

MATERIALES SUPERDUROS



En la actualidad existen materiales aún más duros que el diamante, gracias al uso de técnicas que permiten fabricar recubrimientos en varias capas y materiales con tamaños de partículas menores a lo convencional.

Jesús González Hernández y Francisco Javier Espinoza Beltrán

INTRODUCCIÓN

La obtención de materiales cada vez más funcionales ha marcado las diferentes etapas del desarrollo histórico de la humanidad. Los primeros intentos de obtener materiales de gran dureza se remontan a la edad del bronce. En tiempos más recientes, se ha realizado una gran cantidad de estudios en diversos laboratorios con la intención de producir materiales cada vez más duros, utilizando diversos procesos como mezclado, aleado, impurificado, formación de nuevos compuestos, etcétera.

Así, a mediados del siglo XIX se produjeron algunas aleaciones metálicas con propiedades mecánicas superiores a la de los elementos que las formaban y también los primeros aceros inoxidable. En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales duros y superduros es priori-

tario para diferentes aplicaciones, que van desde herramientas de uso industrial hasta piezas de armamento militar o aplicaciones aeroespaciales.

Entre las nuevas tendencias tecnológicas para el endurecimiento de los materiales se encuentra el uso de recubrimientos duros. Los recubrimientos han permitido que materiales convencionales como el acero puedan ser utilizados muy eficientemente, incrementando el tiempo de vida de la pieza de trabajo y la calidad del producto final. Además de su utilización para el endurecimiento de materiales diversos, los recubrimientos también han sido empleados con fines anticorrosivos o decorativos, como filtros de luz, como materiales inteligentes y en la generación de energía.

Algunos ejemplos de cómo puede aumentarse la dureza de los materiales se ilustran en las siguientes figuras. La figura 1 muestra la dureza de recubrimientos preparados por ablación láser con composición que varía desde el titanio alfa hasta el carbono tipo diamante. Este último será comentado más adelante en este texto (Zabinski y Voevodin, 1998). La figura muestra que la dureza del titanio alfa se incrementa al aumentar el

contenido de carbono en el recubrimiento (Schneider y colaboradores, 1995). Finalmente, para composiciones mayores a 80 por ciento de carbono, la fase dominante es el carbono tipo diamante, con una dureza de más de 40 gigapascles (un gigapascal es una unidad de presión que equivale a 9.88 atmósferas).

La figura 2 muestra la evolución cronológica en la velocidad de corte para algunos materiales sobre muestras estándar, desde 1850 al año 2000. Esta propiedad, usada con frecuencia por la industria metal-mecánica, está directamente relacionada con la dureza del material. La figura muestra que el primer acero al carbón de grado herramienta se produce a comienzos del siglo XIX. En 1913, Harry Brearly, de la Universidad de Sheffield (Pickering, 1979), notó que agregando 0.25 por ciento de carbono y 13 por ciento de cromo a la matriz de hierro, el material no se oxidaba cuando era expuesto a la atmósfera. Estos experimentos dieron origen a los aceros grado martensítico (con 11 a 18 por ciento de cromo y de 0.1 a 1.0 por ciento de carbono) y ferrítico (17 por ciento de cromo y 0.1 por ciento de carbono). Posteriormente aparece el acero de mayor uso en la actualidad (entre 60 y 70 por ciento del uso mundial), el llamado austenítico (con 18 por ciento de cromo y 8 por ciento de níquel). La importancia actual de los aceros inoxidables no radica en su dureza, sino en su resistencia a la oxidación y a la corrosión, la cual aparece debido a la formación de una capa superficial delgada de óxido de cromo.

DIAMANTE SINTÉTICO

La amplia variedad de propiedades físicas y químicas que presentan los materiales carbonosos es un reflejo de la diversidad de estructuras atómicas que presentan. Las más conocidas son las del grafito, la forma de carbono termodinámicamente estable a temperatura y presión ordinarias, y la del diamante y algunas otras estructuras intermedias. Las dos fases cristalinas existen debido a que el átomo de carbono puede formar enlaces tipo grafito y tipo diamante.

