

*Recubrimientos
nanocristalinos*

Tema 4

- 4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica
- 4.2 Recubrimientos con nitruros de metales de transición
- 4.3 Recubrimientos nanocristalinos de gran dureza y fortaleza

Introducción

- ⊗ **Recubrimiento** ⇒ *modificación técnica superficial en la base de un material con el objetivo de mejorar los rendimientos físicos y/o químicos de herramientas y componentes estructurales*
- ⊗ Proceso de preparación de **recubrimientos nanocristalinos** ⇒ PVD y CVD
 - Control de los parámetros de procesado
 - Uso de materias precursoras que tengan estructura de nanograno.
- ⊗ La disponibilidad actual de varias partículas nanométricas ⇒ ha motivado el desarrollo de recubrimientos nanocristalinos ⇒ resistencias superiores al desgaste y la oxidación
- ⊗ Las **técnicas** viables ⇒ *pulverización convencional de plasma y pulverización térmica a alta velocidad con combustible de oxígeno*
 - Producen deposiciones a alta velocidad
 - Utilizan polvos de materia nanoparticulada

- ⊗ *Deposición asistida de emisión de iones* (IBAD, *ion beam assisted deposition*) ⇒ técnica particularmente efectiva para preparar recubrimientos nanocristalinos de nitruros metálicos
 - Buena adhesión
 - Microestructura controlada
- ⊗ Ventajas de la técnica ⇒ un mayor número de parámetros de procesado independientes que otras técnicas PVD.
 - La energía y flujo de los iones de bombardeo puede modificar el tamaño y la orientación cristalográfica de los granos
- ⊗ Necesidad creciente de materiales superiores que resistan condiciones de trabajo severas ⇒ *materiales superduros*; dureza superior a 40 Gpa
- ⊗ Objetivo de investigación ⇒ diseño de recubrimientos superduros con excelentes características de fuerza, dureza y resistencia

- ⊗ *Formación de estructuras multilaminares o superedes*
 - Presentan diferencia en los módulos elásticos entre las láminas
 - El grosor de cada lámina es del rango nanométrico ⇒ no exista fuentes de dislocación entre las láminas
 - Monitorización del espesor de las láminas individuales ⇒ preparación de películas de multicapas con valores de nanodureza deseados
- ⊗ *Formación de recubrimientos nanocomposites de lámina simple*
 - Microestructuras que constan de microcristales incrustados en una matriz amorfa
 - Microcristales con tamaño de grano nanométrico
 - Bloqueo del corrimiento de límite de grano ⇒ evita reblandecimiento de los recubrimientos

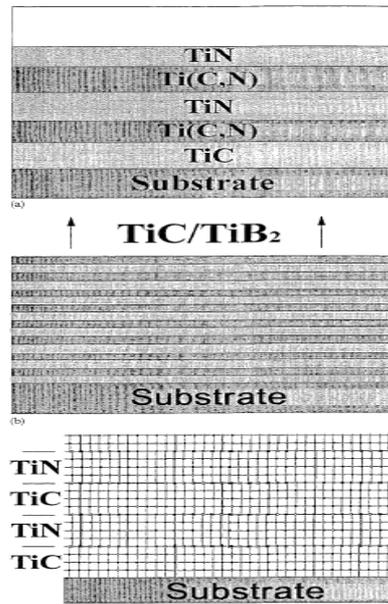
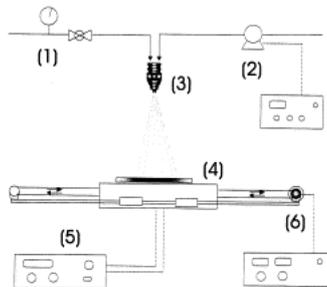


Fig. 1. Different types of multilayer coatings: a) small number of single layers, e.g. TiC/Ti(CN)/TiN b) high number of non isomorphous single layers, e.g. TiC/TiB₂ c) high number of isomorphous single layers (superlattice), e.g. TiC/TiN.

4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica

- ☒ El *spray térmico* ⇒ método de obtención de recubrimientos duros en sustratos componentes seleccionados.



Spray pyrolysis system used to prepare the films. (1) Compressed air supply. (2) Syringe pump and controller. (3) Spray nozzle. (4) Substrate holder. (5) Temperature controller. (6) Step motor and controller.

