

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**“INFLUENCIA DEL MICRO-BLASTING CON PARTÍCULAS DE
 α -Al₂O₃ SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y ESFUERZOS
RESIDUALES DE UN CARBURO CEMENTADO RECUBIERTO
CON κ -Al₂O₃/Ti(CN)/TiN, POR CVD”.**

M. Sc. Anna Di Prinzio de Camino

**Trabajo de Tesis Doctoral presentado ante Ilustre
Universidad Central de Venezuela para optar al Título de
Doctor en Ciencia de los Materiales**

Caracas, Julio 2011

© Di Prinzio de Camino Anna 2011
Hecho de depósito de ley
Depósito legal lft4872011620759

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**“INFLUENCIA DEL MICRO-BLASTING CON PARTÍCULAS DE
 α -Al₂O₃ SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y ESFUERZOS
RESIDUALES DE UN CARBURO CEMENTADO RECUBIERTO
CON κ - Al₂O₃/Ti(CN)/TiN, POR CVD”.**

M. Sc. Anna Di Prinzio de Camino

**Trabajo de Tesis Doctoral presentado ante Ilustre
Universidad Central de Venezuela para optar al Título de
Doctor en Ciencia de los Materiales**

Tutor: Dra. Mariana H. Staia

Caracas, Julio 2011

mi familia,

*El regalo más grande ypreciado
de mi vida, por quienes a pesar de mis
tropiezos encuentro la fuerza
necesaria para levantarme y
seguir adelante.*

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero agradecer a ADEMAT Network, Alfa Project Nt. II0240-B1-AT-KT-CT , por su apoyo financiero

A J. García y A. Pyzalla por haber confiado en mí y darme la oportunidad de realizar este trabajo.

A Carla Barbatti, por su apoyo constante y colaboración desinteresada, mi asesora y parte de este trabajo.

A H. Pinto por estar siempre cerca cuando lo necesitaba.

Al Dr. A. Rothkirch de Hasylab, Dr. C. Jurisuc and Mr. P. Brito de MPIE por gran soporte durante las mediciones de Difracción de Rayos X empleando radiación sincrotrónica.

A mi Escuela, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales y a la Universidad Tecnológica de Viena, donde se realizaron la gran parte de este trabajo

Dr., Fernando Mendoza y Dr., Francisco Gerber por su ayuda y colaboración y apoyo por permitir concluir los ensayos microestructurales mediante de HRMET, en sus laboratorios de FEI, Holanda.

A la Dra. Gema González por su apoyo y colaboración incondicional.

A mis compañeros de Viena, Carla, Leonardo Agudo, H, Pinto, Pedro, Claudia etc. por sus apoyo, amistad y colaboración desinteresada.

A la Dra. Sonia Camero, por ser ante todo una buena amiga y que a pesar de sus tantas ocupaciones, tuvo siempre un pequeño espacio para ayudarme a cumplir con éxito los objetivos de este trabajo.

Gracias, Sonia

A mi tutora Dra. Mariana H. Staia, pilar en la consecución de este trabajo, por haber depositado en mi su confianza durante toda la realización de este trabajo, por su apoyo continuo y sostenido, por su paciencia y buenos consejos.

Mariana, tú siempre serás para mi, ejemplo de profesionalidad y constancia.

A mis amigos del Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería, Gelín Mejías y Samuel García por su apoyo incondicional.

A los Profesores y Compañeros de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su apoyo y ayuda desinteresada.

RESUMEN

Anna di Prinzio de Camino

“Influencia del micro-blasting con partículas de α -Al₂O₃ sobre la microestructura y esfuerzos residuales y dureza de un carburo cementado recubierto con κ -Al₂O₃/Ti(CN)/TiN, por CVD”.

Tutor Académico: Dra. Mariana H. Staia, Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

Año 2010, 116 páginas

Palabras claves: Recubrimientos de κ -Al₂O₃, Micro-granallado, Esfuerzos residuales, Difracción de Rayos X con energía sincrotrónica, Carburos Cementados.

Las excelentes propiedades mecánicas que presentan los carburos cementados como resultado de una combinación única de altos valores de dureza, resistencia y niveles moderados de tenacidad a la fractura convirtieron a estos carburos en los materiales tradicionales de la industria de la herramienta de corte. Sin embargo, el incremento en las exigencias de los niveles de las operaciones de corte ha conllevado a mejorar el desempeño de las herramientas mediante la aplicación de recubrimientos cerámicos delgados, por las técnicas CVD o PVD. Los recubrimientos más comunes son carburos y nitruros (TiC, TiN), carbonitruros (TiCN) y óxidos como Al₂O₃. Debido a la alta estabilidad química, alta dureza y características térmicas, la Al₂O₃ se considera el recubrimiento ideal para aplicaciones de altas velocidades de corte. A pesar de que la técnica CVD sigue siendo hoy en día la que permite producir económicamente recubrimientos de Al₂O₃ de alta calidad; se

generan esfuerzos de tensión debido a diferencias de coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato. Los esfuerzos residuales en películas delgadas representan un parámetro físico importante que influyen decisivamente sobre la integridad estructural y el desempeño de los diversos tipos de dispositivos. Con la finalidad de inducir esfuerzos residuales de compresión, el objetivo del presente trabajo fue el de aplicar un tratamiento de micro-granallado sobre un recubrimiento de multicapas, depositado por CVD, y evaluar los esfuerzos residuales desarrollados por el tratamiento de micro-granallado sobre el recubrimiento y superficiales de la κ - Al_2O_3 , para luego relacionarlos con las características y microestructurales de la herramienta, y así determinar la posibilidad de inducir esfuerzos de compresión residual sobre la capa κ - Al_2O_3 mediante este tratamiento. El micro-granallado se realizó con una suspensión acuosa de partículas de alúmina tipo corindón, pasante malla 320, a presiones entre 0,05 a 0,3 MPA, sobre un recubrimiento de $\text{TiN/Ti(C,N)/}\kappa$ - Al_2O_3 , depositado por CVD empleando carburo cementado como sustrato. La caracterización microestructural se realizó mediante ensayos de microscopía electrónica de barrido y transmisión. Las mediciones de rugosidad se determinaron mediante la técnica de interferometría óptica, mientras que el análisis de fase y esfuerzos residuales se determinaron usando la técnica de difracción de rayos X (XRD) y el método de análisis $\text{sen}^2\psi$. Los resultados mostraron que el tratamiento de micro-granallado reduce la rugosidad superficial y afecta el espesor del revestimiento. Las investigaciones con MET no mostraron cambios en la microestructura de la capa más externa, la capa κ - Al_2O_3 , mientras que el estudio por difracción de Rayos X utilizando radiación sincrotrónica indicó que la capa mas externa no es afectada por el tratamiento de micro-granallado, bajo las condiciones investigadas.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
Dedicatoria	
Agradecimiento	iv
Resumen	v
Lista de símbolos	viii
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xv
<i>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....</i>	1
<i>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO.....</i>	5
2.1. Sustrato	5
2.1.1. Carburos Cementados	5
2.1.1.1.Historia	6
2.1.1.2.Elaboración	7
2.1.1.3.Estructura y microestructura	11
2.1.1.4.Propiedades de los carburos cementados	18
2.1.1.5.Aplicaciones de los carburos cementados	19
2.2. Recubrimientos duros	21
2.2.1. Técnicas de deposición	23
2.2.1.1 PVD	24
2.2.1.2 CVD	27
2.2.1.2.1 Termodinámica y cinética del proceso CVD	29
2.2.1.2.2 Relación entre proceso, microestructura y propiedades del proceso CVD	34
2.2.2. Recubrimientos de Al ₂ O ₃ por CVD	38
2.2.2.1 Características microestructurales de los recubrimientos de Al ₂ O ₃ por CVD	40
2.2.2.2 Esfuerzos residuales en superficies recubiertas por CVD	42
2.2.3. Tratamiento de “micro-granallado”	51

	53
<i>CAPITULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	
3.1. Sustrato y Recubrimiento	53
3.2. Micro-granallado	55
3.3. Caracterización microestructural y morfológica	55
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	55
3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	55
3.3.3 Rugosidad	56
3.3. Análisis de fases y Esfuerzos residuales	56
3.4. Determinación de propiedades mecánicas	60
<i>CAPÍTULO 4: RESULTADOS</i>	61
4.1. Microestructura de muestras recubiertas sin tratamiento de “micro-granallado”	61
4.2. Microestructura de muestras recubiertas con tratamiento de “micro-granallado”	73
4.3. Análisis de Esfuerzos Residuales	80
<i>CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS</i>	85
5.1. Microestructura de muestras recubiertas sin tratamiento de micro-granallado	85
5.2. Efecto del “micro-granallado” sobre la microestructura y la Rugosidad.	
5.3. Origen de los esfuerzos residuales	88
5.2.1. Macro-esfuerzos	88
5.2.2. Esfuerzos y defectos inducidos por el micro-granallado	90
<i>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES</i>	94
<i>CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES</i>	96
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	97
<i>ANEXOS</i>	109

Anexo 1: Artículo

LISTA DE SÍMBOLOS

CVD	Deposición química en fase vapor
PVD	Deposición física en fase vapor
DRX	Difracción de Rayos X
N	Número de especies químicas
n_i	Moles de la especie “i”
μ_i	Potencial químico estándar de la especie “i”
a_i	Actividad de la especie “i”
G	Energía libre total del sistema
P_b	Presión parcial de los gases reactantes en el volumen
P_s	Presión parcial de los gases reactantes en la superficie
P_{eq}	Presión parcial de equilibrio reactantes en la superficie
k_D	Coefficiente de transferencia de masa en la superficie, cm/s
δ	Espesor de la capa límite
T_s	Temperatura de corriente de gases en la superficie
T_b	Temperatura de corriente de gases en el volumen
D_0	Coefficiente de difusión, cm ² /s a la temperatura de referencia, T_0
$d_{(hkl)}$	Espaciamiento interplanar
ε	Deformación
S	Sistema de coordenadas cartesianas de la muestra
L	Sistema de coordenadas cartesianas del laboratorio
ω_{ij}	Matriz de transformación entre el sistema de la muestra S y el sistema del laboratorio L
σ_{ij}	Tensor de esfuerzos
σ_φ	Esfuerzo normal en la dirección φ
$\sigma_{//}$	Esfuerzo residual en el plano
σ_R	Máximo esfuerzo inducido
ε_\perp	Deformación normal a la muestra

ε_{Ψ}	Deformación de la red
τ	Información de la profundidad
D_f	Espesor de la película
z	Perfil de la profundidad
μ	Coefficiente de absorción lineal
DEC	Constantes elásticas de difracción
E	Módulo de Young
ν	Relación de Poisson
MET	Microscopio Electrónico de Transmisión
BF-HRTEM	Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución en modo de campo brillante
STEM	Microscopio Electrónico de Barrido-Transmisión
EELS	Espectroscopía por pérdida de energía de electrones
HAADF	Campo oscuro anular de gran ángulo
SAED	Patrón de difracción de área selecta
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
SE	Modo de imagen de electrones secundarios
BSC	Modo de imagen de electrones primarios o retrodispersados
EDS	Espectroscopía de Rayos X por energía dispersiva
FIB	Haz enfocado de iones

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1	Curva típica del ciclo temperatura-tiempo para la sinterización de los carburos cementados.	8
Figura 2.2	(a) Diagrama pseudo binario de WC-Co, (b) Encogimiento durante la sinterización vs. la temperatura para WC-6Co.	9
Figura 2.3	Representación esquemática de la microestructura de los carburos cementados y de los cerments. (a) Típica estructura del carburo cementado (b) Carburo cementado con carburos fcc (TiC, NbC, TaC), (c) “cermet” que contienen carbonitruros fcc con una estructura tipo “núcleo-borde”.	12
Figura 2.4	Representación esquemática de los esqueletos de la fase cerámica y de la fase metálica.	13
Figura 2.5	Celda unitaria hexagonal de WC y forma de grano resultante como resultado del crecimiento preferencial a lo largo de uno de los tipos de planos prismáticos.	14
Figura 2.6	Diagrama de fase binario W-C.	15
Figura 2.7	Componentes y piezas de metal duro de algunas de sus principales aplicaciones.	19
Figura 2.8	Evaporación por efecto Joule	26
Figura 2.9	Representación esquemática de diversas técnicas de los procesos CVD: a) Evaporación por haz de e-; b) “Sputtering magnetrón; c) Arco catódico y d) Ablación láser.	28
Figura 2.10	Representación esquemática del proceso CVD.	28
Figura 2.11	Diagrama CVD, sistema Ti-C-H-Cl a T=1800 K y P =1 atm.	32
Figura 2.12	Variación de la velocidad de deposición con la temperatura y la presión.	32
Figura 2.13	Representación esquemática de la relación entre parámetros del proceso CVD, propiedades del recubrimiento y procesamiento CVD.	35
Figura 2.14	Fotomicrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de un recubrimiento TiC/ κ - Al ₂ O ₃ por CVD.	41

Figura 2.15	(a) Difracción en una red libre de esfuerzos internos y sobre (b) una red deformada. Con las líneas discontinuas se representan una gama de distancias interplanares de diferentes cristales, mientras que la línea continua se utiliza para marcar la distancia media entre los planos de reflexión.	46
Figura 2.16	Orientación del vector de difracción Q respecto al sistema de coordenadas de la muestra, S. Los ángulos Ψ y ϕ definen la orientación del sistema de coordenadas L (el eje L_2 yace en el plano de la superficie de la muestra). El sistema de coordenadas del Laboratorio, L, define las medidas del espaciamiento interplanar $\langle d(\Psi, \phi) \rangle_{\{hkl\}}$ a lo largo de eje L_3 .	48
Figura 2.17	"Cradle" Euleriano empleado para cambiar las orientaciones relativas de la muestra.	49
Figura 2.19	Gráfico $\varepsilon'_{\phi, \Psi}$ vs. $\text{sen}^2 \Psi$	51
Figura 3.1	Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido en modo imagen de electrones secundarios, indicando las diversas capas del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Ti(CN)/ TiN y espesores de los mismos, sin tratamiento "micro-granallado".	54
Figura 4.1	Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido en (A) modo de electrones secundarios y (B) modo de electrones primarios o retrodispersados, mostrando morfología de la superficial de la herramienta de corte recubierta, sin tratamiento "Micro-granallado". (a) y (b) Superficie de la muestra recubierta. (c) y (d) detalle de la zona indicada, mostrando la forma hexagonal de los cristalitos. (e) y (f) crecimiento exagerado de un monocristal de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. (g) y (f) crecimiento de grupos de cristalitos emergiendo de la superficie de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.	63
Figura 4.2	Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones retrodispersados o primarios (BSE) mostrando el enrejamiento de grietas presente sobre la superficie de la muestra sin tratamiento de micro-granallado.	64
Figura 4.3	Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones retrodispersados o primarios (BSE) donde se muestra el inicio de las grietas secundarias en (a) un	65

	monocristal con crecimiento exagerado y (b) un aglomerado de cristalitos de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.	
Figura 4.4	Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones (a) secundarios (SE) y (b) retrodispersados (BSE) de la muestra de Carburo de Tungsteno recubierta, sin tratamiento de micro-granallado.	66
Figura 4.5	Análisis lineal de elementos por Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X, EDX, a través de la sección transversal fracturada de la herramienta de corte recubierta sin micro-granallado.	67
Figura 4.6	Mapeo de elementos por Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X, EDX, a través de la sección transversal fracturada de la herramienta de corte recubierta sin micro-granallado.	68
Figura 4.7	Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de transmisión-barrido en imagen de campo oscuro de gran ángulo (HAADF-STEM) (a) sección transversal de la muestra de carburo cementado recubierta (b) Imagen ampliada de la zonas del recubrimiento externo $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.	69
Figura 4.8	Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM: (a) Patrón de difracción de área selecta SAED, de la zona indicada en (b) HAADF/STEM de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin tratamiento de micro- granallado (c) Imagen tomada con microscopio electrónico de transmisión de alta resolución en modo de campo brillante (BF-HRTEM), mostrando los dominios del cristal debido a muy pequeñas desorientaciones, 120° uno respecto al otro (“twins”) (d) Imagen ampliada de la zona indicada en (b) mostrando la presencia de defectos planares presente relacionados con el defecto “twins”.	71
Figura 4.9	Difractograma de Rayos X del sistema WC-Co/TiN/Ti(CN)/ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, tomada a $\psi=0^\circ$, con radiación sincrotrónica a 6,9 KeV y $\lambda_{\text{Co}}=1,7904 \text{ \AA}$. Las flechas moradas indican las posiciones de la reflexión (135) de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, empleada para la evaluación de los esfuerzos residuales.	72
Figura 4.10	Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE) mostrando el efecto que ejerce la	74

presión de granallado sobre el recubrimiento de κ - Al_2O_3 , tanto en secciones transversales (a, c y e) como superficiales (b,d y f). (a) y (b) corresponde a una presión de granallado de 0,05 MPa; (c) y (d) de 0,10 MPa y (e) y (f) para 0,15 MPa.

- | | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.11 | Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE) (a) de las áreas deformadas en la superficie del recubrimiento a $P=0,1$ MPa y (b) detalle de (a) | 75 |
| Figura 4.12 | Micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE) (a) de la superficie del recubrimiento a $P=0,15$ MPa mostrando la configuración de la grieta y (b) detalle de (a), mostrando la presencia de una grieta transgranular. | 76 |
| Figura 4.13 | Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE) mostrando los cambios producidos en el recubrimiento de κ - Al_2O_3 después del micro-granallado, tanto en secciones transversales (a, c y e) como superficiales (b,d y f). (a) y (b) corresponde a una presión de granallado de 0,20 MPa; (c) y (d) de 0,25 MPa y (e) y (f) para 0,30 MPa. | 77 |
| Figura 4.14 | Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM: (a) y (b) modo HAADF/STEM mostrando la sección transversal del recubrimiento en condición de micro-granallado a (a) $P= 0,1$ MPa y (b) 0,3 MPa. (c) Imagen tomada con microscopio electrónico de transmisión de alta resolución en modo de campo brillante (BF-HRTEM), mostrando los defectos planares dentro en el recubrimiento κ - Al_2O_3 en condición de micro-granallado a 0,3 MPa, con su respectivo patrón de difracción. | 78 |
| Figura 4.15 | Difractograma de Rayos X del sistema WC-Co/TiN/Ti(CN)/ κ - Al_2O_3 bajo diferentes presiones de micro-granallado, tomada a $\psi=0^\circ$, con radiación sincrotrónica a 6,9 KeV y $\lambda_{\text{Co}}=1,7904 \text{ \AA}$. | 79 |
| Figura 4.16 | Curva de distribución d del recubrimiento κ - Al_2O_3 | 81 |

para la reflexión (135) vs. $\text{sen}^2\psi$ para (a) muestra sin tratamiento de micro-granallado, (b) muestra con micro-granallado a $P=0,1\text{MPa}$, (c) muestra con micro-granallado a $P=0,3\text{MPa}$

Figura 4.17	Esfuerzos residuales promedio en el plano, del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reflexión (135) vs la presión de micro-granallado.	82
Figura 4.18	Perfil de profundidad de penetración de los esfuerzos residuales obtenidos a partir de la evaluación de la distribución de $\text{sen}^2\psi$ mostrado en la Fig. 4.17 para (a) muestra sin tratamiento de micro-granallado, (b) muestra con micro-granallado a $P=0,1\text{MPa}$, (c) muestra con micro-granallado a $P=0,3\text{MPa}$.	83
Figura 4.19	Ancho integral de la reflexión (135) en función de la presión de micro-granallado	85
Figura 5.1	Efecto que ejerce el micro-granallado en la superficie del recubrimiento bajo diferentes presiones de granallado.	92

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 2.1	Composiciones y propiedades de los carburos cementados más comunes.	18
Tabla 2.2	Propiedades de las fases estables y metaestables de Al_2O_3 producidas por CVD.	39
Tabla 2.3	Categoría de esfuerzos residuales en superficies recubiertas.	44
Tabla 3.1	Composición y propiedades más resaltantes del sustrato y detalles de la producción de los recubrimientos empleado en este estudio.	54
Tabla 4.1	Valores de Rugosidad Aparente, Ra, Altura máxima entre Pico y Valles, Rz y espesor de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, en función de las presiones de granallado empleados en el estudio.	75
Tabla 4.2	Valores de los esfuerzos residuales internos del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la presión de granallado.	84

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los carburos cementados, también conocidos como “metales duros” son una clase de materiales compuestos constituidos por partículas cerámicas inmersas en una matriz metálica. Las partículas cerámicas le dan al compuesto su rigidez y dureza mientras que la matriz metálica o ligante, le aporta tenacidad. De una manera u otra, están presente en casi todas las industrias, como insertos para operaciones de corte o punta de taladros, como aplicaciones en el conformado de aleaciones metálicas (en matrices de embutición, rodillos de laminación en frío y en caliente, matrices de conformado en frío, punzones de extrusión, martillos y mandriles de estampación de matrices, etc.), como herramientas de extracción de minerales, carbón o rocas, herramientas de perforación para la extracción de petróleo y gas, cuchillas para la industria de papel, etc. El gran éxito de estos materiales se debe a una combinación única de propiedades, especialmente su alta dureza y resistencia al desgaste, a precio razonable [1].

En el ámbito industrial una gran parte de los carburos cementados están constituidos por carburo de wolframio o tungsteno (WC) y cobalto, donde el contenido de éste último puede variar entre 3 y 25 % en peso. No obstante, la parte cerámica también puede contener carburos de metales de transición como TiC, TaC, NbC, Cr₂C o Mo₂C, y la parte metálica o ligante incluir algunas veces níquel, molibdeno, cromo, hierro [1-3].

Históricamente, el primer carburo sinterizado fue obtenido por Schröter a inicios de 1920 en Alemania, al descubrir que sinterizando una mezcla de polvos de carburo de tungsteno y cobalto, por encima de la temperatura de fusión de la fase ligante (el cobalto), se lograba obtener un material con una mayor tenacidad, empleando menores temperaturas de producción. Después de algunos desarrollos, el WC-Co se convirtió, por excelencia, en la herramienta de corte de materiales tradicionales, para una gran

variedad de aplicaciones donde las exigencias de la dureza y tenacidad son altas, incluso por ejemplo en la minería, torneado, fresado y corte.

Los carburos cementados de WC-Co, siguen dominando el mercado de herramientas [2]. Al mismo tiempo, la industria de corte se caracteriza por un rápido desarrollo tecnológico como resultado de diversos factores como son, la globalización, la creciente competencia del mercado, las más potentes y estables máquinas que permiten mayores velocidades de corte, el uso de materiales más difíciles de mecanizar y la creciente conciencia del cuidado ambientales. Por otra parte, las nuevas leyes o reglamentos ambientales, incrementan los costos por uso de lubricantes de refrigeración, lo que promueve el mecanizado en seco.

Estas exigencias de los niveles de las operaciones de corte han conllevado a mejorar el desempeño de los carburos cementados mediante la aplicación de recubrimientos cerámicos delgados resistentes al desgaste. Cada día se trata de extender la vida útil y las prestaciones de los sistemas mecánicos que se encuentran al servicio del hombre, aumentar su eficiencia y mejorar su rendimiento.

Gracias a la flexibilidad que brindan, en cuanto a composición y estructura del recubrimiento, las técnicas de PVD (Physical Vapour Deposition) y CVD (Chemical Vapour Deposition) son los procesos de deposición más utilizados. Los principales revestimientos depositados sobre carburos cementados por estos procesos son carburos y nitruros de titanio (TiC, TiN), carbonitruros de titanio (TiCN) y óxidos como Al_2O_3 [3,4]. Para mejorar la resistencia a la oxidación y el desgaste, así como el lograr un bajo coeficiente de fricción, resultaron ventajosos el empleo de recubrimientos en multicapas, constituidos por una combinación de Al_2O_3 , Ti (C, N) o Zr (C, N) [4]. Estas técnicas de revestimiento aumentaron los costes de producción de los insertos indexables, pero se logran extender la vida útil de las herramientas de corte de 5 a 10 veces [2,4].

Debido a su alta estabilidad química y favorables propiedades térmicas la Al_2O_3 es el material de revestimiento ideal para corte de metal de alta velocidad. Para resolver

problemas iniciales presentados con el recubrimientos de Al_2O_3 en cuanto a crecimiento del grano y adherencia al sustrato de metal duro, se emplearon carburos o nitruros como capa intermedia, pues a altas temperaturas ($T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) éstos son químicamente muy activos. Además, merece destacar que la CVD sigue siendo la única técnica, que económicamente puede producir recubrimientos de alta calidad de Al_2O_3 [5-8]. Sin embargo, los recubrimientos de Al_2O_3 por CVD sufren formación de grietas térmicas durante el enfriamiento después de la deposición, como resultado se generan esfuerzo de tensión, debido a diferencias de coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato [5,6].

Los esfuerzos residuales en películas delgadas representan un parámetro físico importante que influyen decisivamente sobre la integridad estructural y el desempeño de los diversos tipos de dispositivos. El estado de esfuerzos dentro del recubrimiento puede inducir fenómenos críticos en el sustrato-recubierto, incluyendo el riesgo de fallas adhesivas, el riesgo a agrietamiento a través o dentro del recubrimiento, desmejora de la resistencia al desgaste abrasivo, riesgo de fallas por fatiga, tendencia a corrosión bajo tensión, disminución de la dureza, etc. [7].

El “micro blasting” o micro-granallado es una técnica de tratamiento de limpieza superficial obtenido por impacto de partículas sobre la superficie a tratar y con el cual se puede lograr un excelente grado de limpieza y simultáneamente una correcta terminación superficial [8]. Generalmente, este procedimiento se aplica a la superficie de los recubrimientos para limpiarlos, suavizar y reducir los bordes afilados del corte. Además, todavía existe la posibilidad de lograr un atractivo efecto secundario, a saber, la introducción de esfuerzos residuales de compresión [9].

En trabajos recientes [10] se ha observado que el tratamiento de micro-granallado sobre recubrimientos depositados por PVD sobre carburos cementados mejora los esfuerzos residuales y por ende la resistencia a la fatiga y la vida de la herramienta recubierta. Holzschuh [7] presentó un método para introducir esfuerzos de compresión, aplicando el tratamiento de micro-granallado, en multicapas obtenidas por CVD, por remoción de la capa mas externa de TiN de un recubrimiento Ti

(C,N)/Al₂O₃/TiN; sin embargo, no se menciona las condiciones empleadas en el tratamiento superficial. Sin embargo, a pesar de las distintas publicaciones, no se presenta un estudio sistemática de como influye la presión del micro-blasting sobre recubrimiento producidos por CVD.

La finalidad del presente trabajo es aplicar el tratamiento de micro-granallado sobre un recubrimiento de multicapas de TiN/Ti(C,N)/κ-Al₂O₃ (depositado por CVD), a diferentes presiones de granallado (de 0,05 a 0,3MPa) y evaluar los esfuerzos residuales desarrollados por el tratamiento de micro-granallado sobre el recubrimiento de κ-Al₂O₃, usando la técnica de difracción de rayos X (XRD) y el método de análisis $\text{sen}2\psi$, para luego relacionarlos con las características mecánicas (dureza) y microestructurales de la herramienta, y así determinar la posibilidad de inducir esfuerzos de compresión residual sobre la capa κ-Al₂O₃ mediante este tratamiento.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 SUSTRATO

2.1.1 Carburos cementados

Estos materiales también conocidos como “metales duros” son parte importante en la tecnología moderna. De una manera u otra, están presente en casi todas las industrias, como insertos para operaciones de corte o punta de taladros, como aplicaciones en el conformado de aleaciones metálicas (en matrices de embutición, rodillos de laminación en frío y en caliente, matrices de conformado en frío, punzones de extrusión, martillos y mandriles de estampación de matrices, etc.), como herramientas de extracción de minerales, carbón o rocas, herramientas de perforación para la extracción de petróleo y gas, cuchillas para la industria de papel, etc. El gran éxito de estos materiales se debe a una combinación única de propiedades, especialmente su alta dureza y resistencia al desgaste, a precio razonable. Éxito fuertemente relacionado con el método de manufactura de los carburos cementados [1].

Los carburos cementados son materiales compuestos constituidos por partículas cerámicas inmersas en una matriz metálica. Las partículas cerámicas le dan al compuesto su rigidez y dureza mientras que la matriz metálica o ligante, le aporta tenacidad. En el ámbito industrial una gran parte de los carburos cementados están constituidos por carburo de wolframio o tungsteno (WC) y cobalto, donde el contenido de éste último puede variar entre 3 y 25 % en peso. No obstante, la parte cerámica también puede contener carburos de metales de transición como TiC, TaC, NbC, Cr₂C o Mo₂C, y la parte metálica o ligante incluir algunas veces níquel, molibdeno, cromo, hierro [1-3].

2.1.1.1. Historia

La historia de los carburos cementados comienza a principios del siglo XX, cuando se descubre que la capacidad de mecanizado de los aceros rápidos (HSS) se debe a la presencia de partículas de carburo de metales de transición (en especial el WC). A partir de ese momento se empieza a producir herramientas de carburo de tungsteno, aunque con poca aplicación industrial, debido a las altas temperaturas de fusión requerida para su producción (alrededor de 3050 K para el WC).

El avance decisivo lo logra Kart Schröter, a inicios de los años 1920, al descubrir que sinterizando una mezcla de polvos de carburo de tungsteno y cobalto, por encima de la temperatura de fusión de la fase ligante (el cobalto), se lograba obtener un material con una mayor tenacidad, empleando menores temperaturas de producción (aproximadamente de 1773 K). En 1927 la firma Fried Krupp A.G. (Alemania) comercializa el primer metal duro WC-Co, con el nombre de “Widia” (Wie DIAMant = duro como el diamante). Las “Widia” se emplearon inicialmente como matrices para trefilado y materiales resistentes al desgaste, pero en aplicaciones de corte de metal, los aceros rápidos seguían dando mejores resultados. Las adiciones de carburos cúbicos (TiC, TaC, NbC) en las aleaciones WC-Co, hizo posible el mecanizado a alta velocidad del acero [3].

Pocos años después, en la década de 1930, se desarrollan las primeras aleaciones a base de carburo de titanio y níquel (TiC-Ni), conocidas como “cermets”. Aunque el carburo de titanio es un cerámico duro, la gran fragilidad de estos materiales no condujo al desarrollo esperado. En la década de 1970 se comprueba que adiciones de TiN a las aleaciones de TiC-Ni mejoraba la tenacidad, impulsando así el fuerte desarrollo de las mismas. Estos cermets fueron, fabricados por primera vez a escala industrial por los japoneses, llegando a representar un tercio de las ventas de herramientas de su mercado. La adición de otros materiales dio lugar a nuevas clases de cermets [1-4].

Estrictamente hablando el término «*carburos cementados*» no incluye los cermets. Los «*cerments*» contienen nitruros y carbonitruros en lugar de carburos. Una posibilidad es emplear el término “*metal duro*” para incluir ambos tipos de material. Sin embargo, ambos materiales son desarrollados y producidos por la industria de carburo cementado [5].

Gran parte de los últimos progresos han tenido lugar en Austria, EE.UU., Suecia y, más recientemente, en Japón. Desde entonces, se han desarrollado y comercializado "herramientas de corte de metales duros", con diferentes composiciones y métodos de fabricación para una amplia gama de aplicaciones [1-4].

2.1.1.2. Elaboración

La elaboración de los metales duros es un proceso que consta de diversas etapas. La materia prima empleada está constituida por polvos puros o pre-aleados de los carburos de metal, fase metálica o ligante y algunas veces, carbono. Estos polvos son mezclados junto con un aglomerante polimérico (a fin de obtener un cuerpo mas estable después del prensado) en cantidades apropiadas. Posteriormente, con el objeto de facilitar la homogenización se realiza una molienda en alcohol, en un molino de bolas hasta alcanzar un tamaño de partícula de 1 a 3 μm , con una carga moledora constituida por bolas de WC-Co. La pulpa así obtenida se granula mediante la técnica de secado por aspersión y se prensa a la forma deseada (denominada cuerpo en verde), teniendo en cuenta que el material durante la sinterización se reducen en aproximadamente un 20%. Finalmente, el cuerpo en verde se coloca en los hornos y se sinteriza hasta alcanzar una total densificación [3-5].

La sinterización puede describirse como la densificación del compacto de la mezcla de polvos, activada térmicamente. En la figura 2.1 se muestra una curva típica que representa los ciclos de sinterización de los carburos cementados. Al inicio de la sinterización (hasta $\approx 300^\circ\text{C}$) el calentamiento es lento y por lo general en atmósfera

de hidrógeno. Durante esta etapa se elimina el aglutinante polimérico, se desgasifica los gases adsorbidos y los gases producto de las reducciones. El horno se evacua posteriormente y se mantiene en vacío. La temperatura se aumenta hasta $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ para permitir la reducción de los óxidos mientras permanece aun la porosidad abierta. En esta etapa, por debajo de la temperatura eutéctica, también ocurre sinterización en estado sólido, se disuelve algo de las fases dura en el ligante sólido (ahora nanocristalino, debido a la fuerte deformación durante la molienda), y puede iniciarse la formación de una nueva fase y el transporte de material a través de la superficie lo que conlleva a una disminución de la porosidad [5].

La densificación es el resultado del transporte de masa. Durante la sinterización en estado sólido, el transporte de masa es debido principalmente a la difusión y flujo plástico de materiales. Una característica importante de los sistemas WC-Co es que la alta densidad se obtiene en las primeras etapas de sinterización. Upadhyaya [6] indica

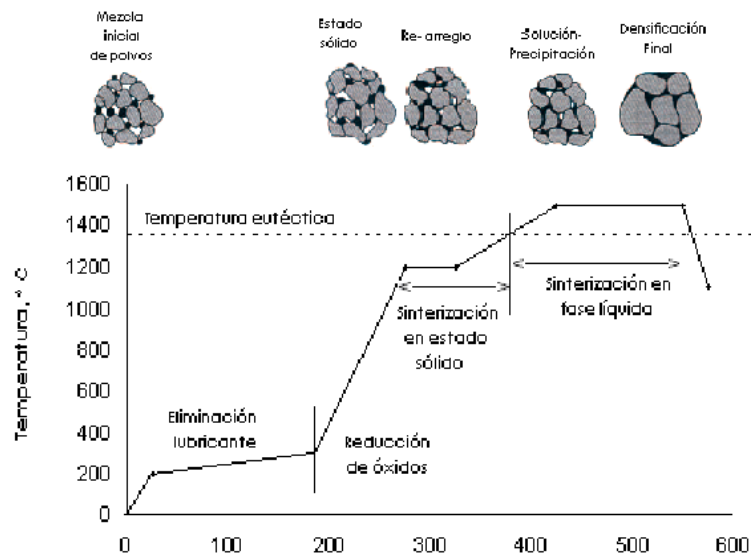


Fig. 2.1.: Curva típica del ciclo temperatura-tiempo para la sinterización de los carburos cementados [3,5]

que se produce un encogimiento considerable antes de que se forme el líquido eutéctico. Este efecto se evidencia en la fig. 2.2 [6], donde se muestra la variación del encogimiento versus la temperatura a lo largo del diagrama binario WC-Co. A medida que la solubilidad del sólido en el líquido incrementa, los procesos de rearrreglo contribuyen a la densificación inicial.

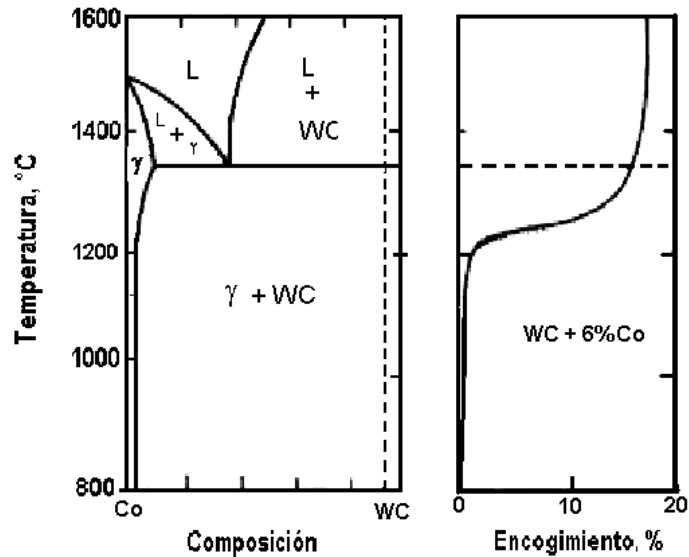


Fig. 2.2: (a) Diagrama pseudo binario de WC-Co, (b) Encogimiento durante la sinterización vs. la temperatura para WC-6Co [6]

A pesar de que la sinterización en estado sólido no es despreciable, la mayor densificación de los metales duros ocurre durante la sinterización en fase líquida, es decir, a temperaturas superior a la temperatura eutéctica de la aleación WC-Co. Este paso se realiza entre 1400-1500 ° C por unas horas. Durante la etapa inicial, en cuanto se forma la fase líquida, ésta moja las partículas sólidas y se observa una rápida densificación al acomodarse las partículas sólidas debido a la fuerza capilar ejercida sobre ellas. Simultáneamente, ocurre la eliminación de los poros, ya que el sistema trata de minimizar su energía superficial; principal motor de la densificación en todas las etapas de la sinterización en fase líquida.

En la etapa intermedia, la densificación está asociada

- con la acomodación de forma de las partículas, causado por el alisamiento de contacto, producido por la mayor solubilidad de la fase cerámica en los puntos de mayor radio de curvatura de la película líquida, situada entre las partículas en contacto,
- por la disolución de las pequeñas partículas con reprecipitación en las grandes y coalescencia, que implica migración de límites de grano y solución-reprecipitación cooperativo.
- La disolución de pequeños granos y reprecipitación en granos grandes. En este caso, los granos grandes crecen y sufren acomodación de forma a expensas de sus vecinos más pequeños, lo que acarrea finalmente la disponibilidad de la fase líquida para llenar los poros.

Por lo tanto, en esta etapa ocurre, de manera simultánea, el crecimiento del grano, la acomodación de forma y la densificación. El llenado de los poros es la acción final asociada con la etapa intermedia. Adicionalmente, los granos forman un esqueleto rígido, que retardan futuras densificaciones [3-6].

Durante la última etapa de la sinterización suceden los cambios microestructurales de importancia práctica. De ellos, los más notables son el tamaño y distribución de grano, la forma del grano y la distribución de la fase ligante. La distribución del tamaño de grano es uno de los temas de preocupación durante la fase final. A pesar de que ésta está determinada principalmente por las condiciones de la molienda y el tamaño inicial de los polvos de carburo, puede presentarse una amplia distribución de tamaños debido a crecimientos discontinuos de los granos; pues carburos gruesos pueden actuar como semillas para el rápido crecimiento de grano dentro de una pequeña fracción de partículas o crecimiento del grano exagerado. Como resultado de ello, el tamaño del grano de WC en los metales duros aumenta. Se ha observado que impurezas y granos

no estequiométricos son también causantes de un rápido crecimiento localizado de grano.

Los cambios microestructurales observados en la etapa final influyen sobre las propiedades ingenieriles del carburo cementado, como son la resistencia al desgaste, resistencia a la fractura, ductilidad y propiedades magnéticas [3,6].