Hasta muy recientemente la fabricación de diamantes comerciales se hacía casi enteramente por medio de técnicas que

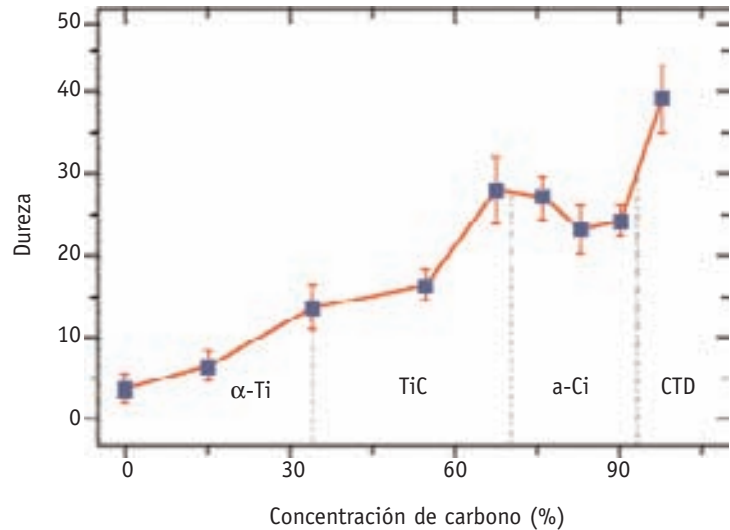


Figura 1. Dureza de recubrimientos preparados por ablación láser, con composición que varía desde el titanio alfa (α-Ti) hasta el carbón tipo diamante (CTD).

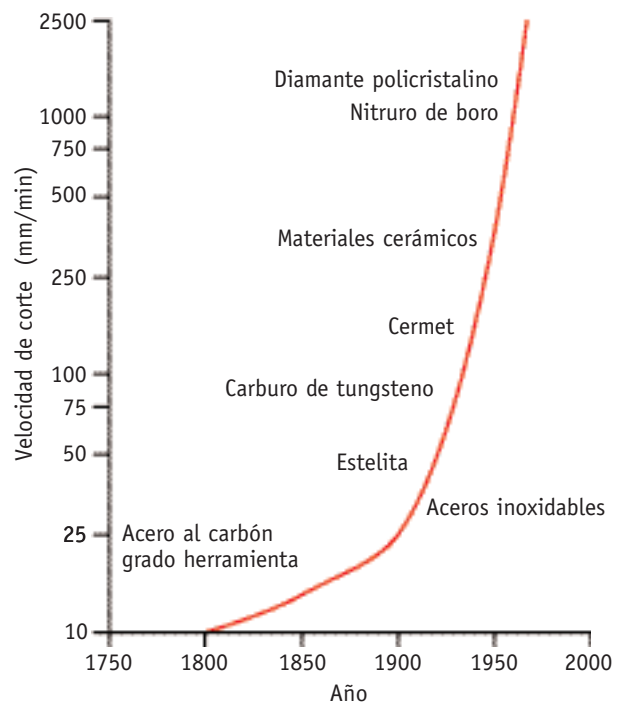


Figura 2. Evolución cronológica en la velocidad de corte para algunos materiales sobre muestras estándar, desde 1850 al año 2000.

requerían alta presión y temperatura. En la mayoría de estas técnicas se utiliza un líquido que contiene carbono y un metal como catalizador (silicio, titanio, niobio, tantalio, tungsteno y cobalto). Bajo las condiciones de presión y temperatura adecuadas, el diamante precipita como una fase en equilibrio. De esta forma pueden obtenerse cristales con dimensiones laterales de hasta 10 milímetros. En el diagrama de fases del carbono mostrado en la figura 3 se indican las regiones (sombreadas) en las que, bajo condiciones de equilibrio termodinámico, se ha reportado la obtención de diamante. Como puede observarse, para formar diamante se requieren presiones de más de 100 mil atmósferas y temperaturas no menores a mil grados centígrados.