- ☒ El material que va a formar el recubrimiento se calienta en un medio gaseoso y proyecta a alta velocidad
 - ☐ Las gotas fundidas impactan sobre la superficie del sustrato
 - ☐ Después del impacto, las gotas son planas ⇒ transfieren el calor a la superficie fría para formar *espurros*

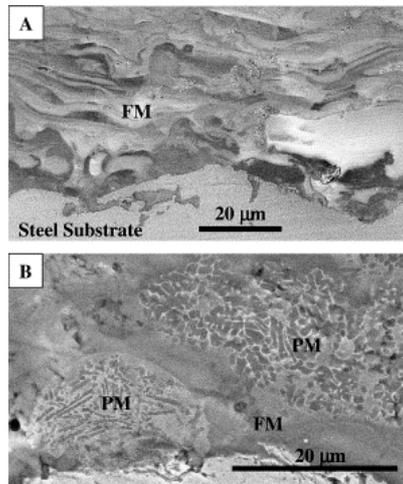
4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica

- ⊗ Material precursor ⇒ polvos, hilos o varas
- ⊗ Existen varias rutas de procesamiento se utilizan en función de los materiales y rendimiento de recubrimiento deseados:
 - Pulverización de plasma
 - Pulverización de oxi-combustible de alta velocidad (**HVOF**)
 - Pulverización de llama de detonación
 - Pulverización de llama, etc.
- ⊗ *Pulverización de plasma convencional*
 - Un chorro de plasma de alta temperatura se desarrolla dentro de un cañón
 - Las partículas de polvo de varios micrómetros se inyectan en el chorro de plasma ⇒ funden en gotas y se propulsan hacia el sustrato
- ⊗ *HVOF*
 - Utiliza un proceso de combustión para calentar rápidamente y acelerar el polvo de material de recubrimiento a altas velocidades.
 - El gas combustible (acetileno, propano, ó hidrógeno) se mezcla con oxígeno
 - Se origina una llama hipersónica, 2000 m/s.
 - Las partículas del polvo se introducen en una cámara de combustión con un gas inerte como portador (argón)

4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica

- ⊗ Los métodos de pulverización térmica pueden utilizar nanopartículas:
 - ↳ Recubrimientos con mejores características de fuerza, resistencia y desgaste
 - ⊗ Mantenimiento de la microestructura a nanoescala
 - ⊗ La pulverización de plasma y HVOF de polvos precursores nanoestructurados de metales o cerámicas ⇒ métodos eficaces para formar recubrimientos nanocristalinos
 - ⊗ Se prefiere el método **HVOF**
 - { □ Mayor velocidad de la gota
 - { □ Inferiores niveles de energía térmica
- ↪ *Estructuras más densas y una mayor fuerza de enlace sustrato-recubrimiento*

4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica



Cross-sectional SEM micrographs of the ceramic/metal interfacial regions in Al_2O_3 -13wt% TiO_2 coatings on steel: (A) "conventional" coating and (B) "nano" coating. FM and PM represent fully-melted and partially-melted regions, respectively

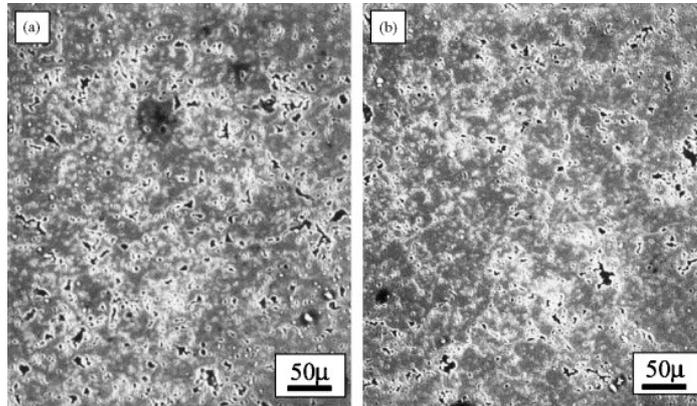
4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica

