

# Avaluació de les característiques dels recobriments dúplex HVOF + PVD

Raúl Pinés Fernández

## Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).  
Avda. Víctor Balaguer 1. 08800 Vilanova i la Geltrú..

**Resum.** Un dels principals inconvenients que presenten els recobriments PVD, és que no es poden dipositar sobre aliatges lleugers degut a que es produeix el fenomen conegut com efecte "pista de gel". El present treball vol demostrar que afegint una capa intermitja de HVOF entre el recobriment PVD i el material base es pot evitar aquest fenomen. S'ha realitzat l'estudi amb diferents combinacions de recobriments dúplex HVOF + PVD sobre diferents substrats. Per realitzar la caracterització s'han dut a terme assaigs d'adherència, assaigs de duresa, proves de desgast i un anàlisi de gruixos. Els substrats estudiats han estat acer, alumini, magnesi i titani amb dos tipus de recobriments HVOF (WC-CoCr i CrC-NiCr) i tres tipus de recobriments PVD (TiN, TiAlN i DLC). El resultat més important és que no es produeix aquest fenomen i que els recobriments conserven les seves propietats mecàniques.

**Abstract.** One of the main disadvantages of PVD coatings is that they can't deposit on light alloys because of the phenomenon known as "pista de gel". The present work wants to show that adding a HVOF intermediate layer between the PVD coating and the substrate, one can prevent this phenomenon. The study has been carried out with different combinations of duplex HVOF + PVD coatings on different substrates. This characterization has been performed by adherence tests, hardness tests, wear tests and thickness analysis. The used substrates have been steel, aluminum, magnesium and titanium with two HVOF coatings (WC-CoCr and CrC-NiCr) and three PVD coatings (TiN, TiAlN and DLC). The most important result is that it's possible to avoid this phenomenon and the coatings maintain their mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓ

Un recobriment és una capa superficial depositada sobre un component amb la finalitat de millorar el seu comportament en servei i augmentar la seva vida de treball. Un cas habitual per millorar la resistència al desgast d'un component es depositar recobriments amb una elevada duresa. Ara bé, si la diferència de duresa entre el recobriment i el material base es mol gran, es poden produir problemes d'adherència i una fallida prematura del recobriment. Això es el que succeeix al depositar recobriments durs ceràmics sobre materials de baixa duresa com l'alumini o el magnesi. El que es proposa en aquest estudi és afegir una capa intermitja d'un recobriment d'alta duresa depositat per projecció tèrmica HVOF, el qual mostra una bona adherència sobre el material base, de manera que, la capa PVD es depositi sobre una capa de duresa força més semblant, assegurant així la seva estabilitat mecànica i d'adherència de tot el conjunt (substrat + HVOF + PVD).

### High Velocity Oxy-Fuel (HVOF)

El procés de projecció tèrmica d'alta velocitat "High Velocity Oxy-Fuel" (HVOF) és pot definir com l'obtenció d'un recobriment a partir de l'aportació de materials projectats en forma de partícules foses o semi-foses sobre la superfície d'un substrat. Aquest

procés es caracteritza per realitzar la projecció del material a una temperatura relativament baixa i a velocitat supersònica (superior a Mach 3).

Els recobriments obtinguts mitjançant aquest procés presenten una elevada densitat, baixa porositat (<1%), baix percentatge d'inclusions d'òxid (<1%) i una bona adherència sobre el substrat amb una tensió adhesiva superior als 70 MPa. Aquest procés permet l'obtenció de recobriments gruixuts gracies a que aquests recobriments presenten baixes tensions residuals.

### Deposició Física de Vapor (PVD)

Aquest procés té com a objectiu l'obtenció d'un material en forma de vapor per posteriorment realitzar la seva condensació sobre un substrat. En el procés PVD el material que subministra els elements o compostos per realitzar el recobriment està en forma sòlida en els denominats blancs ("targets") i es necessari l'obtenció de les espècies atòmiques o iòniques mitjançant diferents procediments: evaporació i pulverització catòdica o "sputtering").