El primer reporte sobre la preparación de diamante sintético utilizando bajas presiones fue publicado por Eversole (1962).

En éste, el investigador expuso alternativamente un substrato de diamante caliente a un hidrocarburo gaseoso, lo cual permitió que se depositara una mezcla de diamante y grafito, y después a hidrógeno, el cual eliminó preferentemente el grafito.

Para preparar diamantes microcristalinos (de milésimas de milímetro) a bajas presiones y temperaturas moderadas, es necesario utilizar procesos en los cuales el diamante se forme como una fase termodinámicamente estable en relación con el grafito. Los métodos más comunes utilizados para prepararlo incluyen varios tipos de descarga por plasma, filamentos incandescentes,

flamas de combustión, láseres de alta potencia y otras, menos difundidas (Lettington y Steeds, 1994). En estos métodos, el plasma, el filamento incandescente o la flama fragmentan gases que contienen carbono (metano, etano, benceno, etcétera) en átomos o moléculas (ya sea neutras o ionizadas). El diamante en forma de capa delgada crece sobre diversos tipos de materiales, debido a varios tipos de reacciones de los átomos o moléculas formados. Utilizando estos métodos, es posible formar diamante cristalino a temperaturas que varían entre 700 y mil grados centígrados, y a presiones del gas utilizado de menos de una atmósfera. La dureza de los recubrimientos de diamante microcristalino varía entre 30 y 60 gigapascales, dependiendo del proceso utilizado para su preparación. La dureza del diamante

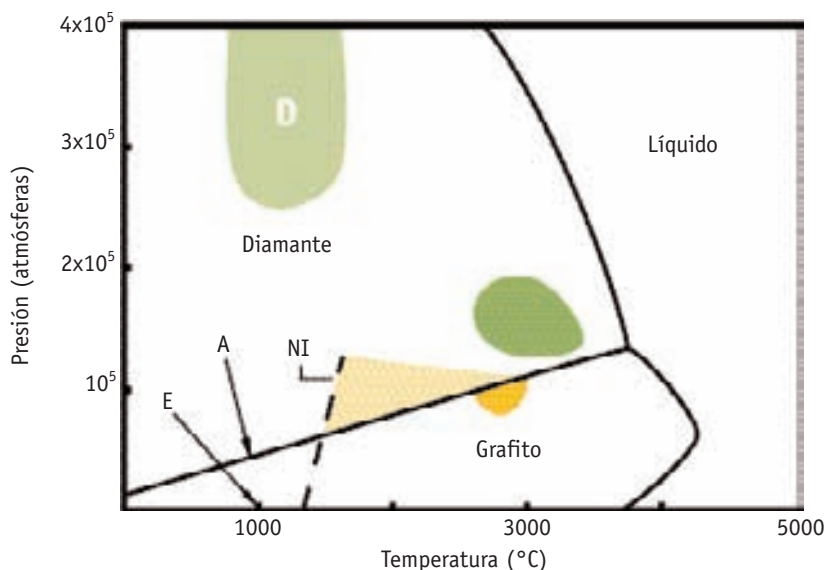


Figura 3. Diagrama de fase del carbono, indicando las regiones donde se ha reportado la preparación de diamante, bajo condiciones de equilibrio.

te natural varía de 55 a 113 gigapascales, dependiendo de la orientación cristalográfica en que se mida.