- ☒ Materiales de recubrimiento: *alúmina, cromia, titania y circonia*
 - ↳ Mejoran la resistencia al desgaste, erosión y corrosión superficial
- ☒ Los *recubrimientos nanocristalinos de ZrO_2* ⇒ como barreras térmicas para coronas de pistones y cabezas de cilindros en motores de combustión interna para mejorar la eficiencia térmica, ahorro de combustible y potencia de salida.
- ☒ Se caracterizan por:
 - Menor número de poros
 - Diferente cristalinidad-morfología de partícula.
 - Mínima interfaces entre espurreo (splat) ⇒ mejor adhesión recubrimiento sustrato

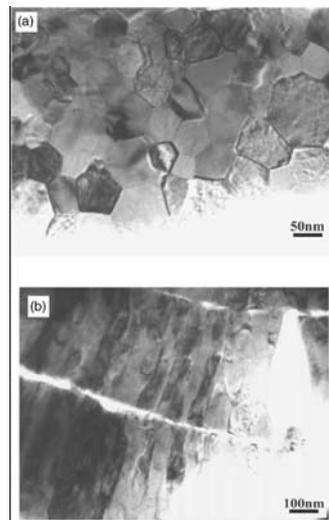
¡¡ Más bajos coeficientes de fricción y velocidad de desgaste comparados con los microcristalinos !!



4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica

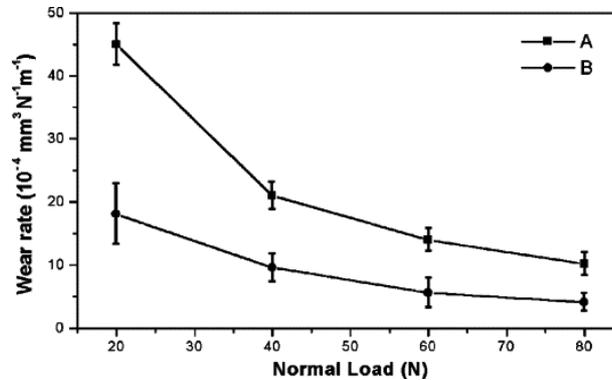


4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica



TEM micrographs showing the equiaxed grain (a) and columnar grain (b) in nanostructured zirconia coating

4.1 Recubrimientos mediante pulverización térmica



Variation of wear rate with the applied load for the air plasma-sprayed zirconia coatings: (A) microcrystalline coating; (B) nanostructured coating

4.2 Recubrimientos: nitruros metales transición

- ☒ Recubrimientos TiN , TiCN , TiBN , TiAlN :
 - ☐ Mejoran el rendimiento de herramientas de corte y taladradoras.
 - ☐ Materiales importantes en recubrimientos decorativos.
- ☒ Los recubrimientos duros de nitruros de titanio depositados por PVD y CVD se han implementado a escala industrial durante muchos años.
 - ☐ Los obtenidos por PVD muestran una menor adhesión al sustrato que los realizados por CVD.
- ☒ **CVD térmico:**
 - ☐ Limitación \Rightarrow naturaleza corrosiva de los gases precursores (SiH_4 , SiCl_4 , TiCl_4) utilizados en el proceso
 - ☐ Los sustratos experimentan una distorsión superficial tras la exposición a alta temperatura.
 - ☐ Vg.: cojinetes, taladros, engranajes, se necesita una baja temperatura para evitar la distorsión de los componentes del recubrimiento y la pérdida de las propiedades mecánicas.
 - ☐ Aunque el CVD de plasma puede ofrecer bajas temperaturas de deposición de TiN (480-560 °C), esta tecnología no puede ser llevada a escala industrial.

- ⊗ Obtención de recubrimientos nanocristalinos con mejorada adhesión ⇒ PVD
 - El bombardeo de iones del crecimiento de una capa puede retardar el crecimiento de grano y permitir la formación de capas nanocristalinas.

