

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ingeniería

Recubrimientos PVD de TiN y CrN sobre fundiciones de hierro con grafito esferoidal: influencia de las características del sustrato y del recubrimiento sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste

Diego Alejandro Colombo

Tesis presentada para optar por el grado académico de:

Doctor en Ciencia de Materiales

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

(INTEMA)

Director

Dr. Juan M. Massone

Co-Director

Ing. Osvaldo J. Moncada

Fecha de presentación: Marzo de 2013



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ingeniería

Recubrimientos PVD de TiN y CrN sobre fundiciones de hierro con grafito esferoidal: influencia de las características del sustrato y del recubrimiento sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste

Diego Alejandro Colombo

Tesis presentada para optar por el grado académico de:

Doctor en Ciencia de Materiales

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

(INTEMA)

Director

Dr. Juan M. Massone

Co-Director

Ing. Osvaldo J. Moncada

Fecha de presentación: Marzo de 2013

Dedicada a mis padres Clara y Mario.

Agradecimientos

A mis directores, Ing. Osvaldo Moncada y Dr. Juan Massone, por el apoyo y la guía que me brindaron para realizar el presente trabajo de tesis.

A la Ing. María Dolores Echeverría por su constante cooperación en el desarrollo del trabajo de tesis.

A las personas que colaboraron en las distintas etapas del trabajo, Dr. Daniel Sosa, Dr. José Porto López, Dr. Pablo Botta, M.Sc. Matías Martínez Gamba, Sr. Juan Blanco, Sr. Eliseo Brito del Pino, Dra. Laura Fasce, Dra. Patricia Suárez, Dr. Raúl Bolmaro, Ing. Alejo Mandri, Dr. Sebastián Laino y Dr. Ricardo Dommarco.

A la empresa Sudosilo S.A. por su desinteresada colaboración en la aplicación de los recubrimientos PVD, especialmente al Ing. Jorge Halabí y al Sr. Alberto Beltramo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional de Mar del Plata por el apoyo financiero otorgado.

A mi familia y amigos por su apoyo incondicional, en especial a Meli y a Benja por aguantarme todos los días.

Esquema de contenidos

Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
2. Objetivos	8
3. Marco teórico	9
3.1. Fundiciones de hierro	9
3.1.1. Formación de estructuras de solidificación	9
3.1.2. Tipos de fundiciones de hierro	11
3.1.3. Fundiciones de hierro con grafito esferoidal	12
3.1.3.1. Fusión del metal base	12
3.1.3.2. Tratamiento del metal base	12
3.1.3.3. Solidificación	13
3.1.3.4. Microsegregación	14
3.1.3.5. Transformaciones en estado sólido	15
3.1.3.6. Fundiciones esferoidales de pequeño espesor	15
3.1.3.7. Clasificación de la FE por tipo de matriz	16
3.1.4. Fundiciones esferoidales austemperadas (ADI)	17
3.1.4.1. Transformación ausferrítica	17
3.1.4.2. Influencia de las variables del tratamiento térmico en la microestructura	18
3.1.4.3. Influencia de los elementos de aleación	20
3.1.5. Estabilidad microestructural de ADI	21
3.2. Tratamientos superficiales	22
3.2.1. Tratamientos de modificación superficial	22
3.2.2. Recubrimientos duros	22
3.2.3. Procesos de deposición de recubrimientos duros	23
3.2.4. Procesos de deposición en estado gaseoso	23
3.2.4.1. Deposición física en fase vapor (PVD)	23
3.2.5. Procesos de deposición en estado gaseoso asistidos por plasma	24
3.2.5.1. Definición de plasma	24
3.2.5.2. Métodos de producción de gases ionizados	24

3.2.5.3. Procesos radiativo-colisionales en descargas eléctricas a baja presión	25
3.2.5.4. Interacción plasma-superficies	27
3.2.6. Principales técnicas PVD.....	28
3.2.6.1 Evaporación.....	28
3.2.6.2. Sputtering	29
3.2.6.3. Plateado iónico	29
3.2.7. Propiedades básicas de los recubrimientos duros	31
3.2.7.1. Espesor de película.....	31
3.2.7.2. Dureza	32
3.2.7.3. Adherencia	33
3.2.7.4. Tensiones residuales.....	34
3.2.7.5. Coeficiente de fricción	35
3.2.8. Efecto de las variables del proceso PVD sobre las propiedades de los recubrimientos	36
3.2.8.1. Propiedades del plasma	37
3.2.8.2. Potencial de referencia del sustrato	37
3.2.8.3. Temperatura del sustrato	38
3.2.8.4. Concentración de impurezas	38
3.2.8.5. Terminación superficial y limpieza del sustrato.....	38
3.2.9. Recubrimientos PVD aplicados sobre ADI	39
3.3. Tribología.....	41
3.3.1. Mecanismos de desgaste.....	41
3.3.2. Desgaste por fatiga de contacto por rodadura (FCR)	41
3.3.2.1. Distribución de tensiones en el contacto ideal	42
3.3.2.2. Relación presión hertziana-resistencia	45
3.3.2.3. Lubricación en FCR	45
3.3.2.4. Distribución de tensiones en el contacto no ideal	46
3.3.2.5. Distribución de tensiones en superficies recubiertas.....	47
3.3.3. Modos de falla en FCR.....	48
3.3.3.1. Falla sub-superficial temprana	48
3.3.3.2. Falla sub-superficial tardía	49
3.3.3.3. Falla superficial temprana	49
3.3.4. Predicción de la vida y el modo de falla.....	50
3.3.5. Estudios de FCR en ADI	52
3.3.6. Estudios de FCR en superficies recubiertas mediante técnicas PVD	53
4. Metodología experimental general	57
4.1. Material de partida	57
4.2 Caracterización metalográfica del material colado	59
4.3. Preparación de las probetas.....	59

4.4. Tratamientos térmicos.....	61
4.5. Caracterización del material tratado térmicamente.....	62
4.5.1 Caracterización metalográfica.....	62
4.5.2. Determinación de dureza.....	62
4.6. Terminación superficial de las probetas.....	63
4.7. Caracterización de las probetas.....	63
4.7.1. Determinación de microdureza.....	63
4.7.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	64
4.7.2.1. Identificación de fases.....	64
4.7.2.2. Determinación de la fracción en volumen de las fases presentes.....	65
4.7.2.3. Determinación de tensiones residuales.....	65
4.7.3. Evaluación de la rugosidad superficial.....	68
4.8. Aplicación de los recubrimientos.....	69
4.9. Caracterización de las muestras recubiertas.....	70
4.9.1. Análisis por DRX.....	70
4.9.1.1. Identificación de fases.....	70
4.9.1.2. Determinación de la orientación cristalográfica preferencial.....	70
4.9.1.3. Determinación de tensiones residuales.....	71
4.9.2. Evaluación de la topografía superficial.....	71
4.9.3. Evaluación de la morfología de la película y medición del espesor.....	72
4.9.4. Mediciones de dureza y módulo elástico.....	72
4.9.5. Evaluación de la adherencia.....	73
4.10. Otras técnicas experimentales utilizadas.....	73
5. Diseño del molde para colar piezas con forma de discos.....	74
5.1. Introducción.....	74
5.2. Desarrollo del molde.....	76
5.2.1. Diseño basado en cálculos empíricos.....	76
5.2.2. Optimización del diseño mediante simulación numérica.....	78
5.3. Construcción del modelo.....	86
5.4. Validación de las simulaciones.....	87
5.4.1. Colada experimental.....	88
5.4.2. Determinación del tiempo de solidificación experimental.....	89
5.4.3. Ajuste de las simulaciones.....	90
5.5. Conclusiones.....	93
6. Efectos del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos y las propiedades del producto ADI recubierto.....	94
6.1. Efectos del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos.....	94
6.1.1. Procesos utilizados.....	94

6.1.2. Resultados obtenidos	94
6.2. Efectos del proceso PVD sobre las propiedades del producto ADI recubierto.....	97
6.2.1. Procesos utilizados	97
6.2.2. Resultados obtenidos	97
6.2.2.1. Fases presentes	97
6.2.2.2. Orientación cristalográfica preferencial	98
6.2.2.3. Topografía superficial	99
6.2.2.4. Espesor de película.....	100
6.2.2.5. Dureza	101
6.2.2.6. Tensiones residuales.....	101
6.2.2.7. Adherencia	103
6.3. Observaciones generales	104
6.4. Conclusiones parciales.....	104
7. Influencia de las características del sustrato sobre las propiedades del producto ADI recubierto	105
7.1. Influencia del conteo nodular y de la temperatura de austemperado	105
7.1.1. Probetas utilizadas	105
7.1.2. Resultados obtenidos	105
7.1.2.1. Orientación cristalográfica preferencial	105
7.1.2.2. Topografía superficial	107
7.1.2.3. Espesor de película.....	109
7.1.2.4. Dureza y módulo elástico	109
7.1.2.5. Tensiones residuales.....	111
7.1.2.6. Adherencia	112
7.2. Influencia del método de terminación superficial.....	114
7.2.1. Probetas utilizadas	114
7.2.2. Resultados obtenidos	114
7.2.2.1. Orientación cristalográfica preferencial	114
7.2.2.2. Topografía superficial	115
7.2.2.3. Espesor de película.....	117
7.2.2.4. Dureza	117
7.2.2.5. Tensiones residuales.....	118
7.2.2.6. Adherencia	119
7.3. Conclusiones parciales.....	119
8. Estudio de la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto.....	121
8.1. Probetas analizadas	121
8.2. Determinación del coeficiente de fricción	122
8.2.1. Procedimiento experimental	122
8.2.1.1. Descripción del tribómetro pin-on-disk.....	122

8.2.1.2. Desarrollo de los ensayos	124
8.2.2. Resultados obtenidos	124
8.3. Estudio de la resistencia a la FCR.....	126
8.3.1. Procedimiento experimental	126
8.3.1.1. Descripción de la máquina de ensayos.....	126
8.3.1.2. Desarrollo de los ensayos	130
8.3.1.3. Contramuestras utilizadas.....	130
8.3.1.4. Determinación de la máxima presión hertziana (p_0) y la carga de trabajo	130
8.3.1.5. Verificación de la carga de trabajo.....	132
8.3.1.6. Predicción del modo de falla	132
8.3.1.7. Criterios de finalización y suspensión de ensayos	133
8.3.1.8. Análisis de datos.....	134
8.3.2. Resultados obtenidos	136
8.3.2.1. Ensayos realizados a $p_0 = 1000$ MPa.....	136
8.3.2.2. Ensayos realizados a $p_0 = 1400$ MPa.....	138
8.3.3. Observaciones generales.....	147
8.4. Conclusiones parciales.....	148
9. Conclusiones generales	149
10. Continuidad del trabajo de investigación	151
11. Publicaciones.....	152
Referencias bibliográficas	153

Resumen

La fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) es un material de aplicación creciente para la producción de componentes mecánicos merced a los costos de producción relativamente bajos y a la amplia gama de propiedades mecánicas que es posible obtener a través de un adecuado ajuste de la composición química y la microestructura. La aparición de las fundiciones esferoidales austemperadas (ADI) ha permitido la sustitución de aceros aleados, fundidos o forjados, y tratados térmicamente en aplicaciones muy diversas, tales como engranajes y otros componentes de la industria agrícola y del transporte.

Por otra parte, es ampliamente sabido que el comportamiento de piezas sometidas a desgaste, fatiga y/o corrosión depende fuertemente de las características de la superficie, principalmente dureza, rugosidad, coeficiente de fricción y tensiones residuales, todas mejorables mediante tratamientos superficiales. Sin embargo, cualquier tratamiento superficial que implique la exposición de ADI a temperaturas elevadas durante tiempos prolongados puede producir transformaciones en la microestructura ausferrítica, con la consecuente alteración de sus propiedades mecánicas, dado que se trata de una estructura metaestable.

La aplicación de recubrimientos duros en capas muy delgadas por deposición física en fase vapor (PVD) es un medio efectivo para mejorar las propiedades de superficie de piezas tratadas térmicamente. La relativamente baja temperatura del proceso PVD (250 a 500°C), respecto a otros tratamientos superficiales, propicia su empleo sobre piezas de ADI.

Hasta el momento, son muy escasas las referencias bibliográficas respecto a la aplicación de recubrimientos PVD sobre ADI y su comportamiento mecánico. No existe información respecto a la influencia del conteo nodular, la temperatura de austemperado y el modo de terminación superficial de los sustratos sobre las propiedades del producto ADI recubierto. No existen referencias en cuanto al efecto de los parámetros del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos y las propiedades de los recubrimientos, cuando se realizan deposiciones a baja temperatura en equipos industriales. Existe muy escasa información respecto a la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo de tesis es estudiar la influencia de las características del sustrato y del proceso de deposición sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto con TiN y CrN mediante técnicas PVD.

Inicialmente se analizó el efecto de distintas combinaciones de parámetros sobre la microestructura de los sustratos (porcentaje en volumen de austenita retenida, dureza) y las propiedades de las muestras recubiertas (fases presentes, orientación preferencial, topografía superficial, espesor de película, morfología,

dureza, tensiones residuales, adherencia), buscando combinaciones de parámetros que optimicen las propiedades de los recubrimientos sin degradar la microestructura de los sustratos.

Se encontró que deposiciones realizadas a temperaturas del orden de los 300°C con tiempos de hasta 240 minutos producen recubrimientos con buenas características en cuanto a espesor, dureza, tensiones residuales y adherencia sin producir cambios significativos en la microestructura de los sustratos de ADI, mientras que deposiciones realizadas a temperaturas por encima de los 400°C provocan una marcada degradación de la microestructura ausferrítica, incluso para un tiempo de exposición de 45 minutos.

Luego de obtener combinaciones de parámetros óptimas, se analizó la influencia de las características de los sustratos (conteo nodular, temperatura de austemperado, método de terminación superficial) sobre las propiedades de las muestras recubiertas.

Se encontró que el conteo nodular, la temperatura de austemperado y el método de terminación superficial no influyen en la orientación preferencial, el espesor de película, la morfología y las tensiones residuales de los recubrimientos. Por su parte, la topografía superficial y la dureza de las muestras recubiertas están afectadas por las características de los sustratos. La adherencia de los recubrimientos no está influenciada por la temperatura de austemperado de los sustratos, mientras que el conteo nodular y el método de terminación superficial ejercen cierta influencia.

Finalmente, se analizó el coeficiente de fricción y el comportamiento a la fatiga de contacto por rodadura (FCR) de ADI de alta resistencia recubierta con TiN y CrN, teniendo en cuenta la influencia del método de terminación superficial de los sustratos y del material del recubrimiento.

Se encontró que el coeficiente de fricción de las muestras recubiertas con TiN es similar al de las muestras sin recubrir, mientras que el de las muestras recubiertas con CrN es significativamente inferior. Los distintos métodos de terminación superficial empleados no afectan el coeficiente de fricción de las muestras recubiertas. La aplicación de los recubrimientos de TiN y CrN no permitió mejorar la resistencia a la FCR de ADI. Por su parte, la vida característica de las muestras recubiertas con TiN resultó inferior a la de las muestras recubiertas con CrN, para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas, mientras que, la vida característica de las muestras rectificadas resultó superior a la de las muestras pulidas.

En consecuencia, puede decirse que el desarrollo del presente trabajo de tesis permitió avanzar en el conocimiento del comportamiento mecánico del producto ADI recubierto mediante técnicas PVD y en el entendimiento de los fenómenos involucrados en la interacción sustrato-recubrimiento.

Abstract

Ductile iron (DI) is increasingly being used for the manufacturing of mechanical components given the relatively low production costs and wide range of mechanical properties achievable after a proper adjustment of the chemical composition and microstructure. The advent of austempered ductile iron (ADI) has allowed the replacement of heat treated alloyed steel, cast or forged, in many different applications, such as gears and other components of the agricultural and transport industries.

On the other hand, it is widely recognized that the performance of engineering materials subjected to wear, fatigue and/or corrosion is strongly dependent on the properties and characteristics of their surface, mainly hardness, surface roughness, friction coefficient and residual stresses, all of them improvable by surface treatments. Notwithstanding this, any surface treatment involving ADI exposure to high temperatures during long periods could produce changes in the metastable ausferritic microstructure and negatively affect the mechanical behavior of the material.

The deposition of thin-hard films by physical vapor deposition (PVD) is an effective means of optimizing the surface properties of heat treated parts. The relatively low processing temperature of the PVD process (200 to 500°C) as compared to other surface treatments promotes its employment on ADI parts.

To the best of the authors' knowledge, the bibliographic references regarding the application of PVD coatings on ADI substrates and its mechanical behavior are very scarce. There is no information available regarding the influence of nodule count, austempering temperature and surface finishing method on the properties of coated ADI samples. There are no references concerning the effect of PVD process parameters on the substrate microstructure and coating properties, when depositions at low temperatures using industrial reactors are performed. There is very little information about the wear resistance of coated ADI samples.

Therefore, the objective of the present work is to study the influence of the substrate characteristics and deposition process on the mechanical properties and wear resistance of ADI samples coated with TiN and CrN by PVD techniques.

Initially, the effects of different deposition conditions on the substrates microstructure (retained austenite content, hardness) and properties of the coated samples (existing phases, preferred orientation, surface topography, film thickness, morphology, hardness, residual stresses, adhesion) were analyzed, in order to find combinations of processing parameters that optimize coating properties without causing degradation of the substrates microstructure.

It was found that depositions carried out at temperatures close to 300°C, with deposition times of up to 240 minutes, promote coatings with good characteristics in terms of thickness, hardness, residual stresses and

adhesion without causing significant changes in the microstructure of ADI substrates, while those performed at temperatures of 400°C and above, caused a clear deterioration of the ausferritic microstructure, even for a deposition time of 45 minutes.

After obtaining the optimal deposition conditions, the effects of the substrate characteristics (nodule count, austempering temperature, surface finishing method) on the properties of the coated samples were analyzed.

It was found that the nodule count, austempering temperature and surface finishing method do not influence the preferred orientation, film thickness, morphology and residual stresses of the coatings. On the other hand, the surface topography and hardness of the coated samples are affected by the substrate characteristics. The coating adhesion is not influenced by the austempering temperature, whereas the nodule count and surface finishing method exert some influence.

Finally, the friction coefficient and rolling contact fatigue (RCF) behavior of high strength ADI coated with TiN and CrN were analyzed, taking into account the influence of the substrate surface finishing method and coating material.

It was found that the friction coefficient of the TiN coated samples is similar to that of the uncoated samples, whereas the friction coefficient of the CrN coated samples is significantly lower. The different surface finishing methods employed do not affect the friction coefficient of the coated samples. TiN and CrN coating depositions did not improve the RCF resistance of ADI. The characteristic life of the TiN coated samples was lower than that of the CrN coated samples for the different surface finishing methods employed, while the the characteristic life of the ground samples was higher than that of the polished ones.

Consequently, it can be said that the development of the present work allowed to progress in the knowledge of the mechanical behavior of PVD coated ADI and to understand the phenomena involved in the coating-substrate interaction.

Capítulo 1

Introducción

Los desarrollos tecnológicos sobre materiales de uso mecánico apuntan hacia objetivos tales como reducción de costo y peso, aumento de la vida útil de las piezas, mayor confiabilidad, mejor comportamiento en servicio y, también, menor impacto ambiental. Como consecuencia el aluminio y otros materiales de baja densidad, comenzaron a reemplazar progresivamente a piezas construidas en acero. Otras soluciones frecuentemente adoptadas consisten en utilizar materiales con alta relación resistencia/peso y secciones delgadas.

Por su parte, la fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) ha extendido su campo de aplicación en la producción de componentes mecánicos, desde su introducción en el mercado en la década de 1950, debido a los costos de producción relativamente bajos y a la amplia gama de propiedades mecánicas que es posible obtener a través de un adecuado ajuste microestructural, tanto en estado bruto de colada como por medio de tratamientos térmicos.

Uno de los tratamientos térmicos más desarrollados en los últimos años es el austemperado, con el que se obtienen las denominadas fundiciones esferoidales austemperadas (ADI). Estas han abierto caminos para la aplicación de las FE en nuevos y promisorios mercados, como en la producción de piezas de muy alta resistencia, debido a sus ventajosas características respecto a los aceros aleados, fundidos o forjados, como son su menor costo y peso, mayor flexibilidad en el diseño de piezas, buen comportamiento a la fatiga, y comparables resistencias a la tracción y al desgaste.

La microestructura de ADI esta formada por una mezcla fina de ferrita acicular y austenita metaestable, de alto carbono. La austenita, queda retenida a temperatura ambiente debido a que el crecimiento de la ferrita bainítica incrementa el contenido de carbono de la austenita adyacente, disminuyendo su temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) por debajo de la temperatura ambiente. La austenita retenida puede disminuir su energía, transformándose en una mezcla de ferrita y carburos, si se le da suficiente temperatura y tiempo, deteriorándose de este modo las propiedades mecánicas del material.

Los últimos avances en la tecnología de producción de las FE, principalmente en lo referido al diseño de los moldes y a las técnicas de fusión y tratamiento del metal líquido, permitieron obtener piezas estructuralmente sanas con espesores menores a los 5 mm. Las mayores velocidades de enfriamiento, respecto a los espesores convencionales, conducen a un marcado aumento del conteo nodular y a un refinamiento de la microestructura de colada, que mejoran las propiedades mecánicas. Esto ha promovido otro impulso en la aplicación de las FE, debido a la alta relación resistencia/peso que es posible obtener.

Por otra parte, es ampliamente sabido que el comportamiento de piezas sometidas a desgaste, fatiga y/o corrosión depende fuertemente de las características de la superficie, principalmente dureza, rugosidad, coeficiente de fricción y tensiones residuales, todas mejorables mediante tratamientos superficiales. Los tratamientos superficiales se refieren tanto a la modificación de las capas superficiales de un material, alterando su microestructura o composición química, como a la aplicación de un recubrimiento, generalmente de un material diferente al del material base (sustrato).

Los tratamientos de modificación superficial convencionales (cementado, nitrurado, carbonitrurado, temple superficial, etc.) y la aplicación de recubrimientos por deposición química en fase vapor (CVD) son algunos de los tratamientos superficiales más comúnmente utilizados. Estos tratamientos se realizan a temperaturas por encima de los 500°C y no son aplicables a piezas de ADI, debido a que a esos niveles de temperaturas se activan los mecanismos de descomposición de la austenita descritos anteriormente incluso para cortos tiempos de exposición.

Por otro lado, los tratamientos termoquímicos asistidos por plasma permiten trabajar a temperaturas menores (350 a 560°C). Para este rango de temperaturas, las velocidades de difusión son muy bajas. Por lo tanto, se requieren tiempos de exposición elevados (mayores a las 10 horas) para obtener espesores de capa similares a los procesos convencionales, situación que también puede ocasionar la degradación de la estructura de ADI.

Un medio efectivo para mejorar las propiedades de superficie de piezas tratadas térmicamente consiste en la aplicación de recubrimientos duros en capas muy delgadas por deposición física en fase vapor (PVD). La baja temperatura del proceso PVD (250 a 500°C) y los relativamente cortos tiempos de exposición, respecto a otros tratamientos superficiales, propicia su empleo sobre piezas de ADI sin deteriorar su microestructura.

Los materiales que constituyen los recubrimientos duros tienen composición cerámica, entendiendo por composición cerámica las distintas fases de óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también de aluminio, boro y silicio. La finalidad principal de los recubrimientos duros es proporcionarle al material tratado mayor dureza y resistencia al desgaste. Sin embargo, también pueden aportar otras propiedades de gran importancia, para aplicaciones específicas, como disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas en la superficie recubierta o producir colores o texturas con finalidad decorativa.

Los recubrimientos duros más ampliamente desarrollados y comercializados son el nitruro de titanio (TiN) y el nitruro de cromo (CrN). El TiN posee alta resistencia al desgaste y se utiliza principalmente en herramientas de corte, en insertos quirúrgicos dada su biocompatibilidad y como recubrimiento decorativo por su color dorado. El CrN posee buena resistencia al desgaste además de una elevada resistencia a la corrosión, y se utiliza principalmente en matrices de inyección de materiales no ferrosos y en matrices de estampado, conformado y embutido profundo de chapas.

Los antecedentes bibliográficos referidos a la aplicación de recubrimientos PVD sobre ADI son escasos, estando la totalidad de los estudios destinados a sustratos de conteos nodulares convencionales (30 a 300 nod/mm²) y temperatura de austemperado de 360°C. En esos trabajos se utilizaron temperaturas de

deposición inferiores a 300°C, sin observar deterioro de la estructura de ADI y se encontró que la aplicación de los recubrimientos produce aumentos de la resistencia a la fatiga y a la corrosión y, fundamentalmente, importantes aumentos de la dureza. En estudios más recientes se analizó el comportamiento a la erosión y a la abrasión de FE austemperada a 360°C encontrando que, sólo la realización de un niquelado electroquímico previo a la aplicación del recubrimiento PVD proporciona un mejor comportamiento frente al desgaste por erosión y una reducción del coeficiente de fricción respecto al ADI sin recubrir.

Hasta el momento, no existen referencias bibliográficas respecto a la influencia del conteo nodular y los nódulos en superficie, de la temperatura de austemperado ni del modo de terminación superficial de los sustratos sobre las propiedades del producto ADI recubierto. No existe información sobre la influencia de los parámetros del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos y las propiedades de los recubrimientos, cuando se utilizan deposiciones a bajas temperaturas en equipos de escala industrial. Existe muy escasa información respecto al comportamiento al desgaste del producto ADI recubierto.

Por lo tanto, el desarrollo del presente trabajo de tesis se considera de fundamental importancia para avanzar en el estudio del comportamiento mecánico del producto ADI recubierto con TiN y CrN mediante técnicas PVD y en el entendimiento de los fenómenos involucrados en la interacción sustrato-recubrimiento, tendiendo así a ampliar el campo de aplicación de las FE a componentes donde sus propiedades de superficie deban adecuarse a los requerimientos de comportamiento funcional.

Capítulo 2

Objetivos

En base a la problemática descrita, el objetivo general del presente trabajo de tesis es evaluar la influencia de las características del sustrato y del proceso de deposición sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto con TiN y CrN mediante técnicas PVD.

Teniendo en cuenta el objetivo general, surgen los siguientes objetivos específicos:

- Determinar fases presentes, orientación preferencial, espesor de película, dureza, adherencia, topografía superficial, morfología, tensiones residuales y coeficiente de fricción de los recubrimientos de TiN y CrN.
- Determinar rangos de valores de los parámetros del proceso PVD que optimicen las propiedades de los recubrimientos sin degradar la microestructura de los sustratos.
- Evaluar la influencia de las características del sustrato (conteo nodular y temperatura de austemperado) en las propiedades del producto ADI recubierto.
- Evaluar la influencia del método de terminación superficial (pulido manual y rectificado) en las propiedades del producto ADI recubierto.
- Evaluar el comportamiento a la fatiga de contacto por rodadura del producto ADI recubierto teniendo en cuenta la influencia de las características del sustrato y del material del recubrimiento.

Capítulo 3

Marco teórico

En este capítulo se describe el estado del arte de los temas abordados en el presente trabajo. En primer lugar se tratan los conceptos metalúrgicos básicos sobre fundiciones de hierro. Luego, los tratamientos superficiales más desarrollados para mejorar el comportamiento mecánico de piezas, especialmente la aplicación de recubrimientos duros mediante técnicas PVD, y, por último, los principales mecanismos de desgaste observados en componentes mecánicos, especialmente la fatiga de contacto por rodadura. Dado su carácter “autocontenido”, el presente capítulo posee una extensión significativa pero que se considera justificada.

3.1. Fundiciones de hierro

El término fundición de hierro se aplica a una familia de metales con una amplia variedad de propiedades. Las fundiciones de hierro, al igual que los aceros, son aleaciones base hierro con carbono como principal elemento de aleación. Los aceros tienen un contenido de carbono menor al 2%, mientras que las fundiciones un contenido mayor al 2%. Además de carbono, las fundiciones de hierro contienen silicio (de 1 a 3%), por lo que se las debe considerar aleaciones ternarias Fe-C-Si.

En general, la fundición de hierro tiene mejores cualidades para la fusión y la colada que el acero debido a su temperatura de fusión más baja y a la existencia de un eutéctico que implica un intervalo de solidificación muy estrecho, proporcionando una elevada fluidez en el estado líquido que se traduce en una excelente capacidad de llenado de los moldes.

3.1.1. Formación de estructuras de solidificación

Para simplificar el estudio de las fundiciones de hierro es común utilizar el diagrama de equilibrio Fe-C, como el mostrado en la Figura 3.1.

La fase rica en carbono en las fundiciones de hierro puede ser grafito (100% de carbono) o cementita (Fe_3C , ~ 6,7% de carbono). El grafito es una fase termodinámicamente estable, mientras que la cementita es una fase metaestable. La formación de la mezcla austenita-grafito a partir del líquido se produce a una temperatura más elevada que la mezcla austenita-cementita.

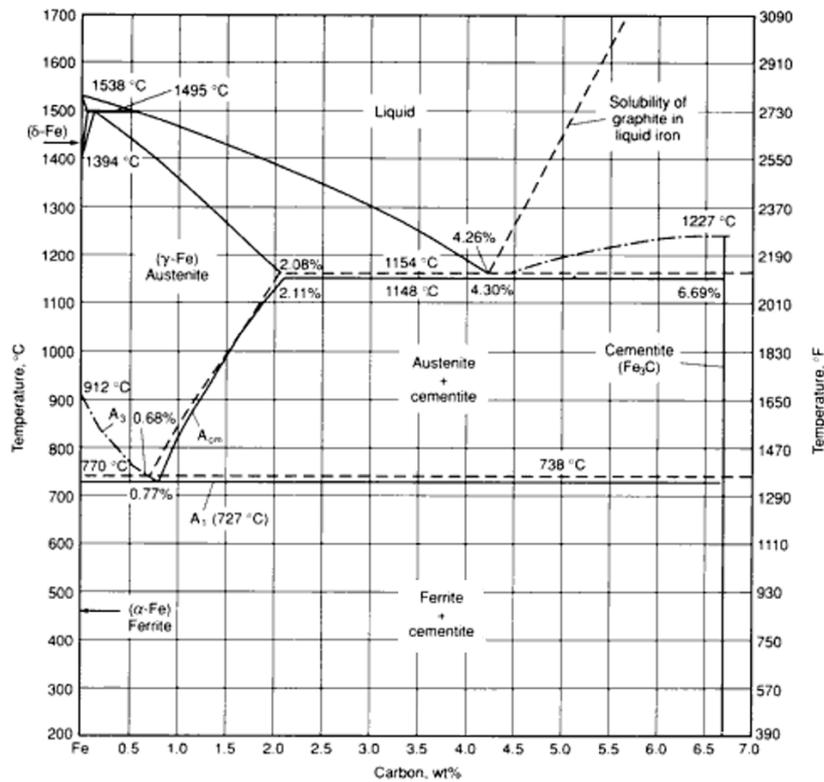


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio Fe-C, donde las líneas punteadas representan el sistema estable (Fe-grafito) y las líneas llenas el sistema metaestable (Fe-Fe₃C)

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, las fundiciones de hierro contienen apreciables cantidades de silicio. La introducción de este elemento adicional hace necesaria la utilización de un diagrama de equilibrio Fe-C-Si. En la figura 3.2 se muestra a modo de ejemplo un corte del diagrama ternario Fe-C-Si correspondiente a un contenido de silicio del 2,5%.

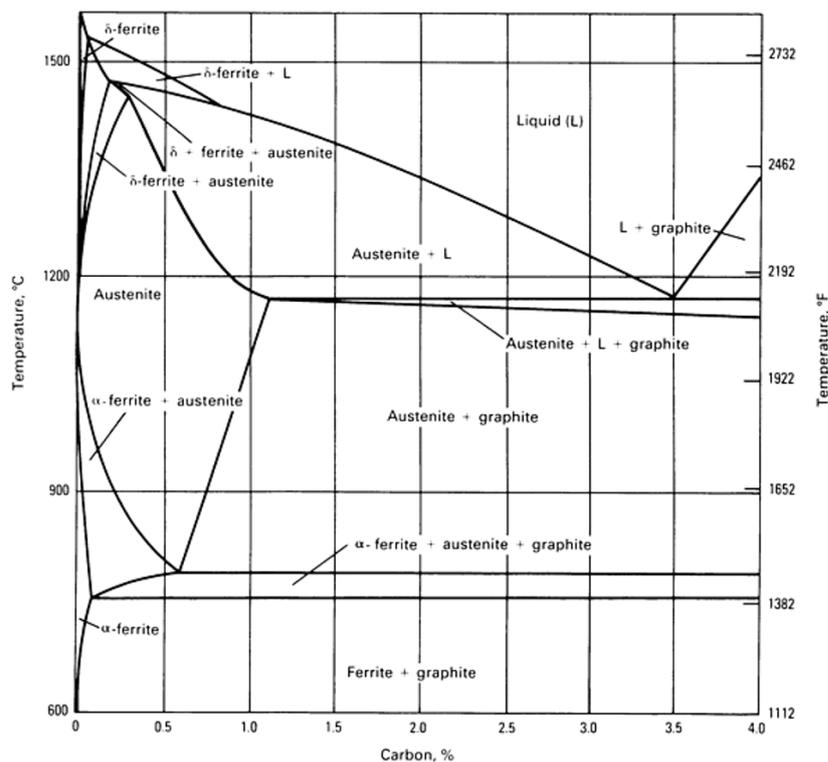


Figura 3.2. Corte del diagrama de equilibrio Fe-C-Si para un 2,5% de Si

Una comparación de los diagramas binario (Fig. 3.1) y ternario (Fig. 3.2) muestra que el silicio altera significativamente las composiciones eutéctica y eutectoide, y la máxima solubilidad del carbono en la austenita. Puede notarse también que la introducción de silicio en el sistema causa que las reacciones eutéctica y eutectoide ocurran sobre un rango de temperaturas y a temperaturas más elevadas que en las aleaciones binarias. El rango de temperaturas en que estas transformaciones ocurren es función del contenido de silicio y se incrementa con el contenido del mismo.

3.1.2. Tipos de fundiciones de hierro

Dependiendo de la composición química, del tratamiento dado al metal en estado líquido y de la velocidad de enfriamiento, las fundiciones pueden solidificar de acuerdo al diagrama de equilibrio estable, metaestable o ambos.

Cuando se trata de aleaciones Fe-C-Si con tenores de Si superiores al 2%, si el régimen de extracción de calor es bajo, la solidificación ocurre de acuerdo al diagrama estable, por lo tanto el eutéctico que se forma será austenita-grafito, y al material se lo denomina “Fundición Gris”. Con subenfriamientos muy altos, la solidificación puede ocurrir siguiendo el diagrama metaestable, en cuyo caso el eutéctico que se forma será austenita-cementita, y el material resultante se conoce como “Fundición Blanca”. A su vez, existe la posibilidad de que la solidificación ocurra en parte de acuerdo al diagrama de equilibrio estable y en parte de acuerdo al diagrama metaestable. En este caso el tipo de fundición obtenido se conoce como “Fundición Atruchada”.

En las fundiciones grises, el grafito puede presentar distintas morfologías, como se muestra en la Figura 3.3.

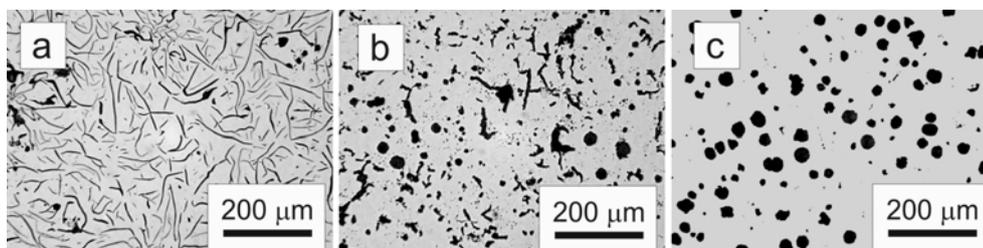


Figura 3.3. Morfología del grafito: (a) laminar, (b) vermicular, (c) esferoidal

La morfología laminar del grafito (A, B, C, D, E según ASTM A247) caracteriza a la “Fundición gris laminar”. En la “Fundición vermicular” el grafito se presenta con una geometría en forma de gusanos. En la “fundición esferoidal” el grafito se presenta en forma de esferoides.

Las propiedades de la fundición gris laminar son influenciadas por el tamaño, cantidad y distribución de las láminas de grafito, y por la dureza de la matriz metálica. Estos factores son controlados principalmente por los contenidos de carbono y silicio de la aleación y por la velocidad de enfriamiento. Velocidades más bajas y contenido mayores de C y Si tienden a producir láminas de grafito más largas y una matriz más blanda.

El proceso de producción de la fundición vermicular requiere del agregado de elementos que favorezcan la nodulización del grafito (magnesio) y otros que, al mismo tiempo, restrinjan la nodulización (titanio,

aluminio). La fundición vermicular presenta ductilidad, propiedades térmicas y resistencias a la tracción, a la fatiga y al impacto superiores a las de una fundición laminar, para una matriz similar.

3.1.3. Fundiciones de hierro con grafito esferoidal

Como se mencionó anteriormente, en la fundición de hierro con grafito esferoidal (FE), el grafito se presenta en forma de esferoides, llamados comúnmente nódulos. Su importancia tecnológica radica en que la forma esferoidal del grafito es la más adecuada para disminuir los efectos de concentración de tensiones y la discontinuidad de la matriz metálica.

La FE fue producida industrialmente e introducida al mercado en la década del '50. A partir de entonces, debido a la gran inversión en investigación y desarrollo pudo lograrse su producción con calidad consistente, lo que ha dado lugar a una creciente utilización en aplicaciones de alto compromiso, reemplazando a aceros fundidos y forjados, con ventajas técnicas y económicas. Es un material de alta resistencia mecánica, dúctil y de bajo costo de producción. Presenta un amplísimo espectro de aplicaciones en la industria automotriz, ferroviaria, agrícola, minera y metalmeccánica en general, abarcando piezas que poseen desde unos pocos gramos hasta toneladas.

Dado que la microestructura final, y por ende las propiedades mecánicas de las FE, están estrechamente relacionadas con los procesos de colada y tratamiento térmico, es necesario un conocimiento profundo de las variables que afectan a dichos procesos.

3.1.3.1. Fusión del metal base

La fusión del metal base, destinado a la obtención de FE, se efectúa en hornos eléctricos o en hornos de cubilote. La fusión en cubilote se encuentra respaldada por muchos años de empleo y presenta ventajas económicas para el caso de grandes volúmenes de producción, pero requiere controles muy estrictos para asegurar la calidad metalúrgica del material y reducir el impacto ambiental. Por su parte, la fusión eléctrica es sencilla, limpia, fiable y ofrece mayor flexibilidad para producir diferentes tipos de fundiciones de hierro, aunque su empleo masivo es mucho más reciente.

3.1.3.2. Tratamiento del metal base

El metal base está constituido por diferentes proporciones de arrabio, chatarra de acero y retorno de fundición. Luego se le agregan los elementos de aleación y posteriormente se efectúa la operación de nodulización, incorporando al metal fundido elementos que promueven el crecimiento esferoidal del grafito. Finalmente, en la etapa de inoculación, se agregan a la mezcla líquida ferrosilicio, u otros inoculantes, con el objetivo principal de generar sitios de nucleación heterogénea en la mezcla e incrementar el número de partículas de grafito. El proceso de inoculación es esencial para minimizar la presencia de carburos eutécticos y para controlar el tamaño, distribución y morfología de la fase grafito.

La mayoría de las FE comerciales tienen composiciones químicas eutécticas o muy próximas a la eutéctica, para favorecer la obtención de piezas sanas por colada al evitar el intervalo pastoso.

3.1.3.3. Solidificación

Dado que la mayoría de las FE comerciales presentan composiciones químicas muy cercanas a la eutéctica, la solidificación se desarrolla con interacción de una fase facetada (grafito) y una no facetada (austenita), obteniéndose un eutéctico irregular. Al momento de su introducción en el mercado, no se tenía un conocimiento certero acerca del mecanismo de formación del grafito esferoidal. Recién en la década del '70 se pudo establecer claramente que el grafito esferoidal se origina en el líquido y desde entonces se continuaron profundizando los estudios.

Una de las teorías más difundidas dentro de la comunidad científica sostiene que una vez que el nódulo de grafito se forma en el líquido, es encapsulado por la austenita, continuando su crecimiento gracias al C que llega desde el líquido mediante difusión. A pesar de ser muy antiguo, este modelo “uninodular” es aún referido, por ejemplo, por *Fraś et al. (1997)*, *Charbon et al. (1997)*, *Liu et al. (1999)* y *Liu (1999)*, supuestamente porque es fácilmente modelable ya que se presenta un único nódulo en cada unidad esférica de solidificación.

Sin embargo, en las últimas décadas se han realizado notables esfuerzos para mejorar el modelo físico anterior, con el objetivo de establecer modelos matemáticos que ajusten mejor con los datos experimentales y correlacionar mejor la estructura de solidificación con las propiedades mecánicas. La evidencia experimental reportada por *Boeri et al. (1989)* y *Sikora et al. (1991)*, indica que la austenita primaria nuclea y crece siempre de forma dendrítica, atrapando varios nódulos entre sus brazos, indicando que un modelo “plurinodular” sería más acertado.

En estudios recientes, *Rivera et al. (2002)* y *Rivera et al. (2008)* reportan que se ha logrado revelar la macro y microestructura de solidificación de las FE. Las muestras coladas normalmente en moldes de arena mostraron que la austenita eutéctica crece como dendritas de gran tamaño, dando origen a una estructura de grano (macroestructura de solidificación) y a un patrón de microsegregación, que caracterizan a la microestructura de solidificación. El patrón de microsegregación permanece prácticamente constante luego de las transformaciones en estado sólido. En base a tales observaciones, los autores proponen el modelo de la Figura 3.4.

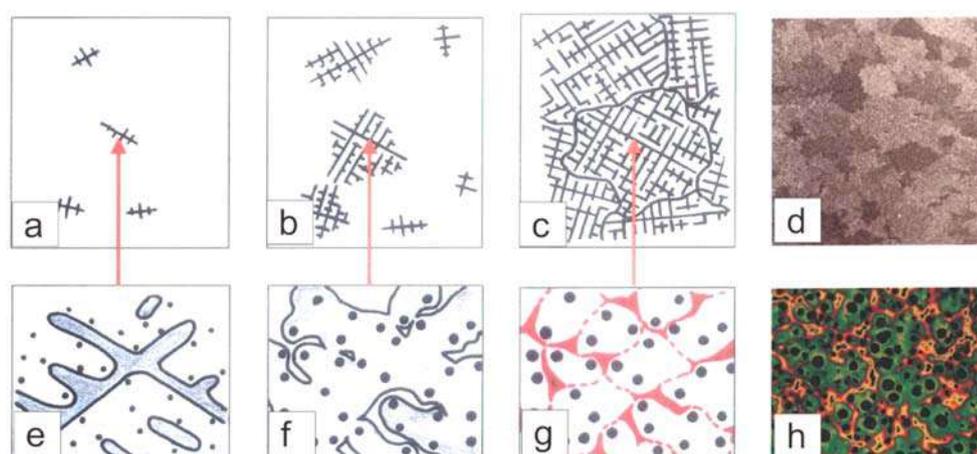


Figura 3.4. Secuencia esquemática de la solidificación de FE: (a), (b) y (c) macroestructura de solidificación, (d) macroestructura real, (e), (f) y (g) microestructura de solidificación, (h) microestructura real

Las Figuras 3.4 (a), (b) y (c) muestran la evolución de la macroestructura de solidificación (en esta escala los nódulos de grafito no son visibles). Las Figuras 3.4 (e), (f) y (g) muestran la evolución de la microestructura de solidificación, correspondiente a las regiones de la macroestructura señaladas con flechas. Según este modelo, la estructura de solidificación resulta formada por granos de austenita eutéctica. Las regiones microsegregadas, y por lo tanto las inhomogeneidades microestructurales asociadas a ellas, se presentan entre los brazos de la austenita dendrítica dentro de cada grano, de acuerdo a la distribución de las regiones coloreadas. Las líneas punteadas, que unen las zonas microsegregadas más próximas, definen áreas cerradas denominadas “células”. La división manual en células se realiza a fin de lograr un parámetro para la cuantificación del grado de dispersión de la microsegregación, pero no se corresponde con una división física real. Las Figuras 3.4 (d) y (h) muestran la macro y la microestructura real tomadas por metalografía, respectivamente.

3.1.3.4. Microsegregación

La microsegregación, al igual que en cualquier aleación metálica, se origina durante el proceso de solidificación, como consecuencia de la partición de los elementos de la aleación entre el sólido que se forma y el líquido que le da origen, y puede ser caracterizada primariamente mediante un coeficiente de partición (k). En sistemas multicomponentes, como es el caso de las fundiciones, los coeficientes de partición se determinan experimentalmente. En general, k se define como:

$$k = \frac{C_S}{C_L}, \quad (3.1)$$

donde C_S es la concentración del soluto en el sólido y C_L es la concentración de soluto en el líquido.

Como se esquematiza en la Figura 3.5, los elementos se pueden dividir en dos tipos según sus características de segregación:

1. Los que segregan directa o normalmente, y poseen un $k < 1$ (lo que significa que la última porción en solidificar es más rica en soluto).
2. Los que segregan en forma inversa, presentando un $k > 1$ (el último líquido en solidificar es más pobre en soluto).

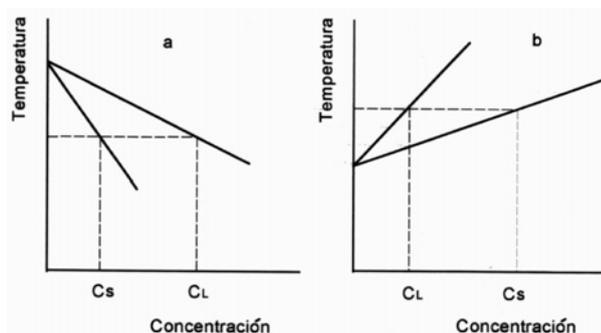


Figura 3.5. Diagramas de fases para elementos con partición: (a) directa, (b) inversa

Todos los elementos de aleación segregan, en mayor o menor grado, durante la solidificación. Por lo tanto, la composición del líquido, a medida que la solidificación progresa, puede ser muy distinta a la composición inicial. De esta manera, la distribución final de los elementos de aleación será heterogénea, y como consecuencia también lo será la microestructura final afectando a las propiedades mecánicas, tal como reportan *Rivera et al. (1995)* y *Rivera (2000)*.

Los tratamientos térmicos posteriores permiten ajustar la microestructura de la matriz, pero no modifican aspectos inherentes a la colada, como son la microsegregación y la distribución de la fase grafito. Por esta razón, se considera que la microsegregación es una de las principales causantes de heterogeneidades en la microestructura final.

3.1.3.5. Transformaciones en estado sólido

Al terminar la solidificación, la matriz de las FE no aleadas, o moderadamente aleadas, es austenita conteniendo aproximadamente un 1,5% de C en solución sólida. A medida que la aleación se enfría, disminuye la solubilidad del C en la austenita. El C reyectado se deposita sobre los nódulos de grafito existentes. A temperaturas inferiores a 730°C, aproximadamente, la austenita no es termodinámicamente estable. Dependiendo de la dispersión de la fase grafito, de la composición química, de la microsegregación y de la velocidad de enfriamiento, la austenita puede transformarse en ferrita, perlita, bainita, martensita, etc., definiendo el tipo de matriz.

3.1.3.6. Fundiciones esferoidales de pequeño espesor

Los avances en la tecnología de la fundición durante las últimas décadas permiten obtener piezas coladas de espesor menor a 5 mm. La disminución del espesor de colada respecto a los espesores convencionales promueve un marcado aumento del conteo nodular, que se expresa como el número de nódulos de grafito por mm² (norma ASTM 247-78). Esto se debe a que las secciones pequeñas están sometidas a mayor subenfriamiento, por lo que aumenta la fuerza impulsora para la nucleación heterogénea. Asimismo, la difusión del C se ve limitada y resulta evidente que para mantener constante el volumen de grafito, al aumentar el número de nódulos deberá disminuir su tamaño.

Estas particularidades conducen también a diferencias significativas en las transformaciones de fase en estado sólido, ya que se modifican las distancias para la migración del C, desde y hacia los nódulos de grafito. Además, el número de sitios preferenciales para la nucleación heterogénea de los microconstituyentes, representados por las interfases nódulos de grafito-matriz metálica, aumenta significativamente. Por lo tanto, se produce un notorio refinamiento de la estructura de solidificación que minimiza la microsegregación y sus efectos no deseados asociados a la heterogeneidad composicional propia de las fundiciones de hierro.

3.1.3.7. Clasificación de la FE por tipo de matriz

De acuerdo al tipo de matriz, las FE se puede dividir en:

- “Fundición Esferoidal Ferrítica”: Posee matriz ferrítica. Se caracteriza por tener buena ductilidad y resistencia al impacto, con una resistencia a la tracción y límite de elástico equivalentes a un acero de bajo contenido de carbono.
- “Fundición Esferoidal Perlítica”: Posee matriz perlítica. Tiene buena resistencia a la tracción y al desgaste, con resistencia al impacto y ductilidad menores que en el caso de la matriz ferrítica. Su maquinabilidad es superior a la de los aceros de propiedades comparables.
- “Fundición Esferoidal Perlítico-Ferrítica”: Es el tipo más común de FE. Posee una matriz compuesta por ferrita y perlita, lo que le confiere propiedades intermedias entre el tipo ferrítico y perlítico, con buena maquinabilidad y bajo costo de producción.

Estos tres tipos de fundiciones son las más comunes, y generalmente son utilizadas en la condición “as cast”. Sin embargo, también se pueden alea y/o tratar térmicamente para producir alguno de los siguientes tipos, con un amplio rango de aplicaciones adicionales:

- “Fundición Esferoidal Martensítica”: Se logra por medio de un tratamiento térmico de temple y revenido. Generalmente se agregan aleantes para aumentar la templabilidad y evitar la formación de microconstituyentes no deseados, como la perlita. La matriz resultante tiene muy alta resistencia a la tracción y al desgaste, pero baja ductilidad y tenacidad.
- “Fundición Esferoidal Austenítica”: Esta variante, comúnmente aleada con altos tenores de Ni, que estabilizan la austenita hasta temperatura ambiente, ofrece buena resistencia a la corrosión. Es no magnética, posee buena estabilidad dimensional y buena resistencia a la tracción a elevadas temperaturas.
- “Fundición Esferoidal Austemperada” (ADI): Es la variante más moderna de las FE. Posee matriz ausferrítica, esto es una mezcla fina de ferrita acicular y austenita enriquecida en carbono. Se logra sometiendo una FE convencional a un tratamiento térmico de austemperado. Las ADI tienen una resistencia a la tracción significativamente superior a la de las FE perlíticas y presentan notable ductilidad y tenacidad. Es, además, un material con muy buena resistencia a la fatiga y al desgaste.
- “Fundición Esferoidal Austemperada con carburos libres” (CADI): Es una variante de las ADI de reciente introducción en el mercado mundial. La presencia de carburos dispersos en una matriz ausferrítica le confiere notables mejoras en la resistencia a la abrasión y desgaste. Este tipo de matriz hace también que su resistencia al impacto resulte superior a la de otras variantes de fundición con carburos.
- “Fundición ADI Dual Phase”: Comprende la variante más moderna de las ADI y presenta diferentes cantidades de ferrita libre (alotriomórfica) y ausferrita. Se obtiene mediante un tratamiento de austenizado incompleto, seguido de una etapa final de austemperado. Las diferentes combinaciones de

las fases presentes permiten ampliar aún más el rango de propiedades obtenibles, siendo destacable el incremento de la fractoténacidad para algunas microestructuras.

3.1.4. Fundiciones esferoidales austemperadas (ADI)

Como se mencionó anteriormente, las fundiciones esferoidales austemperadas (ADI, del inglés Austempered Ductile Iron), constituyen una variedad de FE cuya microestructura se obtiene mediante un tratamiento térmico de austemperado y presentan excelentes combinaciones de resistencia y tenacidad.

El tratamiento térmico de austemperado involucra tres operaciones:

1. Austenizado, consiste en un calentamiento hasta temperaturas comprendidas en el rango de 815 a 925°C y un posterior mantenimiento a esta temperatura para obtener una matriz totalmente austenítica, con un contenido de C controlado y homogéneo.
2. Enfriamiento hasta la temperatura de austemperado, lo suficientemente severo como para evitar la formación de microconstituyentes a temperaturas intermedias (Figura 3.6).
3. Austemperado, consiste en el mantenimiento isotérmico a una temperatura comprendida generalmente en el rango de 200 a 400°C. En este período se produce la descomposición de la austenita en sus productos de reacción, más conocida como transformación ausferrítica.

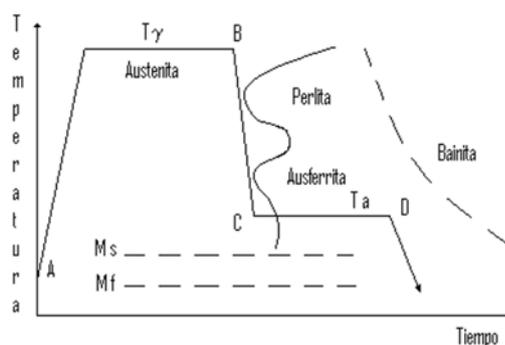


Figura 3.6. Diagrama esquemático del ciclo térmico para obtener ADI

3.1.4.1. Transformación ausferrítica

La nucleación de la ausferrita ocurre principalmente en la interfaz nódulos de grafito-matriz metálica, y en los bordes de grano austeníticos. El crecimiento prosigue dentro de la matriz terminando en las últimas regiones en solidificar (zonas LTF, del inglés Last to Freeze). El proceso de transformación isotérmica se divide en dos etapas de acuerdo a los productos obtenidos en el mismo. Durante la primera etapa, la ferrita (fase pobre en carbono) nuclea y crece en forma de agujas dentro de la austenita. El excedente de carbono es reyectado desde las placas de ferrita en crecimiento hacia la austenita circundante. El contenido de Si (2 a 3%) de estas fundiciones evita o retarda la formación de carburos. La austenita continúa enriqueciéndose en C mientras progresa la transformación, deprimiendo la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) hasta valores por debajo de la temperatura ambiente.

Si el mantenimiento isotérmico se prolonga demasiado, la austenita enriquecida en C se descompone en una mezcla de ferrita y carburos, termodinámicamente más estables. Esto se conoce como segunda etapa de

la transformación y es indeseable, ya que la presencia de carburos en la microestructura causa considerable reducción de la ductilidad y la tenacidad del material.

3.1.4.2. Influencia de las variables del tratamiento térmico en la microestructura

3.1.4.2.1. Austenizado

Esta etapa se realiza a una temperatura por encima de la crítica superior correspondiente al intervalo intercrítico Ferrita-Austenita-Grafito que caracteriza a las aleaciones Fe-C-Si. Generalmente esta temperatura es superior a 850°C. La velocidad de calentamiento no ejerce influencia en las microestructura final de la fundición, la que sí es afectada por la temperatura a la cual se realiza y por el tiempo de mantenimiento.

Temperatura de austenizado

Contrariamente a lo que ocurre en los aceros, la temperatura de austenizado modifica la cantidad de C en solución en la austenita, como puede verse en un corte del diagrama Fe-C-Si (Figura 3.2). *Gundlach et al. (1984)* reportan que si se eleva en exceso la temperatura de austenizado, se incrementa el contenido de carbono de la austenita y su tamaño de grano. Esto conduce a una reducción en la velocidad de reacción ausferrítica. Como resultado, la primera etapa de transformación puede no completarse, quedando austenita no enriquecida en las zonas LTF. Si no hay elementos de aleación que la estabilicen, esta austenita no enriquecida puede transformarse en martensita durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Tiempo de austenizado

La obtención de una matriz totalmente austenítica, con un contenido de C y de elementos de aleación uniformes, requiere de tiempo suficiente para que se produzca primero la transformación austenítica y posteriormente la saturación en C de la austenita. Debido a que este proceso necesita de la difusión del C en estado sólido, el tiempo de permanencia a la temperatura de austenizado dependerá del conteo nodular, de la estructura de partida de la matriz y de la temperatura a la que se realiza el tratamiento. Normalmente, una hora de mantenimiento, luego que toda la pieza alcanzó la temperatura de austenizado, es suficiente para lograr una estructura homogénea.

Por otra parte, en condiciones normales de proceso, extender el tiempo por encima del necesario para lograr la austenización total no altera las propiedades mecánicas finales, y tal como muestra *Kovacs (1991)* sólo incrementa innecesariamente el costo de manufactura.

3.1.4.2.2. Enfriamiento hasta la temperatura de austemperado

Aún cuando esta etapa es la más corta de todo el proceso (sólo unos segundos) reviste gran importancia sobre el resultado final. Las condiciones de enfriamiento deben ser tales que permitan evitar la formación de perlita y alcanzar la temperatura de austemperado en todo el volumen de la pieza antes del inicio de la transformación ausferrítica.

En la Figura 3.7 se esquematiza un diagrama TTT (temperatura-tiempo-transformación) donde se presentan tres posibles condiciones de enfriamiento. En la curva 1, el enfriamiento es lo suficientemente

severo para llegar a la temperatura de transformación ausferrítica sin que se produzca previamente la nucleación de otras fases. En las curvas 2 y 3, antes de llegar a la temperatura de austemperado se dan las condiciones para que nucleee perlita y/o ferrita. Este podría ser el caso de una pieza de gran sección, cuyas condiciones de enfriamiento varían a medida que se considera un punto más alejado de la superficie. Como resultado, la microestructura final será producto de las reacciones ocurridas a diversas temperaturas y presentarán distintas propiedades mecánicas locales. Tales inhomogeneidades causan deterioros en las propiedades mecánicas.

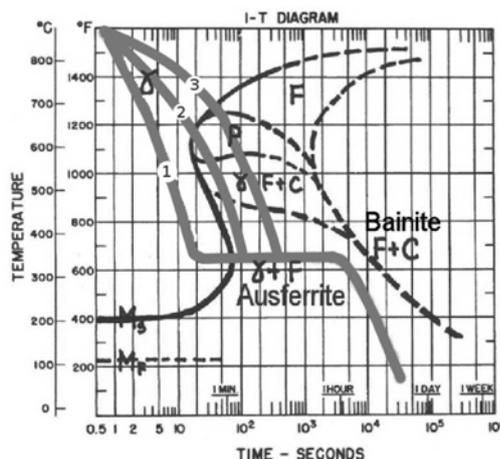


Figura 3.7. Diferentes curvas de enfriamiento hasta la temperatura de austemperado

3.1.4.2.3. Austemperado

Esta etapa es la más importante, dado que en ella se obtiene la microestructura final, la cual es fuertemente dependiente de la temperatura y tiempo empleados.

Temperatura de austemperado

La morfología de la ausferrita y las cantidades relativas de ferrita y austenita enriquecida formadas durante la primera etapa de la transformación están principalmente determinadas por la temperatura de mantenimiento isotérmico elegida.

Austemperados a temperaturas del rango superior (300 a 400°C), dan lugar a la producción de una estructura ausferrítica consistente en placas o agujas de ferrita, relativamente gruesas, embebidas en una matriz de austenita enriquecida en C.

Cuando el austemperado se realiza a temperaturas inferiores (200 a 300°C), la movilidad del C se ve restringida, por lo cual los productos de reacción se afinan progresivamente, asemejándose a la bainita obtenida en los aceros. Algunos autores, como *Nieswaag et al. (1984)* y *Gundlach et al. (1984)*, han evidenciado la existencia de precipitados de carburos “épsilon” entre las placas de ferrita formadas a bajas temperaturas.

Tiempo de austemperado

Dado que el propósito del tratamiento es producir una matriz totalmente ausferrítica, el tiempo de austemperado debe ser suficiente para completar la primera etapa y a la vez no permitir que comience la

segunda. Es decir, que el mantenimiento a temperatura de austemperado debe realizarse dentro de un período acotado, conocido como “ventana” del proceso, como puede verse en la Figura 3.8.

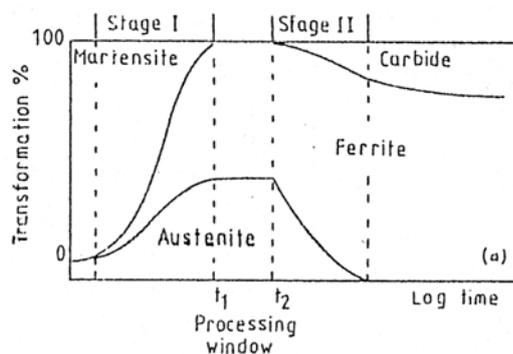


Figura 3.8. Evolución de la microestructura de ADI con el tiempo de austemperado

Si el tiempo de austemperado es inferior a t_1 , el grado de avance de la transformación será inferior al 100% y quedará un porcentaje de austenita no enriquecida ni estabilizada, que transformará a martensita durante el enfriamiento final.

Si el tiempo empleado es mayor a t_2 , se iniciará la segunda etapa caracterizada por la precipitación de ferrita y carburos de hierro a partir de la austenita enriquecida, causando una disminución en la tenacidad que caracteriza a las ADI.

Se deduce entonces que la extensión del período ó “ventana”, entre el final de la primera etapa y el inicio de la segunda, es crítico para obtener propiedades óptimas. No obstante, de ser necesario es posible ampliarlo mediante el uso de aleantes adecuados.

3.1.4.3. Influencia de los elementos de aleación

La composición química es un factor determinante en el procesamiento de las FE en general y de las ADI en particular, y puede afectar la microestructura y las propiedades finales. La adición de elementos de aleación permite obtener valores de tenacidad y ductilidad adecuados, aumentar la austemperabilidad, retrasando el inicio de la transformación perlítica y ferrítica, posibilitar que la transformación ausferrítica ocurra en toda la pieza y evitar el inicio de la segunda etapa, ampliando la ventana del proceso. Estos efectos se obtienen actuando sobre la solubilidad del C en la matriz metálica o retrasando la cinética de la reacción, según el efecto que cada tipo de aleante ejerza individualmente o como conjunto.

Los aleantes pueden ser divididos básicamente en dos grupos:

- Elementos de segregación directa: Segregan hacia las zonas LTF y son formadores de carburos, pero también incrementan la solubilidad del C en la austenita, estabilizan la austenita y retrasan el crecimiento de la ferrita acicular. En este grupo se encuentran el Mn (hasta 0,3%), Cr (hasta 0,1%), V (hasta 0,1%) y Mo (hasta 0,3%). Este último es muy utilizado dado que retrasa el inicio de la transformación perlítica sin modificar marcadamente la transformación ausferrítica, sin embargo, su contenido se limita porque disminuye la tenacidad y la ductilidad.

- Elementos de segregación inversa: Son grafitizantes y, por lo tanto, no forman carburos. Se caracterizan por segregarse hacia las primeras zonas en solidificar y en general aumentan el tiempo de transformación y demoran el inicio de la última etapa. Pertenecen a este grupo el Cu (hasta 0,8%), Ni (hasta 2%), y Si (2 a 3%). El Si es el responsable de que la transformación se produzca en dos etapas, dilatando el tiempo entre ellas. Afecta la velocidad de difusión del C y su solubilidad. El Cu y el Ni se adicionan para mejorar la austemperabilidad, dado que estabilizan la austenita de alto contenido de C y permiten un mayor tiempo de austemperado sin afectar mayormente la tenacidad, tal como refieren en su estudio *Lee et al. (1988)*.

3.1.5. Estabilidad microestructural de ADI

Un componente es considerado estable si las variables externas (tensión, deformación, temperatura, radiación, etc.) no comprometen su comportamiento en servicio. Los ejemplos de las características deseables durante el servicio pueden ser tan simples como el mantenimiento de la dimensión deseada (estabilidad dimensional), el mantenimiento de la capacidad de carga (estabilidad mecánica) o la resistencia a las transformaciones en estado sólido (estabilidad microestructural) durante la carga y las exposiciones a temperatura elevada.

La estabilidad microestructural de ADI depende directamente de la estabilidad de la austenita enriquecida en carbono producida durante el austemperado, la cual se encuentra en un estado termodinámicamente inestable. Sin embargo, la baja movilidad atómica existente a temperatura ambiente hace que esta fase alcance un estado metaestable, que puede transformarse en una mezcla de ferrita y carburos, disminuyendo su energía libre.