Otro tipo de material carbonoso duro, obtenido más recientemente, es el llamado carbón tipo diamante. Se prepara en forma de recubrimientos sobre sustratos a una temperatura más baja que el diamante microcristalino (entre 100 y 300 grados centígrados). Los procesos más usados para obtenerlo utilizan hidrocarburos gaseosos, que son fragmentados mediante el uso de un plasma, como se explicó anteriormente. Los fragmentos que contienen carbono se depositan sobre el sustrato a las temperaturas arriba indicadas. Este material tiene una estructura amorfa metaestable, en la que el carbono utiliza enlaces tipo grafito y tipo diamante. Dependiendo de las condiciones que se utilicen para su preparación, el recubrimiento contiene porcentajes atómicos de hidrógeno de hasta 40 por ciento (González-Hernández y colaboradores, 1988). El hidrógeno ayuda a estabilizar los enlaces tipo diamante, aunque los recubrimientos con demasiado hidrógeno tienen baja densidad, lo cual disminuye su dureza. La mezcla de ambos tipos de enlace confiere a los recubrimientos de este material propiedades extremas. Su dureza, por ejemplo, es mayor que la del diamante microcristalino y es comparable a la del diamante natural; tiene una superficie más plana y un bajo coeficiente de fricción (Habig, 1995). Esto último le confiere propiedades lubricantes. La dureza de este material varía, dependiendo de su origen, entre 20 y cerca de 70 gigapascales.



Los recubrimientos duros han sido utilizados con éxito desde la década de los setenta para proteger materiales

NUEVOS RECUBRIMIENTOS DUROS Y SUPERDUROS: MULTICAPA Y NANOESTRUCTURADOS

Los recubrimientos duros han sido utilizados con éxito desde la década de los setenta para proteger materiales y, particularmente, para incrementar la vida de herramientas industriales. Tanto los procesos tecnológicos de su producción como el mejoramiento de sus propiedades son temas de investigación en constante desarrollo. Las propiedades deseadas en estos materiales son dureza, resistencia al desgaste y resistencia al ataque químico. En términos de su dureza, estos recubrimientos se dividen en dos grupos:

- 1) Recubrimientos duros, con una dureza de menos de 40 gigapascales, y
- 2) recubrimientos superduros, con una dureza de más de 40 gigapascales.

De acuerdo con este criterio, sólo hay unos pocos materiales naturales superduros; entre éstos se encuentran el nitruro de boro cúbico, muy escaso, y el diamante. Sin embargo, la alta afinidad química del carbono con el hierro limita la aplicación de recubrimientos de diamante al maquinado de aluminio y sus aleaciones, y a la madera. Los recubrimientos de nitruro de boro cúbico presentan problemas similares al utilizarse en herramientas para cortar acero, debido a la alta disolución química del boro en el hierro. Estas limitantes estimulan fuertemente la investigación en este campo, lo que está conduciendo a obtener nuevos materiales superduros basados en recubrimientos de varias capas (multicapas) y nanoestructurados.



Los primeros recubrimientos sintéticos duros fueron los materiales binarios TiN (nitruro de titanio) y TiC (carburo de titanio)

La fabricación de estos recubrimientos se realiza por medio de las técnicas de deposición de vapor. Los parámetros utilizados para su preparación permiten una amplia variación en las propiedades de estos recubrimientos, que tienen aplicaciones electrónicas, ópticas, de almacenamiento de datos y decorativas (Espinoza-Beltrán y colaboradores, 1998), pero de manera muy especial para propósitos tribológicos (la tribología es el estudio de la interacción de superficies que se deslizan entre sí, e incluye tres temas generales de estudio: fricción, desgaste y lubricación). Esto es debido al amplio espectro de materiales que pueden ser depositados por estas técnicas, en especial nitruros y carburos de metales de transición, algunos óxidos y boruros, y recubrimientos que contienen carbono, como diamante o carbón tipo diamante, películas de metal-carbono y nitruro de carbono. Además de sus notables propiedades tribológicas, como alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción, estos recubrimientos en general muestran una alta estabilidad química en ambientes corrosivos y en algunos casos agradables colores decorativos que amplían su campo de aplicación.