- ⊗ **Método IBAD**

Proceso en el que una capa producida por PVD (evaporación o sputtering) se bombardea simultáneamente por un flujo de iones

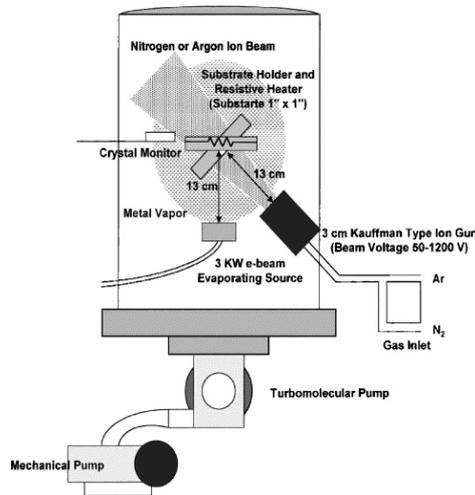
 - Preparación de recubrimientos de nitruros metálicos
 - Mejoras ⇒ propiedades de desgaste, corrosión, resistividad eléctrica y propiedades ópticas
 - Parámetros controlables ⇒ flujo de deposición, energía de ionización, ángulo del ión incidente, temperatura del sustrato.
 - Se puede controlar de modo preciso la energía y flujo de los iones.
 - Necesidad ⇒ controlar de modo independiente la composición de la capa, de modo que se mejore la adherencia capa-sustrato.

- ⊗ Recubrimientos duros de nitruros obtenidos por IBAD ⇒ TiN, CrN, VN y ZrN, con diferentes propiedades físicas y químicas.
 - ⊗ TiN ⇒ se oxida de forma continua por encima de los 500 °C formando una lámina de TiO₂ rutilo de poca adherencia.
 - ⊗ El CrN es más resistente a la oxidación y forma una lámina densa y pasiva de Cr₂O₃ que limita la oxidación posterior.

- ⊗ La técnica IBAD se utiliza principalmente en investigaciones científicas de carácter fundamental.

- ⊗ Capas delgadas
 - Uso de energía baja del flujo de iones ⇒ controla la microestructura y microquímica de las capas obtenidas a las temperaturas más bajas.
 - El proceso de bombardeo de iones de baja energía (≤ 100 eV) controla el crecimiento de la capa mediante la energía liberada del crecimiento de la capa al bombardear con iones.
 - Por ejemplo, al controlar la relación de flujo ión/metal (J_i/J_{Ti}) se puede cambiar la orientación preferencial de crecimiento de capas delgadas de TiN

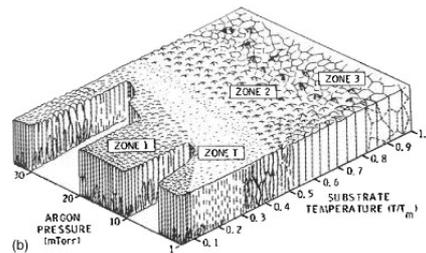
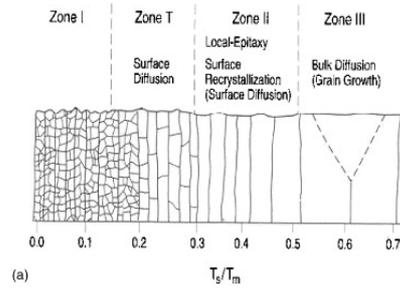
4.2 Recubrimientos: nitruros metales transición



- ☒ Con este sistema se pueden controlar microestructuras de capas delgadas nanocristalinas de **TiN**, **VN** y **CrN** con el bombardeo de iones nitrógeno de baja energía (100-500 eV)

4.2 Recubrimientos: nitruros metales transición

- ☒ Interpretación de la microestructura ⇒ diagramas *Thorton-Messier*.
- ☒ Uno de los parámetros principales de estos diagramas es la temperatura homóloga (T_S/T_M)
 - ☐ T_S (en grados K) ⇒ temperatura de deposición
 - ☐ T_M ⇒ punto de fusión de la capa delgada de material.
- ☒ La temperatura del sustrato ⇒ determina la movilidad superficial del átomo y las velocidades de difusión en masa.
- ☒ La microestructura de capas metálicas crecidas por evaporación térmica se pueden clasificar en cuatro zonas, atendiendo a sus temperaturas homólogas.