La descomposición de la austenita se produce si se dan las condiciones de temperatura y tiempo necesarias, en particular bajo dos condiciones: tiempos de austemperado excesivamente largos (segunda etapa de la transformación ausferrítica) y recalentamientos de la estructura de ADI a temperaturas por encima de la ambiente (envejecimiento).

Uno de los trabajos más importantes referidos al estudio de la estabilidad térmica de ADI corresponde a *Massone (1997)*, quien estudió el efecto de la exposición de ADI a alta temperatura sobre su microestructura y sus propiedades mecánicas. Muestras austemperadas a 280 y 360°C fueron expuestas a temperaturas entre 200 y 580°C por tiempos de hasta 456 horas. En las muestras austemperadas a 360°C observó que no se producen cambios en su microestructura luego de la exposición a temperaturas en el rango de 200 a 300°C por tiempos de hasta 456 horas, mientras que a una temperatura de 580°C la estructura acicular comienza a desaparecer a los 30 minutos, originando un patrón globular. Para mayores tiempos de exposición, desaparece la estructura globular y aparece ferrita recristalizada en torno a los nódulos de grafito. Luego de 48 horas, la microestructura es prácticamente ferrítica con pequeñas regiones de carburos globulares en los contornos celulares. La dureza no varía significativamente para temperaturas de hasta 380°C, dentro de los tiempos de permanencia estudiados. Mayores temperaturas provocan progresiva disminución de la dureza. La resistencia a la rotura permanece prácticamente constante para temperaturas de 200°C con tiempos de hasta 456 horas. Para temperaturas de hasta 450°C, la resistencia disminuye levemente luego de las 140

horas. Para temperaturas más altas, la resistencia disminuye drásticamente. El alargamiento a la rotura es sumamente sensible a la exposición a temperatura. A 300°C se observa una notable caída del mismo. La caída en la deformación está acompañada por una marcada disminución de la resistencia al impacto. Después de 24 horas a 380°C, la resistencia al impacto se reduce a aproximadamente un 35% de su valor inicial. Los cambios observados en la microestructura y en las propiedades mecánicas de las muestras austemperadas a 280°C son cualitativamente similares a los que se presentan en las austemperadas a 360°C, sin embargo, en las primeras tienden a hacerse a menores temperaturas o para menores tiempos, indicando una menor estabilidad.

Conforme a los resultados obtenidos por *Massone (1997)*, debe prestarse particular atención cuando se utilizan piezas de ADI que, en funcionamiento o durante un procesamiento posterior al austemperado, se vean sometidas a temperaturas superiores a los 300°C durante tiempos prolongados, ya que se pueden activar los mecanismos de descomposición de la austenita previamente mencionados.

3.2. Tratamientos superficiales

El comportamiento de piezas sometidas a desgaste, fatiga y/o corrosión depende fuertemente de las propiedades y características de su superficie, principalmente la dureza, rugosidad superficial, coeficiente de fricción y tensiones residuales, todas mejorables mediante tratamientos superficiales.

Los tratamientos superficiales comprenden dos diferentes clases de procesos, aquellos que modifican la capa superficial de un material alterando su microestructura o composición química y otros que producen la deposición de un recubrimiento, generalmente de un material diferente al del material base (sustrato). Ambos, tienen como objeto adaptar las propiedades superficiales del material tratado a sus requerimientos de comportamiento funcional.

3.2.1. Tratamientos de modificación superficial

Los tratamientos de modificación superficial pueden dividirse en dos grupos según alteren o no la composición química de las capas superficiales del material tratado.

Entre los que no alteran la composición química del material se destacan el temple superficial, el shot peening, el endurecimiento superficial por haz de electrones o láser y la fusión superficial por haz de electrones, láser o TIG (tungsten inert gas). Entre los que alteran la composición química del material se pueden mencionar a la implantación iónica y a los tratamientos termoquímicos de cementado, nitrurado, carbonitrurado y boronizado. El objetivo principal de estos tratamientos es aumentar la dureza de la superficie del material, manteniendo un núcleo más blando y tenaz.

3.2.2. Recubrimientos duros

Se entiende por recubrimientos duros aquellos materiales que se depositan sobre la superficie de una pieza con la finalidad principal de proporcionarles mayor dureza y resistencia al desgaste. También pueden aportar otras propiedades de gran importancia, para aplicaciones específicas, como disminuir el coeficiente

de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas en la superficie recubierta o producir colores o texturas con finalidad decorativa.

Los materiales que constituyen los recubrimientos duros pueden ser de composición metálica o cerámica, entendiendo por composición cerámica las distintas fases de óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también de aluminio, boro y silicio. Todos estos compuestos presentan, en mayor o menor medida, durezas elevadas combinadas con estabilidad térmica y química.

3.2.3. Procesos de deposición de recubrimientos duros

Los procesos de deposición de recubrimientos duros pueden dividirse en tres grupos genéricos según el estado de agregación en que se encuentre el material a depositar, tal como describen *Rickerby et al. (1991)*. Estos grupos son los siguientes:

- En solución o spray
- En estado fundido o semifundido
- En estado gaseoso

Entre los procesos de deposición en solución o spray se pueden mencionar el electroplateado (electroplating), el plateado químico (electroless plating) y el sol-gel. Entre los procesos de deposición en estado fundido o semifundido se destacan la proyección térmica (thermal spray) y la soldadura.

3.2.4. Procesos de deposición en estado gaseoso

Los procesos en estado gaseoso cubren técnicas en las que el material del recubrimiento pasa por una fase gaseosa o de vapor antes de ser depositado sobre la superficie a recubrir. Los principales subgrupos son deposición química en fase vapor (CVD, del inglés Chemical Vapor Deposition) y deposición física en fase vapor (PVD, del inglés Physical Vapor Deposition).

En el proceso CVD, especies en estado gaseoso son introducidas en la cámara de deposición, las cuales son activadas en las proximidades del sustrato y reaccionan químicamente para formar un depósito en la superficie del mismo. Las características principales del proceso CVD son su versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos, y su gran capacidad de cobertura, aún para sustratos de geometría compleja. En la técnica CVD clásica, las especies en estado gaseoso son activadas térmicamente. Las altas temperaturas requeridas para la activación de las reacciones químicas (800 a 1200°C) limitan la aplicación de este proceso a ciertos materiales de sustrato, ya que puede degradar su microestructura alterando de este modo sus propiedades mecánicas.

3.2.4.1. Deposición física en fase vapor (PVD)

Los procesos PVD involucran la vaporización del material a depositar desde una fuente sólida o líquida (denominada blanco), el transporte de ese material en forma de átomos o moléculas hacia el sustrato y su posterior condensación sobre el mismo, es decir, no hacen falta reacciones químicas para formar el

recubrimiento como en CVD. Por tal razón, es un proceso que demanda menos temperatura (200 a 500°C) y es posible aplicarlo a materiales de sustrato que se degradan al ser expuestos a altas temperaturas.

En general, los procesos PVD se utilizan para depositar películas con espesores pequeños, desde cientos de nanómetros hasta unos pocos micrones. Estas películas pueden estar constituidas por una sola capa o tener una estructura multicapa.

El material a depositar puede estar constituido por un elemento puro o por una aleación. La incorporación de plasmas a las técnicas PVD permite depositar materiales compuestos usando procesos de deposición reactivos.

3.2.5. Procesos de deposición en estado gaseoso asistidos por plasma

A fin de comprender las ventajas resultantes de incorporar un plasma a los procesos de deposición en estado gaseoso, es necesario definir qué es un plasma y cuales son sus principales características.

3.2.5.1. Definición de plasma

Un plasma es una clase particular de gas ionizado. Tal como describe *Chen (1974)*, los requisitos para que un gas pueda definirse como un plasma es que, desde el punto de vista macroscópico, la concentración de cargas positivas sea prácticamente igual a la de cargas negativas y que sus especies con carga eléctrica tengan un comportamiento colectivo. El término comportamiento colectivo significa que las propiedades del sistema están determinadas por las interacciones electromagnéticas (de largo alcance) y no por colisiones binarias entre partículas neutras (como en el caso de los gases ideales).

3.2.5.2. Métodos de producción de gases ionizados

Salvo casos especiales, los gases ionizados no existen naturalmente sobre la superficie terrestre y deben producirse en condiciones de laboratorio. A tal efecto, debe aportarse energía a las especies del gas neutro, bajo la forma de energía de excitación de transiciones electrónicas, a efectos de romper las ligaduras que unen a los electrones de los orbitales externos con el núcleo atómico.

En la práctica, el aporte de energía puede realizarse utilizando radiación ultravioleta o un láser como fuente de energía radiativa, haces de electrones energéticos, un horno como fuente de energía térmica, o bien utilizando una descarga eléctrica de corriente continua, alterna o pulsada, tal como reportan *Chen (1974)* y *Mattox (1998)*. Las descargas eléctricas en un gas a baja presión ($< 10^{-3}$ Torr) constituyen el método de producción de gases ionizados más utilizado en la práctica para el procesamiento de materiales, ya que son de fácil implementación y permiten un control preciso de las condiciones de trabajo dentro de un amplio rango de parámetros de interés.

Los plasmas de interés para el procesamiento de materiales son formados y mantenidos por campos eléctricos continuos o alternos. En el caso de campos alternos, las frecuencias típicas van desde los 100 kHz, en la zona de bajas frecuencias, a 13,56 MHz, en el rango de radio frecuencia, hasta 2,45 GHz, en el rango de microondas.

3.2.5.3. Procesos radiativo-colisionales en descargas eléctricas a baja presión

Los gases ionizados en una descarga eléctrica a baja presión interactúan a través de colisiones fundamentalmente de tipo binario, las cuales pueden ser de carácter elástico o inelástico, tal como describen *Chen (1974)*; *Chapman (1980)* y *Ohring (1992)*. Las primeras son las más frecuentes en la mayor parte de las descargas de interés y, en ellas, existe solamente un intercambio de energía cinética. Estas colisiones son las responsables de la distribución de energía cinética entre las distintas especies del gas. En las colisiones inelásticas la energía cinética de una de las especies involucradas se transforma en energía interna de la segunda. Estas colisiones, por tanto, son responsables de los procesos de excitación de niveles vibro-rotacionales o electrónicos, ionización y de los procesos radiativos en la descarga.

3.2.5.3.1. Colisiones elásticas

En ausencia de campo magnético, las especies cargadas se mueven bajo efectos del campo eléctrico aplicado y experimentan colisiones entre sí y con las especies neutras del gas, que afectan su movimiento y energía cinética. En general, dado que en la mayor parte de los casos de interés el grado de ionización es bajo ($n_c/n_n \ll 1$, donde n_c y n_n es la concentración de especies cargadas y neutras respectivamente), las especies cargadas colisionan mayormente con especies neutras.

Si se considera el movimiento de las cargas eléctricas bajo efectos del campo eléctrico aplicado, se concluye que los electrones libres, por su menor masa, son los principales receptores del trabajo $W(\tau)$ realizado por el campo eléctrico, por lo que la energía cinética adquirida por los electrones en ausencia de colisiones en un tiempo dado τ es considerablemente mayor que la adquirida por los iones.

Considerando ahora el efecto de las colisiones entre las distintas especies del gas, si se supone en primera aproximación un modelo basado en esferas rígidas en donde una de ellas, de masa m_1 y energía cinética E_1 , choca con una segunda de masa m_2 y energía cinética $E_2 = 0$, el intercambio de energía resultante es:

$$\Delta E = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \quad (3.2)$$

En estas condiciones, si $m_1 \ll m_2$, resulta $\Delta E = [4m_1/m_2]E_1$ y es evidente que la especie incidente pierde una fracción de energía muy pequeña. Por el contrario, si $m_1 \approx m_2$, resulta $\Delta E \approx E_1$ y la especie incidente pierde prácticamente la totalidad de su energía.

El análisis precedente, si bien aproximado, indica que los electrones pierden solo una pequeña fracción de su energía cinética al colisionar elásticamente con los iones ($m_e \ll m_i$). Los iones positivos, por su mayor masa, transfieren eficientemente la energía recibida del campo eléctrico a las especies neutras como resultado de colisiones elásticas. Por esta razón, tanto las especies neutras como los iones positivos alcanzan una energía cinética media similar que es considerablemente inferior a la de los electrones. Considerando que la energía cinética media de una especie dada está vinculada con su temperatura a través de la función de distribución de velocidades y suponiendo que dicha función es del tipo Maxwell-Boltzmann para todas las especies, se obtiene una relación:

$$\frac{m\langle c^2 \rangle}{2} = \frac{3kT}{2}, \quad (3.3)$$

donde m es la masa de la especie considerada, $\langle c^2 \rangle$ su velocidad media cuadrática, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. En consecuencia, puede escribirse:

$$T_e \gg T_i \approx T_n, \quad (3.4)$$

donde T_e , T_i y T_n son las temperaturas correspondientes a los electrones, a los iones positivos y a los neutros, respectivamente.

Por lo tanto, desde el punto de vista térmico, un plasma producido por una descarga eléctrica en un gas a baja presión se comporta como una mezcla de dos fluidos: uno de alta temperatura, compuesto por los electrones libres y otro de baja temperatura, compuesto por las especies pesadas (iones positivos y neutros).

A medida que aumenta la presión del gas, aumenta la frecuencia de colisiones de los electrones con las especies pesadas. En estas condiciones, las especies pesadas aumentan su temperatura a expensas de la energía de los electrones. A partir de cierta presión las distintas especies del gas ionizado adquieren la misma temperatura y el plasma pasa a denominarse “térmico”.

3.2.5.3.2. Colisiones inelásticas

Si bien las colisiones entre las especies de un gas ionizado son mayoritariamente de tipo elástico, existen en menor proporción colisiones inelásticas. En el caso de descargas eléctricas en gases a baja presión, los electrones libres, por su mayor energía cinética, son los principales responsables de las colisiones inelásticas que afectan a las especies pesadas. En particular, la propia ionización del gas es un resultado directo de colisiones inelásticas de los electrones libres con las especies pesadas.

Estas colisiones dan lugar a la excitación de transiciones vibro-rotacionales y electrónicas, disociación molecular, ionización molecular y atómica, y sus correspondientes procesos inversos de desexcitación y recombinación. Existe también en el gas una abundante radiación electromagnética asociada al decaimiento espontáneo de niveles excitados, la cual puede interactuar con las especies pesadas del gas e inducir procesos de fotoexcitación y fotoionización.

Las especies pesadas disociadas, ionizadas y excitadas poseen una reactividad química considerablemente mayor que la de las mismas especies en ausencia de la descarga eléctrica y pueden dar lugar a la formación de nuevas especies, tanto en fase gaseosa como sobre la superficie de un cuerpo inmerso en la descarga. En este último caso, parte de las especies activadas en fase gaseosa próximas al cuerpo son adsorbidas superficialmente y pueden reaccionar químicamente con otras especies superficiales, formando nuevos compuestos. Este mecanismo es la base de los procesos reactivos de tratamiento de materiales por plasma.

El efecto activador producido por las colisiones inelásticas es equivalente al que existiría en un gas denso de muy alta temperatura. La diferencia fundamental en el caso de un gas ionizado a baja presión con respecto al de un gas caliente es la baja temperatura de las especies pesadas (del orden de la del medio ambiente), lo que determina que no se produzca un calentamiento significativo del material a procesar.

3.2.5.4. Interacción plasma-superficies

En toda descarga gaseosa, en la región adyacente a cualquier superficie sólida en contacto con el gas, sea eléctricamente conductora o aislante, se establecen regiones de pequeño espesor que tienen una carga eléctrica neta, tal como describen *Chapman (1980)* y *Mattox (1998)*. Estas regiones, en las que se producen caídas importantes de potencial eléctrico, se denominan “láminas de plasma” y son generalmente observables visualmente, por cuanto su luminosidad difiere de la existente en la región externa a las mismas.

El flujo de especies con carga eléctrica que llega a una superficie esta dado por la siguiente expresión:

$$\Gamma_c = \frac{n_c \langle v_c \rangle}{4}, \quad (3.5)$$

donde n_c es la concentración de especies cargadas y $\langle v_c \rangle$ es su velocidad media.

Dado que la velocidad media de los electrones es superior a la de los iones, el flujo de electrones hacia una superficie sólida es superior al flujo de iones. En consecuencia, la superficie se carga negativamente respecto al plasma y genera un campo eléctrico ϵ que repele a los electrones y atrae a los iones, formándose así una lámina de plasma con una carga neta positiva.

La Figura 3.9 ilustra esquemáticamente los aspectos esenciales de la variación de potencial en una descarga de corriente continua entre dos electrodos con un sustrato aislado entre ambos. El plasma adquiere un potencial V_p que es aproximadamente constante en toda su extensión. Para la mayor parte de las descargas de interés vinculadas al procesamiento de materiales, este potencial es el más negativo en toda la descarga.

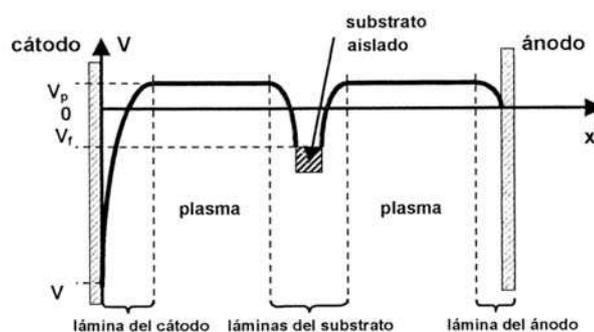


Figura 3.9. Ilustración esquemática de la variación de potencial en una descarga gaseosa de corriente continua

Frente a ambos electrodos se forman láminas de plasma. Si se introduce un cuerpo eléctricamente aislado dentro del plasma, éste se carga negativamente, como se vio anteriormente. Cuando se igualan los flujos de iones y electrones sobre su superficie, éste adquiere un potencial V_f , denominado potencial flotante, que es más negativo que el potencial del plasma circundante. Este valor depende del tipo de gas utilizado en la descarga y de la temperatura electrónica, y está dado por:

$$V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{\pi n_i}{2m_e}\right), \quad (3.6)$$

Para un cuerpo aislado inmerso en un plasma de argón con una temperatura $T_e = 1$ eV, el potencial flotante adquirido por el cuerpo con respecto al plasma es -5,19 V. Como resultado, todo cuerpo aislado inmerso en un plasma experimenta un bombardeo de iones positivos. Este potencial, para el caso de descargas de corriente continua, no es lo suficientemente alto como para afectar significativamente las condiciones superficiales vinculadas con la limpieza o con el crecimiento de un recubrimiento. A tal efecto, es necesario trabajar con sustratos sometidos a un potencial de referencia de aproximadamente 200 a 400 V por debajo del potencial del plasma, lo que puede lograrse en la práctica ubicando el sustrato sobre un electrodo auxiliar o, eventualmente, sobre el cátodo de la descarga.

3.2.6. Principales técnicas PVD

Las principales técnicas PVD son evaporación, sputtering y plateado iónico, tal como describen *Ohring (1992)*; *Mattox (1998)*; *Bunshah (2001)* y *Holmberg et al. (2009)*, entre otros. Las características de cada técnica se describen a continuación:

3.2.6.1 Evaporación

La evaporación es un proceso en donde las especies en fase vapor se producen por aporte de energía térmica. La deposición se realiza en alto vacío, con presiones entre 10^{-5} y 10^{-9} Torr dependiendo del grado de contaminación gaseosa que puede ser tolerado en el recubrimiento. Para este rango de presiones, el camino libre de los átomos y moléculas es grande (5×10^2 a 5×10^7 cm) comparado con la distancia blanco-sustrato. De allí que el material vaporizado se proyecta en línea recta desde la superficie del blanco sin experimentar colisiones durante su trayectoria hacia el sustrato. En estas condiciones, el método se adapta idealmente al recubrimiento de sustratos planos pero tiene limitaciones para piezas de geometría compleja. El aporte de energía térmica puede estar dado por calentamiento resistivo, inducción, haz de electrones, arco eléctrico o láser. La Figura 3.10 esquematiza un proceso de evaporación no reactivo.

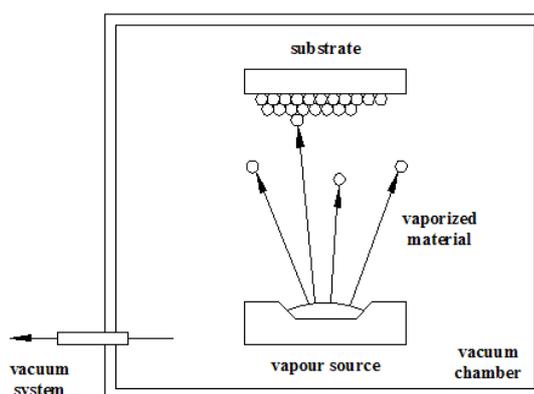


Figura 3.10. Esquema de un proceso de evaporación no reactivo

La incorporación de un plasma a la técnica clásica de evaporación permite la deposición de materiales compuestos utilizando procesos reactivos. En los procesos reactivos el material evaporado del blanco es activado por el plasma. Como resultado de dicha activación se producen reacciones químicas con, por lo menos, uno de los gases del plasma sobre la superficie del sustrato, lo que da lugar a la formación de un

recubrimiento compuesto. Los ejemplos clásicos son la deposición de óxidos (plasma compuesto por un metal puro y oxígeno), nitruros (plasmas que contienen nitrógeno) o carburos (plasmas que contienen metano o acetileno).

3.2.6.2. Sputtering

El sputtering es un proceso de vaporización no térmico en donde las especies en fase vapor son creadas arrancando mecánicamente átomos o moléculas de la superficie del blanco mediante el bombardeo con iones energéticos y no reactivos. En la técnica clásica los iones energéticos se obtienen de un plasma. Las presiones de trabajo típicas varían entre 20 y 100 mTorr. En este rango de presiones, las partículas arrancadas del blanco colisionan aleatoriamente con las moléculas de gas en su trayecto al sustrato y llegan al mismo con velocidades de distinta magnitud y dirección. En estas condiciones el método tiene buena capacidad de cobertura para piezas de geometría compleja. Por otro lado, incorporando un gas reactivo al plasma pueden depositarse recubrimientos compuestos. La Figura 3.11 esquematiza un proceso de sputtering reactivo.

Las energías de los átomos arrancados por sputtering, para una determinada velocidad de deposición, son aproximadamente un orden de magnitud mayor a aquellas obtenidas por evaporación a la misma velocidad. Sin embargo, debido a que la eficiencia del sputtering es baja, las velocidades de deposición son invariablemente uno o dos órdenes de magnitud menores que las velocidades de evaporación.

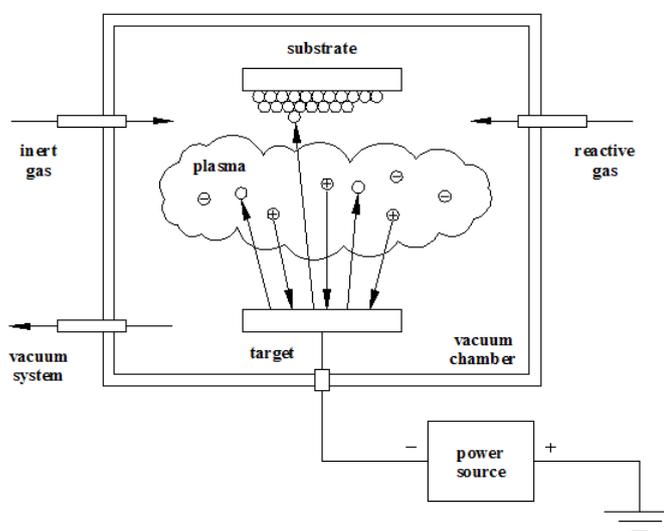


Figura 3.11. Esquema de un proceso de sputtering reactivo

3.2.6.3. Plateado iónico

La técnica de plateado iónico es un proceso de deposición en estado gaseoso en el cual la superficie del sustrato y la película en crecimiento son sometidos a un bombardeo, continuo o periódico, con iones de energía suficiente para causar cambios en el proceso de formación de la película y en sus propiedades. Las especies en fase vapor pueden obtenerse ya sea por evaporación, sputtering o vaporización mediante arco eléctrico.

Los iones energéticos son obtenidos en un plasma formado a partir de una descarga eléctrica en un gas inerte, usualmente argón. Agregando un gas reactivo al plasma, pueden depositarse materiales compuestos. Los iones energéticos son acelerados hacia la superficie del sustrato utilizando un campo eléctrico y colocando al mismo a un potencial negativo respecto al potencial de plasma.

En líneas generales, la deposición bajo el efecto de un bombardeo iónico promueve el desarrollo de una película densa de alta calidad estructural con buenas propiedades de dureza y adherencia, y con tensiones internas relativamente altas. La Figura 3.12 esquematiza un proceso de plateado iónico reactivo.

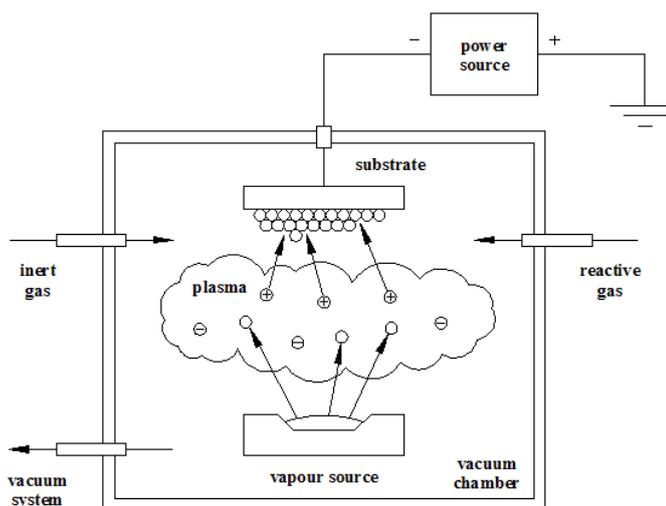


Figura 3.12. Esquema de un proceso de plateado iónico reactivo

3.2.6.3.1. Plateado iónico por arco catódico

Los arcos catódicos resultan muy atractivos en la producción de recubrimientos por su simplicidad comparada con otras tecnologías y por la alta tasa de deposición. En la deposición mediante arco catódico se genera una descarga eléctrica de alta corriente ($\sim 1 - 10^5$ A) y baja tensión ($\sim 20 - 50$ V), pulsada o continua, entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío, tal como describen *Boxman et al. (1995)*.

En la superficie del cátodo, formado por el material a depositar, la corriente se concentra en puntos muy pequeños denominados “spots” ($\sim 1 - 10$ μm de diámetro), que aparecen y desaparecen y se desplazan sobre toda la superficie catódica. En los spots se generan altas densidades de corriente que pueden llegar a 10^{10} A/cm². Uno de los modelos más aceptados para explicar el comportamiento de los spots es el de “pileta líquida”, tal como menciona *Harris et al. (1974)*. Este modelo plantea que en la región del spot se forma una especie de pileta de metal fundido mediante efecto Joule. En esta pileta se vaporizan grandes cantidades de material catódico y, por la elevada temperatura local, se incrementa la emisión termoiónica de electrones formando una nube de plasma en una región próxima al cátodo. Los iones que se encuentran en esta región se repelen electrostáticamente y una fracción de ellos (cercana a la mitad) es eyectada con energías de entre 25 y 150 eV. El plasma generado por el arco eléctrico es utilizado, además, para activar gases reactivos. La Figura 3.13 esquematiza un proceso reactivo de plateado iónico con arco catódico.

Como el material catódico en la región del spot se encuentra fundido, junto con los iones metálicos, también se eyectan gotas de metal líquido. Estas gotas, denominadas microgotas o macropartículas, se

solidifican al alejarse del cátodo y pueden depositarse sobre el sustrato. Acorde a lo reportado por *Disatnik et al. (1987)*, las macropartículas pueden tener diámetros entre 10 nm y 100 μm , siendo mayor su tamaño y número para materiales de bajo punto de fusión. La presencia de macropartículas en los recubrimientos constituye la principal desventaja de esta técnica para determinados campos de aplicación donde se requiere una alta calidad de las películas.

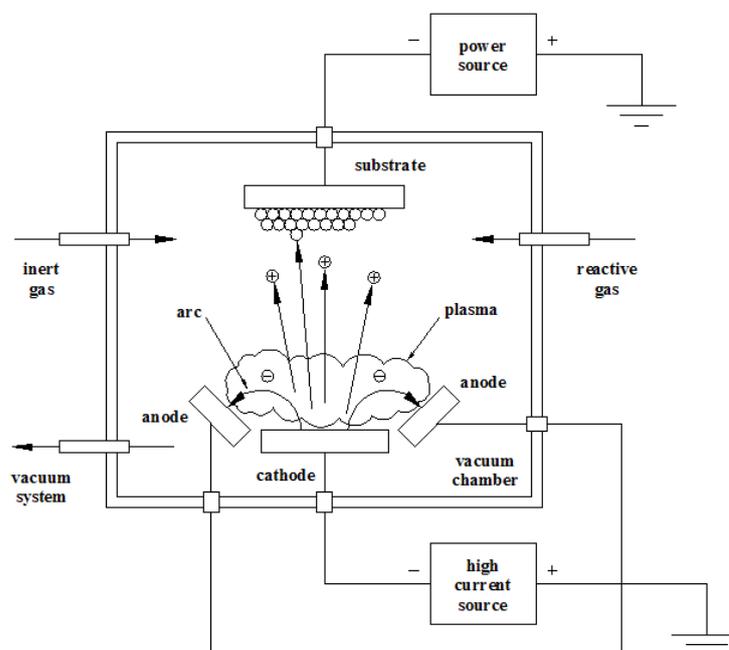


Figura 3.13. Esquema de un proceso reactivo de plateado iónico con arco catódico

3.2.7. Propiedades básicas de los recubrimientos duros

El espesor de película, la dureza, la adherencia, las tensiones residuales y el coeficiente de fricción son propiedades de gran relevancia práctica en el caso de recubrimientos duros para aplicaciones tribológicas. Si bien estas propiedades parecen tener a primera vista una interpretación directa y ser fácilmente caracterizables, basta profundizar su estudio para encontrar que, tanto su interpretación como medición no son triviales. Esta dificultad resulta, en parte, del carácter atomístico de los procesos de deposición en estado gaseoso y, en parte, del hecho que el sustrato y el recubrimiento forman un sistema mecánico único en el que sus partes están íntimamente vinculadas.

3.2.7.1. Espesor de película

El espesor de película está vinculado directamente a propiedades relevantes del recubrimiento, tales como la dureza, la adherencia, las tensiones residuales y el coeficiente de fricción. El espesor de película puede definirse desde un punto de vista geométrico como la longitud característica del recubrimiento en dirección perpendicular a la superficie del sustrato. La Figura 3.14 ilustra los espesores característicos para distintas técnicas de deposición.

Considerando, en particular, los recubrimientos duros para aplicaciones tribológicas producidos mediante técnicas PVD y CVD asistidas por plasma, los espesores típicos son del orden de 1 a 10 μm .

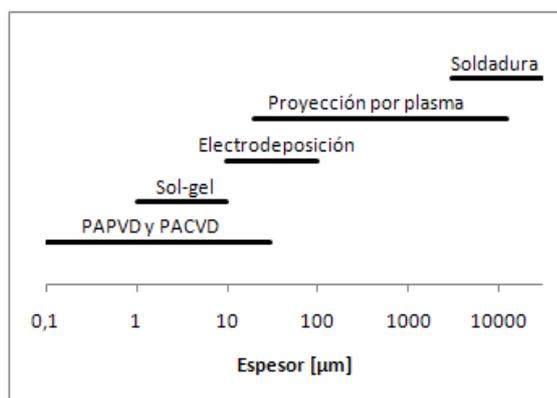


Figura 3.14. Espesores típicos de recubrimientos para distintas técnicas de deposición

3.2.7.1.1. Técnicas de medición del espesor de película

Existen numerosas técnicas de medición del espesor de película. *Ohring (1992)*, *Holmberg et al. (2009)* y *Bhushan et al. (1991)* reportan métodos ópticos para el caso de películas transparentes o reflectantes, o bien basados en observación directa por medio de microscopía óptica o electrónica de barrido, métodos que utilizan fluorescencia de rayos X, efectos eléctricos, magnéticos o electromagnéticos, métodos para la medición durante la deposición utilizando cristales osciladores cuya frecuencia de resonancia depende de la masa depositada, métodos basados en perfilometría o basados en la producción de una impronta por desgaste mediante una esfera abrasiva que permite el cálculo del espesor mediante consideraciones puramente geométricas.

3.2.7.2. Dureza

La dureza de un recubrimiento es una propiedad importante por cuanto condiciona su comportamiento tribológico. La dureza de un material puede definirse conceptualmente como su resistencia a una deformación plástica superficial localizada, producida por otro material más duro (indentador), y está determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura. Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material. En cuanto a los efectos de la microestructura, el tamaño de grano, la estructura de los bordes de grano, las impurezas, las fases dispersas y la textura son los aspectos dominantes.

3.2.7.2.1. Técnicas de medición de dureza en películas delgadas

La medición de dureza de un material se basa en producir una deformación plástica localizada utilizando un indentador de geometría bien definida al que se le aplica una carga conocida (F). Si la superficie de la impronta es S , la dureza (H) se define como:

$$H = \frac{F}{S} \quad (3.7)$$

Las técnicas clásicas de medición de dureza se clasifican en función de la carga aplicada. En general, se habla de macrodureza cuando las cargas son mayores a 1 kg y de microdureza cuando las cargas van desde

10 hasta 1000 g. La geometría del indentador utilizado para medir macrodureza puede ser esférica (Brinell), cónica (Rockwell) o piramidal de base cuadrada (Vickers). Para medir microdureza se utilizan indentadores piramidales de base cuadrada (Vickers) o rómbica (Knoop).

Las técnicas clásicas tienen limitaciones a la hora de determinar la dureza en películas delgadas, ya que la indentación producida tiene un efecto perturbador que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Si el espesor del recubrimiento es menor a ese valor, la medida estará afectada por las propiedades del sustrato y no representará la dureza intrínseca del recubrimiento. Una posible solución para evitar este efecto es reducir la carga aplicada, de modo de reducir el tamaño de la impronta y satisfacer la condición de no perturbación. Sin embargo, en la práctica, el límite de reducción de la carga está dado por la posibilidad de observar claramente la impronta y medir sus dimensiones.

Debido a las limitaciones de las técnicas clásicas se hace necesario recurrir a técnicas de indentación instrumentadas, las cuales fueron desarrolladas para evitar medir las dimensiones de las improntas. La indentación instrumentada permite registrar los valores de carga y desplazamiento durante las secuencias de carga y descarga. A partir de los datos de carga y desplazamiento se puede inferir la superficie de la impronta (área de contacto) y, por lo tanto, calcular la dureza.

Los equipos de indentación instrumentada permiten aplicar cargas entre 0,1 mg y 30 g. Este rango de cargas posibilita la determinación de dureza en películas delgadas sin tener influencia del sustrato. Los indentadores comúnmente utilizados tienen geometría piramidal (Berkovich, Cube corner) y en algunos casos cónica o esférica.

3.2.7.3. Adherencia

La adherencia de un recubrimiento es su propiedad más relevante desde el punto de vista funcional y se refiere a su capacidad para permanecer unido al sustrato en condiciones de servicio y sin degradación en el tiempo. Estrictamente, la adherencia es una propiedad asociada a la interfaz sustrato-recubrimiento y depende de las fuerzas de unión a nivel atómico y de las fuerzas de anclaje mecánico entre ambos materiales.

Sin embargo, considerando el comportamiento mecánico de un sistema sustrato-recubrimiento bajo el efecto de fuerzas externas, las tensiones inducidas por la deformación del conjunto pueden producir fallas cohesivas (fisuras), tanto en el material del recubrimiento como en el del sustrato, con una eventual propagación hacia la interfaz. En consecuencia, una falla de la unión sustrato-recubrimiento puede resultar tanto de fallas de adherencia a nivel interfacial como de fallas cohesivas en el sustrato o en el recubrimiento que den lugar al desprendimiento.

Existen en la práctica distintos tipos de interfases, como se muestra en la Figura 3.15.

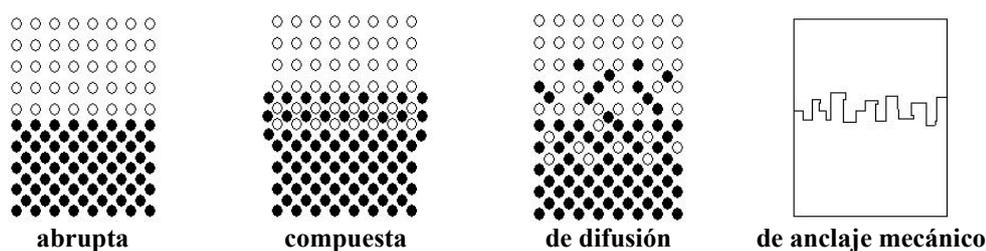


Figura 3.15. Distintos tipos de interfaz sustrato-recubrimiento

En el caso de la interfaz abrupta, no existe afinidad química ni efectos de difusión entre el sustrato y el recubrimiento. En consecuencia, la interfaz queda limitada a una región de unas pocas dimensiones atómicas de espesor donde dominan esencialmente fuerzas de unión débiles, de tipo Van der Waals, que dan lugar a una adherencia relativamente pobre. Por el contrario, si existe afinidad química entre los átomos de ambos componentes del sistema, se forma una interfaz compuesta. Este tipo de interfaz es usualmente frágil como resultado de las tensiones internas generadas por los cambios volumétricos que acompañan las reacciones químicas, por lo que solamente interfases muy delgadas tienen una adherencia satisfactoria, tal como reporta *Ohring (1992)*. Si el efecto dominante es la difusión de las especies del recubrimiento en el sustrato, se forma una interfaz de difusión que se caracteriza por una transición gradual de las propiedades entre ambos materiales. Las interfases de difusión se caracterizan por una alta adherencia. Finalmente, las asperezas superficiales del sustrato favorecen la formación de una interfaz de anclaje mecánico, independientemente de si hay o no afinidad química y/o efectos de difusión entre sustrato y recubrimiento. En este caso, la adherencia está determinada por las propiedades mecánicas de los materiales involucrados y por las características de la estructura interna del recubrimiento, tal como reporta *Mattox (1982)*.

3.2.7.3.1. Técnicas de caracterización de la adherencia

Para el caso de recubrimientos duros, que son altamente adherentes, se utilizan mayormente las técnicas basadas en la indentación y el rayado (*scratch test*). Estas técnicas son de fácil implementación y son aptas para determinar fallas cohesivas resultantes de la deformación del sistema sustrato-recubrimiento. En la industria, la técnica de indentación es ampliamente utilizada como un medio rápido y conveniente para obtener una indicación cualitativa de la adherencia. La técnica de indentación se describe detalladamente en el Capítulo 4.

Por su parte, la técnica de rayado suministra resultados cuantitativos de la adherencia, pero requiere de un equipamiento más costoso. Un equipo estándar cuenta con una punta Rockwell de diamante como indentador. El sistema sustrato-recubrimiento se monta sobre una plataforma que desliza bajo el indentador, con una velocidad fija, durante el ensayo. La fuerza aplicada por el indentador sobre la superficie de la muestra aumenta linealmente con el tiempo. A efectos de determinar la carga crítica de adherencia, se utiliza usualmente un detector de emisión acústica, cuya señal presenta oscilaciones de alta frecuencia cuando se produce la ruptura de la película.

3.2.7.4. Tensiones residuales

Las tensiones residuales se definen como tensiones en el rango elástico que no pueden ser relajadas y quedan en un material luego de ser sometido a algún proceso térmico o mecánico. La deposición de recubrimientos duros está inherentemente asociada con el desarrollo de tensiones residuales en la película debidas al efecto superpuesto de dos componentes:

- Las tensiones intrínsecas. Se deben a la creación de defectos cristalográficos durante el proceso de nucleación y crecimiento de la película sobre el sustrato.

- las tensiones térmicas. Se producen durante el enfriamiento desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente, debido a diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de sustrato y recubrimiento.

Las tensiones residuales en superficies recubiertas generalmente son compresivas. La magnitud de estas tensiones, en ciertas ocasiones, puede llegar a superar los -10 GPa. Las tensiones residuales pueden afectar el comportamiento en servicio del sistema sustrato-recubrimiento. Tensiones residuales compresivas inhiben la nucleación y propagación de fisuras. Tensiones de tracción promueven la propagación de fisuras y son indeseables. Por otro lado, muy altas tensiones compresivas aumentan la probabilidad de desprendimiento espontáneo y catastrófico de la película, tal como reportan *Bull (1999)* y *Cozza et al. (2006)*.

3.2.7.4.1. Técnicas de medición de las tensiones residuales

Existen dos técnicas más ampliamente utilizadas para medir tensiones residuales en superficies recubiertas. La primera se basa en la medición de la deflexión o curvatura de un sustrato delgado antes y después de la deposición del recubrimiento, generalmente mediante interferometría. Conociendo las constantes elásticas del sustrato y el espesor de película, las tensiones residuales pueden calcularse a partir de los radios de curvatura medidos. La segunda se basa en la medición del espaciado interplanar de un determinado plano cristalográfico (hkl) del recubrimiento mediante difracción de rayos X. Conociendo las constantes elásticas del mismo, las tensiones residuales pueden calcularse a partir del espaciado interplanar del plano (hkl) analizado. La técnica de medición de tensiones residuales mediante difracción de rayos X se describe detalladamente en el Capítulo 4.

3.2.7.5. Coeficiente de fricción

La fricción es la resistencia al movimiento que existe cuando un cuerpo desliza (o intenta hacerlo) sobre otro. Se manifiesta como una fuerza que se opone a aquella que produce (o tiende a producir) el movimiento. Esta fuerza resistente es conocida como fuerza de fricción (F_f). La fuerza de fricción se origina en la interacción entre las asperezas superficiales de los cuerpos en contacto. Los eventos de interacción microscópicos entre superficies se denominan mecanismos de fricción. Estos mecanismos son:

- Adhesión. Se debe a la unión de las asperezas superficiales que entran en contacto íntimo. Cuando un cuerpo se mueve respecto a otro estas uniones deben romperse, lo que provoca una resistencia al movimiento. Durante el deslizamiento, nuevas uniones se forman y se rompen continuamente.
- Interacción mecánica de asperezas. Se produce en el movimiento relativo de los cuerpos en contacto, cuando las asperezas del material más duro generan deformación plástica de las asperezas del material más blando y, posteriormente, surcos o rayas en su superficie. Estas interacciones provocan resistencia al movimiento.
- Surcado o rayado (ploughing) por un tercer cuerpo. Se debe a la presencia de partículas atrapadas entre los cuerpos en movimiento relativo. Cuando una partícula dura penetra en un material más blando genera un surco por deformación plástica, lo que provoca una resistencia al movimiento.

El coeficiente de fricción (μ) se define como el cociente entre la fuerza de fricción y la fuerza normal (N) aplicada entre las superficies:

$$\mu = \frac{F_f}{N} \quad (3.8)$$

El coeficiente de fricción depende del par de materiales en contacto, no es una propiedad intrínseca de un material. Además depende de otros factores como las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa), el grado de acabado de las superficies y la velocidad relativa entre las superficies.

3.2.7.5.1. Técnicas de medición del coeficiente de fricción

Para la caracterización del coeficiente de fricción se utilizan distintas técnicas, todas ellas basadas en poner al material de estudio en contacto con un cuerpo de otro material (comúnmente denominado contramuestra), aplicar una carga normal, producir el deslizamiento de un cuerpo sobre otro y medir la fuerza de fricción. Los equipos más utilizados para los ensayos de fricción sin lubricación son los denominados tribómetros pin-on-disk. Para la determinación del coeficiente de fricción en recubrimientos duros, generalmente, como material de la contramuestra se utiliza acero, alúmina (Al_2O_3) o metal duro (WC-Co).

3.2.8. Efecto de las variables del proceso PVD sobre las propiedades de los recubrimientos

Las propiedades de los recubrimientos dependen en forma compleja de las variables que controlan el proceso y de las características de los materiales involucrados. La multiplicidad de variables existentes dificulta su análisis teórico, razón por la cual para un proceso dado, es usual determinar las relaciones de dependencia experimentalmente, modificando una variable por vez dentro de un cierto entorno y observando su efecto sobre la o las propiedades de interés.

En el proceso de deposición de un recubrimiento existen variables de control directo que pueden ajustarse a voluntad previamente o durante la operación. Existen también otros factores que no son controlables durante la operación, vinculados fundamentalmente al diseño del equipo de deposición y que solamente pueden modificarse en base a un rediseño del mismo. Las variables de control directo se indican a continuación:

- Propiedades del plasma.
- Potencial eléctrico de referencia del sustrato con respecto al potencial de plasma.
- Temperatura del sustrato

La concentración de impurezas en fase gaseosa influye en las propiedades de los recubrimientos. Finalmente, el grado de limpieza, la terminación superficial y la geometría del sustrato junto con sus propiedades mecánicas y su compatibilidad fisicoquímica con el material del recubrimiento son también factores a tener en cuenta, por cuanto afectan sensiblemente las propiedades del recubrimiento.

3.2.8.1. Propiedades del plasma

En relación a un proceso de deposición, las propiedades del plasma más relevantes se refieren a la concentración de electrones libres y a la energía cinética media (temperatura) de los mismos. Las variables directas de control de las propiedades del plasma son la presión de la mezcla gaseosa y la tensión aplicada entre electrodos, que determina la corriente eléctrica que circula por el plasma.

El aumento de la corriente eléctrica que circula por el plasma, al aumentar la tensión entre electrodos, produce usualmente un aumento de la concentración de electrones libres, lo que acelera los procesos de formación de especies activadas y da lugar a un incremento de la velocidad de crecimiento de la película.

El efecto de la presión es menos predecible. En principio, un aumento de la presión se corresponde con una mayor concentración de especies que podrían depositarse sobre el sustrato y, por consiguiente, con una mayor velocidad de crecimiento de la película. No obstante, también se corresponde con una mayor frecuencia de colisiones de los electrones (al aumentar la concentración de especies neutras), que da lugar a una reducción de la temperatura de los electrones y a un menor grado de ionización del plasma, lo que conduce a una reducción de la velocidad de formación de especies activadas y, por consiguiente, a una reducción de la velocidad de crecimiento de la película. Ambos efectos son opuestos y dependerá de las condiciones particulares de cada proceso cual de los dos es el dominante.

3.2.8.2. Potencial de referencia del sustrato

Como se mencionó anteriormente, cuando el sustrato está sujeto a un potencial de referencia negativo respecto al plasma, su superficie queda expuesta a un bombardeo de iones positivos provenientes del plasma. Los efectos principales del bombardeo iónico, según *Mattox (1998)*, son:

Antes de la deposición:

- Eliminación de capas de óxidos superficiales y gases adsorbidos, dejando así una superficie limpia que ayuda a promover una buena adherencia del recubrimiento.
- Modificación de la topografía superficial del sustrato, formando una superficie rugosa a nivel microscópico que promueve una buena adherencia.

Durante la deposición:

- Eliminación de impurezas y especies débilmente unidas a la superficie.
- Aumento de la densidad de nucleación por formación de defectos superficiales.
- Incremento de la movilidad superficial de las especies depositadas como resultado del aporte de energía térmica resultante del bombardeo iónico, lo que conduce al desarrollo de un recubrimiento con mayor perfección estructural.
- Generación de tensiones internas compresivas en el material del recubrimiento. El desarrollo del recubrimiento bajo efectos del impacto de iones positivos conduce a formar una red cristalina con átomos en posiciones más próximas entre sí que en el caso de un sólido del mismo material formado metalúrgicamente. Este hecho mejora, en ciertas condiciones, el comportamiento en servicio.

3.2.8.3. Temperatura del sustrato

La temperatura del sustrato controla los procesos de difusión durante el crecimiento del recubrimiento y afecta en forma directa la estructura del mismo. En particular, una alta temperatura favorece la desorción de impurezas, promueve la difusión superficial de los átomos adsorbidos hacia posiciones de equilibrio y favorece la coalescencia de los centros de nucleación. En esas condiciones, el recubrimiento se desarrolla con una mayor perfección estructural y con una mayor densidad. Por lo tanto, tiene mejores propiedades mecánicas que un recubrimiento similar producido a menor temperatura, tal como reportan *Mattox (1982)* y *Ohring (1992)*.

3.2.8.4. Concentración de impurezas

En todo proceso de deposición existen, en mayor o menor grado, impurezas en fase gaseosa en adición a las especies que se utilizan para formar el recubrimiento. Estas impurezas tienen diferentes orígenes. Una posible fuente son gases tales como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno o vapor de agua resultantes del desgase de las superficies internas del equipo de deposición y de pequeñas pérdidas de vacío. Las impurezas también pueden provenir de vapores de aceite de las bombas de vacío que migran en contracorriente hacia la cámara en caso de no contarse con trampas adecuadas.

Las impurezas depositadas pueden reaccionar con el material del recubrimiento y formar compuestos, permanecer en solución en posiciones intersticiales o sustitucionales, o bien migrar hacia la superficie externa como hacia la interfaz. En consecuencia, las impurezas pueden modificar el proceso de nucleación y la estructura de la película, alterando así sus propiedades mecánicas.

3.2.8.5. Terminación superficial y limpieza del sustrato

3.2.8.5.1. Terminación superficial

Como se mencionó anteriormente, la adherencia depende en parte de las fuerzas de anclaje mecánico, las cuales están vinculadas a las asperezas superficiales del sustrato. En general, un aumento de la rugosidad superficial promueve un incremento de las fuerzas de anclaje mecánico y, en ciertos casos, es usual producir adrede un sustrato con una superficie rugosa para obtener una mayor adherencia, tal como reporta *Ohring (1992)*. Por otro lado, según *Mattox (1982)*, el aumento de la rugosidad superficial tiende a producir recubrimientos porosos. Este es el resultado directo de los efectos de sombra producidos por las crestas de la superficie, que dificultan la deposición de los átomos o moléculas incidentes en los valles de la misma. La deposición preferencial en los puntos altos de la superficie del sustrato tiende a producir un recubrimiento con una estructura columnar con espacios vacíos entre las columnas, lo que determina el desarrollo de una película poco densa de relativamente pobres propiedades mecánicas. En adición, una película porosa tiene menor superficie de contacto con el sustrato y, por tanto, una menor contribución de las fuerzas de unión a nivel atómico en la adherencia.

3.2.8.5.2. Limpieza del sustrato

Las fuerzas de unión a nivel atómico entre el material de sustrato y recubrimiento dependen de las propiedades superficiales y de la compatibilidad entre ambos materiales. La presencia de sustancias que modifiquen las características superficiales del sustrato puede modificar las fuerzas de unión a nivel atómico y, así, reducir la adherencia del recubrimiento. Por esta razón es mandatorio un proceso de limpieza estricto del sustrato antes de la deposición, para eliminar todo vestigio de grasitud, capas de óxidos u otros contaminantes. Es usual realizar una limpieza con solventes antes de introducir el sustrato en la cámara de deposición, seguida de una limpieza en vacío dentro de la cámara para eliminar gases adsorbidos y restos de contaminantes no eliminables con solventes.

3.2.9. Recubrimientos PVD aplicados sobre ADI

Los antecedentes bibliográficos referidos a recubrimientos PVD aplicados sobre ADI son escasos, estando la totalidad de los estudios destinados a sustratos austemperados a 360°C, con deposiciones realizadas a temperaturas en el rango de 230 a 300°C y tiempos de exposición entre 20 y 60 minutos. Todas estas combinaciones de temperatura y tiempo no provocaron degradación de la microestructura de ADI.

Primeros estudios realizados por *Feng et al. (1999)* analizaron la resistencia a la fatiga de altos ciclos de ADI recubierta con TiN (1,25 μm , 1960 HV) y TiCN (1,3 μm , 2410 HV) mediante la técnica PVD de magnetron sputtering desbalanceado. Se utilizaron sustratos de dos conteos nodulares (30 y 70 nod/mm²). Los resultados indican que las muestras de ADI de 70 nod/mm² presentan mayor vida a la fatiga. La aplicación de los recubrimientos aumenta la vida a la fatiga de ADI para ambos conteos. Los mayores aumentos se dan en las muestras recubiertas con TiCN. Se observó que la iniciación de las fisuras se produce principalmente en nódulos de grafito o poros superficiales.

Hsu et al. (2005a) analizaron el comportamiento a la erosión y a la corrosión de ADI recubierta por PVD con TiN (3 μm , 1400 HV) y TiAlN (6 μm , 1900 HV) mediante evaporación por arco catódico. Los resultados muestran que la adherencia de ambos recubrimientos es buena, aunque se producen pequeños desprendimientos de las películas sobre los nódulos de grafito superficiales. La rugosidad superficial de las muestras recubiertas con TiAlN es superior a la de las recubiertas con TiN, para los mismos parámetros de proceso. La aplicación de los recubrimientos aumenta la resistencia a la erosión y a la corrosión de ADI. Los mayores aumentos se dan en las muestras recubiertas con TiAlN.

Hsu et al. (2005b) y *Hsu et al. (2006b)* estudiaron el comportamiento mecánico y la resistencia a la corrosión de ADI tratada superficialmente mediante un niquelado químico (EN; 5,5 μm , 409 HV), la aplicación de un recubrimiento PVD de carbono símil diamante (DLC; 1,5 μm , 1088 HV) mediante deposición por arco catódico y ambos procesos (EN/DLC; 5,5/1,5 μm , 1312 HV). Los resultados revelan que las muestras recubiertas con EN poseen una mayor adherencia que las recubiertas con DLC y EN/DLC. La rugosidad de las muestras recubiertas con DLC y EN/DLC es superior a la de ADI. La aplicación de los recubrimientos aumenta las resistencias a la corrosión y a la tracción de ADI. Las muestras recubiertas con EN/DLC poseen la mayor resistencia a la corrosión, mientras que las recubiertas con EN la mayor resistencia

a la tracción. La elongación de ADI no fue modificada sensiblemente por la aplicación de los recubrimientos. Las muestras recubiertas, excepto el caso del EN, poseen menor vida a la fatiga que el ADI sin recubrir.

En otro estudio, *Hsu et al. (2006a)* evaluaron la resistencia a la corrosión de ADI recubierta por PVD con TiN y TiAlN mediante deposición por arco catódico, para distintas corrientes de arco (50 y 75 A). Los resultados muestran que la rugosidad de las muestras recubiertas es superior a la de ADI. Las películas depositadas usando 75 A presentan mayores espesores y durezas que las depositadas a 50 A y, a su vez, las muestras recubiertas con TiAlN presentan mayores durezas que las recubiertas con TiN. La aplicación de los recubrimientos aumenta la resistencia a la corrosión de ADI. Los mayores aumentos se dan para los recubrimientos depositados usando 50 A.

Hsu et al. (2008) y *Hsu et al. (2009b)* estudiaron las propiedades de superficie y la resistencia a la corrosión de ADI tratada mediante EN (5 μm) y la aplicación de recubrimientos PVD de CrN (1 μm) y Cr₂O₃ (1 μm) mediante deposición por arco catódico. Los resultados muestran que la rugosidad de las muestras recubiertas es superior a la de ADI. La adherencia de las muestras recubiertas con EN/CrN y EN/Cr₂O₃ es superior a la de las recubiertas con CrN y Cr₂O₃. La aplicación de los recubrimientos aumenta la resistencia a la corrosión de ADI. Los mayores aumentos se dan para las muestras recubiertas con EN/CrN y EN/Cr₂O₃.

Más recientemente, *Hsu et al. (2009a)* y *Hsu et al. (2011)* estudiaron el comportamiento a la abrasión, a la erosión y a la corrosión de ADI tratada mediante EN (5 μm , 582 HV), la aplicación de un recubrimiento PVD de CrTiAlN (1,5 μm , 1831 HV) mediante evaporación por arco catódico y ambos procesos (5/1,5 μm , 2644 HV). Los resultados muestran que las muestras recubiertas con EN y EN/CrTiAlN poseen mayor adherencia y menor rugosidad superficial que las recubiertas con CrTiAlN. La aplicación de los recubrimientos proporciona una reducción del coeficiente de fricción y un aumento de la resistencia a la corrosión respecto al ADI sin recubrir. La mayor resistencia a la corrosión y el menor coeficiente de fricción corresponden a las muestras recubiertas con EN/CrTiAlN. En cuanto a la resistencia a la erosión, sólo las muestras recubiertas con EN/CrTiAlN poseen un mejor comportamiento que el ADI sin recubrir.

Hsu et al. (2012) evaluaron la resistencia a la corrosión de ADI tratada mediante EN (5, 15 y 25 μm) y la aplicación de recubrimientos PVD de TiN (2 μm) mediante deposición por arco catódico. Los resultados muestran que la rugosidad de las muestras recubiertas disminuye con el aumento del espesor de la capa de EN. La adherencia de las muestras recubiertas con EN/TiN es superior a la de las recubiertas con TiN. La aplicación de la capa intermedia de EN aumenta la resistencia a la corrosión del producto ADI/TiN y, a su vez, el aumento del espesor de la capa de EN aumenta la resistencia a la corrosión del producto ADI/EN/TiN.

Hasta el momento, no existen referencias bibliográficas respecto a la influencia del conteo nodular y los nódulos en superficie, de la temperatura de austemperado ni del modo de terminación superficial de las FE sobre las propiedades de los recubrimientos. No existe información sobre la influencia de los parámetros del proceso PVD sobre las propiedades de los recubrimientos, cuando se utilizan deposiciones a bajas temperaturas en equipos de escala industrial. Existe muy escasa información respecto al comportamiento al desgaste del producto ADI recubierto. Por lo tanto, el desarrollo de estos temas se considera de fundamental importancia para avanzar en el estudio del comportamiento mecánico del producto ADI recubierto.

3.3. Tribología

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos relativos a la interacción de superficies, incluyendo la fricción, el desgaste y la lubricación (ASTM G 40). La fricción entre superficies en movimiento relativo es la causa principal de desgaste. El desgaste es uno de los problemas industriales más frecuentes que conducen al reemplazo prematuro de elementos de máquina. Si bien el desgaste, en general, no es una falla catastrófica, es un proceso de deterioro que reduce gradualmente la eficiencia y conduce, finalmente, a la salida de servicio de la maquinaria. En este sentido, la lubricación ha sido el recurso más ampliamente utilizado para controlar la fricción y el desgaste entre superficies en movimiento relativo. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el uso de tratamientos superficiales constituye también un medio eficaz para reducir la fricción y/o mejorar la resistencia al desgaste de una pieza.

3.3.1. Mecanismos de desgaste

Generalmente se considera al desgaste como la pérdida y/o desplazamiento de material ocurrida en un elemento de máquina cuya integridad es de interés. También se entiende por desgaste a todo fenómeno de degradación de un material, con o sin pérdida de masa, por lo que con frecuencia se utiliza el concepto de degradación o daño superficial, para tener en cuenta cambios tales como deformación plástica, fisuración o cambios de fase que, sin comprometer la eficiencia de funcionamiento, conducirán a la falla con posterioridad.

Según la norma DIN 50320, el desgaste se produce bajo diferentes mecanismos básicos:

- Adhesión
- Abrasión
- Erosión
- Tribo-corrosión
- Fatiga de contacto por rodadura

3.3.2. Desgaste por fatiga de contacto por rodadura (FCR)

El desgaste por FCR es el resultado de la aplicación repetida de tensiones de origen mecánico, por la rodadura de un cuerpo sobre otro. Puede ocurrir en cualquiera de los cuerpos involucrados y es causa frecuente de falla en elementos mecánicos tales como rodamientos, dientes de engranaje, mecanismos rueda-riel, leva-seguidor y herramientas de conformado.

En general la falla se presenta en forma repentina y resulta difícil localizarla durante las etapas de nucleación o crecimiento. Se manifiesta una vez que ha avanzado, produciendo desprendimiento de material por microplasticidad y dejando pequeñas cavidades en la superficie de rodadura, conocidas como pits o spalls. Una vez producida la falla, ésta promueve el aumento del ruido, las vibraciones, la temperatura y las partículas de desgaste presentes en el aceite de la máquina.

3.3.2.1. Distribución de tensiones en el contacto ideal

La distribución de tensiones en el contacto de cuerpos no conformes fue descrita por Hertz alrededor del año 1880, quien desarrolló la teoría que, con sus hipótesis simplificadoras, está vigente en la actualidad. Se define como “contacto ideal o hertziano” entre dos cuerpos, a aquel en el cual sus superficies son sometidas a un estado de tensión compresiva y se comportan elásticamente con deformación pequeña.

El contacto entre las superficies posee una geometría particular que depende de la forma de los cuerpos. Por ejemplo, el contacto entre dos esferas, o entre una esfera y una superficie plana es puntual, mientras que el contacto entre dos cilindros con ejes paralelos se produce según una línea. Debido a la elasticidad de los cuerpos, la aplicación de una carga hace que los contactos puntuales o lineales generen áreas de contacto circulares o rectangulares, respectivamente.

La Figura 3.16 muestra el contacto en un punto o , entre dos esferas de radios R_A y R_B . Si existe entre ellas una carga normal P , entonces se produce en ambas esferas una deformación elástica que genera un área de contacto circular de radio a . Basado en el principio de la elasticidad, para obtener su solución, Hertz consideró las siguientes idealizaciones:

1. Las superficies son continuas y no-conformes: $a \ll R_i$.
2. Las deformaciones son pequeñas: $a \ll R_i$.
3. Cada cuerpo puede considerarse como un semiespacio elástico: $a \ll R_i$.
4. No existe fricción entre las superficies: $\mu_x = \mu_y = 0$.

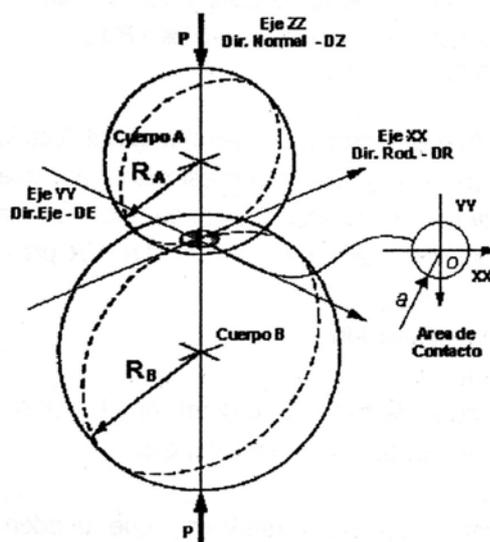


Figura 3.16. Geometría del contacto entre dos esferas de radios R_A y R_B bajo una carga P , generando un área de contacto circular de centro en o y radio a

La deformación elástica producida en el área de contacto es máxima en el centro y nula en los bordes. Por tal motivo, las tensiones generadas sobre el área de contacto, en la dirección zz , serán máximas en el centro, con un valor denominado “máxima tensión hertziana” (p_0), y nulas en los bordes, como muestra la Figura 3.17.

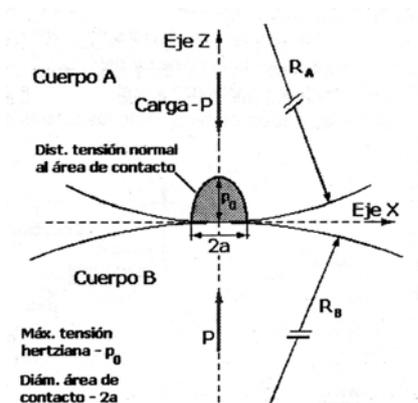


Figura 3.17. Esquema de dos esferas de radios R_A y R_B en contacto bajo una carga P

El radio del área de contacto está dado por:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3PR'}{E'}} \quad (3.9)$$

donde R es el radio de curvatura reducido y E' el módulo elástico efectivo.

El radio de curvatura reducido se define como:

$$\frac{1}{R} = 2 \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right) \quad (3.10)$$

A su vez, el módulo elástico efectivo se define como:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \nu_A^2}{E_A} + \frac{1 - \nu_B^2}{E_B} \right) \quad (3.11)$$

donde E_A y ν_A son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del cuerpo A y, E_B y ν_B el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del cuerpo B , respectivamente.