Los primeros recubrimientos sintéticos duros fueron los materiales binarios TiN (nitruro de titanio) y TiC (carburo de titanio). Pruebas de campo en piezas de diversos materiales, recubiertas con estos compuestos, muestran un incremento en tiempo de vida, o en velocidad de trabajo, comparados con piezas no recubiertas. A partir de los recubrimientos duros “simples” (nitruro de titanio y carburo de titanio) se desarrollaron varias estrategias para obtener recubrimientos con propiedades superiores. Los primeros desarrollos se enfocaron a la obtención de recubrimientos multicomponentes, y en otros casos se agregaron componentes metálicos o metaloides. Posteriormente, los desarrollos se basaron en recubrimientos múltiples o multicapas, y más recientemente en recubrimientos nanoestructurados. En estos últimos, a la matriz del recubrimiento, formada por materiales duros, se le agregaron otros componentes con dimensiones nanométricas (un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro) como metales, carbono y sólidos lubricantes.

Los recubrimientos obtenidos de disoluciones sólidas de los binarios nitruro y carburo de titanio con inclusiones nanométricas de metales o metaloides presentan un mejor rendimiento. Particularmente, los carbonitruros de titanio con varias composiciones y los nitruros de titanio-aluminio han mostrado resultados muy satisfactorios. En especial, se encuentra que para el nitruro de titanio-aluminio el incremento en el tiempo de vida de la pieza de trabajo es mucho más pronunciado para al-

tas velocidades de corte, en comparación con el nitruro de titanio, en condiciones estándar. Además, la cantidad del elemento introducido influye fuertemente en el comportamiento frente al desgaste. Estas investigaciones se extendieron a un gran número de elementos como circonio, hafnio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, tungsteno, aluminio y silicio. El metal base en la mayoría de los casos es el titanio y, para algunas aplicaciones, el cromo.

Pruebas de campo y de laboratorio han mostrado claramente el notable mejoramiento de las piezas de trabajo recubiertas, en particular su resistencia al desgaste. Las figuras 4 y 5 presentan una comparación en el rendimiento de brocas no recubiertas y recubiertas con nitruro de titanio y nitruros de titanio-aluminio, considerando diferentes piezas y diferentes velocidades de trabajo (Knotek y colaboradores, 1987).

Con frecuencia también se fabrican compuestos cuaternarios, y aún con más elementos, como por ejemplo carbonitruro de titanio-aluminio-vanadio (Ti,Al,V) (C,N). Investigaciones más recientes reportaron adiciones de silicio a nitruros de titanio-aluminio, resultando en recubrimientos de dos fases nanocristalinas.

RECUBRIMIENTOS DE MULTICAPA

Los recubrimientos de multicapa, compuestos de dos (o más) capas de materiales diferentes alternados, presentan propiedades mecánicas superiores cuando las capas tienen espesores nanométricos, esto es, entre 5 y 10 nanómetros. Las capas individuales pueden ser metálicas, de nitruros, carburos u óxidos de diferentes materiales, o una combinación de las mismas.

Los experimentos han mostrado que las multicapas de metales exhiben una dureza relativamente baja. Por el contrario, los recubrimientos de multicapa de nitruros son materiales super-