(a) Grovenor and (b) Thorton structure zone diagrams

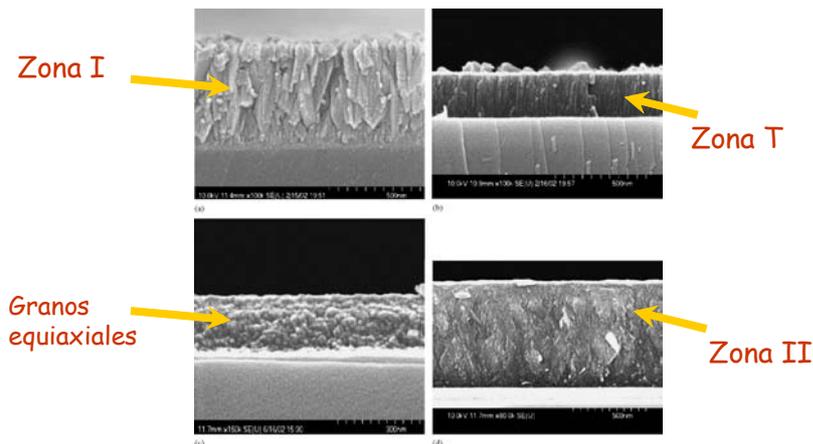
Diagrama de *Grovenor*:

- ☒ **Zona I**
 - ☐ Temperaturas por debajo de $0.15 T_M$
 - ☐ Capa de finos granos equiaxiales con diámetros de 5-20 nm.
 - ☐ La movilidad de los átomos depositados es baja a las temperaturas más bajas de sustrato.
 - ☐ Los granos equiaxiales resultan de una alta velocidad de nucleación y baja velocidad de crecimiento de grano.
- ☒ **Zona T**
 - ☐ Microestructura transicional entre la zona I y la zona columnar II.
 - ☐ La temperatura del sustrato varía de 0.15 a $0.3 T_M$.
 - ☐ Los adatoms pueden migrar por vías de difusión superficial a las temperaturas más altas del sustrato.
- ☒ **Zona II**
 - ☐ Estructura columnar \Rightarrow átomos depositados que tienen suficiente movilidad en la superficie para difundir e incrementar el tamaño de grano.
- ☒ **Zona III**
 - ☐ El tamaño de grano se controla por la difusión en masa, a temperaturas $> 0.5 T_M$

Diagrama de *Thorton* (presión del gas de sputtering)

- ☒ *Zona I*
 - ☐ Estructura columnar con pronunciados poros y fronteras abiertas de columnas.
 - ☐ Se favorece al trabajar a altas presiones de gas o baja temperatura homóloga.
- ☒ *Zona T*
 - ☐ Se localiza en una alta relación T_s/T_M ó disminuyendo la región de gas de sputtering, que muestra un ordenamiento denso de granos fibrosos.
 - ☐ Al aumentar T_M se mejora la difusión en superficie de los adatoms.
 - ☐ Una reducción de la presión del gas de sputtering \Rightarrow lleva a una mayor energía cinética de las especies de recubrimiento que inciden sobre la superficie del sustrato, produciendo por tanto microestructuras relativamente densas.
- ☒ *Zona II*
 - ☐ Las microestructuras son granos columnares separados por diferentes fronteras.
- ☒ *Zona III*
 - ☐ Rango de condiciones donde predomina la difusión en masa de los adatoms.

- ☒ La energía (y velocidad) de bombardeo de los iones influye en la microestructura
 - ☐ El ión mejora la movilidad del adatom al transferirle su energía

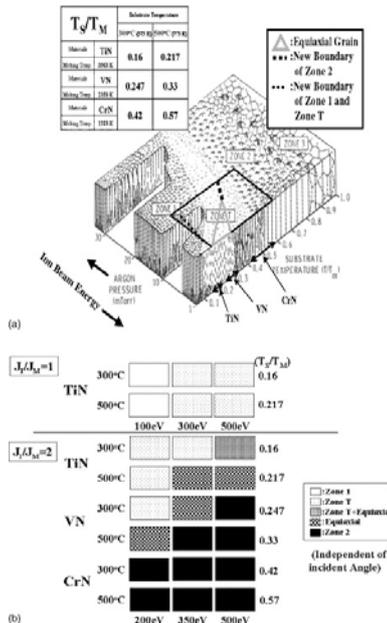


SEM microstructural micrographs of IBAD TiN and CrN thin films deposited on Si under ion angle incidence of 45° at different ion energies and ion fluxes. (a) Zone I: TiN, 300 °C, 100 eV, $J_i/J_{Ti} = 1$, (b) Zone T: TiN, 500 °C, 200 eV, $J_i/J_{Ti} = 2$, (c) equiaxed grain: TiN, 500 °C, 500 eV, $J_i/J_{Ti} = 2$, and (d) Zone II: CrN, 500 °C, 350 eV, $J_i/J_{Cr} = 2$

4.2 Recubrimientos: nitruros metales transición

- ☒ Efectos de los parámetros del procesado IBAD en la obtención de capas microestructuradas de TiN, VN y CrN.