Por lo general, el enfriamiento desde la temperatura de sinterización es bastante lento, pero puede acelerarse trabajando el horno bajo atmósfera de argón o nitrógeno. Este método tradicional, funciona bien para sistemas como WC-Co en donde la mojabilidad es excelente. Sin embargo para los grados donde la densificación es difícil de alcanzar se utiliza el prensado isostático en caliente (HIP) [2,6].

2.1.1.3. Estructura y microestructura

Los carburos cementados pueden presentar diferentes fases como puede observarse en la fig. 2.3:

- La fase cerámica α (compuesto de granos monofásicos de carburo de wolframio o tungsteno).
- La fase metálica β (Co, Ni, Fe, etc.) procedentes de la disolución de los granos de carburos y de carbonitruros.
- La fase γ (o fase cúbica) constituida por carburos o carbonitruros diferentes al WC.
- Otras fases (η , χ , δ y κ) (correspondientes a compuestos considerados nocivos).

Las fases α y γ forman el esqueleto de los carburos y carbonitruros del material o esqueleto cerámico, mientras que la fase β constituye el esqueleto metálico. Estos dos esqueletos son continuos y superpuestos uno sobre otro (Fig. 2.4). Dependiendo del tipo o de metal duro, puede estar presente una u otra de las fases α y γ .

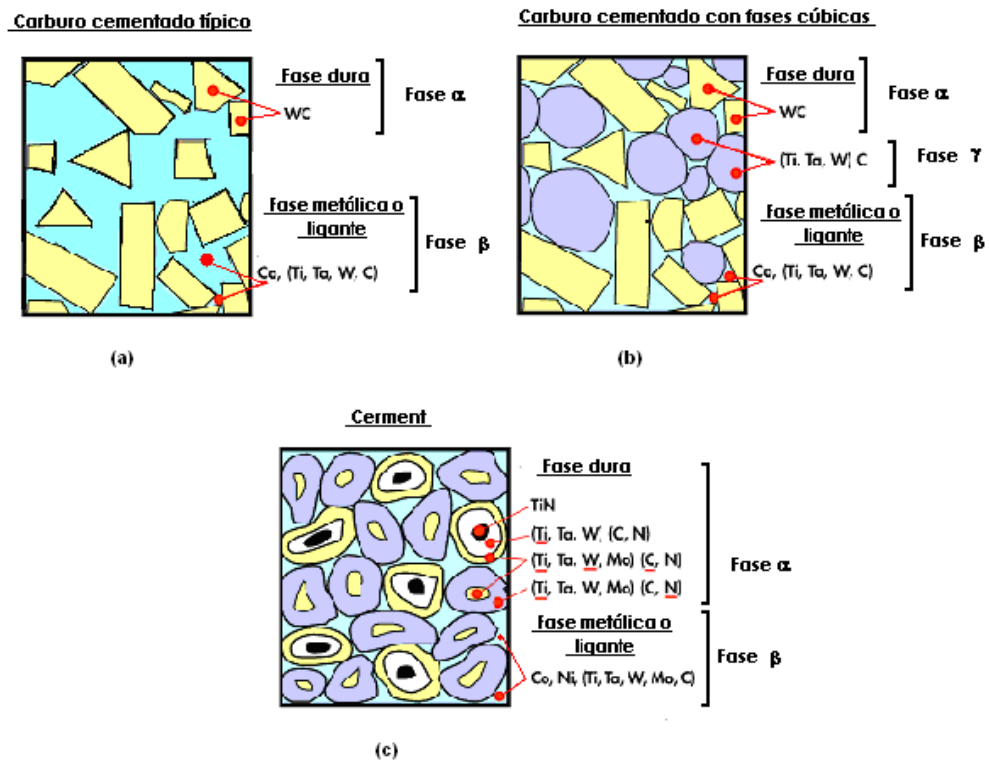


Fig. 2.1: Representación esquemática de la microestructura de los carburos cementados y de los cerments. (a) Típica estructura del carburo cementado (b) Carburo cementado con carburos fcc (TiC, NbC, TaC), (c) “cermet” que contienen carbonitruros fcc con una estructura tipo “núcleo-borde” [7].

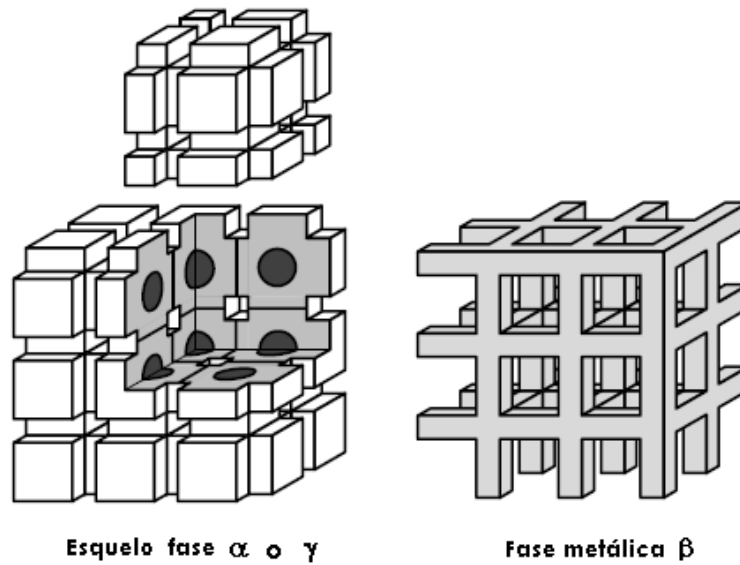


Fig. 2.4. Representación esquemática de los esqueletos de la fase cerámica y de la fase metálica [4]

2.1.1.3.1 Fase α (cerámica)

El carburo de tungsteno, WC, constituye la fase mayoritaria de los carburos cementados. La estructura cristalina de WC es una hexagonal simple con un átomo de tungsteno y uno de carbono por celda unitaria y una relación a/c cercana a la unidad. Sin embargo, la forma de equilibrio de los cristales (fig. 2.5), determinado únicamente para altos contenidos de ligante y suficiente actividad de carbono, es el prisma triangular [9]. De hecho, se ha observado [1] crecimiento preferencial de tres de los seis planos prismáticos de WC $\{10\bar{1}0\}$; característica atribuida a la diferencia en el espaciamiento de los planos de tungsteno y carbono en esas direcciones (Fig. 2.5). Estudios recientes demuestran que este crecimiento preferencial es reversiblemente dependiente del contenido de carbono [9]. La forma triangular de equilibrio del prisma comienza a ser truncada al disminuir el contenido de carbono, dando a los monocristales de WC su forma característica facetada. Los granos de carburo de

tungsteno aparecerán por lo tanto de forma triangular o rectangular al ser observado en el microscopio electrónico de barrido.

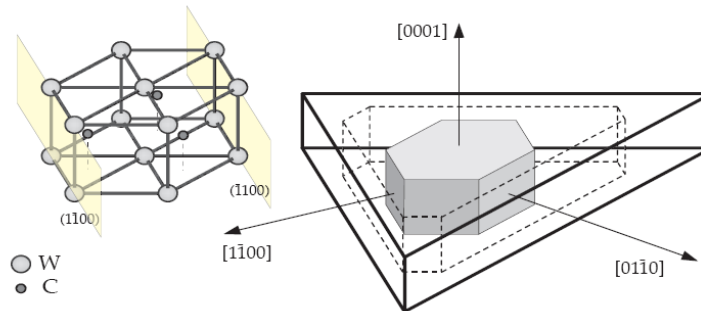


Fig. 2.5: Celda unitaria hexagonal de WC y forma de grano resultante como resultado del crecimiento preferencial a lo largo de uno de los tipos de planos prismáticos [1].

Como se indicó anteriormente, el desarrollo de la estructura WC-Co está influenciada por el contenido de carbono, o mejor, por la actividad del carbono durante la sinterización. Sin embargo, se debe remarcar que la cantidad de carbono necesario para formar WC tiene que ser precisa, como puede verse en el diagrama de fases del WC en la figura 2.6; ya que bajos contenidos de carbono conlleva a la formación de la fase eta mientras que altos contenidos a la presencia de grafito. Tanto el grafito como la fase eta disminuyen las propiedades mecánicas del WC-Co.

Durante la sinterización, ocurre disolución – reprecipitación de los granos de carburo de tungsteno, lo que conlleva al crecimiento de los granos más grandes y la desaparición de los más pequeños. Este crecimiento puede ser limitado con adiciones de cromo o vanadio, en la forma de carburo y favorecido por la presencia de TiN. Una ligera pérdida de WC se observa en el curso de la sinterización debido a la disolución del tungsteno en la fase metálica y por la difusión del carbono en la forma de CO o CO₂ en la atmósfera de sinterización [4].

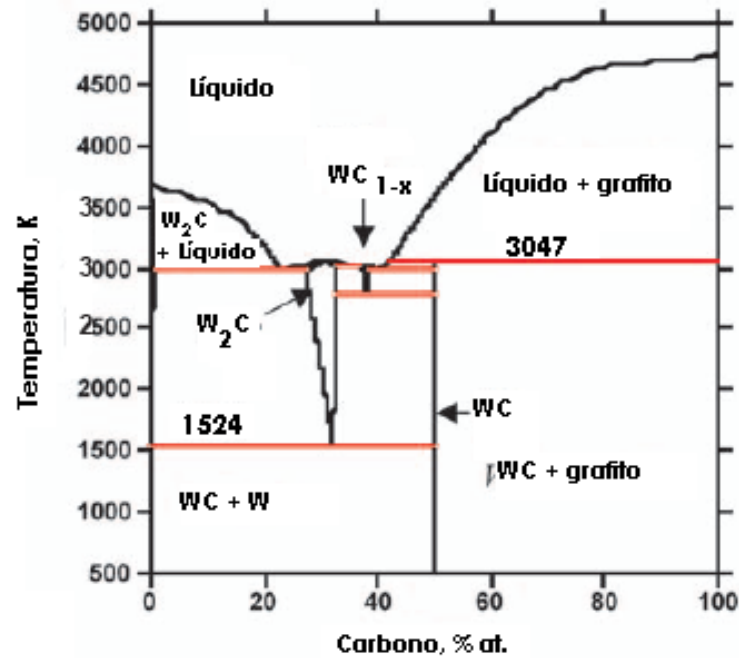


Fig. 2.6: Diagrama de fase binario W-C [1]

2.1.1.3.2 Fase metálica, fase β

El cobalto es la encargada de aportar tenacidad al compuesto. En lugar de ser cobalto puro, se trata como una aleación Co-W-C, donde el tungsteno y el carbono se encuentran disueltos en una solución sólida de base cobalto. La cantidad de tungsteno en la solución sólida depende del contenido de carbono en el metal duro, de modo que si aumenta el contenido de carbono, disminuye el de tungsteno en solución sólida.

El cobalto puro puede existir fundamentalmente en dos formas alotrópicas: hcp (hexagonal compacta) o fase ϵ , estable a temperatura por debajo de los 400°C, y fcc (cúbico centrado en las caras) o fase α del cobalto, estable a temperaturas mayores. La temperatura a la cual la transformación alotrópica ocurre depende de la pureza y la velocidad de enfriamiento. La fase fcc se estabiliza por la presencia de carbono y

tungsteno en la solución sólida de cobalto, de manera que, en la mayoría de los carburos cementados, éste existe en la forma fcc. No obstante cuando se somete a deformación, el cobalto puede cambiar a hcp, hecho no deseado ya que la fase hcp, más frágil, favorece la propagación de fisuras [10]. La estructura fcc es más dúctil que la estructura hcp debido a un mayor número de sistemas de deslizamiento. A 1394 K (1121 °C), el cobalto sufre una transformación de un estado ferromagnético a paramagnético [4].

2.1.1.3.2 Fase γ

La fase γ es la segunda fase dura que se encuentra en los metales duros. A temperatura ambiente, es más dura que la fase α de carburo de tungsteno, pero también más frágil. Su composición está constituida por fases simples de MC donde M es titanio, tántalo, niobio, vanadio, etc. o una combinación de carburos y carbonitruros de éstos. Para aplicaciones a altas temperaturas, se incorporan carburos de tántalo (TaC) o niobio (NbC) y como refinadores de grano carburos de vanadio (VC) y/o carburo de cromo (Cr_3C_2).

Durante el proceso de sinterización, la parte exterior de los granos se disuelven en el ligante metálico. Los pequeños granos de carburo y carbonitruros desaparecen completamente. Los elementos disueltos sobresaturados reprecipitan seguidamente alrededor de los granos gruesos formando una especie de concha cuasi - esférica. Esta concha crece epitaxialmente alrededor de los corazones que poseen la misma composición que el polvo original. Este fenómeno de crecimiento, se conoce con el nombre de “Ostwald ripening” [11, 12]. La presencia de átomos de carbono y de nitrógeno en el ligante, cambia la solubilidad de los metales en la fase metálica e influye en la reprecipitación de las diferentes especies durante la formación de la concha.

La estructura cristalina de los carburos y carbonitruros consiste en la superposición de dos redes cúbicas de caras centradas fcc (es decir, estructura NaCl); uno ocupado por los átomos metálicos y el otro por el carbono o nitrógeno [6].

2.1.1.3.4 Otras fase (η , χ , δ y κ)

Debido a una descarburación excesiva, entre 2 y 10% dependiendo del porcentaje de cobalto, se puede formar la fase nociva eta (η). Esta fase es un compuesto ternario complejo de tungsteno, cobalto y carbono que posee una estructura fcc.

Es de notar, que durante la sinterización, la solubilidad de W en el líquido Co disminuye con el incremento de la actividad de carbono, es decir, si el contenido de C en el metal duro es menor que la relación ideal $[C]/[W] = 1$, la cantidad de tungsteno disuelto en Co incrementa. A menores contenidos de C, la fase η (carburos complejos de M_6C o $M_{12}C$) puede precipitar [1].

La fase η se forma en los bordes de grano cuando el W_2C , producido durante la descarburación en el proceso de sinterización o ya existente en el polvo de WC de partida, reacciona con el cobalto. La estructura formada es de nódulos que crecen según las condiciones de sinterización, generando áreas ramificadas. La morfología de la fase η varía desde partículas finamente dispersas a bajos niveles de descarburación, hasta áreas mayores en metales duros con elevada deficiencia en carbono [6], disminuyendo fuertemente la tenacidad del metal duro. En el caso de una atmósfera carburante la reacción es inversa y la fase eta reacciona con el carbono dando lugar a una fase constituida por grandes partículas de WC que reduce las propiedades mecánicas del material.

2.1.1.4. Propiedades de los carburos cementados

La alta dureza y resistencia al desgaste de las partículas cerámicas y la tenacidad de fractura de la fase metálica permiten que los carburos cementados sean utilizados en diversas aplicaciones. Las propiedades de los metales duros dependen de factores microestructurales. En el caso de los carburos cementados de composición WC-Co, se utilizan principalmente dos parámetros para describir el comportamiento del material: el tamaño medio de los granos de WC y el contenido de cobalto. En la Tabla 2-1 se muestran los valores de algunas de las propiedades más importantes de los carburos cementados de acuerdo a su composición [13]. Carburos de grano fino y bajas proporciones de metal originan un material con una alta dureza. Así mismo, independientemente del tamaño de los carburos, con una cantidad baja de cobalto se puede obtener un material con mayor módulo de elasticidad, una alta conductividad eléctrica y menores coeficientes de expansión térmica. Por otra parte, carburos de grano grueso y elevadas proporciones de la fase ligante dan lugar a un compuesto de elevada tenacidad con una buena resistencia al impacto.

Tabla 2-1: Composiciones y propiedades de los carburos cementados mas comunes [13].

	Composición (en % en peso)				
WC	94,0	85,3	75,0	78,5	60,0
Otros carburos (TiC, TaC, NbC)	-	2,7	-	10,0	31,0
Co	6,0	12,0	25,0	11,5	9,0
	Propiedades				
Densidad [g·cm⁻³]	14,9	14,2	12,9	13,0	10,6
Dureza Vickers [HV₃₀]	1580	1290	780	1380	1560
Resistencia a la rotura transversal [MPa]					
Módulo de elasticidad [GPa]	630	580	470	560	520
Tenacidad de fractura [MPa·m^{1/2}]	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1

2.1.1.5. Aplicaciones de los carburos cementados

Los carburos cementados del tipo WC-Co se utilizan principalmente en aplicaciones de mecanizado, conformado de metales a través de matrices y punzones o trefilado mediante hileras gracias a su alta dureza y resistencia al desgaste [14].



Figura 2.7: Componentes y piezas de metal duro de algunas de sus principales aplicaciones [14].

Entre algunas de las aplicaciones más importantes se tiene [1, 2, 6,13]:

- *En operaciones de corte*

Los metales duros son ampliamente utilizados en herramientas para cortar y mecanizar aceros, fundiciones, aleaciones no-férreas y plásticos. Los carburos cementados más usados para estas aplicaciones son del tipo WC-Co.

La deformación plástica de la pieza de trabajo y la fricción que se produce durante el corte se convierte en calor, pudiendo ser la temperatura en la punta de la herramienta superior a los 1000 °C. Estas severas condiciones pueden llevar a la pérdida del filo o al fallo del corte y, por tanto, reducir la vida en servicio de la herramienta. En cuanto a la vida en servicio, también influyen otros factores: procesos de desgaste, fenómenos abrasivos, fatiga mecánica y/o térmica.

Para cubrir las diferentes condiciones de trabajo, se requiere un amplio rango de composiciones para los carburos cementados. Los metales duros más tenaces se utilizan para cortes de corto tiempo y bajas velocidades mientras que los de mayor dureza se usan en cortes a alta velocidad. Carburos cementados recubiertos se utilizan normalmente para el mecanizado de acero.

Referente al metal duro WC-Co, se usan aquéllos que presentan un 3 – 12 % en peso de Co y un tamaño medio de grano de WC de 0,5 a 5 μm 1,10. Estos materiales tienen una buena resistencia a la abrasión y son idóneos para mecanizar fundiciones grises, aluminio, aceros inoxidable austeníticos y materiales no metálicos.

- *Herramientas para minería y construcción*

Las herramientas para la industria de la construcción así como de la minería ocupan la tercera parte de toda la producción de carburos cementados. En la industria de construcción, dichos materiales se utilizan como herramientas de geo-estabilización, perforación vertical y horizontal, excavación, dragado, perforación de túneles, y cuchillas para máquinas quitanieves.

En la industria de la minería, los carburos cementados se encuentran en herramientas de extracción de minerales y rocas (carbón, potasa y trona) y de perforación para la obtención de petróleo y gas.

- *Aplicaciones en el conformado de aleaciones metálicas*

Las aplicaciones más importantes de los metales duros en esta categoría incluyen matrices de embutición, rodillos de laminación en frío y en caliente, matrices de conformado en frío, punzones de extrusión, martillos y mandriles de estampación, matrices y punzones para la compactación de polvos metálicos/cerámicos, etc.

- *Aplicaciones como componentes estructurales y partes de desgaste*

Los carburos cementados se pueden utilizar en componentes sometidos a severas sollicitaciones como abrasión, corrosión, elevadas temperaturas y presiones etc. gracias a su excelente combinación de propiedades. Estas aplicaciones son, por ejemplo, anillos de estanqueidad, conos y asientos de válvulas, cojinetes, bombas de alta presión para la industria química, émbolos para pistones y bombas, toberas y boquillas para el proyección de arena y dispersión de polvos y líquidos. Aunque el coste inicial de los carburos cementados sea elevado, su utilización se sustenta con una vida en servicio más larga. Esto permite disminuir la frecuencia de paradas de producción y, a largo plazo, reducir el coste final del producto.

2.2 RECUBRIMIENTOS DUROS

Las excelentes propiedades mecánicas que presentan los carburos cementados como resultado de una combinación única de altos valores de dureza, resistencia y niveles moderados de tenacidad a la fractura convirtieron a estos carburos en los materiales tradicionales de la industria de la herramienta de corte.

Sin embargo, el incremento en las exigencias de los niveles de las operaciones de corte ha conllevado a mejorar el desempeño de estos carburos cementados mediante la aplicación de recubrimientos cerámicos delgados resistentes al desgaste. Cada día se trata de extender la vida útil y las prestaciones de los sistemas mecánicos que se encuentran al servicio del hombre, aumentar su eficiencia y mejorar su rendimiento. La amplia escogencia de recubrimientos y tecnologías disponibles hoy día para su deposición, es el resultado de la creciente demanda del estado del arte de los métodos de modificación de superficie; lo que ha llevado a reconocer el valor del estudio de superficies y el entendimiento de los mecanismos que allí se generan, ya que de éstos se derivan la mayoría de las fallas que ocurren por desgaste, corrosión, etc.

Herramientas recubiertas con revestimientos basados en carburos, boruros, nitruros u óxidos (con espesores pequeños, desde algunos nanómetros hasta unas pocas micras y de alta calidad tanto en su composición como en su estructura) puede emplearse bajo condiciones de servicio severas (temperatura, carga, velocidad de corte, etc.). Sin embargo, las multicapas y revestimientos multicomponentes, desarrollados recientemente, permiten el control de las propiedades del recubrimiento así como el de las capas de transición, asegurando una buena adherencia y altas resistencias térmicas y al desgaste.

Herramientas con tales recubrimientos no solo han ampliado considerablemente la vida útil en comparación con herramientas sin recubrir sino que ha permitido con los revestimientos simples basado en mononitruros o carbonitruros. Estos recubrimientos mejoran además las propiedades tribológicas de los componentes en la zona de contacto, herramienta-chip-material mecanizado y protege a la herramienta de la oxidación y del sobrecalentamiento, además de otros efectos positivos como son:

- La mejora de la resistencia al desgaste permite incrementar la velocidad de corte y, por ende, la productividad.
- La reducción de la fricción implica disminuir el consumo energético. Además, en algunos casos, dicha reducción puede implicar la eliminación de lubricantes, hecho importante en términos monetarios pero también ecológicos (gran parte de los lubricantes son dañinos para el medioambiente).

Muchos aspectos relacionados con la formación de revestimientos, incluido el efecto de las condiciones de proceso sobre sus propiedades aún siguen sin explicación, a pesar de la enorme interés de muchos centros industriales y de laboratorios de investigación. Por otra parte, cada combinación de sustrato – revestimiento – método de deposición, conlleva a determinadas propiedades y define una serie de posibles aplicaciones,

Gracias a su flexibilidad en cuanto a composición y estructura del recubrimiento, las técnicas de PVD (Physical Vapour Deposition) y CVD (Chemical Vapour Deposition) son los procesos de deposición más utilizados. Los principales revestimientos depositados sobre carburos cementados por estos procesos son carburos y nitruros (TiC, TiN), carbonitruros (TiCN) y óxidos como Al_2O_3 [15, 16].

2.2.1 Técnicas de deposición

Actualmente, dos de las principales técnicas de deposición son PVD y CVD. En el primer caso, el material que formará el recubrimiento se evapora y posteriormente condensa en forma de una capa sobre el sustrato, mientras que en el segundo, los precursores que darán lugar al recubrimiento se adsorben en la superficie del sustrato y reaccionan dando como producto el recubrimiento deseado.

Independientemente de la técnica utilizada, el proceso de deposición se puede dividir en tres etapas [17]:

- Etapa 1: Síntesis o creación de la fase gas mediante, por ejemplo, evaporación o bombardeo o por vapores químicos y gases.
- Etapa 2: Transporte de las especies en fase gas desde la fuente hacia el sustrato. Durante dicho transporte, estas especies pueden ser ionizadas creando un plasma.
- Etapa 3: Condensación sobre el sustrato de las especies gaseosas y posterior nucleación y crecimiento de la capa, mediante, entre otros posibles procesos, difusión.

El control de estas tres etapas determina la flexibilidad del proceso. En PVD las tres etapas se pueden controlar independientemente, hecho que permite un buen control de la velocidad de deposición y de la estructura y propiedades del recubrimiento. En cuanto a CVD, todo el proceso tiene lugar sobre el sustrato y las tres etapas no se pueden controlar separadamente, las reacciones que pueden ocurrir son activadas térmicamente, por lo que una vez fija la temperatura del sustrato, queda en consecuencia fija, la velocidad de deposición, la estructura y las propiedades del recubrimiento.

Una característica común de muchos recubrimientos depositados en estado gaseoso, es que el material sólido se distribuye en un empaquetamiento de columnas densas y cerradas, que van perpendiculares al sustrato, es decir, una microestructura columnar la cual tiene una notable influencia en el comportamiento físico y químico del recubrimiento. Se han desarrollado modelos para predecir la morfología de los recubrimientos, algunos tomando en consideración la movilidad de los adátomos, pero es imposible predecir completamente las propiedades de los recubrimientos depositados en fase vapor a partir de la condiciones de deposición [18].

2.2.1.1. PVD

La deposición física en fase vapor PVD comprende un conjunto de técnicas que conlleva a la formación de un revestimiento, bajo presión reducida, por condensación de una forma vaporizada de un material, en diferentes superficies. Las diferentes técnicas PVD pueden clasificarse de acuerdo al mecanismo mediante el cual las especies sólidas iniciales pasan a fase gas [17], a saber evaporación y bombardeo o “Sputtering”

Todos los procesos PVD tienen en común los siguientes puntos:

- a) Un sistema de alto vacío, con capacidad para controlar el flujo y presión de gases de trabajo como el argón.
- b) Una fuente del material de recubrimiento, con un buen control del flujo de vapor creado
- c) Un sustrato con una limpieza cuidadosa de la superficie y
- d) Un soporte del sustrato que controle su temperatura y la distancia y orientación a la fuente del material de recubrimiento.

En el proceso por evaporación, los vapores son producidos a partir de un material fuente del recubrimiento (blanco) calentado por resistencia directa, radiación, corrientes eddy, haz de electrones, haz láser o una descarga eléctrica. Normalmente el proceso se lleva a cabo a presiones reducidas (típicamente entre 10^{-5} a 10^{-6} Torr) con el objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que son transportados prácticamente sin colisión sobre el sustrato. El calentamiento por efecto Joule es quizás el método más común y simple de evaporación térmica, aunque limitado a metales de baja temperatura de evaporación. El calentamiento por haz de electrones se emplea como alternativa para materiales de altos puntos de fusión (figura 2.8). Ambos métodos presentan dificultades para evaporar aleaciones y en adición, el vapor de átomos posee bajas energías (0,1 – 0,4 eV) al llegar en la superficie del sustrato dando así origen a revestimientos de baja densidad.

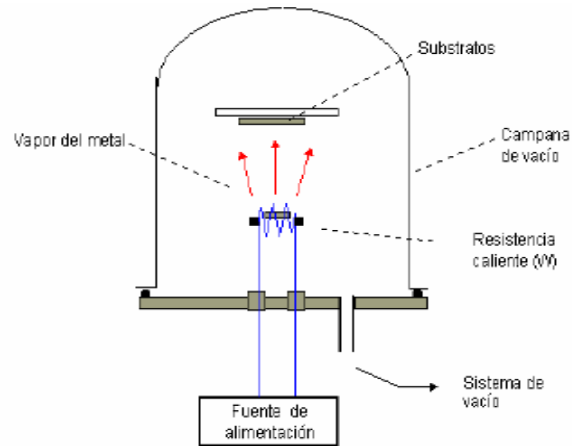


Fig. 2.8: Evaporación por efecto Joule

Alternativamente, el bombardeo de un blanco con iones de alta energía en el intervalo de 10^2 a 10^3 eV es una forma eficiente de producir una vaporización sin necesidad de calentamiento. La evaporación es alcanzada a través de mecanismos de transferencia de momentum entre los iones bombardeados y los átomos del blanco. Este fenómeno produce la eyección de los átomos del blanco, los cuales eventualmente pueden condensarse en el sustrato como recubrimiento. La alta energía con que los átomos alcanzan la superficie, en este caso ($\sim 4 - 8$ eV) genera una película mas densa y adherente en el sustrato.

Existe una gran variedad de métodos basados en éste último procedimiento, los más populares de ellos son el bombardeo asistido por campo magnético “sputtering magnetron” y el del arco catódico o “cathodic arc discharges (figuras 2.9b y 2.9c). En ambas técnicas, se produce un plasma entre dos electrodos, en una atmósfera de gas inerte (Ar). El material fuente del recubrimiento o blanco es el cátodo. Una elevada velocidad de ionización, conduce a una alta energía de deposición y a la formación de una capa densa. Por efecto del bombardeo iónico, los recubrimientos depositados también exhiben un elevado nivel de adhesión al sustrato. Durante este proceso, los iones pueden penetrar la red del sustrato a niveles de Angstrom, induciendo cierta rugosidad a nivel atómico que puede ser la responsable de la buena adherencia del recubrimiento al sustrato [19]. La temperatura del proceso se mantiene normalmente

bajo, y la velocidad de evaporación es fácilmente controlada, haciendo de esta técnica muy atractiva en la producción de masa [17-19].

Un haz láser también se emplea como fuente de energía para la producción de vapor. En la técnica de ablación láser, la absorción de un pulso de luz (ancho 20-30 ns, densidad de energía 1-10 J cm²) produce un calentamiento hasta la evaporación de unas decenas de nm de la superficie del material (“pluma”) en forma de átomos y moléculas neutros o ionizados con energías de decenas de eV. Todos los pulsos láser producen fusión localizada y evaporación de los átomos de la superficie. Debido a la alta energía con que los átomos alcanzan la superficie del sustrato, se logra la formación de capas densas y bien adheridas al sustrato (figura 2.9 d).

2.2.1.2. CVD

La deposición química en fase vapor, CVD, se puede definir como la reacción entre uno o más compuestos en forma de gas o vapor, en un medio activado (calor, fotones o plasma), que reaccionan para dar un producto sólido estable. El proceso de deposición involucra una reacción homogénea que ocurre en la fase gas, y/o una reacción química heterogénea que ocurre en la vecindad o en contacto con la superficie (caliente) del sustrato [17,19]. Las fuentes precursoras generalmente están en forma de gas o líquido. En ambos casos, los reactantes (gas o vapor) han de ser arrastrados a la cámara de reacción, en la proporción adecuada, bien sea por diferencia de presión o a través de un gas de arrastre, para producir el sólido a través de la reacción correspondiente. El esquema del proceso viene indicado en la figura 2.10.

Un aspecto importante de la reacción CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Es

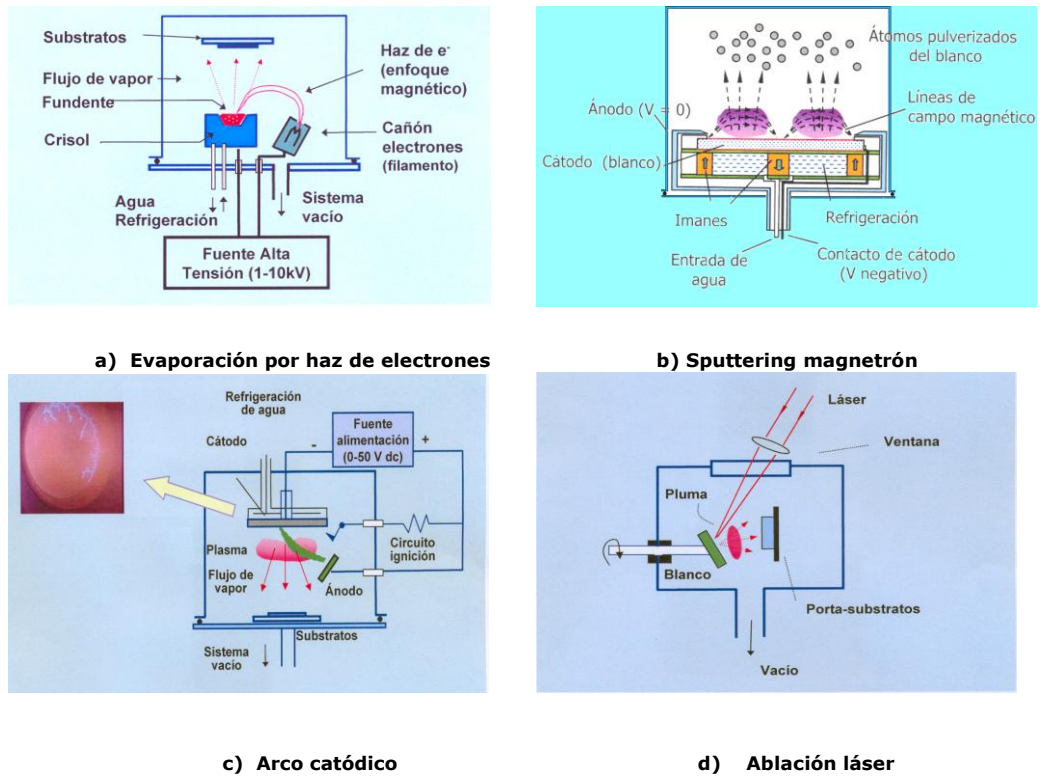


Fig. 2.8: Representación esquemática de diversas técnicas de los procesos CVD:

- a) Evaporación por haz de e⁻;
- b) “Sputtering magnetrón”;
- c) Arco catódico y
- d) Ablación láser [13-16]

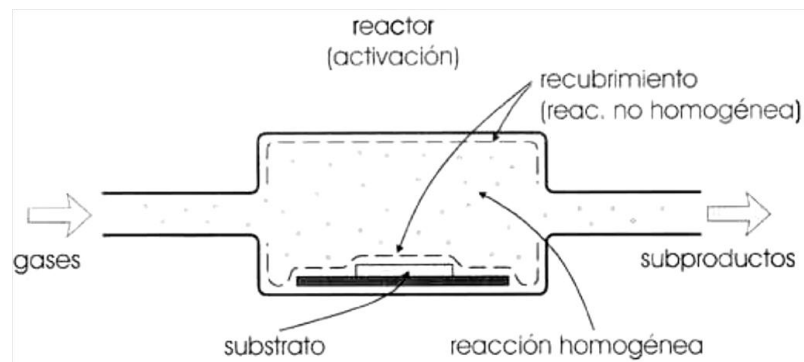


Fig. 2.10: Representación esquemática del proceso CVD [17]

precisamente el método empleado en la activación lo que distingue las diferentes técnicas de CVD: activación por temperatura (CVD a presión atmosférica, CVD a baja presión, CVD a alta, mediana y baja temperatura), por plasma o descarga eléctrica entre dos electrodos, por radiación electromagnética, etc. Aunque en la mayoría de los casos es necesario siempre una cierta contribución térmica para conseguir la activación total de los reactivos.

Durante el proceso de deposición, se pueden producir diferentes tipos de reacciones, entre las que se encuentran: reacciones de descomposición térmica (pirólisis), reacciones de reducción u oxidación (reacciones REDOX), hidrólisis, nitruración y síntesis. Características generales de algunas de estas reacciones químicas pueden encontrarse en la referencia [20].

2.2.1.2.1 Termodinámica y cinética del proceso CVD

En general, el proceso CVD es un sistema químico complejo con reacciones bajo condiciones de no-equilibrio. El entendimiento del mismo debe incluir tanto el estudio termodinámico y el cinético como el de la geometría del sustrato y la configuración del reactor [17-22]. La termodinámica determina la fuerza motora, mientras que la cinética define los mecanismos de control de las velocidades del proceso. Desafortunadamente, el conocimiento de todos esos parámetros no siempre es posible, debido a la poca información disponible sobre algunas de las especies involucradas en el sistema de deposición. Sin embargo, investigaciones sistemáticas y experimentales pueden proporcionar modelos de predicción para un sistema dado de deposición en fase vapor.

El estudio termodinámico del sistema CVD permite determinar tanto los intervalos de temperatura como de las presiones parciales en las cuales pueden tomar lugar las reacciones de formación del depósito, así como si la reacción es termodinámicamente posible y si el proceso se desarrolla en la dirección deseada.

Para que una reacción sea factible, las concentraciones o presiones parciales de los reactantes, calculadas bajo condiciones de equilibrio, mediante la energía libre de Gibbs de la reacción a una temperatura dada, deben ser menores que las concentraciones iniciales escogidas. Solo son posibles las reacciones que forman especies de mas baja energía libre [19, 22,23].

Mediante cálculos termodinámicos basados en el principio de minimización de la energía libre de las reacciones a través de la minimización de los potenciales químicos, a saber:

$$\left(\frac{G}{RT}\right) = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \left[\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)_i + \ln a_i \right] \quad \text{a } T \text{ y } P \text{ constantes} \quad (1)$$

Donde: N es el número de especies química
 n_i = moles de la especie “i”
 μ_i = potencial químico estándar de la especie “i”
 a_i = actividad de la especie “i”
G = Energía libre total del sistema

se puede determinar el estado experimental del sistema y evaluar la factibilidad de un proceso propuesto. Diversos programas se han desarrollado para tales cálculos los cuales emplean el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. Los datos de las energías libres de formación de los compuestos de interés en CVD están disponibles en las tablas de JANAF [20-23].

El empleo de diagramas de fases es de gran utilidad para dar una idea de las condiciones óptimas bajo las cuales las fases deseadas serán depositadas por CVD, ya que pueden explicar distintos intervalos de los parámetros que influyen en el proceso, además de permitir determinar la eficiencia de la deposición de la reacción CVD (determinado a partir de la relación de número de moles de una fase condensada

depositada bajo condiciones termodinámicas al máximo número de moles de la misma fase formada sin restricciones termodinámicas ni cinéticas). Existen diversos programas de computación que permiten determinar los diagramas CVD usando la minimización de energía como método para determinar los diagramas CVD, tales como SOLGAS, SOLGASMIX, FREEMIN, MELANGE, entre otros [20]. Los diagramas de fases más convencionales presentan como variables, presión temperatura y composición. En la figura 2.11 se muestra un “diagrama CVD” para el sistema Ti-C-H-Cl, a 1800 K, utilizando para el cálculo de las composiciones de equilibrio, el programa CHEMIX de CSIRO’s THERMODATA Systems, basado en el programa SOLGAMIX [24].

Aún cuando los análisis termodinámicos permiten la determinación de los parámetros que favorecen la deposición, éstos no son suficientes para garantizar la formación del depósito. Los problemas de tipo cinético también desempeñan un papel muy importante. Un proceso heterogéneo comprende diversas etapas:

- a) Transporte de los reactivos hacia el sustrato a través de la capa límite
- b) Adsorción de los reactantes sobre la superficie del sustrato
- c) Reacción química en la superficie del sustrato y nucleación del depósito
- d) Desorción de los subproductos (productos secundarios de reacción) desde la superficie a través de la capa límite
- e) Transporte de los subproductos hacia el exterior.

Se sabe que el proceso de deposición estará controlado por la etapa más lenta. En la mayoría de las reacciones de CVD suele predominar etapa de la cinética de la reacción en superficie o bien la velocidad de difusión de los reactantes a través de la capa límite, aunque el predominio de uno u otro caso puede estar afectado por agentes externos, tales como la presión del reactor, la temperatura, el flujo y proporciones de los reactivos, la naturaleza del sustrato, la geometría del sistema, etc. Algunos de estos factores son frecuentemente difíciles de controlar por lo que la investigación en este campo está apoyada en gran número de casos sobre bases puramente empíricas.