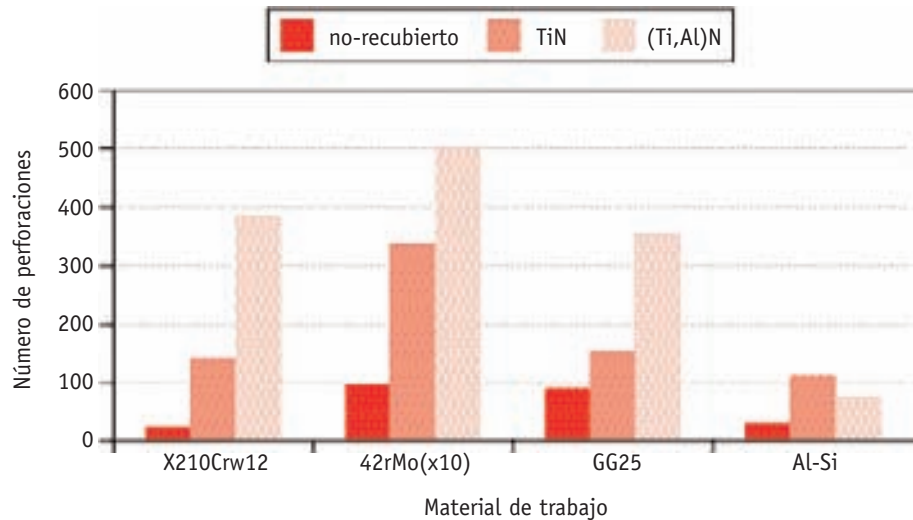


Figura 4. Desempeño de brocas de recubiertas con nitruro de titanio (TiN) y nitruro de titanio-aluminio [(Ti,Al)N] con diferentes piezas de trabajo (6 milímetros de diámetro, diferentes condiciones).

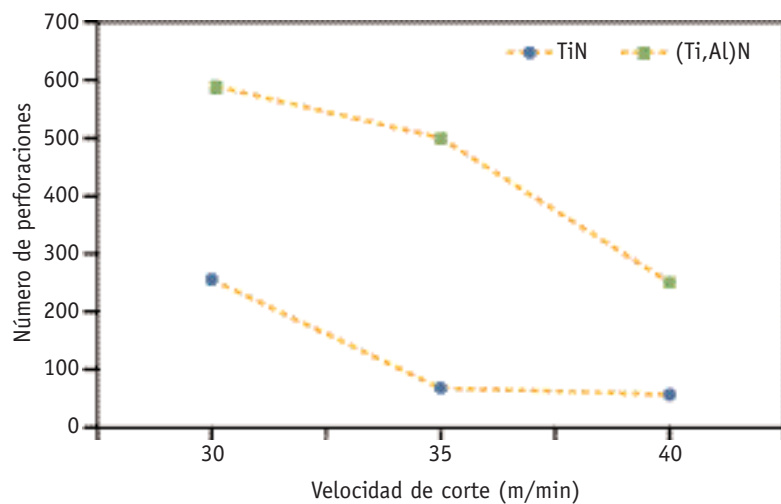


Figura 5. Número de huecos perforados como función de la velocidad de corte (6 milímetros de diámetro, 0.2 milímetros/revolución, profundidad 20 micrómetros).

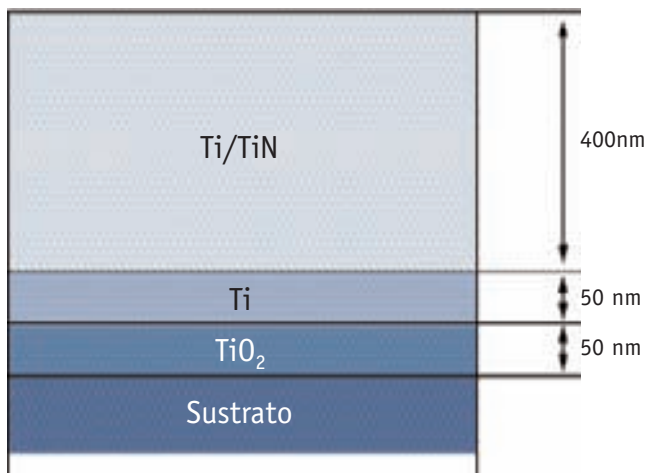


Figura 6. Dibujo esquemático de un recubrimiento de multicapa, con composición modulada de titanio/nitruro de titanio.

duros con una dureza de entre 45 y 55 gigapascales. La dureza de este tipo de recubrimientos se incrementa mucho más que la de los materiales de los componentes individuales. Por ejemplo, la dureza de un recubrimiento de nitruro de titanio es de 21 gigapascales, y de uno de nitruro de niobio es de 14 gigapascales; sin embargo, la dureza de la combinación de ambos es de 52 gigapascales.