- (a) Thornton-Messier structure zone map for the IBAD TiN, VN and CrN thin films on Si substrates and
- (b) details of the structure zone maps for these nitrides. The substrate temperatures are 300 and 500 °C, ion/atom ratio from 1 to 2, and ion beam energy from 100 to 500 eV



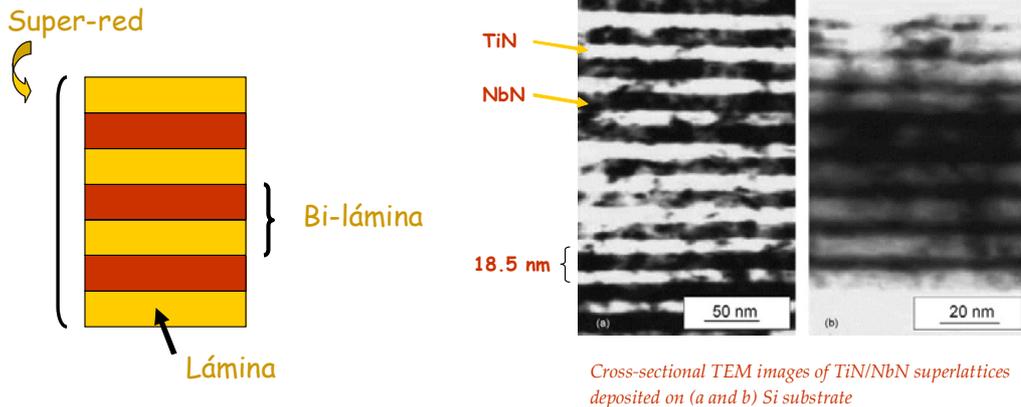
4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

- ☒ Demanda \Rightarrow nuevos recubrimientos con mejor resistencia a la corrosión, mayor dureza y tiempo de vida (vs. TiN)
- ☒ Recubrimientos *super-duros* \Rightarrow diseño de láminas alternas de materiales con altas y bajas constantes elásticas, respectivamente.
 - ☐ El grosor de cada lámina ha de ser nanométrico
 - ☐ No exista una fuente de dislocaciones entre las láminas.
- ☒ Diseño de los recubrimientos multilaminares
 - ☒ Ordenamientos de super-redes
 - ☒ Las biláminas de estas super-redes pueden ser láminas metálicas, nitruros o carburos.
 - ☒ Componentes estructurales: tamaño de grano, grosor de cada lámina individual, modulación de la composición y número de interfaces de materiales
 - ☒ Componentes funcionales: desgaste y características físico-mecánicas.
- ☒ Métodos de preparación: PVD y PVD asistido con plasma.
- ☒ Ejemplos: Al/Cu, Al/Ag, TiN/AlN, TiN/VN, TiN/NbN.

4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

Recubrimientos TiN/VN y TiN/NbN

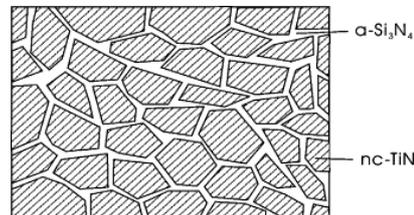
- ⊗ Periodo de la bilamina es de 5 nm ⇒ Dureza > 50 GPa
 - Dureza doble que la de las capas simples TiN, VN o NbN.
- ⊗ Periodo de la bilamina es > 5 nm ⇒ Dureza < 14 GPa.