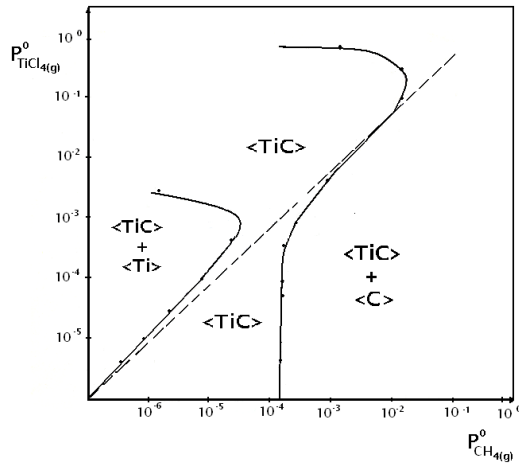


Fig. 2.11: “Diagrama CVD, sistema Ti-C-H-Cl a T=1800 K y P =1 atm [24]

En cualquier caso, la velocidad de reacción, V_{dep} , suele presentar una dependencia con la presión, P, y con la temperatura de los reactivos, T, de acuerdo a la figura 2.12.

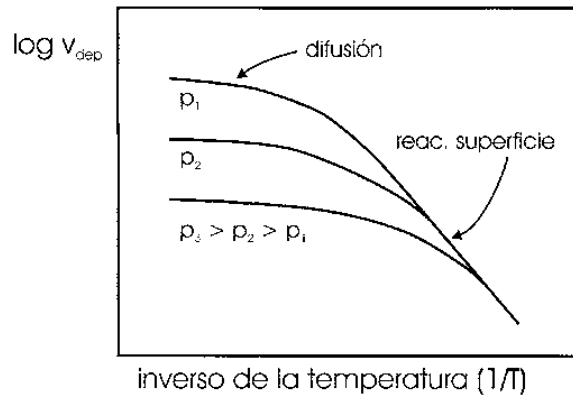


Fig. 2.12: Variación de la velocidad de deposición con la temperatura y la presión [18].

A bajas temperaturas, con frecuencia, la velocidad de la reacción es controlada por los procesos de superficie, siendo exponencialmente dependiente de la temperatura, según la ecuación tipo Arrhenius:

$$r = A.e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad (2)$$

Donde A es una constante y E es la energía de activación (normalmente entre 20 y 100 Kcal./mol para procesos de superficie).

Por otra parte, a medida que aumenta la temperatura crece la velocidad de reacción en la superficie, por lo que a altas temperaturas de sustrato, la difusión de los reactantes y de los productos secundarios de reacción se pueden convertir en un factor determinante de la velocidad, variando su dependencia con la temperatura entre $T^{0.5}$ y T^2 . Cuando la presión total decrece, la velocidad de difusión de las especies en el reactor aumenta, lo cual quiere decir que a bajas presiones se alcanza rápidamente el control por reacción química.

Un concepto útil que relaciona los procesos CVD controlados cinéticamente y controlados por difusión que permite optimizar las condiciones del proceso, lo constituye el “número CVD” adimensional, introducido por Van den Brekel [22], definido como:

$$CVD = \frac{P_b - P_s}{P_s - P_{eq}} = \frac{k_D \delta T_o^2 \ln(T_s / T_b)}{D_o (T_s - T_b) T_s} \quad (3)$$

Donde: P_b y P_s = presiones parciales de los gases reactantes en el volumen y en la superficie respectivamente,
 P_{eq} = presión parcial de equilibrio de los reactantes en la superficie
 k_D = coeficiente de transferencia de masa en la superficie, cm/s
 δ = espesor de la capa límite, cm
 T_s y T_b = las temperaturas de corriente de gases en la superficie y en el volumen respectivamente
 D_o = Coeficiente de difusión, cm^2/s , a la temperatura de referencia, T_o ; $D_T = D_o (T/T_o)^2$.

Cuando la reacción de superficie no está en equilibrio, P_s es diferente de P_{eq} y P_s / P_{eq} es la sobresaturación en la superficie, la cual determina la velocidad máxima de deposición (con la temperatura) así como la morfología. En el caso de que las temperaturas en la superficie y en el volumen sean iguales, la ecuación se simplifica, obteniéndose:

$$CVD_{T_s=T_b} = \left(\frac{P_b - P_s}{P_s - P_{eq}} \right)_{T_s=T_b} = \frac{k_D \delta}{D_{T_s}} \quad (4)$$

Lo cual equivale al “número de Nusselt” ($Nu=hd/k$) en transferencia de calor, donde, h es el coeficiente de transferencia de calor en la película ($\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{C}^{-1}$).

Si la resistencia difusional es alta, el número $CVD > 1$ y si la reacción superficial es baja, $CVD < 1$, estando el proceso limitado por la reacción superficial. Para un mismo número CVD , los resultados que pueden obtenerse son iguales, independientemente de las dimensiones y tipo de reactor empleado en el proceso [17].

La máxima velocidad de deposición puede ser obtenida, únicamente, cuando el transporte de masa es la que controla la velocidad. Las condiciones que producen el control por transporte de masa pueden determinarse por métodos experimentales.

2.2.1.2.2 *Relación entre proceso, microestructura y propiedades de los recubrimientos CVD*

La Fig. 2.13 muestra una representación esquemática de las relaciones de los parámetros del proceso, el fenómeno CVD y las propiedades del revestimiento.

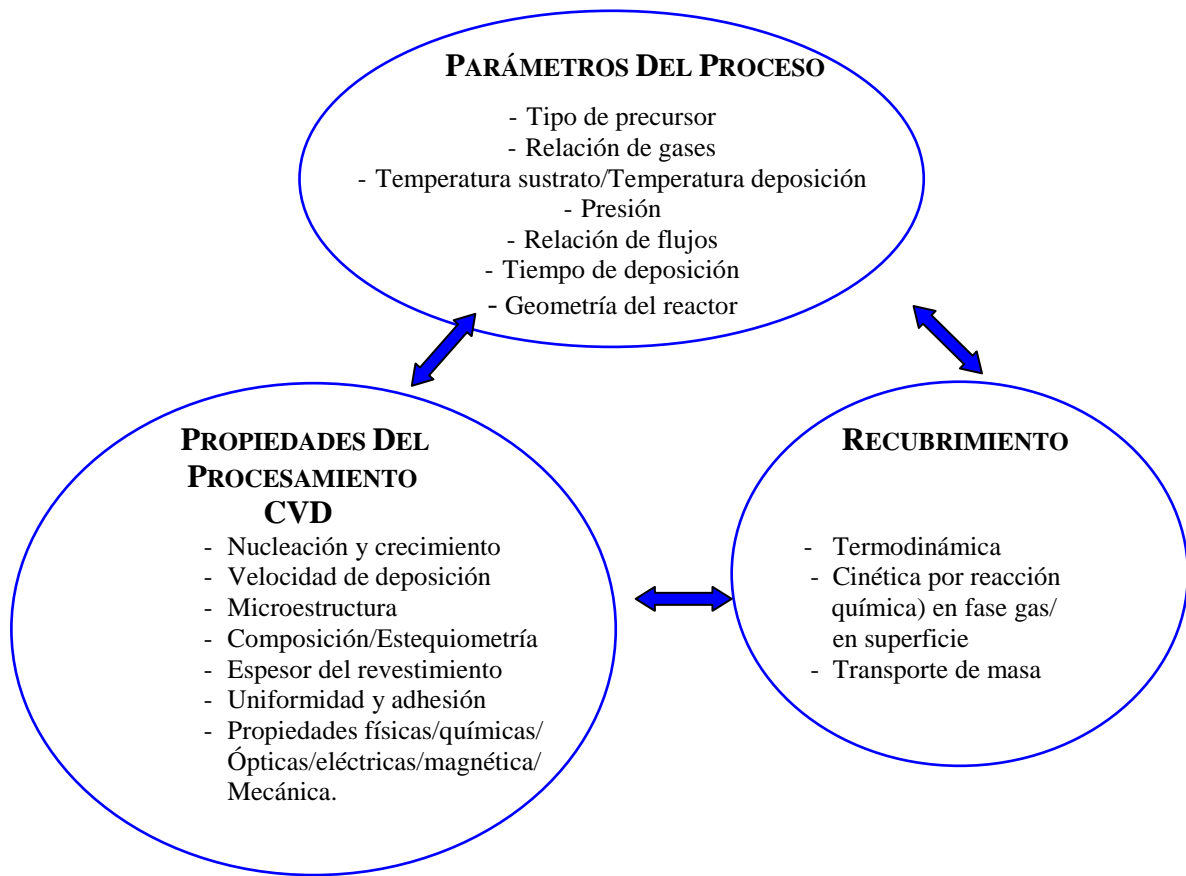


Fig. 2.13: Representación esquemática de la relación entre parámetros del proceso CVD, propiedades del recubrimiento y procesamiento CVD [20].

Durante el proceso CVD, las reacciones químicas pueden originarse en la fase gaseosa o cerca de las proximidades de la superficie de sustrato caliente [16,17, 20-22]. Las reacciones en fase gaseosa conducen a la nucleación homogénea de sólidos desde la fase gaseosa. Este tipo de nucleación homogénea sucede normalmente a alta sobresaturación y alta temperaturas de deposición, y, el sólido estable formado como producto de reacción, se deposita en forma de polvo. Esa formación es útil para la producción de polvo ultra fino, pero no para la formación de un recubrimiento, ya que la presencia de la nucleación homogénea, junto con la heterogeneidad de reacción influirá en el revestimiento de la estructura depositado.

Las reacciones heterogéneas, cerca de la vecindad de la superficie del sustrato, conlleva a la adsorción de los átomos /monómeros móviles sobre la superficie del sustrato, que difunden hacia los sitios preferenciales de la superficie del sustrato para formar núcleos estables. El crecimiento se llevará a cabo mediante la adición de monómeros que se adsorben a los lugares con menor energía libre, tales como bordes o límites de los núcleos para formar cristalitas.

Estas reacciones heterogéneas pueden dar lugar a diversas estructuras dependiendo de los parámetros experimentales (temperatura, presión, composición, gases reactantes, etc.) y por ende del correspondiente crecimiento en las dos dimensiones de los cristales, a saber [22]:

- *Depósitos con estructuras epitaxiales*

En este tipo de crecimiento del recubrimiento ocurre con cristales que poseen la misma orientación que el sustrato. Tal deposición se produce frecuentemente a bajas sobresaturaciones y altas temperaturas del sustrato, que proporcionan una rápida difusión a la superficie, y por ende a la nucleación y crecimiento del depósito en una orientación particular preferencial. Para facilitar tal crecimiento, es importante que la temperatura del sustrato esté libre de contaminación y defectos.

- *Crecimiento policristalino*

El crecimiento policristalino ocurre por la nucleación en diferentes sitios de la superficie del sustrato, con el subsiguiente crecimiento de pequeños cristales aislados los cuales coalescen para formar una película policristalina. La nucleación está fuertemente influenciada por la naturaleza de la superficie y las especies adsorbidas. El control del crecimiento policristalino y, en particular, del tamaño y naturaleza de los cristalitas es determinante en las propiedades del recubrimiento CVD. El crecimiento policristalino puede dar lugar a:

(i) Una estructura columnar que consiste en granos de orientación preferencial que crecen a partir de la primera capa equiaxial nucleada y depositada sobre el sustrato. Esta microestructura es el resultado de una alta sobresaturación y de una baja temperatura del sustrato y, por tanto, de una limitada difusión. Estructura conveniente para aplicaciones estructurales de alta temperatura, por ejemplo, revestimientos empleados como barrera térmica, debido a que los esfuerzos – deformación generados por los ciclos térmicos puede acomodarse entre la estructura columnar.

(ii) Una estructura equiaxial que consiste en granos finos orientadas al azar. Esta estructura es conveniente cuando se requiere propiedades de alta resistencia mecánica y resistencia a la fractura. Este tipo de microestructura es el resultado de alta sobresaturación y menor temperatura del sustrato que en el caso anterior.

- *“Whiskers”*

Esta microestructura de crecimiento preferencial, se debe a la nucleación de átomos en ciertos lugares preferidos tales como defectos en la superficie del sustrato o como defectos en la estructura del cristal desarrollado a lo largo de las líneas de incidencia de los núcleos desorientado. Un “whisker” puede formarse cuando el sustrato es interceptado por una disloción helicoidal con su vector de Burgers normal a la superficie del sustrato. El crecimiento “whisker” ocurre por adsorción de átomos en los sitios de los “whiskers” seguido por difusión en la punta de los mismos. La velocidad de crecimiento depende de la geometría del “whiskers”, la concentración del reactante y el tiempo de residencia de los átomos adsorbidos en el “whisker”.

- *Películas amorfas;*

Formadas a bajas temperaturas del sustrato donde la movilidad de las especies adsorbidas es relativamente bajo, previniendo que estas especies migren a sitios mas energéticos donde pueda ocurrir la nucleación. Una de las aplicaciones importantes de este tipo de estructura es la del silicio amorfo (α -Si:H) con altos contenidos de hidrógeno, empleado en transistores, interruptores inteligentes, componentes de conversión de energía solar, etc.

2.2.2 Recubrimientos de Al_2O_3 por CVD

La alúmina es conocida por su excelente resistencia térmica y mecánica. Por esta razón, los recubrimientos basados en alúmina pueden proveer un buen desempeño en la industria de herramientas de corte usada bajo condiciones extremas. Asimismo, su alta estabilidad química y alta estabilidad térmica, lo hace más adecuado que, por ejemplo, el diamante, para las aplicaciones de corte en acero, pues el carbono se difunde fácilmente en el acero del material trabajado [25-28].

Estos recubrimientos se obtienen típicamente mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD), técnica empleada desde hace más de 30 años para la deposición industrial de revestimientos altamente resistentes al desgaste y que todavía hoy día, es la única que permite la producción de películas delgadas y uniformes de Al_2O_3 sobre carburos cementados, de manera económica [26].

Existen diferentes formas polimórficas metaestables de óxido de aluminio (alúmina, Al_2O_3), como son γ , η , δ , θ , χ y κ , además de la forma termodinámicamente estable correspondiente a la fase α - Al_2O_3 [29, 30]. Hoy día, tres formas de Al_2O_3 , la fase alfa

(α - Al_2O_3), la kappa (κ - Al_2O_3) y la gamma (γ - Al_2O_3), pueden ser depositadas de manera controlada por la técnica CVD [27,31].

Las formas metaestables κ y γ - Al_2O_3 pueden transformarse a la forma estable α - Al_2O_3 mediante un tratamiento térmico durante o posterior al proceso de deposición o debido al calor generado durante el proceso de corte del metal [31,32]. Algunas de las propiedades de estas fases se indican en la tabla 2-2 [27-29, 34,35].

Tabla 2-2: Propiedades de las fases estables y metaestables de Al_2O_3 producidas por CVD

	κ - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
Estabilidad	Metaestable	Metaestable	Estable
Sistema cristalino	Ortorrómico	Cúbica	Trigonal
Grupo espacial	$\text{Pna}2_1$	$\text{Fd}3\text{m}$	$D_3^6d = R\bar{3}c$
Parámetro de red (Å)	$a = 4,8351$ $b = 8.3109$ $c = 8.9363$	$a = 7,92$	Hexagonal (h) $a = 4,7587$ $c = 12.9926$ Romboédrica (R) $a = 5,12$, $\alpha = 55,17^\circ$
Nº Átomos de Al en celda unitaria	16	63/3	12(h)/ 4(R)
Nº Átomos de O en celda unitaria	24	32	18(h)/6(R)

Sorprendentemente, se ha determinado que la fase estable α - Al_2O_3 , es más difícil de depositar a escala industrial mediante la técnica CVD que la metaestable κ - Al_2O_3 . Una de las razones es que la nucleación de κ - Al_2O_3 ocurre sobre superficies no oxidadas de TiC, Ti(C,N) o TiN [36]. Y una vez que la nucleación de κ - Al_2O_3 es relativamente estable, ésta puede crecer incluso a espesores mayores a 10 μm . Además el crecimiento de la alúmina por CVD es sensible a pequeños contenidos de impurezas pues conducen a recubrimientos no homogéneos y de pobre adhesión, por ejemplo, la presencia de Co en sustratos de WC-Co. Por consiguiente, los sustratos WC-Co son

frecuentemente pre-recubiertos con películas de TiC, TiN y/o Ti(C,N) para asegurar una superficie libre de Co para la nucleación de alúmina. Luego es improbable el crecimiento de capas α - Al₂O₃, usando CVD, si la superficie típica de nucleación es TiC, Ti(C,N) o TiN cuando se considera carburos cementados [27,36-39].

Por otra parte, se ha sugerido que la nucleación de la fase α - Al₂O₃ ocurre sobre superficies de óxido de titanio [25, 27, 28]. También se indicó que cuando α - Al₂O₃ se deposita sobre TiC, la nucleación ocurre sobre una capa muy delgada de óxido de titanio en vez de TiC. Este óxido de titanio puede reducirse con largos períodos de deposición; la contracción volumétrica asociada a esta transformación puede generar una gran porosidad en la región de contacto TiC y α - Al₂O₃. Por lo tanto, los primeros recubrimientos α - Al₂O₃ se obtuvieron como resultado de la transformación de fase $\kappa \rightarrow \alpha$ referidos como “ κ - Al₂O₃ transformado” comportándose de manera frágil y con resistencia al desgaste no satisfactorio [40] en muchas de las aplicaciones de cortes de metales. Sólo recientemente se ha optimizado e introducido a escala industrial el estado del arte para depositar las diferentes formas polimorfas de alúmina por CVD, con el control total de la nucleación de las mismas [16,40].

2.2.2.3 Características microestructurales de los recubrimientos de Al₂O₃ por CVD

Diversos investigadores [6, 25, 27, 32,36,37,39-42] indican que los recubrimientos de κ - Al₂O₃ depositados por CVD, pueden describirse como granos columnares con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [001]. Cada grano consiste de un gran número de dominios, bien sea debido a “twins” relacionados por una rotación de 120° o debido a fracciones desplazadas de una celda unitaria a lo largo de [001] respecto una a otra. Razón por la cual se pensó inicialmente que κ - Al₂O₃ (estudiado por difracción de rayos X, DRX) pertenecía a una estructura hexagonal en vez de la ortorrómbica. El ancho de las columnas es menor a 1 μ m y su altura igual al espesor del recubrimiento, con muy baja densidad de dislocaciones o porosidad. Una

microestructura típica obtenida por microscopía electrónica de transmisión (MET) de un recubrimiento de κ - Al_2O_3 por CVD se presenta en la figura 2.14.

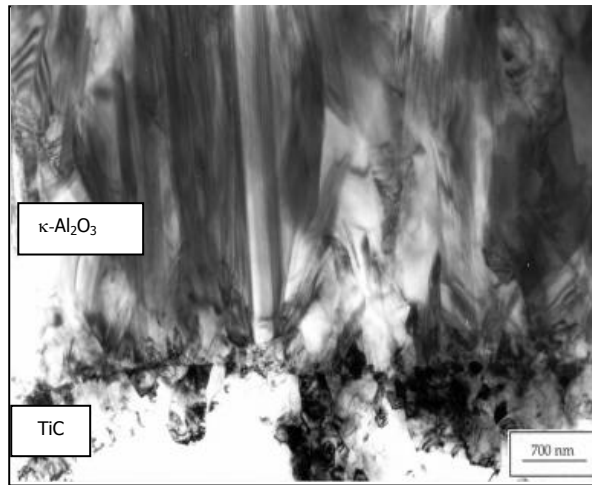


Fig. 2.14: Fotomicrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de un recubrimiento TiC/ κ - Al_2O_3 por CVD [42].

Por otra parte, la microestructura de los recubrimientos de α - Al_2O_3 depositados por CVD, presentan granos grandes equiaxiales (1-3 μm dependiendo del espesor total del recubrimiento) con alta densidad de dislocaciones y presencia de grandes poros [33,39] Aunque estos poros podrían encontrarse raramente en el interior de los granos de α - Al_2O_3 , la mayoría, se localizan en los límites de grano; dando lugar a la formación de largas cadenas de poros, de 50-100 nm de diámetro, creando un enrejamiento continuo en los límites de grano.

Debido a su pequeño tamaño de grano, menor porosidad, mayor dureza, y baja conductividad térmica, e incluso mayor dureza, los recubrimientos κ - Al_2O_3 se prefieren a los α - Al_2O_3 para algunas aplicaciones de herramientas de corte. Sin embargo, de acuerdo a Rупpi et al. [32, 43,47,50], a las temperaturas relativamente altas (>1000°C.) alcanzadas durante el corte de metal, la alúmina metaestable kappa puede transformarse en el polimorfismo estable α - Al_2O_3 y esta transformación está asociada a una contracción de volumen de aproximadamente 8%, degradando la adhesión y cohesión del revestimiento. La velocidad de transformación depende

fuertemente de la temperatura. Se ha reportado que la transformación se inicia en las superficies libres [46]. En el caso de revestimientos de κ - Al_2O_3 simple significa que la transformación se inicia a lo largo de las grietas transgranulares en la superficie. Estas grietas se generan cuando el inserto recubierto se enfria desde la temperatura de deposición, debidas a diferencias en la expansión térmica entre κ - Al_2O_3 y el sustrato.

Si la capa α - Al_2O_3 crece sobre superficies modificadas, a fin de controlar la nucleación del α - Al_2O_3 , la microestructura estará formada por granos relativamente pequeños, de estructura columnar y libre de porosidad o defectos. De acuerdo a Ruppy et al. [32, 51], los recubrimientos de alúmina depositados sobre superficies no oxidadas fcc (capas intermedias de TiC, TiN o Ti(C,N)) por CVD sin modificación de la superficie, favorece la nucleación de κ - Al_2O_3 y los estudios por MET confirmaron crecimiento epitaxial en superficies $\{111\}_{\text{fcc}}$. Sin embargo, las superficies oxidadas favorecen la nucleación α - Al_2O_3 con crecimientos preferenciales en las direcciones de $\langle 1012 \rangle$, $\langle 1014 \rangle$ o $\langle 1010 \rangle$.

Tal como se indicó en sesiones anteriores, recientemente se ha reportado que los recubrimientos de γ - Al_2O_3 pueden producirse por CVD convencional a temperaturas relativamente bajas (800°C) empleando H_2S como catalizador. Larsson et al. [48] obtuvieron capas de γ - Al_2O_3 constituidas por granos columnares finos, con muy alta densidad de “twins” que pueden ser vistos como líneas muy finas dentro de los granos columnares de γ - Al_2O_3 .

2.2.2.4 Esfuerzos residuales en superficies recubiertas por CVD

Los esfuerzos residuales pueden definirse como aquellos esfuerzos de tensión o compresión que existen en el interior de un material cuando no actúan ninguna fuerza, ni momento ni gradiente de temperatura externo sobre él. Los esfuerzos residuales en películas delgadas representan un parámetro físico importante que influyen decisivamente sobre la integridad estructural y el desempeño de los diversos tipos de

dispositivos [52]. El estado de esfuerzos dentro del recubrimiento puede inducir fenómenos críticos en el sustrato-recubierto, incluyendo el riesgo de fallas adhesivas, el riesgo a agrietamiento a través o dentro del recubrimiento, desmejora de la resistencia al desgaste abrasivo, riesgo de fallas por fatiga, tendencia a corrosión bajo tensión, disminución de la dureza, etc. [53].

Los esfuerzos residuales se pueden clasificar en macro o micro esfuerzos, y ambos pueden estar presentes a la vez en un componente. Los esfuerzo macro (Tipo I, σ^I) son homogéneos a escala macroscópica al menos en una dimensión; originados durante el procesamiento de manufactura de los materiales debido a discrepancias entre diferentes regiones del material, a causa de una deformación plásticas heterogéneas, o de contracciones térmicas y/o transformaciones de fase a través del componente; por ejemplo, por fricción entre el componente semiacabado y la matriz durante un proceso de extrusión o laminado en frío [52, 54, 55]. Éstas varían en el cuerpo del componente sobre un intervalo mayor que el tamaño de grano. Los esfuerzos micro pueden existir incluso sin la presencia de los macroesfuerzos, son inhomogéneas a escala microscópica pero aleatoriamente distribuída a escala macroscópica y es causado por diferencias en la microestructura de un material. Se distinguen dos tipos de esfuerzos micro-residuales, Tipo II (σ^{II}) y Tipo III (σ^{III}). Los del tipo II varía en escala de un grano individual. Puede existir, tanto en fases simples de materiales debido a anisotropías de la fase en materiales o en el comportamiento de cada grano; como en materiales multifásicos como resultados de diferentes propiedades en las distintas fases. Mientras que los del tipo III existe dentro de un grano, como resultado de la presencia de dislocaciones y/u otros defectos cristalinos.

En los recubrimientos delgados, el origen mas frecuente de los esfuerzos residuales es la diferencia en el coeficiente de expansión témica entre el recubrimiento y el sustrato y/o las grandes desviaciones de temperatura entre la temperatura de deposición y la temperatura de operación del componente recubierto. Los efuerzos de este origen se les denominan *esfuerzos térmicos* [52, 53, 56]. Pero, también puede generarse por imperfecciones en el crecimiento del recubrimiento o por imperfecciones introducidos

durante la aplicación del recubrimiento o *esfuerzos intrínsecos* [53, 56]. En la tabla 2.3 se describen las distintas categorías de los esfuerzos residuales [53].

Tabla 2-3: Categoría de esfuerzos residuales en superficies recubiertas [53]

ESFUERZOS RESIDUALES	INDUCIDO POR EL PROCESO DE DEPOSICIÓN	INDUCIDO POR DEFORMACIÓN
<i>Esfuerzos térmicos</i> debido a diferencia en el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y sustrato.	Debido a cambios de temperaturas desde la temperatura de deposición a la temperatura ambiente.	Debido a cambios de temperaturas originados por calentamiento friccional.
<i>Esfuerzos intrínsecos</i> debido a defectos generados durante el crecimiento del recubrimiento	Durante la deposición	Debido a esfuerzos creados por deformación.

Se han desarrollado una variedad de técnicas experimentales para determinar o cuantificar los esfuerzos residuales basados en mediciones de deformación. Estas técnicas se pueden clasificar en destructivos y no destructivos. Las técnicas no destructivas miden los cambios de deformación generados por la relajación de una parte o todos los esfuerzos residuales presentes en el material, por lo tanto permiten determinar solamente los macroesfuerzos. Mientras que los métodos no destructivos se basan en medidas de la deformación de la red cristalina o de la variación observada en alguna propiedad física del material. [57,59].

Entre los métodos no destructivos más utilizados para la determinación de los esfuerzos residuales se encuentran los métodos ultrasónicos, espectroscopía Raman, métodos magnéticos, métodos de difracción de rayos X, método de difracción neutrones, etc.

La técnica de Difracción de rayos X (DRX) representa una poderosa herramienta para caracterizar la deformación elástica en una película, utilizando las constantes elásticas para calcular la magnitud de las tensiones residuales [57,60-64]. Los esfuerzos residuales se han determinado en una gran variedad de películas delgadas isotrópicas, de textura cristalina y un solo carácter [64].

El uso de Radiación Sincrotrón (RS) DRX es especialmente útil para estudiar las películas delgadas y recubrimientos a diferentes profundidades de penetración. DRX proporciona una técnica no destructiva para la investigación de la distribución de deformación en componentes recubiertos, a partir de la cual la distribución de los esfuerzos puede obtenerse a través de un adecuado modelo mecánico [64]. La utilización de radiación sincrotrón en lugar de una convencional de tubo de rayos X, proporciona muchos beneficios, asociados con el alto brillo, como por ejemplo, se reduce drásticamente el tiempo de medición, se genera un espectro continuo, un amplio espectro de longitud de onda y mono-cromaticidad, alta intensidades y pulso corto, el haz es muy paralelo (línea o punto), entre otras [64].

La determinación de los esfuerzos residuales por difracción de Rayos X se establece, como se indicó anteriormente, a partir de la medición de la deformación (Fig.2.15). Cuando los esfuerzos internos están presentes en un material se genera un cambio en el parámetro de red; un esfuerzo de tensión conduce a una expansión de la distancia interplanar y un esfuerzo de compresión a una compresión del mismo.

La distancia interplanar puede calcularse a partir de la ley de Bragg:

$$2d_{\{hkl\}} \text{sen}\theta = n\lambda_{\{hkl\}} \quad (5)$$

El aumento del espaciamiento interplanar $d_{\{hkl\}}$ produce una disminución del ángulo θ . El desplazamiento típico del pico se encuentra entre $0,0010^\circ$ a $0,10^\circ$. Parece ser un valor pequeño, sin embargo, un buen procedimiento de determinación del pico difractado (usando Gauss o función de Lorentz) permite observar y medir este efecto.

La presencia de esfuerzos internos no sólo genera desplazamiento de los picos de difracción ($\Delta(2\theta) = 2\theta - 2\theta_0$) sino también cambio en su intensidad y su ancho (este último normalmente expresado como FWHM, es decir, ancho completo en la mitad del máximo)[65,66].

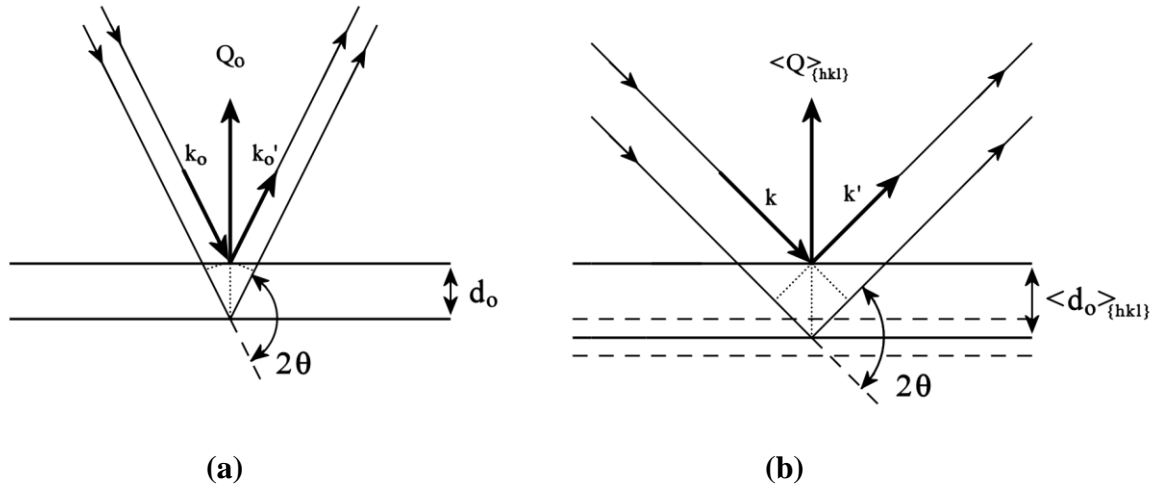


Figura 2.15: (a) Difracción en una red libre de esfuerzos internos y (b) sobre una red deformada. Con las líneas discontinuas se representan una gama de distancias interplanares de diferentes cristales, mientras que la línea continua se utiliza para marcar la distancia media entre los planos de reflexión[65].

Un pequeño cambio en la distancia interplanar ($\Delta \langle d \rangle_{\{hkl\}}$) se relaciona con el desplazamiento de la posición del pico ($\Delta \langle 2\theta \rangle_{\{hkl\}}$) por la ecuación:

$$\Delta \langle 2\theta \rangle_{\{hkl\}} = - \left[\frac{\Delta \langle d \rangle_{\{hkl\}}}{\langle d \rangle_{\{hkl\}}} \right] \operatorname{tg} \langle \theta \rangle_{\{hkl\}} = -2 \langle \varepsilon \rangle_{\{hkl\}} \operatorname{tg} \langle \theta \rangle_{\{hkl\}} \quad (6)$$

Donde los corchetes $\langle \rangle$ indican los valores medios medidos sobre los diferentes granos difractados.

Puesto que la deformación de la distancia interplanar viene definida como:

$$\langle \varepsilon \rangle_{\{hkl\}} = \frac{\Delta \langle d \rangle_{\{hkl\}}}{\langle d \rangle_{\{hkl\}}} \quad (7)$$

$$\text{ó lo que equivale a decir } \langle \varepsilon \rangle_{\{hkl\}} = -\Delta \langle 2\theta \rangle_{\{hkl\}} \cot g \langle \theta \rangle_{\{hkl\}} \quad (8)$$

una variación en la distancia existente entre los planos cristalográficos Δd , se traduce en un desplazamiento angular del pico de difracción $\Delta 2\theta$, este desplazamiento es mayor, a medida que el ángulo de difracción incrementa, debido al factor $\cot g \theta$. Razón por la cual en la práctica se trata de trabajar a altos valores de θ a fin de lograr la mayor precisión [65,66].

Debido al carácter tensorial de los esfuerzos y deformaciones, se requiere trabajar experimentalmente, tal como se representa en la figura 2.16, con dos tipos de sistemas de coordenadas cartesianas:[65]:

- *El sistema de la muestra S*, siendo el eje S_3 normal a la superficie del espécimen, mientras que S_1 y S_2 vienen definidas por la misma muestra (por ejemplo paralelo y perpendicular al recubrimiento).
- *Y el sistema del laboratorio L*, siendo el eje L_3 dado por la dirección de medición, el cual es normal a los planos de reflexión $\{hkl\}$, El eje L_2 es paralelo a la superficie de la muestra y el eje L_1 es dado por el producto vectorial $\bar{L}_2 \times \bar{L}_3$.

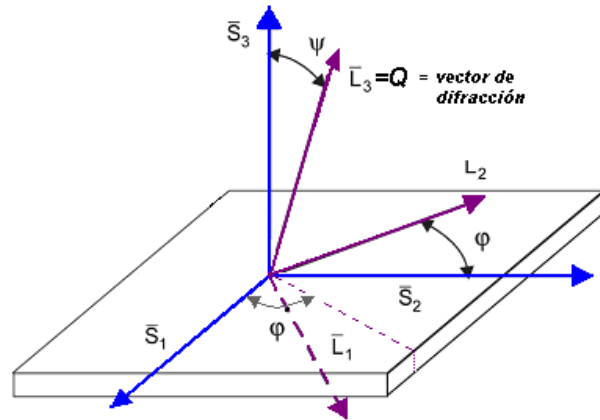


Fig. 2.16: Orientación del vector de difracción Q respecto al sistema de coordenadas de la muestra, S . Los ángulos Ψ y φ definen lo orientación del sistema de coordenadas L (el eje L_2 yace en el plano de la superficie de la muestra). El sistema de coordenadas del Laboratorio, L , define las medidas del espaciamiento interplanar $\langle d(\Psi, \varphi) \rangle_{\{hkl\}}$ a lo largo de eje L_3 . [64].

El experimento consiste en rotar la muestra alrededor del vector de difracción Q para un ángulo fijo 2θ . El eje L_3 es paralelo al vector difracción. Durante las medidas la muestra se rota y la posición del vector $L_3 \parallel Q$ se describe mediante los ángulos φ y Ψ (con respecto al sistema de coordenadas S), figura 2.17.

La matriz de transformación ω_{ij} entre el sistema de la muestra S y el sistema del Laboratorio L , viene dado por:

$$\omega_{ij} = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cos\Psi & \text{sen}\varphi \cos\Psi & -\text{sen}\Psi \\ -\text{sen}\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \cos\varphi \text{sen}\Psi & \text{sen}\varphi \text{sen}\Psi & \cos\Psi \end{pmatrix} \quad (9)$$

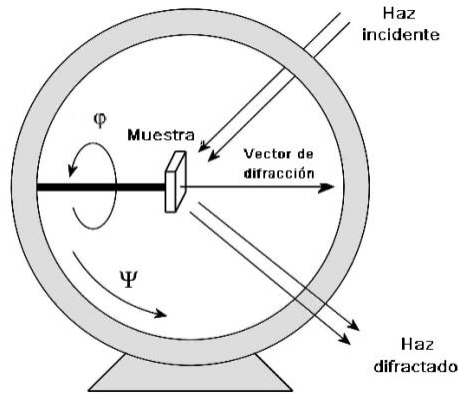


Fig. 2.17: "Cradle" Euleriano empleado para cambiar las orientaciones relativas de la muestra [64].

Puesto que el eje L_3 se define mediante las direcciones φ y Ψ , la deformación media en la dirección L_3 viene expresada por el componente ε'_{33} , (el símbolo prima (') indica el sistema de laboratorio). ε'_{33} se obtiene de la transformación del tensor $\bar{\varepsilon}$ a partir de los sistemas de la muestra al sistema del laboratorio:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon'_{33} &= \varepsilon'_{\varphi, \Psi} = \omega_{3k} \omega_{3l} \varepsilon_{kl} \\
 &= \varepsilon_{11} \cos^2 \varphi \cdot \text{sen}^2 \Psi + \varepsilon_{22} \text{sen}^2 \varphi \cdot \text{sen}^2 \Psi + \varepsilon_{33} \cos^2 \Psi \\
 &\quad + \varepsilon_{12} \text{sen} 2\varphi \cdot \text{sen}^2 \Psi + \varepsilon_{13} \cos \varphi \cdot \text{sen} 2\Psi + \varepsilon_{23} \text{sen} \varphi \cdot \text{sen} 2\Psi \quad (10)
 \end{aligned}$$

Se requiere un mínimo de seis medidas en diferentes direcciones φ , Ψ para determinar el tensor de deformación triaxial.

Si se expresa $\varepsilon'_{\varphi, \Psi}$ considerando que el recubrimiento delgado es isotrópico y el estado de esfuerzos es biaxial e insertando la ley de Hook, los esfuerzos residuales en la película delgada puede calcularse a partir de la ecuación (11)[64-67].

$$\varepsilon'_{33} = \varepsilon'_{\varphi, \Psi} = \frac{s_{2(hkl)}}{2} \sigma_{\varphi} \cdot \text{sen}^2 \Psi + s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \text{ ó}$$

$$\varepsilon'_{33} = \varepsilon'_{\varphi, \Psi} = \frac{s_{2(hkl)}}{2} \sigma_{\varphi} \cdot \text{sen}^2 \Psi + \varepsilon_{\perp} \quad (11)$$

Donde

$$- \sigma_{\varphi} = \sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{12} \text{sen} 2\varphi + \sigma_{22} \text{sen}^2 \varphi .$$

σ_{φ} corresponde al esfuerzo normal en la dirección φ . El esfuerzo σ_{φ} se define (en el volumen de interés, es decir, el recubrimiento) en la superficie de las coordenadas del sistema.

- ε_{\perp} es la deformación normal a la muestra.

$$\varepsilon_{\perp} = s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

- $S_{1(hkl)}$ y $\frac{1}{2}S_{2(hkl)}$ son las constantes elásticas de difracción (DEC).

Para materiales elásticamente isotrópicos

$$s_{1(hkl)} = \frac{-\nu}{E}$$

(12)

y

$$\frac{1}{2} s_{2(hkl)} = \frac{1+\nu}{E} \quad (13)$$

Siendo E y ν las constantes elásticas macroscópica, es decir, módulo de Young y relación de Poisson respectivamente.