La presión de contacto máxima está dada por:

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad (3.12)$$

Reemplazando la ecuación 3.8 en la 3.11 se obtiene:

$$p_0 = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{3PE'^2}{8R^2}} \quad (3.13)$$

Conociendo el tamaño del área de contacto y la presión que actúa sobre ella es posible calcular la distribución de tensiones según las direcciones xx , yy y zz en función de la profundidad por debajo del centro del área de contacto, como se muestra la Figura 3.18.

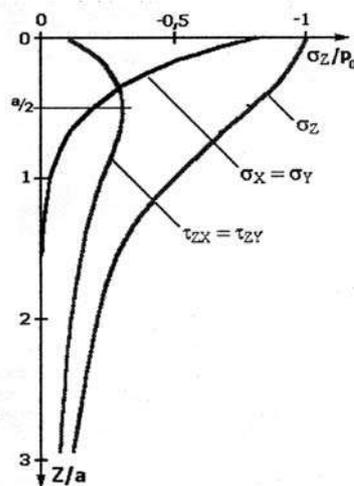


Figura 3.18. Distribución de tensiones debajo del punto central del área de contacto

Se observa que la tensión más elevada es de compresión y de un valor igual a p_0 . Las restantes tensiones principales, en las direcciones xx e yy , son iguales a $0,5(1 + 2\nu)\sigma_z$, por lo que las tensiones de corte τ_{zx} y τ_{zy} son relativamente pequeñas. El máximo de la tensión de corte según el eje zz se localiza a una profundidad de aproximadamente $0,5a$. Por lo tanto, considerando el paso repetido de un elemento rodante sobre un punto cualquiera del camino de rodadura (CR), se genera una tensión de corte pulsante $\tau_{zx} = \tau_{zy}$.

La deformación elástica en torno al punto de contacto genera también una tensión de corte ortogonal que tiene su máximo más cerca de la superficie (aproximadamente $0,4a$), pero que posee diferente signo a un lado y a otro del eje zz . Por lo tanto, el paso repetido de un elemento rodante produce, sobre un punto cualquiera por debajo del CR, una tensión alternativa τ_{alt} . La Figura 3.19, reportada por *Lundberg et al. (1952)*, muestra en forma esquemática el origen de esta tensión.

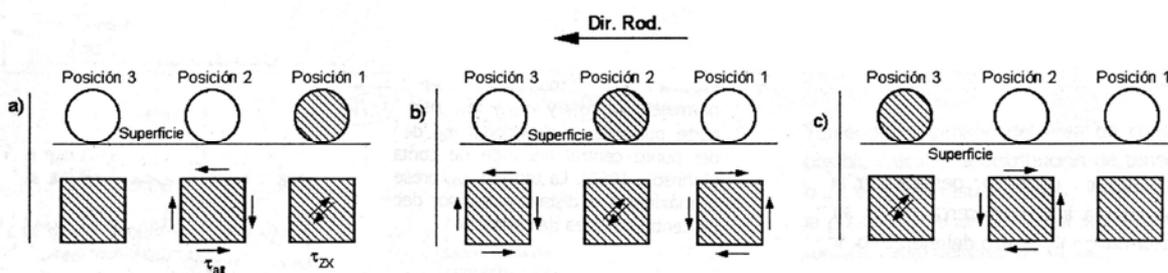


Figura 3.19. Tensiones de corte producidas por la rodadura de un rodillo cilíndrico

En la Fig. 3.19 (a) el elemento rodante se encuentra en la posición 1, el material por debajo del mismo está sometido a la tensión de corte pulsante máxima (τ_{zx}), mientras que la tensión de corte alternativa (τ_{alt}) es nula. Sin embargo, en la posición 2 el material está sujeto a τ_{alt} mientras que τ_{zx} es nula. Para la posición 3, a una distancia suficientemente lejana a la posición del elemento rodante, ambas tensiones son nulas.

Cuando el elemento rodante se encuentra en la posición 2, Fig. 3.19 (b), τ_{zx} es máxima exactamente debajo de éste, mientras que τ_{alt} es nula. Sin embargo, en las regiones sub-superficiales, a la derecha y a la izquierda del punto de contacto, el material está sujeto a tensiones τ_{alt} y $-\tau_{alt}$, respectivamente.

En la Fig. 3.19 (c), el elemento rodante se encuentra en la posición 3, τ_{zx} es máxima y τ_{alt} es nula debajo del área de contacto. Sin embargo, τ_{alt} en la posición 2 es máxima nuevamente, pero de signo contrario al

observado con el elemento rodante en la posición 1. Esto muestra que un punto cualquiera por debajo del CR, por ejemplo en la posición 2, está sujeto a una tensión de corte pulsante τ_{zx} y también a una tensión de corte ortogonal alternativa τ_{alt} .

3.3.2.2. Relación presión hertziana-resistencia

Las tensiones generadas en el contacto poseen una componente hidrostática importante y un desviador de tensiones, como se observa en la Figura 3.18. Según *Johnson (1987)*, para producir degradación en un material por microplasticidad debe superarse un valor de carga umbral, para que la componente desviadora de las tensiones supere el valor crítico. El valor umbral puede expresarse como la relación p_0/k_k , donde k_k es el límite elástico cinemático del material, que se obtiene en ensayos de fatiga de bajos ciclos, ya sea con esfuerzos de tracción o de torsión. En contactos sin fricción, el valor umbral para producir la degradación del material por microplasticidad es $p_0/k_k = 4,7$ para contactos puntuales y $p_0/k_k = 4$ para contactos lineales, según lo reportado por *Hahn et al. (1990)*. Por debajo del umbral no se producirá microplasticidad y, por lo tanto, tampoco se observarán signos de fatiga, aún para un número infinito de ciclos de carga.

3.3.2.3. Lubricación en FCR

El funcionamiento de elementos mecánicos en condiciones que permitan describir el estado tensional aplicando la teoría de Hertz, se conoce como ideal. Esta condición de funcionamiento se obtiene cuando el contacto se produce bajo una lubricación adecuada. La función de la lubricación es satisfacer los siguientes objetivos:

- Suministrar un film que separe las superficies en movimiento relativo.
- Mantener una temperatura de funcionamiento adecuada.
- Prevenir la contaminación con suciedad o partículas de desgaste.
- Prevenir la corrosión.

De acuerdo al espesor y tipo de película lubricante se identifican diferentes regímenes de lubricación. La Figura 3.20 muestra estos regímenes con la conocida curva de Stribeck, la cual muestra la variación del coeficiente de fricción (μ) en función de la relación ZN/P , donde Z es la viscosidad del fluido, N es la velocidad y P es la carga. Para valores elevados de ZN/P la lubricación es hidrodinámica (típica de cojinetes de deslizamiento) y se obtiene un espesor de película elevado, donde la fricción tiene su origen en el rozamiento interno del lubricante. Para valores intermedios de ZN/P , como los observados en el contacto de cuerpos no conformes, se entra en el régimen de lubricación conocido como elasto-hidrodinámico (EHD), con espesores de película típicos entre 0,025 y 2,5 μm . Si el espesor de película disminuye todavía más, se produce el contacto ocasional de las microasperezas superficiales, dando lugar al régimen conocido como de lubricación mixta. Si ZN/P continúa bajando se entra en el régimen de lubricación límite.

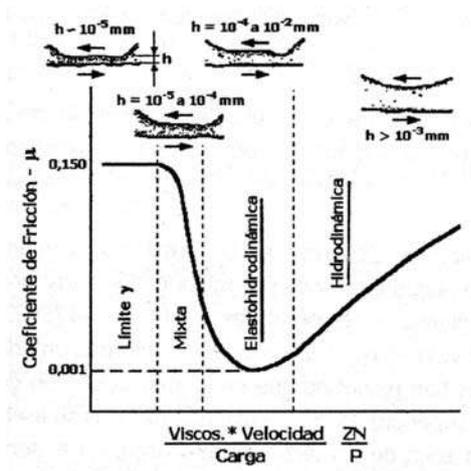


Figura 3.20. Curva de Stribeck

3.3.2.4. Distribución de tensiones en el contacto no ideal

En general, el contacto real entre elementos rodantes está acompañado por algún grado de fricción o deslizamiento entre las superficies tal como reporta *Blau (1992)*. Una de las razones para que exista deslizamiento tiene que ver con la deformación producida en la región de contacto. La fricción afecta la distribución de tensiones en el contacto, haciendo que los máximos de las tensiones de corte se aproximen a la superficie, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.21.

La presencia de fricción es una de las razones por las cuales se produce un aumento de la temperatura y, por lo tanto, una disminución de la viscosidad y del espesor de la película lubricante. Esto puede producir el contacto de las microasperezas superficiales, generando microáreas de contacto, donde las superficies están separadas por la película de aceite formada en la lubricación micro-elasto-hidrodinámica. Esta condición de funcionamiento es conocida como no ideal.

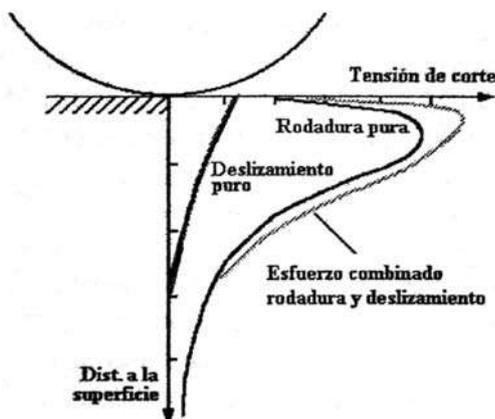


Figura 3.21. Distribución de tensiones para los casos de: rodadura pura, deslizamiento puro y la combinación de ambos

Este tipo de contacto muchas veces está sujeto a valores de tensión hasta cinco veces mayor que p_0 del macro-contacto. Las tensiones de corte máximas se localizan a profundidades que, en este caso, están relacionadas con la semiamplitud de las microáreas de contacto, entre 0 y 50 μm de la superficie.

3.3.2.5. Distribución de tensiones en superficies recubiertas

El cálculo de la presión de contacto en superficies recubiertas usualmente se ha llevado a cabo utilizando la teoría de Hertz, tal como reportan *Barovich et al. (1964)*; *Chen et al. (1972)*; *Schwarzer et al. (1999)* y *Zhang et al. (2007)*, entre otros.

Sin embargo, otros autores indican que la presión de contacto real puede desviarse significativamente de la aproximación de Hertz, dependiendo principalmente de la relación entre el espesor de película (t) y el radio del área de contacto (a) y de las propiedades elásticas de los materiales de sustrato y recubrimiento. Entre ellos, *Gupta et al. (1974)*; *Fretigny et al. (2007)* y *Kulchytsky-Zhyhailo et al. (2010)* reportan que, para relaciones $t/a \rightarrow 0$ y $t/a > 1$, la presión de contacto real no difiere significativamente de la distribución de Hertz y que, entre estos casos límite, la desviación se acentúa con el aumento de la relación módulo elástico del recubrimiento/módulo elástico del sustrato (E_r/E_s). Cuando la relación $t/a \rightarrow 0$, el área y la presión de contacto quedan determinadas por las propiedades del sustrato y cuando la relación $t/a > 1$, por las propiedades del recubrimiento.

Por otro lado, es sabido que las tensiones generadas en el contacto pueden causar la fractura y/o delaminación del recubrimiento en aplicaciones de fatiga de contacto por rodadura. Las máximas tensiones normales se relacionan con la fractura del recubrimiento, mientras que la máxima tensión de corte se relaciona con la delaminación del mismo. Por lo tanto, diversos autores han estudiado la distribución de tensiones por debajo del área de contacto en superficies recubiertas. Los avances más recientes se describen a continuación:

Li et al. (1997), considerando un contacto axisimétrico (entre una esfera y un plano), una relación $t/a = 1$ y asumiendo una distribución de presión parabólica, encontraron que las tensiones radiales y circunferenciales, por debajo del centro de contacto, son compresivas en la superficie y discontinuas en la interfaz sustrato-recubrimiento, resultando de tracción para el caso de un recubrimiento duro ($E_r/E_s = 10$). La tensión normal es continua en la interfaz y no difiere significativamente de la encontrada en un sustrato sin recubrir bajo las mismas condiciones de carga.

Zhang et al. (2007), considerando un contacto axisimétrico, encontraron que la máxima tensión radial se produce en la superficie del recubrimiento, justo detrás del borde de la zona de contacto, para una relación $t/a = 0,1$ y en la interfaz sustrato-recubrimiento, por debajo del centro de contacto, para relaciones $t/a = 0,5$ y 1. Al mismo tiempo, la tensión de corte máxima se produce en la interfaz para una relación $t/a = 0,1$ y en el recubrimiento para relaciones $t/a = 0,5$ y 1. En todos los casos la máxima tensión de corte se produce en el borde de la zona de contacto y es discontinua en la interfaz.

Por otro lado, *Apalak et al. (2007)*, utilizando soluciones numéricas, reportaron que las regiones de concentración de las tensiones de corte y de Von Mises se ubican en el sustrato, por debajo del centro de contacto, para una relación $t/a = 0,1$ y que las mismas se ubican dentro del recubrimiento y terminan en la interfaz para relaciones $t/a = 0,5$ y 0,9. El aumento de la relación E_r/E_s produce un aumento del nivel de tensiones para las distintas relaciones t/a analizadas.

Kulchytsky-Zhyhailo et al. (2010), considerando un contacto axisimétrico, encontraron que sobre la superficie de las muestras, las tensiones radiales son compresivas en el centro del área de contacto y de

tracción en el borde de la misma. El aumento de la relación E_r/E_s produce un corrimiento de las tensiones de tracción hacia fuera de la zona de contacto y, un aumento de la relación t/a produce una disminución de las mismas. En la interfaz, las tensiones radiales son de tracción en el centro del área de contacto y compresivas en el borde de la misma. El incremento de las relaciones t/a y E_r/E_s producen un aumento de las tensiones de tracción en la interfaz. La máxima tensión de Von Mises se produce en la superficie para relaciones $t/a < 0,2$; en el recubrimiento para relaciones $t/a > 1$ y en la interfaz para relaciones intermedias, siempre por debajo del centro de contacto. Para relaciones $t/a < 1$, el reemplazo de la presión de contacto real por la aproximación de Hertz permite un cálculo preciso de la tensión radial en la superficie y de la tensión de corte en la interfaz, mientras que las tensiones radiales y de Von Mises en la interfaz difieren considerablemente.

3.3.3. Modos de falla en FCR

De acuerdo a las características de sustratos y recubrimientos y a las condiciones de carga empleadas, las superficies recubiertas pueden desarrollar tres modos de falla en FCR:

3.3.3.1. Falla sub-superficial temprana

Tiene lugar cuando la sollicitación (carga, velocidad, temperatura) se encuentra en niveles moderados. Esto promueve el funcionamiento en condiciones ideales, es decir, con separación completa de las superficies por efecto de la lubricación elasto-hidrodinámica, donde virtualmente no existe contacto metálico. Según *Merritt (1971)*, la topografía superficial propia del mecanizado de las superficies permanece inalterable aún después de largos períodos de operación.

Como se mencionó anteriormente, el estado tensional más desfavorable puede encontrarse ya sea en el sustrato, en la interfaz o en el recubrimiento, dependiendo de la relación entre el espesor de película (t) y el radio del área de contacto (a) y de las propiedades elásticas de los materiales de sustrato y recubrimiento.

Si el estado tensional más desfavorable se presenta en el sustrato, este actúa sobre las discontinuidades metalúrgicas (inclusiones) presentes en esta región, produciendo la nucleación y posterior propagación de una fisura. De acuerdo a lo reportado por *Blau (1992)* y *ASM Handbook Committee (1992)*, ésta avanza hasta que el ligamento remanente no soporta el esfuerzo aplicado, provoca su fractura y el desprendimiento de una partícula, formándose un cráter o spall. Si el estado más desfavorable se presenta en la interfaz, se produce la fractura y posterior delaminación de la película y si se presenta en el recubrimiento se produce la exfoliación de una porción superficial del recubrimiento, quedando otra porción adherida al sustrato. La Figura 3.22 muestra los mecanismos de falla mencionados.

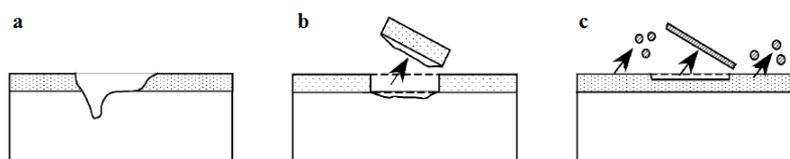


Figura 3.22. Fallas sub-superficiales en piezas recubiertas: (a) formación de spalls en el sustrato, (b) delaminación de la película en la interfaz, (c) exfoliación de una porción del recubrimiento

3.3.3.2. Falla sub-superficial tardía

Este tipo de falla se produce exclusivamente en sustratos de acero o fundición de alta calidad metalúrgica, libres de defectos e inclusiones, y se debe a alteraciones microestructurales producidas luego de períodos de prolongados de servicio, conocidas como “efectos de ataque químico”. Su nombre se origina en la apariencia de la microestructura luego del ataque químico con nital.

Los efectos de ataque químico fueron definidos por *Swahn et al. (1976)* como “regiones oscuras al ataque” (DER) y “bandas de ataque blancas” (WEB), a 30° y 80° de inclinación respecto a la superficie. Otros investigadores, tales como *Bush et al. (1961)*, observaron tipos diferentes de respuesta al ataque químico, adjudicadas a diferentes microestructura inicial y condiciones de ensayo.

Voskamp (1986) y *Voskamp (1987)* han demostrado que las bandas blancas están constituidas por ferrita. Además, han demostrado el desarrollo de una orientación cristalográfica preferencial y el desarrollo de tensiones residuales de tracción según la dirección normal al camino de rodadura. Estas alteraciones favorecen la nucleación y propagación de fisuras al proveer un camino de material debilitado. Otros cambios microestructurales incluyen la transformación de austenita retenida en martensita y el desarrollo de tensiones residuales en las direcciones xx e yy (ver Figura 3.16). La Figura 3.23 muestra algunos de los signos de cambios microestructurales observados en aceros para rodamientos.

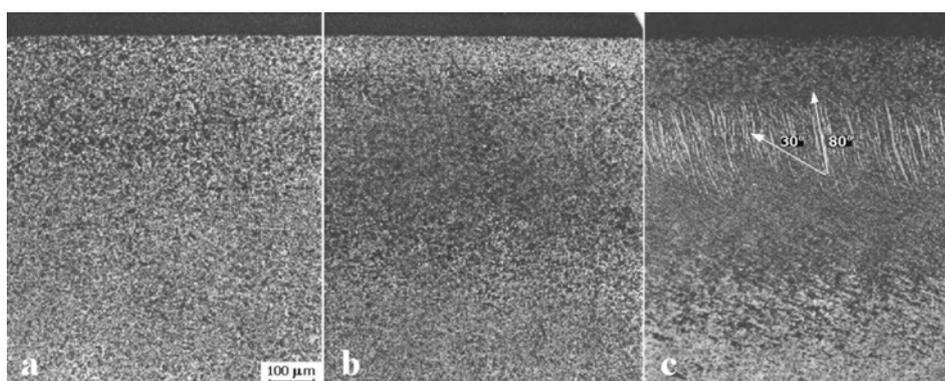


Figura 3.23. Deterioro producido en acero SAE 52100: (a) región de ataque oscura a 10^7 ciclos de carga, (b) región de ataque oscura a $6,3 \times 10^7$ ciclos, (c) bandas de ataque blancas inclinadas a 30° y 80° respecto a la superficie a $6,6 \times 10^8$ ciclos

3.3.3.3. Falla superficial temprana

Este es el tipo de falla más común en la actualidad. Tiene lugar cuando las superficies recubiertas son sometidas a cargas específicas elevadas, promoviendo el funcionamiento en condiciones no ideales. Esto se traduce en mayores cargas, velocidades y temperaturas de los cuerpos que ruedan, haciendo que la película lubricante se vuelva más fina, llegando a producir su colapso y, por lo tanto, el contacto y deformación de las microasperezas superficiales. La interacción de las asperezas superficiales genera un efecto de pulido sobre el camino de rodadura.

No sólo las microasperezas entran en contacto sino también las partículas en suspensión en el aceite pueden quedar atrapadas en el huelgo entre las superficies. Estas partículas pueden rayar, indentar o quedar embebidas en la superficie, generando discontinuidades que se convierten en un lugar propicio para la nucleación superficial de fisuras, dando lugar a la falla según el modo superficial temprano.

Las fisuras nucleadas en la superficie permiten el ingreso de lubricante. Cuando esta tiende a cerrarse, frente al paso del elemento rodante sobre la misma, no existe el tiempo suficiente para la evacuación del lubricante, generándose una presión hidrostática que tiende a abrir la punta de la fisura en modo I. Esto ha sido demostrado por *Way (1935)*, quién observó experimentalmente la inexistencia de pitting con la ausencia de lubricante, con valores de carga que resultan en daño prematuro cuando existe lubricación.

Las fisuras nucleadas en la superficie de una pieza recubierta pueden propagarse dentro del recubrimiento, produciendo la exfoliación de una porción superficial del mismo o hacia la interfaz, produciendo la delaminación de la película. En ciertos casos puede producirse un pulido severo de la película, generado por el contacto de las asperezas superficiales, y la posterior nucleación y propagación de fisuras en la superficie del sustrato. La Figura 3.24 muestra los mecanismos de falla mencionados.

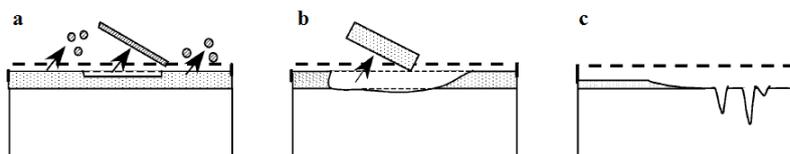


Figura 3.24. Fallas superficiales en piezas recubiertas: (a) pulido leve y exfoliación de una porción del recubrimiento, (b) pulido leve y delaminación de la película, (c) pulido severo y formación de spalls en el sustrato

3.3.4. Predicción de la vida y el modo de falla

El modo de falla en FCR puede predecirse mediante el uso del “coeficiente de película lubricante” o factor lambda (λ). Este se define como la razón entre el espesor de película lubricante (h_0) y la rugosidad compuesta de las superficies en contacto (Ra_1 y Ra_2):

$$\lambda = \frac{h_0}{\sqrt{Ra_1^2 + Ra_2^2}} \quad (3.14)$$

El factor lambda es una medida de la probabilidad de interacción de las microasperezas superficiales. Valores $\lambda > 3$ (lubricación EHD) indican que no se producirá contacto entre las superficies y, por lo tanto, las mismas estarán completamente separadas por la película lubricante. En estas condiciones, bajo las cuales es aplicable la teoría de Hertz, la falla se producirá según el modo sub-superficial temprano o según el modo sub-superficial tardío.

Valores $\lambda < 2$ (lubricación mixta o límite), predicen un aumento en la probabilidad de interacción de las microasperezas superficiales, la cual se vuelve más severa a medida que λ disminuye. En estas condiciones la nucleación de la falla será según el modo superficial temprano.

El cálculo de λ es una forma sencilla de verificación, pero debe tenerse cuidado en la selección de los métodos utilizados para la medición de las variables involucradas. La rugosidad media debe medirse según la dirección radial y el cut-off del rugosímetro debe ser superior a la semiamplitud del área de contacto, según lo reportado por *Moyer (1989)*. Aunque existen aproximaciones relativamente sencillas, la fórmula reportada por *Hamrock et al. (1977)* es una de las más difundidas para calcular h_0 en contactos lubricados por el

mecanismo EHD. Esta fue obtenida mediante regresión numérica a partir de una serie de resultados computacionales y se expresa, generalmente, de la siguiente forma:

$$H_{\min} = \frac{h_0}{R} = K(U)^{0,68} (G)^{0,49} (W)^{-0,073} , \quad (3.15)$$

donde R es el radio de curvatura reducido [m] y está dado por la ecuación 3.9. A su vez, K , U , G y W son parámetros adimensionales y están dados por las siguientes expresiones:

$$K = 3,63(1 - e^{-0,68k}) , \quad (3.16)$$

$$U = \frac{\eta_0 u}{E' R} , \quad (3.17)$$

$$G = \alpha E' , \quad (3.18)$$

$$W = \frac{P}{E' R^2} , \quad (3.19)$$

donde:

k es un parámetro de elipticidad (adimensional). Para contactos puntuales, $k = 1$ y para contactos lineales, $k = \infty$. Para contactos elípticos k está dado por:

$$k = 1,0339 \left(\frac{R_y}{R_x} \right)^{0,636} , \quad (3.20)$$

R_x y R_y son los radios de curvatura reducidos [m] en las direcciones xx e yy , respectivamente.

η_0 es la viscosidad dinámica del lubricante a presión atmosférica [Ns/m²].

u es la velocidad superficial en la dirección xx [m/s] y está dada por:

$$u = \frac{u_a + u_b}{2} , \quad (3.21)$$

u_a y u_b son las velocidades superficiales de los cuerpos A y B en la dirección xx [m/s].

α es el coeficiente de presión-viscosidad [m²/N]. Una buena aproximación para calcular α está dada por:

$$\alpha = \frac{(0,6 + 0,965 \log_{10} \eta_0)}{10^8} , \quad (3.22)$$

en la expresión anterior, η_0 debe expresarse en [cP].

E' es el módulo elástico efectivo [N/m²] y está dado por la ecuación 3.10.

P es carga normal [N].

En la práctica, la forma más sencilla para aumentar el factor λ es a través del control de la temperatura de funcionamiento y, por lo tanto, de la viscosidad del lubricante. Una alternativa a esta solución es la

utilización de un lubricante de mayor viscosidad o también, que posea un coeficiente presión-viscosidad más elevado o ambas soluciones a la vez. La forma más costosa de obtener un factor λ elevado es a través de una mejor calidad de las superficies.

3.3.5. Estudios de FCR en ADI

Las referencias bibliográficas referidas al estudio del comportamiento a la FCR de ADI son escasas. Sin embargo, se ha podido determinar la influencia del conteo nodular, de la temperatura de austemperado y de la rugosidad superficial en la vida a la fatiga de contacto por rodadura.

Dommarco et al. (1998) estudiaron la resistencia a la FCR de fundición esferoidal de conteo nodular convencional, austemperada a 240°C. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una presión hertziana máxima de 2,7 GPa. Para las condiciones experimentales utilizadas se obtuvo un coeficiente de espesor de película lubricante $\lambda < 1$, por lo tanto se produce la interacción de las microasperezas superficiales. Los resultados indican que la resistencia de ADI a la FCR no es satisfactoria, en comparación al comportamiento de muestras de acero inoxidable y de acero para rodamientos. Los nódulos de grafito actúan como lugares propicios para la nucleación y propagación de fisuras, reduciendo notablemente la vida a la FCR y haciendo al material insensible a la presencia de defectos artificiales.

Magalhães et al. (2000) estudiaron los mecanismos de propagación de fisuras en ADI sometida a ensayos de FCR utilizando presiones máximas de 1,2 a 2 GPa. Las muestras fueron austemperadas a 280°C y terminadas superficialmente por rectificado. Los resultados indican que en los nódulos superficiales (aquellos que interceptan la superficie o están cubiertos por una capa de material menor a 5 μm de espesor) se generan pequeñas fisuras que no influyen en la vida a la FCR y se produce la remoción de grafito de los mismos. En el caso de los nódulos sub-superficiales (aquellos cubiertos por una capa de material de 10 a 50 μm de espesor), las fisuras crecen entre el nódulo y la superficie promoviendo la remoción de material, la concentración de tensiones y la propagación de fisuras paralelas a la superficie las cuales afectan la vida a la FCR del material. Por último, los nódulos ubicados a profundidades mayores también pueden originar fallas por fatiga, pero su influencia es significativamente inferior a la de los mencionados anteriormente.

En un trabajo posterior, *Dommarco et al. (2003)* estudiaron la influencia de la temperatura de austemperado en la resistencia a la FCR de fundiciones esferoidales. Se utilizaron cuatro variantes de ADI de conteo nodular convencional, con temperaturas de austemperado entre 240 y 300°C, y además una variante parcialmente acoquillada en la condición as-cast. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una presión hertziana máxima de 1800 MPa. Los resultados muestran que la resistencia a la FCR del ADI se incrementa con la disminución de la temperatura de austemperado, es decir, con el aumento de la dureza del material. La variante parcialmente acoquillada, mostró una microestructura compuesta por un elevado conteo nodular, próximo a los 900 nod/mm², con una matriz compuesta por perlita y carburos de hierro. Esta microestructura posee una resistencia a la FCR excelente, resultando aun más elevada que la correspondiente al grado de ADI de mayor resistencia.

Dommarco et al. (2006) analizaron la influencia del conteo nodular en la resistencia a la FCR de fundiciones esferoidales. Se utilizaron tres variantes de ADI con temperaturas de austemperado entre 240 y 360°C, y conteos nodulares variando entre 150 y 1400 nod/mm². También se analizó una variante templada y revenida. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una presión hertziana máxima de 1800 MPa. Los resultados muestran que la resistencia a la FCR del ADI se incrementa con el aumento del conteo nodular para todas las microestructuras analizadas. La variante templada y revenida de alto conteo nodular presentó un notable incremento en la vida a la FCR en relación a la muestra de conteo convencional.

Brunetti et al. (2007) estudiaron el efecto de la preparación superficial en la resistencia a la FCR de fundición esferoidal austemperada a 290°C. Se utilizaron dos métodos de preparación superficial: pulido manual y rectificado. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando presiones hertzianas máximas de 3 y 3,7 GPa. Los resultados muestran que, independientemente del método de preparación superficial utilizado, la resistencia de ADI a la FCR aumenta con la disminución de la presión hertziana y que para una misma presión, la resistencia de ADI con terminación rectificado es inferior. Este comportamiento es atribuido a la mayor rugosidad superficial de las muestras rectificadas y a la morfología que presentan los nódulos de grafito expuestos en su superficie.

das Neves et al. (2007) analizaron el efecto de tensiones compresivas en el comportamiento a la FCR de fundición esferoidal austemperada a 200°C. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando presiones hertzianas máximas de 3,6 GPa. Durante los ensayos, las tensiones compresivas en el material fueron inducidas mediante la aplicación de una fuerza externa. Los resultados muestran que las tensiones compresivas no sólo no provocan una mejora significativa en la vida a la fatiga de ADI, sino que incrementan la dispersión de los resultados.

Los estudios de FCR en ADI indican que su resistencia se incrementa con la disminución de la temperatura de austemperado y con el aumento del conteo nodular. Una disminución de la rugosidad superficial también aumenta la resistencia a la FCR de ADI. Se encontró que los nódulos de grafito actúan como lugares propicios para la nucleación y propagación de fisuras.

3.3.6. Estudios de FCR en superficies recubiertas mediante técnicas PVD

Hasta el momento, no existen referencias bibliográficas respecto al comportamiento a la FCR del producto ADI recubierto. Los estudios de FCR en superficies recubiertas mediante técnicas PVD se enfocan casi exclusivamente sobre aceros.

Primeros estudios realizados por *Dill et al. (1984)*; *Hochman et al. (1985)* y *Erdemir et al. (1988a, 1988b)* analizaron la resistencia a la FCR de recubrimientos de TiN, TiC y CrC, con espesores entre 0,24 y 2,4 µm, aplicados sobre aceros para rodamientos. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando presiones hertzianas máximas de 4,04 y 5,42 GPa. Los resultados muestran que el espesor de los recubrimientos tiene una profunda influencia en la vida a la FCR. El TiN, con espesores menores a 1 µm, resultó en notables mejoras de la vida a la fatiga. La examinación del camino de rodadura indica que los recubrimientos de menor espesor permanecen intactos mientras que, los recubrimientos de mayor espesor (superior a los 2 µm) sufren microfractura y delaminación, especialmente a 5,42 GPa. Este comportamiento se atribuye a que los

recubrimientos de mayor espesor no pueden acompañar la deformación que experimentan los sustratos durante los ciclos carga y descarga debido a su fragilidad y al alto nivel tensiones internas. Algunos de los recubrimientos de mayor espesor se comportan bien cuando son sometidos a presiones más bajas (4,04 GPa). La observación microscópica del camino de rodadura indica que los recubrimientos sometidos a presiones más bajas permanecen intactos debido a que la deformación plástica del sustrato es mínima, por lo tanto, no se produce fractura y posterior delaminación.

Chang et al. (1990); Cheng et al. (1990) y Chang et al. (1991) estudiaron la resistencia a la FCR de recubrimientos de TiN, con espesores entre 0,25 y 5 μm , aplicados sobre muestras de acero para rodamientos. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una presión hertziana máxima de 2,3 GPa. Los resultados muestran que espesores de 0,25 y 1 μm aumentan la vida a la fatiga de las muestras, mientras que espesores mayores (2,5 y 5 μm) no pueden proteger al sustrato ya que se generan spalls de gran tamaño en muy corto tiempo. La examinación microscópica de las zonas de contacto muestra que en los recubrimientos de menor espesor sólo se genera deformación elástica sin desprendimiento de material. Las muestras sin recubrir muestran deformación plástica de las asperezas en contacto y microfisuras sub-superficiales. La cantidad de microfisuras disminuye al utilizar los recubrimientos de menor espesor. Esto es atribuido a que los mismos reducen la magnitud de las tensiones generadas en los ciclos de carga y descarga.

Wei et al. (1992); Wei et al. (1993a) y Wei et al. (1993b) analizaron el efecto del espesor de película (0,5, a 1 μm), en recubrimientos DLC aplicados sobre distintos tipos de aceros. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una presión hertziana máxima de 5,5 GPa. Se observó que el DLC de 1 μm de espesor falla por delaminación, mientras que el DLC de 0,5 μm de espesor permanece intacto por largo tiempo y, en algunos casos, mejora la vida a la fatiga hasta diez veces. Mediciones de espectroscopía Raman sugieren que las tensiones cíclicas aplicadas sobre la película de DLC provocan la transformación del carbono, inicialmente amorfo, en grafito, una fase más estable y con propiedades lubricantes.

Thom et al. (1993) estudiaron la resistencia a la FCR de diferentes recubrimientos de nitruros (TiN, ZrN, HfN, CrN, Mo₂N, Ti_{0,5}Al_{0,5}N, Ti_{0,5}Zr_{0,5}N y TiAlVN) aplicados sobre acero inoxidable. Se ensayaron cuatro espesores por cada recubrimiento (0,25; 0,5; 0,75 y 1 μm). Los ensayos se llevaron a cabo utilizando presiones hertzianas máximas entre 4 y 5,4 GPa. Los resultados muestran que seis de los ocho recubrimientos produjeron mejoras en la vida a la fatiga, mientras que el CrN y el Ti_{0,5}Al_{0,5}N no mostraron mejoras. La mayor mejora se dio en el HfN con un espesor de 0,5 μm , para ambas presiones. Se observó que el espesor del recubrimiento es un punto crítico en la vida a la FCR y que, para este tipo de recubrimientos, el espesor óptimo varía entre 0,5 y 0,75 μm .

En otro estudio, *Sawamoto et al. (1996)* evaluaron la resistencia a la FCR de acero al carbono con y sin recubrimiento de TiN (1,5 y 2 μm de espesor). Los ensayos se llevaron a cabo utilizando presiones hertzianas máximas entre 330 y 1100 MPa. Los resultados muestran que las muestras recubiertas poseen mayor resistencia que las sin recubrir bajo las mismas condiciones de ensayo. La vida a la fatiga de las muestras recubiertas llegó a ser ocho veces mayor que la de las muestras sin recubrir.

Más recientemente, *Polonsky et al. (1997, 1998)* realizaron estudios teóricos y experimentales sobre el efecto de la aplicación de recubrimientos de TiN en la iniciación de fisuras en FCR. Los estudios se

realizaron utilizando sustratos de acero para rodamientos y presiones hertzianas máximas de 5,5 GPa. Su modelo teórico predice que para ser resistente a la FCR, un recubrimiento debe tener un espesor mayor a los 3 μm , muy buena adherencia, una microestructura refinada y la resistencia a fallas cohesivas propia de los recubrimientos de bajo espesor ($< 0,75 \mu\text{m}$). Los estudios experimentales revelan que el espesor de película óptimo se encuentra cerca de los 0,75 μm . Espesores menores no afectan la vida a la fatiga, mientras que espesores mayores tienen un efecto negativo. Se estableció el mecanismo de daño para las muestras de espesor de película 3 μm , el cual se produce por la exfoliación de una porción superficial del recubrimiento quedando otra porción adherida al sustrato, lo que indica que el limitante en la vida a la fatiga es la fuerza de cohesión del recubrimiento en lugar de la fuerza de adhesión entre sustrato y recubrimiento. La rugosidad de las zonas dañadas es ampliamente superior a la de las zonas intactas del camino de rodadura. Esta alta rugosidad es atribuida como la causa principal de falla en los recubrimientos de alto espesor.

En el trabajo de *Carvalho et al. (1998)* se aplicaron recubrimientos de TiN, con espesores entre 5 y 6 μm , sobre sustratos de acero para herramientas de diferentes durezas y rugosidades. Se utilizaron dos métodos de preparación superficial: pulido manual y rectificado. Los ensayos de FCR se llevaron a cabo utilizando presiones hertzianas máximas entre 3,5 y 5,1 GPa. Los resultados muestran que la vida a la fatiga, para los niveles de presión más bajos, está influenciada por el método de terminación superficial y la rugosidad de las muestras. Las muestras pulidas y de menor rugosidad están asociadas a una mayor vida a la fatiga. Por otro lado, para altas presiones de contacto, no se aprecia influencia del método de terminación superficial ni de la rugosidad de las muestras. Se establecieron dos mecanismos de propagación de fisuras, dependiendo de la dureza de las muestras. Para los sustratos más blandos, las fisuras propagan principalmente en forma perpendicular a la superficie, mientras que para los sustratos más duros, las fisuras se generan en la interfaz y se propagan en el recubrimiento en forma paralela a la superficie. Por lo que el limitante en la vida a la fatiga puede asociarse a la fuerza de adhesión entre sustrato y recubrimiento.

Chen et al. (2002) evaluaron la resistencia a la FCR de recubrimientos monocapa de TiN y multicapa de TiN/SiN_x, con espesores de 0,5; 0,75 y 1 μm , aplicados sobre muestras de acero rápido. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una presión hertziana máxima de 5,5 GPa. Los resultados muestran que, para un espesor de película de 0,75 μm , la vida a la FCR de las muestras recubiertas con TiN/SiN_x es más de diez veces superior a la de las muestras sin recubrir y más de cinco veces superior a la de las muestras recubiertas con TiN. Para los otros espesores analizados, la aplicación del recubrimiento monocapa no afecta la vida a la fatiga, mientras que el recubrimiento multicapa la mejora levemente. El mejor comportamiento del recubrimiento multicapa respecto al monocapa es atribuido a su particular estructura (no está formada por los típicos granos columnares) y a su mayor dureza y adherencia.

Yonekura et al. (2005) aplicaron recubrimientos de Cr₂N, CrN + nC (donde nC refiere a partículas de C embebidas en la matriz de CrN) y Cr + W-C:H sobre rodillos de acero para rodamientos y analizaron su resistencia a la FCR. Los espesores de los recubrimientos de Cr₂N, CrN + nC y Cr + W-C:H fueron de 2; 2,4 y 2,5 μm , respectivamente. Se utilizó una presión hertziana máxima de 1,6 GPa. Los resultados muestran que la vida hasta la falla de las muestras recubiertas es notablemente inferior a la de las muestras sin recubrir. Las fallas en las muestras recubiertas con Cr₂N y CrN + nC se caracterizan por la delaminación del

recubrimiento, mientras que las fallas en las muestras recubiertas con Cr + W-C:H se caracterizan principalmente por la delaminación de las capas superficiales y la presencia de microspalls ($> 10 \mu\text{m}$) en el recubrimiento y, en algunos casos, por la generación de spalls en el sustrato.

Hongxi et al. (2012) evaluaron la resistencia a la FCR de recubrimientos multicapa de Ti/TiN/DLC aplicados sobre muestras de acero para rodamientos. El espesor total del recubrimiento multicapa fue de $2 \mu\text{m}$. Los resultados muestran que la vida a la fatiga de las muestras recubiertas es superior a la de las muestras sin recubrir. Este comportamiento es atribuido a la alta dureza y a la característica autolubrificante de la película.

Conforme a los resultados obtenidos por los distintos autores, puede decirse que el espesor de película es la principal variable de influencia en la resistencia a la FCR de superficies de acero recubiertas. Para presiones hertzianas máximas inferiores a los 1100 MPa , la vida a la FCR de muestras recubiertas con películas de hasta $2 \mu\text{m}$ es superior a la de las muestras sin recubrir, mientras que para presiones mayores el espesor de película óptimo es cercano a los $0,75 \mu\text{m}$. A su vez, las fallas en superficies recubiertas se producen principalmente por fractura y delaminación de la película.

Capítulo 4

Metodología experimental general

En este capítulo se describen las técnicas recurrentemente empleadas a lo largo de todo el trabajo. Se incluyen el modo de obtención del material de estudio, la preparación y caracterización de los sustratos, la metodología de aplicación de los recubrimientos y la caracterización de los mismos. Por su parte, los diseños auxiliares y las técnicas específicas empleadas en los estudios de resistencia al desgaste son descritos en los capítulos correspondientes.

4.1. Material de partida

Se empleó fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) producida en un horno de inducción de media frecuencia (3KHz) y 55 kg de capacidad perteneciente a la Planta Piloto de Fundición de la División Metalurgia de INTEMA, siguiendo prácticas convencionales de fusión, nodulización, inoculación y colado en moldes de arena.

La carga del horno consistió en aproximadamente 30% de arrabio de alta calidad (con bajos contenidos de P, S y Mn), 65% de chatarra de acero, y el resto carburante y FeSi en piedras. El metal fue fundido y sobrecalentado hasta los 1550°C, controlándose la temperatura con un pirómetro óptico ubicado sobre el crisol. El metal líquido se mantuvo a esa temperatura durante un período de 10 minutos antes de ser vertido.

La extracción y tratamiento del metal líquido se realizó en dos cucharas. En la primera cuchara se efectuó la nodulización utilizando el método denominado “sandwich”, que consiste en cubrir el nodulizante, colocado en el bolsillo de la cuchara, con chatarra de acero. Como nodulizante se utilizó FeSiMg (6% Mg) de tipo comercial. Durante el traspaso a la segunda cuchara se realizó la inoculación, agregando FeSi (75% Si) al chorro de metal líquido. Luego de ser tratado en las cucharas, el metal líquido se vertió en los respectivos moldes.

Se realizaron dos coladas, una sin alear (colada #1) destinada a la preparación de probetas estándar para la caracterización de recubrimientos y otra aleada con cobre y níquel para mejorar la austemperabilidad (colada #2), destinada a la preparación de las probetas de desgaste. Durante cada operación de fusión se extrajeron muestras acoquilladas (sin grafito libre) y se determinó su composición química mediante espectroscopía de emisión óptica con excitación por chispa, con el fin de ir ajustándola a los valores deseados. La composición final (% en peso) de cada colada se reporta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición química (% en peso) de las FE utilizadas

Colada	C	Si	Mn	S	P	Mg	Cu	Ni	CE
#1	3,40	2,70	0,21	0,008	0,027	0,033	--	--	4,31
#2	3,35	2,87	0,13	0,015	0,032	0,043	0,76	0,57	4,32

El cálculo del carbono equivalente (CE) se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$\%CE = \%C + \frac{(\%Si + \%P)}{3} \quad (4.1)$$

Ambas coladas resultaron con una composición final prácticamente eutéctica.

Se utilizaron tres tipos de moldes en función de los requerimientos de espesor de colada y forma de la pieza, los cuales se confeccionaron con arenas de sílice ligadas con resinas. Para la colada #1 se utilizaron moldes con placas de 4 y 6 mm de espesor usando un modelo de disposición vertical y bloques “Y” de 1/2 y 1", obteniéndose cuatro conteos nodulares diferentes. Para la colada #2 se utilizaron moldes con discos de 70 mm de diámetro y 10 mm de espesor usando un modelo de disposición horizontal, desarrollado específicamente para este estudio (ver Capítulo 5). La Figura 4.1 esquematiza las piezas obtenidas con cada molde.

El molde de placas fue desarrollado en la División Metalurgia de INTEMA mediante diseño asistido por software, según detallan *David et al. (2006)*. En este molde las placas se presentan con disposición vertical permitiendo un buen aprovechamiento del metal líquido y un llenado controlado contra la gravedad. El modelo, originalmente diseñado para obtener placas de 100 x 60 mm con espesores de 2 y 4 mm, fue modificado para obtener placas de 4 y 6 mm (Figura 4.1 a).

Los bloques “Y” se obtuvieron a partir de moldes abiertos, de acuerdo a la norma ASTM 395. Estos bloques poseen en la parte inferior la zona útil y en la parte superior una mazarota, cuya finalidad es absorber la contracción durante la solidificación y generar la presión metalostática necesaria para evitar la formación de microrechupes en la zona útil (Figura 4.1 c).

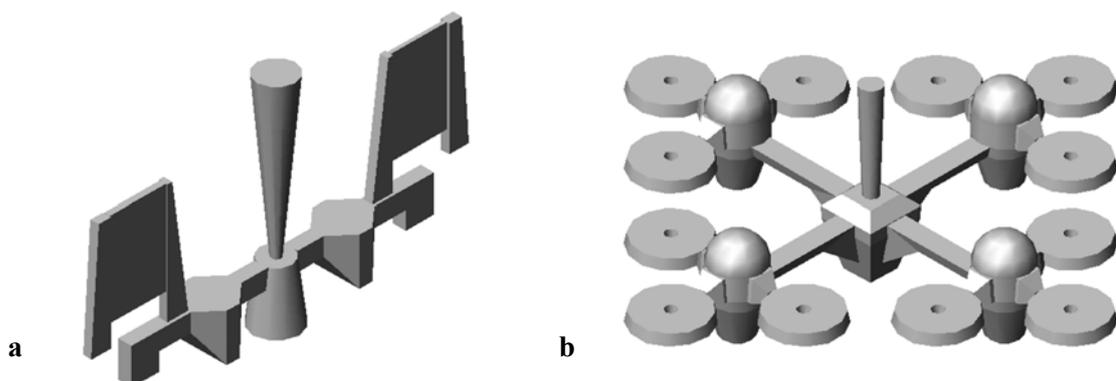


Figura 4.1. Esquema de las piezas obtenidas a partir de: (a) molde de placas verticales, (b) molde de discos, (c) bloque “Y”

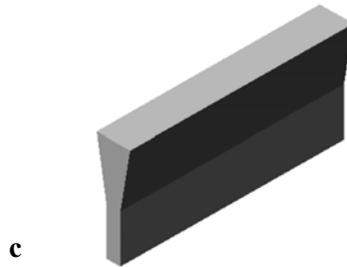


Figura 4.1 (Cont.)

4.2 Caracterización metalográfica del material colado

Se obtuvieron muestras de la zona útil de cada una de las piezas coladas efectuando cortes transversales con disco de corte metalográfico y fluido refrigerante. Las muestras fueron incluidas en bakelita para poder manipularlas más fácilmente. Una vez incluidas, las muestras fueron pulidas manualmente con lija al agua de SiC hasta granulometría 1000 y luego en paño húmedo con alúmina hasta lograr un pulido espejo.

Se obtuvieron micrografías de las distintas muestras utilizando un microscopio óptico Olympus G7, equipado con un sistema de captura digital de imágenes. Sobre cada micrografía se determinó la nodularidad mediante comparación con cartas estándar de nodularidad, reportadas por *American Foundrymen's Society (1984)*, resultando en todos los casos superior al 90%. Posteriormente, las micrografías fueron procesadas con el software Image Pro Plus y se determinó su conteo nodular promedio (CN), tomando como valor umbral un diámetro de nódulo de 5 μm . La Tabla 4.2 muestra el conteo nodular promedio de las distintas piezas coladas. Puede verse que una disminución del espesor de colada promueve un aumento del conteo nodular.

Tabla 4.2. Conteo nodular de los distintos espesores colados

Origen	Espesor de colada [mm]	CN [nod/mm ²]
bloque "Y"	25,4 (1")	265
bloque "Y"	12,7 (1/2")	494
disco	10	497
placa	6	593
placa	4	1065

4.3. Preparación de las probetas

Las placas de 4 y 6 mm de espesor fueron seccionadas del resto de la pieza colada mediante corte con sierra de mano. La zona útil de los bloques "Y" fue seccionada y dividida en dos placas de aproximadamente el mismo espesor mediante corte con serrucho mecánico. La Figura 4.2 esquematiza las etapas de corte descriptas.

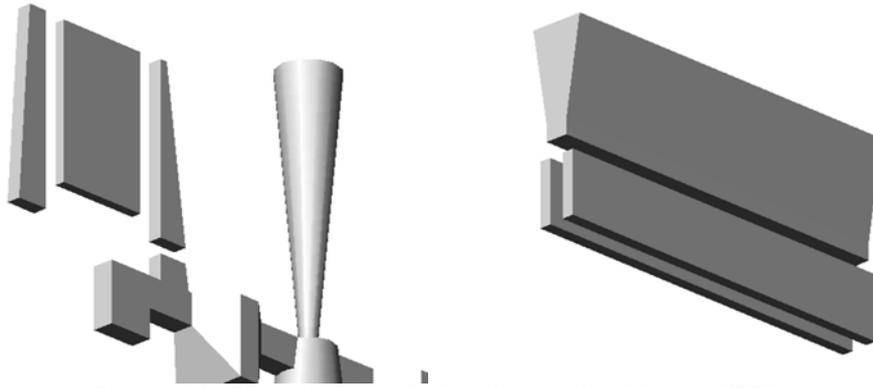


Figura 4.2. Etapa de corte de las placas y los bloques “Y”

Posteriormente, se realizó el planeado de las placas de 4 y 6 mm y de las obtenidas a partir de los bloques “Y”, utilizando una limadora con herramienta monocortante de acero rápido al cobalto. Todas las placas se llevaron a un espesor de 3,5 mm aproximadamente. Debido a la baja energía involucrada en el proceso de mecanizado en limadora se reducen las alteraciones producidas en el material, tales como endurecimiento superficial, tensiones residuales y distorsión de la forma, de acuerdo a lo reportado por *Machining Data Center (1980)*.

Luego del planeado en limadora, todas las placas se fraccionaron en probetas prismáticas de 30 mm de lado aproximadamente, mediante corte con serrucho mecánico, destinadas a la caracterización de recubrimientos. Finalmente, las probetas fueron pulidas manualmente con lija al agua de SiC de granulometría 100.

Los discos se seccionaron del resto de la pieza colada mediante corte con sierra de mano. Las dimensiones de las probetas a utilizar en los ensayos de resistencia al desgaste se muestran en la Figura 4.3.

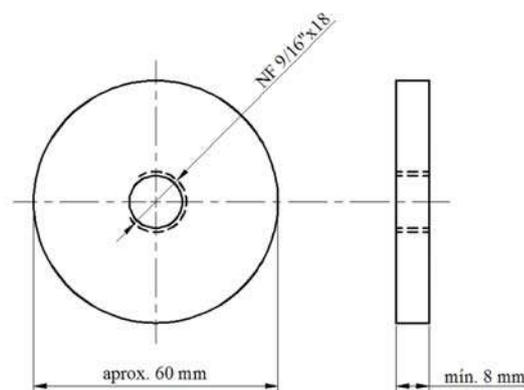


Figura 4.3. Esquema de la probeta a utilizar en los ensayos de resistencia al desgaste

Para su mecanizado, los discos se montaron en el plato de un torno y se realizó el frentado de una de sus caras, se llevó a medida el agujero central y se le practicó el roscado con macho NF 9/16x18. En una segunda etapa y aprovechando el agujero central roscado, los discos se montaron en un dispositivo que permitió el frentado de la cara restante y el cilindrado exterior. Se obtuvieron probetas cilíndricas de 65 mm de diámetro y 8 mm de espesor aproximadamente. La Figura 4.4 muestra las etapas de mecanizado descriptas.



Figura 4.4. Etapas de mecanizado de los discos

Finalmente, los discos fueron pulidos manualmente con lija al agua de SiC de granulometría 100.

4.4. Tratamientos térmicos

Se realizaron tratamientos térmicos de austemperado para satisfacer dos grados de ADI, uno de alta resistencia (baja temperatura de austemperado) y otro de alta ductilidad (alta temperatura de austemperado). Para ello se utilizaron una mufla eléctrica y un horno de sales fundidas pertenecientes al Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la División Metalurgia de INTEMA.

Los ciclos térmicos para las muestras de caracterización consistieron en un austenizado en mufla eléctrica a 910°C durante 120 minutos, seguido de un austemperado en baño de sales a temperaturas de 280 y 360°C durante 90 minutos y posterior enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente.

El ciclo térmico para las muestras de desgaste consistió en un austenizado a 910°C durante 120 minutos, austemperado a 280°C durante 90 minutos y enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente. Esta temperatura de austemperado se seleccionó en base a lo reportado en el Capítulo 3 (punto 3.3.5), donde se vio que las ADI de baja temperatura de austemperado poseen mejor comportamiento a la fatiga de contacto por rodadura en comparación a las de alta temperatura.

Las muestras austemperadas a 280 y 360°C se identificaron como ADI280 y ADI360 respectivamente. La Figura 4.5 esquematiza los ciclos térmicos utilizados.

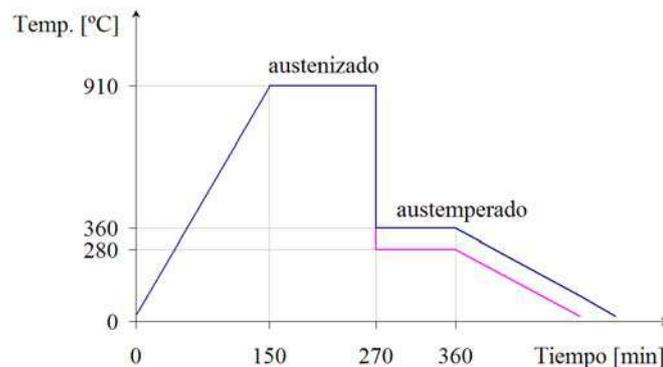


Figura 4.5. Ciclos térmicos empleados para obtener ADI

En el ciclo de austenizado se utilizó una atmósfera protectora a fin de evitar la descarburación de las superficies. Para ello las muestras se dispusieron dentro de un recipiente metálico y fueron cubiertas por una

mezcla de virutas finas de fundición de hierro y carbonilla. Las muestras fueron ubicadas en grupos y sujetas por un esqueleto de alambre que las mantuvo equiespaciadas y permitió manipularlas en las operaciones de carga y descarga de la mufla y el horno.

4.5. Caracterización del material tratado térmicamente

4.5.1 Caracterización metalográfica

Se extrajeron muestras del material tratado térmicamente utilizando las técnicas de corte, inclusión en bakelita y pulido descriptas anteriormente. Se utilizó Nital 2% (solución de ácido nítrico en metanol) a temperatura ambiente como reactivo para revelar la microestructura. Se obtuvieron micrografías de las distintas muestras utilizando un microscopio óptico equipado con un sistema de captura de imágenes.

4.5.2. Determinación de dureza

Se realizaron ensayos de dureza sobre las distintas probetas en los laboratorios de la División Metalurgia de INTEMA. Se determinó la dureza Vickers aplicando una carga de 30 kg. El indentador posee geometría piramidal de base cuadrada con un ángulo entre caras de 136°. La Figura 4.6 esquematiza la geometría Vickers.

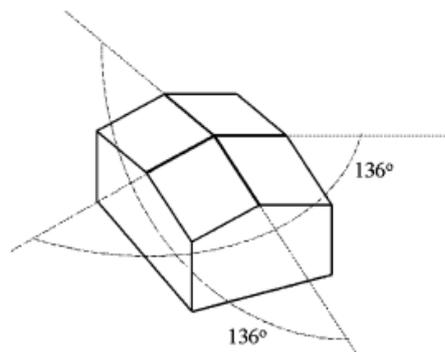


Figura 4.6. Geometría Vickers

El valor de dureza surge de aplicar la siguiente ecuación:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} , \quad (4.2)$$

donde P [kg] es la carga aplicada y d [mm] es el valor promedio de las diagonales. La medición de las diagonales de las improntas se efectuó directamente en el durómetro.

La Tabla 4.3 muestra los valores de dureza para los distintos conteos nodulares y temperaturas de austemperado analizados. Puede verse que una disminución del espesor de colada (aumento del conteo nodular) y de la temperatura de austemperado promueven un aumento de la dureza. Como se vio en el Capítulo 3 (punto 3.1.3.6), esto se debe a que la disminución del espesor y de la temperatura de austemperado produce un refinamiento de la estructura y, a que un menor tamaño de grano promueve una mayor dureza.

Tabla 4.3. Dureza de las distintas muestras analizadas

Tratamiento térmico	Conteo nodular [nod/mm ²]	Dureza [HV ₃₀]
ADI360	265	330 ± 4
	494	348 ± 5
	593	366 ± 5
	1056	385 ± 5
ADI280	494	454 ± 6
	497	456 ± 6
	593	481 ± 7
	1056	511 ± 8

4.6. Terminación superficial de las probetas

Se utilizaron dos condiciones de terminación superficial diferentes: pulido manual y rectificado.

El pulido manual se realizó con lija al agua de SiC. Se utilizaron grados de pulido bastos (con lija de granulometría 100), medios (con lijas 220 o 400) y finos (con lija 1000).

Las operaciones de rectificado se realizaron en una rectificadora tangencial plana perteneciente al Taller de Mecánica de la Facultad de Ingeniería. Se efectuaron tres pasadas de desbaste y una de acabado sobre cada muestra. El objetivo de la pasada de acabado es lograr una baja rugosidad superficial. Se utilizó una muela comercial marca Abrasivos del Sur con abrasivos de SiC y ligante vitrificado, identificada como IC36/46I/J5V9, recomendada para el mecanizado de fundición de hierro. Antes de cada ensayo se verificó el correcto balanceo de la muela y se realizó un reafilado con una punta de diamante. Como fluido de corte se utilizó una solución acuosa de aceite soluble “Dromus B” al 5%.

Para eliminar la variable rugosidad superficial de las muestras en los estudios de resistencia al desgaste, se buscó una condición de pulido que permitiera obtener valores de rugosidad media similares a los obtenidos por rectificado. La condición que mejor ajustó fue un pulido medio con lija 220.

4.7. Caracterización de las probetas

Sobre las distintas probetas, obtenidas al variar el espesor de colada (conteo nodular), la temperatura de austemperado y el método de terminación superficial, se realizaron las siguientes caracterizaciones:

4.7.1. Determinación de microdureza

Se determinó la microdureza Knoop aplicando una carga de 15 g. El indentador posee geometría piramidal de base rómbica con una relación entre la diagonal mayor y la diagonal menor de 7:1 y con ángulos entre las caras respectivas de 172° para el borde largo y 130° para el borde corto. La Figura 4.7 esquematiza la geometría Knoop.

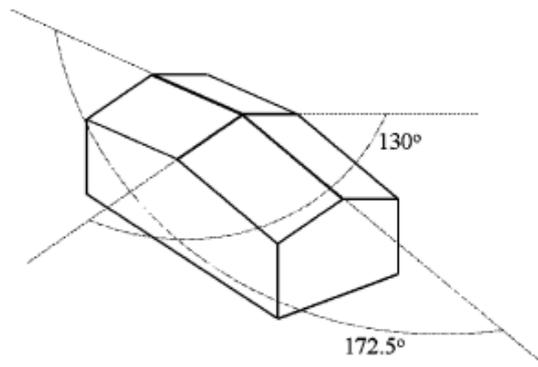


Figura 4.7. Geometría Knoop

El valor de dureza surge de aplicar la siguiente ecuación:

$$HK = \frac{1}{7,028 \cdot 10^{-5}} \frac{P}{l^2}, \quad (4.3)$$

donde P [g] es la carga aplicada y l [μm] es el valor de la diagonal mayor. La medición de las improntas se realizó sobre micrografías, obtenidas mediante microscopía óptica, utilizando el software Image Pro Plus.

4.7.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Se obtuvieron patrones de difracción utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO perteneciente a la División Cerámicos de INTEMA. El equipo cuenta con una fuente de rayos X que emite radiación $K\alpha$ de Cu con una longitud de onda promedio de 1,5418 Å. También cuenta con un monocromador de grafito que mejora la calidad del rayo difractado, reduciendo el fondo y filtrando la fluorescencia producida en las muestras ferrosas. El tubo de rayos X fue operado a una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA. Se utilizaron slits de incidencia y recepción de 1° y una máscara de 10 mm.

4.7.2.1. Identificación de fases

Los difractogramas fueron registrados en un rango de 2θ desde 30° hasta 150°, en pasos de 0,02° y con una velocidad de 1 seg/paso. La identificación de fases presentes se realizó mediante la aplicación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (4.4)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d es el espaciado interplanar y θ es el semiángulo entre los rayos incidente y difractado. Midiendo los ángulos 2θ a los que se producen los picos de difracción se calcularon los correspondientes espaciados interplanares. Luego, comparando los valores de d correspondientes a cada pico con patrones de difracción almacenados en una base de datos, como la publicada por *International Centre for Diffraction Data (2010)*, se puede identificar a que fase pertenecen.

4.7.2.2. Determinación de la fracción en volumen de las fases presentes

Se determinaron las fracciones en volumen de las fases presentes en las distintas probetas mediante la evaluación de las intensidades difractadas, las cuales son proporcionales a su concentración. Para ello se utilizó el software libre PowderCell, que permite ajustar curvas teóricas a los patrones de difracción experimentales y obtener de manera precisa la fracción en volumen de cada fase.

4.7.2.3. Determinación de tensiones residuales

Se determinaron tensiones residuales mediante el método del $\sin^2\psi$, asumiendo un estado biaxial de tensiones. Este método se basa en la medición del espaciado interplanar de un determinado pico de difracción (hkl). Para ello se define un sistema de coordenadas X_i asociado a la probeta y un sistema de coordenadas L_i asociado al sistema de medición, como muestra la Figura 4.8.

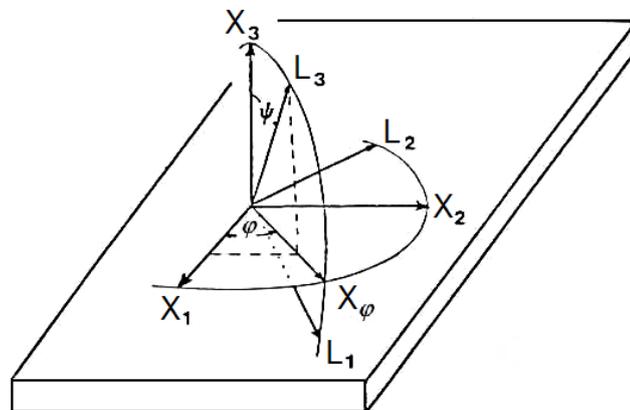


Figura 4.8. Relaciones entre los sistemas de coordenadas de la probeta (X_i) y del sistema de medición (L_i)

El sistema X_i se define de modo que el eje X_3 coincida con la normal a la superficie de la probeta, mientras que el sistema L_i se define de modo que el eje L_3 coincida con la normal al plano (hkl) cuyo espaciado interplanar será medido (plano de difracción). El ángulo φ indica la rotación del sistema de coordenadas L_i respecto a la normal a su superficie (eje X_3). El ángulo ψ indica la inclinación del plano de difracción respecto a la normal a la superficie de la probeta, como muestra la Figura 4.9.

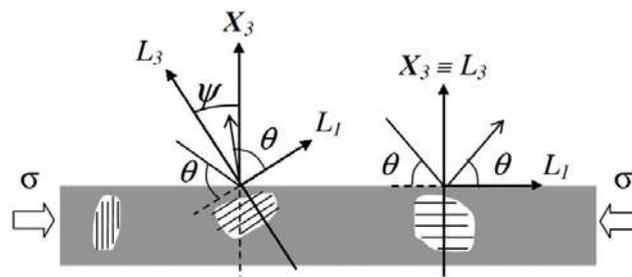


Figura 4.9. Definición del ángulo ψ

La deformación de un determinado plano (hkl) en la dirección L_3 se puede calcular utilizando la siguiente expresión:

$$\left(\varepsilon_{33}^L\right)_{\varphi\psi} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0}, \quad (4.5)$$

donde $d_{\varphi\psi}$ es el espaciado interplanar medido y d_0 es el espaciado interplanar sin deformación.