En aquest treball els diferents recobriments PVD s'han obtingut mitjançant la tècnica anomenada Magnetron Sputtering. Aquest procés és una tècnica PVD assistida per plasma ("Plasma Assisted PVD process"), en la que s'utilitzen ions generats a partir d'un plasma d'argó (ions Ar<sup>+</sup>), per bombardejar el blanc amb una elevada energia cinètica, de manera

que per transferència del moment dels ions, es desprenen els àtoms del blanc produint-se l'efecte de pulverització. En aquesta tècnica s'utilitza un camp magnètic per tal d'augmentar l'eficiència del procés de ionització del gas a prop del càtode o blanc.

Per a realitzar aquest treball s'han obtingut dos tipus de recobriments HVOF, un de WC-CrCo depositat sobre mostres d'acer i alumini, i un altre de CrC-NiCr dipositat sobre mostres d'acer, alumini, magnesi i titani. A sobre de cadascuna de les mostres anteriors s'han depositat tres recobriments PVD, un de TiN, de TiAlN i de per últim un de DLC ("Diamond Like carbon"). Cal remarcar, que prèviament a la deposició dels recobriments PVD, els recobriments HVOF van ser polits fins obtenir una fina rugositat superficial (amb un Ra al voltant de 0,2 micres).

Per portar a terme aquest estudi s'han realitzat tot un seguit d'assaigs experimentals per tal de poder avaluar una sèrie de propietats: microduresa (ultramicroduròmetre Fischerscope HCU), coeficient de fricció (tribòmetre Pin-on-Disk), adherència del PVD sobre el HVOF (emprant un microduròmetre i posteriorment avaluar les mostres en el microscopi òptic; i mitjançant el mètode Scratch Test), mesura del gruix dels recobriments mitjançant microscòpia òptica i electrònica (JEOL 5600) i mesura de la composició química (SEM-EDX)

## 2. CARACTERITZACIÓ

### 2.1. Gruix dels recobriments

Primerament, es va realitzar un tall de secció transversal del conjunt recobriments + substrat i posteriorment es va realitzar un polit superficial fins obtenir un acabat especular.

Una vegada preparades les mostres es va analitzar els gruixos amb un microscopi òptic Leica i posteriorment amb un microscopi electrònic SEM-EDX. Aquest últim a més permet identificar els elements existents en les àrees d'observació amb el sistema d'anàlisi per dispersió d'energies de raigs X.

### 2.2. Assaigs de duresa

Per realitzar aquests assaigs es va emprar un ultramicroduròmetre Fischerscope HCU. Aquest equip proporciona la duresa, el mòdul d'elasticitat i el tant per cent de recuperació elàstica de cada recobriments a partir de la profunditat de la indentació.

Segons normativa, la indentació no pot superar el 10% del gruix total del recobriments, per aquest motiu, primerament es va emprar una càrrega màxima de 30mN. Posteriorment es va realitzar un altre assaig incrementat la càrrega màxima fins als 100mN.

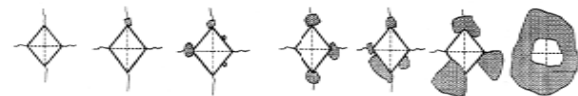
Es van realitzar 15 indentacions diferents sobre cada proveta. La càrrega final va estar de 100mN a totes les mostres aplicada gradualment en 30 passos, amb

un temps de repòs entre dos nivells de càrrega d'un segon.

### 2.3. Determinació de l'adherència dels recobriments PVD sobre les capes HVOF

#### 2.3.1. Assaigs d'adherència qualitativa amb indentació Vickers.

Aquest assaig va consistir en realitzar tres indentacions amb 2kg de càrrega aplicada emprant un microduròmetre Struers, i posteriorment, analitzar aquestes indentacions amb un microscopi òptic que disposa d'anàlisi d'imatges "Leica QWin". El criteri emprat per avaluar l'adherència del recobriments es troba a la Fig.1. El criteri emprat ha estat el següent, les dues primeres indentacions correspondrien al nivell HF1, el següent parell d'indentacions seria el nivell HF2. Un nivell HF correspondria a les dos següents indentacions, i per últim, el nivell HF4 correspondria a l'última indentació. Els nivells HF1 i HF2 serien nivells acceptables d'adherència mentre que el HF3 i el HF4 serien els no desitjables.