Para calcular los esfuerzos residuales en el recubrimiento, se requiere procesar un cierto número de corridas independientes de rayos X con diferentes ángulos Ψ , y luego, los esfuerzos del componente φ se obtienen a partir de la pendiente del gráfico $\varepsilon'_{\varphi, \Psi}$ vs. $\text{sen}^2 \Psi$ (Figura 2.18). Esta técnica se le denomina “Método del $\text{sen}^2 \Psi$ ” comúnmente empleado para medir los esfuerzos residuales en recubrimientos delgados [62-67].

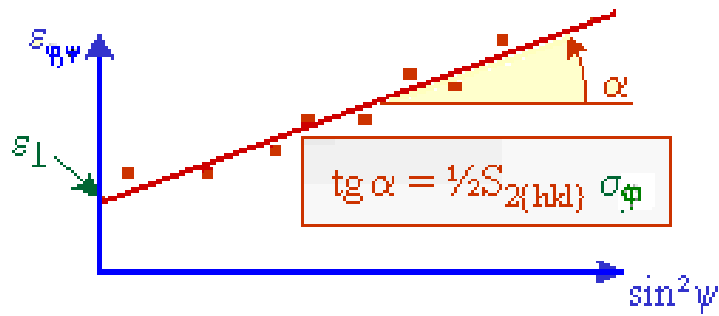


Fig. 2.18: Gráfico $\varepsilon'_{\phi, \psi}$ vs. $\text{sen}^2 \psi$

2.2.2. Tratamiento de “Micro granallado”

El “micro granallado” es una técnica de tratamiento de limpieza superficial obtenido por impacto de partículas sobre la superficie a tratar y con el cual se puede lograr un excelente grado de limpieza y simultáneamente una correcta terminación superficial [8]. La menor rugosidad puede mejorar la resistencia al desgaste debido a la disminución del coeficiente de fricción entre el revestimiento y la pieza de trabajo, evitando que se produzcan micro-soldaduras por contacto mecánico. Además, todavía existe la posibilidad de lograr un atractivo efecto secundario, a saber, la introducción de esfuerzos residuales de compresión [9].

Se ha demostrado recientemente que el tratamiento de micro granallado realizado sobre sustratos de metal duro recubiertos con una película delgada, mejora la resistencia a la fatiga, debido a la introducción de esfuerzos residuales benéficos en el sistema, y mejora el rendimiento de la herramienta recubierta [9,68-73]

S. Rupp [74] y H. Holzschuh [75] lograron inducir esfuerzos residuales de compresión mediante tratamientos de micro granallado en multicapas obtenidos por PVD y CVD con presiones de entre 0,2 y 0,6 MPa. Además Holzschuh [75] presentó un método para introducir esfuerzos de compresión, aplicando el tratamiento de micro

granallado, en multicapas obtenidas por CVD, por remoción de la capa más externa de TiN de un recubrimiento Ti (C,N)/Al₂O₃/TiN; sin embargo, no se mencionan las condiciones empleadas en el tratamiento superficial. Además, éstos investigadores reportan mejoras en la vida útil de herramientas de corte recubiertas con alúmina, sugiriendo que esta mejora está relacionada con la introducción de esfuerzos residuales en la superficie del recubrimiento de alúmina.

Sin embargo, a pesar de las distintas publicaciones, no se presenta un estudio sistemático de cómo influye la presión del micro granallado sobre recubrimientos producidos por CVD.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 SUSTRATO Y RECUBRIMIENTO

El recubrimiento comercial TiN/Ti(C,N)/ κ -Al₂O₃ fue depositado sobre insertos de carburo cementado (90% en peso WC-10% en peso Co) manufacturado por la empresa BOEHLERIT GmbH & Co. KG in Kapfenberg, Austria. Las dimensiones de las muestras fueron aproximadamente de 14mm x 14mm x 5mm. En la tabla 3.1 se indican las principales propiedades del sustrato empleado en este estudio.

Los compactos en verde se obtuvieron mediante la técnica de sinterización de polvos. Los polvos se mezclaron y se calentaron lentamente hasta una $T \approx 600^\circ\text{C}$, con la finalidad de eliminar el aglomerante polimérico (parafina). Posteriormente se presintetizaron a 1200°C , para permitir la reducción de los óxidos, para finalmente ser sinterizado al vacío a 1450°C . La densificación de la mezcla de carburos y aglomerante compactado se alcanzó por sinterización en fase líquida.

El recubrimiento en multicapas de TiN/Ti(C,N)/ κ -Al₂O₃ fue depositado sobre el sustrato de carburo cementado mediante la técnica de deposición química en fase vapor, CVD, en un reactor estándar de pared caliente a 1015°C y 15 kPa (150 mbar) de presión. Las capas de TiN y Ti(C,N) fueron producidas a partir de una mezcla de gases TiCl₄-CH₄-H₂-N₂, mientras que para la película de Al₂O₃ (depositado por encima de la capa intermedia Ti(C,N)), la mezcla consistió de AlCl₃-ClH-CO₂. Las condiciones experimentales empleadas durante la deposición permitieron obtener κ -Al₂O₃ sobre la película de Ti(C,N). El recubrimiento consistió de 3 capas: la primera de 1,0 μm de TiN, la segunda de 2,0 μm de TiCN y la tercera y mas externa de 4,0 μm de κ -Al₂O₃.

En la Tabla 3.1 se indica los parámetros empleados en el proceso de deposición y la figura 3.1 muestra la micrografía del recubrimiento.

Tabla 3.1

Composición química y propiedades más resaltantes del sustrato y detalles de la producción de los recubrimientos empleado en este estudio

<i>Sustrato:</i>	Carburo Cementado		
Composición Química (% en peso)			
WC	90		
Co	10		
Propiedades Físicas:			
Densidad (g/cm ³)	14,6 – 14,9		
Tenacidad a la Fractura (MPa. m ^{1/2})	410		
Dureza Vickers (5 kg, GPa)	13 - 15		
Resistencia a la flexión (MPa)	41670		
Recubrimiento:	TiN	Ti (C,N)	κ-
Al₂O₃			
Parámetros de deposición:			
Temperatura (°C)	1015	1015	1015
Presion (MPa)	15	15	15
Gases:			
TiCl ₄ (g)	x	x	–
AlCl ₃ (g)	–	–	x
CH ₄ (g)	–	x	–
H ₂ (g)	x	x	x
N ₂ (g)	x	x	–
HCl (g)	–	–	x
CO ₂ (g)	–	–	x
Espesores:	1 μm	2 μm	4 μm

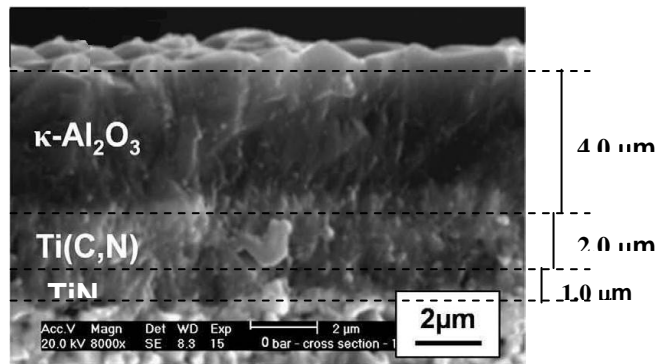


Fig. 3.1: Micrografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido en modo imagen de electrones secundarios, indicando las diversas capas del recubrimiento κ -Al₂O₃ /Ti(CN)/ TiN y espesores de los mismos, sin tratamiento "Microgranallado".

3.2 “MICRO-GRANALLADO”

Después de la deposición, el recubrimiento fue sometido a un tratamiento de “micro-blasting” o “micro-granallado”. Las muestras se granallaron con una suspensión acuosa de partículas de alúmina tipo corindón, pasante malla 320 (tamaño promedio de partículas de 50 μm). El tratamiento de “micro-blasting” se realizó en un equipo comercial dotado de un sistema tipo inyector, a presiones de 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 y 0,3 MPa durante un tiempo de 30 s a fin de asegurar la completa saturación de la superficie de las muestras.

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las características morfológicas y topográficas de las superficie no pulidas y las secciones transversales fracturadas de los distintos recubrimientos con y sin tratamientos de micro-blasting se estudiaron a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) XL30 Phillips (serie L) tanto en modo de imagen de electrones secundario (SE) como en modo de electrones primario o retrodispersados (BSC). El potencial de trabajo fue de 20 kV, indistintamente al aumento empleado. Por otra parte, se realizaron microanálisis químico por Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS), acoplado en el MEB, en sus diversas modalidades, análisis puntual, lineal (line scan) y mapeo de elementos (element mapping).

3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las características microestructurales de los distintos recubrimientos fueron estudiadas a través de microscopía electrónica de transmisión (MET). Los ensayos se ejecutaron en un microscopio electrónico de transmisión

(TEM/STEM) Philips TECNAI G² F20X-Twin de filamento de emisión de campo y una resolución máxima punto a punto de 0.25 nm. El equipo se operó a 200 kV. Y en un microscopio JEOL 2200F TEM/STEM operando a 200 kV. Ambos equipos poseen un sistema de espectroscopia y microanálisis por rayos X (EDS), espectroscopia por pérdida de energía de los electrones (EELS), campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF) usado para estudiar la estructura del revestimiento de las muestras con y sin tratamiento de “micro-blasting”.

La obtención de cortes precisos de las muestras, para su observación a través del TEM, se llevo a cabo mediante el método tradicional, para las secciones longitudinales y para las secciones transversales con un equipo de haz enfocado de iones (FIB) con fuente de iones de Ga⁺, FEI Nova 200 FIB/SEM y JEOL JEM-9320. En el Anexo 1 se detalla el procedimiento seguido en cada caso.

3.3.3. Rugosidad

Las mediciones de rugosidad de las muestras con y sin tratamiento de micro-blasting” se determinaron mediante la técnica de interferometría óptica en un equipo de Perfilometria Superficial 3D New Zygo 2000 con analizador de imagen marca LECO.

3.3 ANÁLISIS DE FASES Y ESFUERZOS RESIDUALES

A fin de evaluar los constituyentes que conforman las diferentes capas en las muestras sin y con tratamiento de micro-granallado, se efectuaron análisis de difracción de rayos X (DRX) utilizando radiación sincrotrónica con alta resolución, en la estación experimental G3 en DORIS III, HASYLAB, DESY, en Hamburgo, Alemania.

Los parámetros empleados para la identificación de fases por radiación sincrotrónica fueron:

- Energía de radiación: 6,9 keV
- Radiación de Co: ($\lambda_{Co}=1.7904 \text{ \AA}$)
- Tamaño del haz o tamaño focal: 4 mm x 1 mm

Los esfuerzos residuales sobre la superficie del revestimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ se determinaron utilizando un difractómetro de cuatro círculos operando con radiación de Co-K α y geometría de haz paralelo, empleando el método de $\sin^2\Psi$ [60]. Debido a la débil textura macroscópica de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, las medidas de los espaciamientos reticulares se realizaron para 24 direcciones definidas por el ángulo de inclinación ψ entre 0° y $89,8^\circ$ y el azimut φ entre 0° y 180° .

Si se considera que el plano $x_1 - x_2$ es el plano de la superficie de una lamina o como ocurre, por ejemplo, en los revestimientos (ya que la expansión en una de las direcciones, ejemplo, en la dirección x_3 , es pequeña comparada con las otras dos direcciones $-x_1, x_2$); los esfuerzos en la dirección x_3 puede suponerse despreciables, es decir, $\sigma_{13}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$. Esta condición es denominada estados de esfuerzos planos o estado de esfuerzo biaxial [65,67]. El tensor de esfuerzos que yace en el plano de la superficie viene dado como:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

El equilibrio requiere que $\sigma_{12}=\sigma_{21}$, por lo tanto:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

Por otra parte, en películas delgadas, es frecuente la simetría rotacional en el plano del recubrimientos (la normal de la superficie es el eje de simetría).

De acuerdo a Welzel [77] y Klaus [78], considerando que el estado de esfuerzos en los recubrimientos es biaxial y de simetría rotacional (es decir, $\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{//}$, $\sigma_{12}=\sigma_{13}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$) y tomando en cuenta que la relación esfuerzo residual-deformación depende de la profundidad z (depth-dependence of the in plane residual stresses”) por debajo de la superficie, la correlación entre la deformación de la red y el tensor de esfuerzo residual en el plano, $\sigma_{//}$, puede expresarse como [77, 78]:

$$\sigma_{//}(\tau) = \frac{\varepsilon_{\Psi}(\tau)}{\left(\frac{1}{2}s_2 \cdot \text{sen}^2\Psi + s_1\right)} \quad (14)$$

Donde: ε_{Ψ} es la medida de la deformación de la red,
 $\sigma_{//}$ corresponde al esfuerzo residual en el plano
 τ es la información de la profundidad y
 $\frac{1}{2}s_2$ y s_1 son las constante elástica de difracción (CED) del plano específico.

La deformación de la red fue medida para reflexiones de los planos {135} del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las constantes elásticas de difracción para $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ se estimaron empleando valores de módulo de Young y relación de Poisson, medidos a temperatura ambiente por B.Holm [79]; siendo el módulo de Young, $E = 361,7$ GPa y relación de Poisson, $\nu = 0,24$.

Debido a la atenuación exponencial de los rayos X en el material (ley exponencial de atenuación de Beer), se debe distinguir entre los perfiles de profundidad de película real ("espacio real"), $\varepsilon_{\phi,\psi}(\text{hkl}, z)$, y los perfiles de profundidad de la película exponencialmente ponderados ("espacio de Laplace), $\varepsilon_{\phi,\psi}(\text{hkl}, \tau)$, cantidad accesibles experimentalmente. Si el parámetro de red libre de deformación, d_0 no depende de z , el

perfil de esfuerzos del espacio real y espacio de Laplace se correlacionan por la ecuación:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\Psi}(hkl, \tau) &= \frac{d_{\Psi}(hkl, \tau)}{d_0(hkl, \tau)} - 1 \\ &= \frac{1}{d_0} \frac{\int_0^{D_f} d_{\Psi}(hkl, \tau) \cdot e^{-z/\tau} dz}{\int_0^{D_f} e^{-z/\tau} dz} - 1 \end{aligned} \quad (15)$$

Donde - D_f representa el espesor de la película.

- z es el perfil de la profundidad y

- τ es la información de la profundidad con $\tau = \frac{\text{sen}\theta \cdot \cos\Psi}{2\mu}$, siendo μ el coeficiente de absorción lineal.

Debido a que el límite superior de la integrar del numerador de la ecuación (15) es del tipo Fredholm [79], para $D_f \gg \tau$, válida para materiales volumétricos, el límite superior puede reemplazarse por infinito y la ecuación toma la forma real de la transformada de Laplace con respecto a $1/\tau$.

Considerando que la profundidad de penetración del haz de rayos X puede reducirse trabajando la difracción en modo de energía dispersiva o mediante difracción sincrotrónica de haz blanco (siendo esta última empleada en este estudio); el haz de Rayos X penetra completamente en la película, luego, τ es mayor que el espesor D_f . Bajo estas características, puede aplicarse, según Ch. Genzel [64,81], el concepto de profundidad de penetración “efectiva”, o información de profundidad, τ_{efec} (entendiéndose por ello como la contribución de cada subcapa dz a la profundidad z por debajo de la superficie respecto a la señal ponderada registrada por el factor de

atenuación exponencial) ya que τ_{efec} , define la profundidad a partir de la cual se genera la difracción.

De acuerdo a esta definición, τ_{efec} se puede ajustar dentro del espesor da la película cambiando el ángulo ψ :

$$\tau_{efec} = \frac{\int_0^D z \cdot e^{-z/\tau} \cdot dz}{\int_0^D e^{-z/\tau} dz} = \tau - \frac{D \cdot e^{-z/\tau}}{1 - e^{-z/\tau}} \quad (16)$$

Donde: τ es la profundidad de penetración promedio para muestras de espesores infinitamente delgado, el cual es una función de la inclinación de ψ .

D es el espesor de la capa $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Bajo este enfoque, la máxima profundidad de penetración se alcanza en el límite de la mitad del espesor de la capa ($D/2$) y a medida que la relación D/τ decrece en la ecuación (16) ella tiende a cero.

También se determinó el ancho integral de las reflexiones seleccionadas en función de las condiciones del “micro-blasting” o micro-granallado. Esta cantidad está relacionada con la densidad de defectos cristalinos (dislocaciones, fallas de apilamiento) y con los pequeños tamaño de los cristalitos (es decir, los dominios sobre los que la difracción es coherente) [81]. El ancho integral para cada condición representa un promedio en el resultado obtenido en los diferentes ángulos ψ - mediante el ajuste de la (135) líneas de difracción con funciones pseudo-Voigt.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1. MICROESTRUCTURA DE MUESTRAS RECUBIERTAS SIN TRATAMIENTO DE “MICRO-BLASTING”

La morfología de las superficies de la herramienta de corte recubierta sin tratamiento de micro-blasting o micro-granallado se presenta en la figura 4.1. La superficie se caracteriza por la presencia de una microestructura de grano fino de tamaño aproximado de 0,5 a 1,5 μm (Fig. 4.1.a y 4.1.b), con forma hexagonal (Fig. 4.1.c - 4.1.d). Esta morfología es típica de superficies recubiertas de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ producidas mediante la técnica CVD [6,85]. Se puede observar además, unos pocos granos, con distribución aleatoria de agregados de cristalitos y monocristales de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, con crecimiento exagerado y un tamaño aproximado de 5 μm , emergiendo de la superficie de las muestras (Fig. 4.1.e-4.1.h). Estos granos con crecimiento exagerado aumentan en cantidad cerca de la punta de la herramienta. La rugosidad Ra promedio de la superficie fue de $0.23 \pm 0.01 \mu\text{m}$.

La figura 4.2 corresponde a una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido empleando el modo de electrones retrodispersados o electrones primarios (BSC). Puede observarse la presencia de un enrejamiento de grietas en la superficie, indicadas por las flechas denominadas como “p”. Estas grietas son principalmente intergranulares. También se observan la presencia de un segundo grupo de grietas sobre la superficie, indicadas con las flechas denominadas “s”. Estas grietas son frecuentes, pero no siempre transgranulares.

Se pudo apreciar que las grietas “s” se iniciaban alrededor de un monocristal o de un agregado de cristalitos con crecimiento exagerado, tal como se nota en las micrografías de la figuras 4.3, siendo posiblemente este crecimiento exagerado el causante de dicha formación.

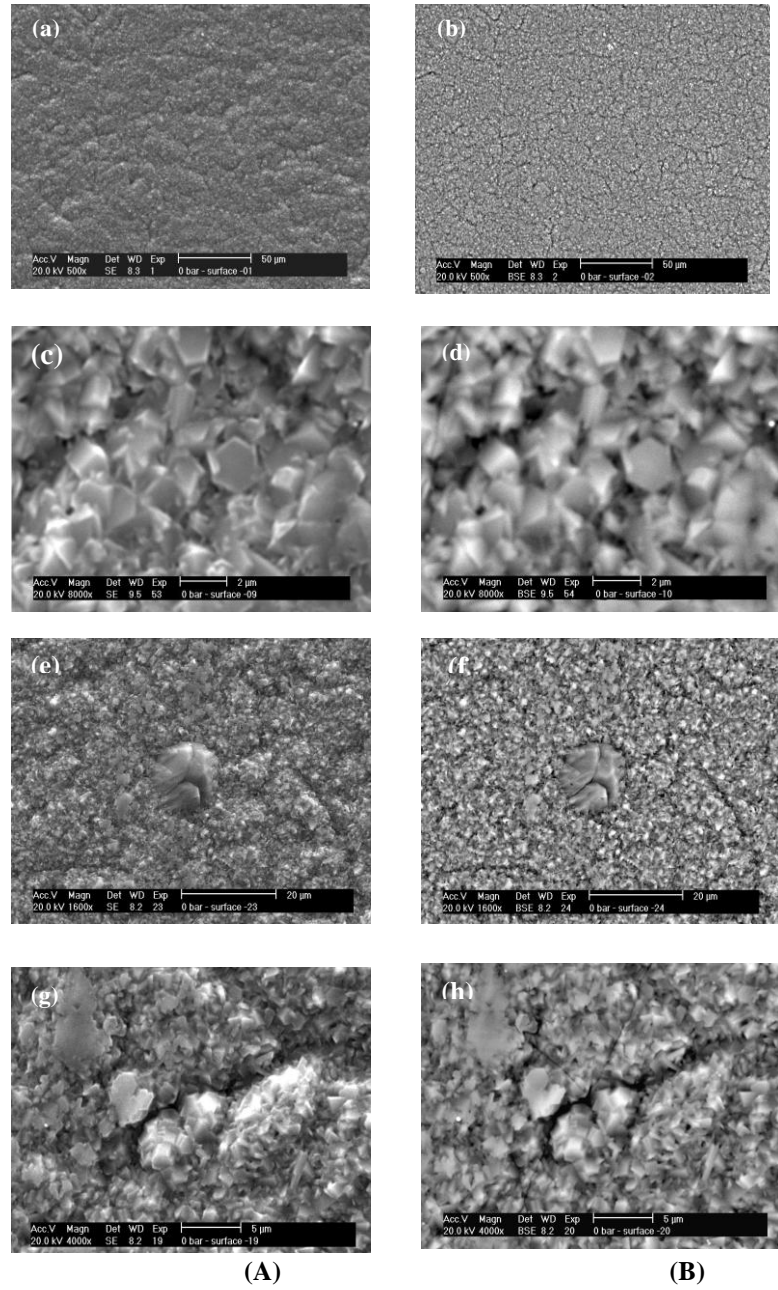


Fig. 4.1: Micrografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido en (A) modo de electrones secundarios y (B) modo de electrones primarios o electrodispersados, mostrando morfología de la superficial de la herramienta de corte recubierta, sin tratamiento "Micro-blasting". (a) y (b) Superficie de la muestra recubierta. (c) y (d) detalle de la zona indicada, mostrando la forma hexagonal de los cristalitas. (e) y (f) crecimiento exagerado de un monocristal de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. (g) y (h) crecimiento de grupos de cristalitas emergiendo de la superficie de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

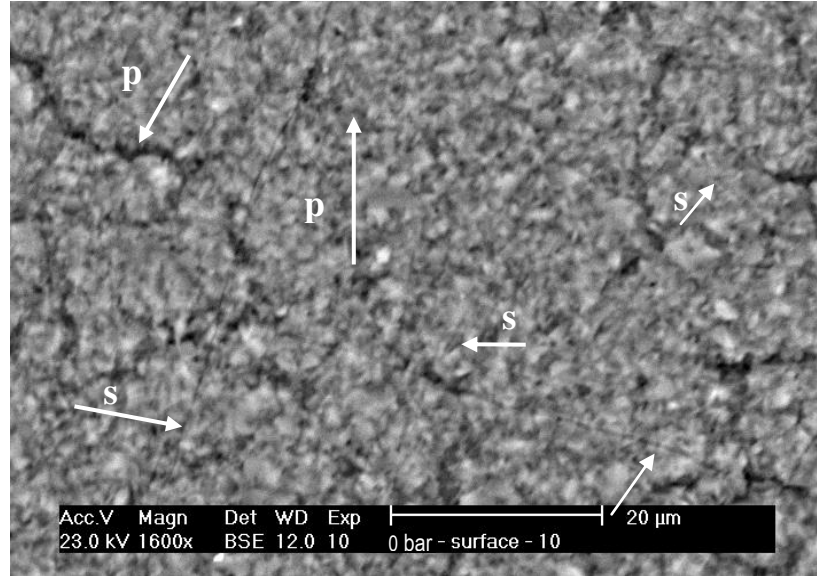


Fig. 4.2:Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones electrodispersados o primarios (BSE) mostrando el enrejamiento de grietas presente sobre la superficie de la muestra sin tratamiento de micro-granallado. Las flechas indicadas con “p” corresponden a grietas transgranulares debido a enfriamiento de la muestra desde T de deposición a T ambiente y las flechas indicadas con “s” corresponden a grietas secundarias.

La figura 4.4 muestra las imágenes SEM de la sección transversal fracturada de la herramienta de corte recubierta, tanto en modo de electrones secundarios, SE, (Fig. 4.4.a) como en modo de electrones retrodispersados, BSE, (Fig. 4.4.b). Los recubrimientos de TiN/ Ti(CN)/ κ -Al₂O₃ presentan películas continuas y uniformes, con morfología alargada en la dirección paralela al eje c, es decir, los granos de TiN, Ti (CN) y κ -Al₂O₃ crecen epitaxialmente en forma de columnas de grano fino, perpendicular a la superficial del sustrato. Las capas TiN/Ti(CN)/ κ -Al₂O₃ parecieran mostrar buena adherencia a los carburos cementados, pues no se observan poros, ni formación de fase frágil, ni separación entre sustrato y revestimiento.

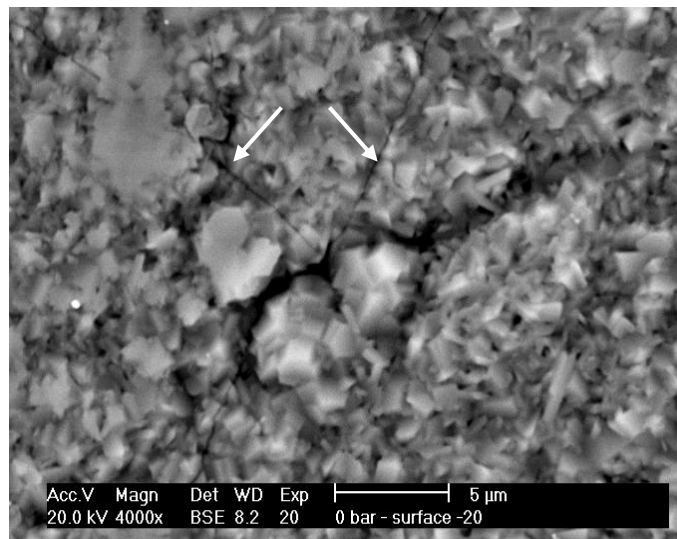
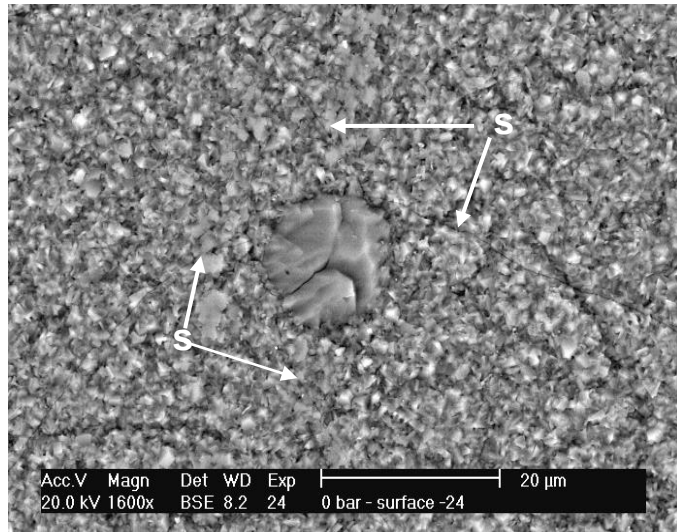


Fig. 4.3: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones electrodispersados o primarios (BSE) donde se muestra el inicio de las grietas secundarias en (a) un monocristal con crecimiento exagerado y (b) un aglomerado de cristalitas de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El espesor de la capa es homogénea en todo el recubrimiento, correspondiendo a unos $0,45 \mu\text{m}$ para la capa mas interna, TiN; $3,0 \mu\text{m}$ para el intermedia, Ti (C,N), y, de $4,2 \pm 0,05 \mu\text{m}$ para el mas externo, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. No se observa porosidad dentro de las columnas de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni en la interfase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(C,N)}$, pero si se notan entre los límites de las columnas de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

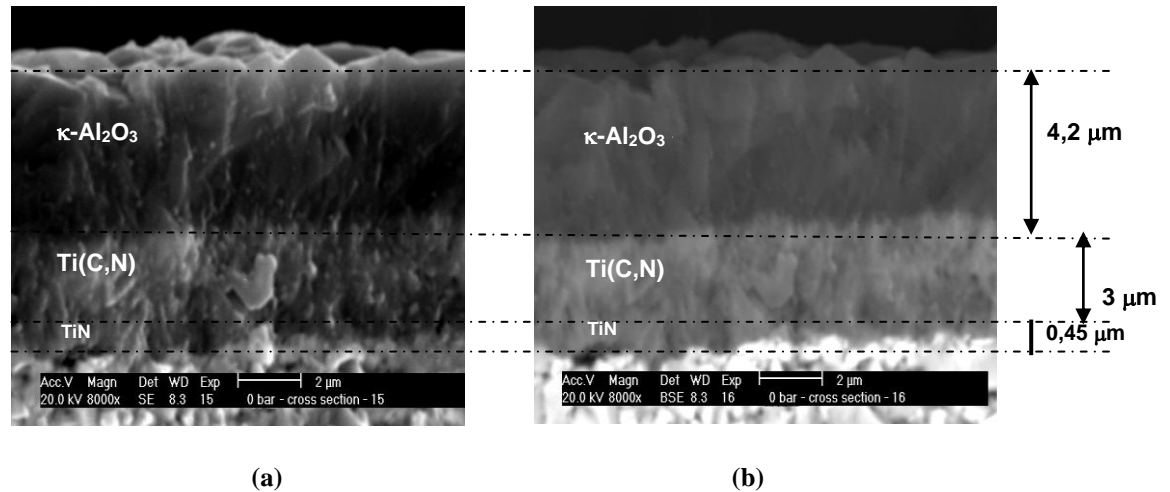


Fig. 4.4: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones (a) secundarios (SE) y (b) retrodispersados (BSE) de la muestra de Carburo de Tugsteno recubierta, sin tratamiento de micro-blasting.

En la Fig. 4.5 y 4.6 se presenta el análisis lineal y mapeo de elementos por espectroscopía de energías dispersiva de Rayos-X (EDX) respectivamente, a través de la sección transversal fracturada, es decir, WC-Co/TiN/ TiCN/ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hay que notar que la intercepción de las líneas del Al y del Ti se encuentra ligeramente desplazada respecto a sus máximos, indicando que la interface presente es muy pequeña. Igual ocurre entre la capa de TiN y el sustrato. Por otra parte, el mapeo de los diversos elementos representados en la figura 4.6 confirma la afirmación anterior al estar bien delimitada las áreas que contienen cada uno de los elementos constituyentes tanto del sustrato como del revestimiento.

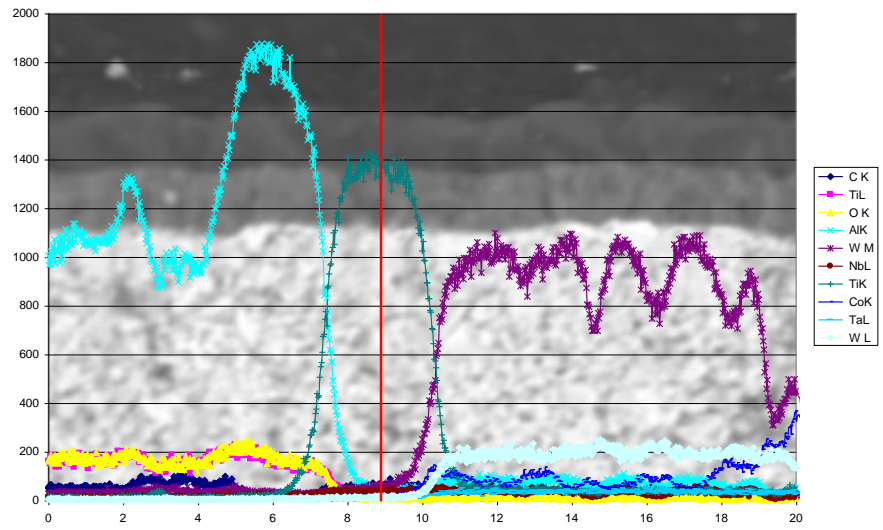


Fig. 4.5: Análisis lineal de elementos por Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X, EDX, a través de la sección transversal fracturada de la herramienta de corte recubierta sin micro-granallado.

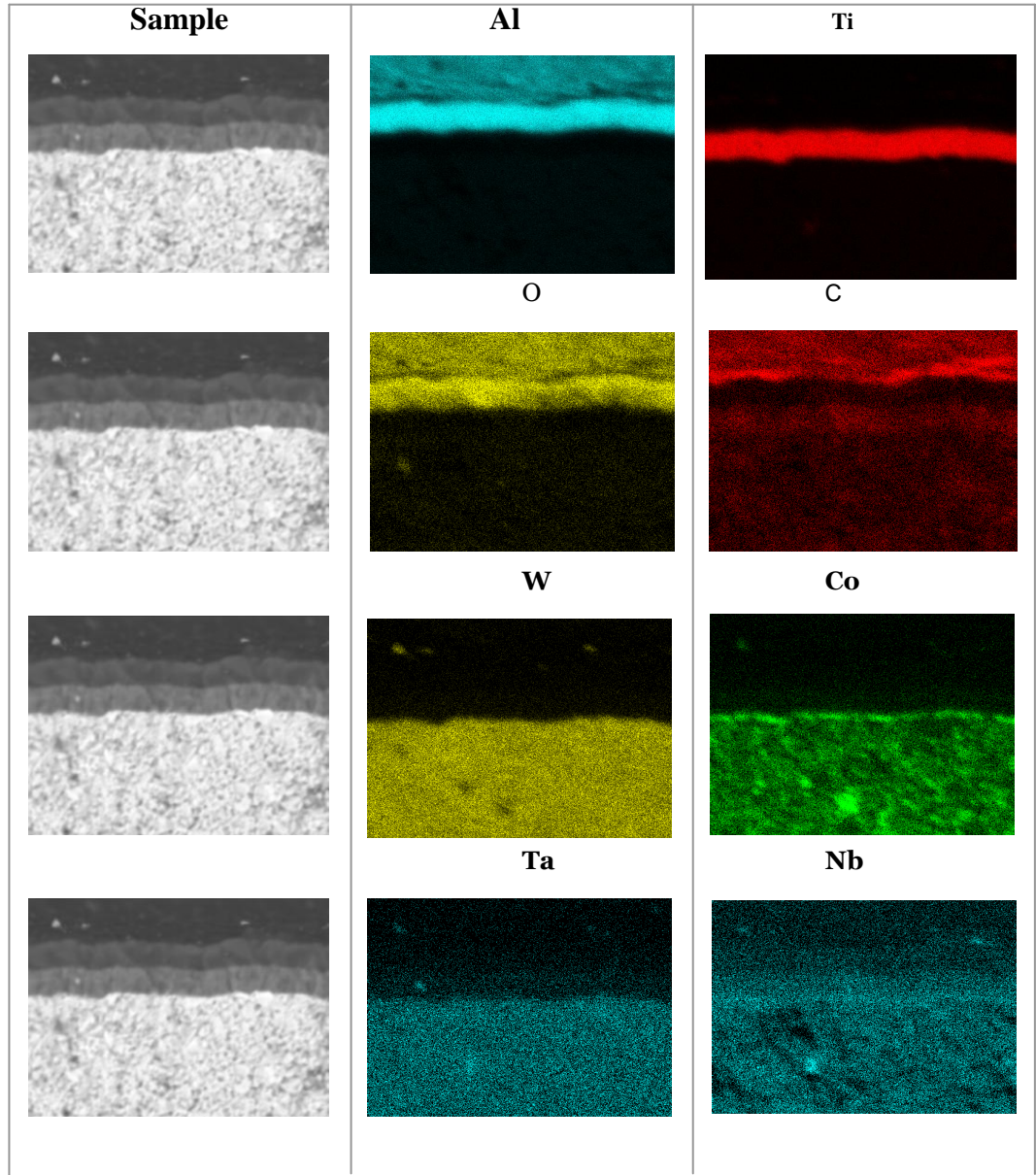


Fig. 4.6: Mapeo de elementos por Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X, EDX, a través de la sección transversal fracturada de la herramienta de corte recubierta sin micro-granallado.

La imagen STEM de la sección transversal del recubrimiento de la herramienta de corte sin micro-granallado se muestra en la figura 4.7. La zonas más oscuras en la parte inferior corresponde al sustrato WC-Co (los granos de WC se ven en color negro). La capa de TiN con un espesor de 0,5 μm , se encuentra adyacente al sustrato. Por encima de TiN, se localiza Ti (C, N). Esta capa presenta un cambio en la morfología de los granos, haciéndolo aparecer como dos estructuras distintas. La primera sub-capa consiste en granos columnares con un ancho aproximado a 0,1 μm . La siguiente sub-capa posee granos significativamente más pequeños con una morfología tipo “agujas” y aparece orientado al azar. La capa superior se compone de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (de contraste mas claro) y los granos muestra un crecimiento a lo largo de la dirección de deposición CVD, perpendicular al sustrato.

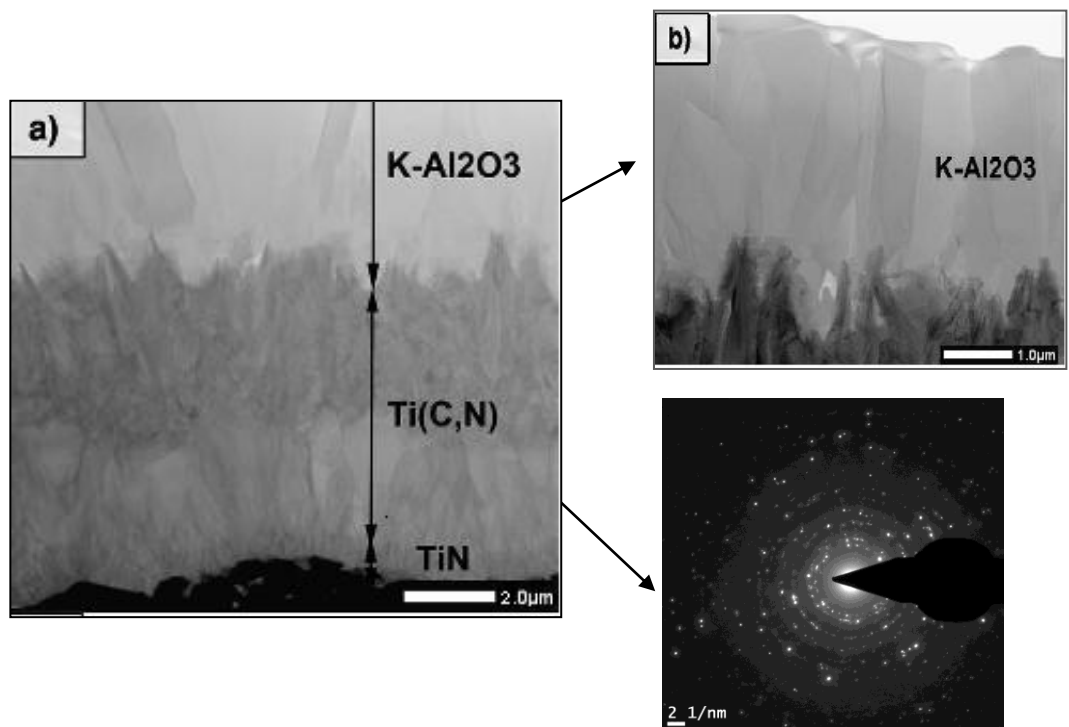


Fig. 4.7: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de transmisión-barrido en imagen de campo oscuro de gran ángulo (HAADF-STEM)
(a) sección transversal de la muestra de carburo cementado recubierta
(b) Imagen ampliada de la zonas del recubrimiento externo $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La microestructura de la región de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ concuerdan con las reportadas por otros autores [5, 49, 86,87], y con las observaciones de las imágenes obtenidas por MEB, es decir, la estructura del recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ es columnar de grano fino, con un ancho entre 0,5 a 1,0 μm y su longitud es similar al espesor de la capa $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es de varios micrómetros. También es evidente de la micrografía la baja porosidad de la columna de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Fig. 4.8. muestra el patrón de difracción de rayos X (SAED) indexado, tomado de una columna de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han realizado muchos estudios con la finalidad de determinar la estructura de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, [88,89], estos estudios han indicado que $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una fase metaestable con una estructura cristalina ortorrómbica, pero con un empaquetamiento compacto de iones de oxígenos. La distancia interplanar de algunas familias de planos, tales como la de los grupos con índices $(13l)$ y $(20l)$, son siempre los mismos. Por ende los patrones de difracción para algunos ejes de zona, los cuales están rotados 120° uno respecto a otro, son similares y no pueden distinguirse por SAED. Sin embargo, tal como lo reportan los investigadores, la dirección de crecimiento preferencial de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurre a lo largo del eje c , y cada grano columnar de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ está constituido por diversos “twins”, (Fig. 4.8.c)), los patrones SAED constituye la superposición de muchos twin de dominios relacionados.