La deformación en la dirección L_3 puede expresarse en el sistema de coordenadas de la probeta usando la siguiente transformación:

$$\left(\varepsilon_{33}^L\right)_{\varphi\psi} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i a_j \varepsilon_{ij}, \quad (4.6)$$

donde a_i y a_j son las componentes del vector L_3 en el sistema de coordenadas X_i y ε_{ij} , las componentes del tensor de deformaciones.

Las componentes del vector L_3 en el sistema de coordenadas X_i son:

$$a = (\cos \varphi \sin \psi \quad \sin \varphi \sin \psi \quad \cos \psi) \quad (4.7)$$

La deformación en la dirección L_3 resulta:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_{33}^L\right)_{\varphi\psi} = & \varepsilon_{11}^X \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{12}^X \sin(2\varphi) \sin^2 \psi + \varepsilon_{13}^X \cos \varphi \sin(2\psi) + \\ & + \varepsilon_{22}^X \sin^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{23}^X \sin \varphi \sin(2\psi) + \varepsilon_{33}^X \cos^2 \psi \end{aligned} \quad (4.8)$$

La relación entre las deformaciones y las tensiones pueden expresarse, de manera general, como:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{ij} + \delta_{ij} S_1 \sigma_{kk}, \quad (4.9)$$

donde S_1 y $\frac{1}{2}S_2$ son las constantes elásticas de rayos X del material (XEC's) y σ_{ij} son las componentes del tensor de tensiones. $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ y $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$.

Sustituyendo, la ecuación 4.7 resulta:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_{33}^L\right)_{\varphi\psi} = & \frac{1}{2} S_2 (\sigma_{11}^X \cos^2 \varphi + \sigma_{12}^X \sin(2\varphi) + \sigma_{22}^X \sin^2 \varphi - \sigma_{33}^X) \sin^2 \psi + \\ & + \frac{1}{2} S_2 (\sigma_{13}^X \cos \varphi + \sigma_{23}^X \sin \varphi) \sin(2\psi) + \frac{1}{2} S_2 \sigma_{33}^X + S_1 (\sigma_{11}^X + \sigma_{22}^X + \sigma_{33}^X) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Asumiendo un estado biaxial de tensiones, la ecuación 4.9 resulta:

$$\left(\varepsilon_{33}^L\right)_{\varphi\psi} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{2} S_2 (\sigma_{11}^X \cos^2 \varphi + \sigma_{12}^X \sin(2\varphi) + \sigma_{22}^X \sin^2 \varphi) \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_{11}^X + \sigma_{22}^X) \quad (4.11)$$

Esta ecuación relaciona la deformación medida en la dirección L_3 con las componentes del tensor de tensiones en el sistema de coordenadas X_i .

La proyección del tensor de tensiones en la dirección X_φ (ver Figura 4.8) está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_\varphi = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 n_i n_j \sigma_{ij} \quad , \quad (4.12)$$

donde n_i y n_j son las componentes del vector X_φ en el sistema de coordenadas X_i .

Las componentes del vector X_φ en el sistema de coordenadas X_i son:

$$n = (\cos \varphi \quad \text{sen} \varphi \quad 0) \quad (4.13)$$

Por lo tanto, la proyección del tensor de tensiones en la dirección X_φ resulta:

$$\sigma_\varphi = \sigma_{11}^X \cos^2 \varphi + \sigma_{12}^X \text{sen}(2\varphi) + \sigma_{22}^X \text{sen}^2 \varphi \quad (4.14)$$

Esta expresión coincide con el término dentro del primer paréntesis de la ecuación 4.10, por lo que la misma puede reescribirse como sigue:

$$\frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\varphi \text{sen}^2 \psi + S_1 (\sigma_{11}^X + \sigma_{22}^X) \quad (4.15)$$

Para determinar las tensiones residuales en una dirección φ determinada (ver Figura 4.8), se mide el espaciado interplanar ($d_{\varphi\psi}$) en la dirección L_3 para diferentes ángulos ψ y se grafica $d_{\varphi\psi}$ vs. $\text{sen}^2 \psi$. Luego, la pendiente de la recta es proporcional a σ_φ .

En materiales homogéneos e isotropos, las XEC's se calculan a partir del coeficiente de Poisson (ν) y del módulo de elasticidad (E) del material, de acuerdo a:

$$S_1 = -\frac{\nu}{E} \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{2} S_2 = \frac{1 + \nu}{E} \quad (4.17)$$

En materiales no homogéneos, altamente texturados o monocristalinos las XEC's se calculan a partir de los tensores de rigidez (C_{ij}) y/o de compliancia (S_{ij}) del material. En este caso las XEC's dependen del plano (hkl) analizado.

Es sabido que la intensidad relativa de los picos de difracción ubicados a ángulo 2θ menores a 100° cae rápidamente al aumentar el ángulo de inclinación ψ . Por lo tanto, la cantidad de datos útiles para realizar el gráfico $d_{\varphi\psi}$ vs. $\text{sen}^2 \psi$ puede llegar a ser insuficiente, obteniéndose valores de tensiones residuales erróneos. Por lo tanto, para obtener la mayor cantidad de datos posible para la determinación de tensiones residuales por el método del $\text{sen}^2 \psi$, se recomienda utilizar picos ubicados a ángulos 2θ mayores a 100° y, preferentemente mayores a 120° .

Las tensiones residuales en las probetas de ADI se determinaron utilizando el pico Fe- α (222) perteneciente a la fase ferrita, por ser ésta la fase mayoritaria. Los difractogramas fueron registrados en un rango de 2θ desde 134° hasta 140° , en pasos de $0,05^\circ$ y con una velocidad de 5 seg/paso. Los ángulos de inclinación ψ utilizados fueron: 0° ; $26,57^\circ$; $39,23^\circ$; $50,77^\circ$ y $63,44^\circ$. Para el análisis de los datos se utilizó el software X'Pert Stress. El espaciado interplanar sin deformación (d_0) correspondiente al pico Fe- α (222) fue extraído de la ficha PDF-ICDD 06-0696. Las XEC's del pico Fe- α (222) fueron calculadas a partir de los tensores de rigidez y de compliancia reportados por *Smithells et al. (1976)*.

Las mediciones de tensiones residuales se realizaron en la dirección de abrasión (pulido o rectificado) de las probetas. Para determinar la anisotropía del estado de tensiones residuales, se realizaron también mediciones en la dirección perpendicular a la de abrasión. Ambas direcciones se muestran en la Figura 4.10.

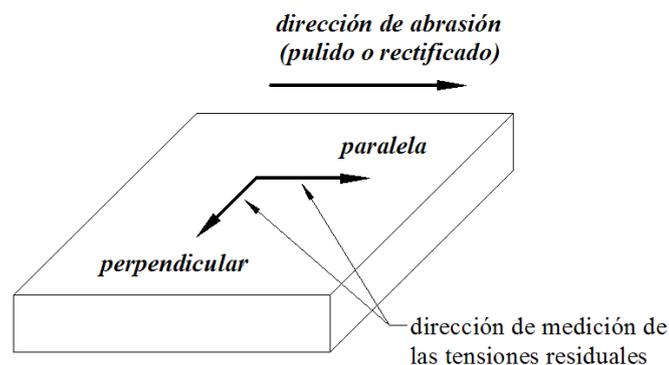


Figura 4.10. Dirección de medición de las tensiones residuales sobre la superficie de las probetas

4.7.3. Evaluación de la rugosidad superficial

Se realizaron mediciones de rugosidad superficial en el Laboratorio de Metrología de la Facultad de Ingeniería utilizando un rugosímetro de contacto Taylor Hobson Surtronic 3+ con una longitud de medición de 4 mm (cut-off: 0,8 mm). El filtrado de los perfiles y la determinación de los parámetros de rugosidad se realizó utilizando el software TalyMap Gold.

Se analizaron dos parámetros de rugosidad: la rugosidad media aritmética (R_a) y la asimetría del perfil (R_{sk}). El parámetro R_a es el más ampliamente utilizado para caracterizar la rugosidad de una superficie y se define como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación a la línea media, como muestra la Figura 4.11.

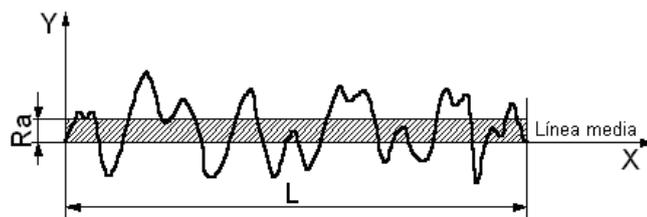


Figura 4.11. Representación de la rugosidad media aritmética

El valor del parámetro R_a se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Ra = \frac{1}{L} \sum_0^n |y_n|, \quad (4.18)$$

donde L es la longitud de medición e y_n es la altura de los distintos puntos del perfil respecto a al línea media.

El parámetro Rsk se utilizó para evaluar la influencia de los nódulos de grafito superficiales en la topografía superficial de las probetas y es una medida de la asimetría del perfil respecto a la línea media. Perfiles con picos removidos y/o valles muy profundos poseen asimetría negativa. Perfiles con picos muy altos y/o valles poco profundos poseen asimetría positiva, como muestra la Figura 4.12.

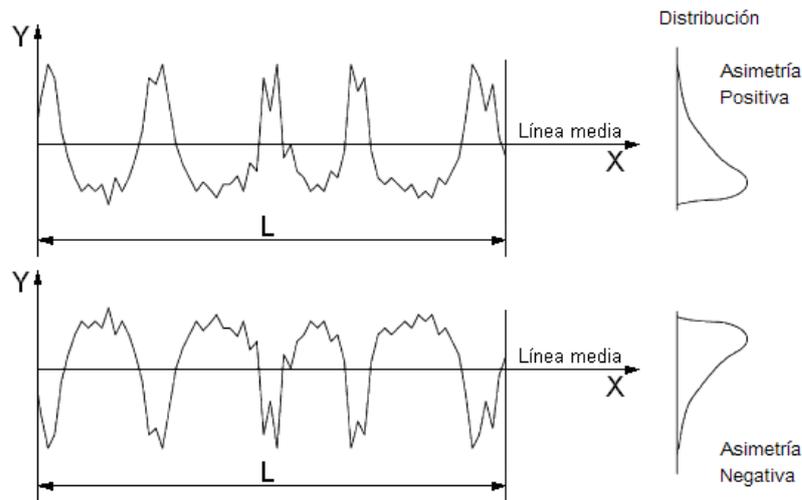


Figura 4.12. Representación de la asimetría del perfil de rugosidad

El valor del parámetro Rsk se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Rsk = \left(\sqrt{\frac{1}{L} \sum_0^n y_n^2} \right)^{-3} \frac{1}{L} \sum_0^n y_n^3, \quad (4.19)$$

donde L es la longitud de medición e y_n es la altura de los distintos puntos del perfil respecto a al línea media.

4.8. Aplicación de los recubrimientos

Se aplicaron recubrimientos de TiN y CrN sobre las probetas de ADI (sustratos) en un reactor industrial mediante la técnica PVD de plateado iónico con arco catódico, usando diferentes combinaciones de parámetros de proceso específicamente seleccionadas para este material. Los sustratos fueron previamente desengrasados, limpiados en baño ultrasónico, enjuagados con alcohol isopropílico y secados con aire caliente. Dentro del reactor, se realizó una nueva limpieza de los sustratos mediante un bombardeo con iones altamente energizados. Se realizaron cinco procesos de deposición de TiN y tres de CrN, usando en cada uno de ellos lotes de entre 12 y 24 probetas. Los parámetros empleados en cada proceso se listan en las Tablas 4.4 y 4.5.

Tabla 4.4. Parámetros del proceso PVD para los recubrimientos de TiN

Proceso	A	B	C	D	E
Dist. blanco-sustrato [mm]	200	200	200	200	200
Tensión de polarización [V]	-250	-150	-250	-100	-175
Corriente de arco [A]	65	60	65	60	60
Presión de la cámara [Pa]	2	1,5	2	0,7	1,5
Temperatura sustrato [°C]	300	280	300	450	300
Tiempo de deposición [min]	120	120	240	45	180
Montaje	Colgando	Colgando	En soporte	Colgando	Colgando

Tabla 4.5. Parámetros del proceso PVD para los recubrimientos de CrN

Proceso	F	G	H
Dist. blanco-sustrato [mm]	200	200	200
Tensión de polarización [V]	-175	-250	-175
Corriente de arco [A]	65	60	60
Presión de la cámara [Pa]	2,8	0,7	2
Temperatura sustrato [°C]	300	400	300
Tiempo de deposición [min]	45	90	150
Montaje	Colgando	Colgando	Colgando

Se utilizaron dos formas de anclaje de las muestras dentro del reactor, colgadas con alambre y montadas en un soporte. El objetivo de colocar los sustratos en un soporte es favorecer la disipación de calor y, así, evaluar su efecto sobre la estabilidad microestructural de los mismos.

4.9. Caracterización de las muestras recubiertas

4.9.1. Análisis por DRX

Se obtuvieron patrones de difracción de las muestras recubiertas utilizando un difractorómetro PANalytical X'pert PRO con radiación $K\alpha$ de Cu. El tubo de rayos X fue operado a una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los difractogramas fueron registrados en un rango de 2θ desde 30° hasta 150° , en pasos de $0,02^\circ$ y con una velocidad de 1seg/paso.

4.9.1.1. Identificación de fases

Se identificaron fases presentes utilizando la técnica descrita anteriormente (ver punto 4.7.2.1).

4.9.1.2. Determinación de la orientación cristalográfica preferencial

Se determinó la orientación cristalográfica preferencial de los recubrimientos mediante el cálculo del coeficiente de textura (CT), definido como:

$$CT = \frac{I_n(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I_n(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (4.20)$$

donde $I_n(hkl)$ es la intensidad relativa medida de un determinado plano cristalográfico (hkl), $I_0(hkl)$ es la intensidad relativa del mismo plano para una muestra patrón y n es el número total de planos analizados. De acuerdo con este método, un valor del coeficiente de textura mayor a uno para un determinado plano cristalográfico indica que existe una orientación preferencial según ese plano en la muestra analizada.

La intensidad relativa de los distintos planos cristalográficos pertenecientes a los recubrimientos fue determinada mediante el procesamiento de los patrones de difracción con el software X'Pert HighScore.

4.9.1.3. Determinación de tensiones residuales

La medición de tensiones residuales en las muestras recubiertas se realizó también mediante el método del $\text{sen}^2\psi$ y asumiendo un estado biaxial de tensiones (ver punto 4.7.2.3).

Los picos utilizados para determinar las tensiones residuales en las muestras recubiertas fueron el TiN (422) y el CrN (422). Los difractogramas fueron registrados en un rango de 2θ desde 120° hasta 132° para TiN y desde 125° hasta 135° para CrN, en pasos de $0,05^\circ$ y con una velocidad de 5 seg/paso. Los ángulos de inclinación ψ utilizados fueron: 0° ; $25,29^\circ$; $37,17^\circ$; $47,73^\circ$ y $58,69^\circ$. Para el análisis de los datos se utilizó el software X'Pert Stress. El espaciado interplanar sin deformación (d_0) correspondiente a los picos TiN (422) y CrN (422) fueron extraídos de las fichas PDF-ICDD 38-1420 y PDF-ICDD 76-2494, respectivamente. Las XEC's del pico TiN (422) fueron calculadas a partir del tensor de rigidez reportado por Zhang *et al.* (2001). Las XEC's del pico CrN (422) fueron calculadas a partir del tensor de rigidez reportado por Martinschitz *et al.* (2008).

Las mediciones de tensiones residuales en las muestras recubiertas con TiN y CrN se realizaron en la dirección de abrasión de los sustratos. Para determinar la anisotropía del estado de tensiones residuales en sustratos y recubrimientos, se realizaron también mediciones en la dirección perpendicular a la de abrasión de los sustratos (ver Figura 4.10).

4.9.2. Evaluación de la topografía superficial

Se realizaron mediciones de rugosidad superficial utilizando un rugosímetro de contacto Taylor Hobson Surtronic 3+ con una longitud de medición de 4 mm (cut-off: 0,8 mm). El filtrado y análisis de los perfiles de rugosidad se realizó utilizando el software TalyMap Gold. Se analizaron los parámetros Ra y Rsk. El parámetro Rsk permitió evaluar la influencia del proceso de deposición en la topografía superficial de las muestras recubiertas.

También se obtuvieron micrografías de la superficie de las muestras recubiertas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6460LV perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la UNMdP. El equipo se operó en el modo detección de electrones secundarios, que permite obtener imágenes de alta resolución.

4.9.3. Evaluación de la morfología de la película y medición del espesor

Para revelar la morfología de la película, las muestras recubiertas fueron sumergidas en nitrógeno líquido durante aproximadamente 10 minutos y luego fracturadas mediante la aplicación de esfuerzos de flexión. Para facilitar la fractura se realizó una muesca sobre una de las caras de las muestras mediante corte con sierra de mano, antes de ser sumergidas.

Se obtuvieron micrografías de las superficies de fractura mediante SEM. Sobre cada micrografía se determinó la morfología de la película. También se realizó la medición del espesor de película mediante el procesamiento de las micrografías con el software Image Pro Plus.

4.9.4. Mediciones de dureza y módulo elástico

Se determinó la microdureza Knoop de las muestras recubiertas aplicando una carga de 15 g.

Se determinó también la nanodureza y el módulo elástico mediante ensayos de indentación instrumentada, utilizando un equipo Hysitron TI 900 Triboindenter perteneciente al Laboratorio de Superficies de INTEMA. Se utilizó un indentador Berkovich, que posee una geometría piramidal de base triangular con un ángulo entre caras de 142,3°. La Figura 4.13 esquematiza la geometría del indentador Berkovich.

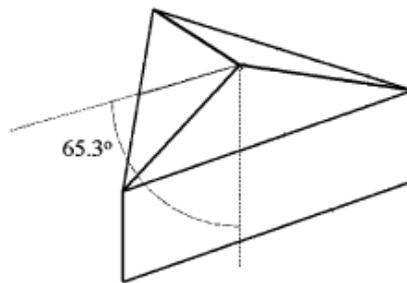


Figura 4.13. Geometría Berkovich

El equipo se operó en el modo control de carga, aplicando cargas máximas de 5 y 14 mN. La compliancia de la máquina y la geometría del indentador fueron calibradas previamente utilizando el método de Oliver-Pharr, publicado por *Oliver et al. (1992)*. La dureza y el módulo reducido de los recubrimientos se calcularon también mediante el método de Oliver-Pharr utilizando las siguientes ecuaciones:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad , \quad (4.21)$$

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad , \quad (4.22)$$

donde, P_{\max} es la carga máxima, A_c es el área de contacto y S es la rigidez de contacto.

El módulo elástico del recubrimiento puede obtenerse a partir del módulo reducido utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (4.23)$$

donde E_i y ν_i son el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson del indentador, mientras que E_f y ν_f son las constantes elásticas de la película. Las constantes del indentador usadas en los cálculos fueron $E_i = 1140$ GPa y $\nu_i = 0,07$. Se asumieron coeficientes de Poisson de 0,25 para TiN y 0,23 para CrN, de acuerdo a lo reportado por *Attar et al. (1996)* y *Lamastra et al. (2006)*.

4.9.5. Evaluación de la adherencia

La adherencia de los recubrimientos se evaluó utilizando la técnica de indentación Rockwell-C de acuerdo a la norma VDI 3198. La misma consiste en efectuar una serie de indentaciones sobre las muestras recubiertas utilizando un cono de diamante con un ángulo de 120° y aplicando una carga de 150 kg. Las zonas adyacentes al borde de las improntas se observan en un microscopio óptico a 100 aumentos y el daño provocado a los recubrimientos se compara con un patrón de calidades de adherencia, el cual se muestra en la Figura 4.14.

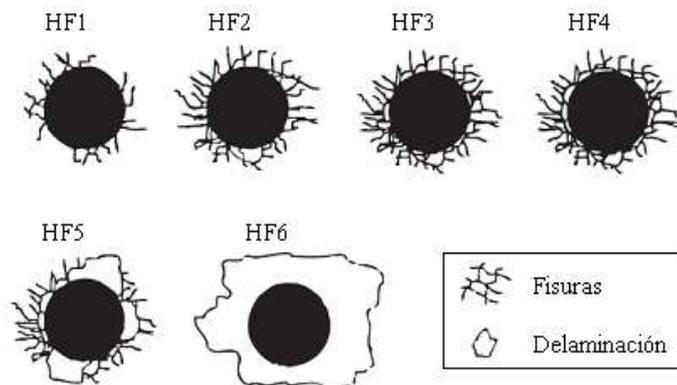


Figura 4.14. Patrón de calidades de adherencia

Los índices HF1 a HF4 representan buena adherencia, mientras que los índices HF5 y HF6 representan adherencia insuficiente (HF es la abreviatura alemana de fuerza de adhesión).

4.10. Otras técnicas experimentales utilizadas

Las otras técnicas específicas utilizadas, que serán detalladas en el capítulo correspondiente al estudio de la resistencia al desgaste de las muestras recubiertas, comprenden:

- Determinación del coeficiente de fricción en ensayo de pin-on-disk.
- Evaluación de la resistencia a la fatiga de contacto por rodadura (FCR).

Capítulo 5

Diseño del molde para colar piezas con forma de discos

En este capítulo se presenta el proceso de diseño de un molde apto para colar piezas de fundición esferoidal con forma de disco, libres de defectos. El sistema de alimentación es desarrollado a partir de cálculos empíricos y optimizado mediante simulaciones numéricas de flujo de fluidos y solidificación, utilizando el software MagmaSoft. Además, se efectúa la validación de las simulaciones, para lo cual se realiza una colada de prueba utilizando un molde instrumentado.

5.1. Introducción

La fundición en arena es uno de los procesos de fabricación de piezas más versátiles, proporcionando una gran libertad de diseño en términos de tamaño, forma y calidad del producto. La Figura 5.1 muestra la sección transversal de un molde típico de fundición en arena con disposición horizontal, en donde se muestran los elementos principales.

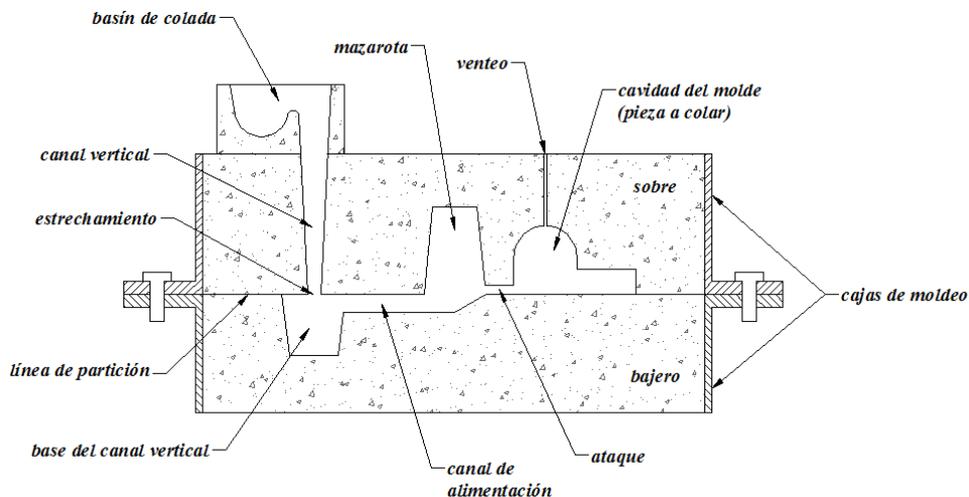


Figura 5.1. Sección transversal de un molde típico de fundición en arena

El molde consiste en dos partes, una parte inferior denominada “bajero” y una parte superior denominada “sobre”. Ambas partes están contenidas por las cajas de moldeo y separadas por la línea de partición.

El sistema de alimentación en un molde es el canal o red de conductos por donde fluye el metal fundido desde el exterior hacia la cavidad del molde, que tiene la forma de la pieza a colar. La función del sistema de alimentación es llenar, en forma controlada, la cavidad del molde de manera completa, evitando la entrada de óxidos (escorias), la erosión del molde y favoreciendo la salida de gases. El sistema de alimentación está constituido por el basín de colada, el canal vertical, la base del canal vertical, el canal de alimentación y los

ataques. El bacín de colada tiene la función de recibir el chorro de metal líquido que el fundidor vuelca desde la cuchara, para ello tiene dimensiones más amplias que el canal vertical. Este último es el enlace entre la entrada del metal al molde y el canal de alimentación. La mínima sección del canal vertical se denomina “estrechamiento” y regula la velocidad de llenado. La base del canal vertical tiene por objeto minimizar la turbulencia generada por el cambio de dirección del líquido antes de su ingreso al canal de alimentación, el cual debe distribuir el metal líquido hacia la cavidad del molde. Del canal de alimentación surgen los ataques, que son los encargados del ingreso del metal en la cavidad del molde.

Al solidificar, la mayor cantidad de aleaciones metálicas sufren una contracción por cambio de estado. La contracción debe ser compensada con un reservorio de metal líquido para evitar que la pieza presente porosidad o rechupes. Este reservorio se denomina mazarota y está conectado a una determinada zona de la cavidad del molde. A fin de que la mazarota cumpla adecuadamente con su función, debe diseñarse de tal forma que solidifique después que la cavidad del molde. La mazarota puede formar parte del sistema de alimentación, como muestra el esquema de la Figura 5.1, o estar conectada directamente a la pieza a colar.

A medida que el metal fluye dentro del molde, tanto el aire que ocupaba previamente los conductos y la cavidad del molde como los gases emitidos por el metal fundido al reaccionar con la superficie del molde, deben evacuarse para que el metal llene completamente el espacio vacío. Para ello se realizan pequeños agujeros de ventilación en el molde, comúnmente denominados venteos, que permiten la salida del aire y los gases.

La fundición en arena requiere un modelo a escala natural de madera, metal, plástico u otro material que tiene la forma externa de la pieza a colar. La cavidad del molde se forma presionando una mezcla de arena y ligantes contra el modelo dentro de la caja de moldeo y, una vez consolidada la arena, removiendo el modelo. Un aspecto fundamental en el diseño del modelo está ligado a la operación de desmodelado. Esto es crítico ya que cualquier desmoronamiento producido por la propia extracción quedará reproducido sobre la superficie de la pieza colada. Por lo tanto, para favorecer el desmodelado se contemplan ángulos de salida en aquellas superficies perpendiculares al plano de partición.

Los criterios de diseño de moldes para la colada de fundición esferoidal difieren marcadamente según el autor. Habitualmente el dimensionamiento de las distintas partes que componen el molde se basa en experiencias previas, usándose en la mayoría de los casos relaciones empíricas. Distintos autores, entre los que se destacan *Sylvia (1972)*; *LaRue (1989)* y *Campbell (1993)*, discrepan en las relaciones entre el área de la sección transversal de los distintos componentes del sistema de alimentación (canal vertical, canal de alimentación y ataques) necesarias para un correcto diseño. Algunos recomiendan sistemas presurizados y otros sistemas no presurizados. El primero se refiere a que en el diseño del molde, el estrangulamiento, es decir la mínima área de flujo que determina la velocidad de llenado, esté ubicada en los ataques. En el segundo caso, el estrangulamiento está en el canal vertical (estrechamiento), como se muestra en la Figura 5.1. Por lo tanto, las relaciones de área para los distintos sistemas son:

- Sistema presurizado: $\text{área canal vertical} \geq \text{área canal de alimentación} > \text{área ataques}$.
- Sistema no presurizado: $\text{área canal vertical} < \text{área canal de alimentación} \leq \text{área ataques}$.

Frente a esta ambigüedad de criterios existente para el dimensionamiento de los sistemas de alimentación resulta recomendable basar el diseño en simulaciones numéricas de flujo de fluidos y solidificación. Esta metodología permite estimar la velocidad de llenado en cada punto del sistema de colada y de la pieza, ajustando las dimensiones hasta satisfacer requerimientos específicos, buscando la mínima velocidad de fluido para evitar turbulencias e inestabilidades en el frente del líquido y lograr terminar el llenado del molde a temperaturas superiores a la de líquidos. La simulación numérica también permite estimar otros parámetros importantes desde el punto de vista del diseño, tales como temperatura y tiempo de llenado, distribución de temperaturas posterior al llenado, dirección de solidificación, porosidad, erosión del molde, susceptibilidad al desgarro en caliente, arrastre de burbujas, microestructura, tamaño de grano y propiedades mecánicas.

5.2. Desarrollo del molde

La forma y dimensiones de las probetas a utilizar en los ensayos de fatiga de contacto por rodadura se detallaron en el Capítulo 4 (punto 4.3). Tradicionalmente, estas probetas son mecanizadas a partir de una barra maciza de sección circular. De este modo se obtienen conteos nodulares muy bajos, inferiores a los 100 nod/mm². En el presente trabajo de tesis se optó por diseñar un molde apto para colar discos con dimensiones próximas a las finales, libres de defectos y que posean conteos nodulares más elevados, del orden de los 500 nod/mm², ya que la resistencia de ADI a la fatiga de contacto por rodadura se incrementa con el aumento del conteo nodular (ver Capítulo 3, punto 3.3.5). El sistema de alimentación fue desarrollado a partir de relaciones empíricas propuestas por *LaRue (1989)* y optimizado mediante simulaciones de flujo de fluidos y solidificación utilizando el software MagmaSoft.

5.2.1. Diseño basado en cálculos empíricos

El primer diseño se desarrolló en base a reglas de cálculo empíricas. Se escogió un molde de disposición horizontal, con cuatro canales de alimentación, un reservorio de metal al final de cada canal y tres discos por reservorio, dando un total de doce discos. El reservorio de metal se utiliza para que el primer líquido, generalmente más frío y sucio, no ingrese a las piezas. Se empleó una configuración despresurizada, con una relación área estrechamiento : área canal de alimentación : área ataques = 1 : 4 : 4, es decir:

$$4A_{\text{estrechamiento}} = A_{\text{canal_de_alimentación}}^{\text{total}} = A_{\text{ataques}}^{\text{total}} \quad (5.1)$$

A continuación se detallan los pasos seguidos para calcular el sistema de llenado y alimentación:

1. Determinación del área transversal de la mínima sección del canal vertical (estrechamiento)

Según las recomendaciones se adoptó un diámetro de estrechamiento de 14 mm, resultando un área transversal de 154 mm².

2. Cálculo del área transversal de la base del canal vertical

$$A_{\text{base_canal_vertical}} = 5A_{\text{estrechamiento}} \quad (5.2)$$

Resultó un área transversal de 770 mm². Se adoptó una base cuadrada de 28 mm de lado.

3. Cálculo del área total del canal de alimentación

$$A_{\text{canal_de_alimentación}}^{\text{total}} = 4A_{\text{estrechamiento}} \quad (5.3)$$

Resultó un área transversal total de 616 mm². Como se tienen cuatro canales horizontales, el área de cada canal es 154 mm². Se adoptó una sección rectangular de 16x10 mm.

4. Determinación de la profundidad de la base del canal vertical

Se adoptó una profundidad de la base del canal vertical de 55 mm con el objetivo de alojar en su interior un filtro de carburo de silicio espumado de 50 mm de lado, 10 mm de espesor y 10 ppi. El filtro fue seleccionado siguiendo las recomendaciones de *Khan et al. (1987)*.

5. Cálculo del área total de los ataques

$$A_{\text{ataques}}^{\text{total}} = 4A_{\text{estrechamiento}} \quad (5.4)$$

Resultó un área transversal total de 616 mm². Como se tienen 12 ataques, el área de cada ataque es 51 mm². Se adoptó una sección rectangular de 9x6 mm.

Se escogió una altura del canal vertical de colada de 120 mm, con un diámetro superior de 18 mm. Adicionalmente, se adoptaron longitudes de los canales horizontales de colada y de los ataques tales que permitieran una separación entre discos de 30 mm aproximadamente.

En la Figura 5.2 se muestra el primer diseño del modelo. Este primer diseño no contempla el uso de mazarotas para poder identificar las posibles zonas con posibilidad de presentar porosidad en las piezas.

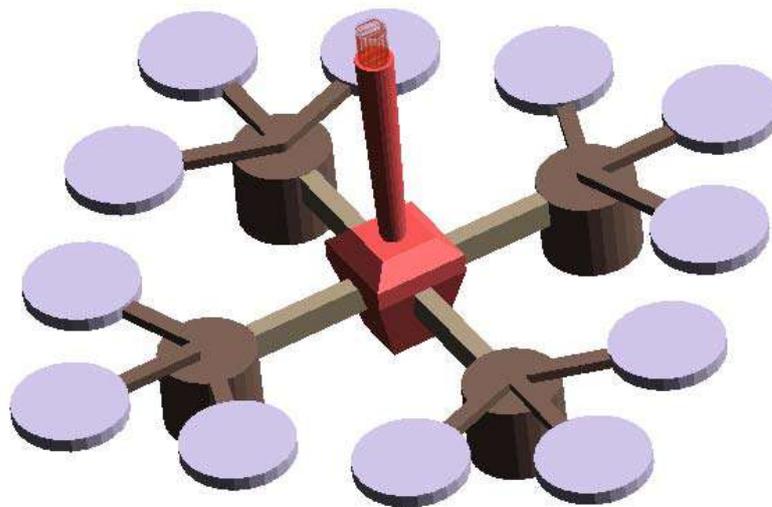


Figura 5.2. Primer diseño del molde para colar discos

5.2.2. Optimización del diseño mediante simulación numérica

Una vez obtenido el primer diseño del modelo, de acuerdo a los cálculos empíricos, se procedió a simular numéricamente una colada para verificar la eficiencia del sistema de alimentación, la sanidad de las piezas obtenidas y, ajustar el diseño en caso de ser necesario.

En la Figura 5.3 se observan imágenes del mapeo de temperaturas de llenado. Se aprecia que la temperatura del metal está por encima de la temperatura de líquidus (1169°C) durante todo el proceso de llenado.

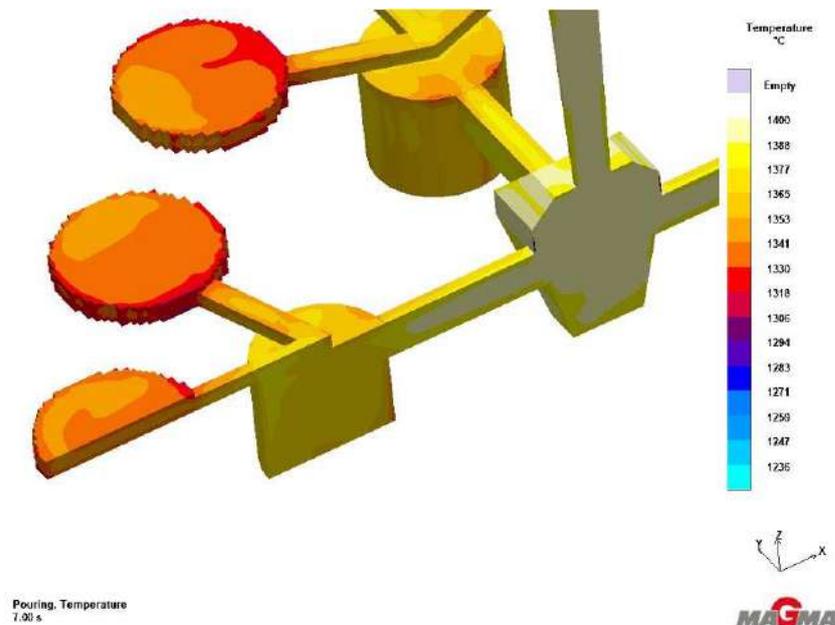


Figura 5.3. Temperatura de llenado del primer diseño

En la Figura 5.4 se observan imágenes del mapeo de velocidades de llenado del molde. Puede notarse que aguas abajo de la base del canal vertical de colada la velocidad de llenado no supera 1 m/s, que es la máxima velocidad recomendada para este material para no generar turbulencia.

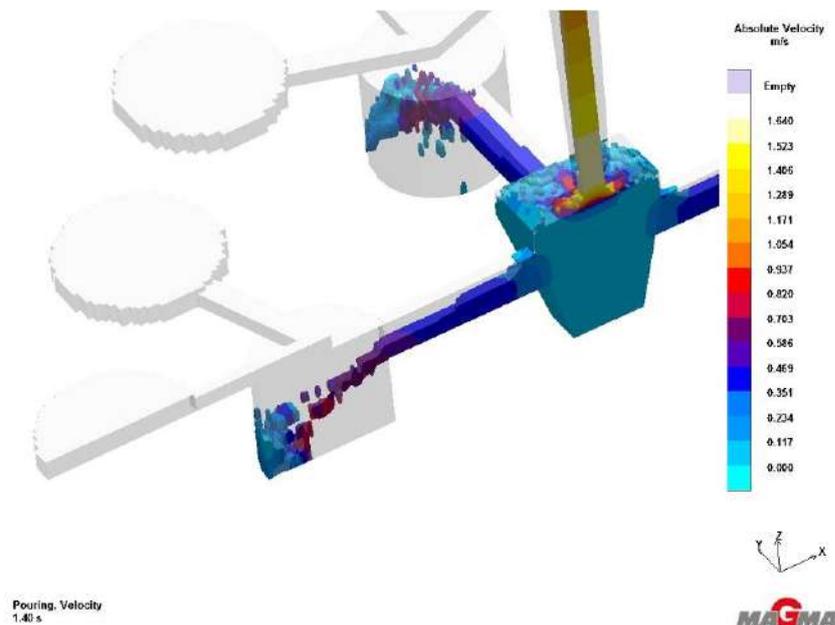


Figura 5.4. Velocidad de llenado del primer diseño

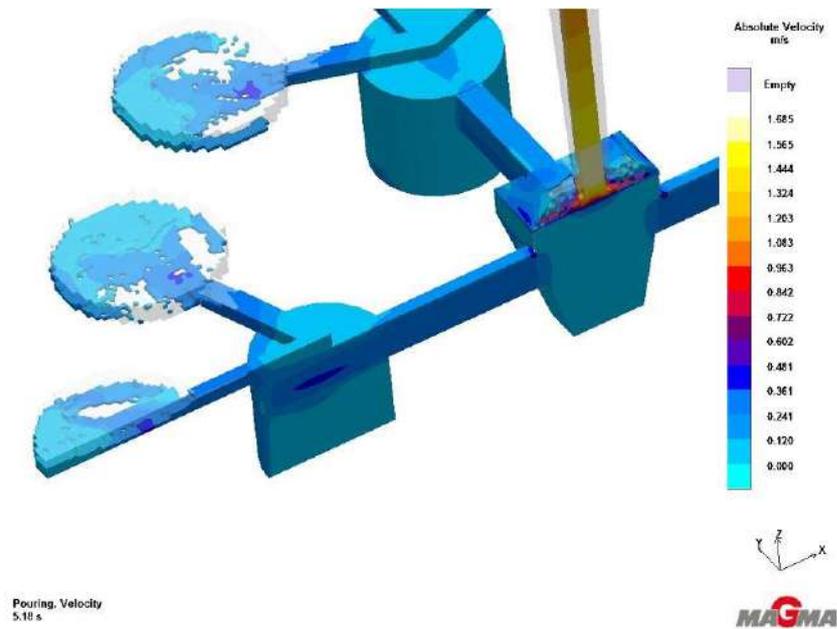


Figura 5.4 (Cont.)

La Figura 5.5 muestra el mapeo de fracción de líquido durante la solidificación. Puede notarse que los ataques solidifican antes que los discos, lo que se traduce en una alta probabilidad de que haya porosidad en el centro de los mismos (Figura 5.6), debido a que se cierra el ingreso de metal desde los ataques y no se compensa la contracción producida durante la solidificación de los discos.

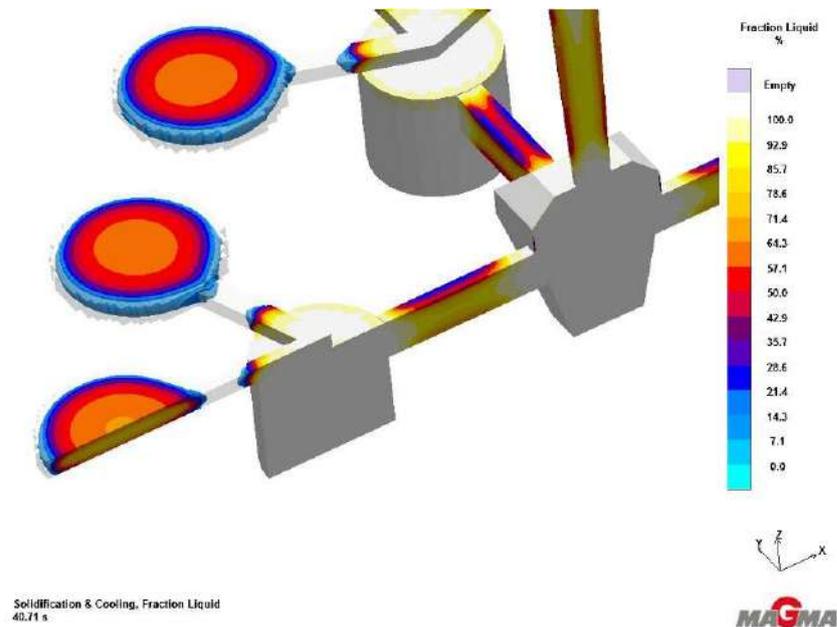


Figura 5.5. Fracción de líquido del primer diseño

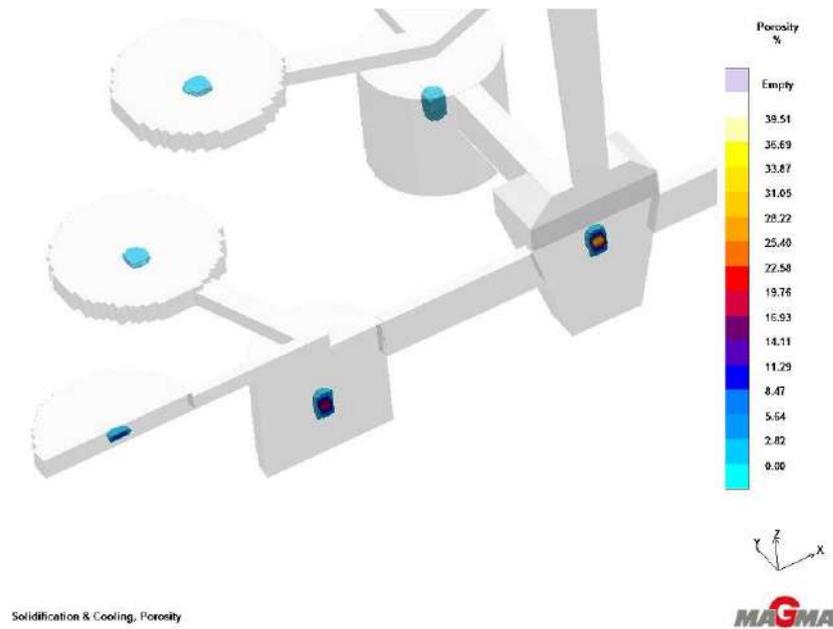


Figura 5.6. Porosidad del primer diseño

Para solucionar este problema se trabajó principalmente en la geometría y dimensiones de los ataques y en la disposición de mazarotas, con el objetivo de lograr una solidificación direccional hacia las mismas y absorber la contracción de solidificación de las piezas. Por otro lado, dado que los discos requieren un agujero central para ser montados en la máquina de fatiga de contacto por rodadura, se optó por incorporar este requerimiento al diseño del modelo. Como resultado de las modificaciones introducidas se llegó a un nuevo diseño, el cual se muestra en la Figura 5.7.

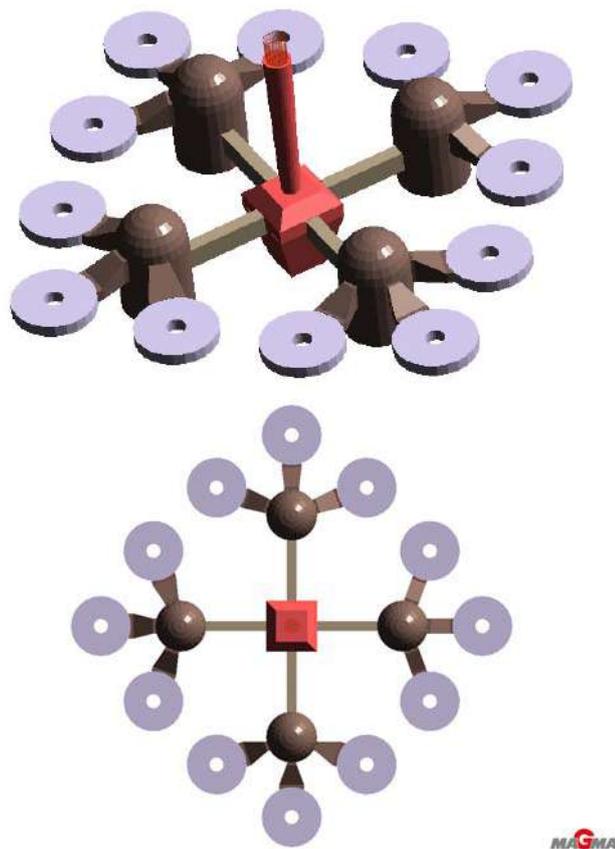


Figura 5.7. Segundo diseño del molde para colar discos

En la Figura 5.8 se observan imágenes del mapeo de temperaturas de llenado. Se aprecia que la temperatura del metal está por encima de la temperatura de líquidus (1169°C) durante todo el proceso de llenado.

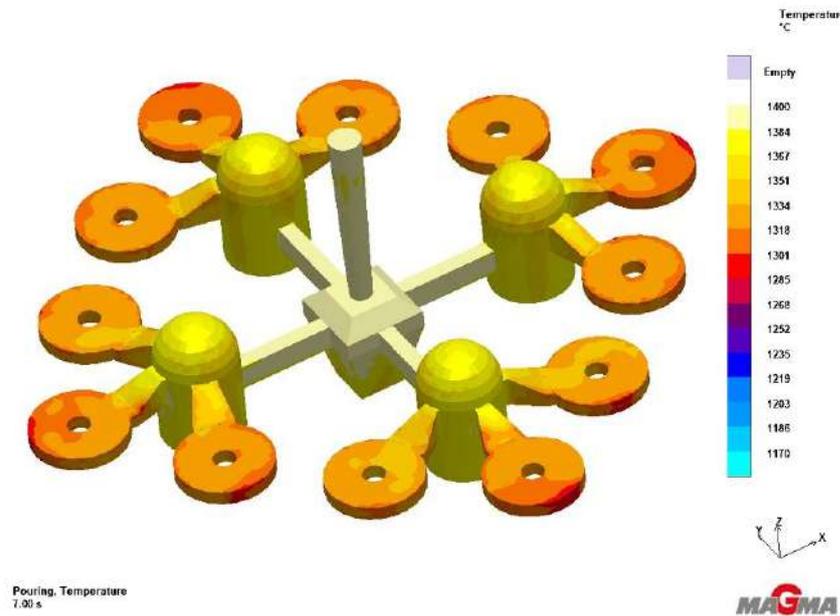


Figura 5.8. Temperatura de llenado del segundo diseño

En la Figura 5.9 se observan imágenes del mapeo de velocidades de llenado del molde. Puede notarse que aguas abajo de la base del canal vertical de colada la velocidad de llenado no supera 1 m/s y no se genera turbulencia.

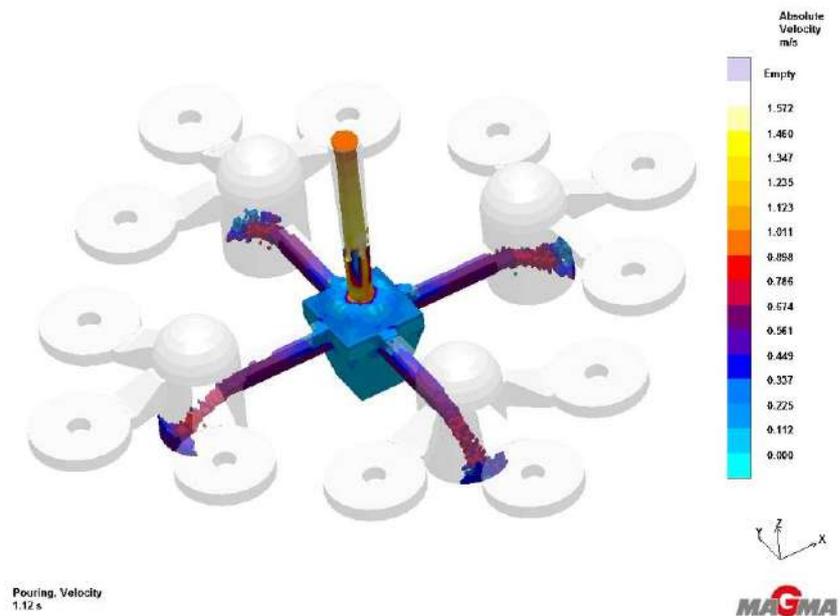


Figura 5.9. Velocidad de llenado del segundo diseño

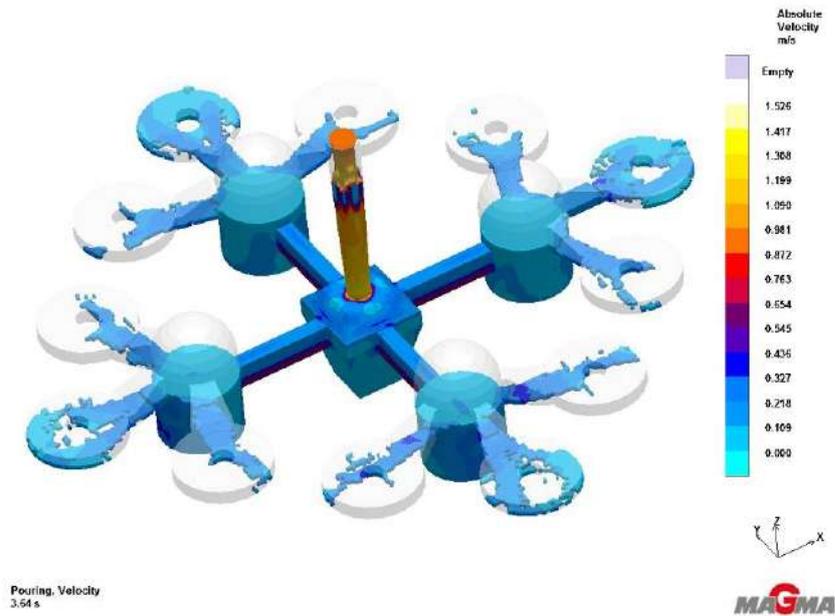


Figura 5.9 (Cont.)

La Figura 5.10 muestra el mapeo de porosidad. Puede observarse la presencia de porosidad en los discos, por lo que se continuó trabajando en la geometría y dimensiones de los ataques.

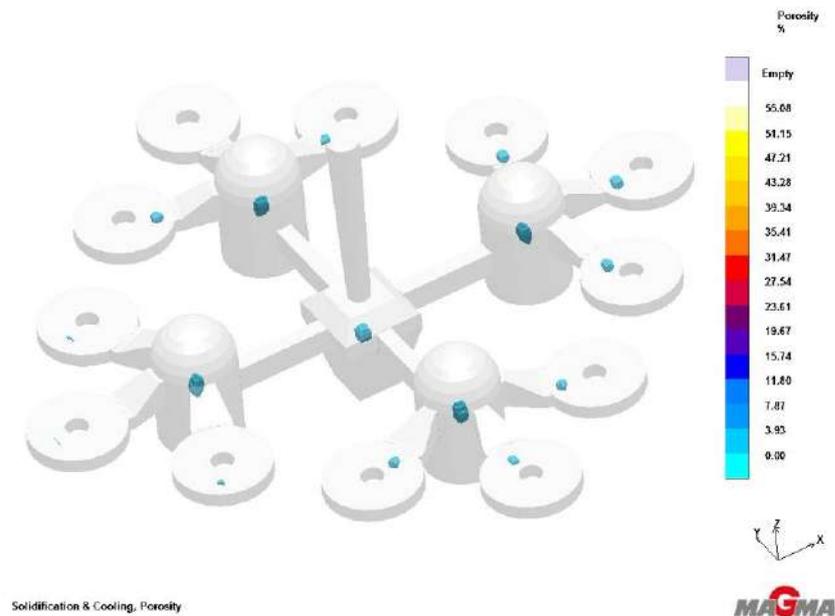


Figura 5.10 Porosidad del segundo diseño

Como resultado de las modificaciones efectuadas se llegó a un nuevo diseño el cual se muestra en la Figura 5.11.

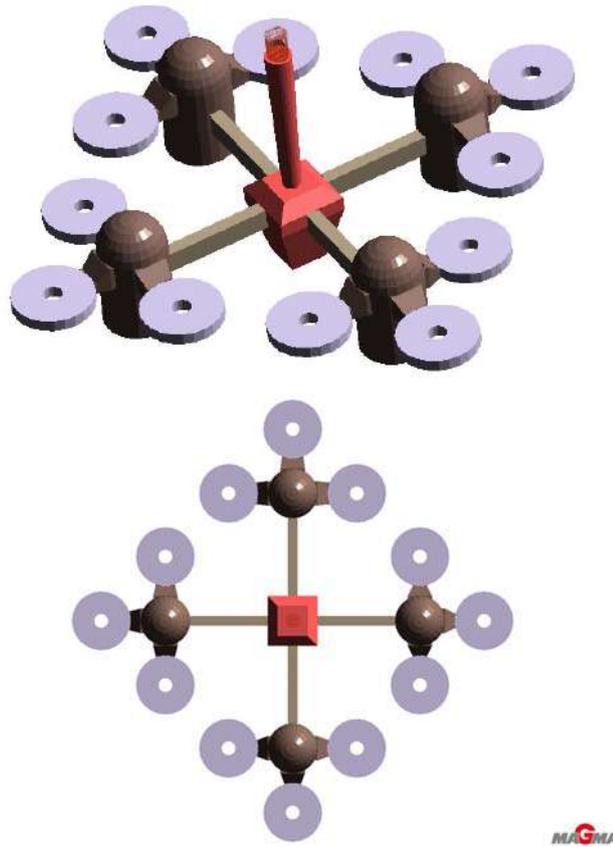


Figura 5.11. Tercer diseño del molde

La simulación del tercer diseño permite observar que la distribución de temperaturas y la velocidad de llenado son muy similares al diseño anterior. La temperatura del metal está por encima de la temperatura de líquidus (1169°C) durante todo el proceso de llenado y en ningún momento se supera la velocidad de 1 m/s.

La Figura 5.12 muestra el mapeo de porosidad. Aún puede observarse la probabilidad de que los discos presenten porosidad, pero en un grado menor.

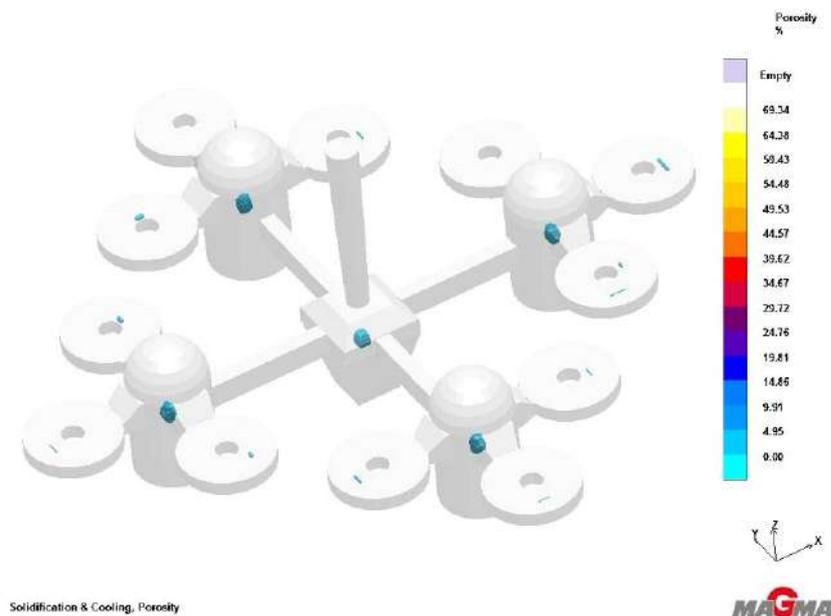


Figura 5.12. Porosidad del tercer diseño

Por lo tanto se continuó trabajando en las dimensiones de los ataques, adoptando la geometría del tercer diseño como la definitiva, hasta llegar a un diseño en el que los discos estuviesen libres de porosidad en su interior. Como resultado de las modificaciones efectuadas se llegó al diseño final, el cual se muestra en la Figura 5.13. En este diseño se incorporaron venteos en cada disco para permitir el escape de gases, ángulos de despegue en todos los componentes del modelo para facilitar el desmoldado y se modificaron los canales horizontales en su punto de unión a la base del canal vertical, para mejorar el rendimiento del filtro.

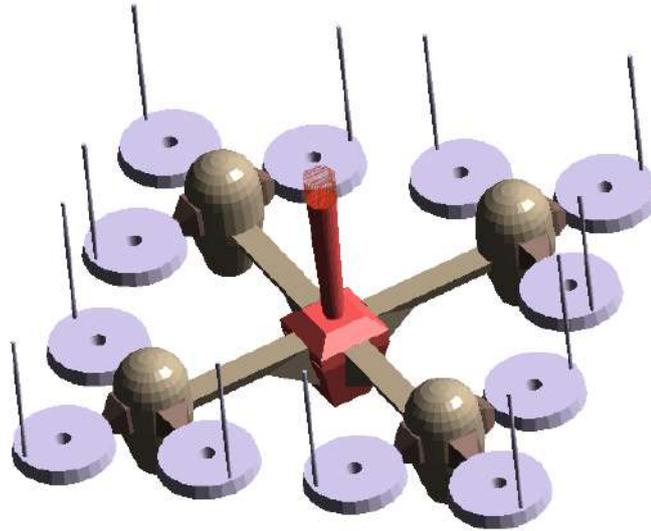


Figura 5.13. Diseño final del molde

En la Figura 5.14 se observan imágenes del mapeo de temperaturas de llenado. Se aprecia que la temperatura del metal está por encima de la temperatura de líquido (1169°C) durante todo el proceso de llenado.

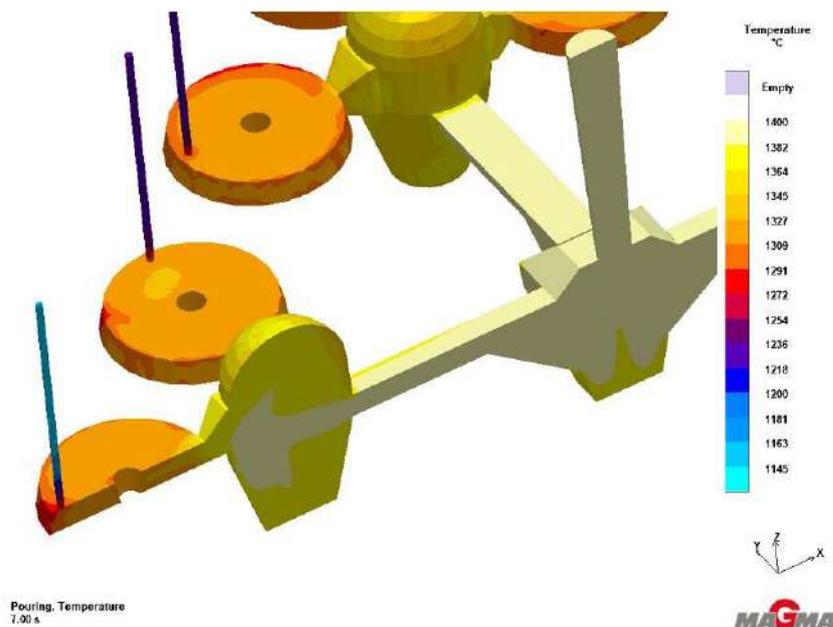


Figura 5.14. Temperatura de llenado del diseño final

En la Figura 5.15 se observan imágenes del mapeo de velocidades de llenado del molde. Puede notarse que aguas abajo de la base del canal vertical de colada la velocidad de llenado no supera el valor de 1 m/s, por lo que no se genera turbulencia.

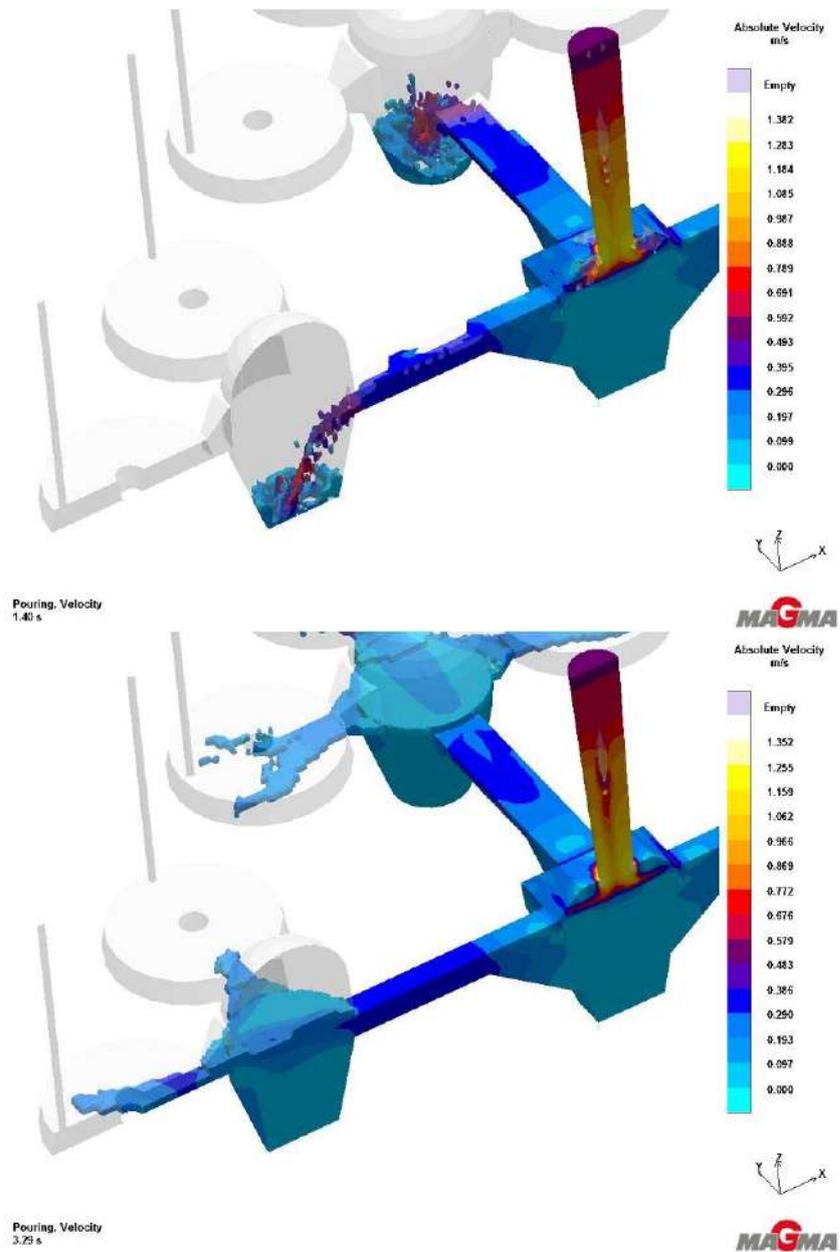


Figura 5.15. Velocidad de llenado del diseño final

La Figura 5.16 muestra el mapeo de porosidad. Puede observarse que la simulación no predice porosidad en los discos.