**Fig. 1** Criteri emprat per avaluar l'adherència segons les indentacions Vickers.

#### 2.3.2. Assaigs d'adherència per Scratch test

Aquest assaig es va realitzar sobre les mostres que millors resultats van presentar a l'assaig d'indentació Vickers. En aquest assaig s'aplica una càrrega sobre una punta de diamant, la qual es desplaça sobre la superfície del recobriments i simultàniament es va augmentant el valor de la càrrega aplicada. La càrrega crítica a la qual el recobriments falla, ja sigui per fractura o per delaminació s'utilitza com a referència del grau d'adhesió. La càrrega crítica es detecta normalment mitjançant sensors acústics, juntament amb l'observació del canal de desgast mitjançant microscòpia òptica o SEM. Simultàniament amb l'emissió acústica, l'equip mesura la càrrega normal aplicada, la força de fricció o tangencial i la profunditat de penetració a lo llarg de l'assaig.

Aquest assaig es va fer a una velocitat constant de 5 mm/min, en una longitud de 5mm, aplicant una càrrega incremental des de 1 fins a 100N.

### 2.4. Assaig de fricció

La mesura del coeficient de fricció s'ha realitzat mitjançant un tribòmetre Pin-on-disc. En aquest assaig s'intenta reproduir el procés de lliscament unidireccional. L'equip mesura la força de fricció que experimenta un pin esfèric, sotmès a una determinada càrrega, aplicat sobre un disc que gira a una velocitat lineal constant. Els assaigs s'han

realitzat a una velocitat lineal de 5 cm/s, aplicant una càrrega de 5N emprant un pin esfèric de WC-6%Co. En el cas de les mostres que tenen un recobriments PVD de DLC s'ha anat incrementant la durada de l'assaig fins a 40000 voltes per tal d'avaluar la màxima vida útil del recobriments, emprant diferents càrregues aplicades.

### 3. ANÀLISI DE RESULTATS

#### 3.1. Anàlisi del gruix dels recobriments PVD

A la Fig. 2 es pot observar el gruix del recobriments PVD de TiN, ON s'aprecia com aquest es troba al voltant de 4µm.

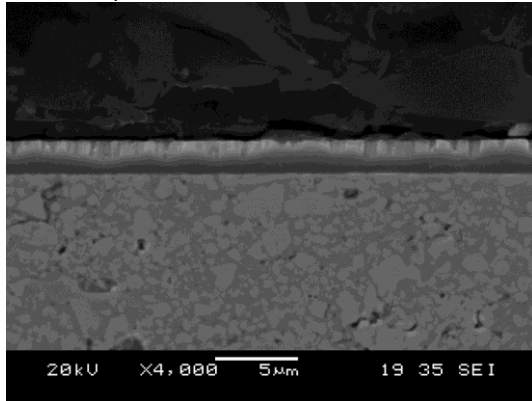


Fig. 2 Detall del gruix del TiN sobre el WC-CoCr

A la Fig. 3 es pot apreciar el gruix del recobriments de TiAlN, i aquest es troba al voltant de 5µm.

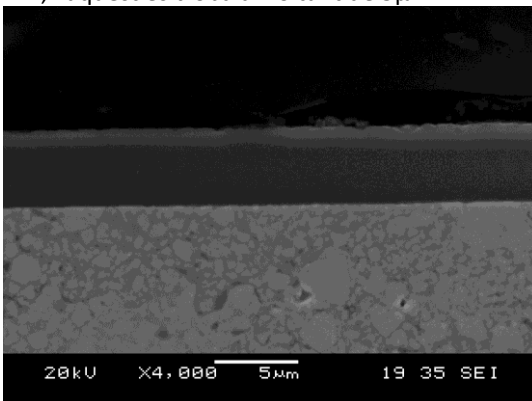


Fig. 3 Detall del gruix del TiAlN sobre el WC-CoCr

Si s'observa la Fig. 4 es pot observar com el gruix del recobriments es troba al voltant de 3 µm, a més es pot veure com el recobriments DLC s'ha depositat sobre una capa prèvia de CrCN d'aproximadament 2-3 µm.