La figura 4.8.(b) muestra el área seleccionada para la toma del patrón de difracción SAED. En dicha área se puede notar líneas a lo largo de la dirección de crecimiento de la columna de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ correspondiente a los “twins” que une los subdominios de cada grano, es decir el patrón de difracción pertenece a la superposición de 3 ejes de zonas $[010]$, $[310]$ y $[\bar{3}10]$, cada zona correspondiente a un twin del dominio de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la muestran. El patrón de difracción de la fig 4.8.(b) se refiere a uno de estos dominios y puede indexarse utilizando como eje de zona $[010]$, $[310]$ o $[\bar{3}10]$. Ellos corresponden a la rotación de 120° de la dirección $[001]$.

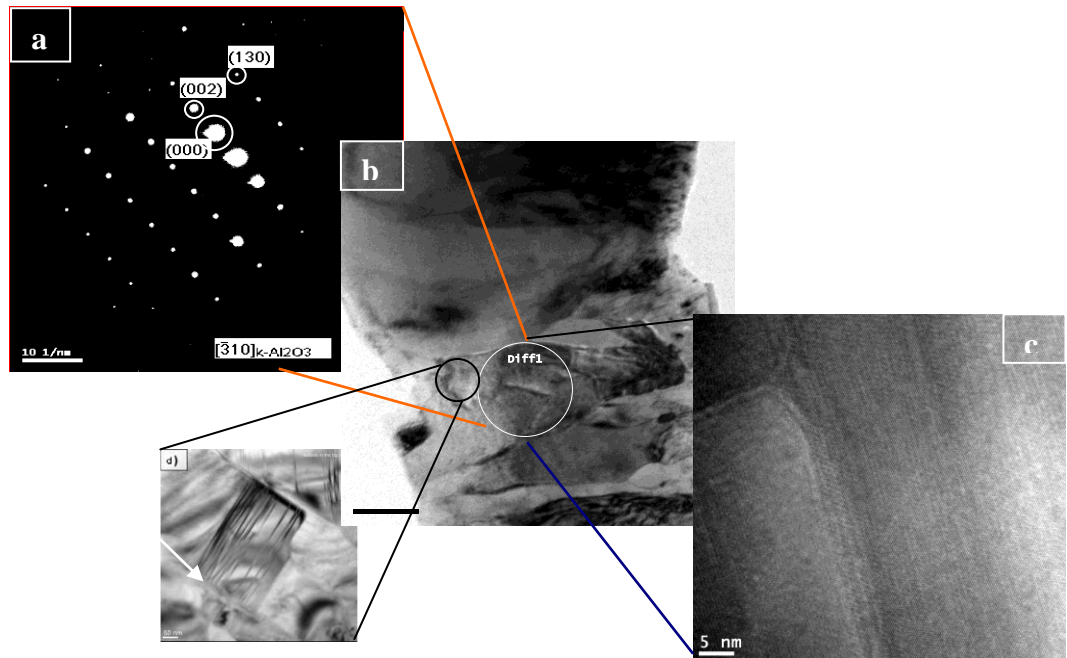


Fig. 4.8: Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM:

- (a) Patrón de difracción de área selecta SAED, de la zona indicada en (b)
- (b) HAADF/STEM de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin tratamiento de micro-granallado
- (c) Imagen tomada con microscopio electrónico de transmisión de alta resolución en modo de campo brillante (BF-HRTEM), mostrando los dominios del cristal debido a muy pequeñas desorientaciones, 120° uno respecto al otro (“twins”)
- (d) Imagen ampliada de la zona indicada en (b) mostrando la presencia de defectos planares presente relacionados con el defecto “twins”.

Otras zonas, empleando BF-HRTEM y mayor aumento en el del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ con su respectivo patrón SAED, fueron investigadas con el fin de evidenciar los defectos dentro de la capa mas externa del recubrimiento y la posible transformación $\kappa \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las micrografías no revelaron presencia de

dislocaciones, pero si una alta concentración de defectos planares, todos ellos relacionados con el defecto “twin”. Por otra parte, todos los patrones SAED indicaron presencia únicamente de κ -Al₂O₃. No se obtuvo evidencias de la transformación de fase. Las dos posibles variaciones de alúmina (la forma termoestable κ -Al₂O₃ y la forma polimórfica estable α -Al₂O₃) poseen simetrías bien diferentes, por lo podría distinguirse fácilmente mediante este tipo de estudio, lo que concuerda con los estudios de difracción de rayos X (DRX) usando radiación sincrotrónica de alta resolución.

El patrón de difracción de rayos X del carburo cementado recubierto, sin tratamiento de micro-granallado, se muestra en la figura 4.9. La profundidad de penetración del haz de rayos X fue de aproximadamente 8 μ m, por lo que se obtuvo tanto una penetración completa del sistema de recubrimiento, como una pequeña contribución del sustrato indicado por los picos asociados a las reflexiones de WC.

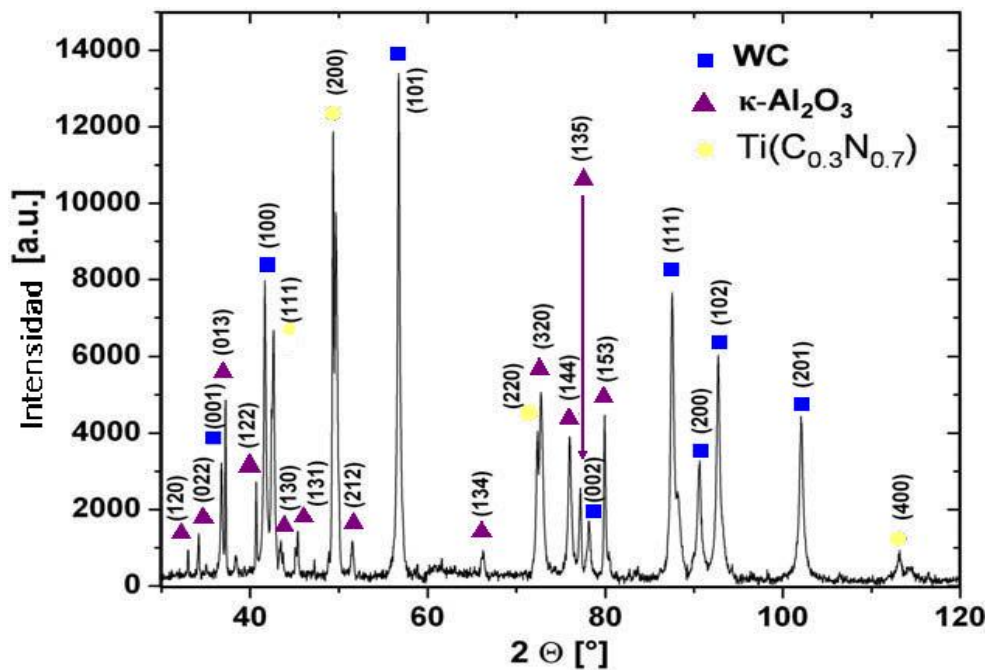


Fig. 4.9: Difractograma de Rayos X del sistema WC-Co/TiN/Ti(CN)/ κ -Al₂O₃, tomada a $\psi=0^\circ$, con radiación sincrotrónica a 6,9 KeV y $\lambda_{Co}=1,7904 \text{ \AA}$. Las flechas moradas indican las posiciones de la reflexión (135) de κ -Al₂O₃, empleada para la evaluación de los esfuerzos residuales.

Las medidas de difracción, también revelaron que la capa intermedia estaba compuesta $\text{Ti}(\text{C}_{0,3}\text{N}_{0,7})$. La relación de intensidades entre los picos de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, especialmente a bajo valor de 2θ , muestra la presencia de una capa con textura. Tal como se indicó al inicio de esta sesión, el difractograma de Rayos X, no revela reflexiones asociadas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y por ende no se evidencia ninguna transformación de fase $\kappa \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la deposición del recubrimiento por CVD.

4.2. MICROESTRUCTURA DE MUESTRAS RECUBIERTAS CON TRATAMIENTO DE “MICRO-BLASTING”

En las figuras 4.10 y 4.11 se presentan la sección transversal y superficial de las muestras de $\text{WC-Co/TiN/Ti}(\text{C,N})/\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ después del tratamiento microgranallado, a las distintas presiones.

En general, las muestras tratadas a bajas presiones de granallado (Fig. 4.10), es decir entre 0,05 y 0,1 MPa no presentan cambios morfológicos apreciables, pero sí una ligera disminución en de la rugosidad (tabla 4.1). Por otra parte, a presiones tan bajas como 0,15 MPa, comienza a observarse (figura 4.11) una pérdida de material de la superficie del revestimiento y por ende disminución en el espesor del recubrimiento (Tabla 4.1), así como también un aumento en el número de grietas. Estas grietas son transgranulares y pareciera confinado únicamente a la zona próxima mas externa de la superficie (figura 4.12).

A una presión de granallado de 0,2 MPa se aprecia un efecto de “aplanamiento” de los granos y una descamación de la capa, como consecuencia del impacto que ejercen la granalla sobre la superficie (Fig. 4.13). Mayores presiones (0,25 y 0,3 MPa) dan lugar a fuertes cambios en la topografía de la superficie, debido a mecanismos de desgaste abrasivo y aumento en el número y longitud de las grietas.

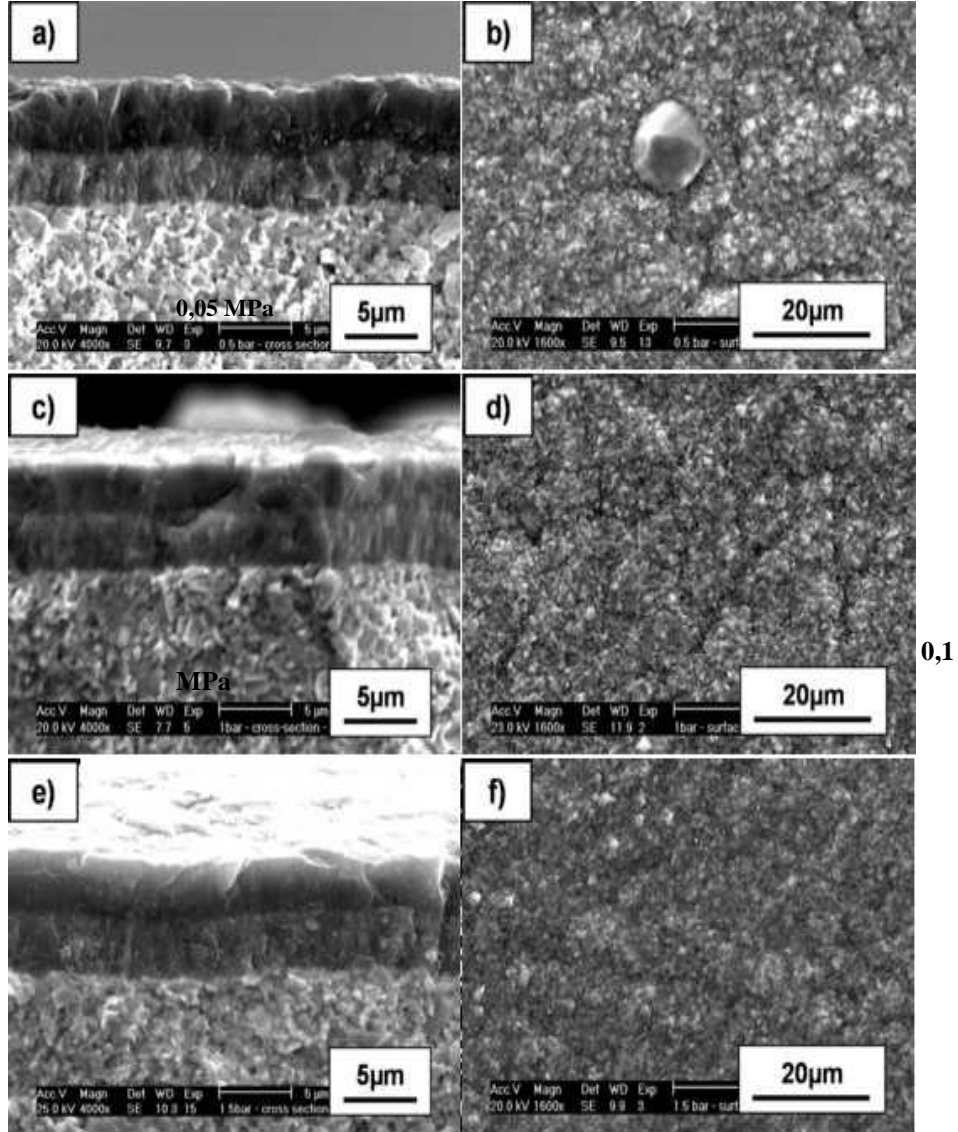


Fig. 4.10: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE) mostrando el efecto que ejerce la presión de granallado sobre el recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, tanto en secciones transversales (a, c y e) como superficiales (b,d y f).

- (a) y (b) corresponde a una presión de granallado de 0,05 MPa;
- (c) y (d) de 0,10 MPa y
- (e) y (f) para 0,15 MPa.

Tablas 4.1:

Valores de Rugosidad Aparente, R_a , Altura máxima entre Pico y Valle, R_z y espesor de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, en función de las presiones de granallado empleados en el estudio

Presión de granallado (en MPa)	Rugosidad aparente, R_a , (en μm)	Altura máxima entre Pico y Valle, R_z , (en μm)	Espesor de la capa, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (en μm)
0	0.110 ± 0.008	0.690 ± 0.004	$4,2 \pm 0,05$
0,05	0.096 ± 0.004	0.540 ± 0.004	$4,2 \pm 0,05$
0,1	$0,079 \pm 0.006$	0.480 ± 0.004	$4,0 \pm 0,05$
0,15	0.038 ± 0.004	0.190 ± 0.003	$3,4 \pm 0,05$
0,2	0.045 ± 0.003	$0,250 \pm 0.003$	$3,0 \pm 0,05$
0,25	0.074 ± 0.004	0.440 ± 0.003	$2,5 \pm 0,05$
0,3	0.084 ± 0.004	0.540 ± 0.005	$2,5 \pm 0,05$

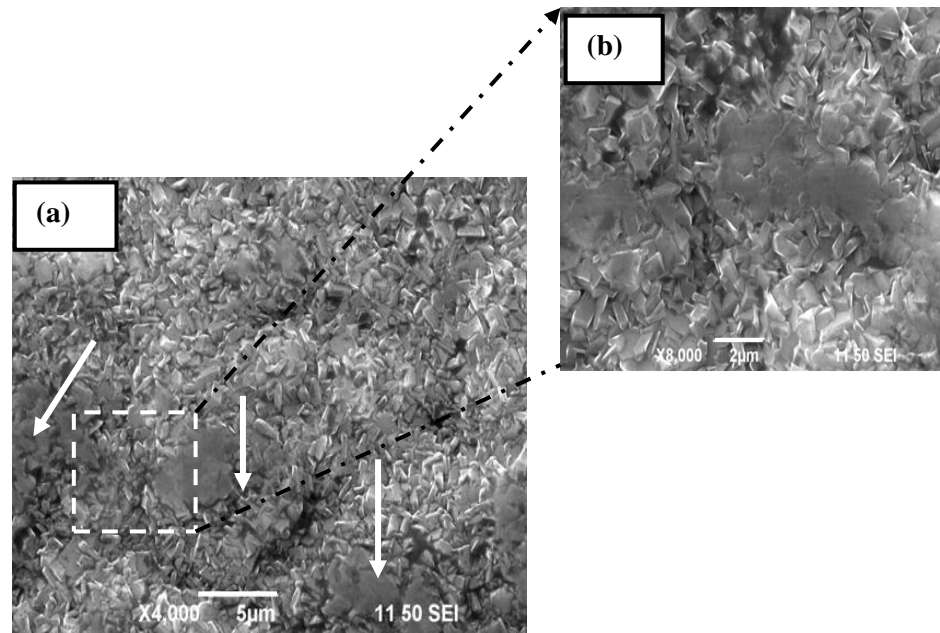


Fig. 4.11: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE)

- (a) de las áreas desgastadas en la superficie del recubrimiento a $P=0,15$ MPa y
- (b) detalle de (a)

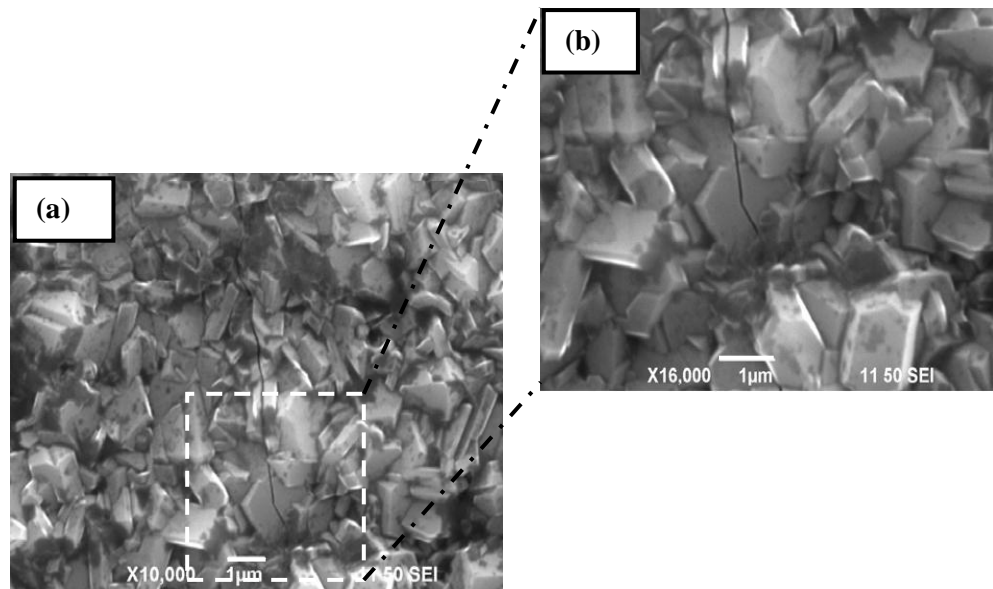


Fig. 4.12: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE)
(a) de la superficie del recubrimiento a P=0,15 MPa mostrando la configuración de la grieta y
(b) detalle de (a), mostrando la presencia de una grieta transgranular.

En todos de los casos, la microestructura de la capa intermedia Ti (C,N) no es afectada por el impacto de las partículas abrasivas.

En la figura 4.14 se muestra la microestructura de la sección transversal de los recubrimientos en la condición de “micro-granallado” a 0,1 y 0,3 MPa, obtenidos mediante STEM. Comparando las microestructuras en las diferentes condiciones se puede notar que la única diferencia significativa está relacionada a la disminución del espesor de la capa de κ -Al₂O₃. La influencia de la presión de micro-granallado en el espesor de la capa más externa (κ -Al₂O₃) se puede observar en la tabla 4.1.

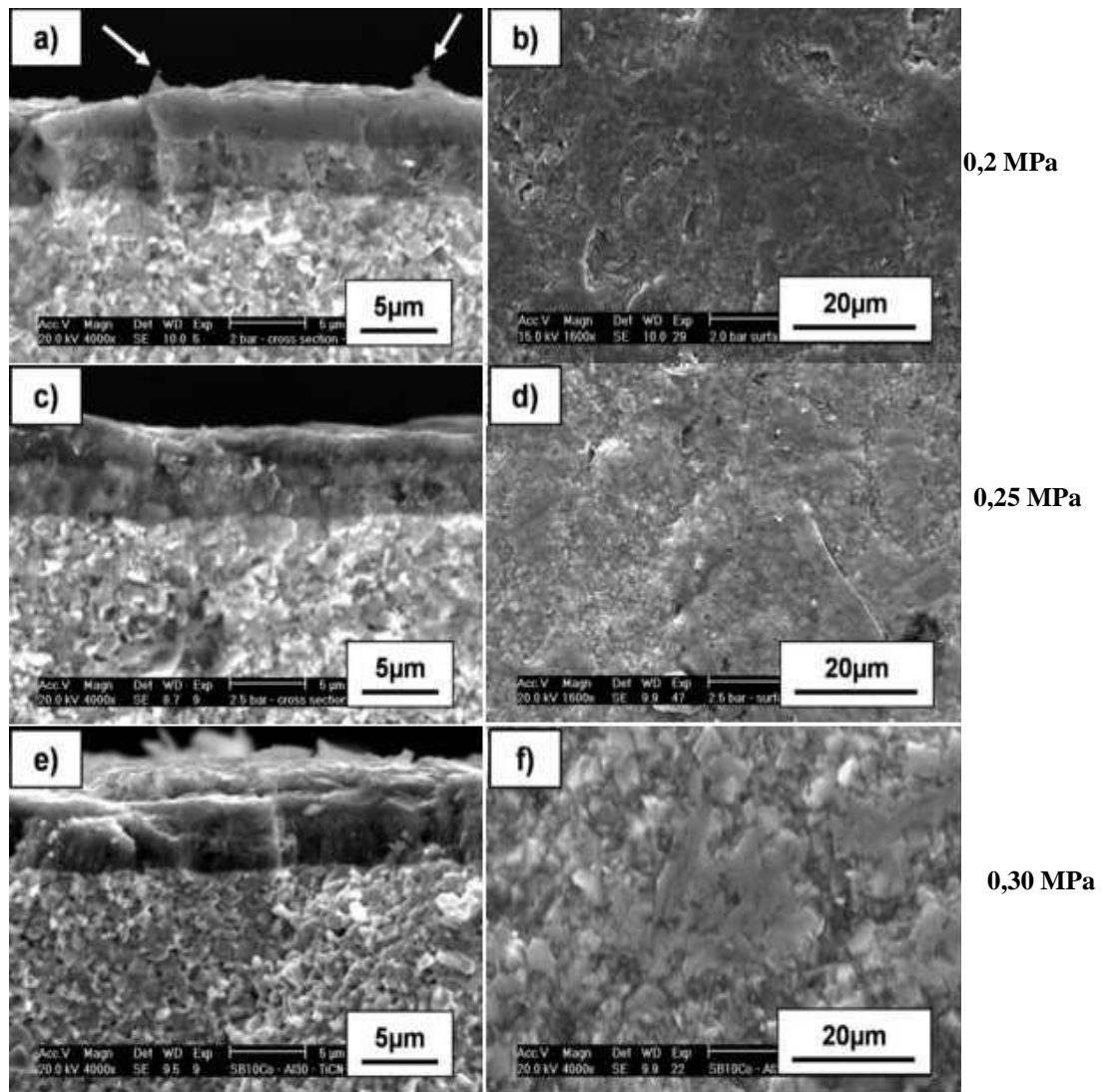


Fig. 4.13: Micrografía obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios (SE) mostrando los cambios producidos en el recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ después del micro-granallado, tanto en secciones transversales (a, c y e) como superficiales (b,d y f).

(a) y (b) corresponde a una presión de granallado de 0,20 MPa;

(c) y (d) de 0,25 MPa y

(e) y (f) para 0,30 MPa.

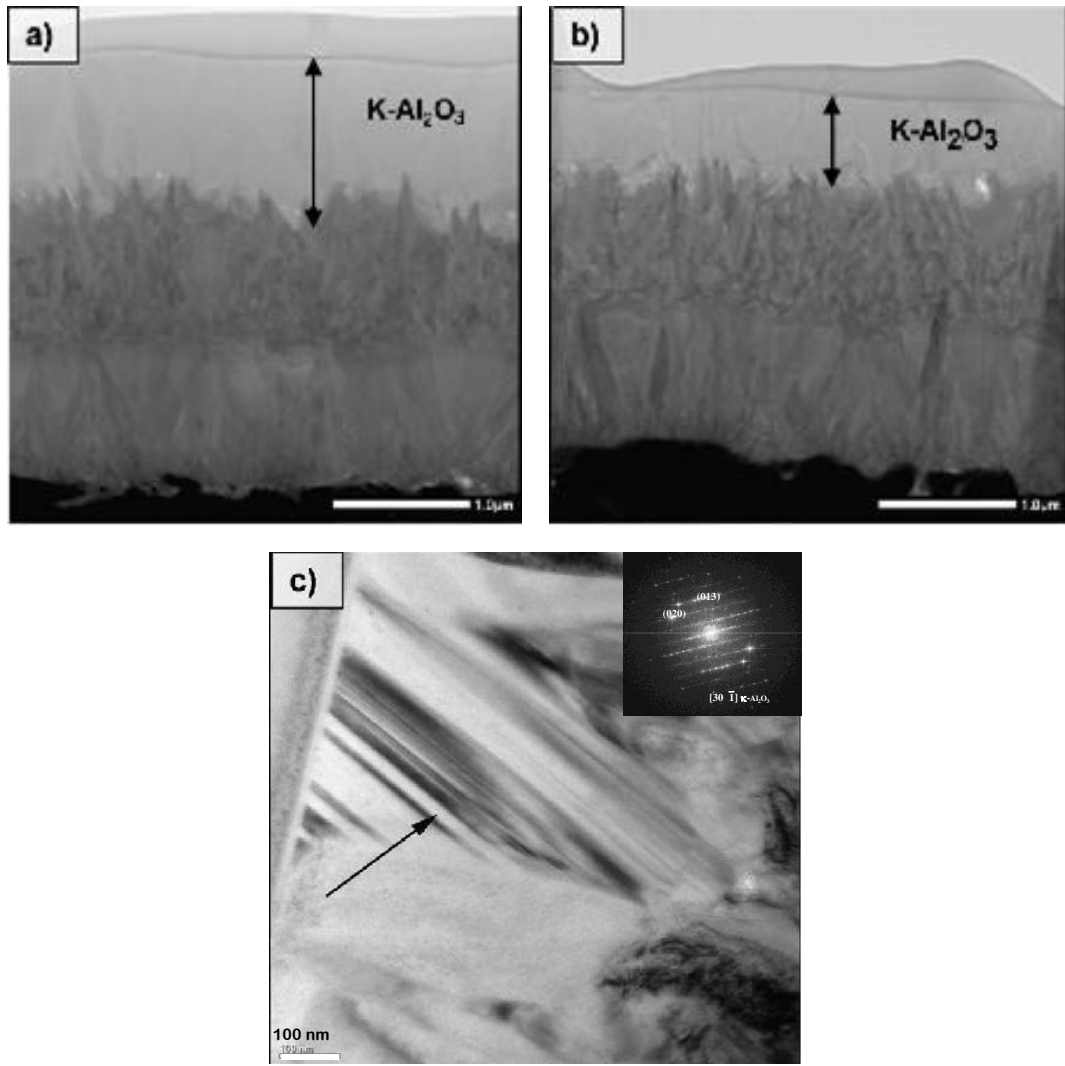


Fig. 4.14: Micrografías obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión TEM: (a) y (b) modo HAADF/STEM mostrando la sección transversal del recubrimiento en condición de micro-granallado a (a) $P= 0,1$ MPa y (b) $0,3$ MPa. (c) Imagen tomada con microscopio electrónico de transmisión de alta resolución en modo de campo brillante (BF-HRTEM), mostrando los defectos planares dentro en el recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ en condición de micro-granallado a $0,3$ MPa, con su respectivo patrón de difracción.

Los resultados obtenidos muestran claramente que el tratamiento de “micro-blasting” no perjudica la adherencia del recubrimiento. Además, la capa de Ti(C, N) no está afectada por el tratamiento mecánico, pues la reducción del espesor está confinada únicamente a la parte superior del revestimiento de alúmina.

La micrografía TEM en modo de campo brillante (Fig. 4.14) sugiere la presencia de defectos planares o defectos tipo “twins” dentro de la capa de alúmina del recubrimiento en condición de micro-granallado. Hay que recordar que la alúmina es un material cerámico y por ende, de naturaleza frágil. Los materiales cerámicos poseen, por lo general, pocos sistemas de deslizamiento, en consecuencia pocas posibilidades para el deslizamiento de las dislocaciones. Indistintamente a de la presión empleada durante el micro-granallado, la concentración de los defectos relacionado con los “twins” parece ser similar, lo que sugiere que el proceso de “micro-blasting” no influye sobre la densidad de defectos observados en la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El micro-granallado conlleva a una disminución de la rugosidad sobre la superficie del recubrimiento de alúmina hasta alcanzar una presión de granallado de 0,15 MPa, como se como se aprecia en la tabla 4.1. Para presiones de granallado superior a 0,2 MPa, la rugosidad incrementa nuevamente debido al fuerte deterioro del recubrimiento. Esta pérdida de material y por ende disminución en el espesor del recubrimiento más externo, provoca un aumento en la intensidad de las reflexiones de WC, debido a la mayor contribución del sustrato (figura 4.15). No se observan cambios en las relaciones de intensidades entre los picos con incremento de la presión de micro-granallado.

4.3. ANÁLISIS DE ESFUERZOS RESIDUALES

Las curvas que muestran la correlación de las distancias $d_{\psi}^{(hkl)}$ con $\sin^2\psi$ del recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la condición de depositado y micro-granallado

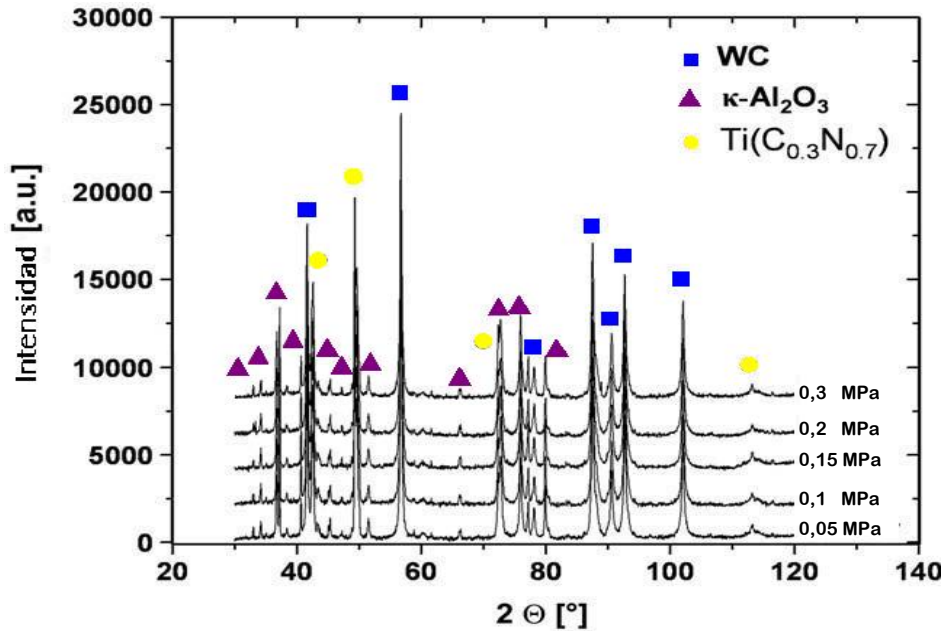


Fig. 4.15: Difractograma de Rayos X del sistema WC-Co/TiN/Ti(CN)/ κ -Al₂O₃ bajo diferentes presiones de micro*granallado, tomada a $\psi=0^\circ$, con radiación sincrotrónica a 6,9 KeV y $\lambda_{C_0}=1,7904 \text{ \AA}$.

(0,1 y 0,3MPa) se presentan en la figura 4.18. La distribución obtenida de $d_{\psi}^{(hkl)} \cdot \sin^2\psi$, en todas las condiciones, es lineal y con pendiente positiva hasta $\sin^2\psi = 0,92$, indicando la presencia de esfuerzos residuales de naturaleza tensil dentro de la capa κ -Al₂O₃, y puede ser evaluado mediante el método convencional de $\sin^2\psi$. A grandes ángulos de ψ ($\psi > 73,6^\circ$) o baja profundidad de penetración; es decir en el tope de la superficie del recubrimiento, se produce una fuerte caída en la curva de distribución $d_{\psi}^{(hkl)}$ vs. $\sin^2\psi$ revelando la presencia de un gradiente de esfuerzos residuales en el plano. Resultados similares fueron obtenidos por M. Klaus et al. [77,85 M. Klaus et al (2008)], al estudiar un sistema de multicapas de Al₂O₃/TiCN sobre WC-Co obtenidos por CVD y sometidos a una remoción de la capa Ti (CN) mas externa mediante granallado.

El esfuerzo residual promedio en el plano, sobre el recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 355 ± 41 MPa para la muestra sin tratamiento de micro-granallado, de 349 ± 45 MPa para la condición de micro-granallado a $P=0,1$ MPa y de 392 ± 39 MPa para la de $0,3$ MPa (Figura 4.18). Se puede notar que el mínimo de tensión residual promedio corresponde a la presión de granallado de $P=0.1$ MPa, luego, a pesar de que no se ha alcanzado inducir esfuerzos de compresión en la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, pareciere producirse una ligera reducción de la tensión residual.

Tal como se indicó anteriormente, a grandes ángulos ψ ($\psi > 73,6^\circ$) o baja profundidad de penetración, se produce, para todos las condiciones estudiadas, una fuerte caída en la curva de distribución $d_\psi^{(hkl)}$ vs. $\text{sen}^2 \psi$ (figura 4.17) revelando la presencia de un gradiente de esfuerzos residuales en el plano. Luego basados en la distribución de $\text{sen}^2 \psi$ y mediante la utilización de la ecuación (16) se determinó la distribución de penetración de los esfuerzos residuales en el recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Estos perfiles de esfuerzos residuales-profundidad de penetración resultaron similares tanto para las superficies en condición de depositada como para aquellas sometidas a micro-granallado tal como se muestra en la Fig. 4.19.

El esfuerzo residual que se obtiene en el centro de recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\sigma_{//}(\tau \sim 1,5\mu\text{m}) = 399\text{MPa}$, mientras que el obtenido en la superficie mas externa cae a $\sigma_{//}(\tau \sim 0\mu\text{m}) = -32$ MPa. Esto indica que los esfuerzos residuales de tensión van disminuyendo y eventualmente se convierte en esfuerzos de compresión sobre la superficie de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Un comportamiento similar se observa para la muestra micro-granallada a $P=0,1$ MPa. El esfuerzo residual de tensión dentro del recubrimiento es ligeramente menor $\sigma_{//}(\tau \approx 1,5\mu\text{m}) = 443$ MPa, mientras que en la superficie se presenta un esfuerzo residual de compresión $\sigma_{//}(\tau \approx 0\mu\text{m}) = -42$ MPa.