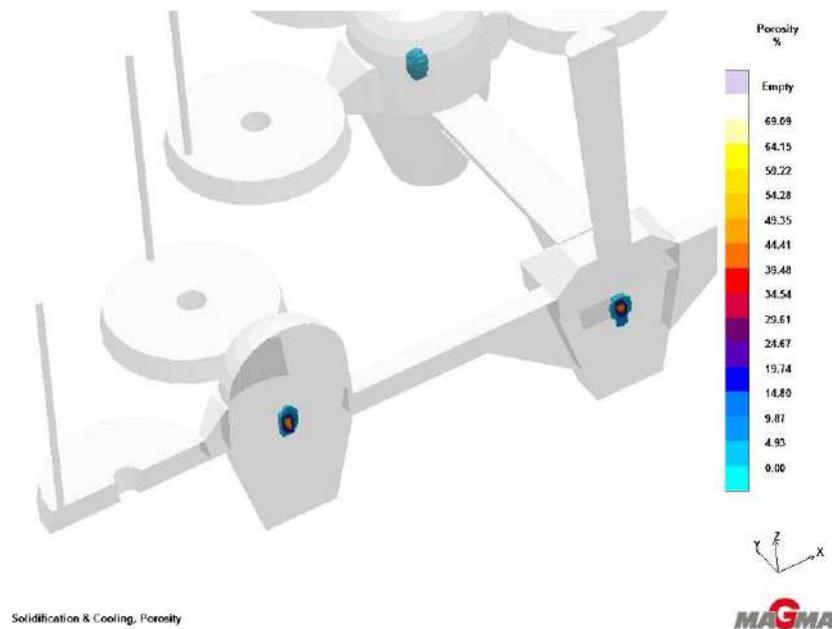


Figura 5.16. Porosidad del diseño final

5.3. Construcción del modelo

La construcción del modelo fue realizada conforme el diseño final del sistema de alimentación, el cual se muestra en la Figura 5.13. Se decidió por una placa modelo, ya que es el sistema más adecuado para moldear cavidades múltiples. Las placas modelos poseen mayor complejidad constructiva respecto a los modelos sueltos, sin embargo tienen la ventaja de simplificar las tareas de moldeo, al incorporar los distintos componentes del sistema de alimentación, y otorgar una precisa alineación entre el sobre y el bajero durante el armado del molde. La Figura 5.17 muestra la ubicación seleccionada para la línea de partición del molde.

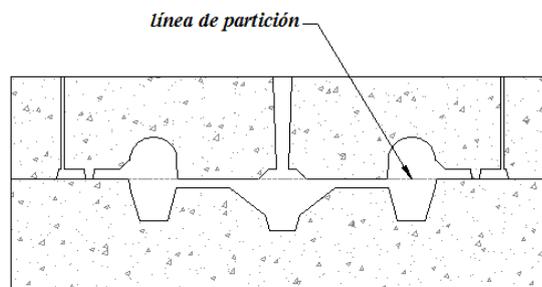


Figura 5.17. Ubicación de la línea de partición del molde

El material seleccionado para la construcción del modelo fue madera, ya que presenta una gran ventaja en cuanto a la simplicidad de mecanizado. Las piezas de revolución se mecanizaron en torno y los volúmenes prismáticos se trabajaron a mano con herramientas de carpintería general. Luego del mecanizado de los componentes del sistema de alimentación y de las piezas a colar, se procedió al ensamblado y encolado sobre la placa en función de la ubicación de la línea de partición. Para proteger la madera de la humedad y del desgaste que puede producirse con los sucesivos desmodelados, se procedió al encerado del modelo. En todas las caras planas se dejaron ángulos de salida para poder desmoldar fácilmente. La Figura 5.18 muestra la placa modelo terminada.

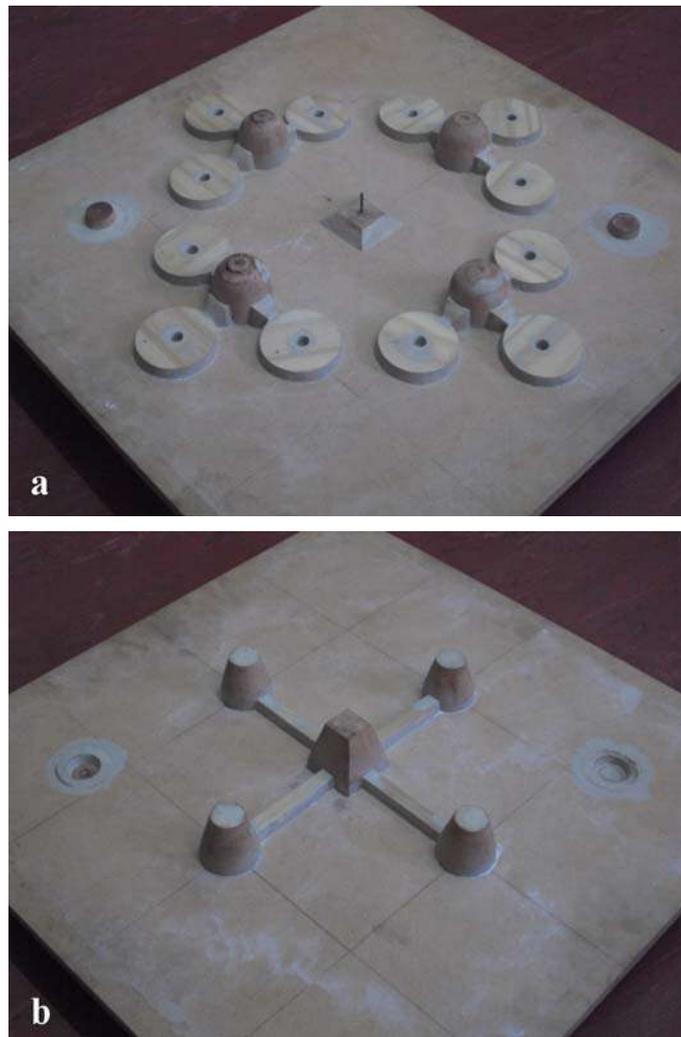


Figura 5.18. Placa modelo terminada: (a) sobre, (b) bajero

La placa modelo, además de las piezas a colar, incorpora la base del canal vertical, los canales de alimentación, las mazarotas y los ataques. Cabe aclarar que se optó por agrandar la sección de los canales de alimentación en su punto de unión a la base del canal vertical (ver Figura 5.13) a mano, directamente en los moldes, para simplificar la construcción del modelo.

5.4. Validación de las simulaciones

Para validar las simulaciones realizadas se hizo una colada de prueba utilizando un molde instrumentado con termocuplas, con el objetivo de obtener las curvas de enfriamiento en determinados puntos de los discos y compararlas con las simuladas. Se utilizaron termocuplas tipo K construidas con alambres de 0,5 mm de diámetro y aisladores bifilares cerámicos, conectadas mediante cables compensados a una placa adquisidora de datos IOtech Personal Daq/56. Se colocaron termocuplas en tres de los doce discos del molde con el objetivo de garantizar la obtención de datos en caso de falla de alguna de ellas durante la colada. Las termocuplas se ubicaron, tanto en la colada experimental como en la simulada en las mismas posiciones, enfrentadas a los ataques y en la sección media de los discos, como muestra la Figura 5.19 (punto TC_1).

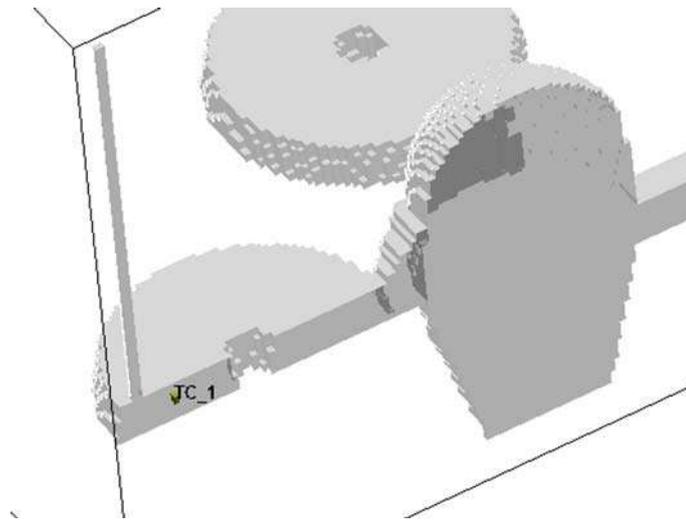


Figura 5.19 Ubicación de las termocuplas en los discos

Una vez obtenidas las curvas de enfriamiento experimentales, se realizaron modificaciones en las simulaciones numéricas para ajustar las curvas simuladas a las experimentales y, de este modo, poder predecir con mayor exactitud los resultados de una colada. Los parámetros que se modificaron para lograr un buen ajuste fueron, principalmente, composición química, temperatura inicial de llenado, conductividad térmica de la arena del molde, rendimiento de la inoculación y precipitación de grafito. Los criterios que se evaluaron para verificar la exactitud de las simulaciones fueron fundamentalmente temperaturas y tiempos de solidificación, a partir de las curvas de enfriamiento, y aquellos relacionados con los defectos de contracción, en particular, la porosidad, a través del análisis de la pieza colada.

5.4.1. Colada experimental

La colada experimental se efectuó siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 4 (punto 4.1). La Figura 5.20 muestra la pieza obtenida utilizando el molde diseñado, la cual incluye tanto los discos como el sistema de alimentación y los venteos.



Figura 5.20. Pieza colada utilizando el molde diseñado

La Figura 5.21 muestra un corte longitudinal de una de las mazarotas, donde puede observarse que éstas cumplen su función de absorber la contracción de solidificación de las piezas, quedando con macroporosidad.



Figura 5.21. Corte longitudinal de una de las mazarotas del molde

5.4.2. Determinación del tiempo de solidificación experimental

La Figura 5.22 muestra la curva de enfriamiento experimental de uno de los discos colados. La máxima temperatura registrada fue de 1284°C.

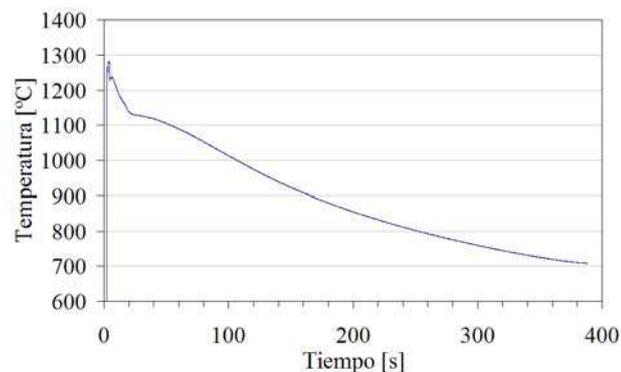


Figura 5.22. Curva de enfriamiento experimental de uno de los discos colados

Upadhy et al. (1989) muestran una técnica para la obtención del tiempo total de solidificación. Esta técnica consiste en graficar las derivadas primera y segunda de la curva de enfriamiento y, a través de estas, identificar los tiempos de inicio y fin de la solidificación.

La derivada primera crece desde valores muy negativos hasta valores cercanos a cero. El tiempo de inicio de la solidificación se define como el punto de inflexión de la derivada primera dentro de este intervalo. El punto de inflexión se presenta como un máximo en la derivada segunda. Luego, la derivada primera se mantiene cerca de cero por un cierto periodo de tiempo, hasta alcanzar un mínimo. Este punto se define como el fin de la solidificación. Luego de alcanzar el mínimo, la derivada primera crece lentamente.

La Figura 5.23 muestra los tiempos de inicio y fin de la solidificación de uno de los discos colados, teniendo en cuenta la técnica descrita previamente.

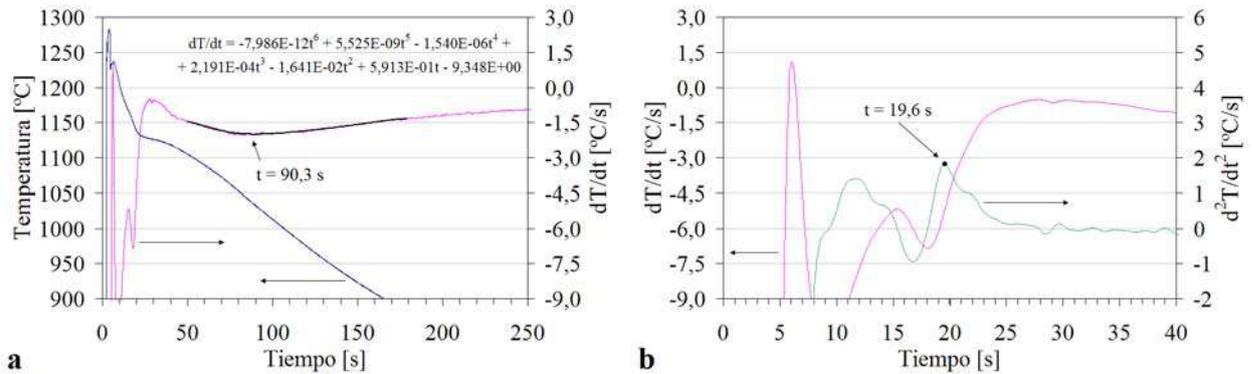


Figura 5.23. Derivadas de la curva de enfriamiento experimental: (a) derivada primera, (b) segunda derivada

El inicio de la solidificación experimental se produjo a los 19,6 segundos y la finalización a los 90,3 segundos, dando un tiempo total de solidificación de 70,7 segundos. Cabe aclarar que, como la derivada primera de la curva experimental no presentaba un mínimo local bien definido para identificar el tiempo de finalización de la solidificación, la curva se ajustó mediante una función polinómica y el mínimo se calculó analíticamente. La curva de ajuste utilizada para calcular el tiempo de finalización de la solidificación y su expresión matemática, se muestran en la Figura 5.23 (a).

5.4.3. Ajuste de las simulaciones

El primer parámetro que se modificó en el software fue la composición química del material, ajustándola a las condiciones experimentales. El resto de los parámetros se mantuvieron en sus valores por defecto. La Figura 5.24 muestra la composición química y la temperatura inicial del metal líquido simulado.

Material	Mat Id	Database/Filename	Initial Temperature (°C)	Feeding Effectivity (%)	Iron Composition
Cast Alloy		MAGMA/GJS-500	1400.0	100.0	C (Carbon) 3.35 % Ce (Cerium) 0.012 % Cr (Chromium) 0.14 % Cu (Copper) 0.765 % Mg (Magnesium) 0.043 % Mn (Manganese) 0.13 % Mo (Molybdenum) 0.006 % N (Nitrogen) 0.0 ppm Ni (Nickel) 0.57 % P (Phosphorus) 0.032 % S (Sulfur) 0.015 % Sb (Antimony) 0.0 % Si (Silicon) 2.87 % Sn (Tin) 0.0 %
Filter		MAGMA/Foam_10			
Sand Mold		MAGMA/Silica_dry	20.0		

Figura 5.24. Composición química del material simulado

Las curvas de enfriamiento y de fracción de líquido vs. tiempo obtenidas de la simulación se muestran en la Figura 5.25. A partir de la curva de fracción de líquido se pueden obtener los tiempos de inicio y fin de la solidificación.

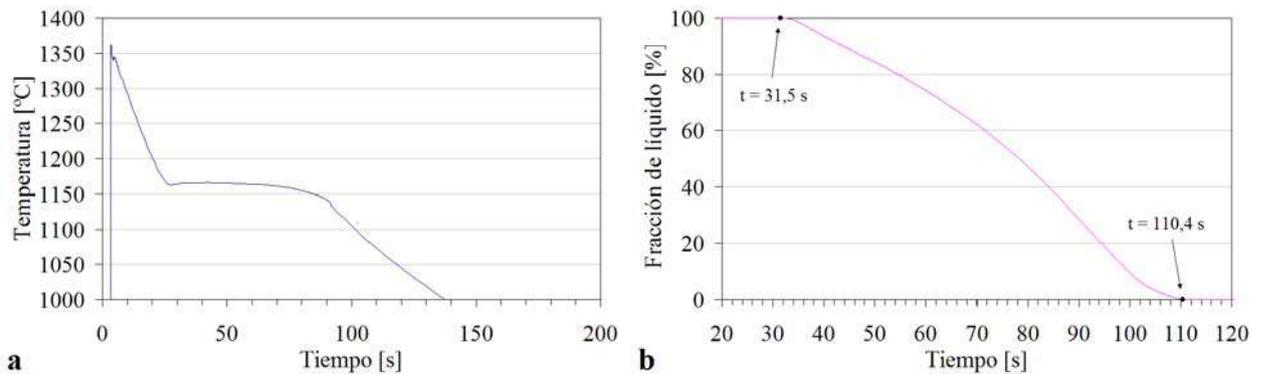


Figura 5.25. Simulación con la composición química ajustada: (a) curva de enfriamiento, (b) curva de fracción de líquido vs. tiempo

La máxima temperatura registrada por la termocupla en la simulación fue de 1363°C. Este valor es superior al obtenido experimentalmente, lo que indica que las temperaturas iniciales del metal líquido simulada y experimental son distintas. El inicio de la solidificación simulada se produjo a los 31,5 segundos y la finalización a los 110,4 segundos, dando un tiempo total de solidificación de 78,9 segundos. Puede notarse que el tiempo de solidificación simulado es significativamente mayor al experimental.

Por lo tanto se procedió a modificar en el software la temperatura inicial del metal líquido y la conductividad térmica de la arena, de modo de ajustar los resultados simulados a los experimentales. La Figura 5.26 muestra los valores de conductividad térmica que maneja el software por defecto.

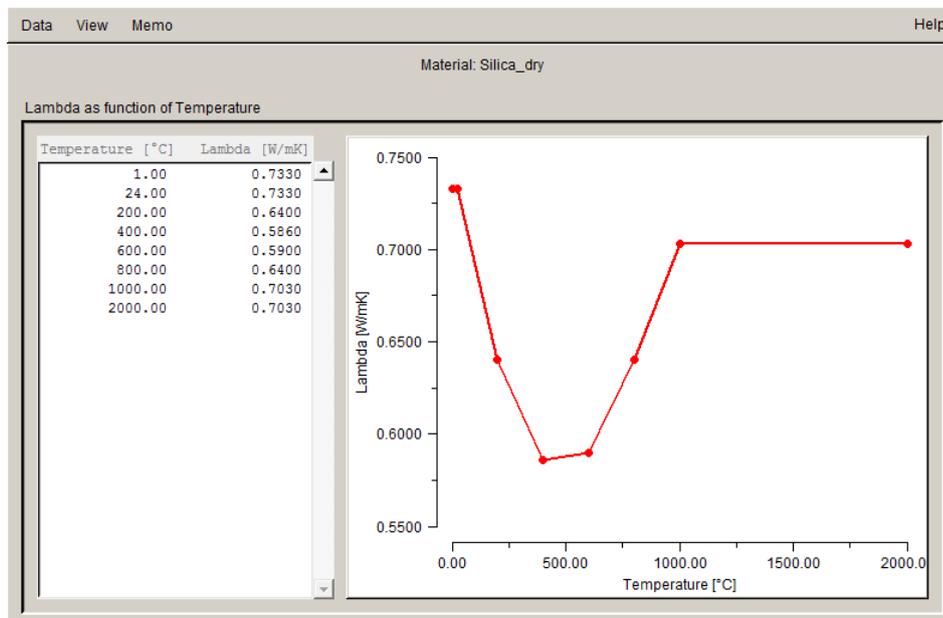


Figura 5.26. Conductividad térmica de la arena del molde que maneja el software por defecto

Luego de sucesivas simulaciones, se consiguió ajustar la temperatura máxima y los tiempos de inicio y final de la solidificación a los valores experimentales. La Figura 5.27 muestra las curva de enfriamiento y de fracción de líquido vs. tiempo ajustadas a la colada experimental.

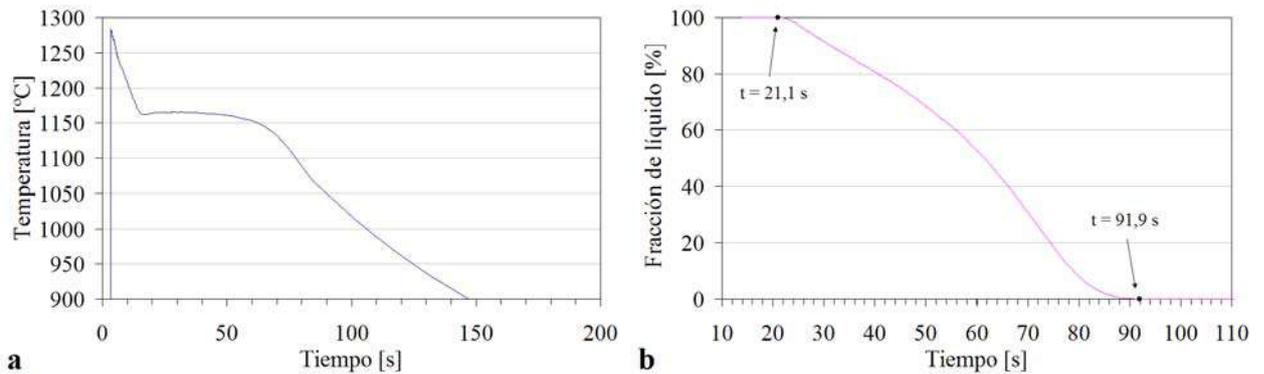


Figura 5.27. Simulación ajustada a la colada experimental: (a) curva de enfriamiento, (b) curva de fracción de líquido vs. tiempo

La máxima temperatura registrada por la termocupla en la simulación fue de 1284°C. El inicio de la solidificación simulada se produjo a los 21,1 segundos y la finalización a los 91,9 segundos, dando un tiempo total de solidificación de 70,8 segundos. Al comparar estos resultados con los obtenidos experimentalmente (ver Figura 5.23), puede notarse que la simulación se encuentra bien ajustada a la colada experimental. Estos valores se obtuvieron utilizando una temperatura inicial del metal líquido de 1320°C y la conductividad térmica de la arena del molde mostrada en la Figura 5.28.

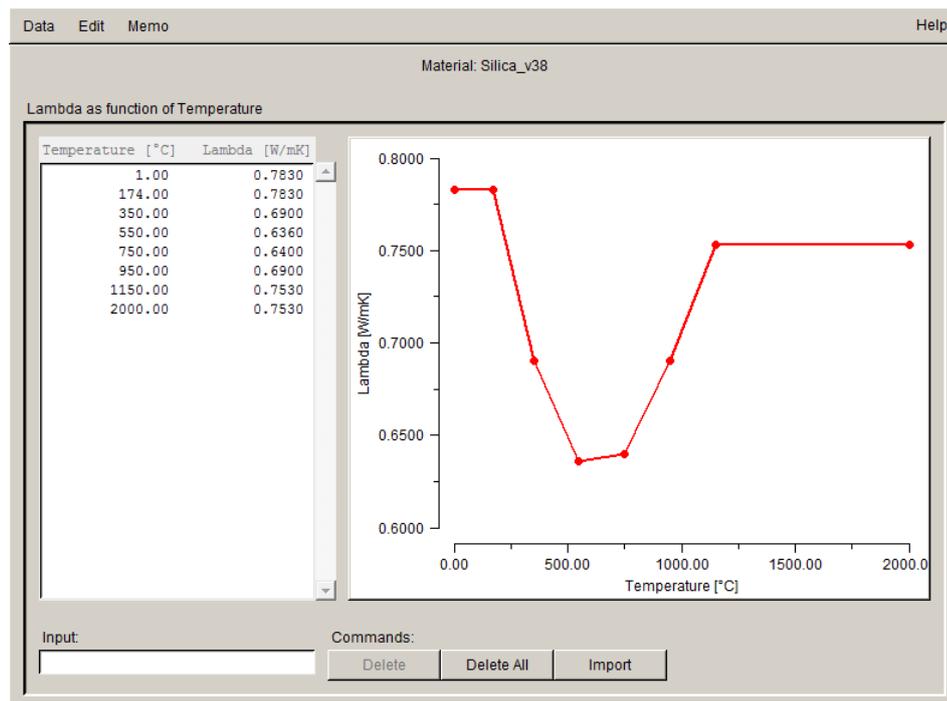


Figura 5.28. Conductividad térmica de la arena del molde ajustada a la colada experimental

La Figura 5.29 muestra el mapeo de porosidad, donde puede observarse que la simulación ajustada no predice porosidad en los discos. La Figura 5.30 muestra un corte longitudinal de uno de los discos, donde puede verificarse la predicción del software.

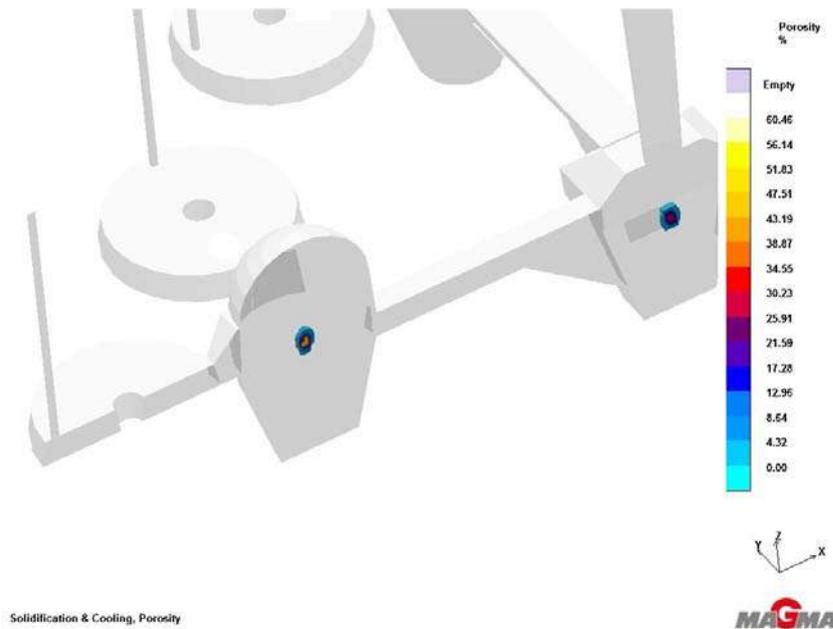


Figura 5.29. Mapeo de porosidad de la simulación ajustada



Figura 5.30. Corte longitudinal de uno de los discos colados

5.5. Conclusiones

Se diseñó un molde para colar piezas de fundición esferoidal con forma de disco empleando una configuración despresurizada. El sistema de alimentación fue desarrollado a partir de cálculos empíricos y optimizado mediante simulaciones numéricas de flujo de fluidos y solidificación utilizando el software MagmaSoft.

El molde diseñado permitió obtener piezas estructuralmente sanas, aptas para el mecanizado de las probetas a utilizar en los ensayos de fatiga de contacto por rodadura.

El software permitió predecir de manera correcta la ubicación de las cavidades de contracción en la pieza colada, confirmando la utilidad de esta herramienta para el diseño de sistemas de alimentación.

Se ajustaron las curvas de enfriamiento simuladas a las obtenidas experimentalmente, validando de este modo las simulaciones realizadas. Los criterios que se evaluaron para validar las simulaciones fueron temperatura máxima del metal líquido, tiempos de solidificación y porosidad.

La simulación ajustada a la colada experimental no predice porosidad en el interior de los discos, lo que coincide con los resultados experimentales.

Capítulo 6

Efectos del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos y las propiedades del producto ADI recubierto

En este capítulo se analiza el efecto de distintas combinaciones de parámetros del proceso PVD sobre la estabilidad microestructural de ADI y sobre las propiedades del producto ADI recubierto. Se realiza la caracterización metalográfica y se determina el contenido de austenita retenida y la dureza de los sustratos antes y después de las deposiciones. Sobre las muestras recubiertas con TiN y CrN se determinan fases presentes, orientación cristalográfica preferencial, topografía superficial, espesor de película, dureza, tensiones residuales y adherencia.

6.1. Efectos del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos

6.1.1. Procesos utilizados

Para realizar este análisis se seleccionaron los procesos A, B, C y D (TiN) y los procesos F y G (CrN). Como sustratos se utilizaron probetas prismáticas de 30 mm de lado y 3,5 mm de espesor aproximadamente, extraídas de la colada #1, austemperadas a 280 y 360°C, con conteos nodulares de 265, 494, 593 y 1056 nod/mm² y terminadas superficialmente mediante pulido manual fino. Se utilizaron dos probetas por cada condición de sustrato y proceso de deposición, dando un total de noventa y seis muestras. Se realizó una única deposición para proceso empleado.

6.1.2. Resultados obtenidos

Las Figuras 6.1 y 6.2 permiten comparar la microestructura de los sustratos de ADI280 y ADI360, respectivamente, antes y después de las deposiciones. Las Figuras 6.1 (a) y (d) y 6.2 (a), (d) y (f) ilustran las microestructuras ausferríticas de partida, correspondientes a diferentes espesores de colada, las cuales están compuestas por una mezcla de ferrita acicular y austenita metaestable de alto contenido de carbono. En coherencia con lo descrito en Capítulo 3 (punto 3.1.3.6), se observa que una disminución del espesor de colada (aumento del conteo nodular) y de la temperatura de austemperado promueven una microestructura más refinada.

Las Figuras 6.1 y 6.2 (b), (c), (e), y (f) muestran que temperaturas del proceso PVD en el rango 280 – 300°C, con tiempos de deposición entre 45 y 240 minutos, no provocaron cambios apreciables en la microestructura de los sustratos de ADI280 y ADI360. En contraste, temperaturas de 400 y 450°C con tiempos de deposición de hasta 90 minutos causaron un claro deterioro de la microestructura de los sustratos de ADI360, caracterizado por la pérdida de la morfología acicular, como muestran las Figuras 6.2 (h) e (i).

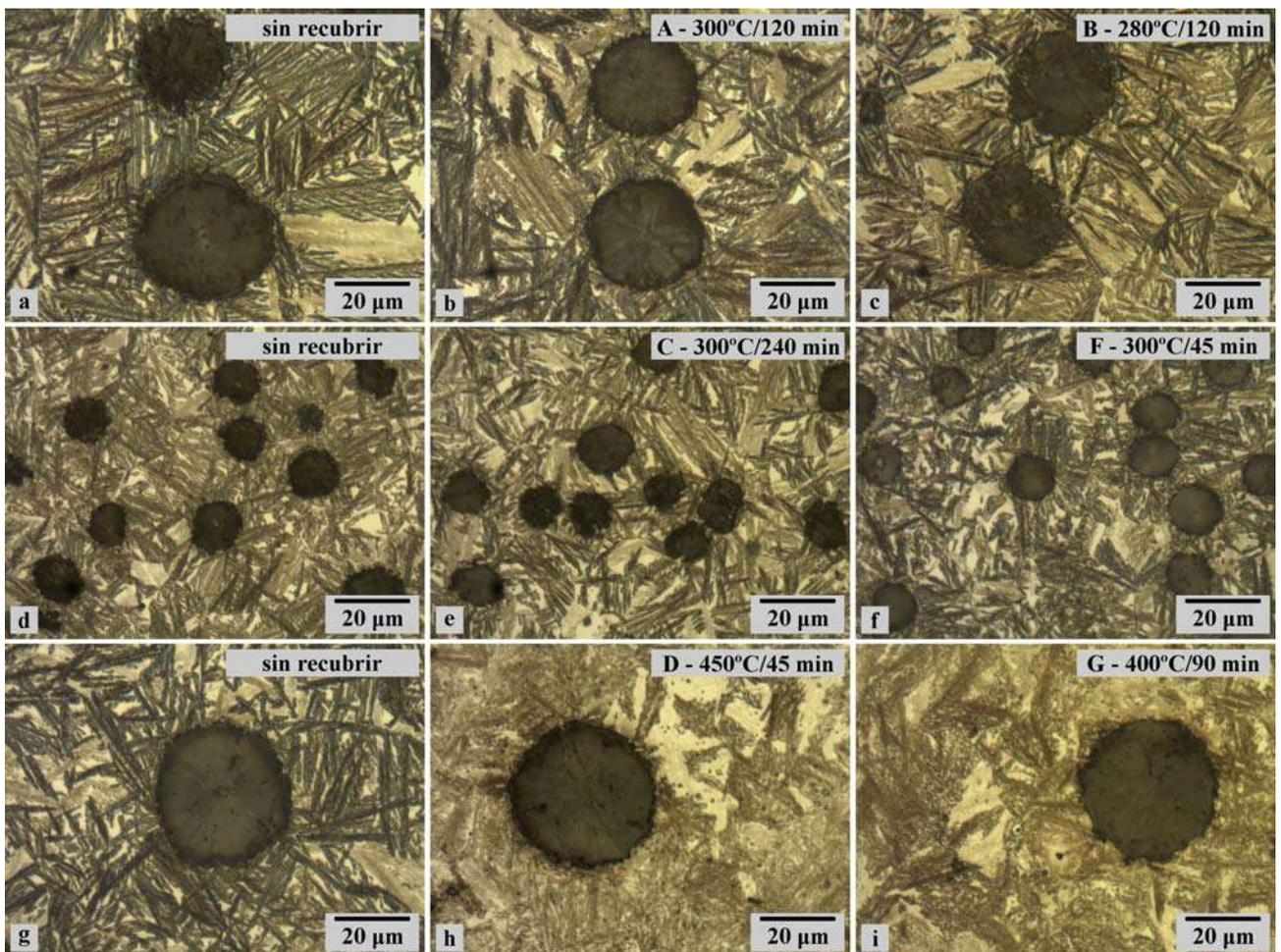
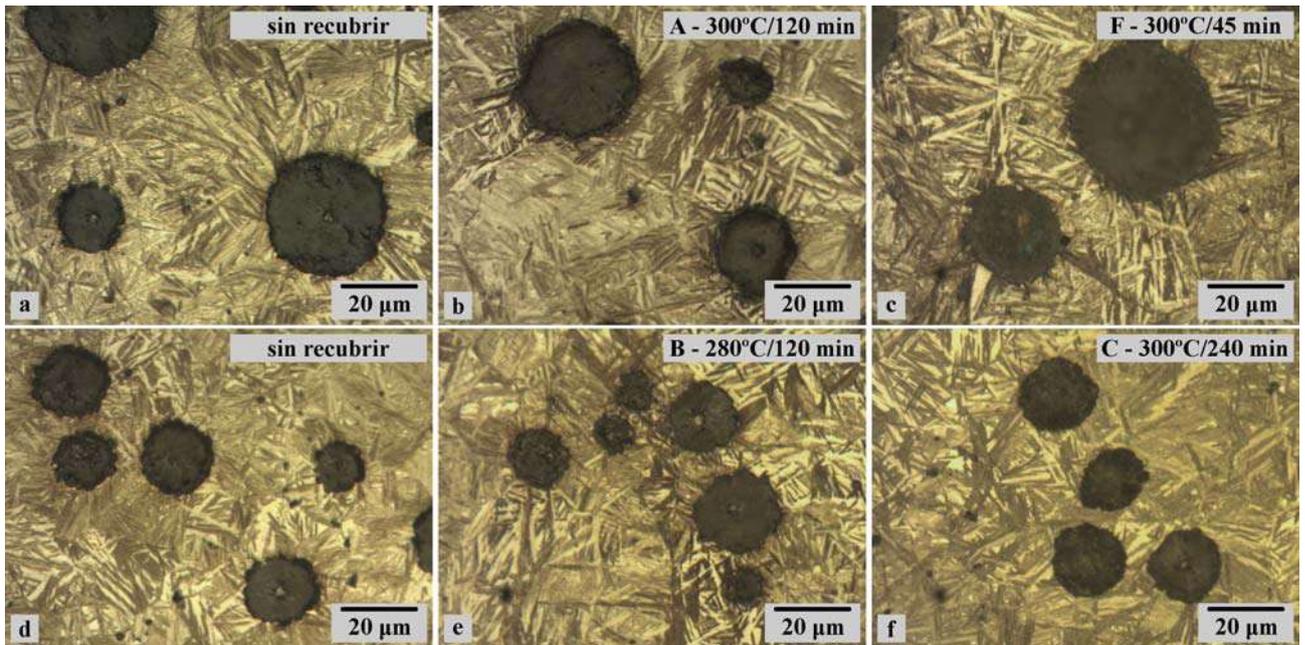


Figura 6.2. Microestructura de los sustratos de ADI360 antes y después de las deposiciones: (a), (b) y (c) 494 nod/mm², (d), (e) y (f) 593 nod/mm², (g), (h) e (i) 265 nod/mm²

Las Tablas 6.1 y 6.2 muestran el contenido de austenita retenida, obtenido a partir del procesamiento de los diagramas de difracción, y la dureza de los sustratos de ADI280 y ADI360, respectivamente, antes y después de las deposiciones.

Tabla 6.1. Austenita retenida y microdureza de los sustratos de ADI280 antes y después de las deposiciones

Proceso		CN [nod/mm ²]	Aust. retenida [Vol. %]		Dureza [HK _{0,015}]	
			Sin recubrir	Recubierto	Sin recubrir	Recubierto
A TiN	300°C 120 min	494	20,4 ± 0,6	19,7 ± 0,6	487 ± 21	491 ± 13
		1056	17,3 ± 0,5	16,8 ± 0,5	584 ± 20	581 ± 33
B TiN	280°C 120 min	593	17,3 ± 0,5	17,2 ± 0,5	513 ± 12	515 ± 15
		1056	18,3 ± 0,5	18,2 ± 0,5	584 ± 20	582 ± 11
C TiN	300°C 240 min	593	14,3 ± 0,4	12,1 ± 0,4	513 ± 12	510 ± 26
		1056	17,3 ± 0,5	13,6 ± 0,4	584 ± 20	583 ± 16
F CrN	300°C 45 min	494	19,2 ± 0,6	18,7 ± 0,6	487 ± 21	486 ± 21
		1056	15,3 ± 0,5	14,9 ± 0,4	584 ± 20	586 ± 19

Tabla 6.2. Austenita retenida y microdureza de los sustratos de ADI360 antes y después de las deposiciones

Proceso		CN [nod/mm ²]	Aust. retenida [Vol. %]		Dureza [HK _{0,015}]	
			Sin recubrir	Recubierto	Sin recubrir	Recubierto
A TiN	300°C 120 min	494	30,0 ± 0,9	29,4 ± 0,9	369 ± 18	366 ± 11
		1056	32,1 ± 1,0	31,5 ± 0,9	417 ± 19	414 ± 16
B TiN	280°C 120 min	494	30,3 ± 0,9	30,2 ± 0,9	369 ± 18	368 ± 15
		1056	29,9 ± 0,9	29,8 ± 0,9	417 ± 19	420 ± 21
C TiN	300°C 240 min	494	34,6 ± 1,0	32,2 ± 1,0	369 ± 18	371 ± 26
		1056	36,0 ± 1,1	33,6 ± 1,0	417 ± 19	416 ± 22
D TiN	450°C 45 min	265	29,3 ± 0,9	< 5	375 ± 35	532 ± 41
		1056	31,9 ± 1,0	< 5	401 ± 28	560 ± 37
F CrN	300°C 45 min	593	30,8 ± 0,9	30,3 ± 0,9	394 ± 13	390 ± 23
		1056	28,8 ± 0,9	28,4 ± 0,9	417 ± 19	418 ± 22
G CrN	400°C 90 min	265	29,3 ± 0,9	< 5	375 ± 35	538 ± 36
		1056	31,9 ± 1,0	< 5	401 ± 28	558 ± 31

En concordancia con lo observado en las metalografías, el contenido de austenita retenida y la microdureza Knoop de los sustratos de ADI280 y ADI360 sometidos a los procesos A, B, C y F, en el rango 280 – 300°C, presentan escasas variaciones. Cabe destacar que el uso de un soporte en el proceso C, para favorecer la disipación de calor, no produjo mejoras en el porcentaje de variación del contenido de austenita retenida en relación al proceso A, al aumentar el tiempo de deposición.

Por otro lado, en los sustratos de ADI360 sometidos a los procesos D y G, en el rango 400 – 450°C, se verifica una clara disminución del contenido de austenita retenida y un aumento de su microdureza Knoop. El aumento de la microdureza puede explicarse por la precipitación de carburos desde la austenita metaestable durante la degradación, tal como reportan *Massone et al. (1996)*.

La Figura 6.3 muestra, a modo de ejemplo, los difractogramas de los sustratos de ADI360 de alto conteo nodular (1056 nod/mm²) que presentaron degradación luego de ser expuestos a los procesos D y G.

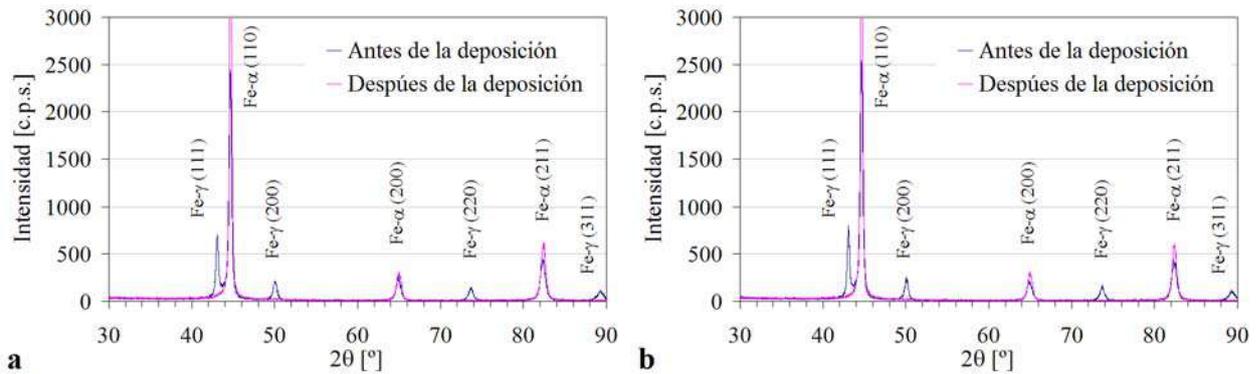


Figura 6.3. Diagramas de DRX de los sustratos de ADI360 1056 nod/mm² antes y después de las deposiciones: (a) Proceso D [450°C – 45 min], (b) Proceso G [400°C – 90 min]

Se observa que los picos de austenita (fe-γ) han caído por debajo de niveles detectables, mientras que los picos de ferrita (fe-α) han aumentado su intensidad. Puede notarse que no se detectaron picos correspondientes a los carburos en los difractogramas de los sustratos luego de las deposiciones. Esto se debe a que la fase carburo está presente en una fracción en volumen relativamente pequeña, lo que hace que la detección de esta fase por DRX resulte sumamente difícil.

Los resultados obtenidos concuerdan con los estudios de *Massone (1997)*, reportados en el Capítulo 3 (punto 3.1.5), quien evaluó la evolución de la microestructura y las propiedades mecánicas de ADI en función del tiempo de permanencia a temperaturas en el rango de 200 a 580°C.

6.2. Efectos del proceso PVD sobre las propiedades del producto ADI recubierto

6.2.1. Procesos utilizados

Para realizar este análisis se seleccionaron los procesos A, B, C y D (TiN) y los procesos F y G (CrN). Como sustratos se utilizaron probetas prismáticas de 30 mm de lado y 3,5 mm de espesor aproximadamente, extraídas de la colada #1, austemperadas a 360°C, con un conteo nodular de 1056 nod/mm² y terminadas superficialmente mediante pulido manual fino. Se utilizaron tres probetas por cada proceso de deposición, dando un total de dieciocho muestras. Se realizó una única deposición para cada proceso empleado.

6.2.2. Resultados obtenidos

6.2.2.1. Fases presentes

La Figura 6.4 muestra los difractogramas de las muestras de ADI antes y después de las deposiciones. Los diagramas de las muestras recubiertas no sólo muestran los picos de difracción principales de TiN y CrN, sino que también se revelan algunos de los picos de las fases ferrita (fe-α) y austenita (fe-γ), pertenecientes a los sustratos, debido a que la profundidad de penetración de los RX es mayor al espesor de los recubrimientos. Puede verse que la intensidad relativa de los picos de TiN varía para los distintos procesos de deposición analizados. De acuerdo a lo reportado por *Chou et al. (2001, 2002)*, este

comportamiento puede atribuirse a las variaciones en el espesor de película que se producen al aplicar distintas condiciones de deposición y materiales de recubrimiento (ver punto 6.2.2.4).

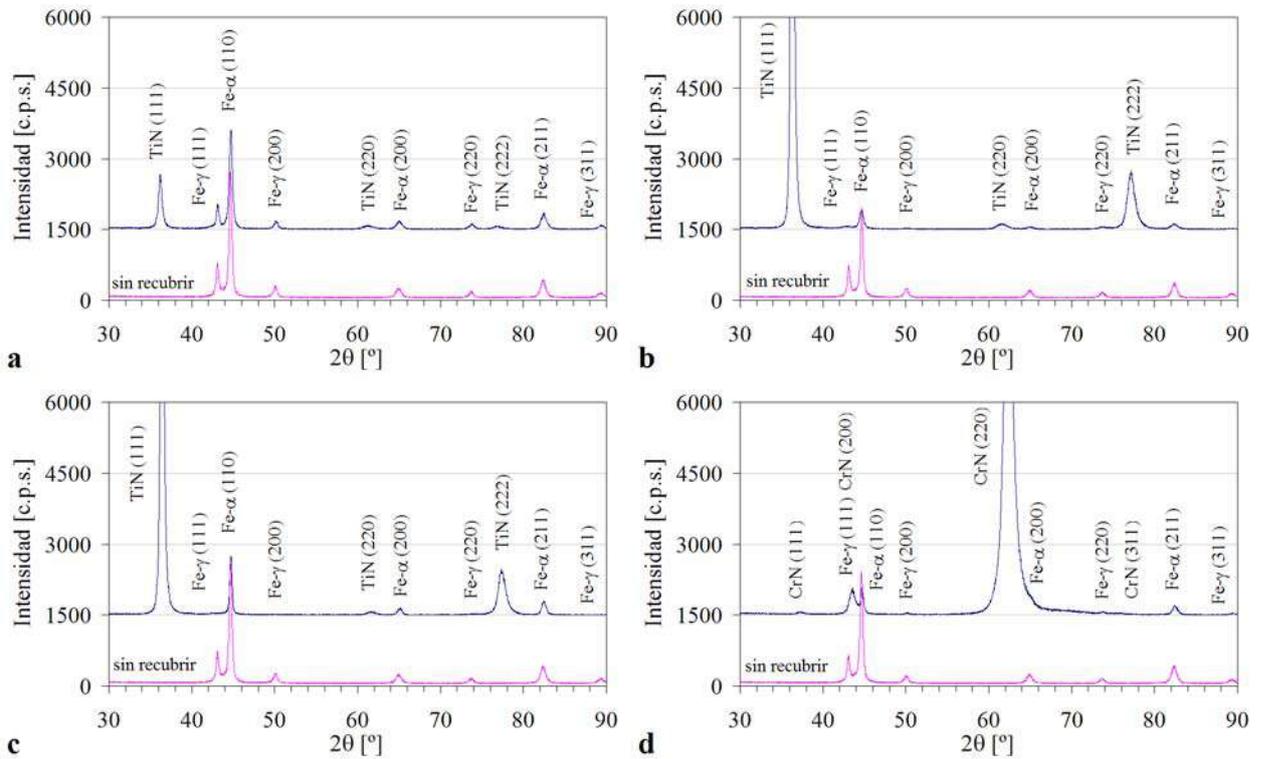


Figura 6.4. Diagramas de DRX de las muestras de ADI antes y después de las deposiciones: (a) Proceso B, (b) Proceso C, (c) Proceso D, (d) Proceso F

6.2.2.2. Orientación cristalográfica preferencial

La Figura 6.5 muestra los coeficientes de textura de los recubrimientos de TiN y CrN, depositados sobre los sustratos de ADI, para los distintos procesos de deposición analizados. Los coeficientes reportados fueron calculados a partir de los diagramas de difracción de las muestras recubiertas (mostrados en la Figura 6.4) y corresponden a los tres picos más intensos.

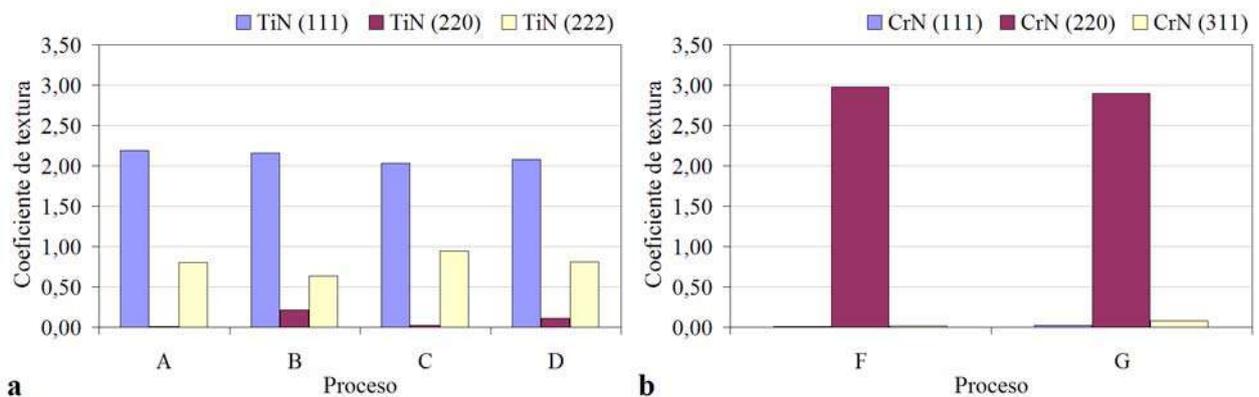


Figura 6.5. Coeficiente de textura de los recubrimientos depositados sobre los sustratos de ADI para los distintos procesos de deposición analizados: (a) ADI-TiN, (b) ADI-CrN

De acuerdo a lo mencionado en el Capítulo 4 (punto 4.9.1.2), un valor del coeficiente de textura mayor a uno para un determinado plano cristalográfico indica que existe una orientación preferencial según ese plano.

Puede notarse que independientemente de las combinaciones de parámetros de proceso utilizadas, las películas de TiN y CrN crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente. Estas orientaciones preferenciales han sido usualmente observadas en recubrimientos de TiN y CrN depositados por técnicas PVD, tal como reportan *Lee et al. (1996)*; *Su et al. (1997)*; *Ichimura et al. (2001)*; *Yoon et al. (2002a)* y *Rybiak et al. (2008)*.

6.2.2.3. Topografía superficial

La Figura 6.6 compara la rugosidad media aritmética de las muestras de ADI antes y después de las deposiciones.

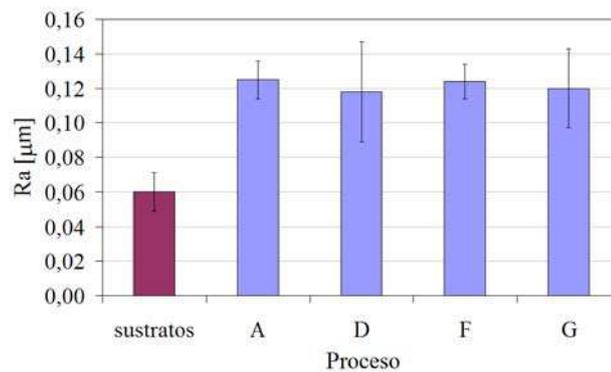


Figura 6.6. Rugosidad media de las muestras de ADI antes y después de las deposiciones

Puede verse que los procesos de deposición modifican la topografía superficial de las muestras, produciendo un aumento de la rugosidad media. Este resultado concuerda con lo reportado por *Lee et al. (1996)*; *Hsu et al. (2006b)*; *Hsu et al. (2008)* y *Harlin et al. (2009)* para distintos tipos de recubrimientos depositados sobre sustratos de ADI y acero mediante técnicas PVD.

El aumento de la rugosidad se atribuye a un fenómeno característico del proceso PVD por arco catódico, en el que la evaporación del material a depositar va siempre acompañada por el desprendimiento de pequeñas cantidades de material en estado líquido (macropartículas) que son transportadas hacia el sustrato y adheridas a la película aumentando su rugosidad, tal como reportan *Cairney et al. (2004)*. La Figura 6.7 muestra la presencia de macropartículas en una de las muestras recubiertas con TiN.

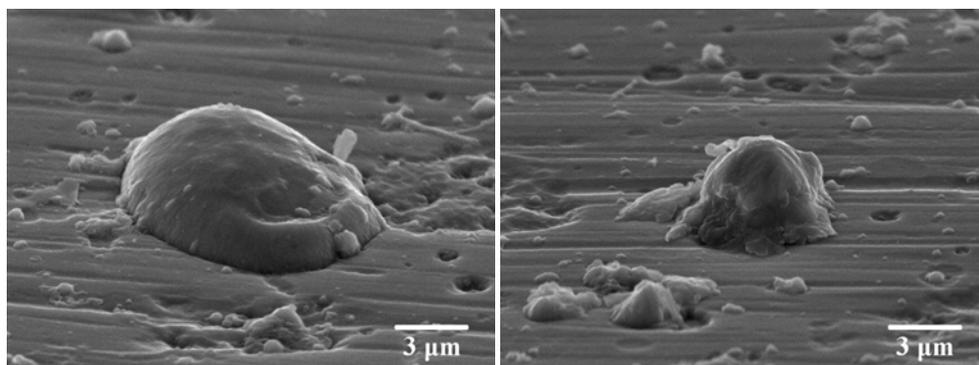


Figura 6.7. Micrografías SEM mostrando macropartículas adheridas a una película de TiN

En la Figura 6.6 puede notarse además que, las distintas condiciones de deposición y materiales de recubrimiento utilizados no producen variaciones significativas en la rugosidad resultante, al menos dentro del rango de parámetros analizados.

6.2.2.4. Espesor de película

La Tabla 6.3 lista los espesores de los recubrimientos de TiN y CrN para las distintas condiciones de deposición analizadas.

Tabla 6.3. Espesor de los recubrimientos de TiN y CrN depositados sobre ADI

Proceso		Espesor [μm]
A TiN	-250 V/65 A/2 Pa 300°C/120 min	2,01 \pm 0,13
B TiN	-150 V/60 A/1,5 Pa 280°C/120 min	0,37 \pm 0,03
C TiN	-250 V/65 A/2 Pa 300°C/240 min	3,68 \pm 0,15
D TiN	-100 V/60 A/0,7 Pa 450°C/45 min	2,07 \pm 0,14
F CrN	-175 V/65 A/2,8 Pa 300°C/45 min	2,08 \pm 0,29
G CrN	-250 V/60 A/0,7 Pa 400°C/90 min	4,86 \pm 0,23

El espesor de los recubrimientos de TiN depositados bajo diferentes condiciones de deposición varía de 0,37 a 3,68 μm . Al comparar los procesos A y B puede verse que, para similares combinaciones de parámetros, el espesor obtenido con el proceso B es aproximadamente cinco veces menor al obtenido con el proceso A. Esto puede atribuirse a una inestabilidad del reactor durante la aplicación de TiN mediante el proceso B, característica de este tipo de procesos, ya que las variaciones en los parámetros de proceso no permiten justificar tan amplia diferencia.

Por otro lado, puede verse que en el proceso D se obtuvo el mismo espesor de película que en el A, reduciendo el tiempo de deposición tres veces aproximadamente. Según los estudios de *Li et al. (2003)*, esto puede atribuirse a la disminución de la presión, que provoca un aumento significativo de la tasa de deposición, y al aumento de la temperatura, que provoca un incremento de la movilidad de las especies adsorbidas en la superficie del sustrato, lo que conduce a un aumento de la tasa de crecimiento de la película.

El espesor de los recubrimientos de CrN resultó entre los 2 μm para el proceso F y los 5 μm para el G, siendo evidente, para este último, que un aumento de la temperatura del sustrato y el tiempo de deposición, junto con una disminución de la presión de la cámara, condujeron a un aumento del espesor de la película superior al 100%.

Al comparar los difractogramas de las muestras recubiertas con TiN (ver Figura 6.4) con los espesores de película obtenidos, se comprueba que menores espesores se corresponden con una disminución de las intensidades relativas de los picos de difracción de los recubrimientos.

6.2.2.5. Dureza

La Tabla 6.4 muestra la microdureza Knoop de las muestras de ADI recubiertas con TiN y CrN para las distintas condiciones de deposición analizadas.

Tabla 6.4. Dureza de las muestras de ADI recubiertas con TiN y CrN

Proceso		Dureza [HK _{0,015}]	
		Sustratos	Recubrimientos
A TiN	-250 V/65 A/2 Pa 300°C/120 min	417 ± 19	1865 ± 49
B TiN	-150 V/60 A/1,5 Pa 280°C/120 min	417 ± 19	635 ± 74
C TiN	-250 V/65 A/2 Pa 300°C/240 min	417 ± 19	2810 ± 52
D TiN	-100 V/60 A/0,7 Pa 450°C/45 min	401 ± 28	1307 ± 71
F CrN	-175 V/65 A/2,8 Pa 300°C/45 min	417 ± 19	1425 ± 33
G CrN	-250 V/60 A/0,7 Pa 400°C/90 min	401 ± 28	2105 ± 44

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN y CrN varía de 635 a 2810 HK y de 1425 a 2105 HK, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado en la bibliografía para recubrimientos de TiN y CrN depositados sobre distintos tipos de aceros, tal como reportan *Kim et al. (1999)*; *Efeoglu et al. (2000)*; *Batista et al. (2001)*; *Liu et al. (1995a)*; *Kim et al. (1998)* y *Nam et al. (2001)* entre otros.

Los amplios rangos de dureza obtenidos se atribuyen a la influencia del espesor de película sobre la respuesta mecánica del sistema sustrato-recubrimiento ante una indentación, ya que ante una dada carga aplicada una disminución del espesor de película provoca una mayor influencia del sustrato en el valor de dureza resultante. Este efecto puede observarse al analizar los procesos A y C, donde para una misma combinación de parámetros de proceso, un incremento del espesor de película (proceso C) conduce a un marcado aumento de la dureza. A su vez, el proceso B, caracterizado por tener el menor espesor de película, posee también la menor dureza.

Por otro lado, al comparar espesores similares (procesos A y D) puede verse que bajos valores de tensión de polarización, corriente de arco y presión de la cámara combinados con una alta temperatura de sustrato, conducen a una disminución de la dureza de la película de TiN. De acuerdo a los estudios de *Chang et al. (2008)*, la disminución de la dureza se atribuye principalmente a la disminución de la tensión de polarización, ya que se genera una película de baja densidad con gran concentración de defectos.

6.2.2.6. Tensiones residuales

La Tabla 6.5 lista las tensiones residuales (TR) de las muestras de ADI recubiertas con TiN y CrN, medidas en las direcciones paralela (//) y perpendicular (⊥) a la dirección de pulido de los sustratos, para las distintas condiciones de deposición analizadas.

Tabla 6.5. Tensiones residuales de las muestras de ADI recubiertas con TiN y CrN

Proceso		TR // [GPa]	TR \perp [GPa]
A TiN	-250 V/65 A/2 Pa 300°C/120 min	-5,61 \pm 0,10	-5,56 \pm 0,14
B TiN	-150 V/60 A/1,5 Pa 280°C/120 min	-4,92 \pm 0,12	-4,96 \pm 0,10
C TiN	-250 V/65 A/2 Pa 300°C/240 min	-6,09 \pm 0,11	-6,13 \pm 0,08
D TiN	-100 V/60 A/0,7 Pa 450°C/45 min	-4,09 \pm 0,09	-4,07 \pm 0,13
F CrN	-175 V/65 A/2,8 Pa 300°C/45 min	-3,18 \pm 0,11	-3,17 \pm 0,07
G CrN	-250 V/60 A/0,7 Pa 400°C/90 min	-2,47 \pm 0,08	-2,49 \pm 0,09

Las TR de las muestras recubiertas son compresivas y abarcan el rango de -4,07 a -6,13 GPa para TiN y de -2,47 a -3,18 GPa para CrN. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango encontrado en la bibliografía para recubrimientos de TiN y CrN depositados sobre sustratos de acero, aluminio y metal duro mediante técnicas PVD, tal como reportan *Cunha et al. (1999)*; *Matsue et al. (1999)*; *Chou et al. (2002)*; *Gelfi et al. (2005)* y *Valletti et al. (2012)* entre otros.

Las TR paralelas y perpendiculares a la dirección de pulido de los sustratos no varían significativamente, indicando un estado biaxial de tensiones con simetría de rotación. Resultados similares han sido reportados por *Gelfi et al. (2005)* en recubrimientos de CrN depositados por plateado iónico sobre sustratos de acero. Las menores TR de las muestras recubiertas con CrN se atribuyen a que las diferencias entre los parámetros de red de sustrato y recubrimiento son menores para la combinación ADI-CrN.

Al analizar los procesos A, B y C puede verse que un incremento del espesor de película conduce a un aumento de las TR. Este resultado concuerda con lo observado por *Zhao et al. (2008)* en recubrimientos de TiAlN depositados mediante plateado iónico con arco catódico y con espesores similares a los obtenidos en el presente trabajo de tesis. El aumento de las TR con el espesor de película se atribuye al bombardeo continuo con iones altamente energizados que dilatan la red cristalina de la película en crecimiento, durante el tiempo que dura la deposición.

En películas de similar espesor (procesos A y D), la combinación de una alta temperatura de sustrato y bajos valores de tensión de polarización, corriente de arco y presión de la cámara producen menores TR. En trabajos previos de otros autores sobre TR en recubrimientos de TiN, TiAlN y DLC depositados sobre sustratos de otros materiales y utilizando distintas técnicas PVD, se arribó a similares resultados. *Matsue et al. (1996)* encontraron que al aumentar la temperatura del sustrato disminuyen las TR. Por su parte, *Carrasco et al. (2002)*; *Ahlgren et al. (2005)* y *Zhao et al. (2008)* reportaron una reducción de las TR con la disminución de la tensión de polarización, y *Weng et al. (2008)* reducción de las TR con la disminución de la corriente de arco.

Al comparar los procesos F y G puede verse que el efecto del espesor de película en la magnitud de las TR es enmascarado por el efecto de los parámetros del proceso de deposición, ya que si bien el espesor de película de las muestras recubiertas con el proceso G es largamente superior al de las muestras recubiertas con el proceso F, las TR son menores.

6.2.2.7. Adherencia

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad, con un índice HF1 para todos los procesos empleados. No se produjeron delaminaciones en ningún caso. Las variaciones de espesor de película, dureza y tensiones residuales en las muestras recubiertas al aplicar diferentes condiciones de deposición no afectan la adherencia, al menos para la técnica de evaluación empleada. La Figura 6.8 muestra las improntas Rockwell-C sobre las muestras estudiadas, donde puede notarse que prácticamente no se generan fisuras alrededor de las improntas.

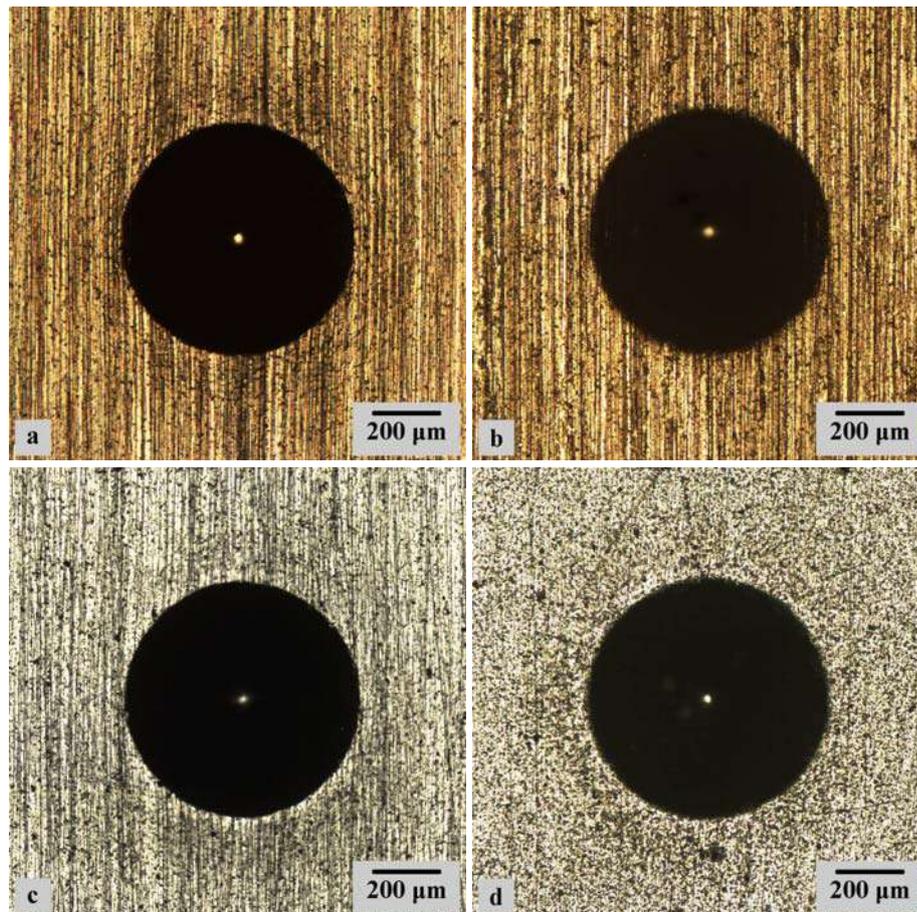


Figura 6.8. Patrones de fisuración de las muestras recubiertas luego del ensayo de adherencia: (a) Proceso B, (b) Proceso C, (c) Proceso F, (d) Proceso G

Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado por *Heinke et al. (1995)*, quienes tampoco encontraron diferencias en los índices de calidad de adherencia al variar el espesor de película y la dureza de recubrimientos de TiN, CrN y Cr₂N depositados sobre sustratos de acero mediante técnicas PVD.