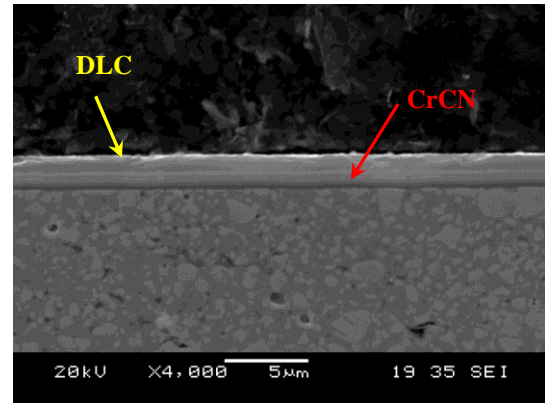


Fig. 4 Detall del gruix del DLC sobre el WC-CoCr  
Els recobriments HVOF de WC-CoCr i CrC-NiCr presenten en ambos casos gruixos d'aproximadament 100 micres.

#### 3.2. Determinació de la duresa

La Fig. 5 mostra la gràfica corresponent a la variació de profunditat de penetració en funció de la càrrega aplicada, per les mostres recobertes amb TiN. La Taula 1 es presenten els resultats de les propietats elasto-plàstiques d'aquest recobriments. Es pot observar que no hi han diferències significatives de duresa pels diferents sistemes estudiats (substrat + HVOF + TiN).

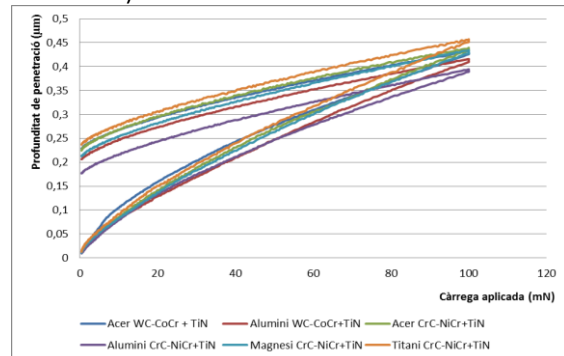
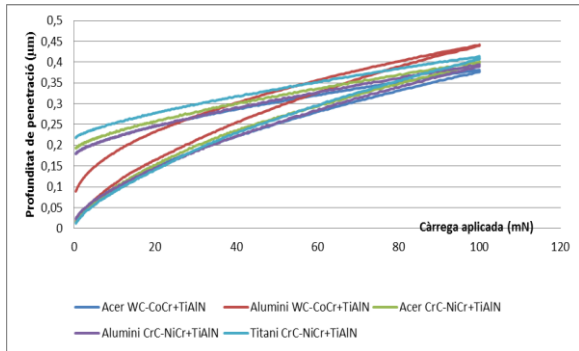


Fig. 5 Gràfica profunditat de penetració-càrrega aplicada de les mostres amb PVD de TiN amb una càrrega màxima de 100mN.

Taula 1 Taula comparativa de les propietats del recobriments PVD de TiN.

Mostra	HM N/mm <sup>2</sup>	HUpl N/mm <sup>2</sup>	HV	E GPa	nIT %	npl %
Ac+WC-CoCr+TiN	13153	25274	212 7	356	48,6	51,4
Al+WC-CoCr+TiN	15273	38564	297 5	359	58,9	41,1
Ac+CrC-NiCr+TiN	12937	27655	224 7	312	52,3	47,7
Al+CrC-NiCr+TiN	13168	30255	240 4	302	54,3	45,7
Mg+CrC-NiCr+TiN	12109	25569	208 5	288	50,8	49,2
Ti+CrC-NiCr+TiN	11133	22100	183 8	276	47,2	52,8

La gràfica representada a la Fig. 6 mostra la profunditat de penetració en funció de la càrrega aplicada a totes les mostres recobertes amb TiAlN.