4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

- ⊗ Aplicación de las multilaminas ⇒ uso en *micro-elemental-mechanical-systems* (MEMS).
- ⊗ Modalidad alternativa ⇒ una de las láminas debiera de ser amorfa
 - ⊗ Se han diseñado recubrimientos de nanocomposites de lámina simple con dureza superior a los 40 GPa mediante el uso de CVD.
 - ⊗ Un nitruro de metalico duro y un nitruro covalente se depositan simultáneamente y forman fases inmiscibles con interfaces de alta energía de cohesión.
 - ⊗ Nitruros metálicos nanocristalinos (4-6 nm de tamaño de grano) se insertan en matrices amorfas delgadas (< 1 nm)

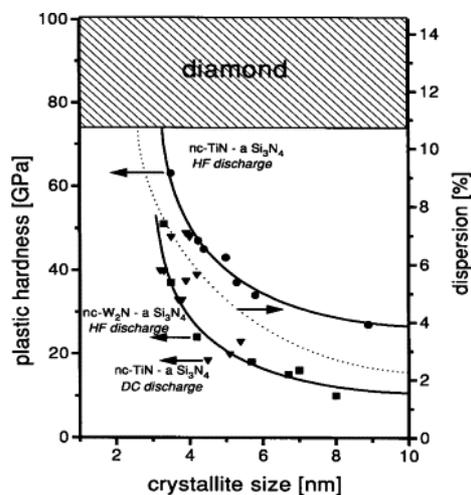
Recubrimientos nanocomposites



4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

- ⊗ Características de los recubrimientos tipo M_nN/Si_3N_4
 - $M = Ti, Zr, V, W$; material cristalino
 - Nitruro metálico \Rightarrow aguantar la carga
 - Nitruro covalente \Rightarrow proporciona flexibilidad estructural
- ⊗ La deformación plástica en materiales *nanocristalinos* se puede acomodar por mecanismos de frontera de grano cuando el tamaño de los nanogranos es inferior a 10 nm
 - ↳ muestran un comportamiento de reblandecimiento cuando alcanzan un tamaño de grano excesivamente pequeño
- ⊗ Para aumentar la dureza \Rightarrow bloquear el deslizamiento de fronteras de grano
 - En los recubrimientos TiN/Si_3N_4 y W_2N/Si_3N_4 , para los que aumenta la dureza cuando el tamaño de grano es inferior a 4 nm.
- ⊗ Se pueden alcanzar valores de dureza similar a los del diamante (70-80 GPa) para tamaños de grano próximos a 2 nm

4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza



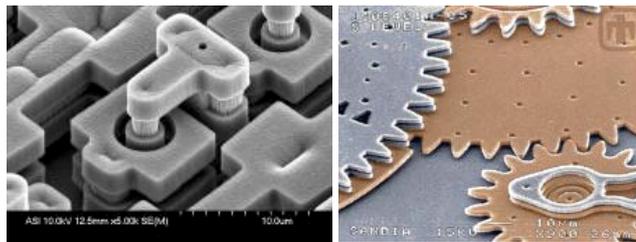
Dependence of the measured hardness of the $nc-M_n/a-Si_3N_4$ nanocomposite coatings

4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

- ☒ Super-dureza \Rightarrow , concentración 17-23 % molar de la fase Si_3N_4
 - ☐ Estabilidad térmica a altas temperaturas de unos 1000 °C.
- ☒ Otros recubrimientos nanocristalinos/amorfos \Rightarrow TiC/C y WC/C
 - ☐ Presentan una combinación única de alta dureza y fortaleza.
 - ☐ El C amorfo \Rightarrow matriz dura, fuerte y lubricante
 - ☐ Nanopartículas \Rightarrow cristalitas de refuerzo, mejoran la dureza y otras propiedades mecánicas.
- ☒ Para estos sistemas se han diseñado recubrimientos superfuertes con nanocristales más grandes, 10-50 nm.
 - ☐ Se encapsulan en una matriz amorfa que separa a los nanocristales con un ancho superior a 5 nm. \Rightarrow !! aparición de dislocaciones !!
 - ☐ Una mayor separación de granos \Rightarrow aparición de plasticidad
- ☒ Los recubrimientos superduros TiC/C tienen una dureza de 30 GPa, un coeficiente de fricción de 0.15-0.2 y su fortaleza es cuatro veces superior a la del TiC nanocristalino.