A su vez, la adherencia Rockwell-C de los recubrimientos de TiN y CrN es, en uno o dos grados, superior a la reportada por *Hsu et al. (2006b)*; *Hsu et al. (2009a)*; *Hsu et al. (2009b)* y *Hsu et al. (2012)* para recubrimientos monocapa de distintos materiales (TiN, CrN, CrTiAlN, DLC y Cr₂O₃) depositados sobre ADI en equipos experimentales y bajo condiciones de deposición similares a las barridas en el presente trabajo. Esto puede atribuirse a las diferencias en las condiciones experimentales empleadas, por un lado, el tipo y características del reactor PVD y, por el otro, factores como son la precisión en el control de los parámetros de proceso y modo de preparación de los sustratos.

6.3. Observaciones generales

El análisis de la influencia de los parámetros del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos de ADI y las propiedades de los recubrimientos permitió obtener combinaciones de parámetros de uso industrial que producen recubrimientos de TiN y CrN con buenas características en cuanto a espesor, dureza, tensiones residuales y adherencia sin degradar la microestructura de los sustratos. Estos resultados permitieron avanzar en el estudio de la influencia de las características del sustrato sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto.

6.4. Conclusiones parciales

Deposiciones realizadas a temperaturas del orden de los 300°C con tiempos de deposición de hasta 240 minutos no provocan cambios significativos en la microestructura de los sustratos de ADI280 y ADI360, mientras que deposiciones realizadas a temperaturas por encima de los 400 provocan una marcada degradación de la microestructura ausferrítica, incluso para un tiempo de exposición de 45 minutos.

Independientemente de las combinaciones de parámetros de proceso utilizadas, las películas de TiN y CrN depositadas sobre sustratos de ADI crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente.

La aplicación de los recubrimientos produce un aumento de la rugosidad media de las muestras debido a la presencia de macropartículas adheridas a la película. Las distintas condiciones de deposición y materiales de recubrimiento utilizados no producen variaciones significativas en la rugosidad resultante.

El espesor de los recubrimientos de TiN varía de 0,37 a 3,68 μm , mientras que el de los recubrimientos de CrN llega hasta 5,07 μm . Muy bajos valores de presión combinados con una alta temperatura de sustrato producen un aumento de la tasa de crecimiento de las películas.

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas aumenta con el espesor de película, con valores que van desde 635 hasta 2831 HK para TiN y desde 1296 hasta 2138 HK para CrN. Bajos valores de tensión de polarización generan una película de baja dureza.

Las TR de las muestras recubiertas son compresivas, con valores que van desde -4,06 hasta -6,13 GPa para TiN y desde -2,49 hasta -3,20 GPa para CrN. Un aumento del espesor de película conduce a un incremento en la magnitud de las TR. Altas temperaturas de sustrato junto con bajos valores de tensión de polarización y corriente de arco producen una reducción de las TR.

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad, con un índice HF1. Las variaciones de espesor de película, dureza y tensiones residuales en las muestras recubiertas, al aplicar diferentes condiciones de deposición, no afectan la adherencia.

Capítulo 7

Influencia de las características del sustrato sobre las propiedades del producto ADI recubierto

En este capítulo se analiza la influencia del conteo nodular, de la temperatura de austemperado y del método de terminación superficial de los sustratos sobre las propiedades del producto ADI recubierto. Se determina la orientación cristalográfica preferencial, la topografía superficial, el espesor de película, la dureza, las tensiones residuales y la adherencia de las muestras recubiertas con TiN y CrN.

7.1. Influencia del conteo nodular y de la temperatura de austemperado

7.1.1. Probetas utilizadas

Para realizar este análisis se utilizaron probetas prismáticas de 30 mm de lado y 3,5 mm de espesor aproximadamente, extraídas de la colada #1, austemperadas a 280 y 360°C, con conteos nodulares de 494, 593 y 1056 nod/mm² y terminadas superficialmente mediante pulido manual fino. Posteriormente, se aplicaron recubrimientos de TiN (utilizando el proceso A) y de CrN (utilizando el proceso F). Se utilizaron tres probetas por cada condición de sustrato y material de recubrimiento, dando un total de treinta y seis muestras. Se realizó una única deposición para cada proceso empleado.

7.1.2. Resultados obtenidos

7.1.2.1. Orientación cristalográfica preferencial

La Figura 7.1 muestra, a modo de ejemplo, los difractogramas de las muestras recubiertas para los distintos sustratos analizados, a partir de los cuales se determinaron los coeficientes de textura de los recubrimientos de TiN y CrN.

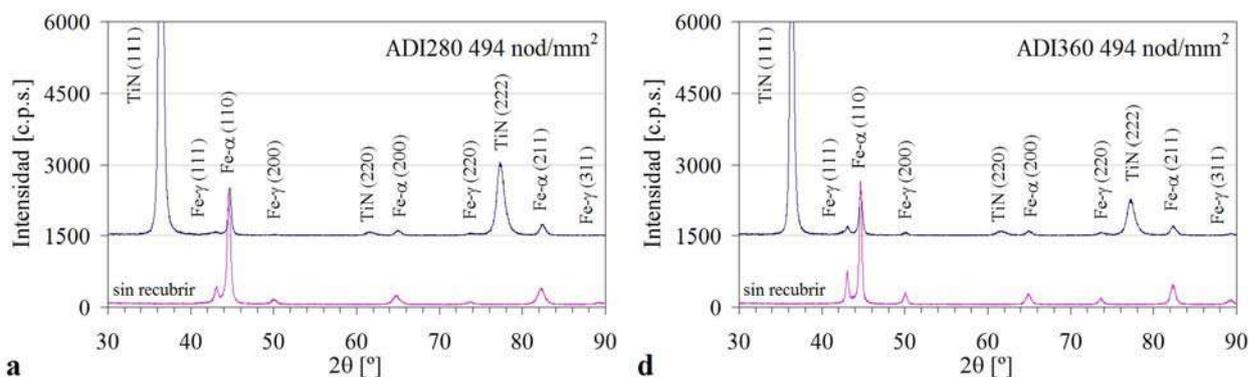


Figura 7.1. Diagramas de DRX de las muestras de ADI antes y después de las deposiciones: (a), (b), (c) y (d) ADI-TiN, (e) y (f) ADI-CrN

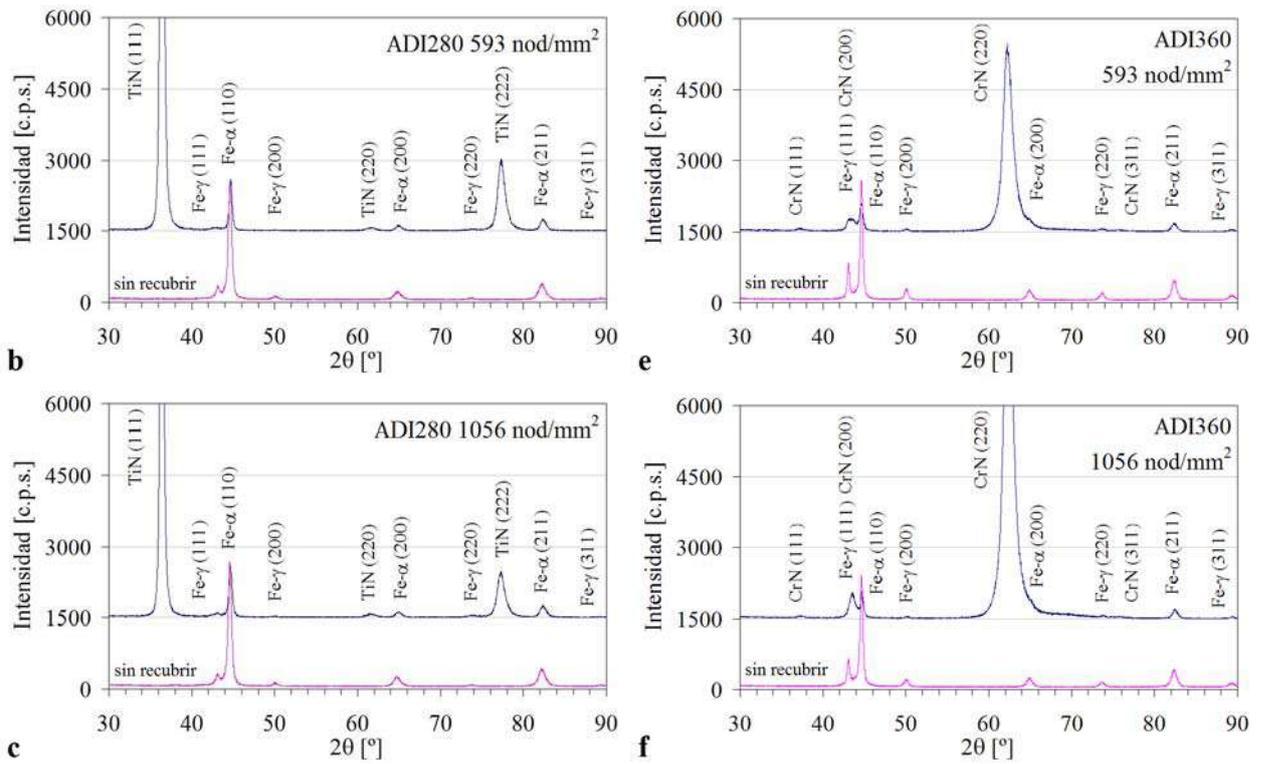


Figura 7.1 (Cont.)

La Figura 7.2 muestra los coeficientes de textura de los recubrimientos de TiN y CrN, para los distintos sustratos analizados. Los coeficientes reportados corresponden a los tres picos más intensos.

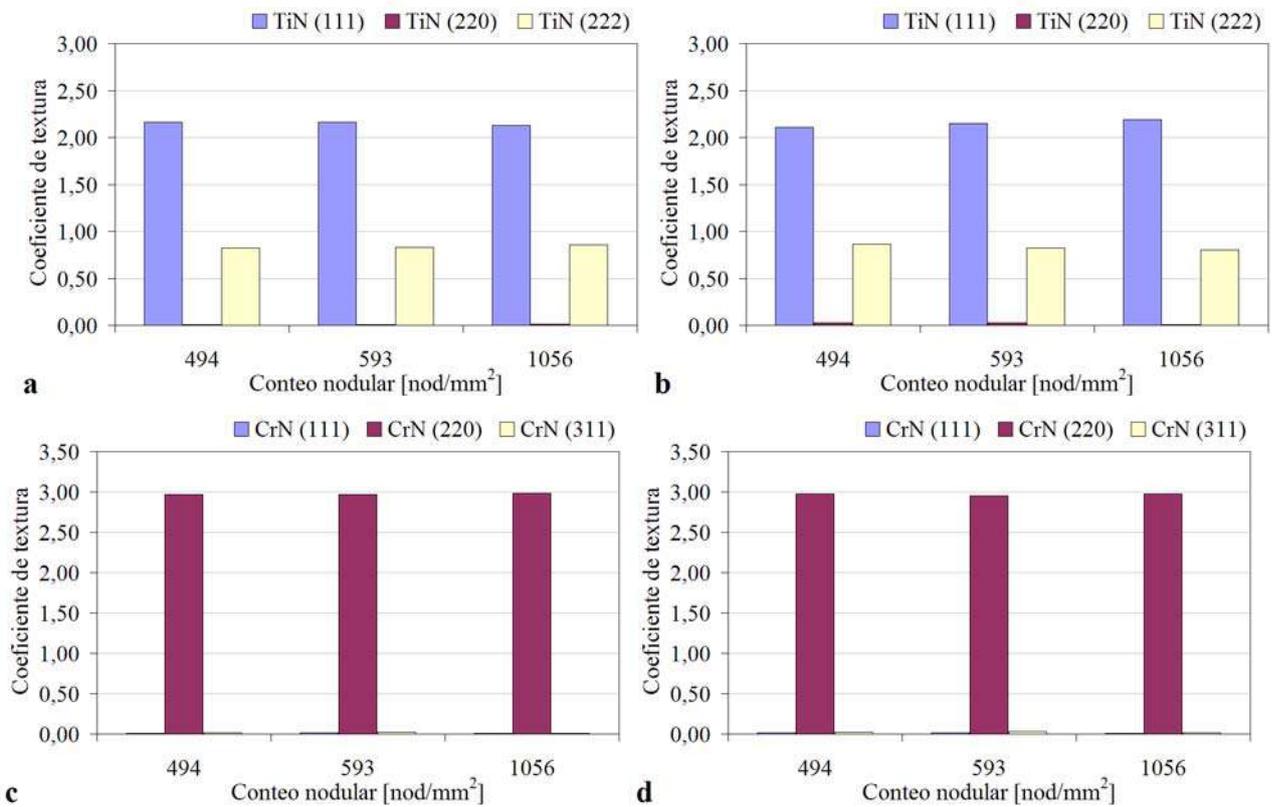


Figura 7.2. Coeficiente de textura de los recubrimientos de TiN y CrN para los distintos sustratos analizados: (a) ADI280-TiN, (b) ADI360-TiN, (c) ADI280-CrN, (d) ADI360-CrN

Puede notarse que independientemente de las variaciones de conteo nodular y temperatura de austemperado de los sustratos, las películas de TiN y CrN crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente. Por lo tanto, puede afirmarse que las distintas características de los sustratos, en cuanto a conteo nodular y microestructura no condiciona la orientación preferencial de crecimiento de los recubrimientos.

7.1.2.2. Topografía superficial

Las Figuras 7.3 y 7.4 comparan la rugosidad media aritmética (Ra) y la asimetría del perfil (Rsk) de las distintas muestras analizadas, antes y después de las deposiciones de TiN y CrN, respectivamente.

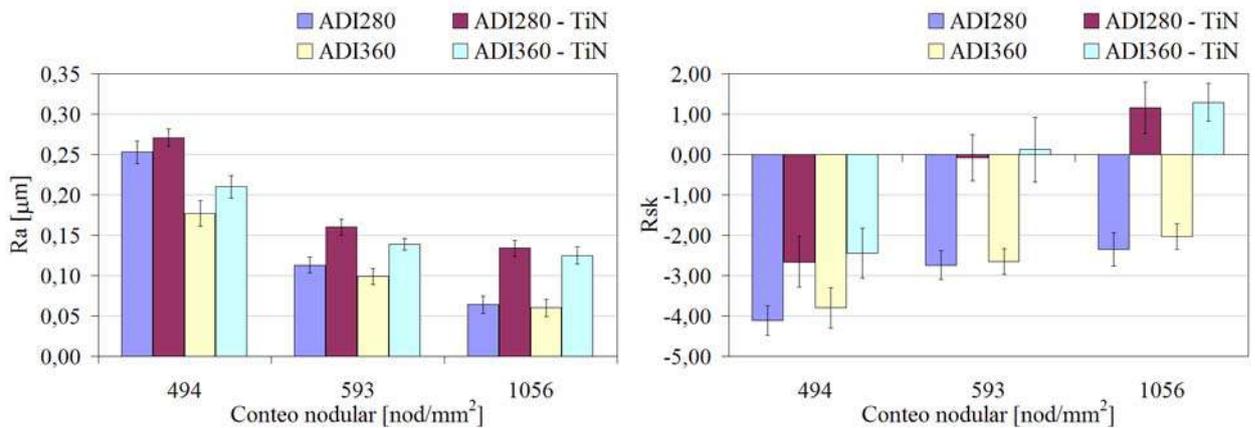


Figura 7.3. Parámetros de rugosidad de las muestras de ADI antes y después de la deposición de TiN

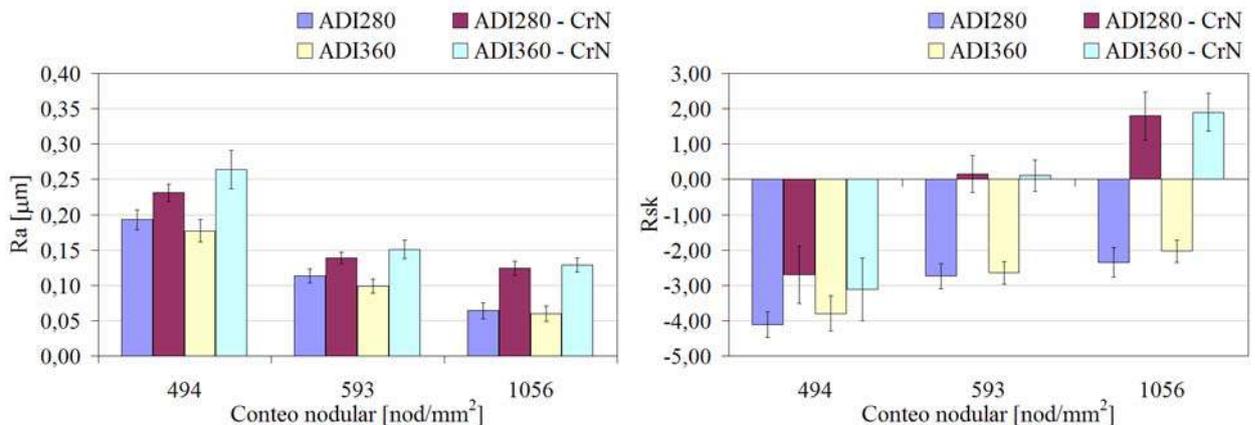


Figura 7.4. Parámetros de rugosidad de las muestras de ADI antes y después de la deposición de CrN

Puede verse que los parámetros Ra y Rsk de las muestras sin recubrir (sustratos) disminuyen con el aumento del conteo nodular para los dos grados de ADI estudiados y, además, que es predominante la presencia de cráteres en su superficie ($Rsk < 0$). Este comportamiento se atribuye, por un lado, al refinamiento de la microestructura con el aumento del conteo nodular (ver Capítulo 6, Figuras 6.1 y 6.2) y, por el otro, a que el método de terminación superficial empleado (pulido manual con lija al agua) promueve la remoción parcial o completa de ciertos nódulos superficiales debido a la baja resistencia mecánica del grafito respecto a la matriz metálica, tal como reporta Radzikowska (2005). Dado que el tamaño de los

nódulos de grafito disminuye con el aumento del conteo nodular, los parámetros Ra y Rsk son menores para los conteos más altos pues los cráteres generados tienen menor tamaño.

Los procesos de deposición modifican la topografía superficial de las muestras, produciendo un aumento de la rugosidad media y un cambio en la asimetría de los perfiles. Tal como se señaló en el capítulo anterior (punto 6.2.2.3), estas alteraciones se atribuyen a la presencia de macropartículas de Ti o Cr puros adheridas a la película. Puede verse que, la presencia de macropartículas en la película tiene un mayor efecto en las muestras de conteos nodulares medio y alto, puesto que es mayor la variación de la rugosidad media y en su superficie adquieren mayor predominio las protuberancias ($R_{sk} > 0$).

La Figura 7.5 muestra, a modo de ejemplo, los perfiles de rugosidad típicos de una muestra de ADI360 de alto conteo nodular (1056 nod/mm^2), sin recubrir y recubierta con TiN, donde puede observarse la presencia predominante de cráteres en superficie antes de la deposición y la presencia predominante de protuberancias luego de la misma.

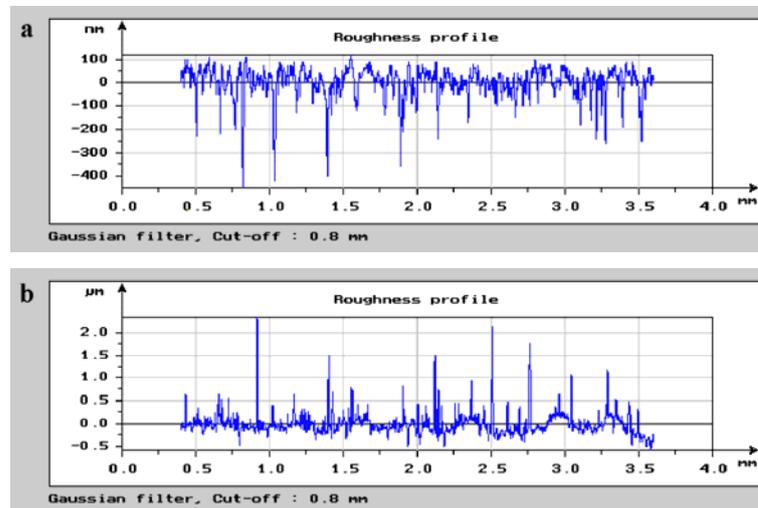


Figura 7.5. Perfiles de rugosidad de una muestra ADI360 1056 nod/mm^2 :
(a) sin recubrir, (b) recubierta con TiN

La Figura 7.6 muestra el efecto de los nódulos superficiales sobre la topografía de la película. Puede notarse que la película cubre los cráteres generados en la superficie de los sustratos durante la etapa de pulido (Figura 7.6 a). Además, la continuidad de la película no se altera por la presencia de los nódulos de grafito superficiales que soportaron el pulido sin ser removidos (Figura 7.6 b).

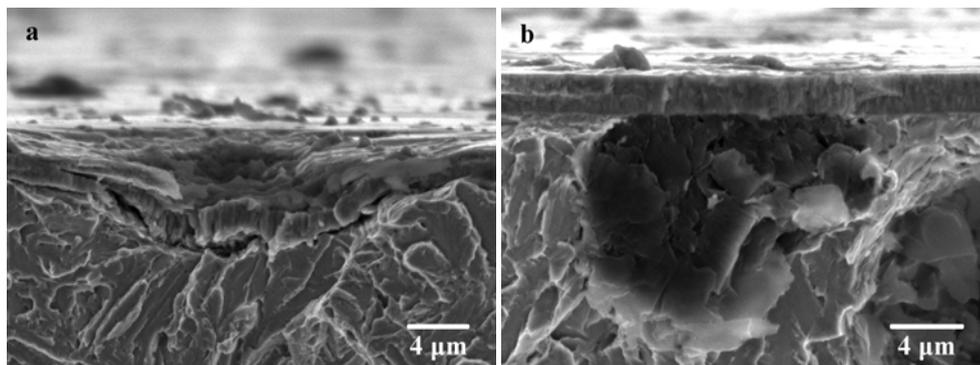


Figura 7.6. Micrografías SEM mostrando la topografía de la película: (a) sobre un cráter, (b) sobre un nódulo superficial no removido

7.1.2.3. Espesor de película

La Tabla 7.1 lista los espesores de los recubrimientos de TiN y CrN para los distintos sustratos analizados.

Tabla 7.1. Espesor de los recubrimientos de TiN y CrN depositados sobre ADI

Muestra	CN [nod/mm ²]	Espesor [μm]	
		TiN	CrN
ADI360	494	1,81 \pm 0,13	2,03 \pm 0,19
	593	1,74 \pm 0,12	1,98 \pm 0,23
	1056	2,01 \pm 0,13	2,08 \pm 0,29
ADI280	494	2,02 \pm 0,13	1,99 \pm 0,22
	593	1,92 \pm 0,11	1,89 \pm 0,20
	1056	1,89 \pm 0,15	1,96 \pm 0,25

El espesor de los recubrimientos de TiN y CrN para los distintos sustratos analizados es cercano a los 2 μm . Las distintas características de los sustratos, en cuanto a microestructura y conteo nodular, no influyen en el espesor de los recubrimientos. Las variaciones de espesor entre las distintas muestras, para el mismo material del recubrimiento, se atribuyen a las diferentes posiciones que adoptan las mismas dentro de la cámara de deposición, tal como reportan *Shiao et al. (2000)*, quienes encontraron que al aumentar la distancia blanco-sustrato disminuye la tasa de deposición, para recubrimientos de TiN depositados sobre acero inoxidable mediante deposición por arco.

Las películas de TiN y CrN poseen la típica estructura columnar en dirección perpendicular a la superficie del sustrato. La Figura 7.7 muestra a modo de ejemplo una imagen SEM de la superficie de fractura de una de las muestras recubiertas con TiN sobre la cual se midió el espesor del recubrimiento y se observó su morfología.

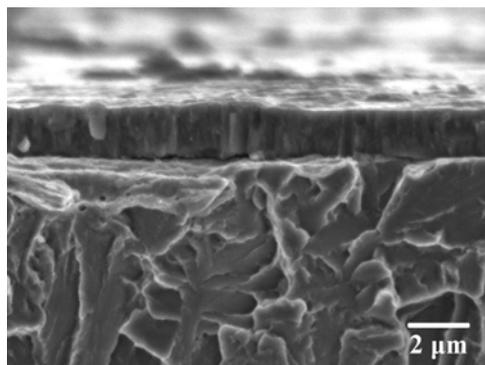


Figura 7.7. Micrografía SEM de la superficie de fractura de una muestra recubierta con TiN

7.1.2.4. Dureza y módulo elástico

La Tabla 7.2 compara la microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos sustratos analizados.

Tabla 7.2. Dureza de las muestras de ADI recubiertas con TiN y CrN

Muestra	CN [nod/mm ²]	Dureza [HK _{0,015}]		
		Sustratos	TiN	CrN
ADI360	494	369 ± 18	1710 ± 36	1241 ± 35
	593	394 ± 13	1785 ± 36	1296 ± 48
	1056	417 ± 19	1865 ± 49	1425 ± 33
ADI280	494	487 ± 21	1870 ± 32	1413 ± 39
	593	513 ± 12	1951 ± 36	1472 ± 34
	1056	584 ± 20	2215 ± 47	1561 ± 32

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN y CrN varía de 1710 a 2215 HK y de 1241 a 1561 HK, respectivamente. Estos valores se hallan dentro los rangos reportados por otros autores, tales como *Liu et al. (1995a, 1995b)*; *Kim et al. (1998)*; *Efeoglu et al. (2000)*; *Nam et al. (2001)* y *Yoon et al. (2002c)* entre otros, para recubrimientos de TiN y CrN depositados mediante técnicas PVD sobre distintos tipos de aceros.

Puede notarse que la microdureza de las muestras recubiertas aumenta con el incremento del conteo nodular y con la disminución de la temperatura de austemperado, siguiendo las tendencias de dureza de los respectivos sustratos. Esto indica cierta influencia de los sustratos en los valores de dureza obtenidos.

La Tabla 7.3 presenta los valores de nanodureza y módulo elástico de las muestras recubiertas con TiN, obtenidos mediante ensayos de indentación instrumentada, para los distintos sustratos analizados.

Tabla 7.3. Nanodureza y módulo elástico de las muestras de ADI recubiertas con TiN

Muestra	CN [nod/mm ²]	Nanodureza [GPa]	Módulo elástico [GPa]
ADI360	494	24,76 ± 0,75	335,81 ± 2,31
	593	24,70 ± 1,22	326,22 ± 5,76
	1056	24,57 ± 0,75	329,07 ± 4,90
ADI280	494	24,63 ± 0,94	326,92 ± 7,53
	593	24,76 ± 0,80	329,53 ± 5,29
	1056	24,22 ± 0,74	323,01 ± 17,04

La nanodureza y el módulo elástico de las muestras recubiertas con TiN resultaron cercanos a 24,5 GPa y 330 GPa, respectivamente. Estos valores se hallan dentro de los rangos reportados por otros autores, como *Chou et al. (2001)*; *An et al. (2005)*; *Abadias et al. (2006)* y *Huang et al. (2007)* entre otros, para recubrimientos de TiN depositados mediante técnicas PVD sobre sustratos de Si y acero.

A partir de estos resultados surge que la nanodureza y el módulo elástico de los recubrimientos no se ven modificados por efecto del conteo nodular o temperatura de austemperado de los sustratos y que las variaciones registradas en la microdureza Knoop del producto ADI recubierto se deben a la influencia de las características del sustrato en la respuesta mecánica del sistema sustrato-recubrimiento.

7.1.2.5. Tensiones residuales

La Tabla 7.4 lista las tensiones residuales (TR) de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos sustratos analizados.

Tabla 7.4. Tensiones residuales de las muestras de ADI recubiertas con TiN y CrN

Muestra	CN [nod/mm ²]	TiN		CrN	
		TR // [GPa]	TR ⊥ [GPa]	TR // [GPa]	TR ⊥ [GPa]
ADI360	494	-5,63 ± 0,11	-5,57 ± 0,12	-3,22 ± 0,13	-3,17 ± 0,12
	593	-5,54 ± 0,09	-5,59 ± 0,14	-3,15 ± 0,11	-3,20 ± 0,09
	1056	-5,60 ± 0,12	-5,56 ± 0,14	-3,19 ± 0,09	-3,17 ± 0,07
ADI280	494	-5,61 ± 0,10	-5,56 ± 0,13	-3,18 ± 0,11	-3,17 ± 0,08
	593	-5,52 ± 0,13	-5,58 ± 0,09	-3,13 ± 0,12	-3,16 ± 0,10
	1056	-5,64 ± 0,12	-5,60 ± 0,10	-3,21 ± 0,09	-3,18 ± 0,11

Las TR de las muestras recubiertas con TiN y CrN son compresivas, cercanas a -5,6 GPa para TiN y a -3,2 GPa para CrN. Como se vio en el capítulo anterior (punto 6.2.2.6), las TR paralelas y perpendiculares a la dirección de pulido de los sustratos no varían significativamente, indicando un estado biaxial de tensiones con simetría de rotación.

Las diferentes características de los sustratos en cuanto a microestructura, dureza y rugosidad superficial, generadas al variar el conteo nodular y la temperatura de austemperado, no afectan las TR de las muestras recubiertas.

La evaluación del efecto de las características de los sustratos en las TR de las muestras recubiertas puede completarse a través del análisis de la interrelación entre las tensiones intrínsecas y las tensiones térmicas. Según *Oettel et al. (1995)*, las tensiones térmicas pueden calcularse empleando la siguiente expresión:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \Delta\alpha\Delta T, \quad (7.1)$$

donde E_f y ν_f son el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson de la película, $\Delta\alpha$ es la diferencia entre los coeficientes de expansión de la película y el sustrato y ΔT es la diferencia entre las temperaturas de deposición y la ambiente. La Tabla 7.5 muestra las constantes de los materiales estudiados en el presente trabajo.

Tabla 7.5. Propiedades elásticas y térmicas de los materiales estudiados

Material	E [GPa]	ν	α [°C ⁻¹]	Referencias
ADI360	--	--	14,3e ⁻⁶	<i>Ductile Iron Group (1990)</i>
ADI280	--	--	13,8e ⁻⁶	<i>Ductile Iron Group (1990)</i>
TiN	330	0,25	9,4e ⁻⁶	<i>Bielawski (2006)</i>
CrN	245	0,23	6e ⁻⁶	<i>Lamastra et al. (2006); Kirchlechner et al. (2008)</i>

Las tensiones térmicas de las muestras recubiertas con TiN son cercanas a $-0,54$ GPa para ADI280 y a $-0,60$ GPa para ADI360, mientras que para las muestras recubiertas con CrN los valores son cercanos a $-0,69$ GPa para ADI280 y a $-0,74$ GPa para ADI360.

Las variaciones en las tensiones térmicas de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos sustratos analizados no son significativas. Además, los valores obtenidos son considerablemente menores a las TR medidas. Por lo tanto, las tensiones intrínsecas generadas durante el crecimiento de la película resultan ser la componente principal de las TR.

7.1.2.6. Adherencia

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad, con índices entre HF1 y HF2. No se produjeron delaminaciones en ningún caso. Las diferencias de dureza entre los grados de ADI estudiados no producen efectos sobre la adherencia de los recubrimientos. Las Figuras 7.8 y 7.9 muestran los patrones de fisuración de las muestras recubiertas con TiN, luego del ensayo de adherencia, para los distintos sustratos analizados. Por su parte, la Figura 7.10 muestra los patrones de fisuración de las muestras recubiertas con CrN.

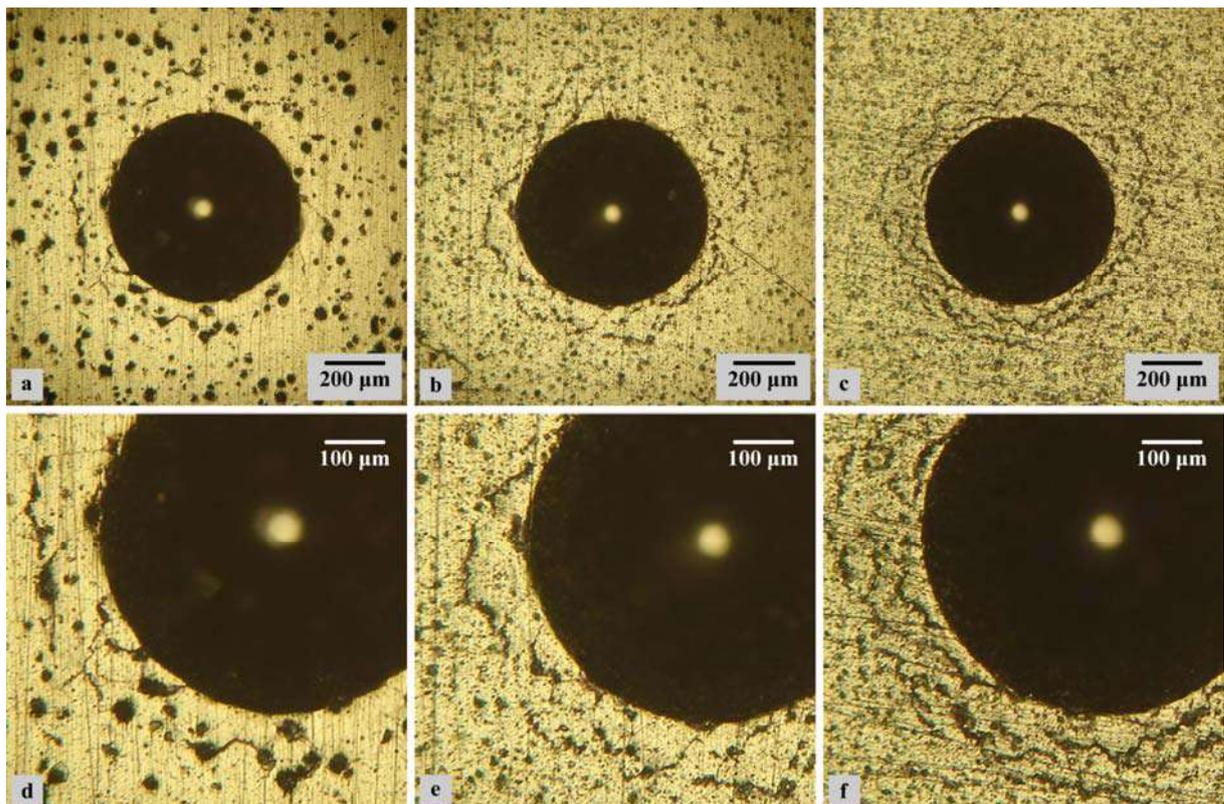


Figura 7.8. Patrones de fisuración de las muestras de ADI280 recubiertas con TiN luego del ensayo de adherencia: (a) y (d) 494 nod/mm^2 , (b) y (e) 593 nod/mm^2 , (c) y (f) 1056 nod/mm^2

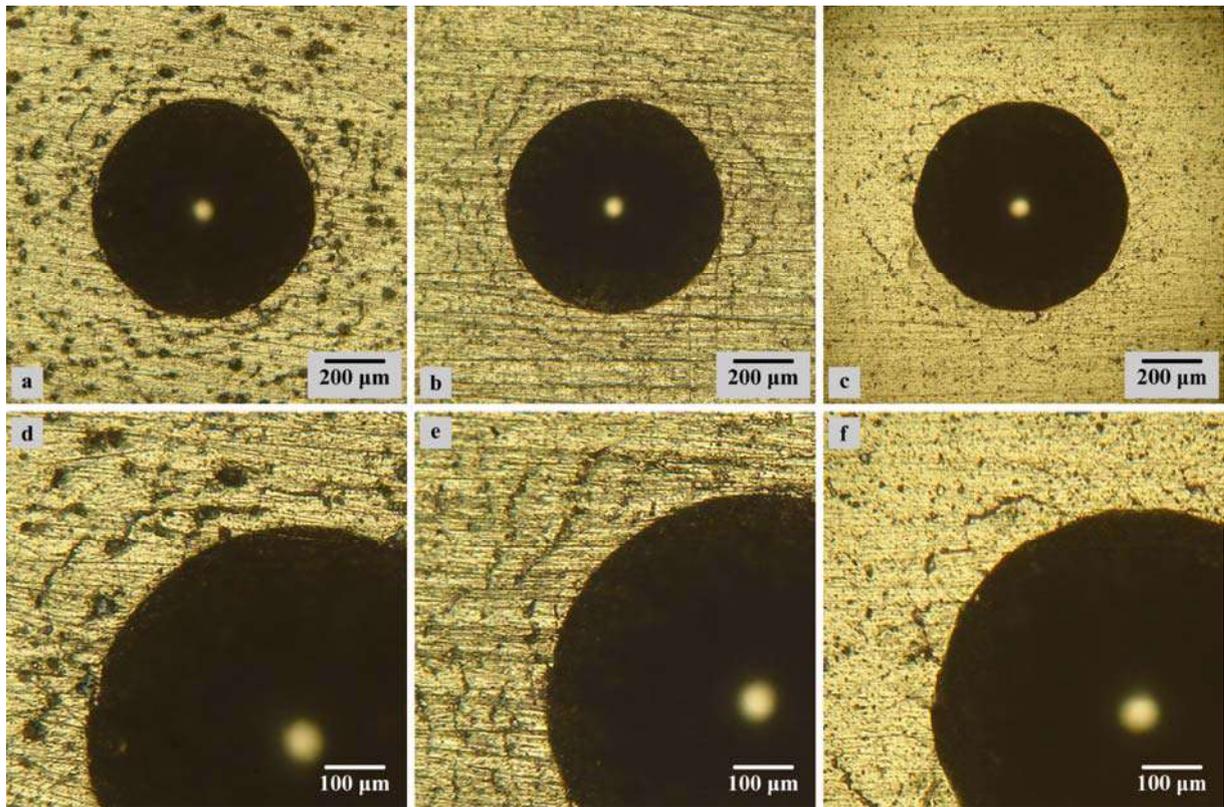


Figura 7.9. Patrones de fisuración de las muestras de ADI360 recubiertas con TiN luego del ensayo de adherencia: (a) y (d) 494 nod/mm², (b) y (e) 593 nod/mm², (c) y (f) 1056 nod/mm²

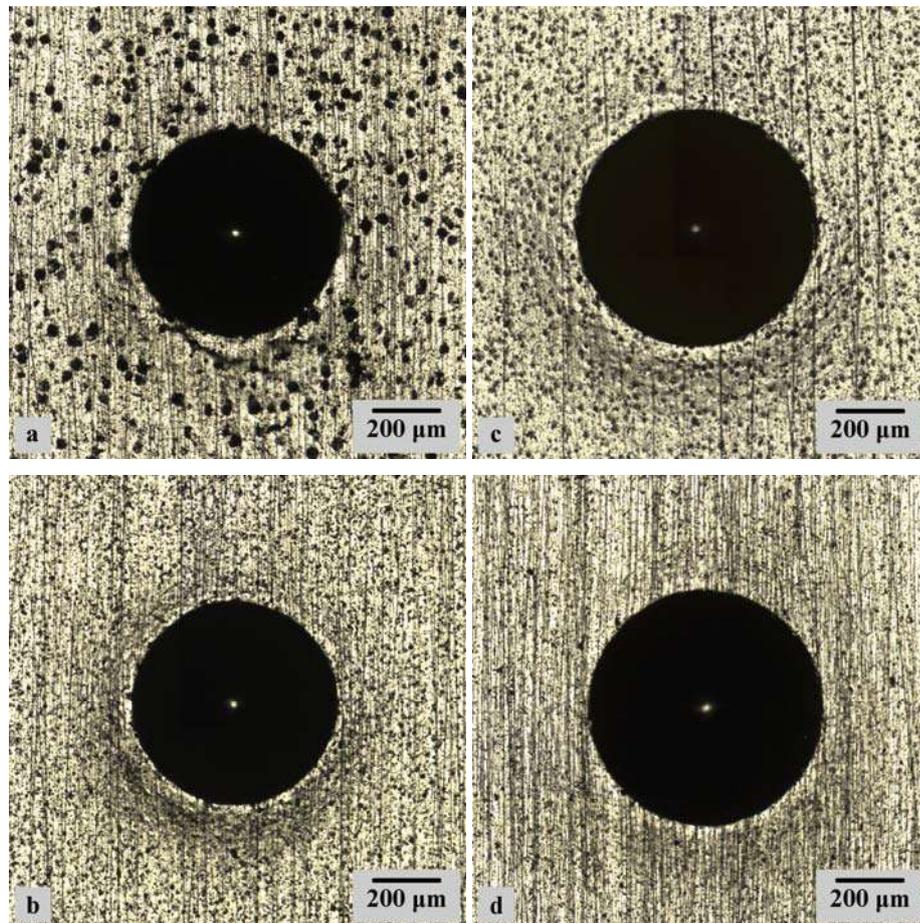


Figura 7.10. Patrones de fisuración de las muestras recubiertas con CrN luego del ensayo de adherencia: (a) ADI280 494 nod/m², (b) ADI280 1056 nod/m², (c) ADI360 593 nod/m², (d) ADI360 1056 nod/m²

Los patrones de fisuración de las muestras recubiertas con TiN no se corresponden con los patrones de referencia (ver Capítulo 4, Figura 4.14), sino que se observa la preponderancia de fisuras circunferenciales alrededor de las improntas. Puede notarse cierta influencia de los nódulos superficiales, ya que las fisuras se propagan entre estos. En el caso de las muestras recubiertas con CrN, no se observan fisuras alrededor de las improntas.

7.2. Influencia del método de terminación superficial

7.2.1. Probetas utilizadas

Para realizar este análisis se utilizaron probetas prismáticas de 30 mm de lado y 3,5 mm de espesor aproximadamente, extraídas de la colada #2, austemperadas a 280°C y con un conteo nodular de 497 nod/mm². Se seleccionaron dos condiciones de terminación superficial de los sustratos: rectificado y pulido manual medio (con lija de granulometría 220). Posteriormente, se aplicaron recubrimientos de TiN (utilizando el proceso E) y de CrN (utilizando el proceso H). Se utilizaron tres probetas por cada condición de terminación superficial y material de recubrimiento, dando un total de doce muestras. Se realizó una única deposición para cada proceso empleado.

7.2.2. Resultados obtenidos

7.2.2.1. Orientación cristalográfica preferencial

La Figura 7.11 muestra los difractogramas de las muestras recubiertas pulidas y rectificadas, a partir de los cuales se determinaron los coeficientes de textura de los recubrimientos de TiN y CrN.

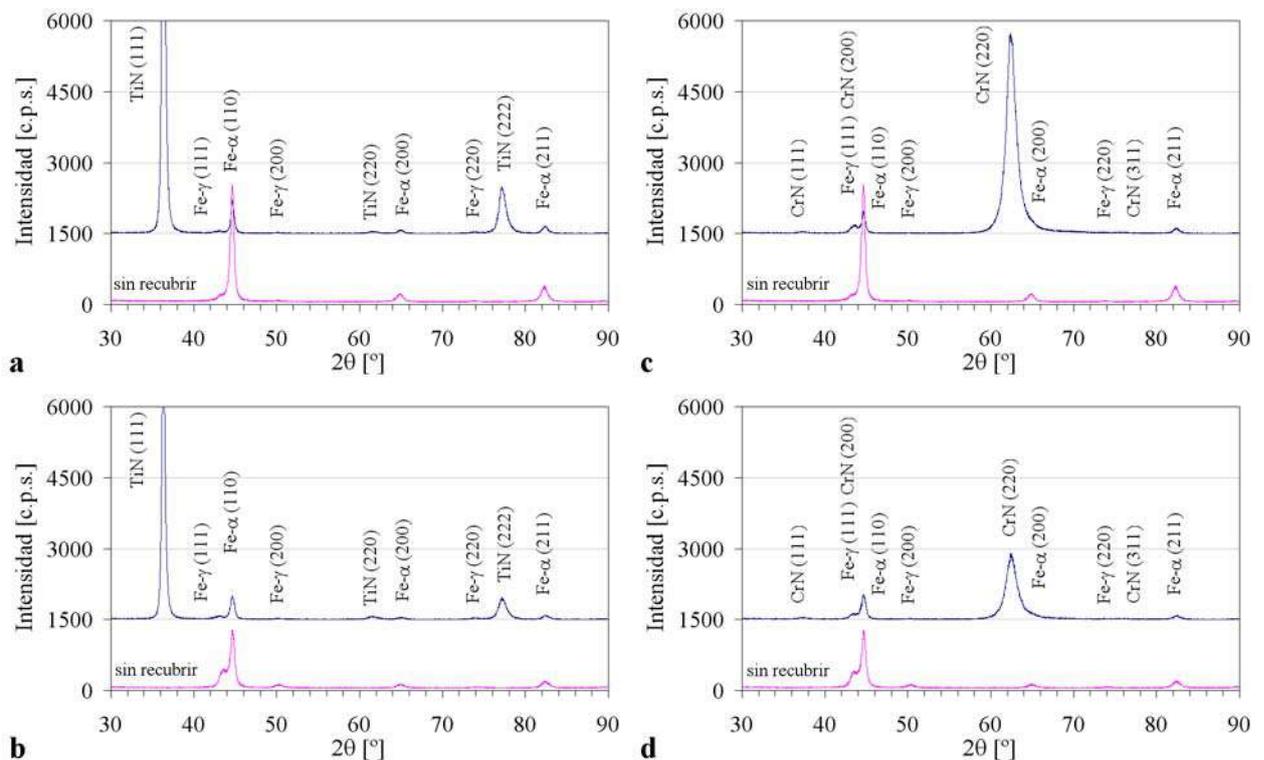


Figura 7.11. Diagramas de DRX de las muestras de ADI antes y después de las deposiciones: (a) ADI pulido-TiN, (b) ADI rectificado-TiN, (c) ADI pulido-CrN, (d) ADI rectificado-CrN

La Figura 7.12 muestra los coeficientes de textura de los recubrimientos de TiN y CrN, para los distintos métodos de terminación superficial analizados. Los coeficientes reportados corresponden a los tres picos más intensos.

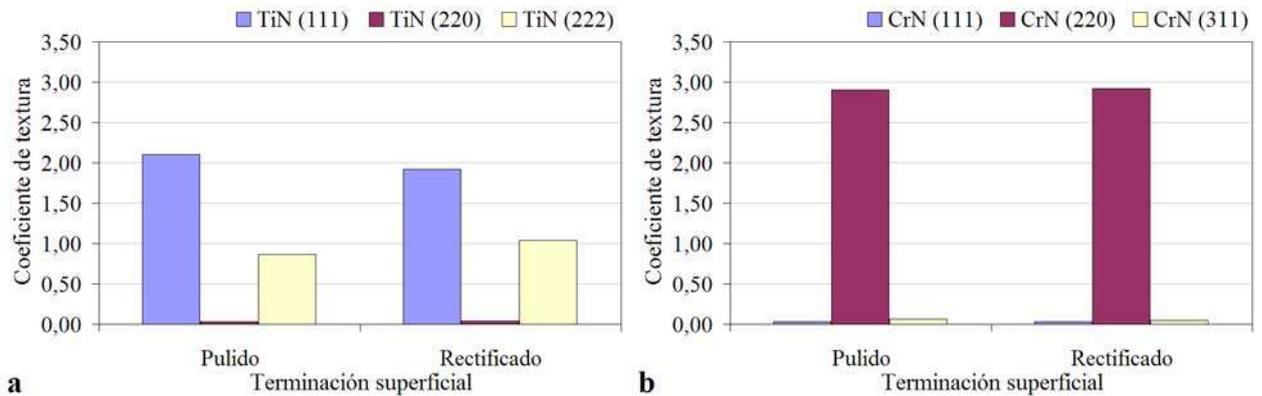


Figura 7.12. Coeficiente de textura de los recubrimientos para los distintos métodos de terminación superficial analizados: (a) ADI-TiN, (b) ADI-CrN

Puede notarse que independientemente del método de terminación superficial empleado, las películas de TiN y CrN también crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente. Por lo tanto, puede afirmarse que el método de terminación superficial de los sustratos tampoco condiciona la orientación preferencial de crecimiento de los recubrimientos.

7.2.2.2. Topografía superficial

La Figura 7.13 compara micrografías superficiales de las muestras de ADI pulidas y rectificadas, antes y después de las deposiciones de TiN y CrN.

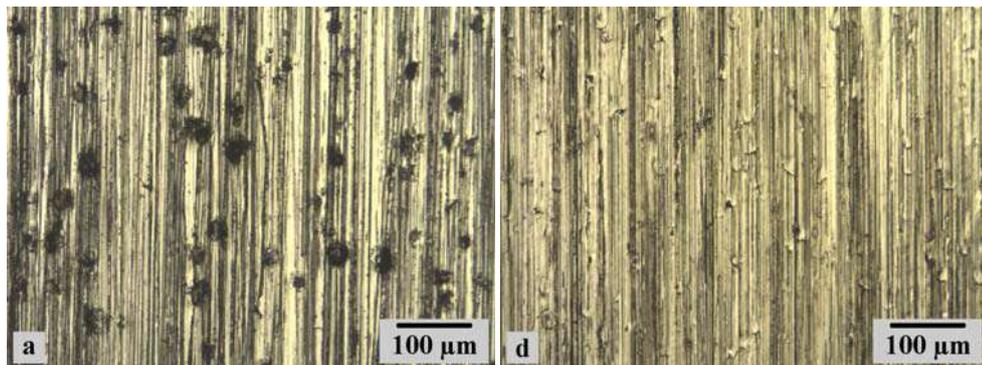


Figura 7.13. Micrografías de la superficie de las muestras antes y después de las deposiciones: (a) ADI pulido, (b) ADI pulido-CrN, (c) ADI pulido-TiN, (d) ADI rectificado, (e) ADI rectificado-CrN, (f) ADI rectificado-TiN

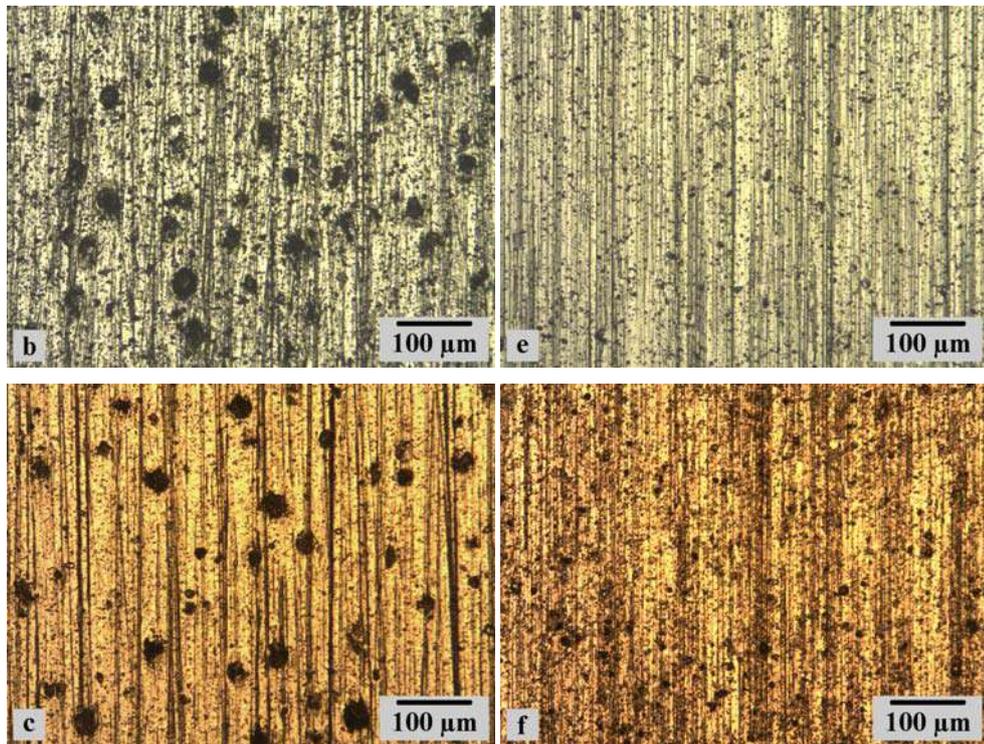


Figura 7.13 (Cont.)

En las muestras de ADI pulidas sin recubrir puede notarse la presencia de nódulos superficiales, algunos de los cuales pueden presentar remoción parcial o total de grafito. Luego de las deposiciones sólo se pueden apreciar los cráteres generados en la superficie durante la etapa de pulido (ver Figura 7.6), ya que por un efecto óptico se manifiestan como puntos oscuros en las micrografías. Por otro lado, en las muestras rectificadas no se observan nódulos superficiales. Esto se atribuye a que el método de abrasión empleado genera deformación plástica de la matriz metálica que cubre los nódulos superficiales.

La Figura 7.14 compara la rugosidad media aritmética (R_a) y la asimetría del perfil (R_{sk}) de las muestras de ADI pulidas y rectificadas, antes y después de las deposiciones de TiN y CrN.

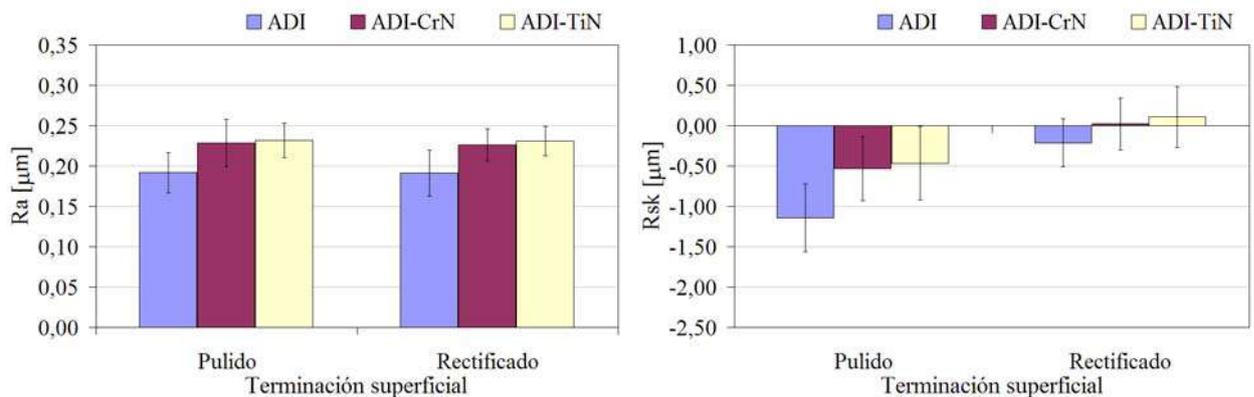


Figura 7.14. Parámetros de rugosidad de las muestras de ADI pulidas y rectificadas, antes y después de las deposiciones

Si bien se utilizaron condiciones de pulido y rectificado tales que permitieron obtener rugosidades medias similares, puede notarse que las muestras pulidas se caracterizan por un predominio de valles en la

superficie ($R_{sk} < 0$), mientras que las rectificadas poseen perfiles más simétricos ($R_{sk} \sim 0$) debido a que los nódulos superficiales se encuentran cubiertos con material perteneciente a la matriz metálica.

La Figura 7.15 muestra, a modo de ejemplo, perfiles de rugosidad característicos de las muestras de ADI pulidas y rectificadas, luego de la deposición de CrN, donde puede observarse que las muestras rectificadas poseen perfiles más simétricos respecto a la línea media.

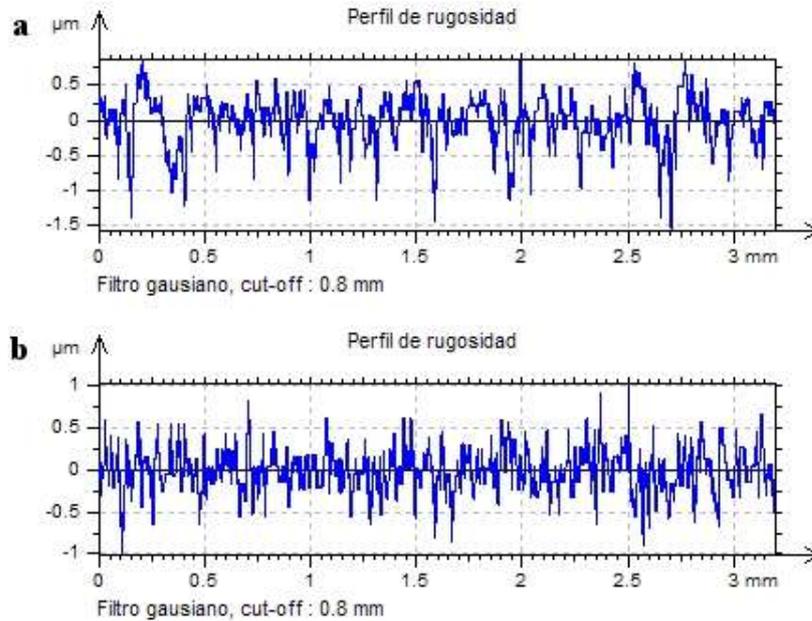


Figura 7.15. Perfiles de rugosidad de las muestras recubiertas con CrN: (a) terminación por pulido, (b) terminación por rectificado

7.2.2.3. Espesor de película

La Tabla 7.6 lista los espesores de los recubrimientos de TiN y CrN para los distintos métodos de terminación superficial analizados.

Tabla 7.6. Espesor de los recubrimientos de TiN y CrN para las muestras pulidas y rectificadas

Terminación superficial	Espesor [μm]	
	TiN	CrN
Pulido	$2,42 \pm 0,60$	$2,46 \pm 0,36$
Rectificado	$2,51 \pm 0,52$	$2,38 \pm 0,12$

El espesor de los recubrimientos de TiN y CrN para las muestras pulidas y rectificadas es cercano a $2,4 \mu\text{m}$. Los distintos métodos de terminación superficial empleados no influyen en el espesor de los recubrimientos.

7.2.2.4. Dureza

La Tabla 7.7 compara la microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos métodos de terminación superficial analizados.

Tabla 7.7. Dureza de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos métodos de terminación superficial analizados

Terminación superficial	Dureza [HK _{0,015}]		
	Sustratos	TiN	CrN
Pulido	375 ± 55	2372 ± 104	1529 ± 90
Rectificado	723 ± 87	2796 ± 121	1873 ± 99

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN y CrN varía de 2372 a 2796 HK y de 1529 a 1873, respectivamente. Los valores más altos se dan en las muestras rectificadas, debido al endurecimiento superficial de los sustratos producido por el corte abrasivo.

7.2.2.5. Tensiones residuales

La Tabla 7.8 lista las tensiones residuales (TR) de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos métodos de terminación superficial analizados.

Tabla 7.8. Tensiones residuales de las muestras recubiertas con TiN y CrN para los distintos métodos de terminación superficial analizados

Muestra	Terminación superficial	TR // [GPa]	TR ⊥ [GPa]
ADI	Pulido	-0,95 ± 0,04	-0,71 ± 0,05
	Rectificado	-0,66 ± 0,03	-0,38 ± 0,02
ADI-CrN	Pulido	-3,34 ± 0,10	-3,29 ± 0,10
	Rectificado	-3,27 ± 0,11	-3,31 ± 0,11
ADI-TiN	Pulido	-5,95 ± 0,14	-5,86 ± 0,09
	Rectificado	-5,94 ± 0,13	-5,87 ± 0,13

Las TR de los sustratos son compresivas y varían con el método de terminación superficial empleado. Las TR de los sustratos pulidos paralelas y perpendiculares a la dirección de abrasión presentan valores de -0,95 GPa y -0,71 GPa, respectivamente. Estos datos son consistentes con los reportados por *Sosa et al. (2009)*, quienes estudiaron el efecto del tratamiento térmico de austemperado sobre las TR generadas en placas de fundición esferoidal. En consecuencia, puede afirmarse que el pulido manual no influye en el estado de tensiones residuales de los sustratos. Por otro lado, las condiciones de corte utilizadas en el proceso de rectificado promueven una reducción en la magnitud de las TR. Las TR paralelas y perpendiculares a la dirección de abrasión presentan valores de -0,66 GPa y -0,38 GPa, respectivamente.

Las TR de las muestras recubiertas también son compresivas y no varían con el método de terminación superficial analizado. Las TR paralelas y perpendiculares a la dirección de abrasión de los sustratos (pulido y rectificado) son cercanas a -5,9 GPa para TiN y a -3,3 GPa para CrN. La deformación plástica y el endurecimiento superficial de los sustratos producidos por el rectificado no influyen en el estado de tensiones residuales de las muestras recubiertas.

7.2.2.6. Adherencia

La Figura 7.16 muestra los patrones de fisuración de las muestras recubiertas con TiN y CrN, para los distintos métodos de terminación superficial analizados.

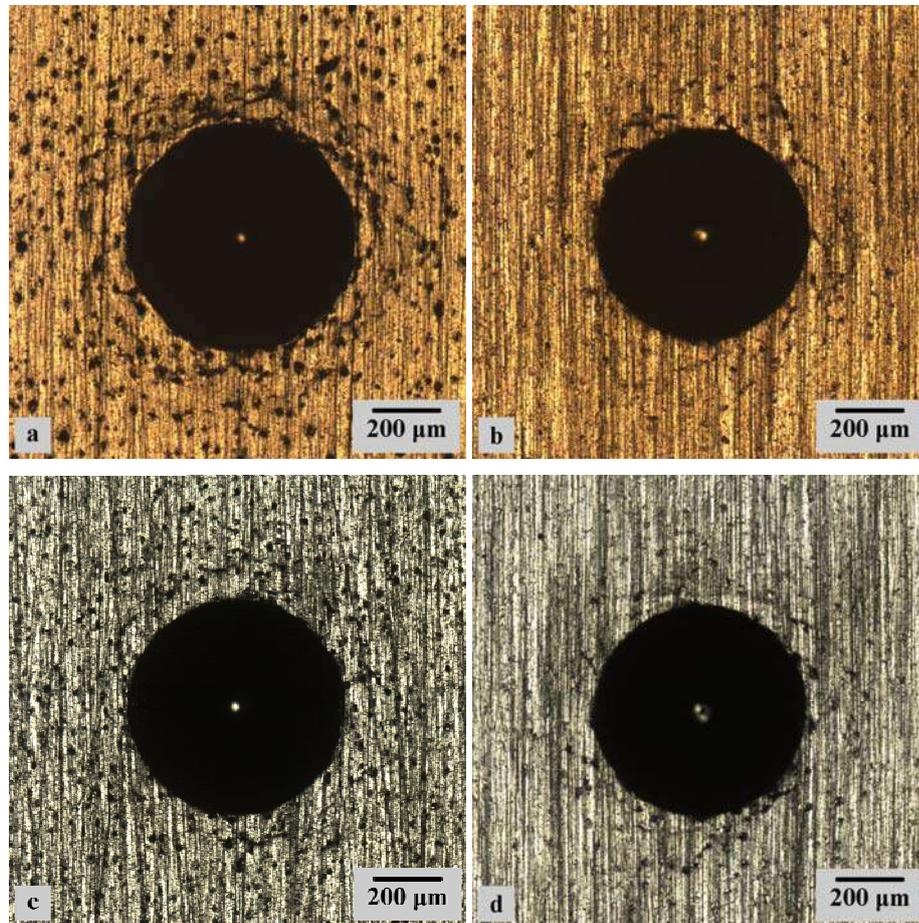


Figura 7.16. Patrones de fisuración de las muestras recubiertas luego del ensayo de adherencia: (a) ADI pulido-TiN, (b) ADI rectificado-TiN, (c) ADI pulido-CrN, (d) ADI rectificado-CrN

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad, con un índice HF1. No se produjeron delaminaciones en ningún caso. Puede notarse cierta influencia del método de terminación superficial empleado en los patrones de fisuración, ya que las muestras pulidas muestran mayor cantidad de fisuras alrededor de las improntas debido a la presencia de nódulos superficiales.