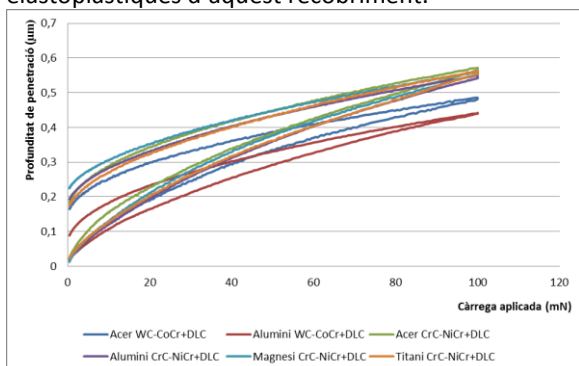
**Fig. 6** Gràfica profunditat de penetració-càrrega aplicada de les mostres amb PVD de TiAlN amb una càrrega màxima de 100mN

La Taula 2 mostra les propietats elasto-plàstiques de d'aquest recobrint. Es pot apreciar com l'energia elàstica és idèntica a totes les provetes i les dureses també són molts similars a excepció de la mostra d'alumini+WC-CoCr+ TiAlN, la qual cosa pot ser degut a una mala adherència.

**Taula 2** Taula comparativa de les propietats del recobrint PVD de TiAlN.

Mostra	HM N/mm <sup>2</sup>	HUp1 N/mm <sup>2</sup>	HV	E GPa	nIT %	nplt %
Ac+WC-CoCr+TiAlN	15548	34450	2769	384	57,7	42,3
Al+WC-CoCr+TiAlN	9921	25060	1925	206	68,3	31,7
Ac+CrC-NiCr+TiAlN	14528	32712	2616	347	58,2	41,8
Al+CrC-NiCr+TiAlN	15130	37593	2911	344	62,9	37,1
Ti+CrC-NiCr+TiAlN	13895	29158	2382	343	53,3	46,7

La Fig. 7 mostra la gràfica profunditat de penetració en funció de la càrrega aplicada a totes les mostres recobertes amb DLC i la Taula 3 mostra les propietats elasto-plàstiques d'aquest recobrint.



**Fig. 7** Gràfica profunditat de penetració-càrrega aplicada de les mostres amb PVD de DLC amb una càrrega màxima de 100mN.

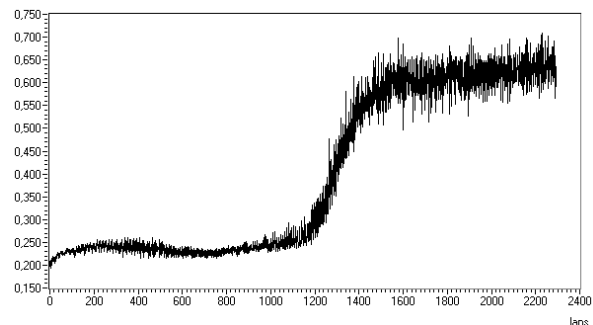
**Taula 3** Taula comparativa de les propietats del recobrint PVD de DLC.

Mostra	HM N/mm <sup>2</sup>	HUp1 N/mm <sup>2</sup>	HV	E GPa	nIT %	nplt %
Ac+WC-CoCr+DLC	10350	25858	2000	215	68,5	31,5
Al+WC-CoCr+DLC	9587	23595	1826	201	66,5	33,5
Ac+CrC-NiCr+DLC	8718	21875	1684	172	68,2	31,8
Al+CrC-NiCr+DLC	8550	21318	1645	169	66,1	33,9
Mg+CrC-NiCr+DLC	8469	20045	1573	172	63,9	36,1
Ti+CrC-NiCr+DLC	8633	21568	1663	171	65,7	34,3

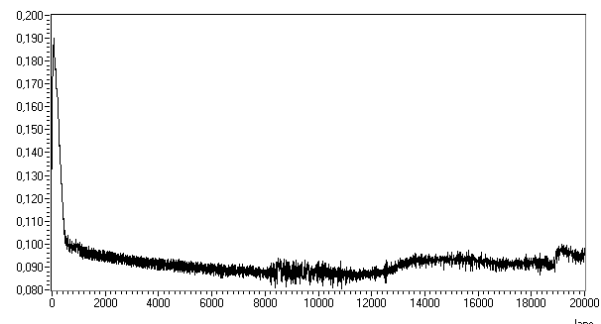
Els resultats de duresa del recobrint DLC són molt similars en totes les provetes, independentment del recobrint HVOF o del substrat de la mostra.

### 3.3. Anàlisi del coeficient de fricció

Les Figures 8 i 9 mostren dos exemples dels assaigs de fricció realitzats amb el tribòmetre Pin-on-disc, en les quals es pot observar que el recobrint de TiAlN es desgasta passades 1200 voltes amb una càrrega aplicada de 5 N, mentre que el de DLC es manté estable fins a 20.000 voltes amb una càrrega aplicada de 30 N.