4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

- ☒ Los recubrimientos de multicapas son materiales potenciales para aplicaciones **MEMS**.
- ☒ El Si y otros materiales electrónicos se utilizan para fabricar micromáquinas
 - ☐ Membranas, cantilevers, engranajes, motores, válvulas y bombas.



4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

- ☒ Las aplicaciones de los dispositivos MEMS son limitadas ⇒ tienen pobres propiedades mecánicas y tribológicas
- ☒ El rendimiento al desgaste se puede mejorar con recubrimientos inorgánicos de alta dureza
- ☒ Recubrimientos a utilizar:
 - ☐ SiC ⇒ posee baja fricción, segundo material más duro
 - ☐ Diamante ⇒ material duros, químicamente inerte, y con excelentes características tribológicas
 - ☐ Carbón semejante al diamante (*diamond-like carbon*, DLC)
- ☒ Recubrimientos con diamante:
 - ☐ Fuerza de fractura 23 veces superior a la del Si
 - ☐ Vida de desgaste proyectada dispositivos MEMS es 10000 veces superior que otros fabricados con Si.
 - ☐ *Difícil de sintetizar, y las capas de diamante obtenidas por CVD convencional tienen un gran tamaño de grano y tensión interna*

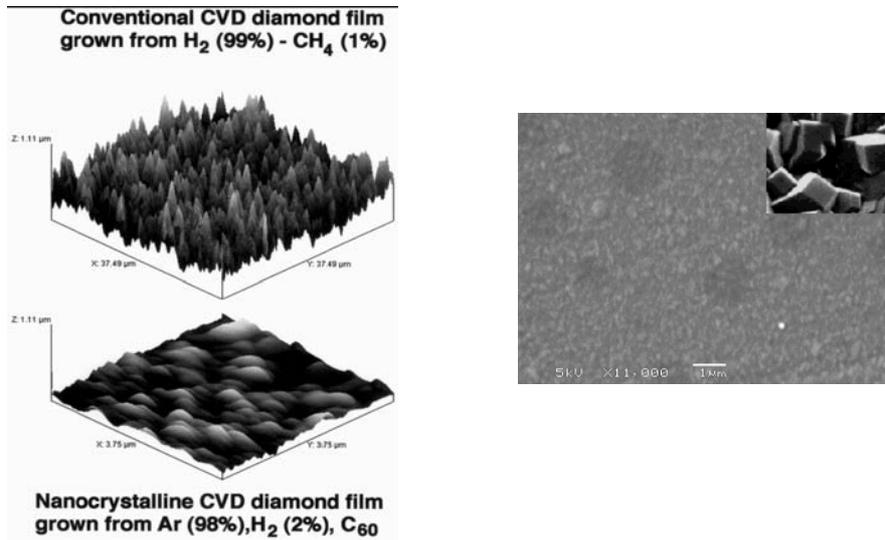
4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza

Recubrimientos ultrananocristalinos de diamante (UNCD)

- ☒ Síntesis ⇒ deposición química de vapor de plasma vía microondas (MPCVD).
$$2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$$
$$2 \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$$
- ☒ La concentración de hidrógeno condiciona el tamaño de grano y rugosidad del recubrimiento
 - ☐ Diamante microcristalino (MCD) ⇒ 50-100 nm de tamaño de grano, rugoso, buen agente abrasivo
 - ☐ Diamante ultrananocristalino (UNCD) ⇒ 2-5 nm de tamaño de grano
- ☒ Características del recubrimiento UNCD:
 - ☐ Dureza de 88 Gpa
 - ☐ Tensión de fractura de 4.13 GPa, supera de lejos a la del Si (0.3 GPa), SiC (1.2 GPa), DLC (0.7 GPa) y cristal de diamante (2.8 GPa)
 - ☐ Coeficiente de fricción es comparable con el del diamante natural
 - ☐ Mínimo daño por desgaste contra otros materiales

Las capas de UNCD son materiales ideales para aplicaciones MEMS por sus buenas propiedades mecánicas y tribológicas

4.3 Recubrimientos de gran dureza y fortaleza



AFM comparison of the surfaces of MCD and UNCD thin films

Bibliografía

- S.C. Tjong, H. Chen, *Materials Science and Engineering R*, 45 (2004) 1-88