La muy escasa variación en los índices de adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN obtenidos mediante la técnica de indentación Rockwell-C al variar las condiciones de deposición (ver Capítulo 6, punto 6.2.2.7) y las características de los sustratos (ver puntos 7.1.2.6 y 7.2.2.6), parece indicar que la técnica de indentación Rockwell-C carece de la sensibilidad necesaria, al menos para las distintas combinaciones sustrato-recubrimiento hasta aquí evaluadas.

7.3. Conclusiones parciales

Las diferentes características de los sustratos en cuanto a microestructura, dureza y topografía superficial, generadas al variar el conteo nodular, la temperatura de austemperado y el método de

terminación superficial, no influyen en la orientación preferencial, en el espesor de película ni en la morfología de los recubrimientos.

Sobre todos los sustratos, las películas de TiN y CrN crecieron con una orientación preferencial de los planos (111) y (220) paralelos a la superficie, respectivamente. El espesor de los recubrimientos de TiN y CrN para los distintos sustratos analizados se encuentra en el rango 2 – 2,5 μm . Las películas de TiN y CrN poseen la típica estructura columnar en dirección perpendicular a la superficie del sustrato.

El pulido manual de los sustratos promueve la remoción preferencial del grafito de los nódulos superficiales y, por consiguiente, se generan perfiles de rugosidad con preponderancia de valles. El rectificado genera deformación plástica de la matriz metálica que cubre los nódulos superficiales y, por lo tanto, se generan perfiles más simétricos. La rugosidad media y la asimetría de los perfiles de los sustratos pulidos disminuyen con el aumento del conteo nodular. Los procesos de deposición, además de producir un aumento de la rugosidad media de las muestras, generan un cambio en la asimetría de los perfiles.

La microdureza Knoop de las muestras recubiertas con TiN y CrN varía de 1710 a 2796 HK y de 1241 a 1873 HK, respectivamente. Los valores aumentan con el conteo nodular y con la disminución de la temperatura de austemperado, siguiendo las tendencias de dureza de los sustratos. El rectificado produce un aumento de la dureza en las muestras recubiertas. La nanodureza y el módulo elástico de las muestras recubiertas con TiN no están influenciados por las distintas características de los sustratos.

Las TR de los sustratos son compresivas y varían con el método de terminación superficial empleado. Las TR de las muestras recubiertas con TiN y CrN también son compresivas, en el rango -5,6/-5,9 GPa para TiN y -3,2/-3,3 GPa para CrN. Las distintas características de los sustratos no afectan el estado de tensiones residuales de las muestras recubiertas. La componente principal de las TR son las tensiones intrínsecas.

La adherencia de los recubrimientos de TiN y CrN a sus respectivos sustratos es de buena calidad, con índices entre HF1 y HF2. Las diferencias de dureza entre los grados de ADI estudiados no producen efectos sobre la adherencia de los recubrimientos. Las fisuras se propagan entre los nódulos de grafito superficiales generando patrones circunferenciales. Las muestras rectificadas presentan menor cantidad de fisuras alrededor de las improntas debido a la ausencia de nódulos superficiales.

Capítulo 8

Estudio de la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto

En este capítulo se estudia la resistencia al desgaste del producto ADI recubierto. Se determina el coeficiente de fricción y se realizan ensayos de fatiga de contacto por rodadura (FCR) en las muestras recubiertas con CrN y TiN, analizando la influencia del método de terminación superficial de los sustratos y del material del recubrimiento.

8.1. Probetas analizadas

Para realizar este análisis se utilizaron probetas prismáticas de 30 mm de lado y 3,5 mm de espesor aproximadamente, extraídas de la colada #2, austemperadas a 280°C y con un conteo nodular de 497 nod/mm². Las probetas fueron obtenidas a partir del molde diseñado en el Capítulo 5. Se utilizaron dos condiciones de terminación superficial de los sustratos: rectificado y pulido manual medio (con lija de granulometría 220). Posteriormente, se aplicaron recubrimientos de CrN (utilizando el proceso H) y de TiN (utilizando el proceso E). Se utilizaron seis probetas por cada método de terminación superficial, en las condiciones sin recubrir y recubiertas, dando un total de treinta y seis muestras. Se realizó una única deposición para cada proceso empleado. Las características de las muestras utilizadas se listan en la Tabla 8.1 y fueron discutidas en el Capítulo 7 (punto 7.2).

El espesor de los discos colados y la temperatura de austemperado de las probetas de ensayo se seleccionaron para obtener ADI de alta resistencia al desgaste, ya que, de acuerdo a lo mencionado en el Capítulo 3 (punto 3.3.5), la misma se incrementa con la disminución de la temperatura de austemperado y con el aumento del conteo nodular. A su vez, como puede verse en la Tabla 8.1, el rectificado promueve cambios en la dureza de las muestras recubiertas, que pueden originar variaciones en el comportamiento al desgaste respecto a la terminación por pulido.

Tabla 8.1. Características de las muestras utilizadas

Terminación superficial	Muestra	Rugosidad media [μm]	Espesor de Película [μm]	Dureza [$\text{HK}_{0,015}$]	Tensiones residuales [GPa]
Pulido	ADI	$0,192 \pm 0,025$	--	375 ± 55	$-0,95 \pm 0,04$
	ADI-CrN	$0,229 \pm 0,029$	$2,46 \pm 0,36$	1529 ± 90	$-3,34 \pm 0,10$
	ADI-TiN	$0,232 \pm 0,021$	$2,42 \pm 0,60$	2372 ± 104	$-5,95 \pm 0,14$
Rectificado	ADI	$0,191 \pm 0,028$	--	723 ± 87	$-0,66 \pm 0,03$
	ADI-CrN	$0,226 \pm 0,020$	$2,38 \pm 0,12$	1873 ± 99	$-3,27 \pm 0,11$
	ADI-TiN	$0,231 \pm 0,018$	$2,51 \pm 0,52$	2796 ± 121	$-5,94 \pm 0,13$

8.2. Determinación del coeficiente de fricción

8.2.1. Procedimiento experimental

La determinación del coeficiente de fricción se realizó en un tribómetro pin-on-disk perteneciente al Grupo Tribología de la Facultad de Ingeniería. El ensayo consiste básicamente en hacer deslizar un pin cilíndrico o esférico sobre un disco a una velocidad tangencial v y bajo la acción de una carga normal P , durante una cierta distancia o un cierto número de revoluciones del disco, como muestra esquemáticamente la Figura 8.1.

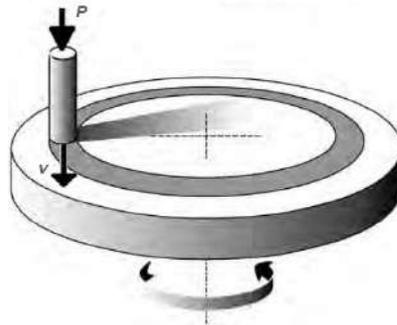


Figura 8.1. Esquema de un ensayo pin-on-disk

8.2.1.1. Descripción del tribómetro pin-on-disk

El tribómetro pin-on-disk se muestra en la Figura 8.2. Los componentes principales del equipo son: el sistema de aplicación de la carga (1), el dispositivo portapines (2), el dispositivo portadiscos (3) y el tablero de control y almacenamiento de datos (4).



Figura 8.2. Tribómetro pin-on-disk

8.2.1.1.1. Sistema de aplicación de la carga

La Figura 8.3 muestra en detalle el sistema de aplicación de la carga P . El mismo consiste en un brazo de palanca y un peso que puede ser desplazado sobre el brazo y permite seleccionar la carga a aplicar por medio de una escala graduada. En un extremo del brazo se ubican una serie de contrapesos regulables que permiten calibrar el conjunto antes de seleccionar la carga a aplicar. En el otro extremo del brazo se ubica el dispositivo portapines. Este sistema permite aplicar cargas de hasta 20 N.

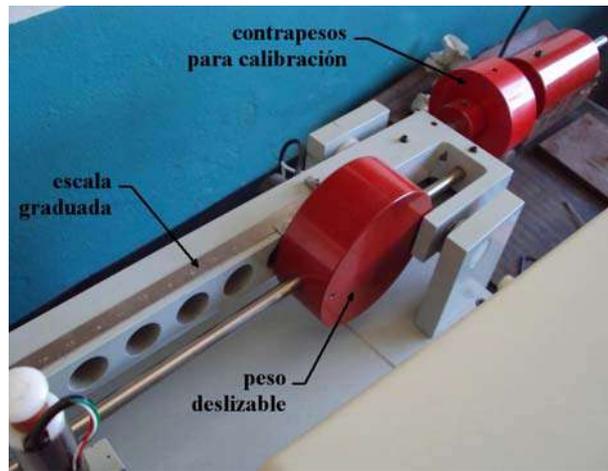


Figura 8.3. Detalle del sistema de aplicación de la carga

8.2.1.1.2. Dispositivo portapines

La Figura 8.4 muestra en detalle el dispositivo portapines. El mismo cuenta con un sistema de regulación del radio de giro del pin y con un sistema de medición de la fuerza de fricción. La regulación del radio de giro se efectúa por medio de un cabezal micrométrico que desplaza todo el conjunto sobre una guía tipo “cola de milano”. La medición de la fuerza de fricción se realiza a través de una celda de carga.

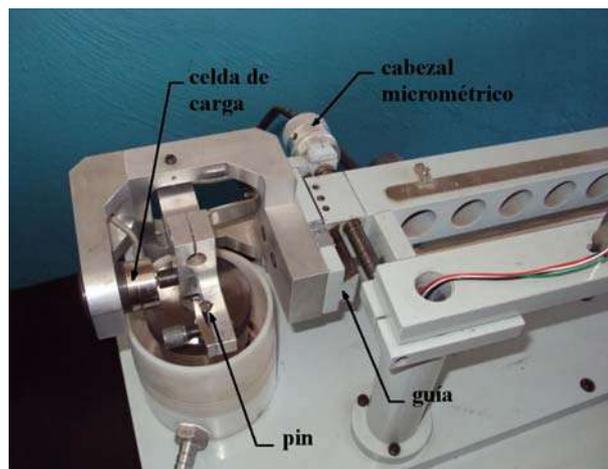


Figura 8.4. Detalle del dispositivo portapines

8.2.1.1.3. Dispositivo portadiscos

Los discos se fijan al dispositivo portadiscos por medio de un buje centrador y un prisionero. El portadiscos gira impulsado por un motor paso a paso que permite variar la velocidad de rotación del disco entre 60 y 1000 rpm. El mencionado motor, junto con su respectivo driver y el circuito eléctrico que controla el funcionamiento y operación del mismo se encuentra alojado dentro de la carcasa metálica.

8.2.1.1.4. Tablero de control y almacenamiento de datos

El funcionamiento del equipo está controlado íntegramente por un controlador lógico programable (PLC). A su vez, el PLC está comandado por una interfaz HMI que posee un software diseñado a medida para la realización de los ensayos de fricción. La interfaz permite ingresar por pantalla los distintos parámetros de ensayo, que implican:

- Carga normal (P)
- Radio del pin (r)
- Velocidad tangencial (v)
- Distancia de recorrido o número de ciclos

El software calcula el coeficiente de fricción entre los materiales del pin y el disco a partir de la carga normal empleada y de la fuerza de fricción medida, lo muestra en pantalla en tiempo real y lo almacena en un archivo con una frecuencia de 1 Hz.

8.2.1.2. Desarrollo de los ensayos

Los ensayos se realizaron bajo condiciones ambientales de temperatura y humedad, utilizando bolillas de acero para rodamientos (AISI 52100) de 6 mm de diámetro como pines, una carga de 10 N, un radio de giro del pin de 25 mm, una velocidad tangencial de 0,3 m/s y una distancia de recorrido total de 2700 m.

8.2.2. Resultados obtenidos

La Figura 8.5 muestra las curvas de variación del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN, para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas. Puede verse que el comportamiento de las muestras pulidas y rectificadas es similar.

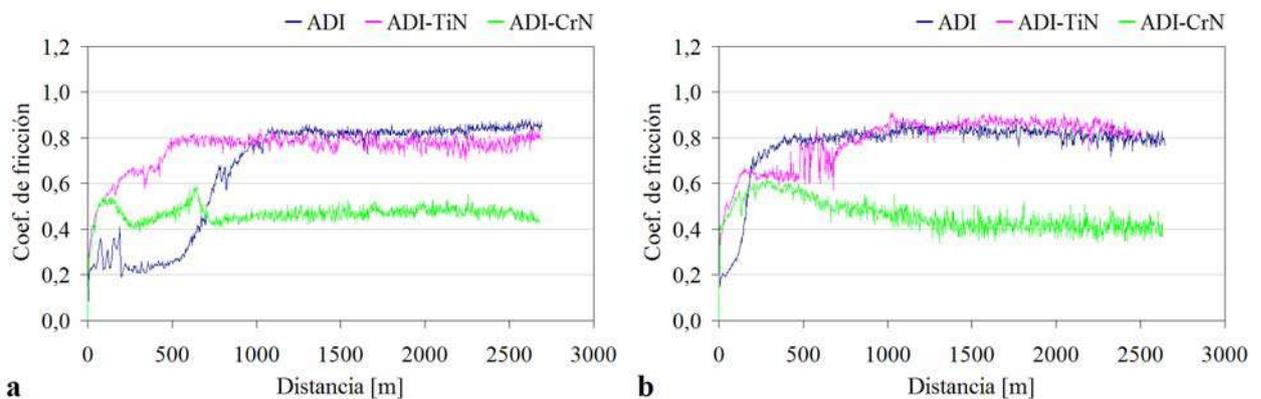


Figura 8.5. Coeficiente de fricción de las muestras sin recubrir y recubiertas para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas: (a) pulido, (b) rectificado

En las muestras sin recubrir, el coeficiente de fricción se establece inicialmente en valores cercanos a 0,2 y luego aumenta progresivamente hasta alcanzar el estado estacionario. Respecto a las muestras recubiertas con TiN, el coeficiente de fricción se establece inicialmente en valores cercanos a 0,3, luego en valores cercanos a 0,6 y, posteriormente, aumenta hasta alcanzar el estado estacionario. Por su parte, las muestras recubiertas con CrN muestran un coeficiente de fricción inicial cercano a 0,4, luego alcanzan picos del orden de 0,6 y, posteriormente, disminuyen hasta alcanzar el estado estacionario.

La Tabla 8.2 muestra los coeficientes de fricción, en estado estacionario, de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN, para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas. Puede verse que las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN muestran coeficientes de fricción similares, con valores entre 0,78 y 0,85, mientras que las muestras recubiertas con CrN coeficientes de 0,47 y 0,41 para las terminaciones por pulido y rectificado, respectivamente.

Tabla 8.2. Coeficiente de fricción en estado estacionario de las muestras analizadas

Muestra	Coeficiente de fricción	
	Pulido	Rectificado
ADI	0,83 ± 0,02	0,82 ± 0,02
ADI-CrN	0,47 ± 0,02	0,41 ± 0,03
ADI-TiN	0,78 ± 0,02	0,85 ± 0,02

Los valores obtenidos para ADI son similares a los reportados por *Hsu et al. (2011)*, quienes utilizaron contramuestras de metal duro (WC). También se encontró similitud con los valores reportados por *Ehiasarian et al. (2003)*; *van Essen et al. (2006)* y *Qiu et al. (2012)* para recubrimientos PVD de CrN depositados sobre sustratos de acero o silicio y ensayados contra WC y Al_2O_3 . Por su parte, *Monteiro Baptista (1996)*; *Yoon et al. (2002b)* y *Harlin et al. (2006)* reportan valores del coeficiente de fricción para recubrimientos PVD de TiN depositados sobre sustratos de acero y ensayados contra alúmina (Al_2O_3), acero y nitruro de silicio (Si_3N_4) similares a los del presente trabajo.

La Figura 8.6 muestra una porción de las huellas de deslizamiento de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN, para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas.

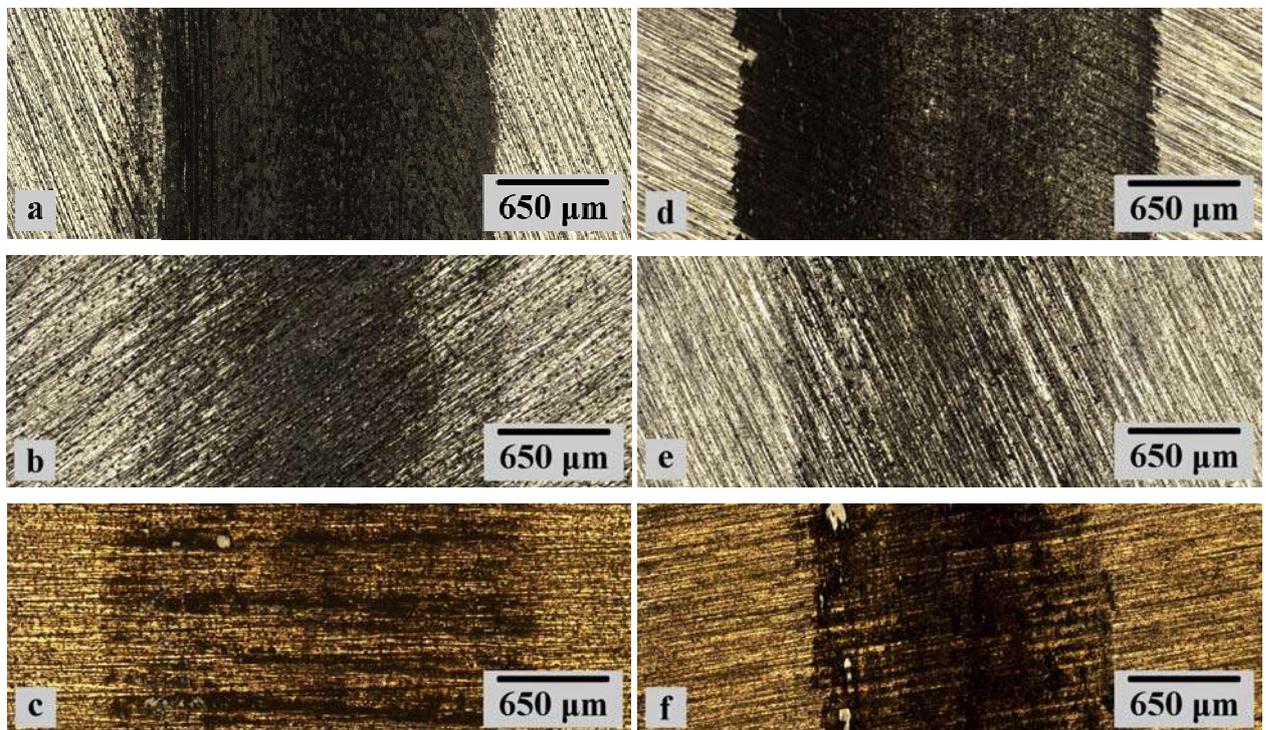


Figura 8.6. Huellas de deslizamiento de las muestras analizadas: (a) ADI pulido, (b) ADI pulido-CrN, (c) ADI pulido-TiN, (d) ADI rectificado, (e) ADI rectificado-CrN, (f) ADI rectificado-TiN

Los ensayos de deslizamiento no produjeron la fractura y/o delaminación de los recubrimientos de CrN y TiN en ningún caso. Además, en las huellas de deslizamiento de las muestras recubiertas pueden observarse rayas de mecanizado originadas en la etapa de preparación de los sustratos, lo que indica que el desgaste que sufren las mismas es insignificante. Esto se atribuye a la baja resistencia del material de la bolilla empleado. En coherencia con esto, en uno de los bordes de la huella de deslizamiento de la muestra rectificada y recubierta con TiN (Fig. 8.6 f) puede observarse la presencia de porciones de material de la bolilla adheridas a la superficie.

8.3. Estudio de la resistencia a la FCR

8.3.1. Procedimiento experimental

Los ensayos de FCR se efectuaron en una máquina tipo rodamiento plano, desarrollada por el Grupo Tribología de la Facultad de Ingeniería. En dicha máquina, el fenómeno de FCR se genera al hacer girar una probeta con forma de disco sobre las bolillas de un rodamiento axial a una velocidad ω y bajo la acción de una carga P , como se muestra esquemáticamente en la Figura 8.7.

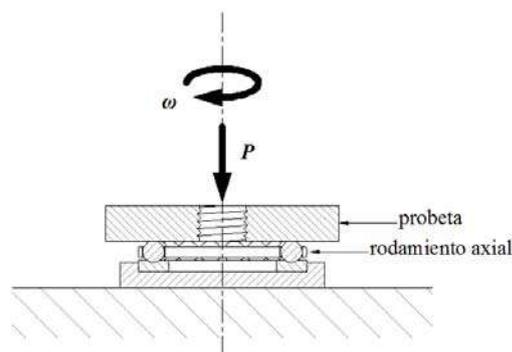


Figura 8.7. Esquema del fenómeno de FCR en una máquina tipo rodamiento plano

8.3.1.1. Descripción de la máquina de ensayos

La máquina de ensayos consiste básicamente en una taladradora sensitiva de banco, como se muestra en la Figura 8.8. Los componentes principales de la misma son: el husillo (1), la cuba (2), el sistema de aplicación de la carga (3) y el sistema de alimentación y control (4).



Figura 8.8. Máquina de ensayos de FCR

8.3.1.1.1. Husillo

La probeta a ensayar se monta en el cabezal del husillo de la taladradora con la ayuda de un dispositivo porta-probeta, como muestra la Figura 8.9. El husillo gira impulsado por un motor eléctrico mediante un sistema de poleas. Como se enunció en el Capítulo 3 (punto 3.3.2), el desgaste por FCR se produce por la acción de tensiones cíclicas. Por lo tanto, para maximizar el número de ciclos de carga por unidad de tiempo y, consecuentemente, reducir los tiempos de ensayo se utilizó la mayor velocidad de giro del husillo disponible, $\omega = 1655$ rpm.

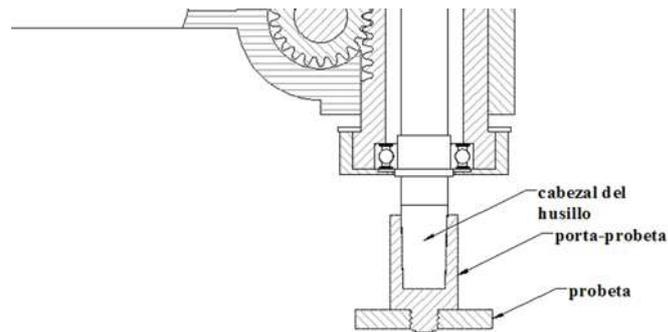


Figura 8.9. Esquema del montaje de la probeta al husillo

8.3.1.1.2. Cuba

El rodamiento axial, de simple efecto, se monta sobre una rótula axial con la ayuda de un dispositivo porta-rodamiento, y este conjunto se fija a la cuba por medio de un porta-rótula, como muestra la Figura 8.10. El rodamiento axial se denomina comúnmente contramuestra. La función de la rótula axial es compensar las posibles faltas de paralelismo entre las superficies de la probeta y de la contramuestra. Todo el conjunto se encuentra sumergido dentro de la cuba en un baño de aceite de tipo industrial “Shell Tellus 100”.

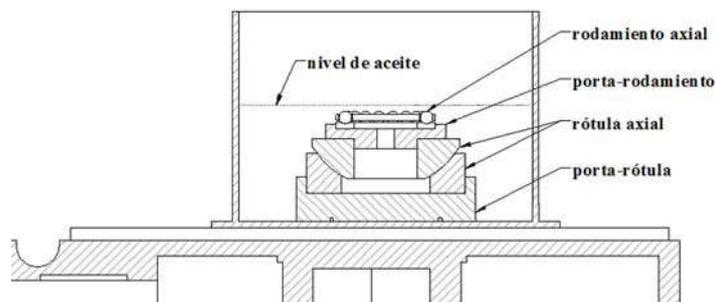


Figura 8.10. Esquema de la cuba

La cuba va montada sobre la mesa de la taladradora. Para alinear el eje del husillo con el eje del conjunto porta-rodamiento se coloca un dispositivo alineador en el cabezal del husillo y se sigue la secuencia mostrada en la Figura 8.11.

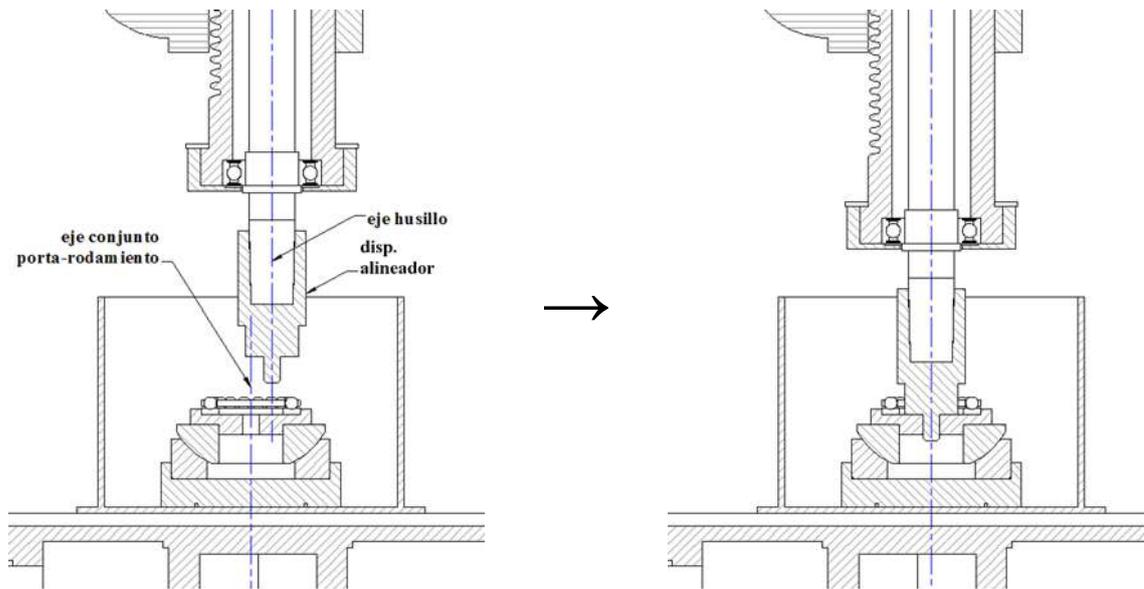


Figura 8.11. Secuencia de alineación del eje del husillo con el eje del conjunto porta-rodamiento

8.3.1.1.3. Sistema de aplicación de la carga

La aplicación de la carga de trabajo (P) se efectúa a través de un sistema de palanca que está acoplado al mecanismo de piñón y cremallera del husillo, como muestra la Figura 8.12. Este sistema permite montar diferentes combinaciones de pesos en un dispositivo porta-pesas y, de este modo, variar el peso aplicado (W). A su vez, el dispositivo porta-pesas puede deslizarse sobre la palanca, por lo que también puede variarse el brazo de palanca (b).

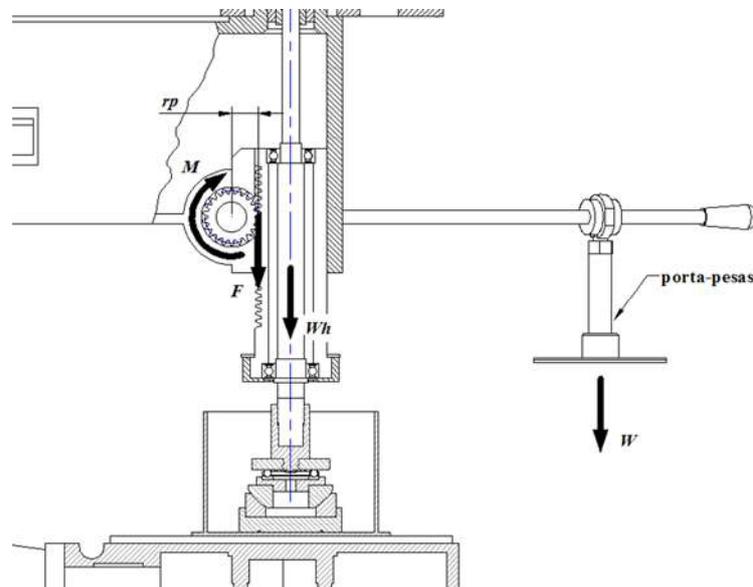


Figura 8.12. Esquema del sistema de aplicación de la carga de trabajo

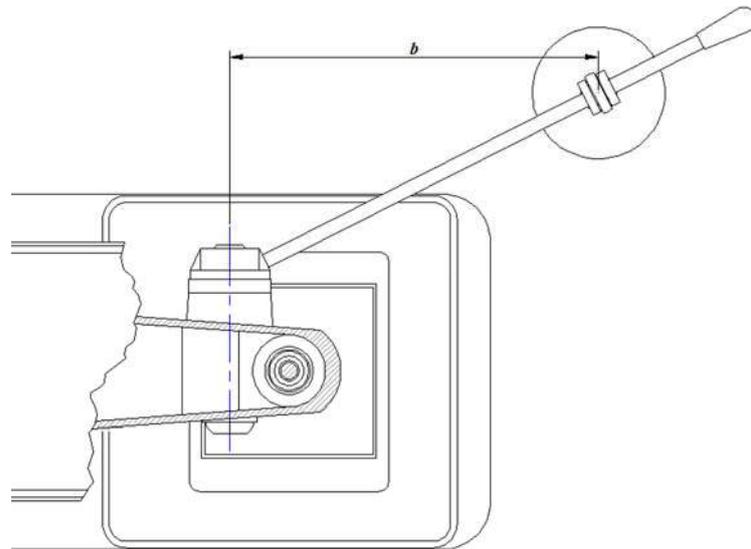


Figura 8.12 (Cont.)

La carga P aplicada sobre la probeta está dada por:

$$P = F + W_h, \quad (8.1)$$

donde F es la fuerza aplicada por el peso W a través del sistema de palanca y W_h es el peso propio del husillo.

La fuerza F surge de plantear un equilibrio de momentos en el eje del piñón del husillo, donde:

$$M = Wb = Fr_p \Rightarrow F = W \frac{b}{r_p}, \quad (8.2)$$

donde b es el brazo de palanca aplicado y r_p es el radio primitivo del piñón.

La carga P resulta entonces:

$$P = W \frac{b}{r_p} + W_h \quad (8.3)$$

El peso del husillo (W_h) y el radio primitivo del piñón (r_p) de la máquina utilizada son 79,95 N y 0,02 m, respectivamente. Las distintas combinaciones de pesos y brazos de palanca disponibles permiten aplicar cargas de trabajo de hasta 1000 N.

8.3.1.1.4. Sistema de alimentación y control

El circuito eléctrico que controla el funcionamiento y operación de la máquina, junto con los componentes electrónicos que conforman el sistema del control y corte de los ensayos y el sistema de medición del tiempo de ensayo se encuentran alojados en un tablero metálico. El tablero consta de:

- Contactor de puesta en marcha
- Guardamotor
- Analizador de vibraciones
- Cuenta horas de funcionamiento

– Botonera de arranque y parada

El sistema de control está constituido por un sensor (transductor piezoeléctrico), que va montado sobre la mesa de la taladradora, y un analizador de vibraciones que recibe la señal del transductor piezoeléctrico y la compara con un valor umbral elegido. El valor umbral es ajustado al inicio de cada ensayo, llevándolo al mínimo que permita el normal funcionamiento de la máquina de ensayos. De esta manera, cuando el mencionado umbral es excedido, indicando la presencia de un spall de fatiga, el analizador de vibraciones acciona un relé que detiene el motor de la máquina automáticamente. La duración de los ensayos es medida por un cuenta horas conectado eléctricamente al motor eléctrico.

8.3.1.2. Desarrollo de los ensayos

Los ensayos avanzan hasta que las vibraciones producidas por el giro de la probeta sobre las bolillas del rodamiento exceden un valor umbral, indicando la presencia de una fisura o un spall de fatiga y, en consecuencia, la degradación del material.

Sin embargo, para obtener información útil es necesario realizar un análisis previo para determinar la carga de trabajo adecuada para cada material a ensayar, predecir el modo de falla predominante, determinar un criterio de finalización y suspensión de los ensayos y definir un criterio de análisis de los datos obtenidos.

Cada uno de los aspectos citados se detalla a continuación.

8.3.1.3. Contramuestras utilizadas

En este trabajo se utilizaron dos rodamientos axiales de diferente tamaño como contramuestras. Las características de los rodamientos utilizados se detallan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Características de las contramuestras utilizadas

Designación	Diámetro bolillas [mm]	Nº de bolillas	Diámetro de rodadura [mm]
51106	6	18	44
51107	6	21	38,5

Como se vio en el Capítulo 3 (punto 3.3.2.1), la máxima presión hertziana depende de las dimensiones de los cuerpos involucrados en el contacto, por lo que los rodamientos seleccionados, al utilizar bolillas de igual diámetro, generan la misma presión ante una determinada carga por bolilla. Sin embargo, debido a que poseen diferente cantidad de bolillas, es necesario modificar la carga de trabajo para obtener la misma carga por bolilla en ambos casos. Por último, los diferentes diámetros de rodadura de los rodamientos seleccionados permiten realizar dos ensayos por cada cara de la probeta, disminuyendo de este modo los requerimientos de material.

8.3.1.4. Determinación de la máxima presión hertziana (p_0) y la carga de trabajo

El valor de p_0 aplicado por cada bolilla sobre la probeta a ensayar debe ser suficiente como para producir degradación del material por microplasticidad. Como se mencionó en el Capítulo 3 (punto 3.3.2.2), se debe

superar un cierto valor umbral definido por la relación p_0/k_k , que para el caso de contactos puntuales es igual a 4,7. Sin embargo, no debe ser tan elevada como para producir deformación plástica macroscópica en los bordes del camino de rodadura (CR).

Como se desconoce el valor k_k de las muestras recubiertas con CrN y TiN, se seleccionó un valor de p_0 único para las muestras recubiertas y sin recubrir teniendo en cuenta trabajos previos de otros autores, los cuales fueron descritos en el Capítulo 3 (punto 3.3.6). Estos trabajos reportan que espesores de película mayores a 1 μm no producen mejoras en el comportamiento a la FCR para valores de p_0 superiores a 1100 MPa, debido a que los recubrimientos no soportan la deformación elástica de los respectivos sustratos. Teniendo en cuenta que las muestras a ensayar tienen espesores de película del orden de los 2,5 μm (ver Tabla 8.1), se adoptaron dos valores de p_0 , uno por debajo del límite anteriormente mencionado y uno por encima. Los valores de p_0 seleccionados fueron 1000 y 1400 MPa.

Una vez seleccionada la p_0 , la carga a aplicar sobre cada bolilla (P_b) puede calcularse utilizando la siguiente expresión:

$$P_b = \frac{8\pi^3 p_0^3 R^2}{3E'^2}, \quad (8.4)$$

donde R , el radio de curvatura efectivo, y E' , el módulo elástico reducido, están dados por:

$$\frac{1}{R} = 2 \left(\frac{1}{R_b} + \frac{1}{R_d} \right), \quad (8.5)$$

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \nu_b^2}{E_b} + \frac{1 - \nu_p^2}{E_p} \right), \quad (8.6)$$

donde R_i , ν_i y E_i son el radio de curvatura, el coeficiente de Poisson y el módulo elástico de las bolillas y de las probetas.

Luego, la carga P se obtiene multiplicando la carga P_b por el número total de bolillas del rodamiento utilizado como contramuestra. La Tabla 8.4 lista el radio de curvatura y las propiedades elásticas de las bolillas y de las probetas de ADI utilizadas en el presente trabajo de tesis, las cuales permiten calcular la carga P_b a aplicar sobre las muestras sin recubrir.

Tabla 8.4. Radio de curvatura y propiedades elásticas de las bolillas y las probetas de ADI

Elemento	Material	Radio de curvatura [m]	Coficiente de Poisson	Módulo elástico [GPa]
Bolillas	SAE 52100	0,003	0,3	210
Probetas	ADI	∞	0,25	170

La carga P_b a aplicar sobre las muestras sin recubrir, para los distintos valores de p_0 analizados, se muestra en la Tabla 8.5 junto con la carga P , el peso W seleccionado y el brazo de palanca b calculado (a partir de la Ecuación 8.3), para las distintas contramuestras utilizadas.

Tabla 8.5. Carga de trabajo a aplicar sobre las muestras sin recubrir para los distintos valores de p_0 utilizados

p_0 [MPa]	P_b [N]	Contramuestra	P [N]	W [kg]	b [m]
1000	4,51	51106	81,18	0,074	0,034
		51107	94,71	0,170	0,177
1400	12,38	51106	222,84	0,780	0,373
		51107	259,98	3,200	0,115

Los valores de p_0 analizados producen, en las muestras sin recubrir, radios del área de contacto (a) de 46 y 65 μm . Estos valores son significativamente mayores al espesor de película (t) de los recubrimientos utilizados. De acuerdo a lo mencionado en el Capítulo 3 (punto 3.3.2.5), la presión de contacto en superficies recubiertas, para relaciones $t/a \rightarrow 0$, queda determinada por las propiedades del sustrato y puede calcularse utilizando la teoría de Hertz. Por lo tanto, las cargas de trabajo totales reportadas en la Tabla 8.5 valen tanto para las muestras sin recubrir como para las recubiertas.

8.3.1.5. Verificación de la carga de trabajo

Una vez seleccionados el peso (W) y el brazo de palanca (b) a utilizar en cada ensayo, se procedió a verificar la carga aplicada por el sistema de palanca sobre las probetas. Para ello se utilizó un resorte de compresión de constante elástica (k) conocida, se midió la compresión (Δx) producida en el resorte para un determinado par de valores (W ; b) y se determinó la carga real aplicada a partir de la siguiente expresión:

$$P = k\Delta x \quad (8.7)$$

Luego, el valor de carga obtenido a partir de la medición de la compresión del resorte se comparó con el obtenido analíticamente a partir de la Ecuación 8.3. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, ya que se comprobó que el cálculo analítico no tiene diferencias respecto a la carga real aplicada.

8.3.1.6. Predicción del modo de falla

Para predecir el modo de falla en FCR se utilizó el coeficiente de película lubricante o factor λ , el cual está dado por la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{h_0}{\sqrt{Ra_d^2 + Ra_b^2}}, \quad (8.8)$$

donde h_0 es el espesor de película lubricante y Ra_b y Ra_d son las rugosidades medias de la probeta y las bolillas, respectivamente.

La rugosidad media de las bolillas es de 0,008 μm . La rugosidad media de las muestras de ADI sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN, para las distintas condiciones de terminación superficial, se muestra en la Tabla 8.1.

El espesor h_0 se calculó utilizando la expresión propuesta por *Hamrock et al. (1977)*. Esta expresión está dada por:

$$\frac{h_0}{R} = 3,63 \left(1 - e^{-0,68k} \right) \left(\frac{\eta_0 u}{E' R} \right)^{0,68} (\alpha E')^{0,49} \left(\frac{P}{E' R^2} \right)^{-0,073}, \quad (8.9)$$

donde:

R está dado por la Ecuación 8.5.

E' está dado por la Ecuación 8.6.

P es la carga aplicada sobre cada bolilla

k es un parámetro de elipticidad, para contactos puntuales (entre una esfera y un plano) k es igual a 1.

η_0 es la viscosidad dinámica del lubricante a presión atmosférica y está dada por:

$$\eta_0 = \rho \nu_0, \quad (8.10)$$

donde ρ es la densidad del lubricante y ν_0 es su viscosidad cinemática. El lubricante Shell Tellus 100 tiene una densidad de 0,891 kg/l y una viscosidad cinemática de 100 cSt a 40°C.

u es la velocidad tangencial media de los cuerpos en contacto y está dada por:

$$u = \frac{u_b + u_d}{2}, \quad (8.11)$$

donde u_b y u_d son las velocidades de las bolillas y el disco, respectivamente. Considerando rodadura pura, las velocidades tangenciales de los cuerpos en contacto es la misma, por lo tanto:

$$u_b = u_d = \omega \frac{d_r}{2}, \quad (8.12)$$

donde ω es la velocidad de giro del disco y d_r es el diámetro de rodadura.

α es el coeficiente de presión-viscosidad y puede estimarse utilizando la siguiente expresión empírica:

$$\alpha = \frac{(0,6 + 0,965 \log_{10} \eta_0)}{10^8}, \quad (8.13)$$

η_0 debe expresarse en [cP] y α se obtiene en [m²/N].

Los valores del factor λ obtenidos varían entre 1,22 y 1,74, dependiendo de la rugosidad de la probeta a ensayar, de la carga aplicada sobre cada bolilla y de la contramuestra utilizada. Estos valores predicen la interacción entre las asperezas superficiales de los cuerpos en contacto. En estas condiciones la nucleación de la falla debería producirse según el modo superficial temprano.

8.3.1.7. Criterios de finalización y suspensión de ensayos

Como se mencionó anteriormente, el motor de la máquina de ensayos de FCR se detiene automáticamente cuando las vibraciones producidas por el giro del disco sobre las bolillas del rodamiento exceden un valor umbral, indicando la presencia de un spall de fatiga. Sin embargo, el tamaño de los spalls

que generan la detención de la máquina no siempre es el mismo. Por lo tanto, si se toma este evento como criterio de finalización de los ensayos se corre el riesgo de que el nivel de daño provocado no sea el mismo en todos los casos, lo que puede conducir a una mayor dispersión de los resultados. En consecuencia, para evitar esta situación se define un criterio de finalización de los ensayos basado en el nivel de daño provocado sobre las probetas.

Luego de analizar las fallas provocadas en las muestras recubiertas y sin recubrir se determinaron los siguientes criterios de finalización y suspensión de ensayos:

- Se considera ensayo finalizado cuando el tamaño de los spalls de fatiga o de las zonas delaminadas es comparable al ancho del CR, dimensión definida como “tamaño crítico”.
- Se considera ensayo suspendido (vida infinita) cuando su duración alcanza las 100 horas sin daño, o si el tamaño de los spalls de fatiga no alcanza el tamaño crítico.

8.3.1.8. Análisis de datos

El análisis de los datos de vida a la FCR se realizó utilizando la distribución de probabilidad Weibull. Esta distribución recibe su nombre de Waloddi Weibull, quien la publicó en 1951, y es ampliamente utilizada en análisis de confiabilidad de datos debido a su versatilidad para modelar una gran variedad de comportamientos. La función de densidad de probabilidad de una variable aleatoria t con la distribución Weibull es:

$$f(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta}\right], \quad (8.14)$$

donde η es un parámetro de escala (o vida característica) y β es un parámetro de forma (o pendiente).

La función de distribución de probabilidad acumulativa, definida como la integral de la función de densidad, tiene gran importancia práctica ya que predice la probabilidad de ocurrencia de un fenómeno para un determinado valor de la variable aleatoria t . La función de distribución acumulativa está dada por:

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta}\right] \quad (8.15)$$

El parámetro de escala η corresponde al valor de la variable aleatoria t que predice una probabilidad de ocurrencia de un fenómeno del 63,2%, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$F(t = \eta) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\eta}{\eta}\right)^{\beta}\right] = 1 - \exp(-1) = 0,632 \quad (8.16)$$

de allí que este parámetro se denomina también vida característica.

La estimación de los parámetros de la distribución Weibull puede realizarse gráficamente, utilizando un gráfico de probabilidad, o analíticamente, utilizando algún método de ajuste de datos. El procedimiento analítico para la determinación de los parámetros η y β se describe a continuación:

1. Llevar la función de distribución a una expresión lineal.

Agrupando y aplicando el logaritmo natural a ambos miembros de la Ecuación 8.15 se obtiene:

$$\ln[1 - F(t)] = -\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta \quad (8.17)$$

Volviendo a aplicar logaritmo natural y reagrupando queda:

$$\ln\{-\ln[1 - F(t)]\} = \beta \ln(t) - \beta \ln(\eta) \quad (8.18)$$

La Ecuación 8.18 coincide con la expresión de una recta ($y = ax + b$), donde:

$$y = \ln\{-\ln[1 - F(t)]\} \quad (8.19)$$

$$x = \ln(t) \quad (8.20)$$

$$a = \beta \quad (8.21)$$

$$b = -\beta \ln(\eta) \quad (8.22)$$

2. Ordenar la serie de datos t_i disponibles (suspendidos y no suspendidos) en orden ascendente.
3. Estimar los valores de $F(t_i)$.

Los valores de $F(t_i)$ pueden estimarse utilizando la siguiente expresión:

$$F(t_i) = \frac{O_i - 0,3}{n + 0,4}, \quad (8.23)$$

donde O_i es el número de orden del dato t_i y n es el número total de datos.

Cabe aclarar que los datos suspendidos no poseen número de orden. Por lo tanto, si en la serie en cuestión hay datos suspendidos, el número de orden de los datos no suspendidos se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$O_i = O_p + \frac{(n+1) - O_p}{1+c}, \quad (8.24)$$

donde O_p es el número de orden del dato previo y c es el número de datos restantes en la serie de datos, incluyendo el punto t_i .

4. Graficar $\ln\{-\ln[1-F(t_i)]\}$ vs. $\ln(t_i)$.
5. Ajustar matemáticamente la curva obtenida a la ecuación de una recta

Los métodos de ajuste más empleados son la regresión de rango (RR, del inglés Rank Regression) y la estimación de la máxima verosimilitud (MLE, del inglés Maximum Likelihood Estimation). La regresión de rango utiliza el método de los mínimos cuadrados para ajustar los datos.

6. Estimar los parámetros de la distribución Weibull.

El parámetro de forma β es igual a la pendiente de la recta de regresión, de ahí que también se denomina pendiente. El parámetro de escala η se obtiene a partir de la ordenada al origen de la recta de regresión, aplicando la Ecuación 8.22.

8.3.2. Resultados obtenidos

8.3.2.1. Ensayos realizados a $p_0 = 1000$ MPa

Las Tablas 8.6 y 8.7 muestran los tiempos de duración en los ensayos de FCR de las muestras rectificadas, sin recubrir y recubiertas con TiN, respectivamente. Se indica también si el ensayo fue suspendido por no presentar daños o, en caso contrario, el mecanismo de falla observado. Puede verse que ninguna de las muestras falla, según los criterios adoptados, para el nivel de carga utilizado.

Tabla 8.6. Vida a la FCR de las muestras rectificadas sin recubrir ($p_0 = 1000$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51107	100	Ensayo suspendido
2	51107	100	Ensayo suspendido
3	51107	100	Ensayo suspendido
4	51107	100	Ensayo suspendido
5	51107	100	Ensayo suspendido

Tabla 8.7. Vida a la FCR de las muestras rectificadas recubiertas con TiN ($p_0 = 1000$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	100	Ensayo suspendido
2	51106	100	Ensayo suspendido
3	51107	100	Ensayo suspendido
4	51107	100	Ensayo suspendido
5	51107	100	Ensayo suspendido

Se obtuvieron micrografías ópticas de los distintos caminos de rodadura para analizar sus características. La Figura 8.13 exhibe una micrografía superficial de una muestra rectificada sin recubrir donde puede observarse que el CR se encuentra bien definido. Esto se debe a la deformación plástica de las asperezas superficiales de los cuerpos en contacto, lo que confirma los valores del factor λ obtenidos en los cálculos teóricos. Se observa además, un pit que no alcanzó el tamaño crítico.

La Figura 8.13 muestra, además, que los nódulos de grafito superficiales, cubiertos con una capa de material perteneciente a la matriz metálica durante la etapa de rectificado (ver Capítulo 7, Figura 7.13), quedan totalmente expuestos en el CR luego del ensayo. Este comportamiento coincide con lo observado por

Magalhães *et al.* (2000) y se atribuye a la baja resistencia mecánica del grafito, que provoca la fractura y remoción de la capa de material que cubre los nódulos.

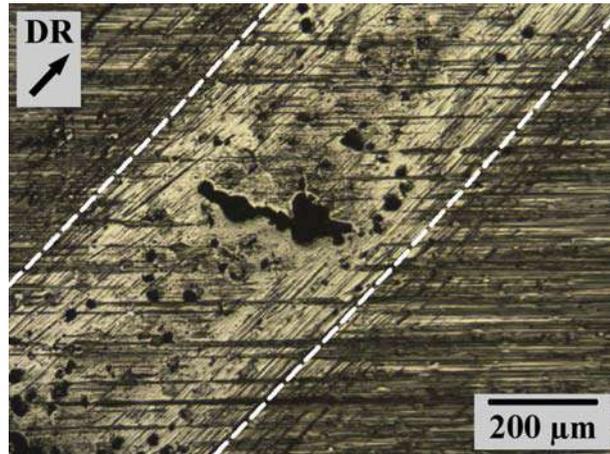


Figura 8.13. CR de una muestra rectificada sin recubrir

La Figura 8.14 exhibe una depresión en una de las muestras rectificadas sin recubrir, producida por partículas de desgaste presentes en el aceite lubricante, que son indentadas por las bolillas de la contramuestra contra el camino de rodadura. Esto puede provocar un aumento del nivel de vibraciones y la consiguiente detención del ensayo. Por lo tanto, la observación microscópica del camino de rodadura permite discriminar si la detención obedece a la formación de una indentación o de una falla por FCR.

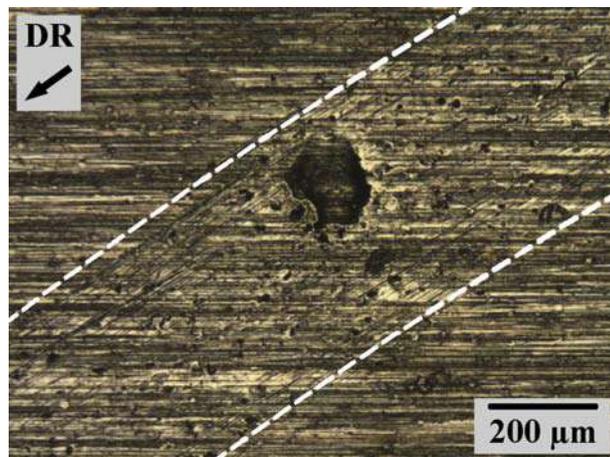


Figura 8.14. Indentación en una de las muestras rectificadas sin recubrir

Es posible diferenciar las indentaciones producidas por partículas de desgaste respecto de las fallas por FCR, ya que en las primeras las rayas de mecanizado persisten en el fondo de las depresiones, mientras que en los pits o spalls de fatiga, no se puede distinguir el fondo.

La Figura 8.15 exhibe micrografías superficiales de las muestras rectificadas y recubiertas con TiN. Puede observarse que sobre ciertos nódulos de grafito superficiales ubicados en el camino de rodadura, se produce la delaminación de la película y la remoción de material perteneciente a la matriz metálica, dejándolos totalmente expuestos. Sin embargo, estas fallas no llegaron a alcanzar el tamaño crítico. Este comportamiento, como se indicó anteriormente, se atribuye a la baja resistencia mecánica del grafito, que magnifica el cambio brusco de propiedades entre sustrato y recubrimiento.

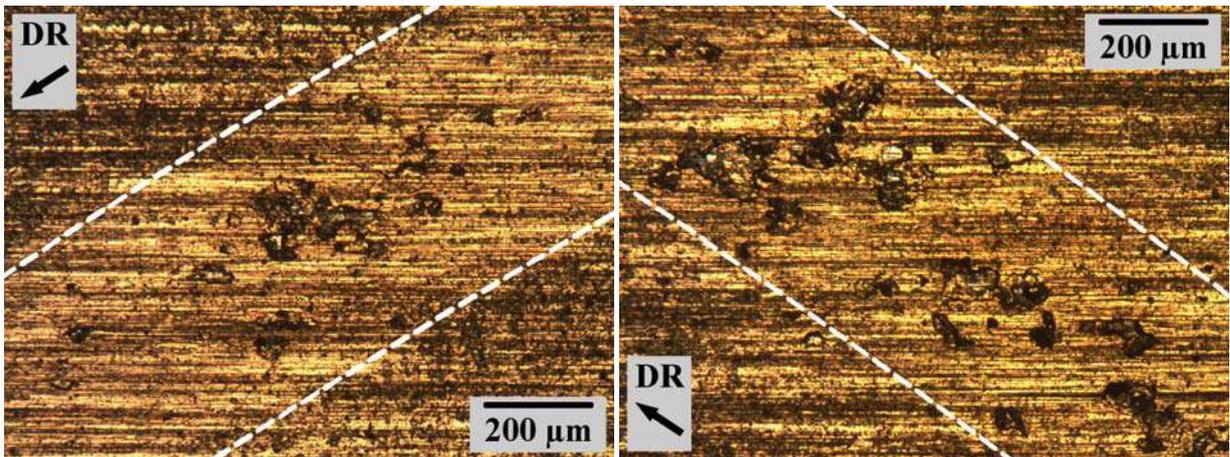


Figura 8.15. CR de una de las muestras rectificadas y recubiertas con TiN

Debido a que la totalidad de los ensayos de FCR sobre muestras rectificadas sin recubrir y recubiertas con TiN, utilizando una presión hertziana máxima de 1000 MPa, resultaron en datos suspendidos, se decidió aumentar la presión hertziana máxima a 1400 MPa con el objetivo de obtener datos útiles.

8.3.2.2. Ensayos realizados a $p_0 = 1400$ MPa

Las Tablas 8.8 y 8.9 muestran los tiempos de duración en los ensayos de FCR de las muestras sin recubrir pulidas y rectificadas, respectivamente. Se indica también el mecanismo de falla observado en cada ensayo. Puede verse que dos muestras pulidas presentaron fallas por FCR, con tiempos de duración de 23,54 y 79,25 horas, mientras que sólo una de las muestras rectificadas falló, con un tiempo de duración de 49,32 horas.

Tabla 8.8. Vida a la FCR de las muestras pulidas sin recubrir ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	100	Ensayo suspendido
2	51106	100	Ensayo suspendido
3	51107	23,54	Un pit del orden del CR
4	51107	79,25	Un pit del orden del CR
5	51107	100	Ensayo suspendido
6	51107	100	Ensayo suspendido

Tabla 8.9. Vida a la FCR de las muestras rectificadas sin recubrir ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	100	Ensayo suspendido
2	51106	100	Ensayo suspendido
3	51106	100	Ensayo suspendido
4	51106	100	Ensayo suspendido
5	51106	100	Ensayo suspendido
6	51107	49,32	Un pit del orden del CR

La Figura 8.16 exhibe micrografías superficiales de la muestra rectificada que presentó fallas. Puede verse la presencia de un pit que alcanzó el tamaño crítico (izquierda) y varios pits más pequeños (derecha).

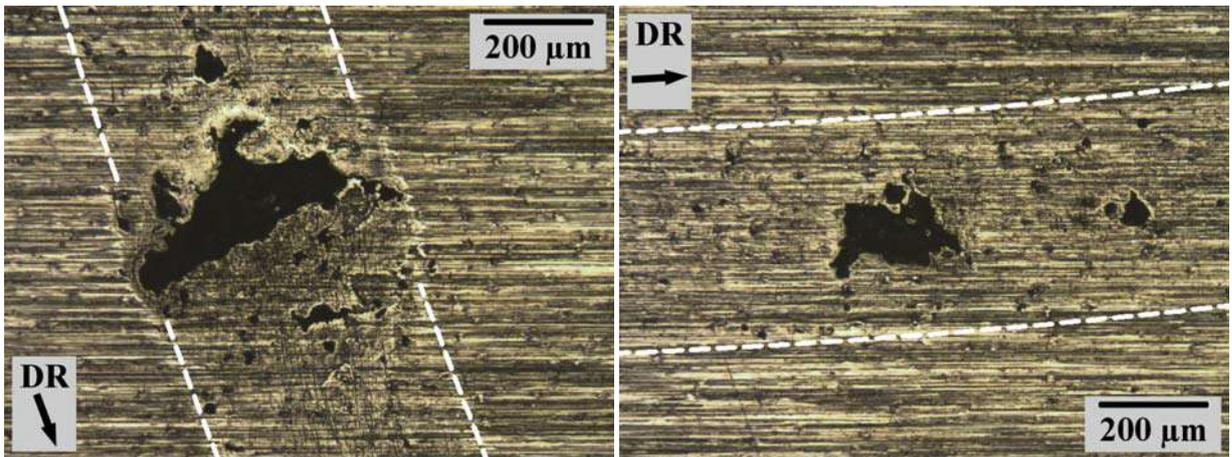


Figura 8.16. Pits en una muestra rectificada sin recubrir: de tamaño crítico (izquierda) y de menor tamaño (derecha)

Las Tablas 8.10 y 8.11 muestran los tiempos de duración en los ensayos de FCR de las muestras recubiertas con CrN pulidas y rectificadas, respectivamente. Se indica también el mecanismo de falla observado en cada ensayo. Puede verse que sólo dos muestras pulidas presentaron fallas, con tiempos de duración de 22,91 y 65,13 horas, mientras que ninguna de las muestras rectificadas fallaron.

Tabla 8.10. Vida a la FCR de las muestras pulidas recubiertas con CrN ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	22,91	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR y un pit del orden del CR
2	51106	65,13	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
3	51106	100	Ensayo suspendido
4	51106	100	Ensayo suspendido
5	51106	100	Ensayo suspendido
6	51106	100	Ensayo suspendido

Tabla 8.11. Vida a la FCR de las muestras rectificadas recubiertas con CrN ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	100	Ensayo suspendido
2	51106	100	Ensayo suspendido
3	51106	100	Ensayo suspendido
4	51106	100	Ensayo suspendido
5	51106	100	Ensayo suspendido
6	51106	100	Ensayo suspendido

La Figura 8.17 exhibe micrografías superficiales de una muestra pulida y recubierta con CrN que presentó dos mecanismos de falla diferentes, por un lado, la generación de pits en el sustrato con pérdida de material de la matriz metálica (izquierda) y, por el otro, la fractura y posterior delaminación de una porción de la película sin pérdida de material del sustrato (derecha). Cabe aclarar que los pits observados poseen un tamaño ampliamente mayor al de los nódulos de grafito.

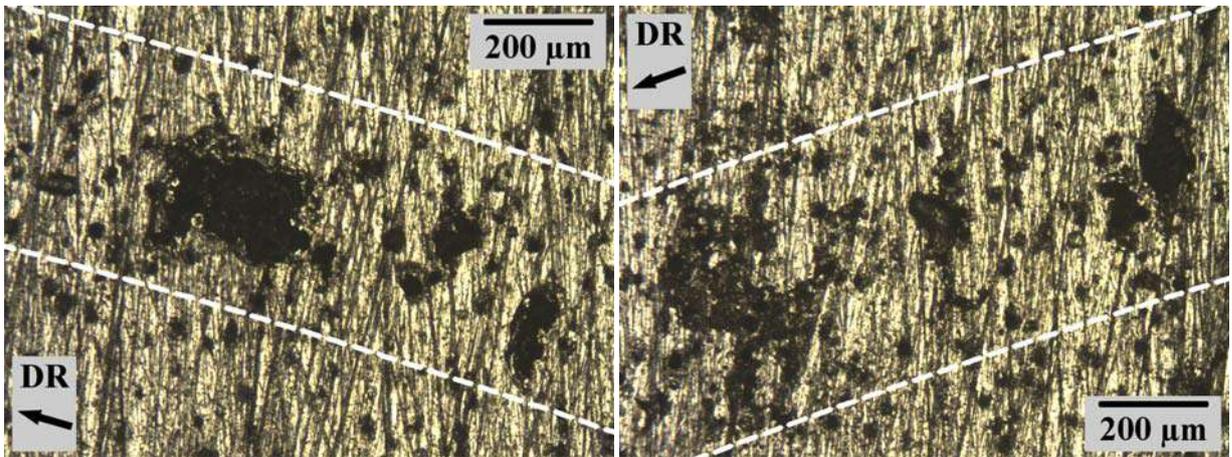


Figura 8.17. Fallas producidas en una muestra pulida y recubierta con CrN: generación de pits en el sustrato (izquierda) y fractura y delaminación de la película (derecha)

Como se vio en el capítulo anterior (punto 7.1.2.2), las muestras pulidas presentan cráteres en su superficie debido a la remoción parcial o completa del grafito de ciertos nódulos superficiales. Sin embargo, no fue posible distinguir si las fallas en las muestras pulidas se generaron preferentemente en los cráteres o sobre los nódulos no removidos del sustrato.

La Figura 8.18 exhibe micrografías superficiales de una muestra rectificada y recubierta con CrN, donde puede observarse que sobre ciertos nódulos de grafito superficiales se produce la delaminación de la película y la remoción de material perteneciente a la matriz metálica, sin embargo, estas fallas no alcanzaron el tamaño crítico.

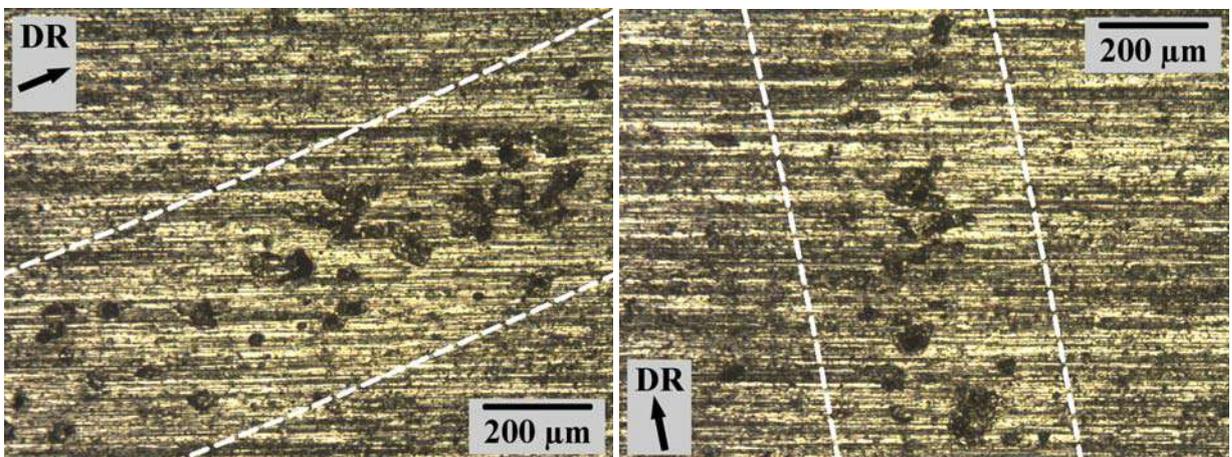


Figura 8.18. Micrografías superficiales de una muestra rectificada y recubierta con CrN

Las Tablas 8.12 y 8.13 muestran los tiempos de duración en los ensayos de FCR de las muestras recubiertas con TiN pulidas y rectificadas, respectivamente. Se indica también el mecanismo de falla observado en cada ensayo. Puede verse que todas las muestras pulidas fallaron, con tiempos de duración entre 11,29 y 52,81 horas, mientras que dos de las rectificadas resultaron en ensayos suspendidos. Los tiempos de duración de las muestras rectificadas que fallaron rondaron entre 15,15 y 85,36 horas.

Tabla 8.12. Vida a la FCR de las muestras pulidas recubiertas con TiN ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	20,74	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
2	51106	33,25	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
3	51106	33,82	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
4	51106	52,81	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
5	51106	11,29	Dos pits del orden del CR
6	51106	22,63	Delaminación de la película sobre casi todo el CR

Tabla 8.13. Vida a la FCR de las muestras rectificadas recubiertas con TiN ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
1	51106	51,59	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
2	51106	100	Ensayo suspendido
3	51106	73,30	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
4	51106	85,36	Delaminación de la película sobre casi todo el CR
5	51107	15,15	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR
6	51107	100	Ensayo suspendido

Las Figuras 8.19 y 8.20 exhiben micrografías superficiales de las muestras pulidas y recubiertas con TiN, donde pueden observarse los dos mecanismos de falla encontrados hasta el momento en las muestras recubiertas.