**Fig. 8** Variació del coeficient de fricció en funció del nombre de voltes a la mostra d'alumini + WC-CoCr + TiAlN.



**Fig. 9** Variació del coeficient de fricció en funció del nombre de voltes a la mostra a la mostra d'alumini + CrC-NiCr + DLC.

La Taula 4 mostra els valor mitjos del coeficient de fricció corresponent als assaigs realitzats sobre les provetes de TiN depositat sobre diferents recobriments de HVOF i diferents substrats.

Com es pot apreciar, no existeix una variació significativa entre els valors de coeficient de fricció entre les mostres analitzades a excepció de les mostres d'alumini + WC-CoCr + TiN i la de titani + CrC-NiCr + TiN que presenten un coeficient de fricció inferior a la resta.

**Taula 4** Valor mig del coeficient de fricció obtingut a les mostres amb un recobriments PVD de TiN.

Mostra	Coefficient de fricció
Ac+WC-CoCr+TiN	0.275
Al+WC-CoCr+TiN	0.105
Ac+CrC-NiCr+TiN	0.27
Al+CrC-NiCr+TiN	0.235
Mg+CrC-NiCr+TiN	0.24
Ti CrC-NiCr+TiN	0.13

La Taula 5 presenta els valors mitjos del coeficient de fricció corresponents a les mostres recobertes amb TiAlN sobre diferents recobriments HVOF i diferents substrats. Es pot observar com no existeixen grans diferències en els resultats obtinguts del coeficient de fricció, a excepció de la mostra de titani + CrC-NiCr + TiAlN on s'ha un coeficient de fricció inferior en comparació amb la resta.

**Taula 5** Valor mig del coeficient de fricció obtingut a les mostres amb un recobriments PVD de TiAlN.

Mostra	Coefficient de fricció
Ac+WC-CoCr+TiAlN	0.27
Al+WC-CoCr+TiAlN	0.245
Ac+CrC-NiCr+TiAlN	0.215
Al+CrC-NiCr+TiAlN	0.21
Ti CrC-NiCr+TiAlN	0.14

La Taula 6 mostra els valors mitjos de la variació del coeficient de fricció en les provetes recobertes amb DLC depositat sobre diferents recobriments de HVOF i diferents substrats.

**Taula 6** Valor mig del coeficient de fricció obtingut a les mostres amb un recobriments PVD de DLC.

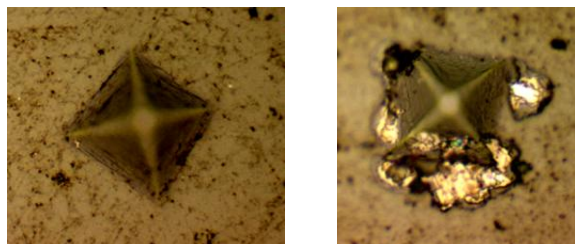
Mostra	Coefficient de fricció
Ac+WC-CoCr+DLC	0.185
Al+WC-CoCr+DLC	0.0925
Ac+CrC-NiCr+DLC	0.099
Al+CrC-NiCr+DLC	0.0895
Mg+CrC-NiCr+DLC	0.057
Ti CrC-NiCr+TiNDLC	0.12

Es pot apreciar com no s'han produït variacions significatives a les mostres analitzades a excepció de la mostra d'acer + WC-CoCr + DLC on degut a la poca durada de l'assaig el coeficient de fricció no es va poder estabilitzar. Realitzant variacions de la durada dels assaigs i de la càrrega finalment s'ha pogut obtenir el límit de la vida útil del recobriments DLC.

### 3.4. Anàlisi d'adherència

#### 3.4.1. Assaigs d'indentació

La Figura 10 mostra un exemple d'empremtes Vickers sobre recobriments PVD que indiquen una bona i una mala adherència respectivament.