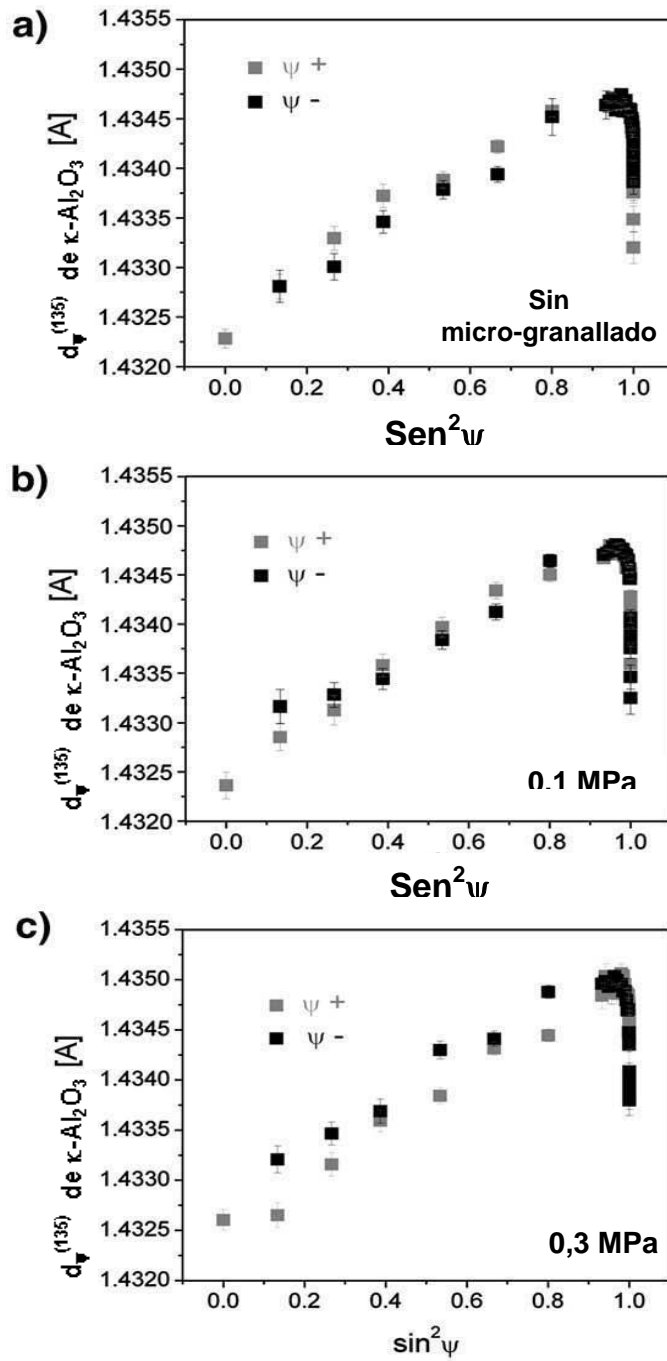


Fig. 4.16: Curva de distribución d del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reflexión (135) vs. $\sin^2 \psi$ para
 (a) muestra sin tratamiento de micro-granallado
 (b) muestra con micro-granallado a $P=0,1\text{MPa}$
 (c) muestra con micro-granallado a $P=0,3\text{MPa}$

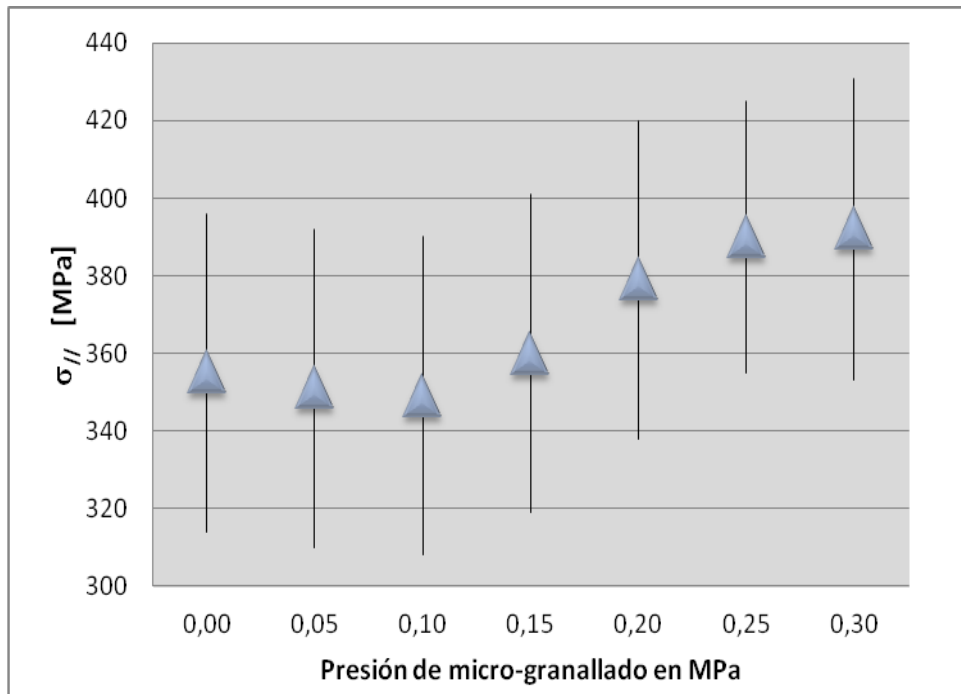


Fig. 4.17: Esfuerzos residuales promedio en el plano, del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reflexión (135) vs la presión de micro-granallado

Finalmente para la muestra tratada a $P = 0,3$ MPa los valores dentro del revestimiento fueron de $\sigma_{//}(\tau \approx 1,5 \mu\text{m}) = 546$ MPa y $\sigma_{//}(\tau \approx 0) = 153$ MPa; en este caso a pesar de obtener dentro de la capa de alúmina solo esfuerzos de tensión, sobre la superficie sigue siendo menor que en el centro del mismo (tabla 4.2)

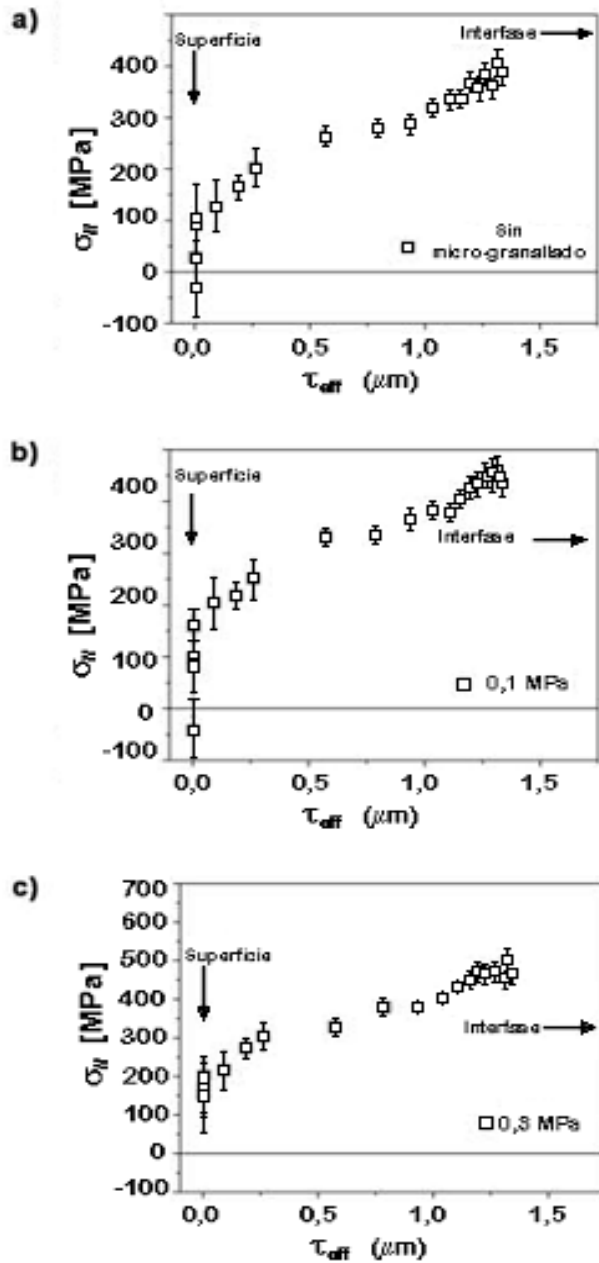


Fig. 4.18: Perfil de profundidad de penetración de los esfuerzos residuales obtenidos a partir de la evaluación de la distribución de $\text{sen}^2\psi$ mostrado en la Fig. 4.17 para:

- (a) muestra sin tratamiento de micro-granallado
- (b) muestra con micro-granallado a $P=0,1\text{MPa}$
- (c) muestra con micro-granallado a $P=0,3\text{MPa}$

Tabla 4.2:

Valores de los esfuerzos residuales internos del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la presión de granallado.

Presión de granallado (MPa)	Esfuerzos residuales promedio en el plano [MPa]	Valores de esfuerzo en la zona mas externa de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\sigma_{//}(\tau=0)$, [MPa]	Valores de esfuerzo en la zona media de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\sigma_{//}(\tau=1,5)$, [MPa]
0,0	355±41	-32	399
0,1	349±45	-42	443
0,3	392±39	153	546

Por otra parte, en de la curva $d_{\psi}^{(hkl)}$ vs. $\text{sen}^2 \psi$ de la figura 4.17, no se aprecia una real separación entre ψ^+ y ψ^- , lo que indica ausencia de esfuerzos de corte en todos los casos investigados [89].

En la figura 4.19 se presenta la relación del ancho integral promedio de la reflexión (135) del recubrimiento superior de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la presión de granallado. En ella se puede notar que no ocurren incrementos significativos en la densidad de imperfecciones reticulares al aumentar la presión de micro-granallado, lo que concuerda con las observaciones en MET.

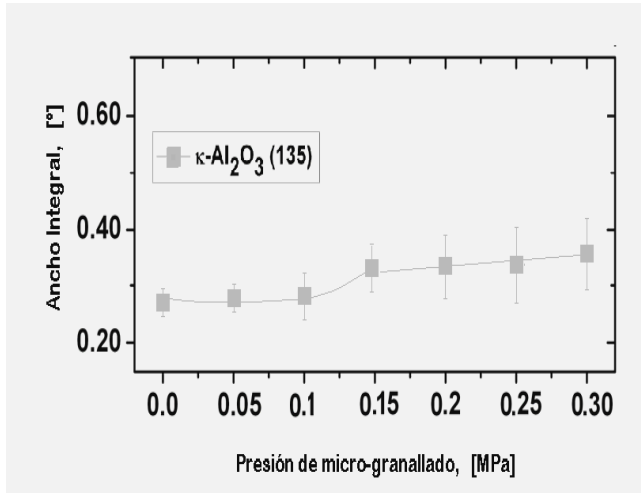


Fig. 4.19: Ancho integral de la reflexión (135) en función de la presión de micro-granallado

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 MICROESTRUCTURA DE MUESTRAS RECUBIERTAS SIN TRATAMIENTO DE MICRO-GRANALLADO

Tal como se indicó en el capítulo anterior, la morfología de las superficies de la herramientas (fig. 4.1) se caracteriza por la presencia de un grano fino, de forma hexagonal; morfología típica de las superficies recubiertas de κ - Al_2O_3 , tal como lo indicaron Hansson et al. [6] y Kathrein et al. [85]. Por otra parte, también pudo observarse la presencia de un enrejamiento de grietas, indicadas por las flechas denominadas como “p” (grietas intergranulares) y “s” (grietas frecuentemente transgranulares) en la figura 4.2. Es bien conocido [6, 37, 83] que las grietas “p” se presentan cuando el inserto es enfriado desde la temperatura de deposición de κ - Al_2O_3 a temperatura ambiente, y se deben a las diferencias de expansión térmica entre sustrato y el recubrimiento κ - Al_2O_3 , mientras que la formación de grietas intergranulares ha sido atribuida por diversos autores [7, 84] a la transformación $\kappa \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , producidas durante el proceso de deposición. Ellos indicaron que la transformación $\kappa \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 acaece por un rearrreglo de átomos en la red, a pequeña escala, y como resultado se produce una pérdida de volumen y la correspondiente formación de grieta. Aunque en la literatura se ha reportado la presencia de este tipo de grietas transgranulares, no hay evidencia de la ocurrencia de tales transformaciones en la superficie de las muestras estudiadas en este trabajo, ya que los difractogramas DRX realizados, sólo revelaron reflexiones asociadas con κ - Al_2O_3 . Tal como se evidenció en la figura 4.3, la presencia de las grietas “s” se iniciaban alrededor de un monocristal o un agregado de cristalitos con

crecimiento exagerado, siendo éste probablemente el causante de la formación de este tipo de grietas.

El análisis de la sección transversal del recubrimiento de la herramienta de corte sin micro-granallado, representada en la figura 4.7, indica que la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede describirse como granos columnares con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [001], o perpendicular a la superficie del sustrato. Cada grano consiste de un gran número de dominios, debido a “twins” relacionados por una rotación de 120° . Estudios realizados por Liu y Skogsmo [87] y Ollivier [88] indicaron que $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una fase metaestable, de red de Bravais primitiva con estructura ortorrómbica y empaquetamiento compacto de oxígeno. De aquí que las condiciones de difracción son $h00$, $h=2n$; $0k0$, $k= 2n$; $00l$, $l=2n$ y $0kl$, $k+l= 2n$. Hay que hacer notar que los planos $(00l)$ con $l=2n+1$ están prohibidos por el grupo espacial, pero a veces están presente en los patrones debido a la doble difracción. Luego el patrón de difracción mostrado en la figura 4.8 puede indexarse utilizando como eje de zona $[010]$ o $[\bar{3}10]$.

5.2 EFECTO DEL MICRO-GRANALLADO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y LA RUGOSIDAD.

Tal como se indicó en la sesión anterior el tratamiento de micro-granallado únicamente afecta la capa más externa del recubrimiento, es decir la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tanto las imágenes de MEB y MET mostraron que la capa intermedia Ti(C, N) no es perturbada.

Un cambio en la topografía del recubrimiento de alúmina aparece en la zona más cercana de la superficie, principalmente a presiones mayores que 0,15 MPa. Este cambio se aprecia como un “aplanamiento” de los granos y una descamación progresiva de la superficie de la capa mas externa; como consecuencia del fuerte efecto abrasivo producido por el impacto de

las granallas de alúmina, es decir, el impacto de las granallas remueve material del revestimiento de alúmina (figura 5.1), lo cual resulta en una disminución de la rugosidad de la superficie y del espesor de la capa de alúmina (Tabla 4.1).

La menor rugosidad en la zona de contacto del recubrimiento, tal como lo han indicado diversos investigadores [90-92] disminuye el contacto mecánico entre las asperezas del par tribológico herramienta-pieza de trabajo y por ende a un menor coeficiente de fricción lo que contribuye a la mejora de la vida útil de la herramienta

A presiones de micro-granallado mayor a 0,2 MPa, aumenta la rugosidad del recubrimiento debido al deterioro de la capa de alúmina. Este deterioro está relacionado con la pérdida extensiva del material que ocurre con el incremento de la presión, tal como se observa en la figura 5.1. La remoción del recubrimiento de alúmina genera un incremento en la intensidad de las reflexiones de WC, puesto que se registra una mayor contribución del sustrato (Fig. 4.15).

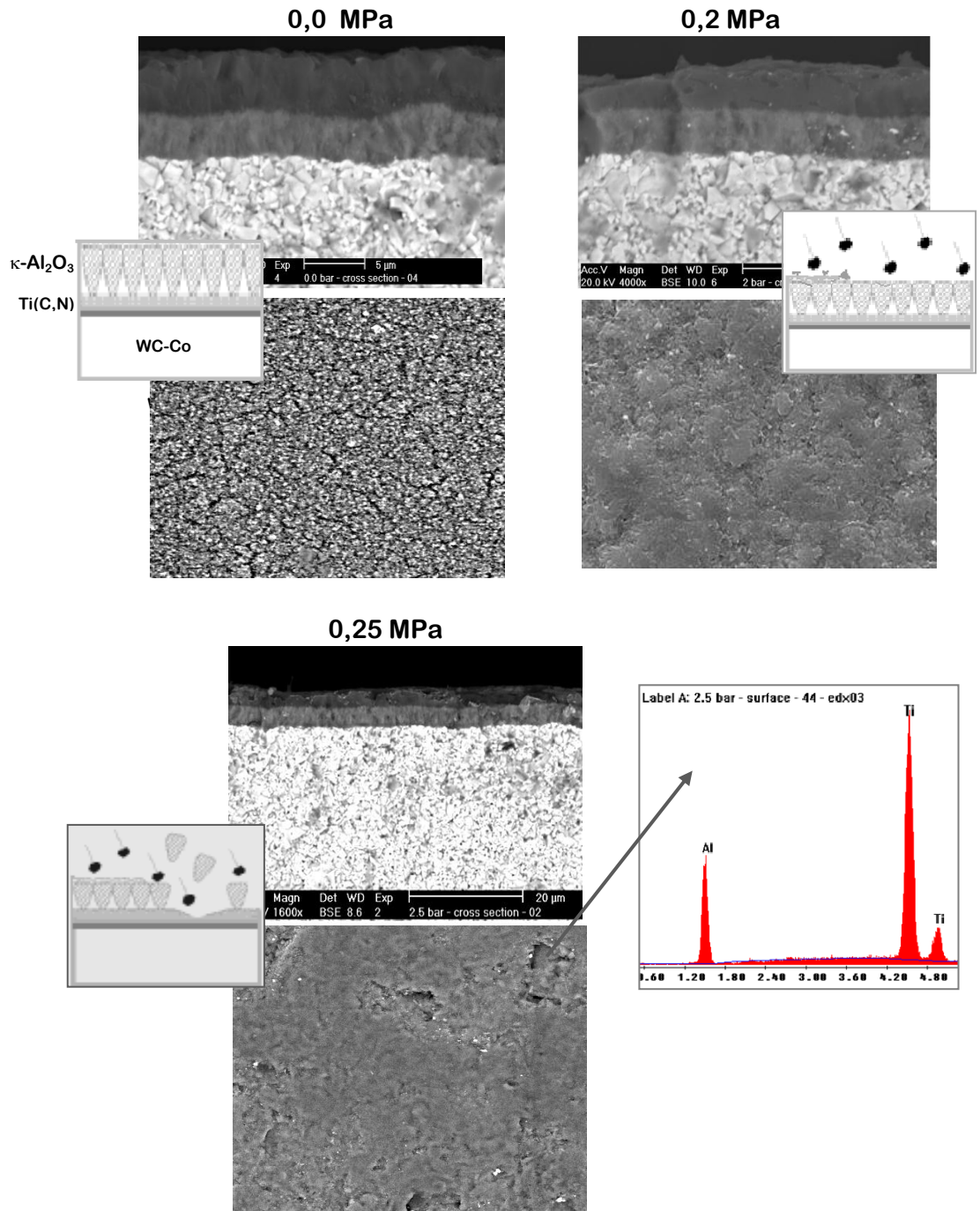


Fig. 5.1: Efecto que ejerce el microgranallado en la superficie del recubrimiento bajo diferentes presiones de granallado.

5.3 ORIGEN DE LOS ESFUERZOS RESIDUALES

5.2.1. Macro-Esfuerzos

Los recubrimientos CVD se conocen por involucrar esfuerzos residuales debido a diferencias térmica, generados por cambios de temperaturas desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente [7,11,53, 56]. Es decir, el estado de esfuerzos – deformación en el recubrimiento cambia debido a las deformaciones introducidas por diferencias en el coeficiente térmico de expansión entre la capa y el sustrato. Los máximos esfuerzos inducidos por el enfriamiento puede estimarse usando la ecuación de Dietzel [93]

$$\sigma_R = \frac{\{E_R(\alpha_R - \alpha_S)\Delta T\}}{(1 - \nu_R) + \left\{ \left[\frac{(1 - \nu_S)}{E_S} \right] \frac{d_R}{d_S} \right\}} \quad (18)$$

Donde α es el coeficiente linear de expansión térmica, ν es la relación de Poisson, E el módulo de Young, d el espesor y los subíndices R y S representan al recubrimiento y al sustrato respectivamente.

El coeficiente de expansión térmica (TEC) de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Ti(C,N) se encuentran dentro del intervalo de $8,0 - 9,0 \times 10^{-9}\text{K}^{-1}$ [94,95], mientras que el del carburo cementado WC-Co entre $4,0 - 7,0 \times 10^{-9}\text{K}^{-1}$, dependiendo de la composición del carburo [94]. Esfuerzos de tensión se generan cuando $\alpha_R > \alpha_S$, y, puesto que $\alpha_{\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3} > \alpha_{\text{WC-Co}}$, es claro que se desarrollan esfuerzos de tensión dentro del recubrimiento $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal como lo evidenciaron los valores de los esfuerzos residuales promedio en el plano sobre el recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos en el presente trabajo (355 ± 41 MPa para la muestra sin tratamiento de micro-granallado, 349 ± 45 MPa para la condición de micro-granallado a $P=0,1$ MPa y 392 ± 39 MPa para la de $0,3$

MPa , Figura 4.18). El mínimo valor de tensión residual promedio correspondió a una presión de granallado de $P=0,1$ MPa, que a pesar de no haber logrado inducir esfuerzos de compresión en la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, se alcanza una reducción de la tensión residual.

Por otra parte, las curva de distribución $d_{\psi}^{(hkl)}$ vs. $\text{sen}^2 \psi$ (figura 4.17) reveló la presencia de un gradiente de esfuerzos residuales en el plano. El análisis de los esfuerzos residuales-profundidad de penetración indicaron que las tensiones residuales van disminuyendo y eventualmente se convierte en esfuerzos de compresión sobre la superficie de la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo nuevamente a la presión de granallado de $0,1$ MPa donde se obtiene el menor valor de esfuerzo de compresión residual en la parte mas externa del recubrimiento. Estos resultados concuerdan con los reportados por H. Holzschuh y col. [89], quienes estudiaron la influencia que ejerce los diferentes parámetros del proceso de granallado (velocidad de impacto, tiempo de granallado, dureza de granallas respecto a dureza de la pieza, etc.) sobre el desgaste sobre diversas muestras de carburo cementado recubierta por CVD con diferentes espesores y número de capas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{CN})$. Ellos demostraron que los recubrimientos $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ no resisten largos procesos de impacto y la compresión inducida es muy baja. Además indicaron que para aumentar la tenacidad de las herramientas de corte recubiertas, debe introducirse esfuerzos de compresión en la capa más externa, especialmente en el área más cercana a la superficie.

F. Klocke y col. [96] demostraron que un post-tratamiento del revestimiento PDV ((Ti,Al)N) mediante micro-granallado puede contribuir a mejorar las propiedades de la herramienta de corte, mediante la introducción de esfuerzos de compresión en la zona mas externa del la capa superior, siempre y cuando la altas presiones de granallado no causen daños en el recubrimiento e indican que se requerirán emplear métodos de evaluación (como por ejemplo “nanoindentación”) que permita identificar los “límites” del recubrimiento. Los resultados obtenidos por MEB (figura 4.13)

mostraron una fuerte deformación del recubrimiento de alúmina en la zona más cercana de la superficie, descamación de la capa, principalmente a presiones mayores que 0,1 MPa, e incluso cambios en la topografía de la superficie y aumento en el número y longitud de las grietas, a las mayores presiones de trabajo.

Los bajos valores de compresión hacia la superficie podrían atribuirse a la relajación de las tensiones residuales existentes en la mayor parte del revestimiento, puesto que la interacción entre sustrato y recubrimientos tiende a disminuir cuando se aproximan a la superficie libre. La propagación de las grietas, que parece limitarse a la zona más cercana a la superficie, puede también desempeñar un papel importante en el mecanismo de relajación.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que los esfuerzos térmicos representan la mayor fuente de los esfuerzos residuales.

5.2.2. Esfuerzos y defectos inducidos por el micro-granallado

Los esfuerzos residuales se clasifican generalmente en tres tipos: los macro-esfuerzos, los micro-esfuerzos, y la raíz cuadrada media (RMS) [60]. Macro-esfuerzos son generalmente originados durante el procesamiento de manufactura de los materiales y se extienden homogéneamente a distancias macroscópicas, es decir, varios granos. En contraste, los micro-esfuerzos pueden existir incluso sin la presencia de los macro-esfuerzos, surgen en torno a volúmenes microscópicos, por lo general, del tamaño de grano, debido a desajustes en las propiedades térmicas y mecánicas de las fases individuales u orientaciones grano. Ambos causan desplazamientos en la línea de difracción ya que están relacionados con las deformaciones

reticulares promedio de los granos con orientaciones específicas. Como se discutió en la sección 5.2.1, en esta investigación, son de origen térmico y no son afectados por el tratamiento aplicado de micro-granallado. El tercer tipo de tensiones (rms o tipo III), no son homogéneos dentro de los subgranos o cristalito y es debido a la presencia de imperfecciones de la red y varían en la escala atómica, no provocan cambios en el desplazamiento de la línea, pero sí en el ensanchamiento de la línea de difracción, ya que cualquier perturbación en la regularidad de la red cristalina se refleja en las fluctuaciones de los parámetros de red. La distorsión de la red, generado por defectos cristalinos (por ejemplo, dislocaciones y defectos planares) producen cambios en la coherencia de la longitud de difracción (tamaño de dominio) y la distribución del tamaño del dominio [81].

Basados en las evidencias proporcionadas por las investigaciones realizadas por TEM y DRX, se concluye que la capa superior de κ - Al_2O_3 no sufre deformación plástica durante el micro-granallado. En particular, las imágenes TEM indican prácticamente ausencia de dislocaciones, incluso a una presión de micro-granallado tan alta como 3,0 bar, que promueve una pérdida excesiva del recubrimiento de κ - Al_2O_3 y fuertes cambios de micro-topografía. Defectos planares relacionadas a los “twins” son los únicos defectos observados y ya predominan en las muestras en condición de depositadas, y la densidad de los mismos no se ve afectada por el proceso de micro-granallado.

Como se indicó en el capítulo anterior, se han realizado muchos estudios con la finalidad de determinar la estructura de κ - Al_2O_3 , [87,88], estos estudios han indicado que κ - Al_2O_3 es una fase metaestable con una estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial $\text{Pna}2_1$), con parámetros de red $a = 4,844 \text{ \AA}$, $b = 8,330 \text{ \AA}$, $c = 8,955 \text{ \AA}$. pero con un empaquetamiento compacto de iones de oxígenos. Se forma a partir de un empaquetamiento compacto ABAC de iones de oxígeno con Al en

entornos octaédricos y tetraédricos en una proporción de 3:1 [87,88]. Supuestamente, debido a la estructura cristalina bastante compleja, la distorsión de la red se produce de manera diferente según la dirección cristalográfica que conduce a la formación de twins como mecanismo de deformación predominantes en la fase κ -Al₂O₃ en contraste con α -Al₂O₃, en el que la dislocación es el tipo de defectos recurrentes observado.

De manera general, se puede indicar que bajo las condiciones investigadas en el presente trabajo, el efecto más notable del post-tratamiento microgranallado en la capa superior κ -Al₂O₃ fue una reducción de la rugosidad de la superficie para las presiones de granallado de hasta 0,15 MPa y una fuerte degradación del recubrimiento para las presiones mayores a 0,2 MPa. Ni la morfología ni el estado de esfuerzos residuales de la capa superior κ -Al₂O₃ se vio afectada por el micro-blasting. Esta es la principal diferencia que presenta al tratamiento en comparación con los valores reportados para post-tratamientos sobre recubrimientos de α -Al₂O₃ [74, 75, 96,97], señalando que la generación de esfuerzos de compresión mediante un procedimiento de micro-granallado depende en gran medida de la estructura cristalina de la fase de Al₂O₃.

Esta observación puede ser apoyada por investigaciones previas que indican un mayor grado de plasticidad de α -Al₂O₃ [48] en comparación con κ -Al₂O₃. Por otra parte, las diferentes características físicas de la forma polimórfica metaestable de κ -Al₂O₃ obtenida por CVD, en comparación con la α -Al₂O₃, producida por CVD (como por ejemplo, un tamaño de grano más pequeño, una menor densidad de poros y un crecimiento epitaxial), también puede tener influencia sobre las condiciones de esfuerzos residuales después de un tratamiento de micro-granallado [10].

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se aplicó un post-tratamiento de micro-granallado a presiones que van desde 0,5 hasta 3,0 bar a recubrimientos de κ -Al₂O₃/Ti (C, N) por CVD, con el fin de investigar la potencialidad de este procedimiento para controlar la superficie de micro-topografía y modificar el estado de tensiones residuales del revestimiento. La investigación reveló que:

- 1) Bajo las condiciones investigadas, el efecto más remarcable del tratamiento de micro-granallado en la capa mas externa, la capa de κ -Al₂O₃, fue la reducción de la rugosidad superficial hasta una presión de micro-blasting de 0,15 MPa y una fuerte degradación y daño superficie a $P > 0,2$ MPa. Ni la morfología, ni el estado de esfuerzos de la capa superior de κ -Al₂O₃ fueron afectados por el micro-granallado.
- 2) Los esfuerzos residuales son de naturaleza tensil y térmicamente inducidos. No son afectados por el tratamiento de “micro-granallado” aplicado. Los valores de tensión promedio sobre le recubrimiento κ -Al₂O₃ son: 355 ± 41 MPa, 349 ± 45 MPa, y 392 ± 39 MPa en la muestra como “depositada”, a 0,1 MPa y a 0,3 MPa de presión de granallado respectivamente.
- 3) Los esfuerzos de tensión dentro del recubrimiento κ -Al₂O₃ van disminuyendo y eventualmente se convierte en esfuerzos de compresión sobre la superficie libre de la capa de κ -Al₂O₃, obteniéndose el menor valor de esfuerzo de compresión residual en la

parte más externa del recubrimiento (-42 MPa) a la presión de granallado de 0,1 MPa.

- 4) El crecimiento de los granos de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ es columnar y perpendicular a la superficie del sustrato. Mediante los análisis de difracción de Rayos X por radiación sincrotrónica y los de MET, no se evidenció la transformación de $\kappa \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ inducida por el tratamiento de micro-granallado.
- 5) El efecto del tratamiento de micro-granallado sobre el recubrimiento en muticapa de $\text{TiN/Ti(C,N)/}\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, bajo las condiciones estudiadas, están confinadas en la capa más externa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal como lo revelaron los ensayos en MET y STEM.
- 6) Incrementos en la presión de micro-granallado conlleva a incrementos en la formación y propagación de grietas. De acuerdo a las observaciones por MEB y MET, la propagación de estas grietas están confinadas en la superficie más externa del recubrimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 7) Los estudios mediante MET mostraron una alta densidad de defectos planares relacionados a los “twins”. No se observó deformación plástica en la capa de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el tratamiento de micro/granallado.
- 8) Un incremento de la presión de micro-granallado conlleva a una reducción de la rugosidad, desde $R_a=0.110\pm 0.008 \mu\text{m}$ / $R_z: 0.690\pm 0.04 \mu\text{m}$ en el revestimiento sin tratamiento de granallado, hasta $R_a: 0.038\pm 0.004 \mu\text{m}$ / $R_z: 0.190\pm 0.03 \mu\text{m}$ en el revestimiento tratado a una presión de granallado de 0,15 MPa

CAPÍTULO 7

RECOMENDACIONES

- 1) Caracterización mecánica de los recubrimientos.
- 2) Estudiar comportamiento de microgranallado a altas presiones y menores tiempos, asegurándose que no se produzca daños en el recubrimiento y empleo de métodos de evaluación como nanoindentación que permita identificar los ‘límites’ del recubrimiento.
- 3) Estudiar los esfuerzos residuales generados después de ensayos de desgaste a altas temperaturas.
- 4) Inducir transformación de fase y estudiar su comportamiento después de un micro-granallado.
- 5) Estudiar el efecto del micro-granallado en los esfuerzos residuales de la subcapa Ti(C,N).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H.E. Exner, "Physical and chemical nature of cemented carbides" *International Metals Reviews*, (1979), N° **4**, 149-169.
2. P. Ettmayer, "Hardmetals and Cerments". *Annual Review of Materials Science*. **19**. (1989).145-164
3. Sergey Dudiy, "Microscopic Theory of Wetting and Adhesion in Metal-Carbonitride Systems" Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Applied Physics Chalmers University of Technology Göteborg University, Göteborg Sweden, (2002). 5-7.
4. S. Bolognini, "Propriétés mécaniques á haute température de cermets (Ti(C,N)-WC-Mo-Co á gradient de composition pour outils de coupe " Thèse pour obtenir du grade de docteur en Science. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse. 2000.
5. S. Rупpi y A. Larsson. "Chemical vapour deposition of κ - Al_2O_3 ". *Thin Solid Films*. **388**. (2001). 50-61.
6. P. Hansson, M. Halvarsson, S. Vuorinen. "Characterisation of the κ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 transformation in different single layer coatings of CVD κ - Al_2O_3 ". *Surface and Coatings Technology*. **76-77**. 256-264, (1995).
7. D. T. Quinto. "Technology Perspective on CVD and PVD Coated Metal-Cutting Tools". *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* . **14**. (1996). 7-20.
8. <http://es.wikipedia.org/wiki/Granallado>. (Consultado 15/10/2007).

9. K.-D. Bouzakis, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, G. Mesomeris, E. Pavlidou and G. Erkens "Cutting performance improvement through micro-blasting on well-adherent PVD films on cemented carbide inserts". *Surface and Coatings Technology*. **200** (5-6), pp.1879-1884. (2005).
10. Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B. Lundqvist, S. Ruppi, U. Rolander. "Theoretical Structure Determination of a Complex Material: κ -Al₂O₃". *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (6). Pp.1365-1380. (1999).
11. Hans-Olof Andrén. "Microstructure of cemented carbides". *Materials and Design*. **22**,(2001). 491-498.
12. G.S. Upadhyaya "Materials science of cemented carbides: an overview". *Materials and Design*. **22**. (2001). 483-489.
13. W. Lengauer , K. Dreye. "Functionally graded hardmetals". *Journal of Alloys and Compounds*. **338**. (2002). 194–212.
14. Young-Pil Kim, Sug Woo Jung and Suk-Joong L.Kang. "Enhanced densification of liquid-phase sintered WC-Co by use of coarse WC powder: Experimental support for the pore-Filling theory". *Journal of American Ceramic Society*. **88**(8) (2005) 2016-2109.
15. S. Kim, S.-Han, J.-K. Park y H.-E. Kin, " Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering" *Scripta Materialia*, **48**, (2003).635-639.
16. Roebuck, B. y Almond, E.A., "Deformation and Fracture Processes and the Physical Metallurgy of WC-Co Hardmetals" *Int. Mater. Rev.* **33**(3), (1988).99-110
17. L. Lindau and K. G. Stjernberg, "Grain growth in TiC-N-Mo and TiC-Ni-W cemented carbides". *Powder Met.*, **19**(4), (1976). 210-213.

18. "Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing" por Ratke, Lorenz; Voorhees, Peter W. Springer. pp. 117–118. (2002).
19. Santhanam A.T., Thierney P. Hunt J.L. "Cemented Carbide, properties and selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials." *Metal Handbook*. Vol. 2, 9. (1990). 51-77.
20. Casas, B., "Influencia de la integridad superficial en la respuesta mecánica y al contacto de carburos cementados WC-Co", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, (2002).
21. Staffan Söderberg, Mats Sjöstrand and Björn Ljungberg. "Advances in coating technology for metal cutting tools" *Metal Powder Report*. **56**, (2001). 24-30.
22. "Deposition Technologies for films and Coatings, Developments and Applications" por Roitan F. Bunshah. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. pp.4 – 5 (1982).
23. J.M. Albella, I. Jiménez, C- Gómez-Aleixandre y A. Alberdi. "Materials and vapour-phase techniques for the synthesis of ceramic coatings". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **46(4)**, (2007). 171-176.
24. PalDey, S. y Deevi, S.C., "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review" *Mater. Sci. Eng.* A342, (2003).58-79,
25. K.L. Choy, "Chemical Vapour Deposition of Coating". *Progress in Materials Science.* **48(2)**. (2003). 57-170.
26. C. Gómez-Aleixandre, J.M. Albella, F. Ojeda, F.J. Martí. "Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD)". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **42(1)**. (2003). 27-31.

27. Bryant, W. "Review: The fundamentals of chemical vapour deposition". *Journal of Materials Science*. **12**. (1977).1285-1306.
28. D.W. Hess, K.I. Jensen and T.J. Anderson. "Chemical Vapour Deposition. A Chemical Engineering Perspective". *Reviews in Chemical Engineering*. **3**, (1985). 99-186.
29. Di Prinzio, A y Staia M. "Determinación del Equilibrio Químico del Sistema Ti-C-H-Cl" Informe técnico. Facultad de Ingeniería. UCV. (1992).
30. C. Chatfield, J.N. Lindströand M.E. Sjötrand "Microstructure of CVD - Al_2O_3 ". *J. de Physique*. **50**, C5. (1989). 377-386.
31. B. Lux, C. Colombiera, H. Altenaa and K. Stjernberg "Preparation of alumina coatings by chemical vapour deposition". *Thin Solid Films*, **138(1)**. (1986). 49-64.
32. R. Rупpi. "Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD α - Al_2O_3 coatings". *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **23**, (2005). 306-316.
33. Eva Fredriksson, Jan-Otto Carlsson. "Chemical vapour deposition of Al_2O_3 on TiO". *Thin Solid Films*. **263**. (1995). 28-36.
34. Igor Levin y David Brandon, "Metastable Alumina Polimorphs: Crystal Structures and Transition Sequences". *J. Am. Ceram. Soc.*, **81(8)**, (1998). 1995-2012
35. L. Wefers, "nomenclature, Preparation and Properties of Aluminum Oxides, oxides hydroxides and trhydroxides", en Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. Editado por L.D. Hart, The American Ceramic Society Inc., Esterville, Ohio, (1990). 13-22.

36. Eva Fredriksson, Jan-Otto Carlsson. "Factors influencing the κ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ phase transformation during CVD growth". *Surface and Coatings Technology*, **56**, 165-177, (1993).
37. Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, L. Bengtsson, and B. I. Lundqvist. "First-principles calculations on the atomic and electronic structure of κ -Al₂O₃". *Physical Review B*, **56**(14), 8853-8858, (1997).
38. Benoist Ollivier, Richard Retoux, Philippe Lacorre, Dominique Massiot and Gérard Féreya. "Crystal structure of κ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study". *J. Mater. Chem.*, **7**(6), 1049-1056, (1997).
39. S. Vourinen y J. Skogsmo. "Characterization of α -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, and α/κ multioxide Coatings on Cemented Carbides", *Thin Solid Films*, **193/194**, 536-546. (1990).
40. M. Halvarsson, A. Larsson y S. Rупpi. "Study of the interfacial structure and chemistry of CVD κ -Al₂O₃/TiC multilayer coatings". *Micron*, **32**, 807-815. (2001).
41. M. Halvarsson y S. Vourinen. "Microstructural Investigations of CVD TiN/ κ -Al₂O₃ Multilayer Coatings on Cemented Carbides". *Int. J. Of Refractory Metals & Hard Materials*, **15**, 169-178, (1997).
42. M. Halvarsson y S. Vourinen. "The influence of the nucleation surface on the growth of CVD α -Al₂O₃ and κ -Al₂O₃". *Surface and Coating Technology*, **76-77**, 287-296, (1995).
43. S. Rупpi, A. Larsson and A. Flink. "Nanoindentation hardness, texture and microstructure of α -Al₂O₃ coatings". *Thin Solid Films*, **516**, 5959-5966. (2008).

44. M. Halvarsson y S. Vourinen. "Microstructure and performance of CVD κ - Al_2O_3 Multilayer". *Materials Science and Engineering* , **A 209**, 337-344, (1996).
45. Carlos Ruberto. "Metastable Alumina form Theory: Bulk, Surface, and Growth of α - Al_2O_3 ", Tesis para el grado de PhD, Departamento de física aplicada de Chalmers University of Technology and Göteborg University, Göteborg, Suecia, (2001).
46. S. Vuorinen y L.Karlsson. " Phase transformation in chemically vapour-deposited κ -alumina" *Thin Solid Films*, **214(2)**, 132-143. (1992).
47. S. Rупpi y M. Halvarsson. "TEM investigation of wear mechanisms during metal machining". *Thin Solid Films*, **353**, 182-188. (1999).
48. A. Larsson, M. Halvarsson y S. Rупpi "Microstructural changes in CVD κ - Al_2O_3 coated cutting tools during turning operations". *Surface and Coatings Technology*. **111**, 191-198 (1999).
49. A. Larsson, M. Halvarsson y S. Vourinen. "Microstructural investigation of heat-treated CVD κ - Al_2O_3 multilayer coatings". *Int. J. Of Refractory Metals & Hard Materials*, **16**, 369-376, (1998).
50. S. Rупpi, A. Larsson y A. Flink. "Nanoindentation hardness, texture and microstructure of α - Al_2O_3 and κ - Al_2O_3 coatings". *Thin Solid Films*, **516**, 5959-5966. (2008).
51. A. Larsson y S. Rупpi. "Microstructure and properties of CVD γ - Al_2O_3 coatings". *Int. J. Of Refractory Metals & Hard Materials*, **19**, 515-522, (2001).
52. J. Keckes. "Simultaneous determination of experimental elastic and thermal strains in thin films". *Journal of Applied Crystallography*, **38**, 311–318. (2005).

53. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin, S. Hogmark, S. Jacobson, U. Wiklund, R. M. Souza y P. Stähle. “Residual Stresses in TiN, DLC and MoS₂ Coated surface with regard to their tribological fracture behaviour”. In press.
54. A. Pyzalla y W. Reimers “Residual stress and texture due to cold and hot extrusion processes”. *Textures and Microstructures.*, **33**, 291-301 (1999).
55. Michael B. Prime , Thomas Gnaupel-Herold , John A. Baumann Richard J. Lederich , David M. Bowden , Robert J. Sebring . “Residual stress measurements in a thick, dissimilar aluminum alloy friction stir weld”. *Acta Materialia*. **54**. 4013-4021.(2006).
56. Nix, W. D. “Mechanical properties of thin films”. *Metall. Mater. Trans. A*, **20**, 2217–245(1989).
57. Noyan I.C., and Cohen J.B., Residual Stress: New York: Springer-Verlag, 1987.
58. Hearne, S., Chason , E., Han, J., Floro, J. A., Figiel, J., Hunter, J., Amano, H. & Tsong, I. S. T. “Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN”. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 356–358. (1999).
59. S. G. Malhotra, Z. U. Rek S. M. Yalisove and J. C. Bilello. “Analysis of thin film stress measurement techniques”. *Thin Solid Films* **301(1-2)**, Pp 45-54. (1997).
60. Dolle, H. “The influence of multiaxial stress states, stress gradients and elastic anisotropy on the evaluation of (residual) stresses by X-rays”. *J. Appl. Cryst.*, **12**, Pp. 489-501. (1979).
61. M. Barral, J.L. Lebrun, J.M. Sprael y G. Maeder. “X-Ray Macrostress Determination on Textured Materials; Use of de ODF for calculating the X-Ray Compliance”. *Metallurgical Transaction A*. **18(7)**, pp. 1229-1238. (1987).