La figura 6 muestra esquemáticamente la estructura de un recubrimiento de multicapa de titanio/nitruro de titanio (Kusano y colaboradores, 1998), fabricado modulando la concentración de nitrógeno en la cámara de evaporación. En la figura 7 se grafican los resultados de mediciones de dureza por nanoindentación para multicapas de titanio/nitruro de titanio de composición modulada en periodos de 10, 15, 20, y 40 nanómetros, y como referencia se incluye el punto correspondiente a la dureza de una capa simple de nitruro de titanio. Es evidente el incremento de la dureza de la multicapa para el periodo óptimo de aproximadamente 20 nanómetros.

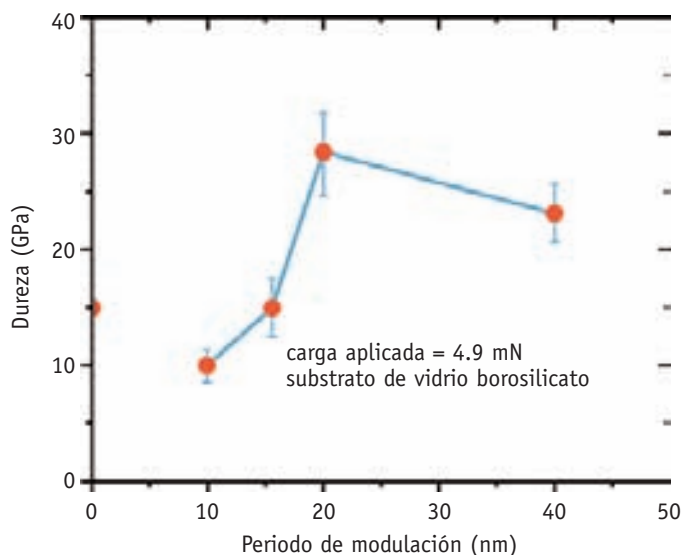


Figura 7. Resultados de mediciones de dureza por nanoindentación para recubrimientos de multicapa de titanio/nitruro de titanio de composición modulada con periodos de 10, 15, 20 y 40 nanómetros, y para una capa simple de nitruro de titanio. Las barras de error representan desviaciones estándar.

RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS

Los materiales convencionales están compuestos por granos cristalinos separados por fronteras de grano. El tamaño de estos granos varía entre alrededor de 100 nanómetros y varios cientos de milímetros, para monocristales. El número de átomos en el grano siempre es considerablemente mayor que el de las regiones de frontera. El comportamiento de estos materiales es determinado por el volumen de los granos, en los cuales las dislocaciones juegan un papel decisivo. Las propiedades de estos materiales dependen de su composición, estructura y de los procesos tecnológicos usados para su obtención.

Por otro lado, los materiales nanoestructurados, cuyos granos miden alrededor de 10 nanómetros o menos, exhiben propiedades completamente nuevas, debido a que el número de átomos en los granos es comparable o menor a los que existen en las regiones frontera. Así, el comportamiento de estos materiales es determinado principalmente por procesos en las regiones de frontera. Bajo estas condiciones no existen dislocaciones (Vepřek y Reiprich, 1995), debido a que las fronteras de grano impiden su formación, de manera que las regiones de frontera juegan un

papel decisivo en la deformación del material. El llamado “deslizamiento de frontera de grano”, que es un nuevo mecanismo de deformación, reemplaza la actividad de las dislocaciones, que son el proceso de deformación dominante en los materiales convencionales (Siegel, 1996). Todos estos aspectos resultan en nuevas y únicas propiedades de los materiales nanoestructurados. Cuando el tamaño de grano decrece abajo de 5 nanómetros, se debe considerar la participación de las fuerzas atómicas en la formación del material, y puede esperarse la formación de estructuras subatómicas nanométricas (Yu Butyagin, 1997).

Las novedosas propiedades de los materiales nanoestructurados han sido la principal motivación para estimular su desarrollo. Estos materiales sólo pueden ser preparados por un método que asegure simultáneamente una alta razón de nucleación y una baja razón de crecimiento de granos. Esto es más sencillo cuando los materiales nanocristalinos se obtienen en forma de películas.