**Fig. 10** Empremites que revelen una bona i una mala adherència del recobriments PVD.

Les mostres que van donar resultats més negatius en aquest assaig van ser:

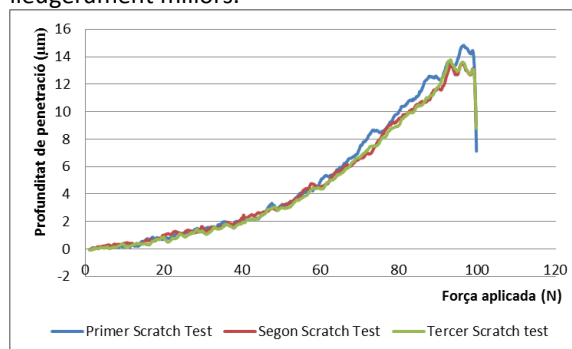
- Acer + WC-CoCr + DLC
- Alumini + WC-CoCr + TiAlN
- Acer + CrC-NiCr + DLC
- Magnesi + CrC-NiCr + TiN
- Alumini + CrC-NiCr + TiAlN
- Alumini + CrC-NiCr + DLC

Les provetes amb resultats més satisfactoris i a les que es va realitzar el Scratch test van ser:

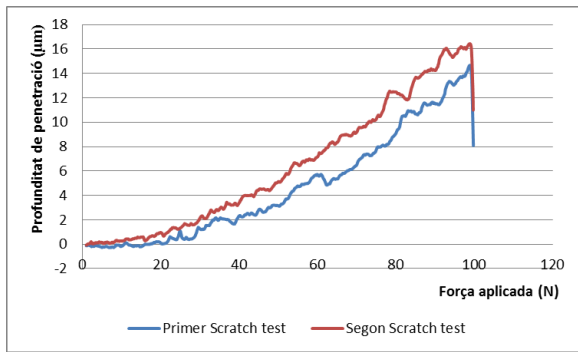
- Acer + WC-CoCr + TiN
- Acer + WC-CoCr + TiAlN
- Alumini + WC-CoCr + DLC
- Titani + CrC-NiCr + TiN
- Titani + CrC-NiCr + TiAlN
- Titani + CrC-NiCr + DLC

#### 3.4.2. Scratch test

Les Figures 11 i 12 mostren els assaigs del Scratch a les mostres de TiN sobre els dos recobriments HVOF. Comparant les dues gràfiques s'observa que el comportament és molt similar, encara que amb el recobriments de WC-CoCr s'han obtingut resultats lleugerament millors.

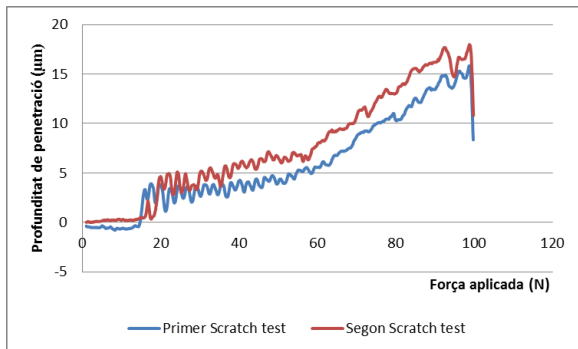


**Fig. 11** Gràfica profunditat residual de penetració-càrrega aplicada al scratch test a la mostra d'acer + WC-CoCr + TiN.

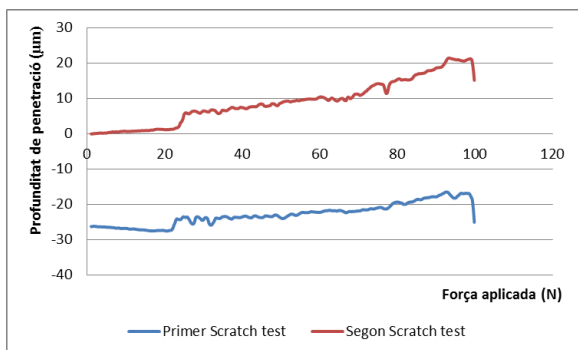


**Fig. 12** Gràfica profunditat residual de penetració-càrrega aplicada al scratch test a la mostra de titani + CrC-NiCr + TiN.

Les Figures 13 i 14 mostren els resultats dels assaigs amb recobriments de TiAlN. Si es comparen les dues gràfiques es pot observar el mateix comportament que amb TiN, on s'ha obtingut millors resultats sobre WC-CoCr per tant es pot afirmar que l'adherència del TiAlN sobre WC-CoCr és millor que amb CrC-NiCr.