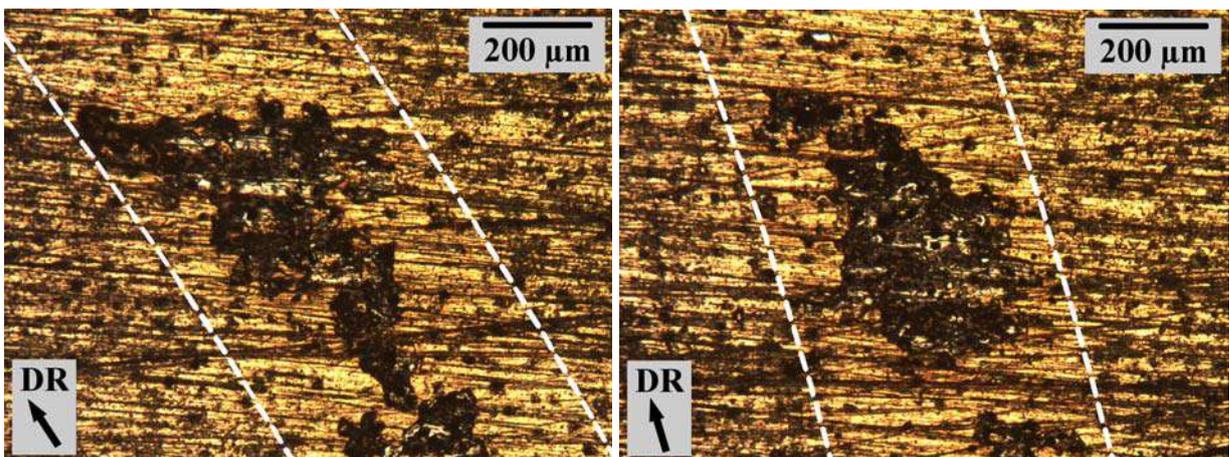


Figura 8.19. Fallas por delaminación de la película en una muestra pulida y recubierta con TiN

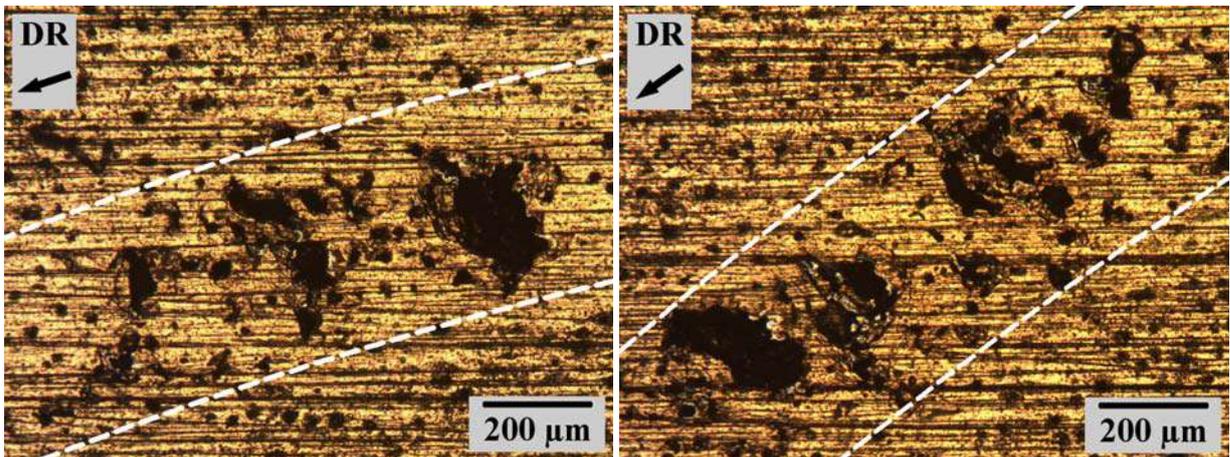


Figura 8.20. Fallas por generación de pits en una muestra pulida y recubierta con TiN

La Figura 8.19 muestra fallas caracterizadas por la fractura y delaminación de la película, las cuales comienzan preferentemente sobre los nódulos superficiales y luego se van extendiendo entre los mismos, aumentando, de este modo, el tamaño de la zona delaminada. Debido a la particular diferencia de color entre la película de TiN y el material de los sustratos, pueden distinguirse claramente las zonas delaminadas.

Por otro lado, la Figura 8.20 muestra fallas caracterizadas por la generación de pits en el sustrato. Este comportamiento se atribuye a que los nódulos de grafito actúan como lugares propicios para la nucleación de fallas, acorde a lo reportado por *Dommarco et al. (1998)* y *Magalhães et al. (2000)*, quienes efectuaron ensayos de FCR sobre ADI. En la Figura 8.20 (derecha) puede observarse también una zona delaminada que no alcanzó el tamaño crítico.

La Figura 8.21 exhibe micrografías superficiales de las muestras rectificadas y recubiertas con TiN, donde pueden observarse fallas caracterizadas por la fractura y delaminación de la película.

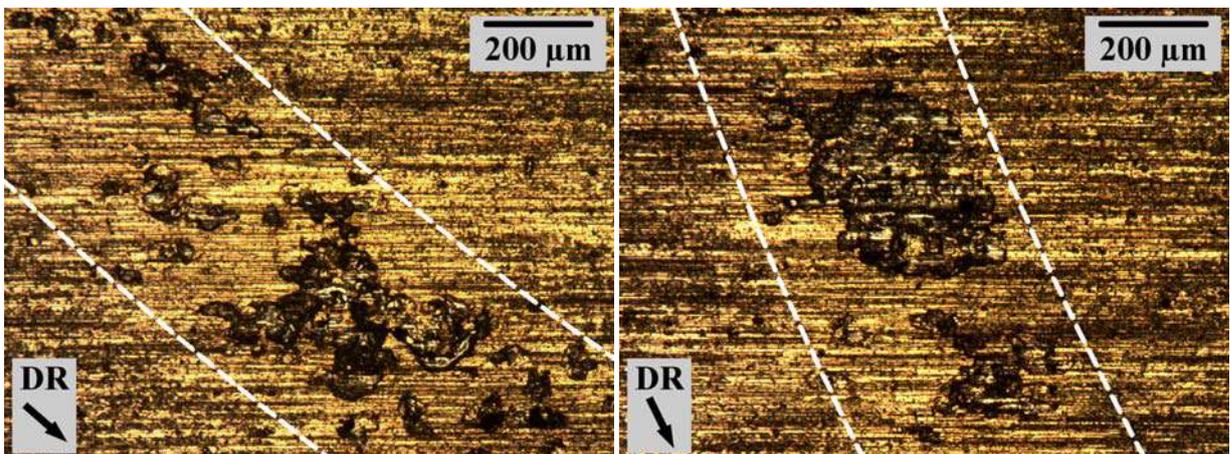


Figura 8.21. Fallas por delaminación de la película en una muestra rectificada y recubierta con TiN

8.3.2.2.1. Análisis del perfil del camino de rodadura

Análogamente a lo que ocurre en una indentación para determinar dureza, la deformación plástica que se produce en el camino de rodadura puede provocar la acumulación de material en el borde del mismo. Además, una deformación excesiva puede modificar el área de contacto de las bolillas de la contramuestra y producir cierto endurecimiento por deformación, lo que modifica las características del fenómeno de FCR e invalida los ensayos.

Para evaluar este efecto, se determinaron las características geométricas del camino de rodadura y la deformación que produce el ensayo de FCR sobre las distintas muestras estudiadas utilizando un rugosímetro de contacto. El palpado se realizó en dirección perpendicular al camino de rodadura (en la dirección radial de los discos). La Figura 8.22 muestra los perfiles del camino de rodadura de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN, para los distintos métodos de terminación superficial empleados.

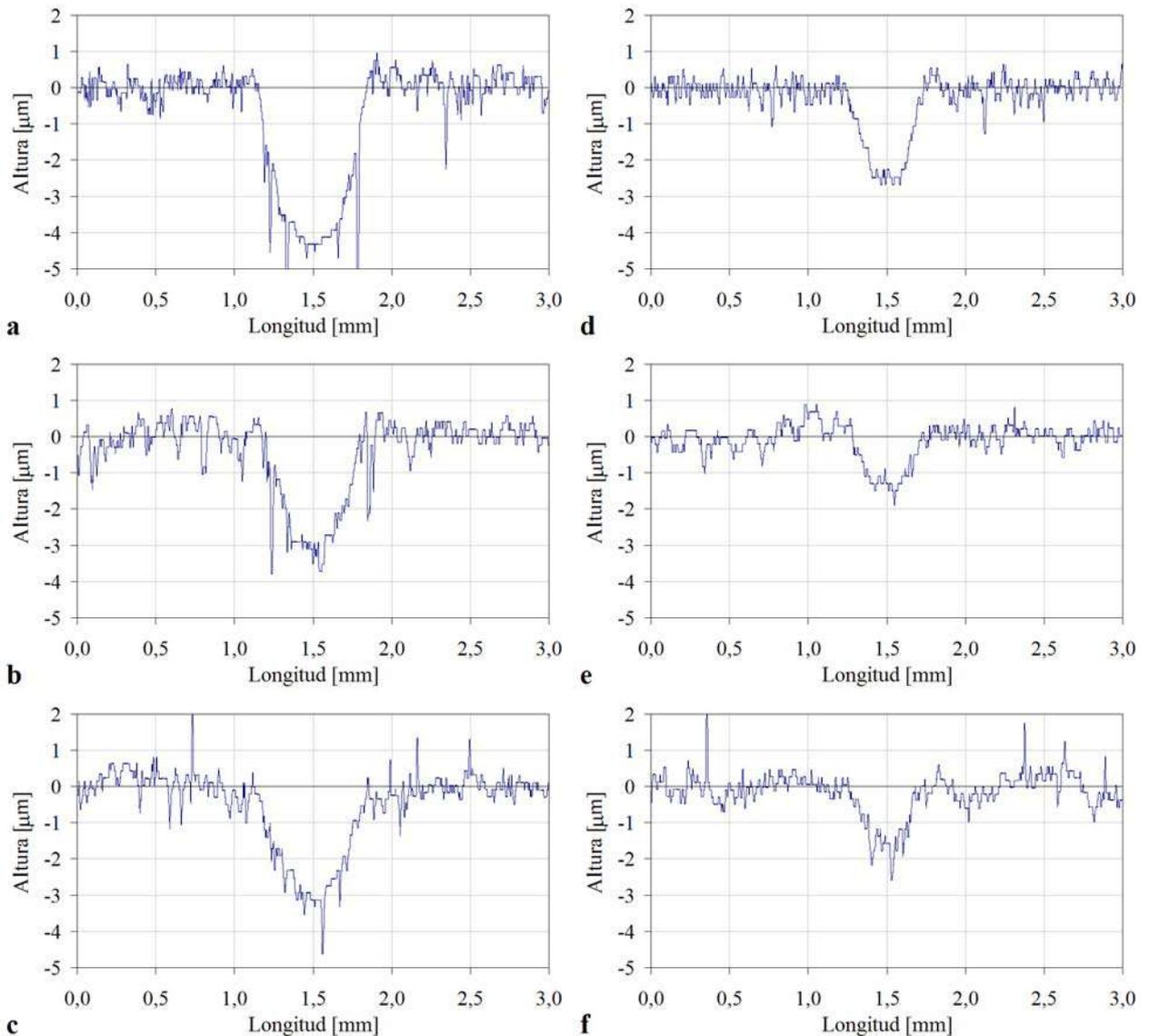


Figura 8.22. Perfiles del CR de las muestras analizadas: (a) ADI pulido, (b) ADI pulido-CrN, (c) ADI pulido-TiN, (d) ADI rectificado, (e) ADI rectificado-CrN, (f) ADI rectificado-TiN

Los perfiles obtenidos no evidencian la presencia de material acumulado en el borde del camino de rodadura. Puede verse, además, que la profundidad del camino de rodadura de las muestras rectificadas es inferior al de las muestras pulidas. Este comportamiento se atribuye al endurecimiento superficial de los sustratos producido por el corte abrasivo.

Como en todas las muestras el ancho del camino de rodadura es varios órdenes de magnitud mayor a su profundidad, se considera que la deformación que sufre el área de contacto es despreciable y, por consiguiente, que no invalida los ensayos.

8.3.2.2.2. Análisis Weibull

Para realizar el análisis de los resultados utilizando la distribución de probabilidad Weibull, se debe contar con al menos dos datos no suspendidos por cada lote de muestras ensayado. Las muestras pulidas sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN cumplieron con este requisito, lo mismo que las muestras rectificadas y recubiertas con TiN.

Sin embargo, sólo una de las muestras rectificadas sin recubrir y ninguna de las rectificadas y recubiertas con CrN presentaron fallas. Por lo tanto, se continuaron los ensayos que resultaron suspendidos en una de las muestras sin recubrir y en dos de las recubiertas con CrN hasta la aparición de fallas por FCR.

Las Tablas 8.14 y 8.15 muestran los tiempos de duración de las muestras reensayadas. Se indica también el mecanismo de falla observado en cada ensayo. La duración total del ensayo hasta la aparición de la falla en la muestra sin recubrir fue 501,55 horas, mientras que las muestras recubiertas con CrN presentaron fallas a 119,63 y 372,82 horas.

Tabla 8.14. Vida hasta la falla de las muestras rectificadas sin recubrir ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
5 bis	51106	501,55	Un pit del orden del CR

Tabla 8.15. Vida hasta la falla de las muestras rectificadas y recubiertas con CrN ($p_0 = 1400$ MPa)

Ensayo	Contramuestra	Vida [hs]	Observaciones
3 bis	51106	119,63	Delaminación de la película concentrada en una porción del CR y un pit del orden del CR
5 bis	51106	372,82	Un pit del orden del CR

La Figura 8.23 muestra micrografías superficiales de las fallas observadas en las muestras rectificadas y recubiertas con CrN.

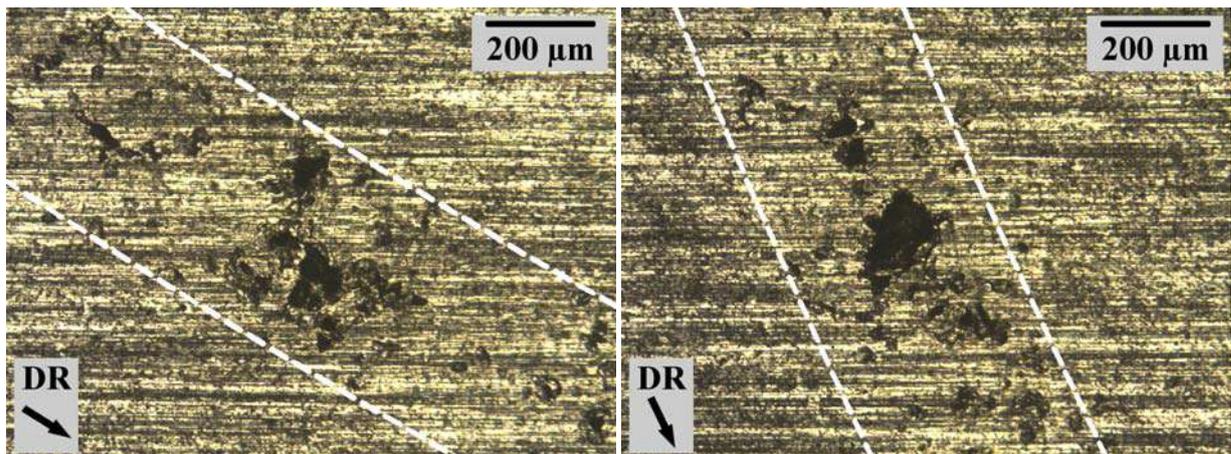


Figura 8.23. Fallas producidas en una de las muestras rectificadas y recubiertas con CrN

Los gráficos de probabilidad de Weibull de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas se muestran en las Figuras 8.24 y 8.25. Estos gráficos representan la probabilidad de falla de una muestra en función del tiempo de funcionamiento.

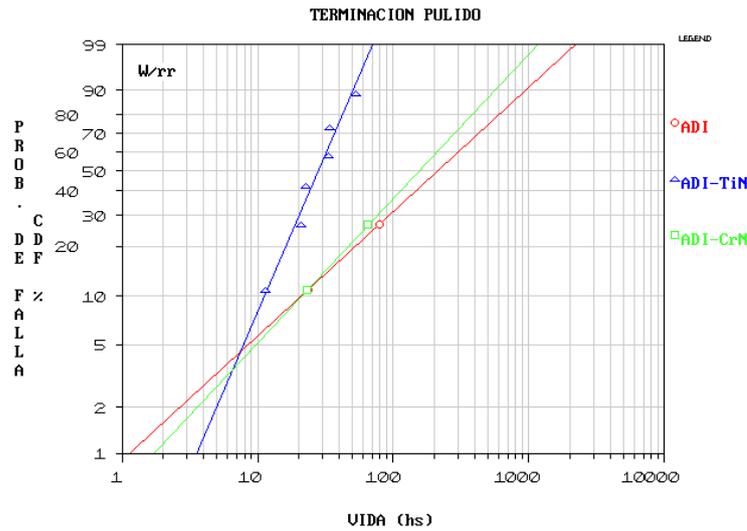


Figura 8.24. Probabilidad de falla vs. vida en horas de las muestras pulidas sin recubrir y recubiertas

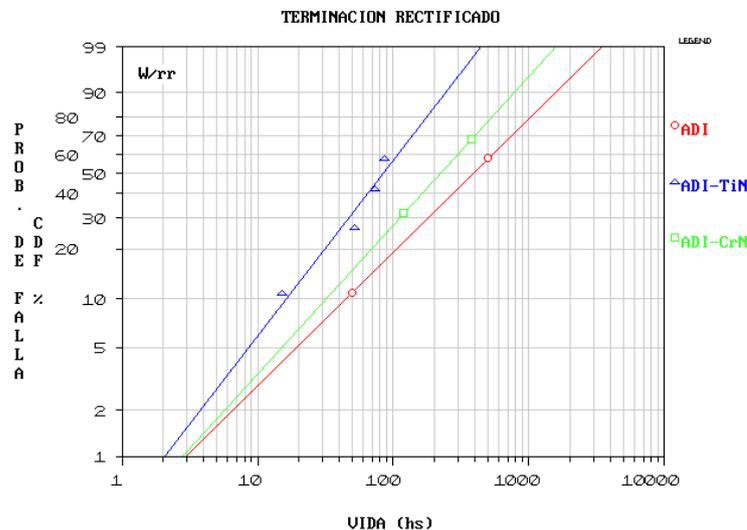


Figura 8.25. Probabilidad de falla vs. vida en horas de las muestras rectificadas sin recubrir y recubiertas

Las Tablas 8.16 y 8.17 listan los parámetros característicos de las curvas obtenidas, tales como vida L_{10} (vida promedio para una probabilidad de falla del 10%), vida L_{50} (vida promedio para una probabilidad de falla del 50%), vida característica (η), pendiente (β) y factor de correlación (R^2).

Tabla 8.16. Parámetros característicos de las curvas Weibull para las muestras pulidas sin recubrir y recubiertas

Material	Vida L_{10} [hs]	Vida L_{50} [hs]	η – vida característica [hs]	β - pendiente	R^2 – factor de correlación
ADI	20,93	215,73	339,64	0,81	0,999
ADI-CrN	20,71	154,21	227,91	0,94	0,999
ADI-TiN	11,05	27,85	33,34	2,04	0,968

Tabla 8.17. Parámetros característicos de las curvas Weibull para las muestras rectificadas sin recubrir y recubiertas

Material	Vida L_{10} [hs]	Vida L_{50} [hs]	η – vida característica [hs]	β - pendiente	R^2 – factor de correlación
ADI	44,21	389,37	594,55	0,87	0,999
ADI-CrN	31,52	221,45	323,60	0,97	0,999
ADI-TiN	15,95	83,51	115,25	1,14	0,943

Puede verse que, tanto la vida característica como las vidas L_{10} y L_{50} de las muestras recubiertas con CrN y TiN son inferiores a las vidas correspondientes a las muestras sin recubrir, para las dos condiciones de terminación superficial empleadas. La aplicación de los recubrimientos de CrN y TiN reduce la vida característica de las muestras pulidas en un 32,9% y un 90,2%, respectivamente, y la de las muestras rectificadas en un 45,6% y un 80,6%, respectivamente. Este comportamiento se atribuye, en parte, a la influencia negativa que ejercen los nódulos de grafito superficiales, los cuales actúan como lugares propicios para la delaminación de las películas y la nucleación de fisuras en el sustrato. El espesor de película también puede estar influyendo negativamente en la vida a la FCR de las muestras recubiertas ya que, de acuerdo a los antecedentes bibliográficos reportados en el Capítulo 3 (punto 3.3.6), espesores mayores a 1 μm no producen mejoras en la vida a la FCR de superficies de acero recubiertas con distintos materiales mediante técnicas PVD.

Por otro lado, la vida a la FCR de las muestras rectificadas sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN es superior a la de las muestras pulidas. El rectificado promueve un aumento en la vida característica de las muestras sin recubrir del 75,1%, mientras que en las muestras recubiertas con CrN y TiN aumentos del 42% y del 245,7%, respectivamente. Este comportamiento se atribuye al endurecimiento superficial provocado por el corte abrasivo que promueve mejoras en el gradiente funcional entre sustrato y recubrimiento. Otro factor a tener en cuenta es la ausencia de cráteres en las superficies rectificadas, los cuales pueden asumir el efecto de concentrador de tensiones y, de este modo, promover mayores fallas.

Las Figuras 8.26 y 8.27 relacionan la dureza y las tensiones residuales (TR) de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN con la profundidad del CR y su vida característica, para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas.

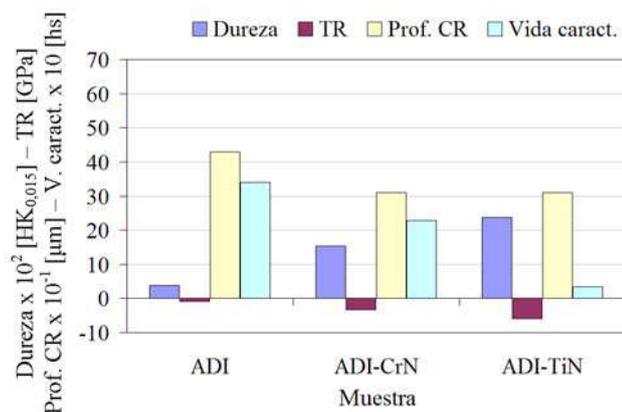


Figura 8.26. Relación dureza, TR, profundidad del CR y vida característica para las muestras pulidas

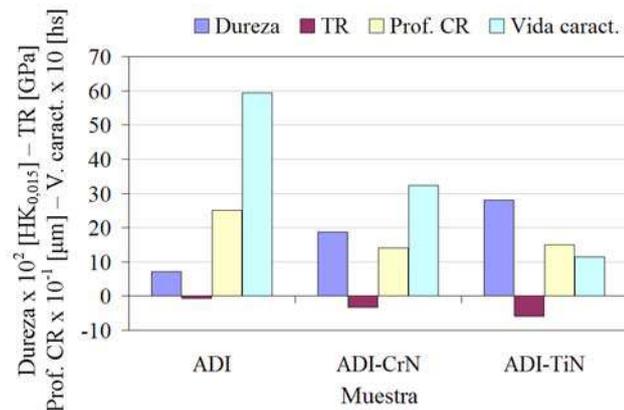


Figura 8.27. Relación dureza, TR, profundidad del CR y vida característica para las muestras rectificadas

Puede verse, para ambas condiciones, que un aumento de la dureza y las TR en el producto ADI recubierto produce una clara disminución de su vida característica, mientras que la profundidad del CR no varía significativamente. Este comportamiento se atribuye al cambio brusco de propiedades entre sustratos y recubrimientos. Este cambio es más significativo en las muestras recubiertas con TiN, las cuales, a su vez, presentan los menores valores de vida a la FCR.

8.3.3. Observaciones generales

Si bien, la resistencia a la FCR de las muestras de ADI recubiertas con CrN es ampliamente superior a la de las muestras recubiertas con TiN, la aplicación de ambos recubrimientos no permitió mejorar la resistencia a la FCR de ADI.

Se considera que, la aplicación de recubrimientos multicapa podría mejorar la resistencia a la FCR de ADI modificando, por un lado, el gradiente funcional entre sustrato y recubrimiento y enmascarando, por el otro, a los nódulos superficiales con una primera capa de un dado material. El espesor de película analizado también puede estar ejerciendo influencia negativa. Según surge de los estudios de FCR en superficies de acero recubiertas (ver Capítulo 3, punto 3.3.6), espesores de película menores a 1 µm podrían ser beneficiosos.

Teniendo en cuenta que no fue posible determinar si las fallas en las muestras pulidas con lija al agua se generan preferentemente en los cráteres o sobre los nódulos no removidos, la aplicación de un método de terminación superficial que no promueva remoción preferencial del grafito de los nódulos superficiales podría aclarar este interrogante. De acuerdo a lo reportado por *Radzikowska (2005)*, quien analizó distintos métodos de preparación superficial en fundiciones esferoidales, este método puede ser un pulido manual con lija en seco.

Por último, dado que las fallas por FCR se dan principalmente por fractura y delaminación de las películas y que el ensayo de indentación Rockwell-C carece, en principio, de la sensibilidad necesaria para evidenciar pequeños cambios en la adherencia, puede considerarse al ensayo de FCR como un test más de adherencia o para comparar resultados con otros métodos.

8.4. Conclusiones parciales

Los distintos métodos de terminación superficial de los sustratos no ejercen influencia apreciable sobre las curvas de variación del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de las muestras sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN.

Las muestras sin recubrir y recubiertas con TiN muestran coeficientes de fricción similares, con valores entre 0,78 y 0,85, mientras que las muestras recubiertas con CrN coeficientes de 0,47 y 0,41 para las terminaciones por pulido y por rectificado, respectivamente.

Los ensayos de deslizamiento no produjeron la fractura y/o delaminación de los recubrimientos de CrN y TiN en ningún caso. Además, en las huellas de deslizamiento de las muestras recubiertas pueden observarse rayas de mecanizado originadas en la etapa de preparación de los sustratos, lo que indica que el desgaste que sufren las mismas es insignificante.

Los ensayos de FCR realizados utilizando presiones hertzianas máximas de 1000 MPa no provocaron fallas en las muestras analizadas, mientras que presiones hertzianas máximas de 1400 MPa provocaron fallas en las muestras pulidas y rectificadas, sin recubrir y recubiertas con CrN y TiN.

Las fallas en las muestras recubiertas con CrN y TiN se caracterizan principalmente por la fractura y delaminación de la película y, en menor medida, por la generación de pits en el sustrato. Los nódulos de grafito superficiales actúan como lugares propicios para la nucleación de fisuras, ya sea en el sustrato o en la interfaz sustrato-recubrimiento.

La vida a la FCR de las muestras recubiertas con CrN y TiN resultó inferior a la de las muestras sin recubrir para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas. La aplicación de los recubrimientos de CrN y TiN reduce la vida característica de las muestras pulidas en un 32,9% y un 90,2%, respectivamente, y la de las muestras rectificadas en un 45,6% y un 80,6%, respectivamente.

El endurecimiento superficial provocado por el rectificado promueve un aumento en la vida característica de las muestras analizadas. En las muestras sin recubrir se encontraron aumentos del 75,1%, respecto a las muestras pulidas, y en las muestras recubiertas con CrN y TiN, aumentos del 42% y del 245,7%, respectivamente.

Capítulo 9

Conclusiones generales

El desarrollo del presente trabajo de tesis permitió avanzar en el conocimiento del comportamiento mecánico del producto ADI recubierto mediante técnicas PVD y en el entendimiento de los fenómenos involucrados en la interacción sustrato-recubrimiento.

Se aplicaron recubrimientos de TiN y CrN sobre FE de distintos conteos nodulares, temperaturas de austemperado y métodos de terminación superficial, utilizando un reactor industrial y bajo condiciones de deposición específicamente seleccionadas para este material.

Se analizaron los efectos del proceso PVD sobre la microestructura de los sustratos y las propiedades de las muestras recubiertas, encontrando combinaciones de parámetros de proceso que producen recubrimientos con buenas características en cuanto a espesor de película, dureza, tensiones residuales y adherencia, sin producir cambios en la microestructura ausferrítica.

La aplicación de los recubrimientos modifica la topografía superficial de las muestras, produciendo un aumento de la rugosidad media. Las distintas condiciones de deposición y materiales de recubrimiento utilizados no producen variaciones significativas en la topografía resultante.

Las variaciones de espesor de película, dureza y tensiones residuales en las muestras recubiertas, al aplicar diferentes condiciones de deposición, no afectan los índices de adherencia.

Posteriormente, se evaluó la influencia del conteo nodular, de la temperatura de austemperado y del método de terminación superficial de los sustratos sobre las propiedades del producto ADI recubierto, encontrando que éstas variables influyen principalmente en la topografía superficial y en la microdureza de las muestras.

El aumento del conteo nodular de los sustratos produce una disminución de la rugosidad media y un cambio en la asimetría de los perfiles de las muestras recubiertas. Los perfiles de rugosidad de las muestras pulidas se caracterizan por la preponderancia de valles debido a la remoción preferencial del grafito de los nódulos superficiales. El rectificado genera deformación plástica de la matriz metálica que cubre los nódulos superficiales y, por lo tanto, perfiles más simétricos.

El aumento del conteo nodular y la disminución de la temperatura de austemperado promueven un aumento de la microdureza. Las muestras rectificadas poseen mayor dureza respecto a las pulidas debido al endurecimiento superficial de los sustratos producido por el corte abrasivo.

Los nódulos en superficie y el método de terminación superficial afectan los patrones de fisuración alrededor de las improntas Rockwell-C, pero no llegan a modificar los índices de adherencia. Las fisuras se propagan entre los nódulos de grafito superficiales generando patrones circunferenciales. Las muestras

rectificadas presentan menor cantidad de fisuras alrededor de las improntas debido a la ausencia de nódulos superficiales.

Por último, se analizó el coeficiente de fricción y el comportamiento a la FCR del producto ADI recubierto, teniendo en cuenta la influencia del método de terminación superficial de los sustratos y del material del recubrimiento

Se encontró que el coeficiente de fricción de las muestras recubiertas con TiN es similar al de las muestras sin recubrir, mientras que el de las muestras recubiertas con CrN es significativamente inferior. Los distintos métodos de terminación superficial empleados no afectan el coeficiente de fricción de las muestras recubiertas. Los ensayos de deslizamiento no produjeron la fractura y/o delaminación de los recubrimientos en ningún caso.

La aplicación de los recubrimientos de TiN y CrN no permitió mejorar la resistencia a la FCR de ADI. Por su parte, la vida característica de las muestras recubiertas con TiN resultó inferior a la de las muestras recubiertas con CrN, para las distintas condiciones de terminación superficial empleadas, mientras que, la vida característica de las muestras rectificadas resultó superior a la de las muestras pulidas. Las fallas en las muestras recubiertas se caracterizan principalmente por la fractura y delaminación de la película y, en menor medida, por la generación de pits en el sustrato. Los nódulos de grafito superficiales actúan como lugares propicios para la nucleación de fisuras, ya sea en el sustrato o en la interfaz sustrato-recubrimiento.

Capítulo 10

Continuidad del trabajo de investigación

Tomando como base los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis, se considera oportuno evaluar la factibilidad de aplicar recubrimientos PVD multicapas sobre ADI y determinar su comportamiento mecánico. Para ello se acordó realizar un trabajo en conjunto con el Instituto de Física del Plasma de la UBA (INFIP), en el marco de una Beca Posdoctoral. El INFIP cuenta con equipos experimentales para la deposición de recubrimientos mediante arco catódico y para la realización de tratamientos de implantación iónica por inmersión en plasma.

El objetivo general del trabajo a realizar es mejorar las propiedades superficiales de fundición esferoidal austemperada de alta resistencia mediante la aplicación de recubrimientos PVD de Ti/TiN y Ti/TiAlN por arco catódico, con y sin implantación iónica. Los objetivos específicos implican:

- Determinar parámetros del proceso de deposición mediante arco catódico, de baja temperatura, para obtener recubrimientos multicapas de Ti/TiN y Ti/TiAlN con características aceptables y sin degradar las propiedades de los sustratos de ADI.
- Evaluar la influencia de la aplicación de una capa de Ti puro previa a la deposición de los recubrimientos sobre la adherencia al sustrato, a través del análisis de los patrones de fisuración de la película y su relación con la morfología del grafito superficial en los sustratos.
- Determinar las características de los recubrimientos de Ti/TiN y Ti/TiAlN (fases presentes, textura cristalográfica, tensiones residuales, topografía superficial, espesor de película, dureza, módulo elástico, tensiones residuales, adherencia) y su comportamiento a la FCR.
- Evaluar la influencia de un proceso combinado de deposición por arco e implantación iónica en las características de los recubrimientos de Ti/TiN y en su comportamiento a la FCR.

Capítulo 11

Publicaciones

Los trabajos generados a partir del desarrollo del presente trabajo de tesis se listan a continuación:

11.1. Trabajos publicados en revistas internacionales indexadas

- D.A. Colombo, M.D. Echeverría, O.J. Moncada y J.M. Massone; “*Characterisation of PVD-TiN coated austempered ductile iron: effects of nodule count and austempering temperature*”; ISIJ International, Vol. 51 (2011), No. 3, pp. 448-455.
- D.A. Colombo, M.D. Echeverría, O.J. Moncada y J.M. Massone; “*PVD TiN and CrN coated austempered ductile iron: analysis of processing parameters influence on coating characteristics and substrate microstructure*”; ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 1, pp. 121-126.
- D.A. Colombo, M.D. Echeverría, O.J. Moncada y J.M. Massone; “*Residual stress analysis in PVD coated austempered ductile iron*”; ISIJ International Vol. 53 (2013), No. 3, pp. 520-526.

11.2. Presentaciones a congresos

- D.A. Colombo, M.D. Echeverría, J.M. Massone y O.J. Moncada; “*Recubrimientos PVD de baja temperatura sobre ADI*”; Congreso SAM/CONAMET, Buenos Aires, Argentina, Octubre de 2009.
- D.A. Colombo, M.D. Echeverría, O.J. Moncada y J.M. Massone; “*Caracterización de recubrimientos PVD de TiN sobre ADI*”; Congreso CONAMET/SAM, Viña del Mar, Chile, Noviembre de 2010.
- D.A. Colombo, M.D. Echeverría, O.J. Moncada y J.M. Massone; “*Recubrimientos PVD sobre ADI: efectos de los parámetros del proceso sobre las características de los recubrimientos y la microestructura de los sustratos*”; Congreso SAM/CONAMET, Rosario, Argentina, Octubre de 2011.
- Colombo D., Echeverría M., Moncada O., Massone J.; “*Tratamiento superficial de fundición esferoidal austemperada (ADI) mediante la aplicación de recubrimientos PVD*”; Congreso Latinoamericano de Fundición (COLFUN), Buenos Aires, Argentina, Noviembre de 2012.

Referencias bibliográficas

- Abadias, G., Dub, S. and Shmegeera, R. (2006).** "Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings". Surface and Coatings Technology, **200**(22-23), pp. 6538-6543.
- Ahlgren, M. and Blomqvist, H. (2005).** "Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings". Surface and Coatings Technology, **200**(1-4), pp. 157-160.
- American Foundrymen's Society (1984).** Foundrymen's Guide to Ductile Iron Microstructures. Des Plaines, Illinois, USA. American Foundrymen's Society.
- An, J. and Zhang, Q. Y. (2005).** "Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayered TiN/TaN coatings". Surface and Coatings Technology, **200**(7), pp. 2451-2458.
- Apalak, M. K. and Tasdemirci, A. (2007).** "Non-linear elastic stresses in a thin hard coating/an elastic substrate system subjected to a surface pressure distribution". Journal of Materials Processing Technology, **190**(1-3), pp. 263-281.
- ASM Handbook Committee (1992).** ASM Handbook, Volume 18 - Friction, Lubrication, and Wear Technology. Materials Park, Ohio, USA. ASM International.
- Attar, F. and Johannesson, T. (1996).** "Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique". Surface and Coatings Technology, **78**(1-3), pp. 87-102.
- Barovich, D., Kingsley, S. C. and Ku, T. C. (1964).** "Stresses on a thin strip or slab with different elastic properties from that of the substrate due to elliptically distributed load". International Journal of Engineering Science, **2**(3), pp. 253-268.
- Batista, J. C. A., Joseph, M. C., Godoy, C. and Matthews, A. (2001).** "Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel". Wear, **249**(10-11), pp. 971-979.
- Bhushan, B. and Gupta, B. K. (1991).** Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments. New York, USA. McGraw-Hill.
- Bielawski, M. (2006).** "Residual stress control in TiN/Si coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering". Surface and Coatings Technology, **200**(12-13), pp. 3987-3995.
- Blau, P. J. (1992).** Rolling Contact Wear, in ASM Handbook, Volume 18 - Friction, Lubrication, and Wear Technology. Materials Park, Ohio, USA. ASM International, pp. 481-493.
- Boeri, R. and Weinberg, F. (1989).** "Microsegregation in Ductile Iron ". AFS Transactions, **97**, pp. 179-184.

- Boxman, R. L., Sanders, D. M. and Martin, P. J. (1995).** Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications. Park Ridge, New Jersey, USA. Noyes Publications.
- Brunetti, C., Leite, M. V. and Pintaude, G. (2007).** "Effect of specimen preparation on contact fatigue wear resistance of austempered ductile cast iron". Wear, **263**(1-6), pp. 663-668.
- Bull, S. J. (1999).** "Can scratch testing be used as a model for the abrasive wear of hard coatings?". Wear, **233-235**(0), pp. 412-423.
- Bunshah, R. F. (2001).** Handbook of Hard Coatings. Norwich, New York, USA. William Andrew Publishing/Noyes.
- Bush, J. J., Grube, W. L. and Robinson, G. H. (1961).** "Microstructural and residual stress changes in hardened steel due to rolling contact". Transactions of the ASM, **54**, pp. 390-412.
- Cairney, J. M., Harris, S. G., Ma, L. W., Munroe, P. R. and Doyle, E. D. (2004).** "Characterisation of TiN and TiAlN thin films deposited on ground surfaces using focused ion beam milling". Journal of Materials Science, **39**, pp. 3569-3575.
- Campbell, J. (1993).** Castings. Oxford, UK. Butterworth-Heinemann.
- Carrasco, C. A., Vergara, V., Benavente, R., Mingolo, N. and Ríos, J. C. (2002).** "The relationship between residual stress and process parameters in TiN coatings on copper alloy substrates". Materials Characterization, **48**(1), pp. 81-88.
- Carvalho, N. J. M., Huis in 't Veld, A. J. and De Hosson, J. T. (1998).** "Interfacial fatigue stress in PVD TiN coated tool steels under rolling contact fatigue conditions". Surface and Coatings Technology, **105**(1-2), pp. 109-116.
- Cozza, R. C., Tanaka, D. K. and Souza, R. M. (2006).** "Micro-abrasive wear of DC and pulsed DC titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses". Surface and Coatings Technology, **201**(7), pp. 4242-4246.
- Cunha, L. and Andritschky, M. (1999).** "Residual stress, surface defects and corrosion resistance of CrN hard coatings". Surface and Coatings Technology, **111**(2-3), pp. 158-162.
- Chang, C.-L., Lin, C.-T., Tsai, P.-C., Ho, W.-Y. and Wang, D.-Y. (2008).** "Influence of bias voltages on the structure and wear properties of TiSiN coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation". Thin Solid Films, **516**(16), pp. 5324-5329.
- Chang, T. P., Cheng, H. S., Chiou, W. A. and Sproul, W. D. (1991).** "Comparison of fatigue failure morphology between TiN coated and uncoated lubricated rollers". Tribology Transactions, **34**(3), pp. 408-416.
- Chang, T. S. P., Cheng, H. S. and Sproul, W. D. (1990).** "The influence of coating thickness on lubricated rolling contact fatigue life". Surface and Coatings Technology, **43-44**(PART 2), pp. 699-708.
- Chapman, B. N. (1980).** Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. New York, USA. Wiley.
- Charbon, C. and Rappaz, M. (1997).** "3D stochastic modelling of nodular cast iron solidification". Advanced Materials Research, **4-5**, pp. 453-460.
- Chen, F. F. (1974).** Introduction to plasma physics. New York, USA. Plenum Press.

- Chen, W. T. and Engel, P. A. (1972).** "Impact and contact stress analysis in multilayer media". International Journal of Solids and Structures, **8**(11), pp. 1257-1281.
- Chen, Y.-H., Polonsky, I. A., Chung, Y.-W. and Keer, L. M. (2002).** "Tribological properties and rolling-contact-fatigue lives of TiN/SiNx multilayer coatings". Surface and Coatings Technology, **154**(2-3), pp. 152-161.
- Cheng, H. S., Chang, T. P. and Sproul, W. D. (1990).** A morphological study of contact fatigue of TiN coated rollers. 16th Leeds-Lyon Symposium on Tribology. Lyon, France. Elsevier.
- Chou, W.-J., Yu, G.-P. and Huang, J.-H. (2001).** "Deposition of TiN thin films on Si(100) by HCD ion plating". Surface and Coatings Technology, **140**(3), pp. 206-214.
- Chou, W.-J., Yu, G.-P. and Huang, J.-H. (2002).** "Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates". Surface and Coatings Technology, **149**(1), pp. 7-13.
- das Neves, J. C. K., Ângelo, C. M., Souza, R. M. and Sinatora, A. (2007).** "Effect of mechanically imposed stresses on the contact fatigue resistance of two cast irons with high hardness matrix". Wear, **263**(1-6), pp. 700-706.
- David, P., Massone, J., Boeri, R. and Sikora, J. (2006).** "Gating system design to cast thin wall ductile iron plates". International Journal of Cast Metals Research, **19**(2), pp. 98-109.
- Dill, J. F., Gardos, M. N., Hintermann, H. E. and Boving, H. J. (1984).** Rolling contact fatigue evaluation of hard coated bearing steels. Third International Conference on Solid Lubrication. Denver, Colorado, USA. ASLE.
- Disatnik, G., Boxman, R. L. and Goldsmith, S. (1987).** "Characteristics of Macroparticle Emission from a High-Current-Density Multi-Cathode Spot Vacuum Arc". Plasma Science, IEEE Transactions on, **15**(5), pp. 520-523.
- Dommarco, R. C., Bastias, P. C., Dall'O, H. A., Hahn, G. T. and Rubin, C. A. (1998).** "Rolling Contact Fatigue (RCF) resistance of Austempered Ductile Iron (ADI)". Wear, **221**(1), pp. 69-74.
- Dommarco, R. C., Jaureguiberry, A. J. and Sikora, J. A. (2006).** "Rolling contact fatigue resistance of ductile iron with different nodule counts and matrix microstructures". Wear, **261**(2), pp. 172-179.
- Dommarco, R. C. and Salvande, J. D. (2003).** "Contact fatigue resistance of austempered and partially chilled ductile irons". Wear, **254**(3-4), pp. 230-236.
- Ductile Iron Group (1990).** Ductile Iron Data for Design Engineers, Section IV - Austempered Ductile Iron. Montreal, Quebec, Canadá. Rio Tinto Iron & Titanium, Inc.
- Efeoglu, I. and Arnell, R. D. (2000).** "Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings". Thin Solid Films, **377-378**(0), pp. 346-353.
- Ehiasarian, A. P., Münz, W. D., Hultman, L., Helmersson, U. and Petrov, I. (2003).** "High power pulsed magnetron sputtered CrNx films". Surface and Coatings Technology, **163-164**(0), pp. 267-272.
- Erdemir, A. and Hochman, R. F. (1988a).** "Surface metallurgical and tribological characteristics of TiN-coated bearing steels". Surface and Coatings Technology, **36**(3-4), pp. 755-763.

- Erdemir, A. and Hochman, R. F. (1988b).** Tribological behaviour of ion-plated TiN coatings under sliding and rolling contact. Conference on Ion Implantation and Plasma-Assisted Processes for Industrial Applications. Atlanta, Georgia, USA.
- Feng, H. P., Lee, S. C., Hsu, C. H. and Ho, J. M. (1999).** "Study of high cycle fatigue of PVD surface-modified austempered ductile iron". Materials Chemistry and Physics, **59**(2), pp. 154-161.
- Fraś, E., Kapturkiewicz, W. and Burbielko, A. A. (1997).** "Computer modeling of primary structure formation in ductile iron". Advanced Materials Research, **4-5**, pp. 499-504.
- Fretigny, C. and Chateauminois, A. (2007).** "Solution for the elastic field in a layered medium under axisymmetric contact loading". Journal of Physics D: Applied Physics, **40**(18), pp. 5418.
- Gelfi, M., La Vecchia, G. M., Lecis, N. and Troglio, S. (2005).** "Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites". Surface and Coatings Technology, **192**(2-3), pp. 263-268.
- Gundlach, R. B. and Janowak, J. F. (1984).** A Review of Austempered Ductile Iron Metallurgy. First International Conference on Austempered Ductile Iron. Rosemont, Illinois, USA.
- Gupta, P. K. and Walowit, J. A. (1974).** "Contact Stresses Between an Elastic Cylinder and a Layered Elastic Solid". Journal of Lubrication Technology, **96**(2), pp. 250-257.
- Hahn, G. T., Bhargava, V. and Chen, Q. (1990).** "The cyclic stress-strain properties, hysteresis loop shape, and kinematic hardening of two high-strength bearing steels". Metallurgical Transactions A, **21**(2), pp. 653-665.
- Hamrock, B. J. and Dowson, D. (1977).** "Isothermal Elastohydrodynamic Lubrication of Point Contacts: Part III - Fully Flooded Results". Journal of Lubrication Technology - ASME, **99**(2), pp. 264-275.
- Harlin, P., Bexell, U. and Olsson, M. (2009).** "Influence of surface topography of arc-deposited TiN and sputter-deposited WC/C coatings on the initial material transfer tendency and friction characteristics under dry sliding contact conditions". Surface and Coatings Technology, **203**(13), pp. 1748-1755.
- Harlin, P., Carlsson, P., Bexell, U. and Olsson, M. (2006).** "Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts". Surface and Coatings Technology, **201**(7), pp. 4253-4259.
- Harris, L. P. and Lau, Y. Y. (1974).** Longitudinal flows near arc cathode spots. Research report number: 74 CRD 154, General Electric Company. New York, USA.
- Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Friedrich, C. and Broszeit, E. (1995).** "Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests". Thin Solid Films, **270**(1-2), pp. 431-438.
- Hochman, R. F., Erdemir, A., Dolan, F. J. and Thom, R. L. (1985).** "Rolling contact fatigue behavior of Cu and TiN coatings on bearing steel substrates". Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, **3**(6), pp. 2348-2353.
- Holmberg, K. and Matthews, A. (2009).** Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Oxford, UK. Elsevier.

- Hongxi, L., Yehua, J., Rong, Z. and Baoyin, T. (2012).** "Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID". *Vacuum*, **86**(7), pp. 848-853.
- Hsu, C.-H., Chen, K.-L., Lee, C.-Y. and Lu, K.-C. (2009a).** "Effects of low-temperature duplex coatings on corrosion behavior of austempered ductile iron". *Surface and Coatings Technology*, **204**(6-7), pp. 997-1001.
- Hsu, C.-H., Chen, K.-L. and Lu, J.-H. (2008).** "Effects of electroless nickel interlayer on surface properties of CrN arc-coated austempered ductile iron". *Surface and Coatings Technology*, **203**(5-7), pp. 868-871.
- Hsu, C.-H., Chen, K.-L. and Lu, K.-C. (2011).** "Effects of low-temperature duplex coatings on the abrasive and erosive behavior of ADI". *Thin Solid Films*, **519**(15), pp. 4855-4859.
- Hsu, C.-H., Chen, M.-L. and Lai, K.-L. (2006a).** "Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition". *Materials Science and Engineering: A*, **421**(1-2), pp. 182-190.
- Hsu, C.-H., Huang, K.-H., Chen, Y.-T. and Ho, W.-Y. (2012).** "The effect of electroless Ni-P interlayer on corrosion behavior of TiN-coated austempered ductile iron". *Thin Solid Films*, **Article in press**.
- Hsu, C.-H., Lee, C.-Y., Chen, K.-L. and Lu, J.-H. (2009b).** "Effects of CrN/EN and Cr₂O₃/EN duplex coatings on corrosion resistance of ADI". *Thin Solid Films*, **517**(17), pp. 5248-5252.
- Hsu, C.-H., Lu, J.-K., Lai, K.-L. and Chen, M.-L. (2005a).** "Erosion and corrosion behaviors of ADI deposited TiN/TiAlN coatings by cathodic arc evaporation". *Materials Transactions*, **46**(6), pp. 1417-1424.
- Hsu, C.-H., Lu, J.-K. and Tsai, R.-J. (2005b).** "Effects of low-temperature coating process on mechanical behaviors of ADI". *Materials Science and Engineering: A*, **398**(1-2), pp. 282-290.
- Hsu, C.-H., Lu, J.-K. and Tsai, R.-J. (2006b).** "Characteristics of duplex surface coatings on austempered ductile iron substrates". *Surface and Coatings Technology*, **200**(20-21), pp. 5725-5732.
- Huang, J.-H., Ouyang, F.-Y. and Yu, G.-P. (2007).** "Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel". *Surface and Coatings Technology*, **201**(16-17), pp. 7043-7053.
- Ichimura, H. and Ando, I. (2001).** "Mechanical properties of arc-evaporated CrN coatings: Part I - nanoindentation hardness and elastic modulus". *Surface and Coatings Technology*, **145**(1-3), pp. 88-93.
- International Centre for Diffraction Data (2010).** *Powder Diffraction File Inorganic and Organic Data Book*. Newtown Square, Pennsylvania, USA. ICDD.
- Johnson, K. L. (1987).** *Contact Mechanics*. Cambridge, UK. Cambridge University Press.
- Khan, P., Su, W., Kim, H., Kang, J. and Wallace, J. (1987).** "Flow of ductile iron through ceramic filters and the effects on the dross and fatigue properties". *AFS Transactions*, **95**, pp. 105-116.
- Kim, B.-J., Kim, Y.-C., Lee, D.-K. and Lee, J.-J. (1999).** "The effect of NH₃ plasma pre-treatment on the properties of TiN coatings produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)". *Surface and Coatings Technology*, **111**(1), pp. 56-61.
- Kim, S. S., Han, J. G. and Lee, S. Y. (1998).** "Deposition behaviours of CrN films on the edge area by cathodic arc plasma deposition process". *Thin Solid Films*, **334**(1-2), pp. 133-139.

- Kirchlechner, C., Martinschitz, K. J., Daniel, R., Mitterer, C. and Keckes, J. (2008).** "Residual stresses in thermally cycled CrN coatings on steel". *Thin Solid Films*, **517**(3), pp. 1167-1171.
- Kovacs, B. V. (1991).** "The effects of alloying elements and their segregation in ADI". *AFS Transactions*, **99**, pp. 241-268.
- Kulchytsky-Zhyhailo, R. and Rogowski, G. (2010).** "Stresses in hard coating due to a rigid spherical indenter on a layered elastic half-space". *Tribology International*, **43**(9), pp. 1592-1601.
- Lamastra, F. R., Leonardi, F., Montanari, R., Casadei, F., Valente, T. and Gusmano, G. (2006).** "X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates". *Surface and Coatings Technology*, **200**(22–23), pp. 6172-6175.
- LaRue, J. P. (1989).** *Basic Metalcasting*. Des plaines, Illinois, USA. American Foundrymen's Society.
- Lee, S.-C., Ho, W.-Y. and Lai, F. D. (1996).** "Effect of substrate surface roughness on the characteristics of CrN hard film". *Materials Chemistry and Physics*, **43**(3), pp. 266-273.
- Lee, S.-C. and Lee, C.-C. (1988).** "The effects of heat treatment and alloying elements on fracture toughness of bainitic ductile cast iron". *AFS Transactions*, **96**, pp. 827-838.
- Li, J. and Chou, T.-W. (1997).** "Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading". *International Journal of Solids and Structures*, **34**(35–36), pp. 4463-4478.
- Li, M. and Wang, F. (2003).** "Effects of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti,Al)N coatings by arc ion plating". *Surface and Coatings Technology*, **167**(2-3), pp. 197-202.
- Liu, B. C. (1999).** "Progress in solidification modeling of cast iron in China ". *International Journal of Cast Metals Research*, **11**(5), pp. 259-266.
- Liu, C., Leyland, A., Lyon, S. and Matthews, A. (1995a).** "An a.c. impedance study on PVD CrN-coated mild steel with different surface roughnesses". *Surface and Coatings Technology*, **76–77, Part 2**(0), pp. 623-631.
- Liu, C., Leyland, A., Lyon, S. and Matthews, A. (1995b).** "Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates". *Surface and Coatings Technology*, **76–77, Part 2**(0), pp. 615-622.
- Liu, J. and Elliott, R. (1999).** "The influence of cast structure on the austempering of ductile iron. II. Assessment of model calculations of microsegregation ". *International Journal of Cast Metals Research*, **12**(2), pp. 75-82.
- Lundberg, G. and Palmgren, A. (1952).** "Dynamic capacity of roller bearings". *Acta Polytechnica Scandinavica, Mechanical Engineering Series* **2**(4), pp. 96–127.
- Machining Data Center (1980).** *Machining Data Handbook*. Cincinnati, Ohio, USA. Metcut Research Associates Inc.
- Magalhães, L., Seabra, J. and Sá, C. (2000).** "Experimental observations of contact fatigue crack mechanisms for austempered ductile iron (ADI) discs". *Wear*, **246**(1–2), pp. 134-148.
- Martinschitz, K. J., Daniel, R., Mitterer, C. and Keckes, J. (2008).** "Stress evolution in CrN/Cr coating systems during thermal straining". *Thin Solid Films*, **516**(8), pp. 1972-1976.

- Massone, J. M. (1997).** Fundiciones esferoidales austemperizadas. Estudio de sus transformaciones metalúrgicas. Tesis para optar al grado académico de: Doctor en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Massone, J. M., Boeri, R. E. and Sikora, J. A. (1996).** "Changes in the structure and properties of ADI on exposure to high temperature". International Journal of Cast Metals Research, **9**, pp. 79-92.
- Matsue, T., Hanabusa, T. and Ikeuchi, Y. (1996).** "Residual stress and its thermal relaxation in TiN films". Thin Solid Films, **281–282(0)**, pp. 344-347.
- Matsue, T., Hanabusa, T., Miki, Y., Kusaka, K. and Maitani, E. (1999).** "Residual stress in TiN film deposited by arc ion plating". Thin Solid Films, **343–344(0)**, pp. 257-260.
- Mattox, D. M. (1982).** Adhesion and Surface Preparation, in Deposition Technologies for Film and Coatings. Park Ridge, New Jersey, USA. Noyes Publications, pp. 63-82.
- Mattox, D. M. (1998).** Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. Westwood, New Jersey, USA. Noyes Publications.
- Merritt, H. E. (1971).** Gear engineering. New York, USA. Wiley.
- Monteiro Baptista, A. P. (1996).** "Friction and wear of TiN coatings Contribution of CETRIB/INEGI to the TWA1-1993 VAMAS round-robin". Wear, **192(1–2)**, pp. 237-240.
- Moyer, C. A. (1989).** Power density development: the role of improved line contact performance. Technical paper number: 89 FTM 3, AGMA. Alexandria, Virginia, USA.
- Nam, K. H., Jung, Y. M. and Han, J. G. (2001).** "A comparative study of microstructure and mechanical properties for CrN_x films with various deposition rates by magnetron sputtering". Surface and Coatings Technology, **142–144(0)**, pp. 1012-1016.
- Nieswaag, H. and Nijhof, J. W. (1984).** Influence of Silicon on Bainite Transformation in Ductile Iron: Relation to Mechanical Properties. Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron. Stockholm, Sweden.
- Oettel, H. and Wiedemann, R. (1995).** "Residual stresses in PVD hard coatings". Surface and Coatings Technology, **76–77, Part 1(0)**, pp. 265-273.
- Ohring, M. (1992).** The Materials Science of Thin Films. San Diego, California, USA. Academic Press.
- Oliver, W. and Pharr, G. (1992).** "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". Journal of Materials Research, **7(6)**, pp. 1564-1583.
- Polonsky, I. A., Chang, T. P., Keer, L. M. and Sproul, W. D. (1997).** "An analysis of the effect of hard coatings on near-surface rolling contact fatigue initiation induced by surface roughness". Wear, **208(1–2)**, pp. 204-219.
- Polonsky, I. A., Chang, T. P., Keer, L. M. and Sproul, W. D. (1998).** "A study of rolling-contact fatigue of bearing steel coated with physical vapor deposition TiN films: Coating response to cyclic contact stress and physical mechanisms underlying coating effect on the fatigue life". Wear, **215(1–2)**, pp. 191-204.

- Qiu, Y., Zhang, S., Li, B., Wang, Y., Lee, J.-W., Li, F. and Zhao, D. (2012).** "Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN". Surface and Coatings Technology, **Article in press**.
- Radzikowska, J. M. (2005).** "Effect of specimen preparation on evaluation of cast iron microstructures". Materials Characterization, **54**(4-5), pp. 287-304.
- Rickerby, D. S. and Matthews, A. (1991).** Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering. Glasgow, UK. Blackie.
- Rivera, G., Boeri, R. and Sikora, J. (2002).** "Revealing and characterising solidification structure of ductile cast iron". Materials Science and Technology, **18**(6), pp. 691-697.
- Rivera, G., Calvillo, P. R., Boeri, R., Houbaert, Y. and Sikora, J. (2008).** "Examination of the solidification macrostructure of spheroidal and flake graphite cast irons using DAAS and EBSD". Materials Characterization, **59**(9), pp. 1342-1348.
- Rivera, G. L. (2000).** Estructura de solidificación de fundiciones de hierro con grafito esférico. Tesis para optar al grado académico de: Doctor en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Rivera, G. L., Boeri, R. E. and Sikora, J. A. (1995).** "Revealing the solidification structure of nodular iron". Cast Metals, **8**(1), pp. 1-5.
- Rybiak, R., Fouvry, S., Liskiewicz, T. and Wendler, B. (2008).** "Fretting wear of a TiN PVD coating under variable relative humidity conditions - development of a "composite" wear law". Surface and Coatings Technology, **202**(9), pp. 1753-1763.
- Sawamoto, A., Nokubo, S., Ide, Y., Fujita, T., Fukui, T. and Yasuoka, K. (1996).** "Influence of TiN Coating on the Rolling Contact Fatigue Strength of Mild Steel". Journal of the Society of Materials Science, Japan, **45**(8), pp. 912-918.
- Schwarzer, N., Richter, F. and Hecht, G. (1999).** "The elastic field in a coated half-space under Hertzian pressure distribution". Surface and Coatings Technology, **114**(2-3), pp. 292-303.
- Shiao, M.-H., Kao, S.-A. and Shieu, F.-S. (2000).** "Effects of processing parameters on the microstructure and hardness of the arc ion-plated TiN on a type 304 stainless steel". Thin Solid Films, **375**(1-2), pp. 163-167.
- Sikora, J. A., Rivera, G. L. and Biloni, H. (1991).** Metallographic study of the eutectic solidification of gray - vermicular and nodular cast iron. 29th Annual Conference of Metallurgists. Hamilton, Canada.
- Smithells, C. J. and Brandes, E. A. (1976).** Metals Reference Book, 5th Ed. London, UK. Butterworths.
- Sosa, A. D., Echeverría, M. D., Moncada, O. J., Míngolo, N. and Sikora, J. A. (2009).** "Influence of nodule count on residual stresses and distortion in thin wall ductile iron plates of different matrices". Journal of Materials Processing Technology, **209**(15-16), pp. 5545-5551.
- Su, Y. L. and Yao, S. H. (1997).** "On the performance and application of CrN coating". Wear, **205**(1-2), pp. 112-119.
- Swahn, H., Becker, P. C. and Vingsbo, O. (1976).** "Martensite decay during rolling contact fatigue in ball bearings". Metallurgical Transactions A, **7**(8), pp. 1099-1110.
- Sylvia, J. G. (1972).** Cast metals technology. Boston, Massachusetts, USA. Addison-Wesley Publishing.

- Thom, R., Moore, L., Sproul, W. D. and Peter Chang, T. (1993).** "Rolling contact fatigue tests of reactively sputtered nitride coatings of Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Ti-Al, Ti-Zr and Ti-Al-V on 440C stainless steel substrates". Surface and Coatings Technology, **62**(1-3), pp. 423-427.
- Upadhyaya, K. G., Stefanescu, D. M., Lieu, K. and Yeager, D. P. (1989).** "Computer-Aided Cooling Curve Analysis: Principles and Applications in Metal Casting". AFS Transactions, **97**, pp. 61-66.
- Valletti, K., Rejin, C. and Joshi, S. V. (2012).** "Factors influencing properties of CrN thin films grown by cylindrical cathodic arc physical vapor deposition on HSS substrates". Materials Science and Engineering: A, **545**(0), pp. 155-161.
- van Essen, P., Hoy, R., Kamminga, J. D., Ehiasarian, A. P. and Janssen, G. C. A. M. (2006).** "Scratch resistance and wear of CrNx coatings". Surface and Coatings Technology, **200**(11), pp. 3496-3502.
- Voskamp, A. (1986).** Rolling contact fatigue and the significance of residual stresses. International Conference of Residual Stresses. Garmisch-Partenkirchen, FRG.
- Voskamp, A. (1987).** Crystallographic preferred orientation induced by cyclic rolling contact loading. Eighth International Conference on Textures of Materials. Santa Fe, New Mexico, USA.
- Way, S. (1935).** "Pitting due to rolling contact". Journal of Applied Mechanics - ASME, **2**, pp. A47-A58.
- Wei, R., Wilbur, P. J. and Kustas, F. M. (1992).** "A Rolling Contact Fatigue Study of Hard Carbon Coated M-50 Steel". Journal of Tribology, **114**(2), pp. 298-302.
- Wei, R., Wilbur, P. J. and Liston, M.-J. (1993a).** "Effects of diamond-like hydrocarbon films on rolling contact fatigue of bearing steels". Diamond and Related Materials, **2**(5-7), pp. 898-903.
- Wei, R., Wilbur, P. J., Liston, M.-J. and Lux, G. (1993b).** "Rolling-contact-fatigue wear characteristics of diamond-like hydrocarbon coatings on steels". Wear, **162-164, Part A**(0), pp. 558-568.
- Weng, K.-W., Han, S., Chen, Y.-C. and Wang, D.-Y. (2008).** "Characteristics of diamond-like carbon film deposited by filter arc deposition". Journal of Materials Processing Technology, **203**(1-3), pp. 117-120.
- Yonekura, D., Chittenden, R. J. and Dearnley, P. A. (2005).** "Wear mechanisms of steel roller bearings protected by thin, hard and low friction coatings". Wear, **259**(1-6), pp. 779-788.
- Yoon, S.-Y., Kim, J.-K. and Kim, K. H. (2002a).** "A comparative study on tribological behavior of TiN and TiAlN coatings prepared by arc ion plating technique". Surface and Coatings Technology, **161**(2-3), pp. 237-242.
- Yoon, S.-Y., Kim, J.-K. and Kim, K. H. (2002b).** "A comparative study on tribological behavior of TiN and TiAlN coatings prepared by arc ion plating technique". Surface and Coatings Technology, **161**(2-3), pp. 237-242.
- Yoon, S.-Y., Lee, K. O., Kang, S. S. and Kim, K. H. (2002c).** "Comparison for mechanical properties between TiN and TiAlN coating layers by AIP technique". Journal of Materials Processing Technology, **130-131**(0), pp. 260-265.
- Zhang, M. and He, J. (2001).** "Ab-initio calculation of elastic constants of TiN". Surface and Coatings Technology, **142-144**(0), pp. 125-131.
- Zhang, X. C., Xu, B. S., Wang, H. D., Wu, Y. X. and Jiang, Y. (2007).** "Hertzian contact response of single-layer, functionally graded and sandwich coatings". Materials & Design, **28**(1), pp. 47-54.

Zhao, S.-S., Yang, Y., Li, J.-B., Gong, J. and Sun, C. (2008). "Effect of deposition processes on residual stress profiles along the thickness in (Ti,Al)N films". Surface and Coatings Technology, **202**(21), pp. 5185-5189.