62. Houtte P. van & de Byser, L., "The influence of Crystallographic Texture on Diffraction Measurements of Residual Stress". *Acta Metall. Mater.* **41**. Pp 323-336. (1993).
63. Hauk V. "Structural and Residual Stress Analysis by non destructive methods". Elseviers Science, 1997. Pp 17 – 491
64. U.Welzel, M. Leoni, E.J. Mittemeijer. "The determination of stresses in thin films; modeling elastic grain interaction". *Philosophical Magazines.* **83(5)**. Pp. 603-630. (2003).
65. "Neutrons and Synchrotron Radiation in Engineering Materials Science. From Fundamentals to Material and Component Characterization". Edited by W. Reimers, A.R. Pyzalla, A. Schreyer, H. Clemens. WILEY-VCH. Germany. Pp 21-229. 2008.
66. Sebastian Wroński "Etude des micro-contraintes dans les matériaux textures hétérogènes par diffraction et modèles de comportement" Tesis para obtener el grado de Doctor. Paris-Crocavie. 2007.
67. Aaron D. Krawitz "Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering". WILEY-INTERSCIENCE. John Wiley & Sons, Inc, New York. Pp. 278-321. (2001).
68. C. Sarioglu, Ugur Demirler, M. Kursat Kazmanli, Mustaf Urgen. "Measurement of residual stresses by X-Ray diffraction techniques in MoN and Mo₂N coatings deposited by arc PVD on high/speed steel substrate". *Surface and Coatings Technology.* **190**, 238-243 (2005).
69. H. K. Tönshoff, H. Seegers "Influence of residual stress gradients on the adhesion strength of sputtered hard coatings". *Thin Solid Films*, **377-378**, Pp 340-345. (2000).

70. K. -D. Bouzakis, N. Michailidis, S. Hadjiyiannis, K. Efstathiou, E. Pavlidou, G. Erkens, S. Rambadt, I. Wirth. "Improvement of PVD coated inserts cutting performance, through appropriate mechanical treatments of substrate and coating surface". *Surface and Coatings Technology*. **146-147**, pp.443-450. (2001).
71. K. -D. Bouzakis, N. Michailidis, J. Anastopoulos, S. Kompogiannis, G. Erkens, P. J. Roudnik. "Geometry and coating parameters effect on cemented carbide sticks cutting performance used in bevel gear manufacturing". *Surface and Coatings Technology*. **146-147**, pp.443-450/1879-1884. (2001).
72. F. Klocke, T. Schroeder, E. Bouzakis, A. Klein. "Manipulation of coating and subsurface properties in reconditioning of WC-Co carbide cutting tools". *Surface and Coatings Technology*. **202**, pp.1194-1198. (2001).
73. K.-D. Bouzakis, S. Gerardis, G. Skordaris, G. Katirtzoglou, S. Makrimallakis, F. Klocke, E. Bouzakis. "Effect of dry micro-blasting on PVD-film properties, cutting edge geometry and tool life in milling". *Surface and Coatings Technology*. **204**, pp.1081-1086. (2009).
74. S. Ruppi, Patent US 6,015,614, 18.01.2000.
75. H. Holzschuh, Patent US 2008/0050614 A1, 28.02.2008.
76. LAASCH, Wiebke y Weigert, Susanne (webmasters) (2004). *Drawing of the DORIS and some beamlines and experimental stations*, Hamburger Synchrotron Laboratories, Alemania. Disponible: <http://www-hasyllab.desy.de/>. Consultada 29/10/2006.
77. U. Welzel; J. Ligot. P. Lamparter; A. C. Vermeulenb and E. J. Mittemeijera. "Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-Ray diffraction", *J. Appl Crystallogr.* **38**, pp1- 29. (2005).

78. M. Klauss, Ch. Genzel y H. Holzschuh. “Residual stress depth profiling in complex hard coating systems by X-Ray diffraction”. *Thin Solid Films*, **517**, Pp 1172-1176. (2008).
79. B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B. I. Lundqvist. “Elastic and optical properties of α - and κ -Al₂O₃”. *Phys. Rev. B*, **59**, pp.12777–12787 (1999).
80. A. T. Lonseth. “Approximate solutions of Fredholm Type integral Equations” <http://www.ams.org/journals/bull/1954-60-05/S0002-9904-1954-09825-7/S0002-9904-1954-09825-7.pdf>. Consultada 21/03/2008.
81. Ch. Genzel. “X-ray residual stress analysis in thin films under grazing incidence – basic aspects and applications”. *Mat. Sci. and Technol.* **21**. Pp 10-18. (2005).
82. E.J. Mittemeijer, P. Scardi. “Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials”. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, Germany (2004).
83. J. Lesage, A. Pertuz , E.S. Puchi-Cabrera, D. Chicot. “A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests”. *Thin Solid Films*. **497**. Pp. 232 – 238. (2006).
84. A. Larsson, M. Halvarsson, S. Vuorinen. “Microstructural investigation of heat-treated CVD κ -Al₂O₃ multilayer coatings” *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. **16**. Pp 369-376.(1998).
85. M. Kathrein, W. Schintlmeister, W. Wallgram, U. Schleinkofer. “Doped CVD Al₂O₃ coatings for high performance cutting tools”. *Surface and Coatings Technology*. **163 –164**. Pp.181–188. (2003).

86. S. Rупpi. “ Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD α -Al₂O₃ coatings”. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. **23**. Pp 306–316. (2005).
87. M. Halvarsson, S. Vuorinen. “Microstructural Investigations of CVD TiN/ κ -Al₂O₃, Multilayer Coatings on Cemented Carbides”. *J. of Refractory Metals & Hard Materials* **15**. Pp. 169-178.(1997).
88. Ping Liu y Jan Skogsmo. “Space-Group Determination and Structure Model for κ -Al₂O₃ by Convergent-Beam Electron Diffraction (CBED)”. *Acta Cryst.* . **B47**, pp.425- 433. (1991).
89. Benoist Ollivier, Richard Retoux, Philippe Lacorre, Dominique Massiotb and Gerard Fereya. “Crystal structure of κ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study”. *J. Mater. Chem.*, **7**(6), pp. 1049–1056. (1997).
90. Holzschuh, H.; Klaus, M.; Genzel, Ch.. “Influence of the residual stress state on the toughness of CVD -coated cemented carbide cutting tools” *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, **2**, Part 6, S 6. Pp. 100-108. (2008).
91. <http://www1.chm.colostate.edu/Files/Residualstress.pdf>. “Measurement of Residual Stress by X-Ray Diffraction” por la Universidad de Colorado de USA. Consultado 13/03/2008.
92. B. Podgornik, S. Hogmark, O. Sandberg. “Influence of surface roughness and coating type on the galling properties of coated forming tool steel”. *Surface and Coatings Technology*. **184**. Pp. 338–348. (2004).
93. K. Holmberg. “Tribology of Coated Surfaces Scales, Modelling and Simulation” MIICS Mikkeli International Industrial Coating Seminar Mikkeli, Finland, 27-28 Marzo 2008.

94. R. Kieffer, F. Benesovsky. "Hartmetalle". Springer, Wien. Pp.297. (1965).
95. Friedrich, C.; Berg, G.; Broszeit, E.; Berger, C.: "Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften". In: *Mat.wiss. Werkstofftech.* 28, Pp. 59–76. (1997).
96. F. Klocke, T. Schroeder, E. Bouzakis y A. Klein. "Manipulation of coating and subsurface properties in reconditioning of WC-Co carbide cutting tools". *Surface & Coatings Technology*. **202**. Pp. 1194-1198. (2007).
97. M. Klaus, Ch. Genzel y H. Holzschuh. "X-ray residual stress analysis in CVD multilayer systems: Influence of steep gradients on the line profile shape and -symmetry". *Z. Kristallogr. Suppl.* **27**. Pp. 273-285. (2008).

ANEXOS

ANEXO 1:

PUBLICACIONES Y PRESENTACIÓN A CONGRESOS



Influence of micro-blasting on the microstructure and residual stresses of CVD κ -Al₂O₃ coatings

C. Barbatti^{a,b}, J. Garcia^{c,d,*}, R. Pitonak^e, H. Pinto^a, A. Kostka^a, A. Di Prinzio^f, M.H. Staia^f, A.R. Pyzalla^c

^a Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

^b Corus Research, Development and Technology, P.O. Box 10000, 1970 IJmuiden, The Netherlands

^c Helmholtz Zentrum Berlin fuer Materialien und Energie GmbH, 14109 Berlin, Germany

^d Ruhr Universität Bochum, Materials Technology, 44780 Bochum, Germany

^e R&D, Boehlerit GmbH & Co. KG, 8605 Kapfenberg, Austria

^f School of Metallurgy and Materials Science, Universidad Central de Venezuela, P.O.Box 47885, Los Chaguaramos, 1041 Caracas, Venezuela

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2009

Accepted in revised form 3 June 2009

Available online 17 June 2009

Keywords:

CVD

κ -Al₂O₃

Cemented carbides

Micro-blasting

Residual stresses

Synchrotron X-ray diffraction

ABSTRACT

Cemented carbides coated with CVD multilayers are commonly used in metal cutting turning and milling operations. For many applications, a micro-blasting finishing procedure based on an impact treatment of the surfaces is carried out in order to smooth the coated surface and reduce sharp cutting edges. In this work, micro-blasting with corundum in aqueous solution at pressures between 0.05 and 0.3 MPa was applied to CVD TiN/Ti(C,N)/ κ -Al₂O₃ multilayer coatings deposited onto cemented carbides in order to investigate its influence on the micro-topography, microstructure and residual stresses. The results showed that the micro-blasting reduces the surface roughness and affects the coating thickness. TEM investigations revealed no significant changes on the microstructure of the κ -Al₂O₃ top layer. Synchrotron X-ray investigations showed that the residual stress state of the as-deposited κ -Al₂O₃ top layer is not affected by the micro-blasting treatment under the conditions investigated.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Coated cemented carbides are commonly used in the metal cutting industry for machining of iron-base alloys. In order to increase the tool life of cutting inserts, cemented carbides are coated with wear resistant coatings by chemical vapour deposition (CVD) or physical vapour deposition (PVD).

Al₂O₃ is considered an ideal coating layer in high-speed metal cutting due to its high chemical stability, high hardness and favourable thermal properties at the high temperatures reached during metal cutting [1–3]. Due to the mixed ionic and covalent bonding, the material is highly insulating [4,5], thus being usually applied as a top layer to act as a thermal and diffusion barrier. The CVD technique is commonly employed since it is the only deposition method that allows the economical large-scale production of high-quality alumina coatings [6]. In addition to the stable α -Al₂O₃, alumina can be obtained in two other metastable modifications by CVD, namely κ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ [7,8]. A typical multilayer combination is that of Ti(C,N) to provide wear resistance, followed by an Al₂O₃ top layer, which enhances the thermal resistance of the tool. Due to adhesion problems between the Ti(C,N) and the Al₂O₃ coating, the use of an intermediate layer made of Ti(C,N,O) is proposed

[9,10]. These intermediate layers of Ti-based compounds favour the nucleation of κ -Al₂O₃ [11,12]. More recently, a novel method for producing an adequate bonding of the Al₂O₃ top layer onto the Ti(C,N) by the formation of a nano-transition needle-like phase arrangement has proved to be advantageous [13]. This method also leads to the formation of κ -Al₂O₃.

Micro-blasting is a finishing procedure based on an impact treatment of the surfaces. Generally, this procedure is applied to coatings to clean, smooth the surface and reduce sharp cutting edges [14–16]. This process involves the use of high pressure and abrasive powders. Besides, there is still the possibility of achieving an attractive side effect, namely, the introduction of beneficial compressive residual stresses.

Previous works showed that micro-blasting of ground and polished hard metal substrates can increase the cutting performance of coated tools mainly due to film adhesion enhancement [17–20]. Moreover, it has been recently shown that micro-blasting treatment of PVD coatings deposited on hard metal substrates improves its residual stress with regard to fatigue strength and cutting performance of the coated tool [21]. In [22,23] it is reported that compressive residual stresses were induced on PVD/CVD multilayers by micro-blasting with pressures between 0.2 and 0.6 MPa. Holzschuh reports in [24] a method to introduce compressive stresses in CVD multilayers by removing the TiN top layer of a Ti(C,N)/Al₂O₃/TiN multilayer coating by micro-blasting, however, without any mention of the blasting

* Corresponding author. Helmholtz Zentrum Berlin fuer Materialien und Energie GmbH, 14109 Berlin, Germany. Tel.: +49 234 32 28229.

E-mail address: jose.garcia@helmholtz-berlin.de (J. Garcia).

conditions employed. In [22–24] improvements of tool life of micro-blasted Al_2O_3 coated cutting inserts in metal cutting are presented. The reason for the increment of the tool life is reported to be related to the introduction of compressive residual stresses on the Al_2O_3 top layer. Although not mentioned in their publications, it is to be understood from the results presented that the authors worked with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings.

Nevertheless, in spite of the many publications, no systematic study on the influence of micro-blasting pressure on Al_2O_3 coating is found in the literature.

In this work, we applied micro-blasting to CVD multilayer TiN/Ti(C,N)/ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings. The micro-blasting pressure range varies between 0.05 and 0.3 MPa. We aim at investigating systematically the influence of the blasting pressure on the micro-topography and the possibility of inducing compressive residual stresses on the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ top layer.

The microstructure and residual stress state of the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ top layer were investigated for the as-deposited and micro-blasted conditions by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, synchrotron as well as laboratory source X-ray diffraction and roughness measurements.

2. Experimental

2.1. Substrate and coatings

The coatings were deposited onto cemented carbide substrates (90 wt.% WC–10 wt.% Co) with a size of 14 mm × 14 mm × 5 mm, produced by state-of-the-art powder metallurgy sintering techniques. A TiN/Ti(C,N)/ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ multilayer was applied on the hard metal substrate by CVD in a standard hot-wall CVD reactor working at 1015 °C and 15 kPa. The TiN and Ti(C,N) layers were deposited from the gas mixture $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$. The Al_2O_3 layer was deposited on top of the Ti(C,N) layer from the gas mixture $\text{AlCl}_3\text{-ClH}_2\text{-CO}_2$. Due to the deposition conditions employed, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ was produced as a top coating layer.

2.2. Micro-blasting

After deposition, the coatings were subjected to a micro-blasting treatment performed using an injector-type system in a commercial industrial blasting furnace. Standard industrial parameters were employed. The grit blasting material used was 320-mesh (average diameter within ~50 μm) corundum shots in aqueous solution. The micro-blasting treatment was carried out for 30 s to ensure full coverage of the surfaces. The pressure was varied within the range from 0.05 MPa to 0.3 MPa in steps of 0.05 MPa.

2.3. Microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on non-polished surfaces and fractured cross-sections. Specimens for transmission electron microscopy (TEM) analyses were prepared by using a gallium source JEOL JEM-9320 focused ion beam (FIB) system operating at 30 kV. A JEOL 2200F TEM/STEM operating at 200 kV and equipped with an EDX system was used for studying the microstructure of coatings in the as-deposited and micro-blasted state.

2.4. Roughness

The surface roughness (R_a and R_z) of as-deposited and micro-blasted coatings was determined from atomic force microscopy pictures. Four areas were measured in order to determine an average value. The measurements were carried out in a Nano-scratch tester equipped with an atomic force microscope (CSM Instruments).

2.5. Phase and residual stress analyses

In order to assess the phase constitution within the as-deposited and micro-blasted coatings, X-ray diffraction (XRD) diffractograms were obtained using synchrotron radiation at the experimental station G3 at DORIS III at HASYLAB at DESY, Hamburg. The radiation energy was 6.9 keV ($\lambda_{\text{Co}} = 1.7904 \text{ \AA}$). The beam size was set as 4 mm × 1 mm.

The residual stresses within the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings were determined on a laboratory four-circle diffractometer operating with Co-K α radiation and parallel-beam geometry using the $\sin^2\psi$ method [25]. Owing to the weak macroscopic texture of the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ coating, unrestricted lattice spacing measurements could be performed for 24 sample directions defined by the inclination angle ψ between 0° and 89.8° at the azimuths $\varphi = 0^\circ$ and 180° . Considering the stress state in the coatings to be biaxial and of rotational symmetry, the fundamental relationship of X-ray stress analysis can be solved to provide the depth-dependence of the in-plane residual stresses $\sigma_{//}$ [26]:

$$\sigma_{//}(\tau_{\text{eff}}) = \frac{\epsilon_{\psi}(\tau_{\text{eff}})}{\left(\frac{1}{2}s_2 \cdot \sin^2\psi + 2s_1\right)} \quad (1)$$

where ϵ_{ψ} is the measured lattice strain, $\sigma_{//}$ is the in-plane residual stress, τ_{eff} is the information depth, and $1/2s_2$ and s_1 are the phase-specific diffraction elastic constants (DEC).

The concept of effective information depth τ_{eff} is usually applied in diffraction studies of thin films to define the depth from which the diffraction information comes, since the penetration depth τ of the radiation into a certain material may be much larger than the film thickness. According to its definition τ_{eff} can be tuned within the film thickness by changing the ψ -angle [27]:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\int_0^D z \cdot e^{-z/\tau} dz}{\int_0^D e^{-z/\tau} dz} = \tau - \frac{De^{-D/\tau}}{1 - e^{-D/\tau}} \quad (2)$$

where τ is the average penetration depth for an infinitely thick sample, which is a function of the ψ -tilt, and D is the thickness of the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer. In this approach the maximum achievable information depth approaches the limit of half layer thickness ($D/2$) as the ratio D/τ in Eq. (2) decreases towards zero.

The lattice strains were measured for the {135} diffraction line of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. This reflection was chosen based on a compromise between the ease for separating this line from neighboring ones, its intensity and the highest possible 2θ -angle. The DEC were estimated using the mechanical values of Young's modulus $E = 361.7 \text{ GPa}$ and Poisson's ratio $\nu = 0.24$ for $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ at room temperature available in [5].

The integral breadth of the selected reflection was also determined as a function of the micro-blasting conditions. This quantity is related to the density of crystalline defects (dislocations, stacking faults) and small size of crystallites (i.e. domains over which diffraction is coherent) [28]. The integral breadth for each condition represents an average on the results obtained at different ψ -angles by fitting the {135} diffraction lines using pseudo-Voigt functions.

3. Results

3.1. Microstructure of the as-deposited coatings

The as-deposited layer system is shown in Fig. 1. The CVD TiN/Ti(C,N)/ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers show good adhesion to the cemented carbides, hence no pores, brittle phase formation nor spallation between the substrate and the coating are observed. The layer thickness is homogeneous across the coating, the thickness of the TiN is of about 0.2 μm , for the intermediate Ti(C,N) layers is about 3 μm and the thickness of the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ is about 4 $\mu\text{m} \pm 0.05$.

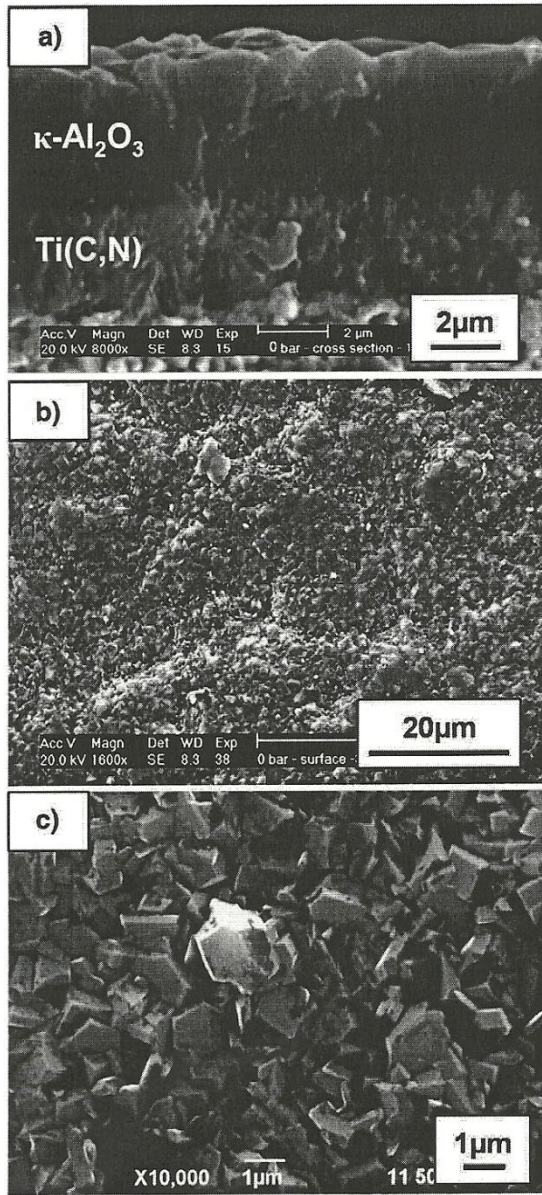


Fig. 1. SEM images of (a) fracture cross-section of the coated cemented carbide, (b) top view of the surface topography of as-deposited CVD κ - Al_2O_3 coating and (c) higher magnification (top view) of the surface topography showing hexagonal-shaped grains.

The alumina layer is composed of columnar grains that grow directly from the nucleation surface (here, the intermediate Ti(C,N) layer). The length of the columnar grains is mostly equivalent to the thickness of the alumina layer. A change in the morphology towards the surface can be observed, with the formation of hexagonal-shaped grains (Fig. 1b and c). Some cracks (mainly transgranular) can also be observed. They are typical cracks as a consequence of the different thermal expansion coefficients between the substrate and the coating and cannot really be avoided in commercial CVD cutting inserts. Several isolated large grains with average diameter larger than 5 μm

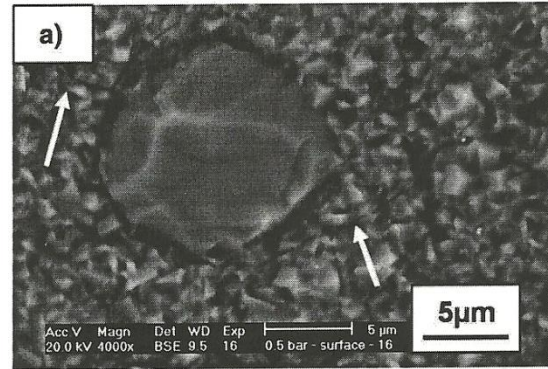


Fig. 2. SEM image (BSE mode) of κ - Al_2O_3 surface topography (top view) after coating. Isolated large Al_2O_3 grains (with average size of 5 μm) form in a random distribution throughout the surface. Crack initiation seems to be associated with these large grains (see arrows around the large Al_2O_3 grain).

formed as a single crystal or a polycrystalline structure in a random distribution throughout the surface (Fig. 2). Their number increases towards the edge of the inserts. Crack initiation seems to be associated with these outgrowths. The average surface roughness R_a measured was 0.110 ± 0.008 (Table 1).

The penetration depth of the X-rays in alumina is about 18 μm . Hence, we have full penetration of the radiation into the coating system. The X-ray diffraction (XRD) patterns for the as-deposited sample are shown in Fig. 3. The contribution of the substrate is also registered, indicated by the peaks associated with WC reflections. The XRD measurements also reveal that the intermediate layer is composed of Ti ($\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}$). The intensity ratio between peaks shows no marked texture in the layers. Although the observation of the κ - \rightarrow - α - Al_2O_3 phase transformation already during the deposition process is generally reported in literature [29], there is no evidence for the occurrence of such transformation, since the XRD diffractograms only revealed reflections associated with κ - Al_2O_3 . This indicates that the superficial cracks observed in the as-deposited coatings arise upon cooling due to the differences in thermal coefficient between the coating and the substrate, and not originating from volume contraction that occurs in phase transformation.

Fig. 4 shows a STEM micrograph of the as-deposited coating. The darkest areas at the bottom correspond to the cemented carbide substrate (WC grains are seen in black). The TiN layer with a thickness of 0.5 μm lies adjacent to the substrate. Onto the TiN layer, the Ti(C,N) layer shows a changing grain morphology (Fig. 4), making it appear as two distinct structures. The first sub-layer consists of columnar grains with a width of about 0.1 μm . The following sub-layer has significantly smaller grains with a needle-like morphology and appears randomly oriented. The uppermost layer consists of κ - Al_2O_3 (in lighter contrast) and shows grains grown along the CVD deposition direction perpendicular to the substrate. The columnar microstructure is typical

Table 1
Values of R_a , R_z and thickness for the κ - Al_2O_3 top layer as a function of micro-blasting pressure.

Micro-blasting pressure [MPa]	R_a roughness [μm]	R_z roughness [μm]	Thickness [μm]
0	0.110 ± 0.008	0.690 ± 0.04	4.20 ± 0.05
0.05	0.096 ± 0.005	0.540 ± 0.04	4.20 ± 0.05
0.1	0.079 ± 0.006	0.480 ± 0.04	4.00 ± 0.05
0.15	0.038 ± 0.004	0.190 ± 0.03	3.40 ± 0.05
0.2	0.045 ± 0.003	0.250 ± 0.03	3.00 ± 0.05
0.25	0.074 ± 0.004	0.440 ± 0.03	2.50 ± 0.05
0.3	0.084 ± 0.004	0.540 ± 0.04	2.50 ± 0.05

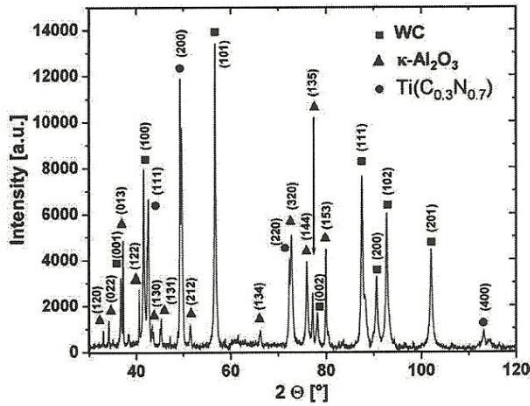


Fig. 3. X-ray diffractogram of the as-deposited κ -Al₂O₃/Ti(C,N) coatings taken at $\psi = 0^\circ$ with synchrotron radiation energy of 6.9 keV ($\lambda_{Co} = 1.7904 \text{ \AA}$). The arrow indicates the position of the κ -Al₂O₃ (135) reflection used for the residual stress evaluation.

for coatings deposited at low gas pressures and low temperatures compared to the melting point temperature [30].

Besides the STEM mode, conventional Bragg diffraction contrast TEM was applied to investigate the evidence of defects within the κ -Al₂O₃ top layer. A TEM micrograph in bright field (BF) mode is shown in Fig. 5a. No dislocations but a high concentration of planar defects (twin-related faults) were observed (Fig. 5a). All obtained electron diffraction patterns

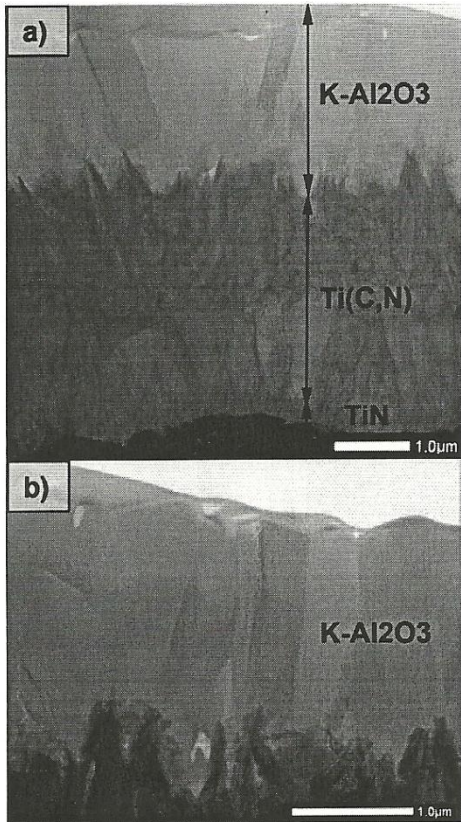


Fig. 4. (a) STEM micrograph showing the cross-section microstructure of the as-deposited coating. (b) Higher magnification of the top κ -Al₂O₃ layer.

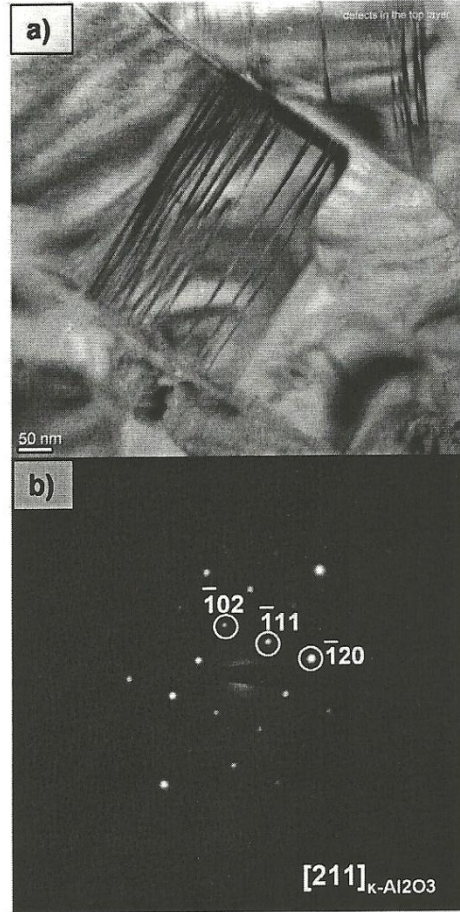


Fig. 5. TEM micrograph in bright field (BF) mode showing planar defects within the as-deposited κ -Al₂O₃ layer. (b) Selected area diffraction pattern (SADP) corresponding to κ -Al₂O₃.

(e.g. Fig. 5b) only reveal the presence of the κ -Al₂O₃ phase. No evidence of phase transformation was obtained. The two possible variations of alumina (i.e. the metastable κ -Al₂O₃ and the stable polymorph α -Al₂O₃) have strikingly different symmetry, which could have been easily distinguished if the latter were present. EDX analysis reveals almost no chemical intermixing, which suggests good separation of the layers.

3.2. Microstructure of micro-blasted coatings

Micrographs of surface morphology and fracture cross-section of the samples micro-blasted at pressures in the range 0.05–0.15 MPa are presented in Fig. 6. Lower micro-blasting pressures, i.e. 0.05 and 0.1 MPa cause no significant changes in grain morphology, although a decrease in the average roughness is measured. At blasting pressures as low as 0.05 MPa few isolated areas already appear deformed. As from 0.15 MPa, significant loss of coating material begins to occur and the number of cracks increases. Crack propagation typically occurs in a transgranular mode, but seems to be confined to the near-surface zone of the upper coating.

Micro-blasting at 0.2 MPa causes a flattening of the grains and flaking of the coating as a consequence of the strong abrasive effect due to micro-blasting (Fig. 7). Higher micro-blasting pressures (0.25 and 0.3 MPa) lead to strong changes in the surface micro-topography

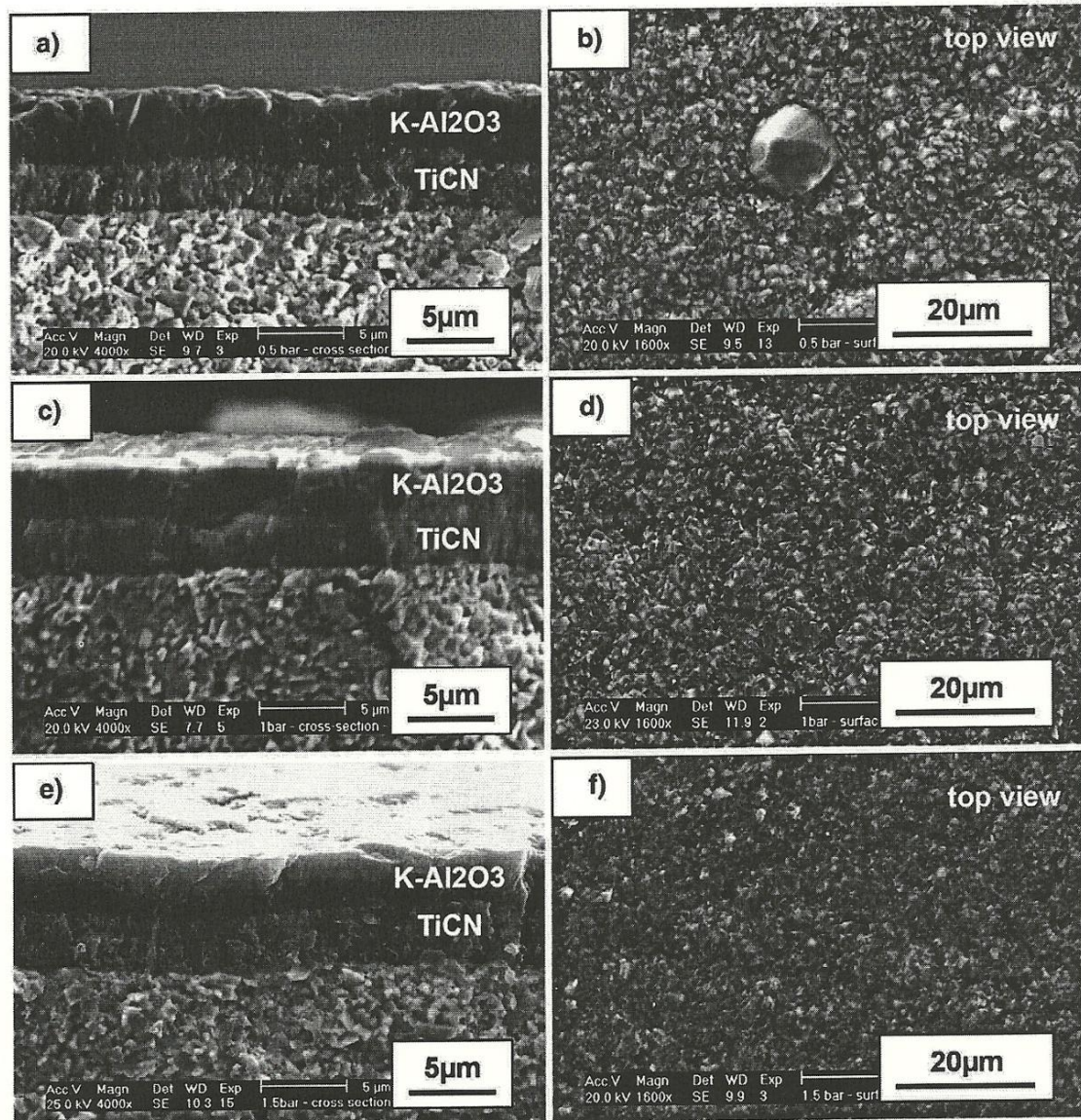


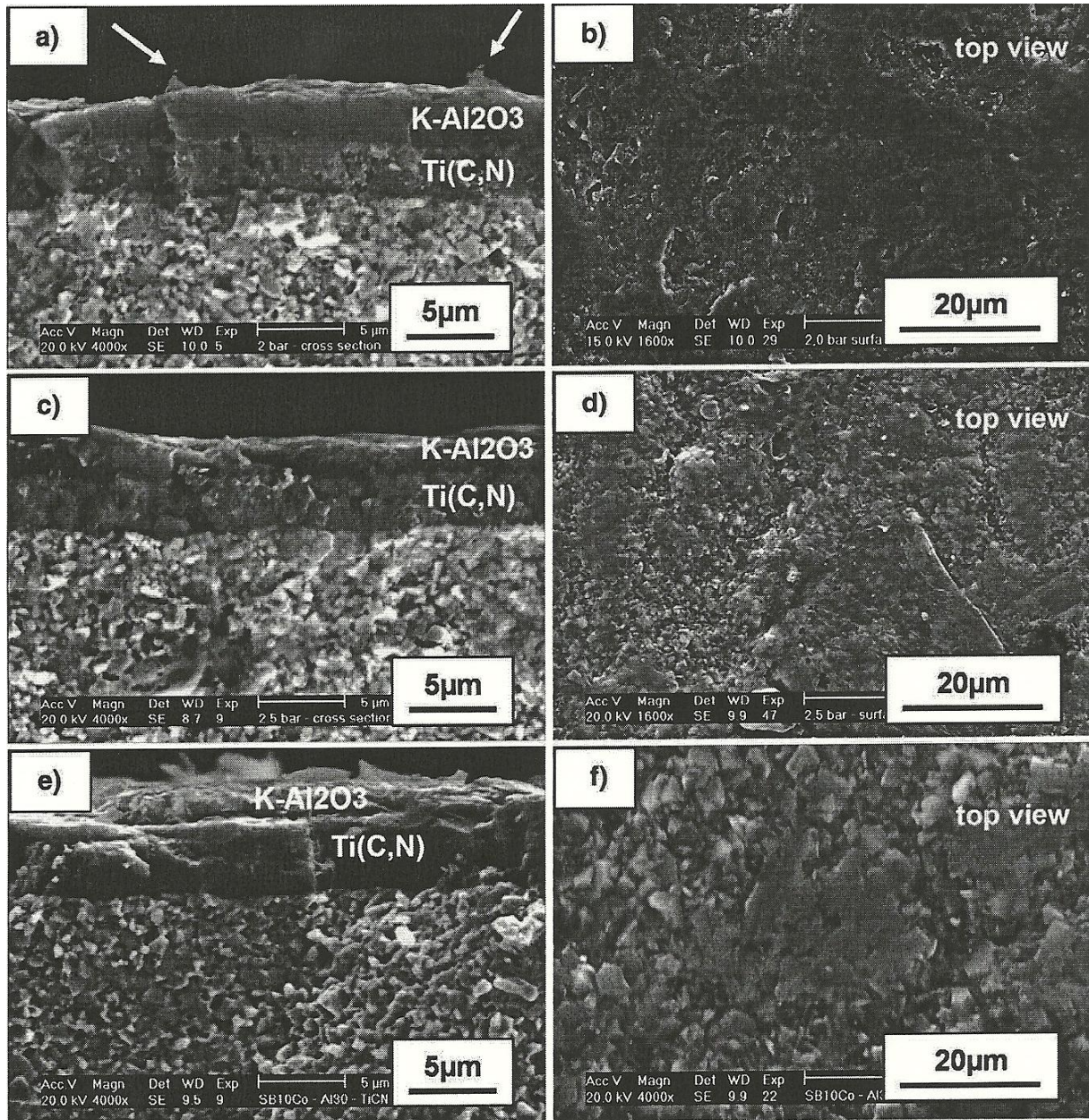
Fig. 6. SEM micrographs showing the changes on the κ - Al_2O_3 thickness (fracture cross-sections) and surface topography (top view images) as a function of micro-blasting pressure: (a) and (b) at 0.05 MPa; (c) and (d) at 0.1 MPa; (e) and (f) at 0.15 MPa.

and an increase in the number and length of the cracks. The microstructure of the Ti(C,N) intermediate layer does not seem affected by the impact of the alumina shots.