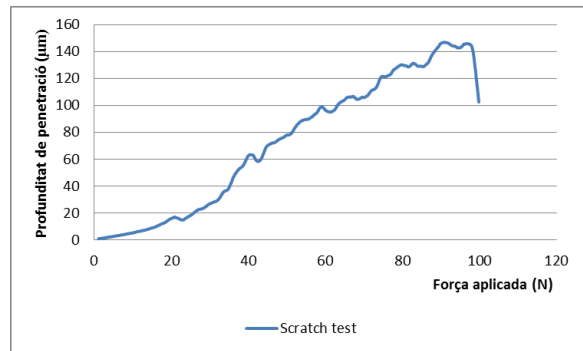


**Fig. 13** Gràfica profunditat residual de penetració-càrrega aplicada al scratch test a la mostra d'acer + WC-CoCr + TiAlN.

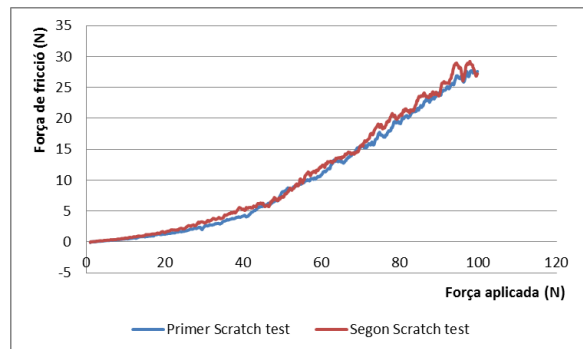


**Fig. 14** Gràfica profunditat residual de penetració-càrrega aplicada al scratch test a la mostra de titani + CrC-NiCr + TiAlN.

A les Figures 15 i 16 es mostren les gràfiques dels Scratch realitzats a les provetes recobertes amb DLC. Es pot afirmar que el DLC presenta una millor adherència sobre el CrC-NiCr, ja que sobre el WC-CoCr ha saltat ràpidament.



**Fig. 15** Gràfica profunditat residual de penetració-càrrega aplicada al scratch test a la mostra d'alumini + WC-CoCr + DLC.



**Fig. 16** Gràfica força de fricció-càrrega aplicada al scratch test a la mostra de titani + CrC-NiCr + DLC.

#### 4. CONCLUSIONS

Un cop analitzats tots els resultats obtinguts i tots els assaigs realitzats en les diferents combinacions substrat + HVOF + PVD, s'ha arribat a les següents conclusions:

- El recobriments de DLC presenta problemes d'adherència quan es disposa sobre el HVOF de WC-CoCr, en canvi, quan es disposa sobre el de CrC-NiCr s'aconsegueixen resultats molts satisfactoris.
- El recobriments de DLC es el que mostra un millor comportament front el desgast amb un valor del coeficient de fricció estable fins a 40000 voltes d'assaig.
- El recobriments de TiN i TiAlN presenten una major duresa i major mòdul d'elasticitat en comparació amb el de DLC.
- El recobriments de TiN i TiAlN presenten un petit coeficient de fricció però una velocitat de desgast molt elevada (increment del coeficient de fricció a les poques voltes de l'assaig).

- Un dels principals objectius del present treball ha quedat demostrat, ja que s'han obtingut resultats similars, independentment del tipus de substrat utilitzat. Per tant aquesta tècnica es pot aplicar quan es necessiten les característiques superficials del PVD en combinació amb un aliatge lleuger.
- Per garantir una bona adherència entre la capa de HVOF i la PVD, es necessària la realització d'una operació prèvia de polit.
- Aquest procés de recobriments dúplex pot presentar un cost més elevat en comparació amb altres tipus de recobriments dúplex més expandits en el sector industrial.
- El sistema de recobriments estudiats presenten unes propietats mecàniques molt elevades (Duresa Martens i Duresa plàstica).
- La principal aplicació per aquest tipus de sistema de recobriments serien aquelles condicions extremes de treball, on sigui indispensable emprar un component fabricat amb un aliatge lleuger (alumini, magnesi o titani) que requereixi una superfície amb unes elevades propietats mecàniques i un baix coeficient de fricció.