El conocimiento de la estructura de los materiales nanométricos ha estado vinculado con el desarrollo de técnicas capaces de proporcionar imágenes nanométricas. Símbolo de éstas es el microscopio de fuerza atómica y el microscopio de tunelaje, así como otras técnicas igualmente útiles (Díaz-Flores y colaboradores, 2001).

Bibliografía

- Díaz-Flores, L. L., F. J. Espinoza-Beltrán, J. M. Yáñez-Limón, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon y J. González-Hernández (2001), *Surface and Coating Technol.*, 148, 1.
- Espinoza-Beltrán, F. J., R. Bernal, J. Manzanares-Martínez, F. J. García-Rodríguez, R. Ramírez-Bon, Y. Vorobiev y J. González-Hernández, (1998), *Mat. Sci. Forum*, 287, 489.
- Eversole, W. (1962), *Patentes Estadounidenses*, Nos. 3,030,187 y 3,030,188.
- González-Hernández, J., R. Asomoza y A. Reyes-Mena (1988), *Solid State Comm.*, 67, 1085.; Reyes-Mena, A., J. González-Hernández y R. Asomoza (1989), *J. Vac. Sci. and Technol.*, 7, 2328; Robertson, J. (1991), *Diamond and Diamond-Like Films*, Plenum, R. E. Clausing (editor), p. 331.
- Habig, K. H. (1995), *Surf. Coat. Technol.*, 76/77, 540.
- Knotek, O., W. D. Münz y T. Leyendecker (1987), *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4, 2173.
- Kusano, E., M. Kitagawa, H. Nanto y A. Kinbara (1998), *J. Vac. Sci. Technol.*, A 16, 1272.
- Lettington, A. y J. W. Steeds (1994), *Thin films diamond*, Chapman & Hall.
- Pickering, F. B. (1979), *The metallurgical evolution of stainless steels*, Londres, ASM/Met, Soc.

- Schneider, J. M., A. A. Voevodin, C. Rebholz y A. Matthews (1995), *J. Vac. Sci. Technol.*, A 13, 2189.
- Siegel, R. W. (1996), *Nanophase materials: Structure, defects and properties*, *Proc. ATC Int. Symp. (ACTA)*, October 29-30, Tokyo, Japan.
- Veprék, S. y S. Reiprich (1995), *Thin Solid Films*, 268, 64.
- Yu Butyagin, P. (1997), *Colloid J.* 59, 112.
- Zabinski, J. S. y A. A. Voevodin (1998), *J. Vac. Sci. Technol.*, A 16, 1890.

Jesús González Hernández es doctor en física por la Universidad Estadual de Campinas, Brasil. Tiene una amplia experiencia en diversos campos de la ciencia e ingeniería de los materiales, incluyendo: semiconductores, cerámicos, memorias ópticas, materiales orgánicos, películas delgadas y recubrimientos. Por sus aportaciones a la ciencia e ingeniería de los materiales ha recibido importantes reconocimientos entre los que se encuentran el Premio Nacional de Ciencias y Artes 1999, el Premio Nacional de Tecnología 2001, el Premio Luis Elizondo 2002, y la Presea Lázaro Cárdenas 2002 otorgada a politécnicos distinguidos. Actualmente es el director de la Unidad Querétaro del Cinvestav.

Francisco Javier Espinoza Beltrán es doctor en física por el Departamento de Física del Cinvestav. Ha realizado diversos trabajos y estudios en películas delgadas semiconductoras y dieléctricas, recubrimientos vitrocerámicos, y técnicas de caracterización de materiales. Actualmente trabaja en el desarrollo de nuevos recubrimientos duros para aplicaciones industriales utilizando técnicas físicas de evaporación. Es investigador titular en la Unidad Querétaro del Cinvestav, donde es el responsable de un proyecto de investigación en la línea de recubrimientos duros apoyado por Conacyt.