustrato de acero.

mejorar la adhesión de las películas de DLC a sustratos de acero, evitando su ruptura y permitiendo conjugar la alta dureza del WC y el bajo coeficiente de fricción del DLC y además aumentando el tiempo de vida del recubrimiento.

La Figura 8 muestra un resumen de las más importantes ventajas que ofrece la producción de multicapas de recubrimientos duros.

### Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en el Departamento de Física de la Universidad del Valle en el marco del proyecto VIII.7 del programa CYTED. Los autores agradecen al profesor J. Esteve de la Universidad de Barcelona por las medidas tribológicas presentadas.

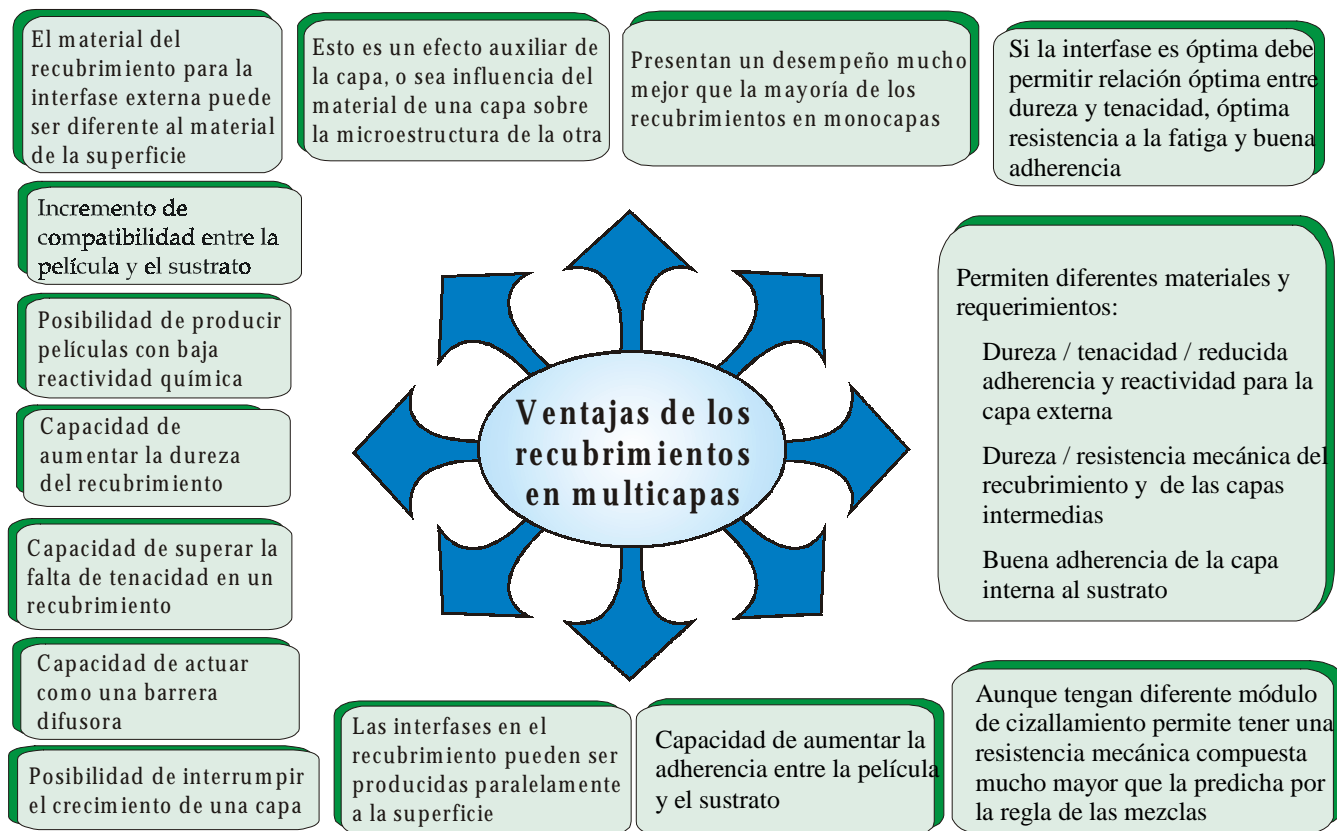


Figura 8. Ventajas de un recubrimiento en forma de multicapa.

## Bibliografía

- Angus J. C. and Wang Y. 1991. Diamond and Diamond-Like Films and Coatings. Plenum Press, New York, p. 173.
- Basu S. N., Hubbard K. M., Hirvonen J. P., Mitchell T. E., Nastasi M. 1990. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 187, 157.
- Drory M. D. 1995. Appl. of Diamond Films and Related Materials: Proceedings of Third International Conference. Elsevier, Amsterdam, p. 313- 320.
- Esteve J., Zambrano G., Rincón C., Martínez E., Galindo H., Prieto P. 2000. Thin Solid Films 373, 282-286.
- Holleck H. 1986. J. Vac. Sci. Technol. A (4) 2661.
- Kochler J. S. 1970. Phys. Rev. B 2, 547.
- Rogl P. and Schuster J. C. 1992. Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems. ASM International, Metals Park, OH.
- Savvides N. and Window B. 1985 J. Vac. Sci. Technol. A3 2386.
- Sjöström H., Hultman L., Sundgren J. E., Wallenberg L. R. 1993. Thin Solid Films. 232. 169-179.
- Subramanian C., Strafford K. N., Wilks T. P. and Ward L. P. 1996. J. Mater. Proc. Technol. 56, 385.
- Sundgren J. E., Birch J., Hakansson G., Hultman L., Helmersson U. 1990. Thin Solid Films. 193/194. 818.
- Tsai H. C. and Bogy D. B. 1987 J. Vac. Sci. Technol. A5 3287.
- Vales Silva M. F., Hancock P. and Nicholls J. R. 2000. Advanced Engineering Materials. 2 (Nº 10) 666-671.
- Vandierendonck K., Quaeysaegens C., Nesladek M., D'Haen J., Vlekken J., D'Olieslaeger M. and Stals L. M. 1995. Surf. Coat. Tech. 7475. 819-826.
- Vandierendonck K., Nesladek M., Kadlec S., Quaeysaegens C., Van Stapeen M., Stals L. M. 1998. Surf. Coat. Tech. 98. 1060-1065.
- Veprek S. 1999. J.Vac. Sci. Technol. A 17(5) 2401-2419.
- Voevodin A. A., O'Neill J. P., Zabinski J. S. 1999. Thin Solid Films. 342. 194-200.
- Voevodin A. A., Capano M. A., Laube S. J. P., Donley M. S., Zabinski J. S. 1997. Thin Solid Films 298 107-115.
- Zambrano G., Rincón C., Carvajal A., Prieto P., Galindo H., Martínez E., Lousa A., Esteve J. 2001. Surf. Coat. Tech. 148 (2001) 277-283.