STEM micrographs of the cross-section microstructure of coatings micro-blasted at 0.1 MPa and 0.3 MPa are shown in Fig. 8. By comparing the microstructure of the micro-blasted samples at different conditions, the only difference corresponds to the significant reduced thickness of the alumina layer micro-blasted at 0.3 MPa. The influence of micro-blasting pressure on the thickness of the κ - Al_2O_3 layer is shown in Table 1. On the other hand, the results clearly show that the micro-blasting does not affect the adherence of the layer. Moreover, the Ti(C,N) is not affected by the mechanical treatment, the reduction in layer thickness being confined to the top alumina layer.

The TEM micrograph in BF mode (Fig. 8c) shows the typical planar defects also observed within the alumina layer of the micro-blasted coatings (here we only show the example of the sample micro-blasted at 0.3 MPa). The concentration of the twin-related faults observed in samples in all conditions seems to be identical, which directly suggests that the micro-blasting process has no influence on the defect density observed in the top κ - Al_2O_3 layers. Besides, not a single dislocation was observed in the analyzed micro-blasted top κ - Al_2O_3 layers.

Micro-blasting leads to a decrease in the roughness of the alumina coating, showing a minimum at blasting pressures between 0.15 and 0.2 MPa (Table 1). Increasing the blasting pressure above 0.2 MPa increases the roughness due to deterioration of the coating layer. This



SEM micrographs showing the changes on the κ -Al₂O₃ thickness (fracture cross-sections) and surface topography (top view images) as a function of micro-blasting pressure (b) at 0.2 MPa; (c) and (d) at 0.25 MPa; (e) and (f) at 0.3 MPa.

lated to the extensive loss of the top layer material that occurs increasing pressures. The removal of top coating material causes increase in the line intensity of the WC reflections, since more contribution from the substrate is being registered (Fig. 9). No changes in the intensity ratio between peaks with increasing micro-blasting pressures are observed.

Residual stress analyses

The $\sin^2\psi$ curves of the κ -Al₂O₃ layers in the as-deposited and micro-blasted (at 0.1 and 0.3 MPa) conditions are presented in Fig. 10. The measured d - $\sin^2\psi$ distributions are shown to be linear with positive slopes up to $\sin^2\psi \sim 0.92$ in all conditions, indicating the presence of tensile residual stresses of tensile nature within the κ -Al₂O₃ layer,

which still predominate in the micro-blasted state. On top of coatings (at large ψ angles, thus, at small penetration depths), how the $d_{\psi}^{\text{hkl}} - \sin^2\psi$ distributions tend to curve downwards, suggesting presence of near-surface gradients of the in-plane residual stress as deposited as well as in the micro-blasted conditions. ψ -splitting in the $d_{\psi}^{\text{hkl}} - \sin^2\psi$ plots does not occur, indicating the absence of shear stress components in all cases investigated.

The in-plane residual stresses averaged over the entire κ -Al₂O₃ layer are 355 ± 41 MPa, 349 ± 45 MPa, and 392 ± 39 MPa in the as-deposited, 0.1 and 0.3 MPa conditions, respectively (Table 2). Based on the $\sin^2\psi$ distributions (Fig. 10), the in-depth distribution of residual stresses in the κ -Al₂O₃ coatings was determined using Eq. (1). The stress-depth profiles for the as-deposited and micro-blasted coatings are similar as presented in Fig. 11. In the as-deposited state,

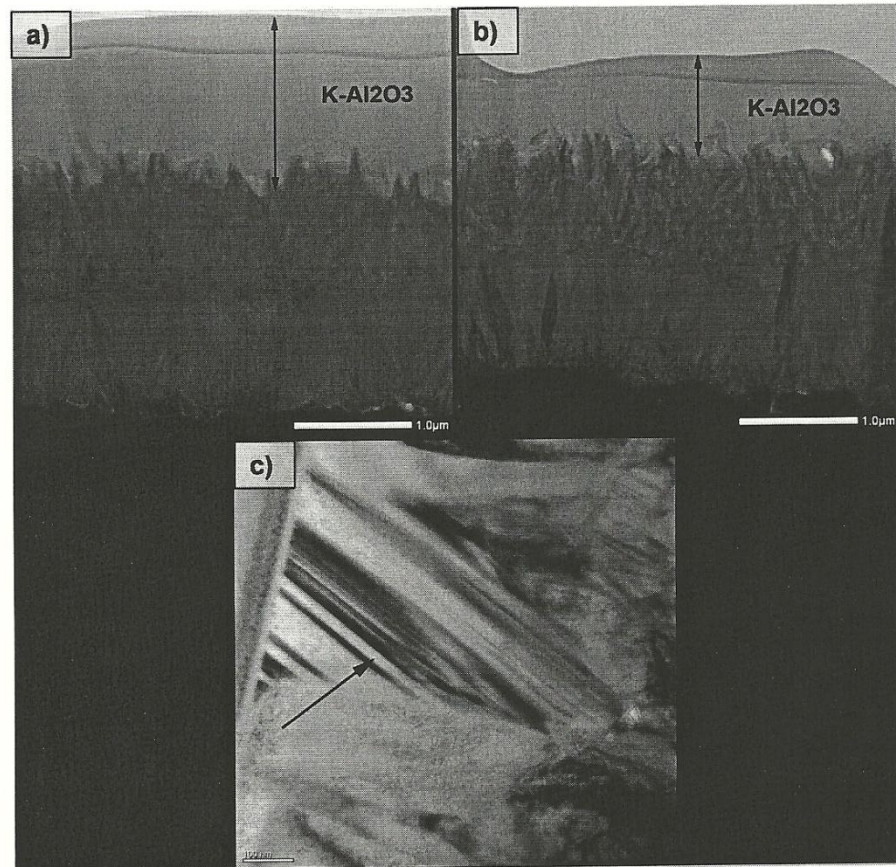


Fig. 8. STEM micrographs showing the cross-section microstructure of coatings micro-blasted at (a) 0.1 MPa and (b) 0.3 MPa. (c) TEM micrograph (BF) showing planar defects within the alumina layer of the coating micro-blasted at 0.3 MPa.

the residual stress in the 'bulk' of the layer was found to be $\sigma_{//}(\tau \approx 1.5 \mu\text{m}) = 699 \text{ MPa}$, whereas the obtained value at the outer surface decreases down to $\sigma_{//}(\tau \approx 0) = -32 \text{ MPa}$. This indicates that

the stresses become gradually less tensile towards the free surface, eventually turning into low compression at the surface. A similar behaviour is observed for the specimen micro-blasted at 0.1 MPa: the tensile residual stress within the coating is slightly lower $\sigma_{//}(\tau \approx 1.5 \mu\text{m}) = 603 \text{ MPa}$, whereas at the surface low compressive residual stresses $\sigma_{//}(\tau \approx 0) = -42 \text{ MPa}$ are also obtained. For the specimen micro-blasted at 0.3 MPa, the stress values are $\sigma_{//}(\tau \approx 1.5 \mu\text{m}) = 546 \text{ MPa}$ and $\sigma_{//}(\tau \approx 0) = 153 \text{ MPa}$ within the coating and close to the surface, respectively (Table 2).

The analysis of the average integral breadth of the {135} diffraction line of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ suggests that the density of lattice imperfections does not significantly increase with increasing micro-blasting pressures. This information corroborates the TEM investigations, which reveal low dislocation densities, even with increasing micro-blasting pressures.

4. Discussion

4.1. Effect of micro-blasting on microstructure and roughness

Our results indicate that the micro-blasting procedure only affects the $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ top coating layer. SEM and TEM images show that there are no disturbances in the integrity of the intermediate Ti(C,N) layer.

Strong deformation of the coatings appears as a flattening effect on the near-surface zone, mainly at pressures higher than 0.1 MPa. This

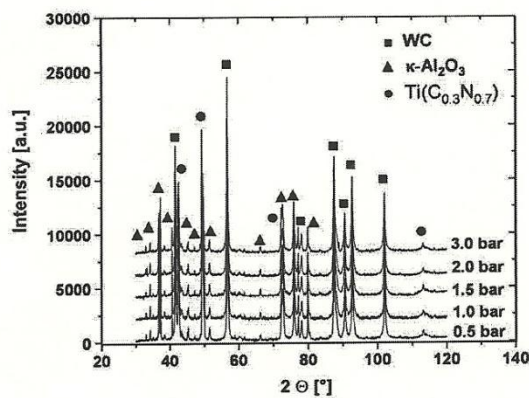


Fig. 9. X-ray diffractograms of micro-blasted coatings as a function of micro-blasting pressure showing no change in the intensity ratio between peaks with increasing micro-blasting pressures.

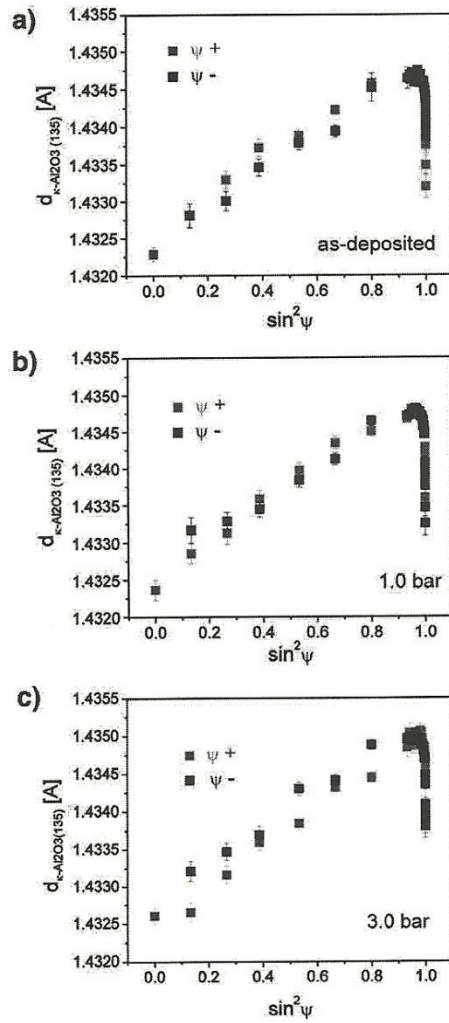


Fig. 10. The $\sin^2\psi$ distributions of the κ - Al_2O_3 (135) reflection for $\varphi = 0^\circ$ of the coatings (a) as-deposited, (b) micro-blasted at 0.1 MPa and (c) micro-blasted at 0.3 MPa.

flattening is produced on the one hand by the overlapping of the several localized deformations caused by the impact of the alumina shots on the surface. On the other hand, the impacts also remove material from the alumina coating, which also results in a smoothing of the protruding irregularities on the surface (Table 1). The lower roughness in the contact zone of the coating decreases the mechanical contact between asperities of the tribological pair tool-workpiece. This leads to a lower friction coefficient and thus, a contribution for extended tool life of the inserts.

Table 2
Values of internal stresses in the κ - Al_2O_3 top layer as a function of micro-blasting pressure.

Micro-blasting pressure [MPa]	Average in-plane residual stresses [MPa]	Stress value near the outer surface of κ - Al_2O_3 [MPa]	Stress value in the "bulk" of κ - Al_2O_3 [MPa]
0	355 ± 41	$\sigma_{ij}(\tau \approx 0) = -32$	$\sigma_{ij}(\tau \approx 1.5 \mu\text{m}) = 699$
0.1	349 ± 45	$\sigma_{ij}(\tau \approx 0) = -42$	$\sigma_{ij}(\tau \approx 1.5 \mu\text{m}) = 603$
0.3	392 ± 39	$\sigma_{ij}(\tau \approx 0) = 153$	$\sigma_{ij}(\tau \approx 1.5 \mu\text{m}) = 546$

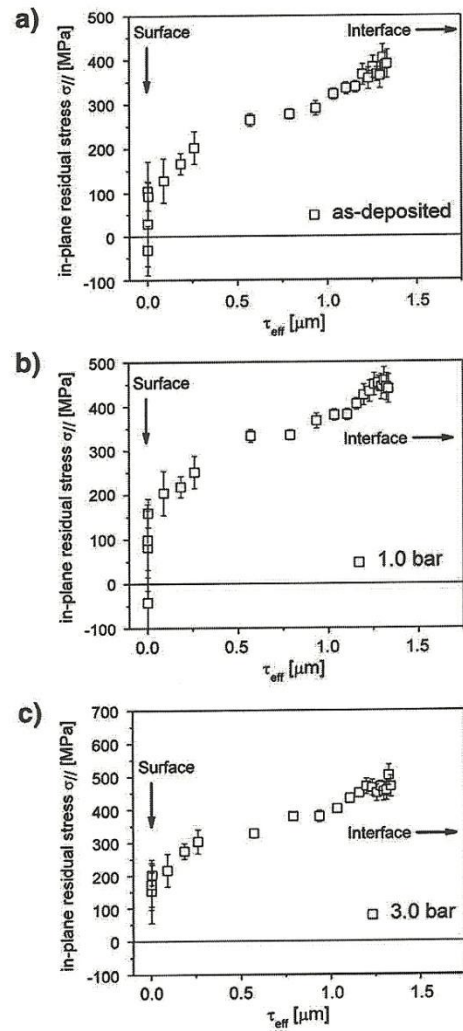


Fig. 11. Depth profile of the in-plane residual stresses obtained from the evaluation of the $\sin^2\psi$ distributions shown in Fig. 11 for the coatings (a) as-deposited, (b) micro-blasted at 0.1 MPa and (c) micro-blasted at 0.3 MPa.

4.2. Origin of stresses and defects

4.2.1. Stress development upon CVD deposition

CVD coatings are known to evolve relevant thermal mismatch residual stresses upon cooling from the high deposition temperatures [31]. The strain and stress state in the layers change due to thermal strain introduced by differences in the coefficients of thermal expansion between the individual layers and the substrate. The maximum thermal stresses induced by cooling (without taking stress relieving processes into account) can be estimated by using the Dietzel equation [32]:

$$\sigma_c = \{E_c(\alpha_c - \alpha_s)\Delta T\} / (1 - \nu_c) + \{[(1 - \nu_s) / E_s]d_c / d_s\} \quad (3)$$

where α is the linear coefficient of thermal expansion, ν is the Poisson ratio, E is the Young's modulus, d is the thickness, c stands for coating and s for substrate. The thermal expansion coefficient (TEC)

of κ -Al₂O₃ and Ti(C,N) usually lies within $8.0\text{--}9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [33], whereas in the case of WC-Co cemented carbides it is in the range within $4.0\text{--}7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ depending on the composition [34]. Hence, tensile stresses will necessarily develop in the κ -Al₂O₃ coating since $\alpha_{\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3} > \alpha_s$. Our results clearly show that average tensile stresses develop within the κ -Al₂O₃ layer, indicating that thermal strains represent the major source of residual stresses in the present case. The low compressive stress values towards the surface could be attributed to the relaxation of the tensile residual stresses existent in the 'bulk' of the layer, since the interaction between the substrate and the coatings tends to decrease when approaching the free surface. Besides, the crack propagation, which seems to be confined to the zone closest to the surface, might also play a role in the relaxation mechanism.

4.2.2. Stresses and defects induced by micro-blasting

The residual stresses are generally classified into three types: macro-stresses, micro-stresses, and root mean square (r.m.s.) stresses [25]. Macro-stresses often develop during sample manufacturing, extending homogeneously over macroscopic distances, i.e. several grains. In contrast, micro-stresses arise over microscopic volumes, typically grain sizes, due to the mismatches in thermal and mechanical properties of the individual phases or grain orientations. Both cause diffraction line shifts since they are related to average lattice strains of grains with specific orientations. As discussed in the Section 4.2.1, they are of thermal origin in the present case, and are not affected by the applied micro-blasting treatment.

The third type of stresses (r.m.s. stresses), which is inhomogeneous within subgrains or crystallites due to the presence of lattice imperfections and vary on the atomic scale, does not induce line shifts but only diffraction line broadening, since any disturbance in the regularity of the crystal lattice is reflected in lattice parameter fluctuations. Typical causes for diffraction line broadening are therefore lattice distortions that arise from crystal defects (e.g. dislocations and planar faults), changes in the diffraction coherence length (domain size) and domain-size distribution [28].

Based on evidences provided by both TEM and XRD investigations, we conclude that the κ -Al₂O₃ top layer does not undergo plastic deformation during micro-blasting. In particular, TEM imaging indicates practically the absence of dislocations, even at a micro-blasting pressure as high as 0.3 MPa, which promotes extensive loss of the κ -Al₂O₃ layer and strong changes in layer micro-topography. Planar defects in the form of twin-related faults are the only type of crystalline defects observed and already predominate in the as-deposited state, the density of which is not affected by the micro-blasting process.

The crystal structure of the metastable κ -Al₂O₃ is well established. It has an orthorhombic crystal structure (space group Pna2₁) with lattice parameters $a = 4.844 \text{ \AA}$, $b = 8.330 \text{ \AA}$, $c = 8.955 \text{ \AA}$ formed from a pseudo-closed-packed stacking ABAC of oxygen atoms with Al in octahedral and tetrahedral environments in a 3:1 ratio [35,36]. Supposedly, due to the rather complex crystalline structure, distortion of the lattice occurs differently according to the crystallographic direction leading to twinning as the predominant deformation mechanism in κ -Al₂O₃ phase in contrast to α -Al₂O₃, in which dislocation is the type of recurrent defects observed.

5. Conclusions

Micro-blasting at pressures ranging from 0.05 up to 0.3 MPa was applied to CVD κ -Al₂O₃/Ti(C,N)/TiN multilayer coatings in order to investigate the potentiality of this procedure to control the surface micro-topography and modify the residual stress state of the coating. Our investigations reveal that:

1. The κ -Al₂O₃ growth occurs in columnar direction, perpendicular to the substrate. No $\kappa \rightarrow \alpha$ phase transformation of the Al₂O₃ is

induced by micro-blasting according to both synchrotron X-ray diffraction and TEM studies.

2. The effects of the micro-blasting treatment on the TiN/Ti(C,N)/ κ -Al₂O₃ multilayer under the conditions investigated are confined to the κ -Al₂O₃ top layer, as revealed by the TEM and STEM investigations.
3. Increasing the micro-blasting pressure leads to the formation and propagation of cracks. SEM and TEM investigations show that crack propagation is confined to the zone closest to the surface.
4. Increasing micro-blasting pressure leads to a reduction in roughness from $R_a: 0.110 \pm 0.008 / R_z: 0.690 \pm 0.04$ in the as-deposited coatings up to $R_a: 0.038 \pm 0.004 / R_z: 0.190 \pm 0.03$ in coatings micro-blasted at 0.15 MPa, which is mainly associated with the loss of coating material. Blasting pressures above 0.2 MPa lead to coating degradation.
5. TEM investigations showed high density of planar defects in the κ -Al₂O₃ in the form of twin-related faults (Figs. 5 and 8). TEM and XRD investigations reveal that the κ -Al₂O₃ top layer does not undergo plastic deformation during micro-blasting.
6. The residual stresses are of tensile nature and thermally induced and are not affected by the applied micro-blasting treatment. The average stress values over the κ -Al₂O₃ layer are $355 \pm 41 \text{ MPa}$, $349 \pm 45 \text{ MPa}$, and $392 \pm 39 \text{ MPa}$ in the as-deposited, 0.1 MPa and 0.3 MPa conditions. These tensile stresses ease towards the free surface.

It can be in general concluded that, under the conditions investigated, the more remarkable effect of the micro-blasting treatment on the κ -Al₂O₃ top layer was a reduction of the surface roughness for blasting pressures up to 0.15 MPa and a strong coating degradation for blasting pressures above 0.2 MPa. Neither the morphology nor the residual stress state of the κ -Al₂O₃ top layer was affected by the micro-blasting. This is a main difference in the response to the treatment compared with the reported values for α -Al₂O₃ [22,24,26], pointing out that the generation of compressive internal stresses by micro-blasting depends strongly on the crystalline structure of the Al₂O₃ phase. This observation may be supported by previous investigations indicating a higher degree of plasticity of α -Al₂O₃ [37] compared to κ -Al₂O₃. On the other hand, the different physical characteristics of the metastable CVD κ -Al₂O₃ compared to the CVD α -Al₂O₃, such as a smaller grain size, a lower pore density and an epitaxial growth, may also have an influence on the internal stress conditions after micro-blasting treatment [35].

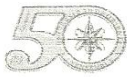
Acknowledgements

The authors (J. Garcia and H. Pinto) thank the financial support of the DFG project 444Bra-113/25/0-1 to carry out part of this work. Anna di Prinzio thanks ADEMAT Network, Alfa-project Nr. II-0240-B1-AT-RT-CT for financial support. Dr. A. Rothkirch (HasyLab), Dr. C. Juricic and Mr. P. Brito (MPIE) are kindly acknowledged for their support during the synchrotron X-ray measurements. Thanks to Mr. U. Föckeler (Ruhr Universität Bochum) for atom force microscopy measurements.

References

- [1] F. Bunshah, Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, USA, 2001.
- [2] P.K. Mehrotra, D.T. Quinto, High Temp. High Press. 18 (1980) 199.
- [3] B.M. Kramer, N.P. Suh, J. Eng. Ind. 102 (1980) 303.
- [4] R.H. French, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 477.
- [5] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshhyan, B. Johansson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev., B 59 (1999) 12777.
- [6] S. Rupp, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23 (2005) 306.
- [7] S. Rupp, A. Larsson, Thin Solid Films 388 (2001) 50.
- [8] S. Rupp, A. Larsson, A. Flink, Thin Solid Films 516 (2008) 5959.
- [9] H. Holzschuh, Patent US 6,436,519 B2, 20.08.2002.
- [10] M. Halvarsson, S. Vuorinen, Surf. Coat. Technol. 56 (1993) 165.
- [11] M. Halvarsson, H. Nordén, S. Vuorinen, Surf. Coat. Technol. 68–69 (1994) 266.
- [12] M. Halvarsson, J.E. Trancik, S. Rupp, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 24 (2006) 32.
- [13] R. Pitonak, J. Garcia, R. Weissenbacher, K. Udier, Patent EP 1948842, 30.07.2008.
- [14] D.M. Kennedy, J. Vahey, D. Hanney, Mater. Des. 26 (2005) 203.
- [15] J. Qu, A.J. Shih, R.O. Scattergood, J. Luo, J. Mater. Process. Technol. 166 (2005) 440.

- [16] K.-D. Bouzakis, N. Michailidis, G. Skordaris, S. Kombogiannis, S. Hadjiyiannis, K. Efstathion, G. Erkens, S. Rambadt, I. Wirth, CIRP Ann. — Manufacturing Technol. 51 (2002) 61.
- [17] H.K. Tönshoff, H. Seegers, Thin Solid Films 377–378 (2000) 340.
- [18] K.-D. Bouzakis, N. Michailidis, S. Hadjiyiannis, K. Efstathiou, E. Pavlidou, G. Erkens, S. Rambadt, I. Wirth, Surf. Coat. Technol. 146–147 (2001) 443.
- [19] K.-D. Bouzakis, N. Michailidis, J. Anastopoulos, S. Kompogiannis, G. Erkens, P.J. Roudnik, Surf. Coat. Technol. 153 (2002) 148.
- [20] K.-D. Bouzakis, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, G. Mesomeirs, E. Pavlidou, G. Erkens, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1879.
- [21] F. Klocke, T. Schroeder, E. Bouzakis, A. Klein, Surf. Coat. Technol. 202 (4–7) (2007) 1194.
- [22] H. Westphal, V. Sottke, Patent DE 10123554 A1, 22.12.2002.
- [23] S. Ruppi, Patent US 6,015,614, 18.01.2000.
- [24] H. Holzschuh, Patent US 2008/0050614 A1, 28.02.2008.
- [25] V. Hauk, Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods, Elsevier, Amsterdam, 1997 Chapter 2.072.
- [26] M. Klaus, Ch. Genzel, H. Holzschuh, Thin Solid Films 517 (3) (2008) 1172.
- [27] Ch. Genzel, Mater. Sci. Technol. 21 (2005) 10.
- [28] E.J. Mittemeijer, P. Scardi, Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, Germany (2004).
- [29] S. Vuorinen, J. Skogsmo, Thin Solid Films 193 (1990) 536.
- [30] M. Panjan, S. Sturm, P. Panjan, M. Cekada, Surf. Coat. Technol. 202 (4–7) (2007) 815.
- [31] D.T. Quinto, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 14 (1–3) (1996) 7.
- [32] H. Salmang, H. Scholze, Keramik. Teil I, Springer, Berlin (1982) p.237.
- [33] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger, Materialwiss. Werkstoff. 28 2 (2004) 59.
- [34] R. Kieffer, F. Benesovsky, Hartmetalle, Springer Verlag, Wien, New York, 1965.
- [35] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B. Lundqvist, S. Ruppi, U. Rolander, J. Am. Ceram. Soc. 82 (6) (1999) 1365.
- [36] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, G. Férey, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1049.
- [37] S. Ruppi, M. Halvarsson, Thin Solid Films 353 (1999) 182.



CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN CARBURO CEMENTADO RECUBIERTO CON κ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{CN})$, POR CVD”, DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO DE “MICRO-BLASTING”

A. DI PRINZIO¹, M.A. ARGOTTE¹, C. BARBATTI², J. GARCÍA^{2,3}, M. STAIA¹, A. PYZALLA²
¹U.C.V. Facultad de Ingeniería. Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Los Chaguaramos, Apartado postal 49141, Caracas 1042-A, Venezuela. e-mail: anna.diprinzio@ucv.ve. ²Max-Planck-Institutes for Iron Research, Dusseldorf, Germany. ³R&D, Boehlerit GmbH&Co.KG, Kapfengerg, Austria

El “micro-blasting” o micro-granallado es un tratamiento superficial obtenido por impacto de partículas sobre la superficie a tratar y con el cual se puede lograr un excelente grado de limpieza y simultáneamente una correcta terminación superficial. Por otra parte, el micro-blasting (al igual que la técnica “Shot-peening (1) en metales) puede inducir tensiones residuales de compresión a la superficie. En el presente trabajo se evalúa la influencia del micro-blasting, bajo diferentes presiones de proyección, sobre las características microestructurales de un carburo cementado recubierto con κ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{CN})$, por CVD.

Los carburos cementados (WC-10%Co) recubiertos con κ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{CN})$, por CVD, fueron suministrados por la empresa R&D, Boehlerit GmbH&Co. Los recubrimientos fueron sometidos al tratamiento micro-granallado, empleando partículas de corindón (pasante malla 320) en solución acuosa, mediante un sistema tipo inyector. La presión de proyección se varió de 0.5 bar a 3.0 bar. El micro-granallado se llevó a cabo durante 180s asegurando cubrir completamente la superficie. El estudio microestructural y morfológico se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

El estudio morfológico reveló una superficie constituida por apilamiento de granos finos (0,5-1,5 μm .), con formas poligonal, en su mayoría plaquetas hexagonales (figura 1). Se notó además, la formación de tres tipos de grietas (Figura 2). Un agrietamiento primario, generadas por diferencia de expansión térmica entre κ - Al_2O_3 y sustrato. Un agrietamiento secundario, debido posiblemente (2,3) a la transformación de κ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 , mientras que el tercer tipo de agrietamiento se presentó solo en aquellas muestras tratadas a 2.0, 2.5 y 3.0 bar de presión, ubicadas en zonas de la superficie altamente deformada. El análisis de la sección transversal de las muestras evidenció un crecimiento epitaxial en forma de columnas de grano fino, en la dirección paralela al eje c, de ambos recubrimientos, siendo las columnas homogéneas y uniforme para las muestras sometidas a presiones de 0,0 a 2.0 bar, mientras que a presiones mayores las columnas empiezan a mostrar deformaciones, agrietamiento y cuasifracturas en el centro de la capa κ - Al_2O_3 . El análisis por MET de dichas columnas reveló variación en la microestructura del recubrimiento. Aquellas que sufrieron un post-tratamiento de 0,0 a 2,0 bar, presentan una estructura columnar de grano fino, del recubrimiento κ - Al_2O_3 y $\text{Ti}(\text{C,N})$, bien definido y homogéneo, mientras que en aquellas sometidas a tratamientos



mayores a 2,5 bar, se aprecia la formación de una fase policristalina intermedia, entre $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ti}(\text{CN})$, presumiblemente debido a una transformación de fase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fig. 1: Fotomicrografía MEB mostrando forma polygonal de los granos de Al_2O_3

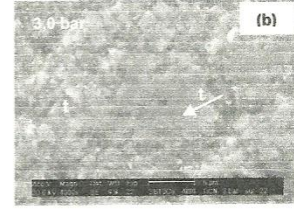
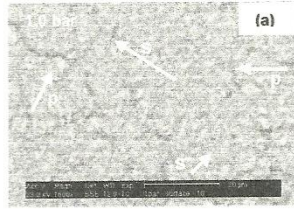
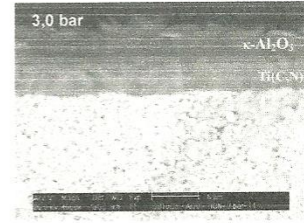
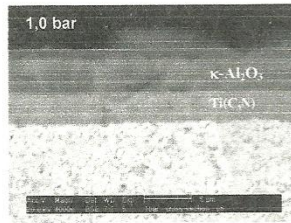
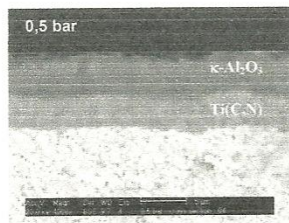


Fig. 2: Fotomicrografía MEB, mostrando las grietas producidas por el tratamiento CVD y el micro-granallado.
(a) Grietas primarias ("p") y grietas secundarias ("s");
(b) Grietas "t" formadas en superficie altamente deformada.



(a)

(b)

(c)

Fig. 3: Fotomicrografía MEB, mostrando el crecimiento epitaxial de los recubrimientos a diferentes presiones de post-tratamiento. Note en (c) el deterioro sufrido por el revestimiento de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$

Palabras clave: $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, recubrimientos por CVD, micro-blasting

REFERENCIAS

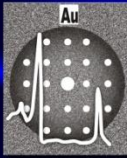
- [1] K.-D. Bouzakisa, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, G. Mesomeris, E. Pavlidou and G. Erkens. (2005). *Surf. Coat. Technol.* **200** (5-6). 1879-1884.
- [2] M. Halvarsson, V. Langer and S. Vuorinen. (1995). *Surf. Coat. Technol.* **76-77**. 358-362.
- [3] S. Rупpi. (2005). *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **23**. 306-316.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN CARBURO CEMENTADO RECUBIERTO CON κ -Al₂O₃/Ti(CN), POR CVD, DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO DE "MICRO-BLASTING"

A. DI PRINZIO¹, M.A. ARGOTTE¹, C. BARBATTI²,
J.GARCÍA^{2,3}, M. STAIÀ¹, A. PYZALLA²

CENTRO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES



1U.C.V. Facultad de Ingeniería. Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Los Chaguaramos, Apartado postal 49141, Caracas 1042-A, Venezuela. e-mail: anna.diprinzio@ucv.ve. 2 Max-Planck-Institutes for Iron Research, Dusseldorf, Germany. 3R&D, Boehlerit GmbH&Co.KG, Kapfenberg, Austria

INTRODUCCION

El "micro-blasting" o micro-granallado es un tratamiento superficial obtenido por impacto de partículas sobre la superficie a tratar y con el cual se puede lograr un excelente grado de limpieza y simultáneamente una correcta terminación superficial. Por otra parte, el micro-blasting (al igual que la técnica "Shot-peening") puede inducir tensiones residuales de compresión a la superficie. En este estudio se analizó la influencia del micro-blasting, bajo diferentes presiones de proyección, sobre las características microestructurales de un carburo cementado recubierto con κ -Al₂O₃/Ti(CN), por CVD.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los carburos cementados (WC-10%Co) recubiertos con κ -Al₂O₃/Ti(CN), por CVD, suministrados por la empresa R&D, Boehlerit GmbH&Co fueron sometidos al tratamiento micro-granallado, empleando partículas de corindón (pasante malla 320) en solución acuosa, mediante un sistema tipo inyector. La presión de proyección se varió de 0,5 bar a 3,0 bar. El micro-granallado se llevó a cabo durante 180s asegurando cubrir completamente la superficie. El estudio microestructural y morfológico se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

RESULTADO

El estudio morfológico reveló una superficie constituida por apilamiento de granos finos (0,5-1,5 μ m.), con forma poligonal, en su mayoría plaquetas hexagonales, distribuidos de forma aleatoria; en general, las muestras tratadas con una presión de granallado hasta de 1,5 Bar no presentan diferencias apreciables sobre su superficie. Mientras que, para las muestras con un pos tratamiento a presiones superiores la superficie presenta un alto grado de deformación, lo cual es indicativo de que se ha superado el límite de fluencia del recubrimiento al combinar los esfuerzos de tensión residuales, característicos del proceso de CVD, con los esfuerzos de compresión inducidos por el granallado.

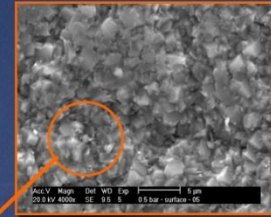


Figura 1. Fotomicrografía MEB, mostrando forma poligonal de los granos de Al₂O₃

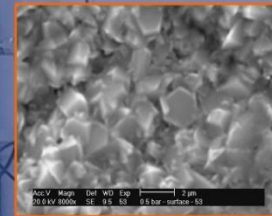


Figura 2. Fotomicrografía MEB en detalle, de los granos poligonales sin deformación aparente

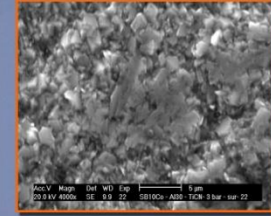


Figura 3. Fotomicrografía MEB demuestra el grado de deformación sufrido por la superficie a presiones superiores del pos tratamiento.

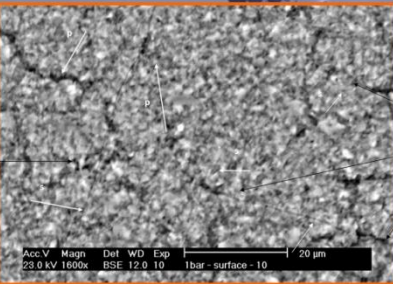


Figura 4. Grietas generadas por expansión térmica y a la transformación de κ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃

RESULTADO

La figura 4 revela la formación de dos tipos de grietas. Un agrietamiento primario, generados por diferencia de expansión térmica entre κ -Al₂O₃ y sustrato, un agrietamiento secundario, debido posiblemente (2,3) a la transformación de κ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃; Sin embargo un tercer tipo de agrietamiento se presentó solo en aquellas muestras tratadas a 2,0, 2,5 y 3,0 bar de presión, ubicadas en zonas de la superficie altamente deformada (ver figura 3).

RESULTADOS

Las Figuras 5,6 y 7 muestran imágenes SEM de la sección transversal fracturada, en modo de electrones retrodispersados (composicional) bajo las diferentes condiciones de granallado. Las columnas de los granos de κ -Al₂O₃ son más anchas que los de Ti(CN). No se observa porosidad dentro de las columnas de κ -Al₂O₃ ni en la interfase κ -Al₂O₃/Ti(CN).

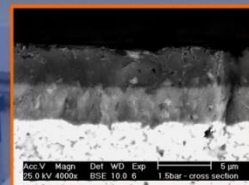
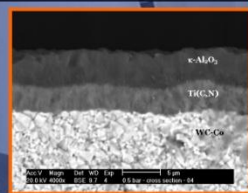
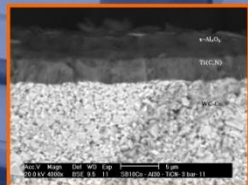


Figura 5



El análisis de la sección transversal de las muestras evidenció un crecimiento epitaxial en forma de columnas de grano fino, en la dirección paralela al eje c, de ambos recubrimientos, siendo las columnas homogéneas y uniformes para las muestras sometidas a presiones bajas, mientras que a presiones mayores las columnas empiezan a mostrar deformaciones, agrietamiento y cuasifracturas en el centro de la capa κ -Al₂O₃ (figuras 6 y 7).



Los tratamientos de granallado de 2,5 y 3,0 Bar de presión provocan la deformación y agrietamiento y cuasi fractura de las columnas de κ -Al₂O₃.

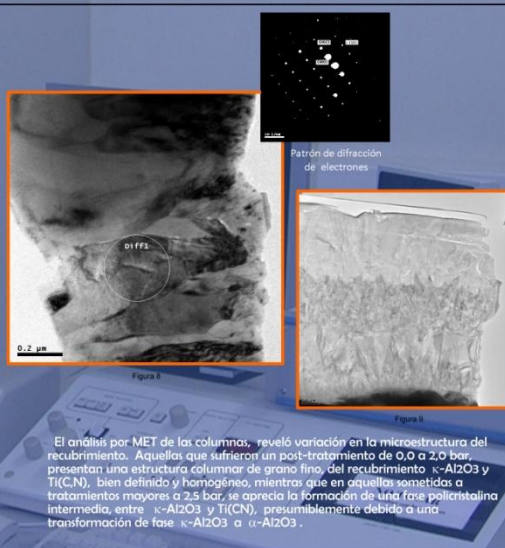


Figura 6

Figura 7

El análisis por MET de las columnas, reveló variación en la microestructura del recubrimiento. Aquellas que sufrieron un post-tratamiento de 0,0 a 2,0 bar, presentan una estructura columnar de grano fino del recubrimiento κ -Al₂O₃ y Ti(CN), bien definido y homogéneo, mientras que en aquellas sometidas a tratamientos mayores a 2,5 bar, se aprecia la formación de una fase policristalina intermedia, entre κ -Al₂O₃ y Ti(CN), presumiblemente debido a una transformación de fase κ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃.

CONCLUSIONES

Las muestras estudiadas sin aplicación del posttratamiento de micro-blasting (muestras 0,0 bar) presentan un recubrimiento de κ -Al₂O₃ con una estructura columnar de grano fino, con un ancho entre 0,1 a 0,3 μ m. El recubrimiento es homogéneo y uniforme para todas las muestras con posttratamiento de 0,5-1,0; 1,5 bar, mientras que las tratadas a presiones de 2,0; 2,5 y 3,0 bar presentan columnas deformadas, agrietadas o cuasi fracturadas de κ -Al₂O₃, indicativo de que se ha superado el límite de fluencia del recubrimiento al combinar los esfuerzos de tensión residuales característicos de los recubrimientos por CVD, con los esfuerzos de compresión inducidos por el granallado con partículas de alúmina.

REFERENCIAS

- [1] K.-O. Biazadko, G. Shordari, I. Mirzaidi, N. Michailidi, G. Mesmeri, E. Pavlidou and C. Erhard, (2005), Surf. Coat. Technol. 200 (5-6), 1879-1884.
- [2] M. Holmanson, V. Langer and S. Vuorinen, (1995), Surf. Coat. Technol. 76-77, 358-362.
- [3] S. Ruppel, (2005), Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23, 306-316.

